

热处理保温时间对 (TiC+TiB)/TA10 复合材料组织特征的影响

尚尔峰, 史 昆, 王云霞, 王志明, 曲赫威

(沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022)

摘要: 采用粉末冶金与熔铸相结合的原位自生技术制备了(TiC+TiB)/TA10复合材料, 研究了热处理保温时间对材料组织特征变化的影响。结果表明, 复合材料在铸态和热处理状态下显微组织均由Ti基体、TiC和TiB增强相组成, 且增强相在基体中分布较均匀。随着热处理保温时间的延长, 铸态显微组织中呈枝晶状和条状的TiC增强相持续出现溶断现象, 枝晶状和条状的TiC逐渐粒化; TiB出现碎化, 碎化呈先增加后减弱的趋势; TiC内C含量逐渐增加, TiC内部产生Ti析出相, 析出相的数量和尺寸逐渐增加。增强相产生的变化源于C、B和Ti原子的扩散和溶解机制。

关键词: TiC; TiB; TA10; 复合材料; 热处理; 组织特征

作者简介:

尚尔峰(1982-), 男, 高级工程师, 研究方向为金属材料的显微分析及失效分析。电话: 024-25852311-240, E-mail: sef1982@sina.com

中图分类号: TG156

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)07-0698-06

基金项目:

辽宁省“兴辽英才计划”(XLYC1808030); 辽宁省科学技术计划(2019JH1/10100004); 沈阳市科技计划(Z19-1-003)。

收稿日期:

2020-02-18 收到初稿,
2020-04-20 收到修订稿。

钛合金具有比强度高、抗蚀性和耐热性优异等突出优点, 是航空航天飞行器、先进武器系统的主要结构材料^[1]。但是, 在“热障”温度以上, 钛合金的蠕变抗力和高温抗氧化性能急剧降低^[2]。与之相比, 钛基复合材料在常温 and 高温下弹性模量、强度、蠕变和疲劳抗力均优于钛合金, 从而引起了材料研究者的极大兴趣^[3-4]。其中, 采用原位自生技术制备的非连续增强钛基复合材料由于其具有各向同性和良好的界面完整性等特点而备受关注^[5]。目前, 用于制备非连续增强钛基复合材料的原位自生技术主要包括粉末冶金法、机械合金化法、等离子烧结技术、快速凝固技术和熔铸法等。比较以上方法, 将粉末冶金与传统熔铸相结合的方法展现出工艺简单、成本低和灵活性等优点^[4-7]。

复合材料的性能取决于基体、增强相以及增强相/基体界面特性。在原位自生钛基复合材料增强相的选择使用中, TiC和TiB颗粒不仅因为其高弹性模量、高硬度以及与钛基体之间良好的相容性和稳定性, 还因为其与钛非常接近的热膨胀系数和密度, 降低复合材料中残余应力, 而被广泛认为是钛基复合材料最优的增强相^[8-10]。经熔铸后直接获得的非连续增强钛基复合材料中的基体组织和增强相特征并不理想, 通过后续热处理可以得到改善, 从而提高力学性能。目前对于钛基复合材料热处理影响的研究大多集中于钛基体组织细化、转变 β 组织或马氏体 α' 的形成、基体/增强相界面特征以及固溶与时效强化的作用等方面^[11], 而热处理对增强相的影响规律需要更加深入细致的研究。

因此, 本研究采用粉末冶金与熔铸方法相结合的原位自生技术制备以TA10为基体、TiC和TiB为增强相的非连续增强钛基复合材料, 旨在通过分析后续热处理的保温时间对(TiC+TiB)/TA10复合材料组织特征的影响, 深入掌握和探讨热处理条件对钛基复合材料中增强相的影响规律, 为提高钛基复合材料的工业应用性提供数据和理论基础。

1 试样制备与试验方法

采用106~160 μm 的TA10粉末和 B_4C 粉末作为制备钛基复合材料的原料, TA10

粉末化学成分如表1所示, B_4C 粉末纯度为99.8%。制备的钛基复合材料中TiC和TiB增强相总体积分数约为30%, TiC和TiB增强相体积分数比例约为1:4。

将TA10粉末和 B_4C 粉末真空混粉, 真空度控制在 1×10^{-1} Pa以下。通过热等静压提高粉末的紧实性, 热等静压温度(920 ± 10) °C, 保温2 h, 此阶段粉末不发生化学反应。利用真空感应悬浮熔炼炉进行熔炼, 采用石墨铸型浇注合金。为保证复合材料反应充分、成分均匀, 采用两次熔炼。熔炼过程中, 真空度控制在 1×10^{-3} Pa以下, 利用红外测温仪测得合金熔化温度为 $2050 \sim 2100$ °C后, 保持熔炼时间10 min, 此阶段TA10粉末和 B_4C 粉末发生原位反应生成TiC和TiB增强相。将上述方法制备的钛基复合材料进行后续热处理, 热处理采用高温箱式电阻炉, 保温温度为1050 °C, 保温时间分别为4 h、8 h、12 h和16 h, 然后空冷至室温。分析热处理试样的组织特征变化。

复合材料的显微组织分析采用金相法制取试验样品, 使用ZEISS EVO/MA 25扫描电子显微镜进行组织观察, 使用OXFORD X-Max-50进行增强相的能谱分析。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织

图1为(TiC + TiB)/TA10复合材料在铸态和热处

理(1050 °C保温不同时间)后的显微组织。复合材料在铸态和热处理状态下显微组织均由Ti基体、TiC和TiB增强相组成, 增强相在基体中分布较均匀。其中, 基体为板条状 α -Ti; TiC呈枝晶状、条状和等轴状颗粒, 枝晶形貌增强相中一次枝晶臂与二次枝晶臂呈90°; TiB呈块状、片状和长条状形貌。

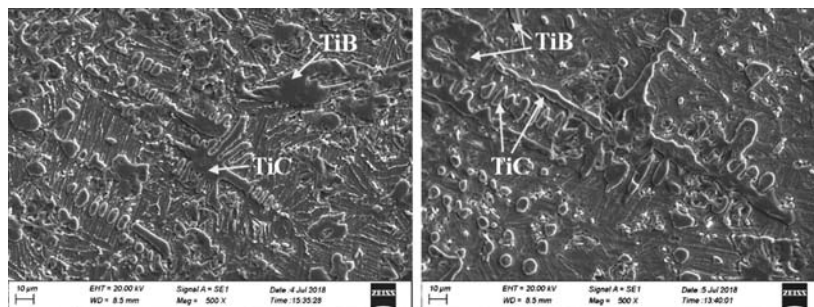
2.2 TiC形貌特征

铸态显微组织(图1a)中TiC呈枝晶状和条状, 经过热处理后TiC增强相发生部分溶解, 枝晶状和条状的TiC出现溶断现象。随着热处理保温时间的增加, 溶断现象持续发生, TiC逐渐粒化, 颗粒形状逐渐圆滑并趋于等轴状, TiC分布更加均匀。

TiC在热处理过程中出现的溶断和粒化现象是由于TiC增强相不同位置之间存在化学位差, 并由此导致不同位置钛合金基体中的溶质C原子浓度不同。增强相曲率半径较小的部位化学位高于曲率半径较大的部位, 化学位越高, 状态越不稳定, 导致曲率半径较小的部位表面附近钛合金基体中的溶质浓度高于曲率半径较

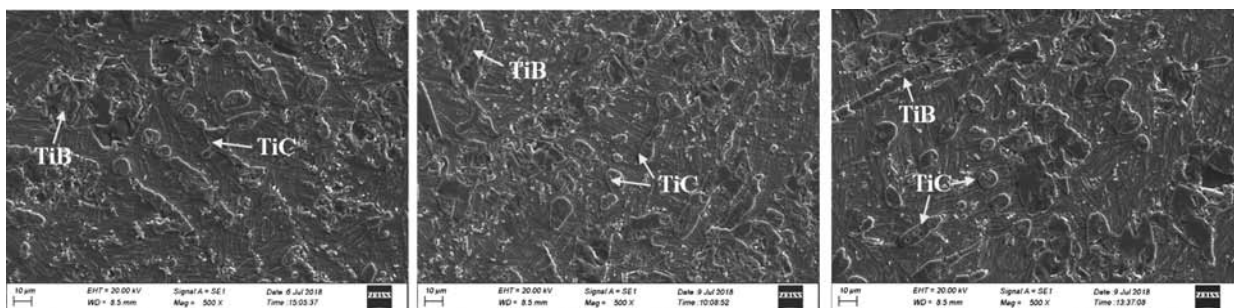
表1 Ti-0.3Mo-0.8Ni (TA10) 粉末化学成分
Table 1 Chemical composition of Ti-0.3Mo-0.8Ni (TA10) powder

| powder | | | | | | | $w_B / \%$ |
|--------|------|-------|-------|--------|-------|-------|------------|
| Ni | Mo | O | Fe | H | C | N | Ti |
| 0.66 | 0.32 | 0.077 | 0.061 | 0.0013 | 0.017 | 0.015 | 余量 |



(a) 铸态

(b) 保温4 h



(c) 保温8 h

(d) 保温12 h

(e) 保温16 h

图1 铸态和不同保温时间热处理后的显微组织

Fig. 1 Microstructures of composites as-cast and heat treated with different holding time

大部位。热处理时高温环境为原子扩散提供了热激活条件，由于增强相不同曲率半径部位附近钛合金基体中所含的溶质C原子存在浓度差异，C原子由高浓度的小曲率半径部位周围基体向低浓度的大曲率半径部位周围基体迁移。这种迁移一旦开始，小曲率半径部位周围基体中的C原子浓度将低于平衡浓度，而大曲率半径部位周围基体中的C原子浓度将高于平衡浓度，于是两种曲率半径部位与其表面附近钛合金基体之间都不能再保持平衡。小曲率半径部位C原子的化学势高于其周围钛合金基体的化学势，因而小曲率半径部位的C原子将向周围基体扩散，相反大曲率半径部位周围基体中的C原子将向TiC大曲率半径部位扩散。此过程持续进行就引起TiC中的C原子通过钛合金基体从曲率半径较小的部位向曲率半径较大的部位扩散，最后导致曲率半径较小的部位逐渐缩颈、溶断直至粒化^[12]。

图2为枝晶状TiC的粒化过程示意图。枝晶状TiC的二次枝晶臂根部为小曲率半径部位（图2a）；热处理时枝晶臂根部的C原子向其他部位扩散，使根部逐渐溶解，出现缩颈（图2b）；扩散持续进行，枝晶臂根部溶断（图2c）；溶断后的枝晶臂两端曲率半径小于中间，扩散仍继续进行直至TiC颗粒趋于球形。图3为热处理过程中枝晶状和条状TiC溶解和溶断形貌。图3a中枝晶臂根部出现缩颈和溶断；图3b中条状TiC发生溶解和溶断。

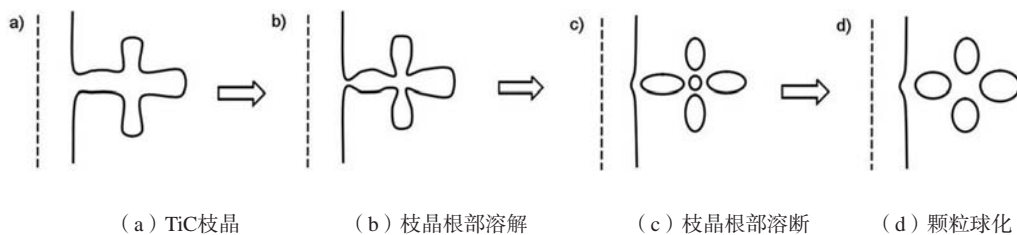
2.3 TiB 形貌特征

图4为铸态和不同保温时间热处理后TiB的形貌特征。与铸态相比，热处理保温4 h后TiB发生碎化，保温时间增加至8 h碎化现象最严重，继续延长保温时间（保温12~16 h）碎化现象减弱，TiB增强相趋于长大。

发生上述变化的原因应为铸态下的TiB经过热处理后发生溶解，B原子向周围Ti基体扩散，导致增强相碎化，产生大量小颗粒TiB（具有小曲率半径）；同时小颗粒在化学位差的驱动力作用下通过Ti基体向大颗粒TiB（具有大曲率半径）扩散，致使小颗粒逐渐溶解，大颗粒逐渐长大（与TiC粒化原理相似）。当保温时间低于8 h，TiB碎化程度较低，小颗粒数量较少，TiB碎化的速度大于小颗粒溶解的速度，此时表现为增强相碎化数量持续增加；当保温时间超过8 h，TiB碎化程度较高，小颗粒数量较多，则变为TiB碎化的速度小于小颗粒溶解的速度，此时则表现为碎化现象减弱，TiB增强相趋于长大。

2.4 TiC 内析出相形貌特征

图5为铸态和不同保温时间热处理后TiC内部析出相的形貌。铸态下Ti基复合材料中TiC内部未见明显析出相。热处理保温4 h后，TiC内开始出现尺寸较小的片状析出相；保温8 h后，TiC内的片状析出相数量显著增多，尺寸变大；保温达到12 h，析出相的数量和尺寸仍



(a) TiC枝晶

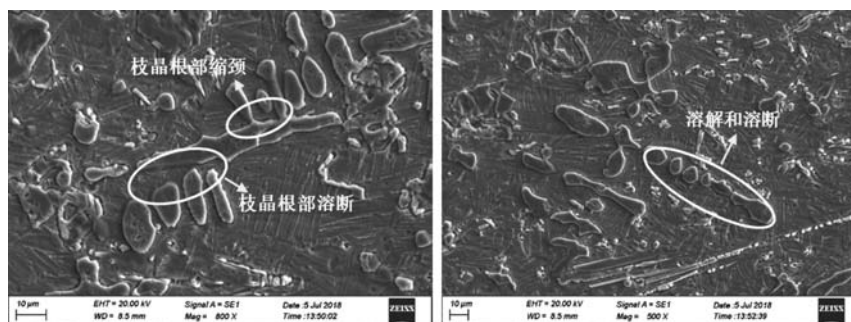
(b) 枝晶根部溶解

(c) 枝晶根部溶断

(d) 颗粒球形

图2 枝晶状TiC粒化过程

Fig. 2 Granulation process of TiC dendrite

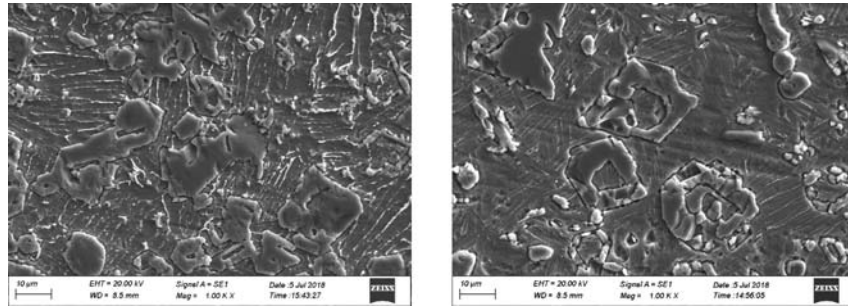


(a) 枝晶状

(b) 条状

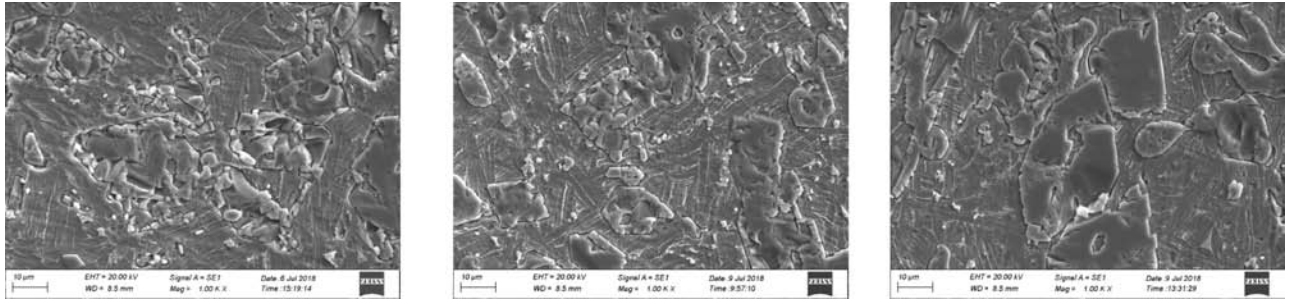
图3 TiC溶解和溶断形貌

Fig. 3 Morphologies of dissolved and broken TiC



(a) 铸态

(b) 保温4 h



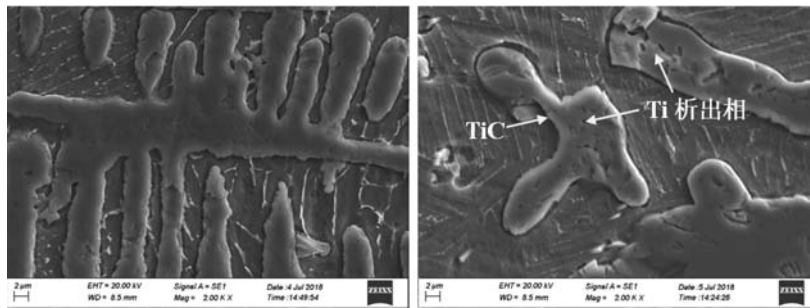
(c) 保温 8 h

(d) 保温12 h

(e) 保温16 h

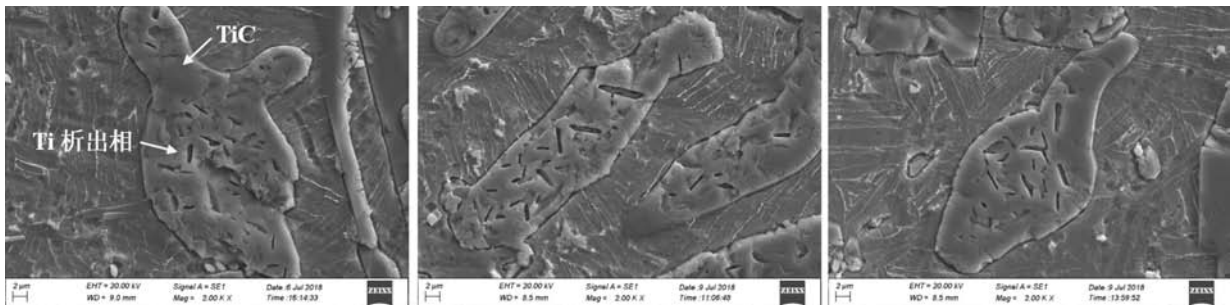
图4 TiB在铸态和不同保温时间热处理后的形貌特征

Fig. 4 Morphologies of TiB as-cast and heat treated with different holding time



(a) 铸态

(b) 保温4 h



(c) 保温 8 h

(d) 保温12 h

(e) 保温16 h

图5 TiC内部析出相在铸态和不同保温时间热处理后的形貌特征

Fig. 5 Morphology of precipitate in TiC as-cast and heat treated with different holding time

有少量增加;保温超过12 h,析出相形貌特征不再发生明显变化。

曹磊^[12]等人通过TEM及电子衍射分析,确定热处理过程中TiC内析出物为Ti析出相。为解释Ti析出相产生的原因,本研究对TiC成分进行了能谱分析。图6给出了TiC中C原子百分含量随热处理保温时间的变化情况。可见,热处理保温时间低于8 h, TiC中C原子含量随保温时间延长快速增加;保温超过8 h, C原子含量增加缓慢;保温超过12 h, C原子含量变化不大。由此可知,铸态下TiC中C含量较低, TiC处于缺C状态,内部存在大量C空位。热处理可为原子扩散提供热激活和时间,随着保温时间的延长, TiC中C含量增加并逐渐接

近平衡状态, C空位减少。

从铸态至热处理状态TiC内C含量由于不平衡具有增加的趋势,周围基体的C原子可以通过C空位迁移向TiC内部扩散;另一方面TiC内Ti含量具有减少的趋势,即Ti原子通过向外部扩散或析出,使C含量达到平衡状态。当TiC尺寸很小时, Ti原子可以直接扩散到基体中, TiC内不会产生Ti析出相。当TiC尺寸较大时, Ti原子扩散至基体需要较长的距离,同时较大尺寸的TiC内部容易存在成分不均匀,局部区域Ti原子富集,在该处附近Ti原子可以不需要长距离扩散,仅在TiC内部短距离扩散聚集而形成Ti析出相。

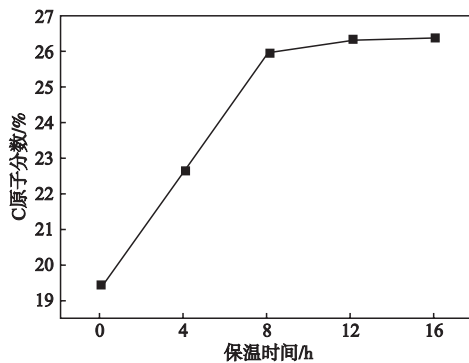


图6 铸态和热处理不同保温时间后TiC中C的原子分数变化
Fig. 6 Atomic percentage of C in TiC as the function of holding time

3 结论

(1) 采用粉末冶金与熔铸方法相结合的原位自生技术制备的(TiC + TiB)/TA10复合材料的显微组织由Ti基体、TiC和TiB增强相组成, TiC呈枝晶状、条状和等轴状颗粒, TiB呈块状、片状和长条状形貌。

(2) 随着热处理保温时间的增加, 枝晶状和条状的TiC持续出现溶断现象, TiC逐渐粒化, 分布趋于均匀。TiC的粒化主要通过TiC不同部位间的化学位差驱动C元素的扩散进行。

(3) 经过热处理, TiB出现碎化现象。随着保温时间的延长, 碎化呈现先增加后减弱的趋势。碎化现象的变化主要受TiB碎化速度和碎化产生的小颗粒溶解速度的影响。

(4) 经过热处理, TiC内产生Ti析出相。随着保温时间的延长, 析出相的数量和尺寸逐渐增加, 增加速度逐渐降低。Ti析出相的产生主要受C含量平衡浓度变化的影响。

参考文献:

- [1] 付艳艳, 宋月清, 惠松晓, 等. 航空用钛合金的研究与应用进展 [J]. 稀有金属, 2006, 30 (6): 850-856.
- [2] 张长江. (TiB + TiC)/Ti复合材料高温变形行为及组织性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [3] HUANG L J, GENG L, PENG H X. In situ (TiB_w + TiC_p)/Ti6Al4V composites with a network reinforcement distribution [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527 (24): 6723-6727.
- [4] ZHANG C J, KONG F T, XIAO S L, et al. Evolution of microstructure and tensile properties of in situ titanium matrix composites with volume fraction of (TiB + TiC) reinforcements [J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 548 (548): 152-160.
- [5] 黄陆军, 耿林. 非连续增强钛基复合材料研究进展 [J]. 航空材料学报, 2014, 34 (4): 126-138.

- [6] FAN Z., MIODOWNIK A P. Microstructural evolution in rapidly solidified Ti-7.5Mn-0.5B alloy [J]. Acta Materialia, 1996, 44 (1) : 93-110.
- [7] 吕维洁. 原位自生钛基复合材料研究综述 [J]. 中国材料进展, 2010, 29 (4) : 41-48.
- [8] TJONG S C, MAI Y W. Processing-structure-property aspects of particulate and whisker-reinforced titanium matrix composites [J]. Composite Science and Technology, 2008, 68 (3-4) : 583-601.
- [9] MORSI K, PATEL V V. Processing and properties of titanium- titanium boride (TiBw) matrix composites-a review [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42 (6) : 2037-2047.
- [10] HUANG L J, CENG L, LI A B, et al. In situ TiBw/Ti-6Al-4V composites with novel reinforcement architecture fabricated by reaction hot pressing [J]. Scripta Materialia, 2009, 60 (11) : 996-999.
- [11] HUANG L J, XU H Y, WANG B, et al. Effects of heat treatment parameters on the microstructure and mechanical properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composite with a network architecture [J]. Materials and Design, 2012, 36 (3) : 694-698.
- [12] 曹磊. 熔铸法制备TiC/Ti-6Al-4V复合材料组织与力学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.

Effect of Holding Time in the Course of Heat Treatment on Microstructure of (TiC+TiB)/TA10 Composite

SHANG Er-feng, SHI Kun, WANG Yun-xia, WANG Zhi-ming, QU He-wei

(Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Foundry Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China)

Abstract:

(TiC+TiB)/TA10 composite was in situ synthesized by a combination of powder metallurgy and melting-casting techniques. The effect of duration of isothermal holding in the course of heat treatment on the microstructure of composite was investigated. The results reveal that TiC reinforcements with the morphologies of dendrite and bar in the as-cast sample were continuously dissolved and broken up at the root of dendrites and the neck of bar, becoming particulate shape during heat treatment, and with increasing the holding time, the particulate TiC reinforcements subsequently grew in equiaxial shape. TiB reinforcements were broken into small fragments at the holding time less than 8 h, but tended to grow up at the holding time greater than 8 h. Both the C content and the amount and size of Ti precipitate in TiC increased incrementally with the holding time. The variation of TiC and TiB reinforcements was caused by diffusion and dissolution mechanism of carbon, boron and titanium atoms.

Key words:

TiC; TiB; TA10; composites; heat treatment; microstructure