

β 相区热变形诱导 TiC_p/Ti 复合材料硅化物析出行为

张长江^{1,2,3,4}, 嵇祥¹, 孙永刚¹, 张树志^{1,2,3,4}, 韩建超^{2,3,4}

- (1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)
(2. 先进金属复合材料成形技术与装备教育部工程研究中心, 山西 太原 030024)
(3. 中澳联合研究中心, 山西 太原 030024)
(4. 山西省金属复合材料成形工艺与装备工程研究中心, 山西 太原 030024)

摘要: 对5% TiC_p /近 α 钛复合材料(体积分数)进行了 β 相区的热物理模拟试验,研究了复合材料热变形过程中硅化物的析出行为和 β 相变形机理。变形后的室温组织中主要由片层 α 相和破碎的 TiC_p 组成,通过透射电子显微镜(TEM)确定组织中存在 S_2 型 $(\text{Ti,Zr})_6\text{Si}_3$ 硅化物。硅化物的含量随着温度升高和应变速率增加而减少。此外,根据室温 α 相重构了 β 母晶粒。 TiC_p 沿 β 晶界分布,通过提供形核位点和阻碍位错运动,促进了 β 相动态再结晶过程。热变形过程中的应变积累和 TiC_p 附近形成的高密度位错诱导和促进了硅化物析出。

关键词: 近 α 钛基复合材料; 热变形; 硅化物; 再结晶; 析出

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1531-06

钛基复合材料(TMCs)具有高比强度、比刚度及优异的耐高温性能,在航天航空领域具有广泛应用前景^[1]。 TiC_p 因为具有弹性模量高、热稳定好且与钛基体相容等优点^[2,3],是TMCs最优异的陶瓷增强相之一。原位熔铸法具有工艺简单和成本低等优点^[4],被广泛应用于TMCs的制备,但获得的复合材料存在增强相偏聚和室温脆性等问题^[5]。锻造、轧制和挤压^[6-8]等热加工技术能够有效地改善这些组织缺陷并大幅度提高复合材料的力学性能。在这些热加工方法中,加工温度、应变率及变形量^[9,10]是决定TMCs热变形组织的重要工艺参数,通过优化变形参数能够获得良好的力学性能。热物理模拟实验是模拟热变形行为的重要手段,能够全面和系统分析TMCs的热变形组织的演化机理及确定其热加工窗口^[11]。

硅(Si)元素是近 α 高温TMCs中重要的基体合金元素,能显著提高其强度和蠕变抗力,一般以固溶体和硅化物的形式存在^[12]。Si元素难溶于 α 相而易溶于 β 相,但基体中存在高含量的锆(Zr)元素能够降低Si元素在 β 相的溶解度,促进硅化物的析出^[13]。钛基体中主要析出 Ti_5Si_3 (S_1 相)和 Ti_6Si_3 (S_2 相)2种形式的硅化物,能够显著影响TMCs的组织形貌、

热稳定性和蠕变性能^[14]。早期实验重点研究了热暴露和热处理过程析出的硅化物,但存在偏聚和尺寸粗大等问题^[15],不利于TMCs组织和力学性能的优化。因此,通过热变形工艺,调控硅化物的析出和分布具有重要意义。之前的研究往往直接分析 $(\alpha+\beta)$ 相温度区间热加工后 S_2 相析出机理,然而 β 相温度区间的间接热变形及增强相对 S_2 相的影响并未详细探究。此外, β 相温度区间主要变形组织为单一 β 相,而冷却后的室温组织完全转变为 α 相,室温下难以观察到 β 母相晶界^[16,17]。这对于分析 β 相温度区间热变形组织演变造成了极大的困难。有研究表明,根据Burgers取向关系(BOR),能够重构室温 α 相对应的高温 β 相^[18],Cayron等人^[19]利用这一关系成功重构了 β 晶粒,并应用于织构分析。因此,可以考虑通过母相重构的方式,探究 β 相温度区间的间接热变形及增强相对 S_2 相的影响。

本实验通过提高TMCs中Si和Zr元素的质量分数,设计了一种新型Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Nb-Si系近 α 高温TMCs,增强相为 TiC_p 。本研究对该复合材料进行了 β 相温度区间的热物理模拟实验,分析了硅化物的析出行为并重构了 β 相,研究了 TiC_p 对热变形过程中 β 相再结晶行为及硅化物析出的影响。

收稿日期: 2021-04-12

基金项目: 山西省重点研发计划(201903D421084, 201903D121056); 山西省自然科学基金(201801D221141, 201801D121091)

作者简介: 张长江,男,1985年生,博士,副教授,太原理工大学材料科学与工程学院,山西太原030024,电话:0351-6010021, E-mail: zhangchangjiang@tyut.edu.cn

1 实验

本实验制备的 TiC_p/Ti 复合材料的基体合金为一种新型的 Ti-6Al-3.5Sn-9Zr-1Mo-0.5Si-0.7Nb(质量分数, %)近 α 高温钛合金。TiC_p 为增强相, 体积分数为 5%, 通过 Ti 和 C 粉末的原位反应合成。实验所选用的原材料为纯度超过 99% 的海绵钛、高纯铝、纯锡粒、海绵锆、结晶硅、钼片, 钼、铌, 以中间合金方式加入, 分别为 Mo-Al(Mo 含量为 56.6%)、Nb-Al(Nb 含量为 59.6%), C 源以纯度超过 99% 粉末形式加入。首先采用水冷铜坩埚感应熔炼炉制备复合材料铸锭, 通过金相方法测定铸锭的 β 转变温度约为 1075±10 °C。然后依次在 1200、1030、950 °C 3 个温度下进行降温多向自由锻造。每工步锻造前需将材料在加热炉中保温 30 min, 锻坯冷却方式为空冷。

在锻坯上切取尺寸为 Φ8 mm×12 mm 的测试试样, 用不同型号砂纸将试样打磨至光滑, 然后在 Gleeble-3800 热/力模拟试验机上进行单向热压缩实验。实验参数(温度/应变速率/真应变)为: 1080~1160 °C/0.01 s⁻¹/0.6 和 1120 °C/1 s⁻¹/0.6。

将热压缩后的试样从中心部位切出一个平整的截面, 然后用砂纸打磨光滑后电解抛光, 最后用标准的 Kroll 溶液腐蚀试样。通过 X 射线衍射仪(XRD)分析相组成, 采用扫描电子显微镜(SEM)、电子背散射电子衍射(EBSD)和透射电子显微镜(TEM)进行显微组织观察及能谱(EDS)分析。

2 结果与讨论

2.1 TiC_p/Ti 复合材料的初始微结构

图 1a 是 TiC_p/Ti 复合材料的 XRD 图谱, 相组成为 α-Ti 和 TiC_p。图 1b 是复合材料的初始微结构, 基体为近等轴状 α 相, 晶粒尺寸为 6.74 μm; TiC_p 颗粒尺寸为 0.8~5 μm。

2.2 热压缩组织分析

图 2 是 TiC_p/Ti 复合材料在 1080~1160 °C/0.01 s⁻¹/0.6 条件变形后的显微组织。变形组织中大部分近等轴状 α 相转变为片层 α 相, TiC_p 形状和尺寸基本不变。变形温度为 1080 °C 时(图 2a), α 片层长径比为 9.04, 沿着垂直压缩方向呈不同角度倾斜。变形温度为 1120 °C(图 2b)和 1160 °C 时(图 2c), α 片层长径比分别为 5.85 和 4.74。由于 β 相为体心立方结构, 滑移系较多, 热变形过程中滑移系易于开动^[20]。同时, 随着变形温度升高, 晶界迁移和位错攀移过程加速及热激活降低^[21], 促进了动态回复过程的进行, β 晶粒长大速率加快, 在冷却过程中转变的片层 α 相尺寸增大。在相变点附近的热变形, 由于靠近(α+β)相区, 所以冷却过程中能够析出少量的等轴晶粒。此外, 图 2a 和图 2b 中存在区别于 TiC_p 的白色细小颗粒, 而图 2c 中并未发现相似颗粒。为确定颗粒的相组成, 分别对图 2a 和 2b 对应组织进行 TEM 和 EDS 分析, 结果如图 2d~2f 所示。图 2d 是 1080 °C/0.01 s⁻¹/0.6 变形后的 TEM 组织, 从对应的 EDS 结果和衍射斑点能够确定, 等轴晶粒为 S₂ 相, 尺寸为 388 nm, 且附近含有大量位错。图 2e 是 1120 °C/0.01 s⁻¹/0.6 条件变形后的 TEM 组织, S₂ 相为橄榄球状, 长径比为 1.72。S₂ 相靠近 TiC_p 但周围的位错密度较少。据报道, 位错能够给析出相提供大量形核位点, 并可能为溶质原子提供短程扩散路径^[22]。热变形过程 TiC_p 和 β 晶界处能够产生大量位错, 在随

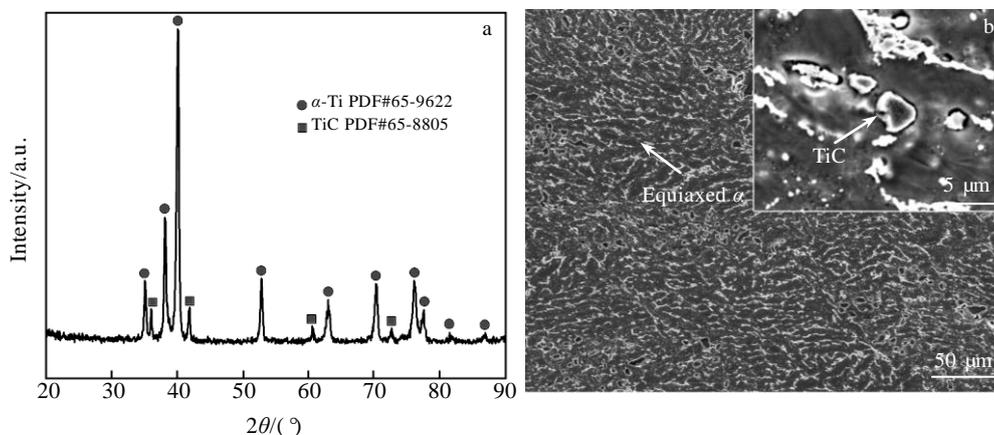


图 1 TiC_p/Ti 复合材料的 XRD 图谱及初始微结构

Fig.1 XRD pattern (a) and initial microstructure (b) of TiC_p/Ti composite

后的相变过程中提供大量扩散路径,同时 9%Zr 抑制了 Si 在钛基体中溶解^[23],从而诱导 S_2 相析出。 TiC_p 附近的移动位错比 β 晶界处更加密集,能够加速硅化物的析出,所以室温 TiC_p 附近区域的 S_2 相析出数量大于 α/β 相界处的析出数量。从图 2a 和图 2b 中能够观到 S_2 相分布于 TiC_p 附近和 α/β 相界面处,这与 TEM 结果完全吻合。此外,自由能的变化能够改变 S_2 相的形貌特征^[4], TiC_p 附近的界面能和弹性应变能不同于远离区域的 α/β 相界面能和弹性应变能,导致自由能发生变化,从而影响析出相的形状变化,所以 TiC_p 附近 S_2 相的形貌不同于 α/β 相界处的形貌。另外,随着变形温度的升高, Si 元素的固溶度提高,基体的流动速度加快,增强相的转动能力提高,应变积累的位错湮灭较快^[21], Si 元素的扩散路径减少,不利于硅化物的析出。因而,随着温度升高, S_2 相的析出量减少, 1160 °C 热变形条件下 S_2 相完全消失。

图 3 是 1120 °C/1 s⁻¹/0.6 条件变形后的显微组织。基体中等轴 α 相几乎完全消失,片层 α 相明显沿垂直压缩方向伸长,长径比为 8.58,破碎的 TiC_p 尺寸约为 4.85 μm ,基体上具有明显孔洞特征(图 3a)。由于在较高应变速率下,基体来不及发生再结晶(DRX)过程而导致变形过程以动态回复过程为主^[24],冷却后形

成含有大量亚晶界的片层 α 相。另外,变形过程中基体与增强相的协调变形能力差^[25],导致 TiC_p 在转动的过程破碎导致孔洞的形成。图 3b 和 3c 表示其 TEM 组织和硅化物的 SAED 和 EDS 能谱。从对应的 EDS 结果和衍射斑点能够确定, TiC_p 附近的椭球状颗粒为 S_2 相,且被多组位错墙缠绕,尺寸为 375 nm。大量的位错墙构建了元素扩散通道,加快了 Si 元素的短程扩散过程, TiC_p 为硅元素形核提供大量形核位点,从而促进了 S_2 相的析出。从图 3a 中能够看到与 TiC_p 紧密相连的 S_2 相,与 TEM 的分析结果一致。但是,在温度和变形量保持不变的情况下,提高应变速率能够明显缩短变形时间。根据理想晶体中溶质原子扩散原理可知^[26],随着变形时间的缩短,单位原子扩散距离减少, Si 的析出量减少,所以形成 S_2 相的尺寸减小。

2.3 β 相 DRX 行为

图 4a~4c 分别是 1120 °C/1 s⁻¹/0.6 条件变形后, TiC_p/Ti 复合材料带对比(BC)图、IPF 图和利用 ARPGE 软件^[22]重构 β 晶粒组成的 KAM 图。由于 S_2 相导电性差,含量低,图中难以观察到 S_2 相^[22]。图 4a 中 α/β 相界和 TiC_p 附近含有细小的等轴晶粒,根据上一节分析, α/β 相界面处为 S_2 相析出区域,表明增强相和 S_2

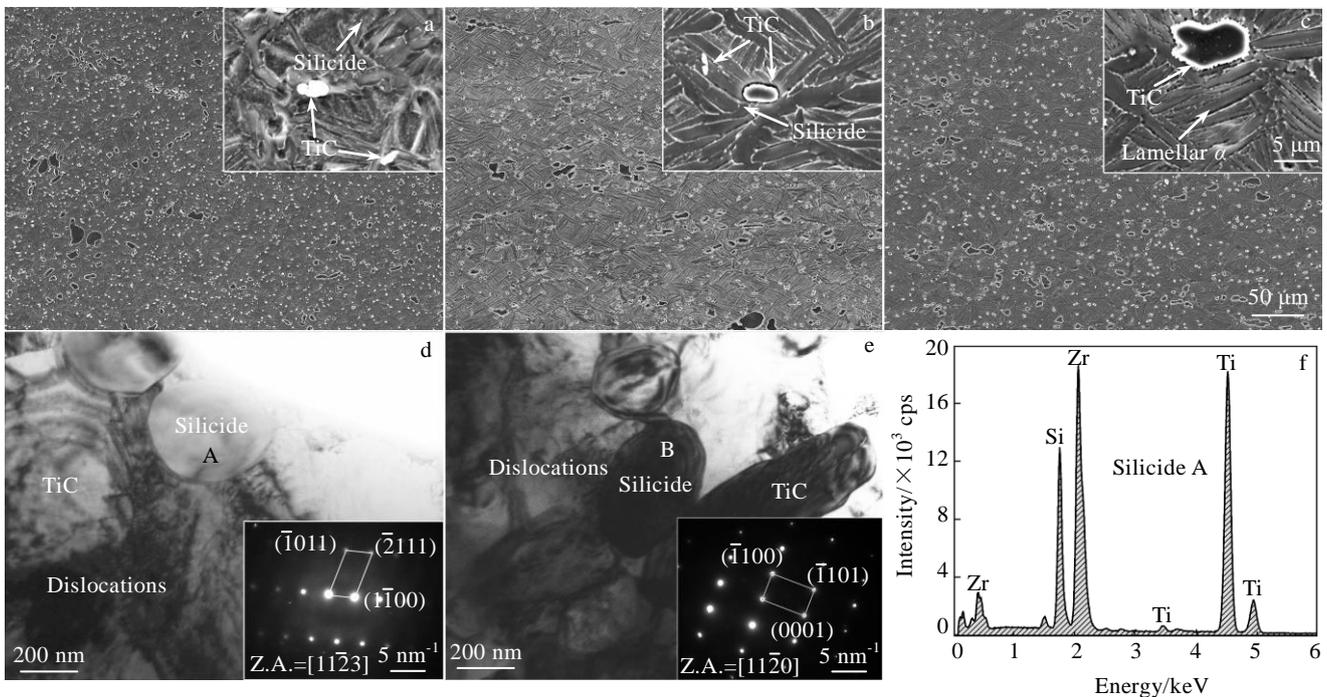


图 2 不同变形温度条件下 TiC_p/Ti 复合材料的显微组织

Fig.2 Microstructures of TiC_p/Ti composites at the strain rate of 0.01 s⁻¹, strain of 0.6 and temperature of 1080 °C (a), 1120 °C (b), and 1160 °C (c); TEM bright-field images and SAED patterns of the silicides A (d) and B (e) and EDS spectrum of silicide A marked in Fig.2d (f)

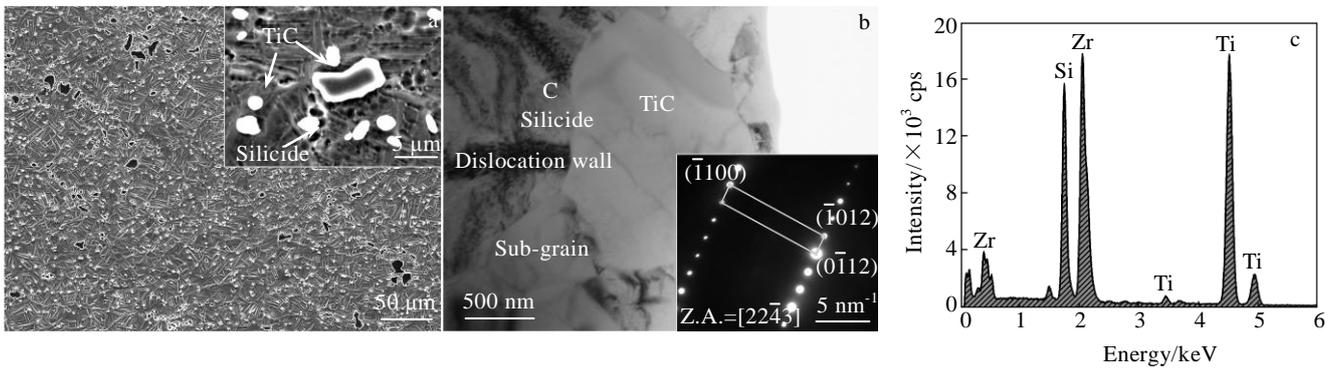


图 3 1120 °C/1 s⁻¹/0.6 条件变形后复合材料的显微组织

Fig.3 Microstructure of TiC_p/Ti composite at 1120 °C/1 s⁻¹/0.6 (a); TEM bright-field image and SAED pattern of the silicides (b); EDS spectrum of silicide C marked in Fig.3b (c)

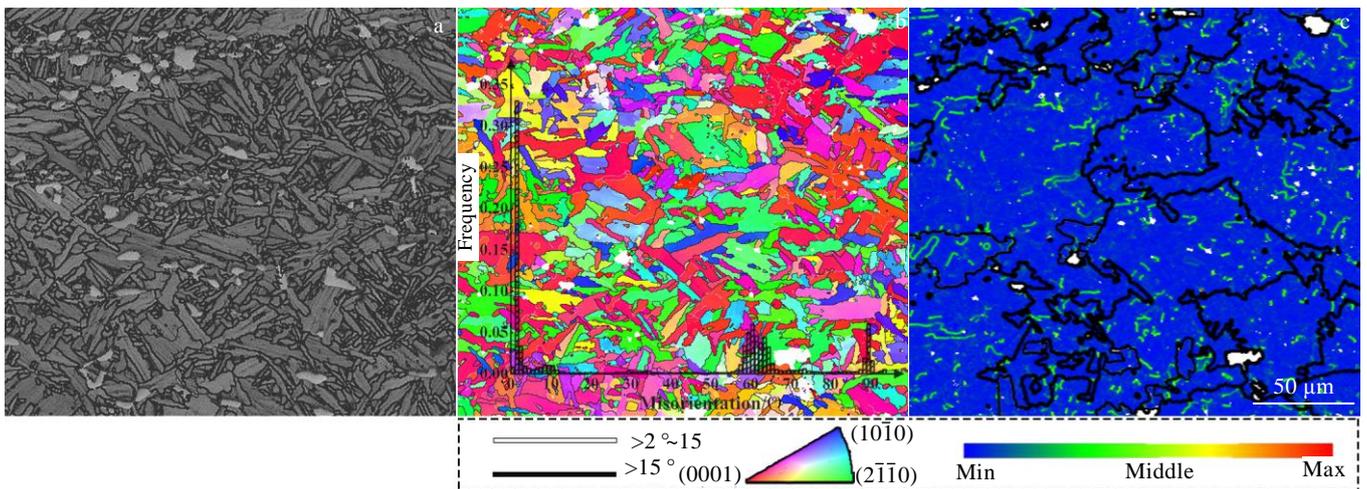


图 4 1120 °C/1 s⁻¹/0.6 条件变形后 TiC_p/Ti 复合材料带对比图、IPF 图和 KAM 图

Fig.4 Band contract (BC) (a), IPF (b) and KAM (c) diagrams of TiC_p/Ti composite at 1120 °C/1 s⁻¹/0.6

相在 $\beta \rightarrow \alpha$ 相变过程中能够限制 α 晶粒的生长, 诱导再结晶发生。图 4b 中基体组织取向分布均匀, 说明 S_2 相的析出过程对 α 相组织取向影响较小。晶粒取向差统计图中 α 相峰值主要集中在 0° , 10° , 60° , 63° 和 90° 附近, 与 Gey 等人^[27] 重构 β 母晶粒的 α 变体特征一致。图 4c 中 β 晶粒尺寸和形貌大小不等, TiC_p (白色区域) 附近的 β 晶粒为尺寸细小的近等轴状晶粒; 远离 TiC_p 区域为尺寸较大的片状晶粒。TiC_p 附近区域的 KAM 值低于远离区域, 说明 TiC_p 附近位错密度低于远离区域。热变形过程 TiC_p 与基体的不均匀变形使周围位错堆积, 为 DRX 提供了大量形核位点, β 相再结

晶和 S_2 相的析出耗损了大量位错^[28], 导致 TiC_p 附近位错密度低于远离区域。

图 5 是热压缩变形过程中 TiC_p/Ti 复合材料的 β 相动态再结晶和 S_2 相析出示意图。在热变形过程中, β 晶界和 TiC_p 附近的应变积累增加(图 5a), TiC_p 通过阻碍晶界和位错运动, 促进了 β 晶粒的 DRX 过程(图 5b); 同时高密度位错提供大量 Si 元素的扩散路径, 诱导 S_2 相析出(图 5c)。在冷却过程中, TiC_p 能够为 α 相提供形核位点, 形成等轴晶粒; 析出的 S_2 相对晶界的钉扎作用及 TiC_p 阻碍作用限制了 α 晶粒的长大, 所以等轴 α 相尺寸较小(图 5d)。

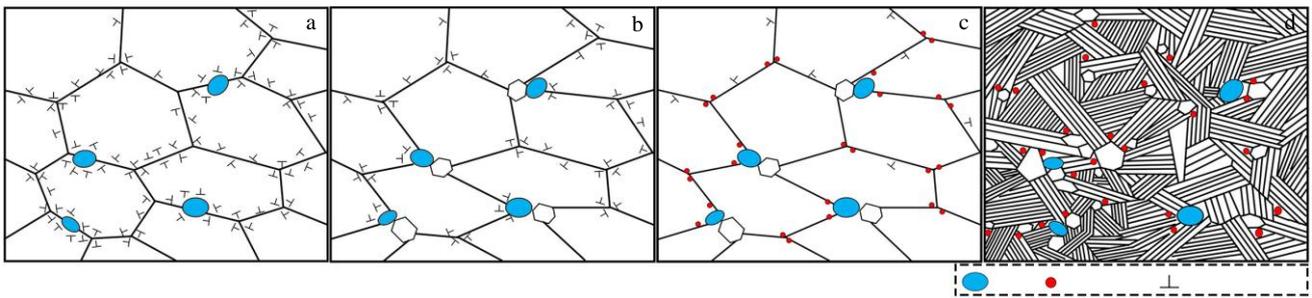
图5 TiC_p/Ti 复合材料 β 相的动态再结晶及硅化物析出示意图

Fig.5 Schematic diagrams of dynamic recrystallization (a, b) and precipitation of silicide (c, d) of β phase in TiC_p/Ti composites

3 结论

1) 1080 和 1120 $^{\circ}\text{C}$ 的热压缩变形组织中析出 S_2 相, 主要沿 α/β 相界和 TiC_p 附近析出, 低温高应变速率有利于 S_2 相析出。

2) 热变形过程中, TiC_p 通过阻碍位错和晶界运动, 促进了 β 晶粒的 DRX 过程。

3) α/β 相界和 TiC_p 附近高密度位错提供了大量扩散通道, 诱导和促进了 S_2 相的析出。

参考文献 References

- [1] Huang L J, An Q, Geng L *et al.* *Advanced Materials*[J], 2021, 33(6): 2 000 688
- [2] Qi J Q, Sui Y W, Chang Y *et al.* *Materials Characterization*[J], 2016, 118: 263
- [3] Sun X L, Han Y F, Cao S C *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(10): 1165
- [4] Wang J H, Guo X L, Qin J N *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 628: 366
- [5] Huang L J, Geng L, Peng H X *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2011, 64(9): 844
- [6] Lv Z D, Zhang C J, Feng H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 761: 138 064
- [7] Su Y, Fan H Y, You F H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 790: 139 588
- [8] Huang G F, Guo X L, Han Y F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 667: 317
- [9] Fan X G, Zeng X, Yang H *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(11): 2390
- [10] Zherebtsov S, Murzinova M, Salishchev G *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(10): 4138
- [11] Ma F C, Shi Z B, Liu P *et al.* *Materials Characterization*[J], 2016, 120: 304
- [12] Li Juan(李娟), Cai Jianming(蔡建明), Duan Rui(段锐). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2012(5): 32
- [13] Xu Feng(徐锋), Li Geping(李阁平), Yang Rui(杨锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(7): 770
- [14] Wang T B, Li B L, Wang Z Q *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 731: 12
- [15] Singh A K, Ramachandra C. *Journal of Materials Science*[J], 1997, 32(1): 229
- [16] Zhang R, Huang L J, Zhao X X *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 809: 140 997
- [17] Zhang H B, Wang B, Zhang Y T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 825: 153 872
- [18] Yang J H, Chen Y Y, Xiao S L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 766: 138 337
- [19] Cayron C. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(5): 570
- [20] Wang Ke(王可), Zhao Yongqing(赵永庆), Jia Weiju(贾蔚菊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 552
- [21] Sun Y G, Zhang C J, Ji X *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 171: 110 725
- [22] Su Y, Kong F T, You F H *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 173: 109 135
- [23] Ma Kaka, Hu Tao, Yang Hanry *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 103: 153
- [24] Bulanova M, Firstov S, Gornaya I *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 384(1-2): 106
- [25] Cao Y K, Liu Y, Li Y P *et al.* *Mechanics of Materials*[J], 2020, 141: 103 260
- [26] Jiao Y, Huang L J, Wei S L *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(8): 1532

- [27] Gey N, Bocher P, Uta E *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(6-7): 2647 *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 894
- [28] Feng Rui(冯 瑞), Wang Kelu(王克鲁), Lu Shiqiang(鲁世强)

Precipitation Behavior of Silicide in TiC_p/Ti Composites Induced by Hot Deformation During β Phase Region

Zhang Changjiang^{1,2,3,4}, Ji Xiang¹, Sun Yonggang¹, Zhang Shuzhi^{1,2,3,4}, Han Jianchao^{2,3,4}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Engineering Research Center of Advanced Metal Composites Forming Technology and Equipment, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

(3. TYUT-UOW Joint Research Centre, Taiyuan 030024, China)

(4. Shanxi Engineering Research Center for Metal Composites Forming Process and Equipment, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Thermal physical simulation experiments during β phase region were carried out on 5%TiC_p/near- α titanium matrix composites (volume fraction) to investigate the precipitation behavior of silicides and the deformation mechanism of β phase during the hot deformation of the composite. After deformation, the microstructure is mainly composed of lamellar α phase and broken TiC_p at room temperature. The existence of S₂ type (Ti,Zr)₆Si₃ silicides in the microstructure was confirmed by transmission electron microscopy (TEM). The content of silicides increases with the increasing temperature or decreasing strain rate. In addition, the parent β grains were reconstructed by α phase at room temperature. TiC_p distributes along the β grain boundary, which promotes the dynamic recrystallization of β phase by providing nucleation sites and hindering dislocation movement. The high-density dislocations induce and promote the precipitation of silicides caused by accumulation of strain and TiC_p during hot deformation.

Key words: near- α titanium matrix composites; hot deformation; silicide; recrystallization; precipitation

Corresponding author: Zhang Changjiang, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010022, E-mail: zhangchangjiang@tyut.edu.cn