

热处理对多向锻造 TiBw/Ti 复合材料组织和力学性能的影响

杨栋杰¹, 嵇祥², 郭冲霄², 冯弘², 张树志², 张长江²

(1. 山西机电职业技术学院 材料工程系, 山西 长治 046011)

(2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 研究了固溶时效热处理对多向锻造 TiBw/Ti 复合材料组织和力学性能的影响。实验表明: 当固溶温度为 950 °C 时, 复合材料的基体为双态组织, TiBw 沿初生 α 相分布; 固溶温度为 1050 °C 时, 等轴 α 相转化为片层 α 相和 α 集束, β 晶界出现, TiBw 沿 β 晶界分布; 固溶温度为 1150 °C 时, 复合材料的基体组织为魏氏组织, β 晶界进一步扩大, α 集束更加细长, TiBw 沿 β 晶界或 α 集束分布。经热处理后, TiBw/Ti 复合材料的室温抗拉强度和屈服强度随着固溶温度升高而增加, 但室温塑性呈现相反趋势。

关键词: TiBw/Ti 复合材料; 固溶温度; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TB333.1⁺2; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)04-011-05

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Multi-direction Forged TiBw/Ti Composites

Yang Dongjie¹, Ji Xiang², Guo Chongxiao², Feng Hong², Zhang Shuzhi², Zhang Changjiang²

(1. Department of Materials Engineering, Shanxi Institute of Mechanical & Electrical Engineering, Changzhi 046011, China)

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

Abstract: The effects of solution and aging heat treatments on the microstructure and mechanical properties of multi-direction forged TiBw/Ti composites were studied. The experimental results show that when the solution temperature is 950 °C, the matrix microstructure is bimodal structure and the TiBw reinforcement distributes along the primary α phase. When the solution temperature is 1050 °C, equiaxed α phase is transformed into lamellar α phase and α colony, β grain boundary appears and TiBw distributes along β grain boundary. When the solution temperature is 1150 °C, the matrix microstructure is Widmanstätten structure, β grain boundary is further expanded, the α colony is more slender and TiBw distributes along β grain boundary or α colony. After the heat treatment, the room temperature tensile strength and yield strength of the composites increase with the increase of solution temperature, while the room temperature plasticity shows the opposite trend.

Key words: TiBw/Ti composites; solution temperature; microstructure; mechanical properties

钛基复合材料因具有高的比强度、比刚度及良好的耐腐蚀性和蠕变性能而广泛应用于航空航天、船舶制造等领域^[1,2]。研究发现, 通过原位反应引入 TiBw、TiCp 等陶瓷颗粒增强相, 可进一步提高钛基复合材料的力学性能^[3,4]。目前, 颗粒增强钛基复合

材料 (PTMCs) 主要有粉末冶金法、反应烧结法、熔铸法等制备方法, 其中, 熔铸法因工艺简单、成本低且易于成形复杂形状的工件而成为制备 PTMCs 的常用方法之一^[5]。但通过熔铸法制备的 PTMCs 存在缩松、孔洞及颗粒增强相分布不均等问题^[6], 会对复合材料的力学性能造成不利影响, 所以通常采用热变形加工来改善其成形性能。多向等温锻造是常用的热加工工艺之一, 能够有效提高和优化 PTMCs 的室温和高温力学性能^[7]。

收稿日期: 2020-12-12

基金项目: 山西省重点研发计划项目 (201903D421084); 国家自然科学基金项目 (52171122)

通信作者: 张长江 (1985—), 男, 副教授。

PTMCs 的力学性能很大程度取决于其显微组织, 固溶时效热处理是优化塑性变形后 PTMCs 组织和性能的有效手段; α/β 相区、 β 相区热处理及三重热处理是改善 PTMCs 力学性能最常用的热处理工艺^[8-10]。Ma 等^[11] 研究认为, α/β 相区、 β 相区热处理后的等轴 α 相和片层 α 相具有相似结构且随着固溶温度升高, 锻态 TiBw/Ti 复合材料织构逐渐增强。Li 等^[12] 通过研究发现, 相比于 β 相区热处理, 三重热处理能够在保证锻态 (TiBw + La₂O₃)/Ti 复合材料强度的同时提高其塑性。但是, 对于不同相区固溶热处理对锻态复合材料 α 相向 β 相转变及 TiBw 对 β 相转变的影响却少有分析。

本研究主要分析不同相区固溶时效热处理对多向锻造 TiBw/Ti 复合材料组织和室温力学性能的影响, 并分析了 TiBw/Ti 复合材料的组织演变过程, 为优化复合材料热处理工艺提供借鉴。

1 实验

以 Ti-6Al-4.5Zr-3.5Sn-2.0Ta-0.7Nb-0.5Mo-0.4Si 为基体合金, TiB 晶须 (TiBw) 为增强相, 采用原位熔铸法制备 TiBw/Ti 复合材料。实验原料为一级海绵钛、高纯铝、纯锡粒、海绵锆、结晶硅、钽片和 TiB₂ 粉末, 钼、铌以中间合金方式加入, 分别为 Mo-Al (Mo 质量分数为 56.6%)、Nb-Al (Nb 质量分数为 59.6%)。在真空感应熔炼炉中将原材料熔化并保温 10 min, 然后在已经预热的金属铸型中浇注, 冷却后得到 TiBw 体积分数为 2.5% 的 TiBw/Ti 复合材料铸锭 (规格为 70 mm × 70 mm × 35 mm)。复合材料中 TiBw 通过原位反应合成, 化学反应式为 $\text{TiB}_2 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{TiB}$ 。通过金相法测得 TiBw/Ti 复合材料相变点为 $(1035 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。将 TiBw/Ti 复合材料铸锭首先在 1100°C 开坯锻造, 随后再经过 3 道次多向等温锻造, 每道次变形量均为 50%, 锻造温度为 1020°C , 应变速率为 0.1 s^{-1} ^[13]。

将锻态 TiBw/Ti 复合材料分别在 950°C (两相区)、 1050°C (β 相转变点以上 10°C)、 1150°C (单相区) 固溶处理 1 h, 空冷; 随后在 650°C 时效热处理 1 h, 空冷。为了便于阐述, 将 3 种热处理试样分别命名为 HT1、HT2、HT3。在锻件中心位置, 沿锻造方向切取金相试样。锻态及热处理试样经切割、打磨、抛光, 用 Kroll 试剂腐蚀后, 通过 Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜 (SEM)、TESCAN S8000 型双束聚

焦离子显微镜 (配备有电子背散射衍射 [EBSD] 系统) 以及 Tecnai G2F30 型透射电子显微镜 (TEM) 观察显微组织。在 Instron 5500R 型万能材料试验机上测定材料的室温拉伸性能, 拉伸位移速度为 0.5 mm/min , 并用引伸计记录位移变化。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

图 1 所示为锻态 TiBw/Ti 复合材料的 SEM 照片和 EBSD 像。从图 1 可以看出, 锻态 TiBw/Ti 复合材料显微组织由片层 α 相、等轴初生 α 相和片状 TiBw 组成, TiBw 沿锻造方向分布。

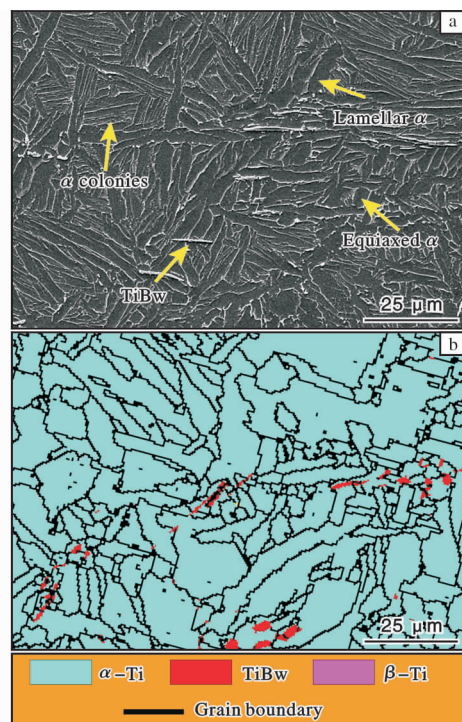


图 1 锻态 TiBw/Ti 复合材料的 SEM 照片和 EBSD 像
Fig. 1 SEM micrograph (a) and EBSD image (b) of as-forged TiBw/Ti composites

锻态 TiBw/Ti 复合材料经过固溶时效热处理后的显微组织及晶粒尺寸如图 2 和表 1 所示。从图 2 可以看出, 热处理后 TiBw 增强相尺寸与锻态 (图 1) 近乎相同, 大部分 TiBw 沿锻造方向分布, 但基体 α 相尺寸和分布发生了明显变化。HT1 试样基体为典型的双态组织, 由等轴状初生 α 相和片状 α 集束组成 (图 2a)。相对锻态组织, 初生 α 相的晶粒尺较大, α 集束单个晶粒片层尺寸较小。HT2 试样基体中大部分初生 α 相消失, β 晶界出现, 晶粒内为粗

大的 α 集束或 α 片层, TiBw 沿 β 晶界分布。HT3 试样基体为典型的魏氏组织, 初生 α 相完全消失, β 晶界明显扩大, β 晶界内 α 集束变细(图 2c)。固溶温度在两相区时, 初生 α 相主要分布在 TiBw 富集区域, 在空冷过程中 TiBw 通过抑制周围 α 片层生长, 使其形成等轴晶粒^[14], 而远离 TiBw 富集区域时, α 相受到的束缚较小, 易形成片层晶粒; 原始组织中未转变的初生 α 相在保温过程中由于曲率的差异而

发生球化^[15]。固溶温度在靠近相转变点的单相区时, TiBw 沿 β 晶界分布, β 晶内 TiBw 含量相对较少, 说明在 $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 转变过程中, TiBw 能够作为 β 相形核位点。固溶温度在远离相转变点的单相区时, 由于温度较高, 晶体滑移系多且活跃^[16], TiBw 对 β 相生长抑制作用较弱, β 晶粒长大, 在随后的空冷过程中由于冷却速度较快, α 相沿 β 晶界析出, 但没有充分时间长大, 所以形成较细长的 α 集束。

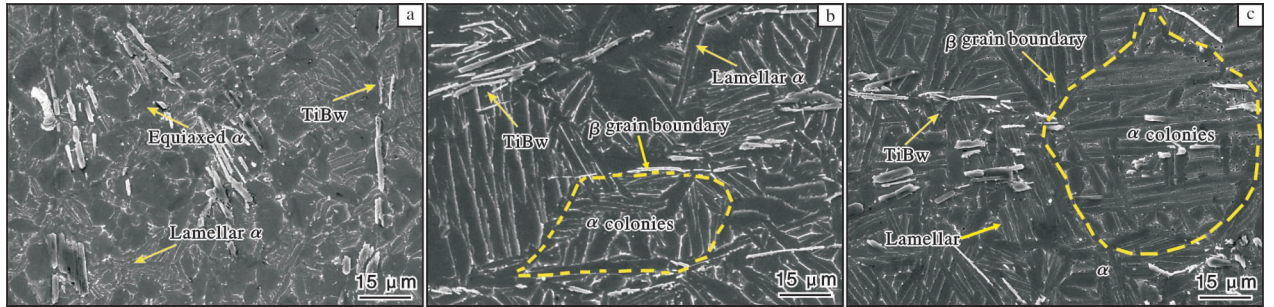


图 2 不同热处理后 TiBw/Ti 复合材料的显微组织

Fig. 2 Microstructures of TiBw/Ti composites after different heat treatments: (a) HT1; (b) HT2; (c) HT3

表 1 锻态及不同热处理后 TiBw/Ti 复合材料的晶粒尺寸
Table 1 Grain size of TiBw/Ti composites as forged and after different heat treatments

Samples	Equiaxed $\alpha/\mu\text{m}$	Grain size of lamellar $\alpha/\mu\text{m}$	Aspect ratio of TiBw/ μm
As-forged	3.64	3.17	5.90
HT1	4.32	2.54	5.87
HT2	—	3.31	5.76
HT3	—	2.14	5.72

图 3 为 HT3 试样透射组织形貌及 TiBw 衍射斑点。从图 3 可以看出, 经固溶时效热处理后, HT3 试

样中 TiBw 增强相与基体界面非常干净, 无界面产物产生。此外, 可以看到 TiBw 周围分布着细长 β 相, 能够说明 TiBw 在 $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 相转变过程中能够作为 β 相的形核位点。 β 相周围是大块的等轴 α 晶粒或 α 片层集束, 能够解释空冷过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变时 α 相沿 β 晶界析出。TiBw 富集区域的片层 α 相和 α 片层集束能够证明, TiBw 可以作为 α 相形核位点, 并对 α 相的生长有阻碍作用。

2.2 拉伸性能

图 4 为锻态及热处理后的 TiBw/Ti 复合材料的应力-应变曲线和室温拉伸性能。从图 4 可以发现, 固溶时效处理能够明显提高锻态 TiBw/Ti 复合材料的抗拉强度和屈服强度, 但同时会导致塑性明显降低。与锻态复合材料的室温拉伸性能相比, HT1、HT2、HT3 试样的抗拉强度分别提高了 27.68、60.51、89.76 MPa; 屈服强度分别提高了 49.19、80.12、114.78 MPa; 延伸率分别减少了 1.2%、2.26% 和 3.03%。经固溶时效处理后, 复合材料的 α 晶粒明显细化, 缩短了位错的有效滑移距离, 降低了应力集中从而使基体强度提高^[17]。随着固溶温度的升高, $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 相转变过程从两相区间跨越到单相区间, $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 相转变速率加快, β 晶粒能够充分形核和长大, 且随后的空冷温差决定了高温区

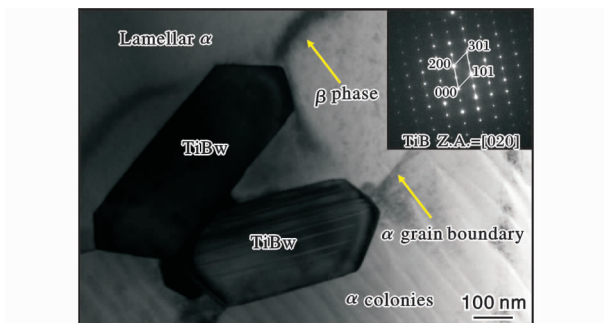


图 3 HT3 试样的 TEM 像及 TiBw 衍射斑点

Fig. 3 TEM image of HT3 sample and selected area electron diffraction pattern of TiBw

间更容易析出尺寸较细的片层 α 相, 所以 HT3 试样的抗拉强度和屈服强度最高, HT2 试样次之, HT1 试样最低。PTMCs 的室温塑性主要取决于基体组织对位错的阻碍作用和基体与增强相的协调变形能力^[18]。相对较粗大的等轴 α 相和片层 α 相对位错滑移的阻碍能力更强^[19], 且等轴状 α 相与 TiBw 的协调变形能力更强。所以, 经两相区固溶时效处理后的双态组织材料的延伸率最高; 固溶温度在靠近相转变点的单相区得到的相对较粗大的片层组织材料的延伸率下降; 固溶温度在远离相转变点的单相区得到的较细长的魏氏组织材料的延伸率最低。

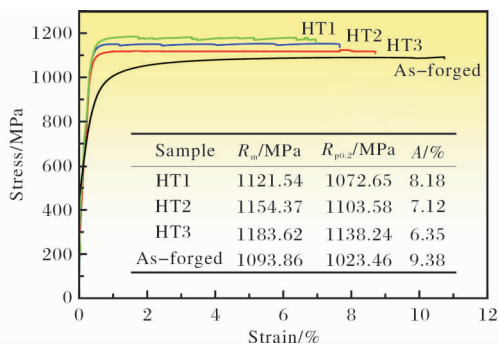


图4 锻态及不同热处理后 TiBw/Ti 复合材料的应力-应变曲线和室温拉伸性能

Fig. 4 Stress strain curves and room temperature tensile properties of TiBw/Ti composites as forged and after different heat treatments

综合考虑, 对多向锻造的 TiBw/Ti 复合材料进行固溶时效热处理时, 固溶温度对基体组织和力学性能起到关键性作用。经过多向锻造的 TiBw/Ti 复合材料为双态组织, 晶粒较细, 塑性高但强度低, 不能满足强度与塑性的最佳匹配。在相转变点以上 100 °C 以内, 通过提高固溶温度, 可以控制初始双态组织中初生 α 相的含量及细化 α 片层或集束, 能够明显提高复合材料的抗拉强度和屈服强度, 但 α 片层或集束细化后会降低其与 TiBw 增强相的协调变形能力, 导致在提高强度的过程中伴随着塑性的下降。所以通过单相区热处理提高锻态 TiBw/Ti 复合材料力学性能时, 基体组织中应留有少量的初生 α 相, 以保证基体具有良好的塑性。

3 结 论

(1) 锻态 TiBw/Ti 复合材料在两相区固溶时效处理后, 基体为典型的双态组织, 当固溶温度超过

β 相转变温度时, 初生 α 相消失, 基体转变为典型的魏氏组织。

(2) TiBw/Ti 复合材料在两相区固溶时效处理后, TiBw 沿初生 α 相分布, 固溶温度在靠近相转变点的单相区时, TiBw 沿 β 晶界分布, 固溶温度在远离相转变点的单相区时, TiBw 沿 β 晶界或 α 集束分布。

(3) 随着固溶温度的升高, TiBw/Ti 复合材料的室温抗拉强度逐渐提高, 塑性逐渐降低。

参考文献 References

- [1] Huang L J, An Q, Geng L, et al. Multiscale architecture and superior high-temperature performance of discontinuously reinforced titanium matrix composites[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): 2000688.
- [2] Jiao Y, Huang L J, Geng L. Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 767: 1196–1215.
- [3] Guo X L, Wang L Q, Wang M M, et al. Effects of degree of deformation on the microstructure, mechanical properties and texture of hybrid-reinforced titanium matrix composites[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(6/7): 2656–2667.
- [4] Qi J Q, Wang H W, Zou C M, et al. Influence of matrix characteristics on tensile properties of in situ synthesized TiC/TA15 composite[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 553(15): 59–66.
- [5] Wang J H, Guo X L, Qin J N, et al. Microstructure and mechanical properties of investment casted titanium matrix composites with B₄C additions[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 628(25): 366–373.
- [6] 金云学, 李俊刚. 钛合金中碳化物组成及形态的演变机制[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(7): 1157–1161.
- [7] Zhang C J, Qu J P, Wu J, et al. A titanium composite with dual reinforcements of micrometer sized TiB and submicrometer sized Y₂O₃[J]. *Materials Letters*, 2018, 233: 242–245.
- [8] 周伟, 赵永庆, 辛社伟, 等. Ti5321 钛合金 BASCA 处理不同冷却速度下的片层形态和性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(7): 2314–2318.
- [9] Zhao Z B, Wang Q J, Liu J R, et al. Effect of heat treatment on the crystallographic orientation evolution in a near- α titanium alloy Ti60[J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 305–314.
- [10] Zhang X D, Evans D J, Baeslack III W A, et al. Effect of long term aging on the microstructural stability and mechanical properties of Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 344(1/2): 300–311.
- [11] Ma X Z, Chai L H, Liu Y Y, et al. TiB whiskers stimula-

- ted the dynamic recrystallization behavior [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 812: 152152.
- [12] Li J X, Wang L Q, Qin J N, et al. Effect of TRIPLEX heat treatment on tensile properties of in situ synthesized (TiB + La₂O₃)/Ti composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527: 5811 - 5817.
- [13] Feng H, Sun Y G, Lian Y Z, et al, Thermomechanical processing of a near- α Ti matrix composite reinforced by TiBw [J]. Materials, 2020, 13(24): 5751.
- [14] Rahoma H K S, Wang X P, Kong F T, et al. Effect of (α + β) heat treatment on microstructure and mechanical properties of (TiB + TiC)/Ti-B20 matrix composite[J]. Materials & Design, 2015, 87: 488 - 494.
- [15] Zhang C J, Guo C X, Zhang S Z, et al. Microstructural manipulation and improved mechanical properties of a near α titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 771: 138569.
- [16] Gaisin R A, Imayev V M, Imayev R M. Effect of hot forging on microstructure and mechanical properties of near α titanium alloy/TiB composites produced by casting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 723: 385 - 394.
- [17] 吕智丹, 冯弘, 张树志, 等. C 添加对近 β 钛合金显微组织及性能的影响[J]. 钛工业进展, 2019, 36(5): 18 - 22.
- [18] Li X T, Huang L J, Jiang S, et al. Microstructure and super oxidation resistance of the network structured Ti-Al-Si coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 807: 151679.
- [19] Kumar N, Arora N, Goel S K. Effect of base metal solution annealing on mechanical and metallurgical properties of GMA welded nitronic steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 771: 138542.

行业动态

日本东邦钛公司致力于钛产业绿色发展

2021年7月1日,日本东邦钛公司官网发布消息称,公司多项先进的研发成果(钛冶炼技术、电沉积法直接制造钛箔材、多功能化多孔钛板)已公开发布于自然指数2021材料科学(Nature Index 2021 Materials Science)。

钛的冶炼提纯过程非常复杂,流程长且能耗大,因此成本高、价格贵,同时还会排放大量的CO₂。钛材需求量的增大以及对温室气体减排要求的提升,给全球钛材制造商提出了新的挑战。为此,日本东邦钛公司(Toho Titanium)与美国 Universal Achemetal Titanium 合作开发了一种新型钛冶炼技术——UAT工艺,该技术有望有效解决碳排放的问题。

东邦钛公司执行董事兼总经理 Hideki Fujii 和他的同事对 UAT 公司提出的新工艺进行了验证,证实 UAT 工艺能够有效突破传统工艺存在的瓶颈。在该工艺路线中,将粉状 TiO₂、CaF₂ 以及金属 Al 混合,当混合物被点燃时,会发生铝热反应,瞬间放出大量的热,可在不使用外部燃料的情况下有效提高炉温,从而减少 CO₂ 的排放。

铝热反应后虽然会有一些 Al₂O₃ 和 CaF₂ 熔渣,但是可以很容易的将其与含有氧及铝元素的凝固钛合金分离。然后,通过一种独特的电解精炼工艺将钛合金中的大部分钛溶解到电解质中,再以树枝状沉积物的形式沉积在阴极上,最后通过水洗或真空分离获得低杂质含量的金属钛,即相当于目前的工业纯钛。

与 Kroll 工艺相比,UAT 工艺具有很多优势。一方面,由于无需使用碳作为原材料,故有效解决了 CO₂ 的减排问题;另一方面,与钛生产的传统工艺相比,预计耗电量将减少 70%~80%。

实验室试验取得成功后,东邦钛公司计划在 2021 年将该项技术提升到一个新的水平。公司将新建一些不同规格的电解槽用于中试生产,以不断优化电解精炼工艺。而对于电解精炼工艺的优化,可以显著降低钛金属中的杂质,这也是扩大钛产品市场的关键之一。

海绵钛几乎是所有钛加工材的原料,但是利用传统工艺生产的海绵钛通常含有 0.02%~0.05% 的氧。而通过电解精炼工艺,可以将杂质氧的含量降低到 0.03% 左右,将其他杂质含量降低到百万分之几,即几乎达到检测极限。Fujii 表示,这意味着可以扩大该项技术的应用范围,即从制备工业纯钛扩大到几乎所有钛基材料。

此外,东邦钛公司还开发了一种新的制备钛箔材的技术,无需任何轧制或退火,可直接在阴极沉积钛薄膜,并可以用手直接将薄膜与电极分离。目前,该技术的研究团队已成功生产出长度约 1 m 的粉末(或纤维)烧结多孔板,并已用于制作氢能系统的部件。

Fujii 表示,东邦钛公司将从多方面致力于减少碳排放,通过不断开发新型钛冶炼工艺以实现降低 CO₂ 排放量的目标,即 2030 年 CO₂ 排放量较 2018 年减少 40%,2050 年实现碳中和。

(何蕾编译自东邦钛公司官网)