

粉末冶金颗粒增强钛基复合材料研究进展

汤慧萍^{1)2)*} 黄伯云¹⁾ 刘咏¹⁾ 王海兵¹⁾

1) 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

2) 西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 颗粒增强钛基复合材料具有优异的力学性能, 粉末冶金技术在制备颗粒增强钛基复合材料上有很大的优势。本文从钛合金基材、颗粒增强相选择及制备工艺与性能等方面综述了粉末冶金颗粒增强钛基复合材料的研究进展, 指出提高密度、降低成本是粉末冶金颗粒增强钛基复合材料的发展方向。

关键词: 颗粒增强; 钛合金; 复合材料

Progress in powder metallurgy particle reinforced Ti matrix composite

Tang Huiping¹⁾²⁾, Huang Baiyun¹⁾, Liu Yong¹⁾, Wang Haibing¹⁾

1) The State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Changsha 410083, China)

2) Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Particle reinforced Ti matrix composite has good mechanical properties. Powder metallurgy has advantage of producing this composite. The progress in powder metallurgy particle reinforced Ti matrix composite is reviewed in this paper. It is indicated that increasing density and decreasing cost is development trend in the future.

Key words: particle reinforcement; titanium alloy; composite

1 前言

钛合金具有很高的比强度、比刚度、良好的耐高温性能以及抗腐蚀性能, 在航空航天、汽车和医疗器械等领域有着广阔的应用前景。但是, 钛合金的耐磨性差、硬度较低以及制备成本高等弱点, 阻碍钛合金在工程中应用。而颗粒、晶须或纤维强化钛基复合材料具有较高的拉伸强度、抗蠕变性能、显微硬度和杨氏模量。

钛基复合材料的制备方法主要有熔铸法(MC)和粉末冶金法(PM)。熔铸法最主要的缺点是所制备的合金容易出现成分、组织偏析和晶粒粗大。粉末冶金是一种近净成形工艺, 材料利用率高, 可以消除组织和成分偏析, 而且颗粒增强相的粒度和体积分数可以在较大的范围内进行调整, 通过合理选择

制备工艺能够制备出高性能、低成本的钛基复合材料。为此粉末冶金技术在实现颗粒复合时具有明显的优势。本文评述了粉末冶金方法在颗粒增强钛基复合材料研究中的进展情况, 指出所需要解决的问题和解决这些问题的途径。

2 粉末冶金颗粒增强钛基复合材料设计

2.1 基体的选取

复合材料设计和制备过程中很重要的一点是要保证基体和强化相之间有很好的化学和力学相容性。也就是要防止基体和增强相之间发生化学反应, 这对纤维强化钛基复合材料尤其重要。因为反应使得纤维不断退化, 从而降低强化效果, 同时由于反应引起的局部体积变化和反应生成的脆性相严重

* 汤慧萍 (1966.11 -), 女, 教授, 主要从事稀有金属粉末冶金材料研究。E-mail: tanghuipingl@sina.com

影响复合材料的强度。除此之外,基体和增强相的热膨胀系数通常相差较大,当合金基体的热膨胀系数大于增强相的热膨胀系数时,这对复合材料是有利的,因为这会在脆性增强相上形成很大的压应力;相反,当陶瓷增强相的热膨胀系数大于基体的时,结果会在界面上形成很大的拉应力,如果这些应力不能通过基体的塑性变形而释放的话,将会在界面上形成裂纹并扩展,最终导致材料的破坏。

颗粒增强钛基复合材料的基体主要有 α -Ti、 β -Ti 和 $(\alpha+\beta)$ -Ti,其中 α -Ti 合金弹性模量小,在成形加工中回弹大,冷加工性能较差,高温下 β -Ti 合金中的原子扩散系数较大,合金的抗高温蠕变性能下降^[1]。在钛合金中,由于 Ti-6Al-4V 有很高的强度、高的断裂韧性以及良好的高温加工性能,因此,是一种较好的基体材料,而且基体的热膨胀系数还可以通过添加适当的合金元素进行调整,目前, Ti-6Al-4V 已用做钛基复合材料的基体材料^[2]。

2.2 颗粒增强相的选取

颗粒增强钛基复合材料中颗粒增强相的体积分数一般在 5%~20%。与纤维和晶须增强复合材料

相比,颗粒增强复合材料制备工艺简单,容易实现,所制备的材料各向同性,而且,材料性能对增强相和基体的热膨胀系数失配的敏感性也较低,更重要的是能够大大的降低材料的成本。颗粒增强相的主要作用是提高材料的耐磨性能、硬度、高温性能和抗蠕变性能,所用的增强相通常是一些高熔点、高硬度、高耐磨性的金属陶瓷、金属间化合物和氧化物。通过长期的研究,人们认为对于钛基复合材料,目前较为理想的颗粒增强相主要有以下几种:SiC, TiC, B₄C, Ti₂B, TiB 和 ZrB₂。尽管 Ti₂B 作为颗粒增强相由于与钛完全相容而格外引人注目,但是近年来的一些研究发现 Ti₂B 会和 Ti 发生反应生成 TiB,表 1 列出了这些增强相的性能^[3]。S. Gorssse^[4]等人比较了 TiB, Ti₅Si₃, CrB, B₄C 和 SiC 的硬度以及这些增强相与钛复合的化学稳定性及力学相容性,结果如下:硬度由大到小的顺序为 TiB, CrB > B₄C > SiC > Ti₅Si₃;残余应力由大到小的顺序为 CrB > SiC > B₄C > Ti₅Si₃ > TiB;与钛结合的化学稳定性由大到小的顺序为 TiB > Ti₅Si₃ > CrB > B₄C > SiC,由此可见, TiB 是一种最为理想的钛基增强相。

表 1 钛基复合材料中常用的一些陶瓷增强相的性能^[3]

陶瓷类别	密度 (g·cm ⁻³)	熔点 (K)	热导率 (J·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·K ⁻¹)	泊桑比	弹性模量 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	热膨胀系数 (10 ⁻⁶ ·°C ⁻¹)
SiC	3.19	2970	0.168	0.183~0.192	430	35~140(25°C)	4.6(25~500°C)
TiC	4.99	3433	0.172~0.311	0.188	440	120(1000°C)	6.25~7.15(25~500°C)
B ₄ C	2.51	2720	0.273~0.290	0.207	445	158(980°C)	4.78(25~500°C)
Ti ₂ B	4.52	3253	0.244~0.260	0.09~0.28	500	129	4.6~8.1
ZrB ₂	6.09	3373	0.231~0.224	0.144	503	201	5.69(25~500°C)

3 粉末冶金颗粒增强钛基复合材料制备工艺及性能

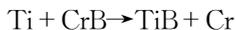
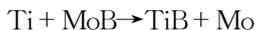
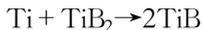
3.1 粉末冶金原位合成

传统的粉末冶金工艺制备钛基复合材料是将陶瓷粉末和金属粉末进行混合,然后进行冷等静压制(CIP)加真空烧结,或者直接进行热等静压(HIP),这些工艺的主要缺点是即使在高温下,热动力学稳定的陶瓷增强相很难与钛合金基体形成良好的化学和冶金结合,因而所制备的复合材料综合力学性能达不到要求。原位合成因其工艺简单、合成的材料性能优异,在技术上和经济上可行,目前,已经引起人们广泛兴趣。与传统的制备工艺相比,原位合成的主要优点是,增强相是在材料制备的过程中通过原料之间发生化学反应合成的,因而增强相和基体

之间的界面上没有杂质存在。而且由于增强相和基体之间的热膨胀系数不同所引起的内应力可以通过基体的塑性变形得到释放,或者通过在基体中添加合适的合金元素使得基体和增强相之间的热膨胀系数得到很好的匹配。反应烧结、机械合金化、燃烧辅助合成(CAS)^[5~8]等法原位合成都已用于制备颗粒增强钛基复合材料。

3.1.1 反应烧结原位合成

将 Ti-6Al-4V 预合金粉与 Ti₂B、MoB、CrB 在行星式球磨机中混合 60min,混合后的粉末在 330MPa 的压力下模压,所得压坯在 1473K 进行真空烧结(133×10⁻⁵Pa),然后进行 HIP 处理(1473K, 120min, 200MPa)以消除烧结后的残余孔隙^[2]。烧结过程中发生如下反应:



烧结后得到针状 TiB 弥散钛基复合材料,致密度达到 92%,但随着 TiB 体积分数的增加,材料的致密度下降,当 TiB 体积分数为 20% 时,致密度下降到 82%。经 HIP 处理后,TiB 体积分数在 0~20% 的样品其致密度均在 98% 以上。样品的压缩强度、耐磨性能和硬度均随增强相体积分数的增大而增加,尽管经反应后所得的强化相均为 TiB,但是从材料的制备工艺、结构稳定性和力学性能方面来考虑,添加 MoB 的材料具有最好的综合性能,这可能与反应后生成的金属元素固溶在钛基体中有关。

采用原料为 Ti + B₄C 和 Ti + TiB₂,B. V. Radhakrishna Bhat^[9]等人用原位反应热压方法制备出针状 TiB + 颗粒 TiC 强化的钛基复合材料(A)和颗粒状 TiB 强化的钛基复合材料(B),他们的试验结果如表 2 所示。

表 2 维氏硬度和三点弯曲试验结果

材料代号	维氏硬度	抗弯强度/MPa
A	1020	629
B	1351	350

3.2.2 机械合金化原位合成

机械合金化常用于合成非平衡态、纳米级合金粉末,机械合金化在颗粒增强钛基复合材料中的应用一般都是利用固相反应来原位合成颗粒增强相。

据现有报道,利用该方法已合成出 TiB/Ti、TiC/TiAl、TiC/Ti 等一系列颗粒增强钛基复合材料。但是,最近 T. M. T. Godfrey^[10]等人在 Ti-6Al-4V 中加 B 进行机械合金化,在机械合金化后的粉末中并没有观察到有 TiB 颗粒生成。经 HIP 和热处理后,他们所制备的钛基复合材料极限抗拉强度达到 1100MPa,伸长率在 3.5%~7.5%。

3.2 粉末冶金强化烧结

Saito^[11]等人指出,如果钛合金和钛基复合材料零件的性价比不能与铁基合金相比的话,那么,钛合金和钛基复合材料很难在实际中得到广泛的应用。目前,钛合金和钛基复合材料价格昂贵在很大程度上是由于制备工艺复杂和后续处理多而引起的。因此,为了使钛合金和钛基复合材料零件能够在实际中得到广泛应用,必须在保证材料综合性能的基础上尽量减少或简化工艺步骤。尽管合理控制工艺参数,粉末冶金方法中反应烧结原位合成以及机械合金化原位合成均能制备出性能良好的钛基复合材料,但是制备成本高使得产品缺少竞争力。

Saito^[12]等人通过添加 Mo、B,在略低于烧结温度下形成主要成分为 Ti-Mo-B 的瞬时液相,形成扩散通道,加速原子扩散,从而达到强化烧结的目的。在 1300℃,烧结 8h,烧结体的致密度达到 99% 以上,在烧结过程中 Ti 和 B 发生反应生成强化相 TiB,从而提高了材料的强度、硬度和耐磨性能。而且后续加工少,是制备价格低的钛合金的较好的方法。表 3 是他们的实验结果。

表 3 TiB 颗粒增强钛基复合材料的性能

试样编号	合金组成	烧结后 相对密度/%	烧结后 加工	抗拉强度 /MPa	伸长率 /%	杨氏模量 /GPa
1	Ti-10Mo-3.5B	99.0	热旋锻	1525	2.0	157
2	Ti-5.0Fe-8.0Mo-1.8B	99.5	热旋锻	1380	3.8	132
3	Ti-4.3Fe-7.0Mo-1.4Al-1.4V-5.4B	98.5	热旋锻	2025	1.4	180
4	Ti-5.0Mo-1.4Al-1.4V-3.5B	99.2	热旋锻	1630	4.3	160
5	Ti-6Al-4V-1.2Fe-2.0Mo-3.6B	98.5	热挤压	1911	1.5	162
6	Ti-4.3Fe-8.5Mo-1.5Al-3.6B	98.9	热旋锻	1740	1.8	152
7	Ti-4.0Ni-6.0Mo-1.4Al-1.4V-3.5B	98.8	热旋锻	1645	1.0	155
8	Ti-2.0Co-2.0Mo-1.4Al-1.4V-1.8B	99.3	热旋锻	1350	5.2	130
9	Ti-3.0Cu-4.0Mo-2.1B	99.0	热旋锻	1555	2.5	156
10	Ti-4.3Fe-9.0Mo-1.8B	99.0	热旋锻	1585	3.1	145

4 结束语

由于钛基复合材料高的比模量、比强度、低密度,良好的耐高温、耐磨损性能,已在汽车排气阀、汽

车连杆、导弹平衡翅、高性能体育器件中得到应用。为了使钛基复合材料能够在工程中得到广泛的应用,必须在保证材料强度的前提下,设法降低材料

的成本。颗粒强化钛基复合材料,由于其有较好的综合力学性能和较低的成本,引起研究者们很大兴趣,在此基础上开发的原位合成颗粒增强相是一种较为理想的方法。目前,颗粒增强钛基复合材料研制过程应注意的主要技术问题是如何获得与基体有良好化学和力学相容性的颗粒增强相,颗粒增强相的含量、粒度及其物理和力学性能对复合材料力学性能的影响,同时通过研究材料的断裂机理以优化工艺参数。除此之外,简化工艺过程以降低材料的成本,在这方面,Saito等人的工作是令人鼓舞的。

参考文献

- 1 曲选辉,肖平安等. 高温钛合金和颗粒增强钛基复合材料的研究和发展. 稀有金属材料科学与工程, 2001, 30: 161~165
- 2 Kobayashi M, Funami, et al. Manufacturing process and mechanical properties of fine TiB dispersed Ti-Al-4V alloy composites obtained by reaction sintering. Materials Science and Engineering, 1998, A243: 279~284
- 3 Gorsse S, Chaminade J P, et al. Preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique. Composites part A, 1998, 29: 1229~1234
- 4 Ranganath S. A review on particulate-reinforced titanium matrix composites. Journal of Materials Science, 1997, 32: 1~16
- 5 Fan Z, Niu H J, et al. Key Engineering Materials, 1997, 127-131: 423
- 6 Dubey S, Lederich R J, et al. Metall Mater Trans, 1997, 28A(10): 2037
- 7 Teruo takahashi. J Japan inst metals (in Japanese), 1995, 59(3): 244
- 8 Ranganath, Roy T, et al. Microstructure and deformation of TiB + Ti₂C reinforced titanium matrix composites. Materials Science and Technology, 1996, 12: 219~226
- 9 Radhakrishna Bhat B V, Subramanyam J, et al. Preparation of Ti-TiB-TiC & Ti+TiB composites by in situ reaction hot pressing. Materials Science and Engineering, 2002, A325: 126~130
- 10 Dofrey T M T, Wisbey A, et al. Microstructure and tensile properties of mechanically alloyed Ti-6Al-4V with boron addition. Materials Science and Engineering 2000, A282: 240~250
- 11 Saito T, Takamiya H, et al. Thermomechanical properties of P/M β -titanium metal matrix composite. Materials Science and Engineering, 1998, A243: 273~278
- 12 Saito, et al. Sintered titanium alloy material and process for producing the same. United States Patent, 6117204, 2000-09-12