(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料粉末冶金制备与热处理改性

黄陆军*, 孙枫泊, 安琦, 韩亚坤, 刘悦, 崔喜平, 耿林

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001

* E-mail: huanglujun@hit.edu.cn

收稿日期: 2020-03-05; 接受日期: 2020-03-20; 网络版发表日期: 2020-07-09

国家重点研发计划(编号: 2017YFB0703100)、广东省重点研发计划(编号: 2019B010942001)、国家自然科学基金(批准号: 51822103, 51731009, 51671068)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: HIT.BRETIV.201902)资助项目

摘要 为了解决航天、航空与国防领域对轻质耐热高强韧结构材料迫切需求的难题, 采用粉末冶金方法, 成功制备出了网状结构(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料. 结果显示, 原位反应自生TiB晶须(TiBw)增强相分布在TA15钛合金颗粒周围形成网状结构, (TiZr)₅Si₃增强相分布在 α/β 相界面处附近, 通过提高“晶界与相界强化”效果、解决“晶界与相界高温弱化”效果、抑制钛合金颗粒与 α 相组织长大, 其室温与高温强度和塑性较TA15钛合金大幅提升, 600°C抗拉强度较基体TA15钛合金提高了50%, 断裂应变提高了58%. 固溶与时效热处理通过改变TA15基体与(TiZr)₅Si₃增强相组织形态, 实现高温强度与塑性大幅改善, 如1100°C/40 min/WQ+600°C/5 h/AC固溶与时效热处理后, 网状结构(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料600°C抗拉强度最高达到1010 MPa, 700°C断裂应变最高达到38.5%. 热处理后强度的提高主要是由于转变 β 组织形成以及固溶强化与时效析出第二相弥散强化. 高温塑性的提高主要归因于组织细化界面增多与整体协调变形能力提升.

关键词 钛基复合材料, 粉末冶金, 热处理, 网状结构, 力学性能

1 引言

通过在钛合金中引入晶须或颗粒强化相制备的非连续增强钛基复合材料(Discontinuously Reinforced Titanium Matrix Composites, 简称DRTMCs), 较钛合金具有更高的强度、弹性模量、耐热温度、硬度/耐磨性等; 与TiAl、Ti₂AlNb、Ni₃Al等金属间化合物相比, 使用温度稍低, 但具有更优异的成形性、可焊性与加工性^[1-4]. 特别适合于某些复杂苛刻环境下使用的关键构

件, 因此在许多领域都具有非常大的应用潜力, 用来替代传统材料以提高使用性能或提高使用温度^[5-7]. 如替代传统高温合金, 可以减重40%~50%; 替代钛合金, 可以将使用温度提高100~200°C; 替代耐热钢, 既可以减重又可以提高使用温度. 因此, 在航空航天、武器装备、汽车等行业中, DRTMCs是提高力学性能和使用温度、降低结构重量、提高效能的最佳候选材料而倍受青睐^[8-10].

近年来, 制备非连续增强钛基复合材料的方法主

引用格式: 黄陆军, 孙枫泊, 安琦, 等. (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料粉末冶金制备与热处理改性. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 935-946
Huang L J, Sun F B, An Q, et al. Powder metallurgy fabrication and heat treatment modification of (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 935-946, doi: [10.1360/SST-2020-0065](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0065)

要集中在熔铸法与粉末冶金法^[11,12], 粉末冶金法制备的复合材料中增强相的含量和分布易于精确控制、力学性能高、同时复合材料构件易于一次性近净成型^[3,10]。近些年来, 3D打印增材制造技术、SPS快速烧结技术也开始被用于DRTMCs制备, 显示了高效率的优势^[13,14]。大量研究结果显示, 进一步将DRTMCs制备方法与原位反应自生技术相结合, 制备的TiB晶须(TiBw)与TiC颗粒(TiCp)增强的钛基复合材料较基体钛合金具有更高的强度水平^[2~4], 这不仅因为其高弹性模量、高硬度、以及与钛之间好的相容性和稳定性; 还因为其与基体钛之间非常相近的热膨胀系数和密度, 降低复合材料中残余应力^[2,5]。近年来, 纳米碳管、石墨烯、纳米金刚石等作为新的增强相不断被大量研究^[2,15~17]。然而, 传统DRTMCs设计思想缺乏增强相分布设计与调控, 总是追求增强相均匀分布, 造成了成本高、性能低、坯料尺寸小等不足, 如粉末冶金法制备的DRTMCs总是存在增强效果不佳、室温脆性大的瓶颈问题, 严重阻碍了其研发进展^[2,3,18]。

基于金属基复合材料30多年的研究基础, 成功制备出了一种增强相呈连续网状分布的TiBw/TC4与TiBw/Ti复合材料, 这种网状结构DRTMCs保证了基体单元的完整性, 使钛基体的塑性充分发挥; 又实现了相邻基体单元之间的连通性, 保证各单元之间及网状区域之间塑性变形的协调性^[2,20,21]。测试结果显示, 这种新型的网状结构使得钛基复合材料塑性水平大幅度提高, 解决了粉末冶金法制备钛基复合材料的瓶颈问题, 并可有效提高其增强效果和耐热性^[22]。

近期研究显示, SiCp与Ti在高温下充分反应, 制备的(Ti₅Si₃+Ti₂C)/Ti复合材料也表现出优异的综合性能^[23]。并且在SiCp-TC4复合材料体系中, 由于Si的固溶与脱溶析出, 获得了两级网状结构(TiC+Ti₃SiC₂+Ti₅Si₃)/TC4复合材料^[24], 充分展示出了Si元素引入对钛基复合材料组织与性能调控的明显效果。Si作为高温钛合金常用的合金元素, 主要强化机制是Si的固溶强化以及时效析出Ti₅Si₃的弥散强化^[25]。Ding等人^[26]通过对0~2.1at.%Si含量的Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn组织与性能研究发现, Si的固溶强化和细小的Ti₅Si₃弥散强化可有效提高钛合金强度。Hsu等人^[27]研究发现, Si含量为5wt.%与7.5wt.%时, 析出的Ti₅Si₃分布在 α 相周围形成网状结构, 可大幅提高钛的强度与弹性模量。因此, 控制Ti₅Si₃的尺寸、形状与分布将是更好发挥其强化效果的关键^[26,27]。

键^[26,27]。

虽然网状结构TiBw/TC4与TiBw/Ti钛基复合材料中增强相独特的分布方式表现出了优异的增强效果与塑性改善能力, 但因基体耐热性差使得钛基复合材料高温强度不高^[22,28]。网状结构TiBw/Ti60复合材料表现出了较高的高温强度, 但Ti60合金基体及其复合材料仍需进一步完善^[29,30]。为了获得更加优异的综合性能, 以及快速满足工业应用需求, 本文以成熟的TA15钛合金为基体, 在制备网状结构的同时, 设计引入更细小硅化物((TiZr)₅Si₃)增强相, 成功制备出了混杂增强的(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料, 进一步研究了其热处理组织和性能演变规律与改性机理。为其他金属基复合材料和钛合金改性设计提供理论与试验指导, 并为航天、航空与国防领域600℃以上轻质耐热高强度结构材料选材提供可选方案。

2 材料与方法

以平均粒径为150 μm 的大尺寸TA15粉末(成分见表1)、平均粒径3 μm 的TiB₂粉末(纯度99.8%)与平均粒径3 μm 的Si粉(纯度99.9%)为原料制备(3.4vol.%TiB+2vol.%(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料, 其中TiB₂原料与Ti发生原位自生反应TiB₂+Ti=2TiB形成TiB晶须(TiBw)增强相。而Si原料通过固溶与脱溶析出, 与TA15钛合金中的Zr、Ti元素发生5(Ti+Zr)+3Si=(TiZr)₅Si₃反应形成(TiZr)₅Si₃增强相。将上述三种粉末按照计算比例通过行星式球磨机进行低能球磨混粉, 混粉工艺为200 rpm/3:1/5 h。然后进行真空热压烧结, 参考前期TiBw/Ti60钛基复合材料热压烧结工艺优化结果, 温度较低难以致密化, 温度过高对性能没有提高且浪费能源, 另外, 基于Ti-Si相图, 1300℃时Si溶解度较高, 因此烧结工艺确定为1300℃/25 MPa/45 min^[1,31]。为了对比, 采用相同的热压烧结工艺与相同的TA15钛合金粉末原料制备了烧结态TA15钛合金块体材料。

为进一步调控(TiB+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料组织与性能, 对烧结态复合材料进行固溶与时效热处理改性。基于TA15钛合金相变点990℃, 并考虑(TiZr)₅Si₃增强相完全固溶的目的, 结合Ti-Si相图, 分别选择固溶温度为: 900℃(相变点以下)、1000℃(相变点附近)和1100℃(相变点以上较高温度), 另外, 保温40 min, 水淬(WQ); 参考TA15钛合金热处理工艺参

数, 选择时效工艺参数为: 500°C、600°C和700°C, 保温5 h, 空冷(AC).

通过光学显微镜(OM, 型号OLYPUS PEM-3)、扫描电子显微镜(SEM, 型号SUPRA 55 SAPPHERE)以及透射电子显微镜(TEM, 型号Talos F200)对制备的钛基复合材料与钛合金进行显微组织观察, OM与SEM组织观察试样通过机械抛光和腐蚀, 腐蚀液成分为5vol.% HF+15vol.% HNO₃+ 80vol.% H₂O. TEM组织观察试样采用离子减薄制备.

拉伸性能使用电子万能试验机(室温型号INSTRON-5569、高温型号Instron-5500R)进行测试, 采用狗骨型片状试样, 室温测试试样标距为20 mm×6 mm×2 mm, 拉伸速率为0.5 mm/min. 高温测试试样标距为15 mm×3 mm×1.8 mm, 拉伸速率为1 mm/min, 测试温度分别为600°C、650°C、700°C. 装卡试样后升温至测试温度并保温10 min后进行拉伸测试直至试样断裂.

3 结果与讨论

图1所示为烧结态TA15钛合金与3.4vol.% TiB+2vol.% (TiZr)₅Si₃/TA15钛基复合材料组织照片, 如图

1(a)所示, 由于热压烧结温度较高且为炉冷, 烧结态TA15钛合金呈现为典型的粗大魏氏体组织, 晶粒尺寸达到mm级别, 远远大于球形TA15粉末原料的尺寸, 说明在热压烧结过程中钛粉进行了融合长大^[32]. 如图1(b)所示, 钛基复合材料中基体TA15钛合金颗粒的周围, 均匀分布着原位自生反应生成的增强相, 根据前期研究基础可知, 网状结构处分布的增强相是TiBw, 网状结构尺寸与球形TA15粉末原料的尺寸基本相当, 说明网状结构存在有效限制了TA15钛合金晶粒的长大^[1,2,21,22]. 结合插图观察钛基复合材料网状结构内的钛合金基体组织为近似等轴状或者短棒状 α 相和相间条状 β 相, 与TA15合金中大尺寸片状魏氏体组织明显不同, 且尺寸明显减小. 这是由于TiBw陶瓷增强相热膨胀系数小于TA15基体, 在降温过程中限制基体收缩, 并且, 因TiBw陶瓷增强相在网状结构处富集, 等轴的网状结构对基体的冷却收缩也起到限制作用, 因此在内部的增强相贫化区产生各向同性的拉应力; 另外, TiBw增强相还可以发挥 α 相形核质点与阻碍片状组织长大的作用, 这些作用共同促进了近等轴组织的形成^[32,33]. 进一步观察发现, 网状结构内部基体中的 α/β 相界面处或 β 相附近分布着尺寸细小的第二相析出增强相, 这对 β 相起到了细化作用, 使得制备的钛基复合材

表 1 TA15钛合金粉的化学成分 (wt.%)

Table 1 Compositions of TA15 titanium alloy powders (wt.%)

Powder	Al	Mo	V	Zr	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
TA15	6.8	1.7	2.2	2.0	0.07	<0.04	0.01	0.001	0.002	0.13	Bal.

图 1 (网络版彩图)烧结态TA15合金与(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料组织照片. (a) TA15合金; (b) 钛基复合材料

Figure 1 (Color online) Micrographs of the as-sintered (a) TA15 alloys and (b) (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites.

料中的 β 相发生了明显细化^[24,34]. 网状结构、近似等轴状 α 相组织、 α/β 相界第二相、组织细化等对钛基复合材料强化与塑性改善都有好处.

为进一步研究 α/β 相界处第二相, 对制备的钛基复合材料进行高倍SEM观察与面扫描以及TEM分析. 如图2所示, 通过面扫描分析可知, α/β 相界处第二相为细小硅化物, 其存在形式主要是 $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$. 进一步通过TEM分析, 如图3所示, 可以看出硅化物增强体与基体之间结合很好, 增强体和基体间界面清晰, 形状为近短棒状, 平均尺寸约1 μm , 主要分布在基体合金的 β 相周围以及 α/β 的相界面处, 这对强化相界、解决相界高温软化将起到很大作用. 对选区衍射花样进行标定, 可以确定硅化物增强体的具体成分为 $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$. 参考 $(\text{TiBw}+\text{Ti}_5\text{Si}_3)/\text{TC4}$ 复合材料组织形成机理可知, $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$ 第二相的形成机理应为: 原料Si粉在高温热压烧结过程中, 通过扩散固溶进入高温 β 相, 在随后的降温过程中, 随着 α 相形核长大, 作为 β 相稳定元素的Si元素逐渐在剩余的 β 相中聚集, 并最终 $(\text{Ti,Zr})_5\text{Si}_3$ 形式析出^[34,35].

为了更好地探索 $(\text{TiBw}+(\text{TiZr})_5\text{Si}_3)/\text{TA15}$ 复合材料热处理组织调控与改性规律, 选择900~1100°C不同温度固溶与500~700°C不同温度时效热处理工艺参数, 固溶后水淬使固溶过程形成的马氏体(α')或亚稳 β 相被保留, 经时效处理后, 可以分解形成弥散分布的析出相, 使钛合金基体发生进一步的强化, 进而体现出更好的综合力学性能.

图4所示为 $(\text{TiBw}+(\text{TiZr})_5\text{Si}_3)/\text{TA15}$ 复合材料经不同温度固溶处理后的扫描组织照片与面扫描结果. 如图4(a)~(c)所示, 固溶处理后, 网状结构全部保留了下来, 即使达到相变点以上的1100°C固溶, 网状结构依然

保留了下来, TiBw增强相仍然分布在基体钛合金颗粒周围, 并且呈非连续分布, 基体钛合金通过网状界面保持连通, 这些特征与烧结态状态相比没有变化, 说明网状结构及其中分布的TiBw增强相足够稳定, 对提高钛基复合材料强度与耐热温度将产生重要作用^[36,37]. 结合图4(d)~(f)高倍SEM组织照片可以看出, 基体组织发生了较大变化, 原本呈近等轴的初生 α 相与相间 β 相发生了明显变化, 随着固溶温度的提高, 初生 α 相尺寸逐渐减小、含量逐渐减少, 取而代之的是逐渐增加的转变 β 组织($\alpha'+$ 亚稳 β), 直至1100°C完全转变为转变 β 组织, 初生 α 相消失. 这是因为1100°C已经远超基体钛合金的相变点(990°C), 高温固溶时 α 相完全转变成了高温 β 相, 在随后淬火冷却的过程中全部转变成了转变 β 组织^[38]. 这主要是因为固溶处理后, 水淬的快冷使得 α 稳定元素来不及扩散, 以过饱和状态保留在马氏体 α' 相中. 进一步结合图4(g)~(i)面扫描成分分布图可以看出, 在烧结态 $(\text{TiBw}+(\text{TiZr})_5\text{Si}_3)/\text{TA15}$ 钛基复合材料相界面处附近分布的 $(\text{TiZr})_5\text{Si}_3$ 增强相随着固溶温度提高逐渐减少, 与烧结态钛基复合材料相比, 当固溶温度为900°C时, $(\text{TiZr})_5\text{Si}_3$ 增强相发生了一定的聚集长大, 这是由于900°C时固溶温度较低, 高温 β 相含量较少, $(\text{TiZr})_5\text{Si}_3$ 增强相通过原子扩散聚集长大, 这对钛基复合材料的性能是不利的. 当固溶温度提高至 β 转变温度以上, 即 β 单相区固溶时, $(\text{TiZr})_5\text{Si}_3$ 增强相完全消失, 这充分说明了在高温固溶处理过程中, $(\text{TiZr})_5\text{Si}_3$ 增强相发生了固溶, 几乎全部转变成了Zr、Si固溶原子, 这对提高固溶强化以及促进时效析出细小弥散强化相具有重要作用^[8,39].

根据不同温度固溶处理的组织分析结果可知, 只有温度达到1100°C时, 固溶处理才能充分进行, 因此,

图2 (网络版彩图) $(\text{TiBw}+(\text{TiZr})_5\text{Si}_3)/\text{TA15}$ 复合材料组织面扫描分析照片. (a) SEM组织照片; (b) Ti元素分布; (c) Si元素分布; (d) Zr元素分布

Figure 2 (Color online) Surface scanning micrographs of $(\text{TiBw}+(\text{TiZr})_5\text{Si}_3)/\text{TA15}$ composites. (a) SEM micrograph; (b) Ti element; (c) Si element; (d) Zr element.

图3 (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料透射电子显微组织照片. (a) (Ti,Zr)₅Si₃硅化物形貌; (b) (Ti,Zr)₅Si₃硅化物选区电子衍射图

Figure 3 TEM micrographs of (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites. (a) Morphology of the silicide (TiZr)₅Si₃/TA15; (b) Selected area electron diffraction pattern of silicide.

选择1100°C固溶处理试样进行时效规律的研究. 图5所示为1100°C/40 min/WQ固溶+600°C/5 h/AC时效处理

后的TEM组织照片, 通过TEM组织分析结果发现, 时效温度从500°C增加到700°C的过程中, 基体组织始终呈细小针状组织, 与固溶态相差不大, 这是由于时效温度相对较低, 基体组织未发生再结晶的原因. 从图5(b)与5(c)可以看出, 原本固溶的Si、Zr原子重新析出, 发生了明显变化, 随着时效温度升高, 数量逐渐增多、尺寸逐渐增大. 该析出相选区电子衍射斑点与图3(b)类似, 证明析出相为(TiZr)₅Si₃增强相. 时效析出的硅化物(Ti,Zr)₅Si₃分布在基体内部β相周围, 与烧结合态(1 μm)相比尺寸明显细化, 平均尺寸约20 nm, 分布也更加弥散^[8]. 一方面固溶处理过程中Si、Zr原子呈均匀分布, 另一方面固溶处理后基体组织呈细小的针状组织, 界面面积更多, 为硅化物的析出提供了更多的形核质点, 形核率更高, 最后时效温度相对烧结合态温度1300°C低得多、且空冷方式较炉冷速度也快得多, 原子扩散距

图4 (网络版彩图)不同温度固溶处理后(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料SEM组织照片与元素面扫描分析照片. (a)~(c) 钛基复合材料低倍SEM照片; (d)~(f) 基体组织高倍SEM照片; (g)~(i) 面扫描Si元素分布照; (a), (d), (g) 900°C/40 min/WQ; (b), (e), (h) 1000°C/40 min/WQ; (c), (f), (i) 1100°C/40 min/WQ

Figure 4 (Color online) SEM and surface scanning micrographs of (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites after different solid solution treatments. (a)~(c) SEM micrographs of the composites at low magnification; (d)~(f) SEM micrographs of the composite matrix at high magnification; (g)~(i) surface scanning micrographs of Si element; (a), (d), (g) 900°C/40 min/WQ; (b), (e), (h) 1000°C/40 min/WQ; (c), (f), (i) 1100°C/40 min/WQ.

图5 (TiBw+(Ti,Zr)₅Si₃)/TA15复合材料经1100°C/40min/WQ+600°C/5h/AC处理后的TEM组织照片。(a) 基体组织照片; (b), (c) 局部硅化物析出相组织照片

Figure 5 TEM micrographs of (TiBw+(Ti,Zr)₅Si₃)/TA15 composites after 1100°C/40min/WQ+600°C/5h/AC heat treatment. (a) Micrograph of the composite matrix; (b) and (c) micrographs of the precipitated silicide.

离有限, 所以时效过程中形成的(Ti,Zr)₅Si₃增强相尺寸更加细小、分布更加弥散, 这个特征对钛基复合材料强度的提升将具有重要的影响^[38,39]。

为了更好地对比制备态与后续热处理态(TiBw+(Ti,Zr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料相对于基体TA15钛合金的性能优势, 对其分别进行室温与高温拉伸性能测试。如图6所示为烧结态钛基复合材料与基体TA15钛合金的室温和高温拉伸应力-应变曲线, 观察可以发现, 采用粉末冶金方法制备的烧结态(TiBw+(Ti,Zr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料, 室温抗拉强度达到1107 MPa, 延伸率达到5.7%, 相比于相同工艺与相同原料制得的TA15钛合金的抗拉强度864 MPa和延伸率4.8%, 分别提高了30%和20%。一方面, 对于没有经过任何后续变形致密化与热处理改性, 烧结态钛合金与钛基复合材料这样的性能是较为优异的, 也间接说明了网状结构设计 with 烧结工艺参数设计是合理的。另一方, 虽然相较于TA15钛合金4.8%的延伸率, 钛基复合材料5.7%的延伸率提升比例不大, 但是考虑到传统增强相均匀分布金属基复合材料总是在强度提高的同时, 带来塑性大幅降低^[2], 因此, 网状结构钛基复合材料强度和塑性同步提高实现了很大突破。结合前期大量工作基础分析可知, 强度的提高主要归因于以下几个方面^[1,22,38,39]。(1) 原位反应自生TiBw与(Ti,Zr)₅Si₃增强相的引入发挥第二相强化效果;(2) TiBw与(Ti,Zr)₅Si₃增强相分别分布在网状界面(“晶界”)与相界

图6 (网络版彩图)烧结态TA15钛合金与(TiBw+(Ti,Zr)₅Si₃)/TA15复合材料室温和高温拉伸性能对比

Figure 6 (Color online) Tensile stress-strain curves of the as-sintered TA15 alloys and (TiBw+(Ti,Zr)₅Si₃)/TA15 composites at room and high temperatures.

附近, 可以有效提高“晶界”与相界强化效果;(3) TiBw与(Ti,Zr)₅Si₃增强相在网状界面与相界处有效降低晶粒尺寸与相尺寸, 从而发挥组织细化强化。而塑性的提高主要归因于以下几个方面^[20,21]。(1) 增强相网状分布保留了增强相贫化区的存在, 可以有效提供位错开动与运动空间、承载应变、阻碍裂纹扩展;(2) 均匀等轴的网状结构与近等轴α相组织有效提高了整体协调变形能力;(3) TiBw与(Ti,Zr)₅Si₃增强相在网状界面与相界处分布都是不连续分布, 有利于微裂纹钝化;(4) 相比与烧结态粗大的魏氏组织, 组织细化对塑性改善也

有一定作用。相比传统增强相均匀分布钛基复合材料的室温脆性, 增强相贫化区与网状结构设计对塑性的改善发挥了更重要的作用^[2]。

为了进一步探究(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料高温强化机理, 对烧结态TA15钛合金与钛基复合材料在600°C、650°C、700°C进行高温拉伸性能测试, 如图6高温拉伸应力-应变曲线所示, 随温度升高, (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料强度逐渐下降, 这是由于随温度升高, 原子间作用力减弱带来的必然现象^[34]。一方面, 因TA15钛合金属于典型的中温钛合金, 其最高服役温度一般控制在450~500°C, 当温度升高到600°C时其强度自然会大幅降低; 另一方面, 未经任何强化处理的烧结态, 相当于高温退火软态TA15钛合金, 因此, 600°C时TA15钛合金仅仅表现出440 MPa的抗拉强度。然而, 对比600°C下烧结态TA15钛合金与钛基复合材料性能发现, (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料强度与塑性都得到大幅提升, 这与室温下的拉伸性能变化规律相同, 其中钛基复合材料600°C抗拉强度达到662 MPa, 较基体TA15钛合金抗拉强度440 MPa提高了50%; 钛基复合材料断裂应变15.8%, 较钛合金断裂应变10%提高了58%。进一步对比发现, (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料在700°C下的抗拉强度达到449 MPa, 甚至稍高于基体TA15钛合金在600°C下的抗拉强度440 MPa, 如果仅考虑强度指标作为判据, 相当于在600°C以上, (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料耐热能力较TA15钛合金提高了100°C, 这个强化效果是非常显著的。高温强度与耐热能力的大幅提升一方面是由于原位反应自生TiBw与(TiZr)₅Si₃增强相的引入发挥陶瓷增强相强化效果, 更重要的是TiBw与(TiZr)₅Si₃增强相分别分布在“晶界”与相界附近, 可以有效抑制高温下“晶界”与相界弱化作用, 因此高温强度与耐热能力大幅提高^[22,34,39]。对于塑性的提高, 主要是由于烧结态TA15钛合金组织呈粗大的片状魏氏组织, 在拉伸塑性变形过程中, 优先承载方向上的粗大组织容易发生应力集中, 相比于细小的等轴组织, 粗大的片状魏氏组织协调变形能力较差, 应力传递到相邻取向差较大的组织难度较大, 进而易于出现颈缩变形而提早断裂; 而(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料因网状结构与近等轴状基体组织大幅提高其整体协调变形能力而有效提高均匀塑性变形能力, 从而实现塑性的大幅提高^[40]。

固溶与时效热处理可以有效提高钛基体的强度, 但使得塑性明显下降, 对于(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料, 当固溶温度从900°C增加到1100°C, 钛基复合材料的抗拉强度最高提高至1172 MPa, 但拉伸过程中几乎没有塑性变形, 主要原因是TA15钛合金基体组织由初生 α 相转变为转变 β 组织/淬火马氏体 α' 塑性大幅降低。1100°C/40 min/WQ固溶处理后的钛基复合材料试样, 进一步500~700°C时效处理可提高其强度。时效温度为500°C时, 室温抗拉强度达到1292 MPa, 较烧结态钛基复合材料(1107 MPa)提高16.6%, 时效温度为700°C时, 室温抗拉强度达到1263 MPa, 较烧结态钛基复合材料提高14.0%。另外, 且随时效温度的升高, 其塑性水平也逐渐得到改善。结合组织与理论分析, 时效处理后强度提高与塑性的改善主要是由于淬火马氏体 α' 分解与细小第二相析出弥散强化。

为了进一步阐明固溶与时效处理对网状结构(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料高温性能的影响规律, 对不同温度固溶态与不同温度时效态钛基复合材料进行了高温拉伸性能测试, 结果如图7所示。与图6烧结态钛基复合材料高温拉伸性能数据对比发现, 900°C固溶处理后, 高温抗拉强度变化不大, 如600°C抗拉强度只是从662 MPa提高到675 MPa, 而断裂应变从15.8%提高到了22%。随着固溶温度的提高, 抗拉强度与延伸率得到快速提高, 1100°C固溶后的钛基复合材料600°C抗拉强度提高到907 MPa, 相比于烧结态钛基复合材料强度提高了37%, 而断裂应变仍然保持在15.7%。随着测试温度升高, 抗拉强度迅速降低, 较烧结态钛基复合材料强度提高幅度降低, 比如700°C时, 固溶态钛基复合材料抗拉强度为505 MPa, 较烧结态钛基复合材料的449 MPa, 仅相当于提高了12%。但是断裂应变大幅提升, 最高达到31%。相比于600°C抗拉强度, 700°C强度大幅下降, 比如1100°C固溶态钛基复合材料强度降低了402 MPa, 这主要是由于钛合金基体快速软化, 而非连续增强相TiBw与(TiZr)₅Si₃在较软的基体中强化效果减弱。相比于Ti60等高温钛合金基复合材料^[1,19], 因TA15基体快速软化造成了700°C强度明显下降, 因此, 为了在700°C以上获得较高强度, 还需要使用更耐高温的钛合金作为基体制备钛基复合材料。结合图1、4、5组织分析结果可知, 热处理没有改变TiBw增强相及其组成的网状结构, 但是改变了基体钛合金组织与(TiZr)₅Si₃尺寸、分布与含量^[36~39]。

图7 (网络版彩图) (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料经不同温度固溶(a)与1100°C固溶后不同温度时效(b)后高温拉伸应力-应变曲线

Figure 7 (Color online) Tensile stress-strain curves of the (TiBw+ (TiZr)₅Si₃)/TA15 composites after (a) solid solution and (b) aging treatment at different temperatures.

900°C时基体中初生 α 相含量减少、尺寸减小, 部分转变成了细小的转变 β 组织, 而(TiZr)₅Si₃增强相发生了聚集长大, 最终综合结果导致900°C固溶对强度提高不大, 而塑性得到明显提高. 随着固溶温度提高, 初生 α 相大幅减少最终全部转变为细小的转变 β 组织, 并且(TiZr)₅Si₃增强相全部发生固溶, 带来其抗拉强度迅速增加, 但是这种增加是由于固溶强化与细晶强化带来的, 这两种强化随着温度的升高, 强化效果迅速降低, 因此700°C强化效果明显降低. 但是由于组织细化对塑性提高有利, 断裂应变大幅提高^[39].

图7(b)所示为1100°C/40 min/WQ固溶处理后经不同温度时效处理试样的高温拉伸应力-应变曲线, 与图7(a)相比可以看出, 相比于固溶态钛基复合材料, 经过时效处理后, 600°C与650°C强度与塑性都得到进一步大幅提高, 整体上表现为随着时效温度的升高, 强度先升高后降低, 时效温度为600°C时强度最高, 对应600°C高温抗拉强度达到1010 MPa, 对于密度仅为4.5 g/cm³钛基材料而言, 这是一个非常高的拉伸强度, 较烧结态钛基复合材料强度662 MPa提高了52%, 较烧结态TA15钛合金强度440 MPa提高了130%. 另外, 塑性也都得到大幅提升, 700°C拉伸断裂应变都超过了35%, 最高达到38.5%. 结合图5组织分析结果可知, 这是由于时效过程中, (TiZr)₅Si₃增强相以细小颗粒析出, 发挥出了显著的时效析出弥散强化效果. 而随着时效温度的提高, 一方面时效析出(TiZr)₅Si₃增强相数量增加, 同时尺寸也变大, 因此共同作用的结果是

600°C时效时达到最佳效果, 强度最高^[8,39]. 然而, 随着测试温度升高到700°C时强度反而有所下降, 但是塑性却大幅提高, 这是由于在时效过程中, 随着时效处理(TiZr)₅Si₃析出完全, 固溶强化消失, 而相对于烧结态钛基复合材料, 由于基体组织细化与第二相尺寸减小带来的界面面积增多, 使得界面弱化效果发挥了作用, 因此, 700°C强度较固溶态与烧结态强度略低, 但是因为组织细化带来界面增多与协调变形能力提高导致塑性大幅提高^[8,39]. 网状结构钛基复合材料组织结构设计 with 热处理改性研究, 对其他金属基复合材料与钛合金通过组织调控实现性能提高提供理论参考^[41,42].

图8所示为不同状态网状结构(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15钛基复合材料在不同温度下拉伸断口SEM照片. 从图中可以看出, 断裂都是在网状界面处断裂, 都出现了TiBw的断裂与基体的撕裂. 这是由于网状界面处TiBw局部含量较高, 应力集中严重, 同时也说明了网状结构的强化效果明显^[2,21]. 而不同热处理状态下, 断口形貌变化不大, 这也进一步说明了热处理主要是改变内部基体与(TiZr)₅Si₃增强相的状态, 而对网状结构影响较小. 仔细分析发现热处理后韧窝变得更小, 这与基体组织细化是对应的. 另外, 结合图1与图4可以看出, 虽然网状界面处TiBw含量较高, 但并不是完全连续的, 在界面处基体仍然成连通状态, 因此, 在断裂的过程中出现了较多的撕裂楞与韧窝, 这也是网状结构钛基复合材料表现出优异塑性的原因^[2,21]. 而随着

图 8 不同状态(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料在不同温度下高温拉伸断口SEM照片. (a) 烧结态600°C断口; (b) 1100°C固溶态600°C断口; (c) 1100°C固溶700°C时效态600°C断口; (d) 1100°C固溶700°C时效态700°C断口

Figure 8 SEM fractographs of (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites at different status. (a) The fractograph of the as-sintered composites at 600°C; (b) the solid solutioned composites (1100°C/WQ) at 600°C; (c) the solid solutioned and aged composites (1100°C/WQ+700°C/AC) at 600°C; (d) the solid solutioned and aged composites (1100°C/WQ+700°C/AC) at 700°C.

测试温度升高到700°C, TiBw断裂减少, 而TiBw拔出的痕迹增多, 这是由于温度升高, 界面结合强度减弱导致, 这也是强度大幅降低而塑性大幅提高的原因, 这与高温拉伸性能数据相吻合^[22].

4 结论与讨论

(1) 采用低能球磨与热压烧结技术, 成功制备出了网状结构(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料, 其中TiBw分布在TA15钛合金颗粒周围形成网状结构, (TiZr)₅Si₃增强相分布在 α/β 相界面处附近, TiBw与(TiZr)₅Si₃增强相可以分别提高“晶界与相界强化”效果、解决“晶界与相界高温弱化”效果、抑制钛合金颗粒与 α 相的在热压烧结制备、热处理改性等过程中的组织长大.

(2) 固溶与时效热处理不改变TiBw的形貌及其网状分布特征, 随固溶温度的提高, 初生 α 相减少减小, 逐

渐转变为转变 β 组织; (TiZr)₅Si₃增强相发生先聚集长大然后逐渐溶解, 直至完全固溶. 随着时效温度的增加, (TiZr)₅Si₃增强相逐渐析出并不断长大.

(3) 烧结态网状结构(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料较TA15钛合金室温与高温抗拉强度和塑性都得到大幅提升, 强度的提升一方面是由于强化第二相的引入, 另一方面是由于网状分布的原因. 而塑性的改善主要是由于组织细化与整体协调变形能力的提升.

(4) 固溶与时效热处理后, 网状结构(TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15复合材料高温强度与塑性得到进一步提高, 其中600°C下抗拉强度最高达到1010 MPa, 700°C断裂应变最高达到38.5%, 强度的提高主要是由于转变 β 组织形成以及固溶强化或者时效析出第二相弥散强化. 高温塑性的提高主要归因于组织细化界面增多与协调变形能力提高.

参考文献

- Huang L J, Geng L. Discontinuously Reinforced Titanium Matrix Composites. Beijing: Springer, 2017

- 2 Huang L J, Geng L, Peng H X. Microstructurally Inhomogeneous Composites: Is a homogeneous reinforcement distribution optimal? *Prog Mater Sci*, 2015, 71: 93–168
- 3 Luo S, Song T, Liu B, et al. Recent advances in the design and fabrication of strong and ductile (tensile) titanium metal matrix composites. *Adv Eng Mater*, 2019, 21: 1801331
- 4 Konstantinov A S, Bazhin P M, Stolin A M, et al. Ti-B-based composite materials: Properties, basic fabrication methods, and fields of application (review). *Compos Part A-Appl Sci Manufacturing*, 2018, 108: 79–88
- 5 Tjong S C, Mai Y W. Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker-reinforced titanium matrix composites. *Compos Sci Tech*, 2008, 68: 583–601
- 6 Morsi K. Review: Titanium–titanium boride composites. *J Mater Sci*, 2019, 54: 6753–6771
- 7 Gorsse S, Miracle D B. Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements. *Acta Mater*, 2003, 51: 2427–2442
- 8 Jiao Y, Huang L, Geng L. Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites. *J Alloys Compd*, 2018, 767: 1196–1215
- 9 Cao Y, Liu Y, Li Y, et al. Hot deformation behavior of nano-sized TiB reinforced Ti-6Al-4V metal matrix composites. *Mech Mater*, 2020, 141: 103260
- 10 Xu S, Zhou C, Liu Y, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-15Mo-xTiC composites fabricated by in-situ reactive sintering and hot swaging. *J Alloys Compd*, 2018, 738: 188–196
- 11 Qiu P, Li H, Sun X, et al. Reinforcements stimulated dynamic recrystallization behavior and tensile properties of extruded (TiB + TiC + La₂O₃)/Ti6Al4V composites. *J Alloys Compd*, 2017, 699: 874–881
- 12 Zhang C, Li X, Zhang S, et al. Effects of direct rolling deformation on the microstructure and tensile properties of the 2.5 vol% (TiB w +TiCp)/Ti composites. *Mater Sci Eng-A*, 2017, 684: 645–651
- 13 Hu Y, Cong W, Wang X, et al. Laser deposition-additive manufacturing of TiB-Ti composites with novel three-dimensional quasi-continuous network microstructure: Effects on strengthening and toughening. *Compos Part B-Eng*, 2018, 133: 91–100
- 14 Huang L, Wang L, Qian M, et al. High tensile-strength and ductile titanium matrix composites strengthened by TiB nanowires. *Scripta Mater*, 2017, 141: 133–137
- 15 Dong L L, Xiao B, Liu Y, et al. Sintering effect on microstructural evolution and mechanical properties of spark plasma sintered Ti matrix composites reinforced by reduced graphene oxides. *Ceramics Int*, 2018, 44: 17835–17844
- 16 Mu X N, Cai H N, Zhang H M, et al. The role of interfacial reaction on the dynamic mechanical response in graphene nano-flake/Ti composites. *Carbon*, 2019, 152: 986–990
- 17 Zhang F, Liu T. Nanodiamonds reinforced titanium matrix nanocomposites with network architecture. *Compos Part B-Eng*, 2019, 165: 143–154
- 18 Shang C, Liu T, Zhang F, et al. Effect of network size on mechanical properties and wear resistance of titanium/nanodiamonds nanocomposites with network architecture. *Compos Commun*, 2020, 19: 74–81
- 19 Duan H, Han Y, Lu W, et al. Configuration design and fabrication of laminated titanium matrix composites. *Mater Des*, 2016, 99: 219–224
- 20 Huang L J, Wang S, Dong Y S, et al. Tailoring a novel network reinforcement architecture exploiting superior tensile properties of in situ TiBw/Ti composites. *Mater Sci Eng-A*, 2012, 545: 187–193
- 21 Huang L J, Geng L, Peng H X, et al. Room temperature tensile fracture characteristics of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with a quasi-continuous network architecture. *Scripta Mater*, 2011, 64: 844–847
- 22 Huang L J, Geng L, Peng H X, et al. High temperature tensile properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with a novel network reinforcement architecture. *Mater Sci Eng-A*, 2012, 534: 688–692
- 23 Huang L J, Wang S, Geng L, et al. Low volume fraction in situ (Ti₅Si₃+Ti₂C)/Ti hybrid composites with network microstructure fabricated by reaction hot pressing of Ti–SiC system. *Compos Sci Tech*, 2013, 82: 23–28
- 24 Liu C, Huang L J, Geng L, et al. In situ synthesis of (TiC+Ti₃SiC₂+Ti₅Si₃)/Ti6Al4V composites with tailored two-scale architecture. *Adv Eng Mater*, 2015, 17: 933–941
- 25 Dong F, He G Q, Zhang G T. Research development of the effect of Si element on titanium alloy (in Chinese). *Heat Treatment Metals*, 2007, 32: 5–10 [董飞, 何国强, 张贵田. 合金元素Si在钛合金中作用的研究进展. *金属热处理*, 2007, 32: 5–10]
- 26 Ding D, Zhang D C, Luo Z C, et al. Effects of Si addition on mechanical properties and superelasticity of Ti–7.5Nb–4Mo–2Sn shape memory alloy. *Mater Des*, 2014, 61: 146–149

- 27 Hsu H C, Wu S C, Hsu S K, et al. Structure and mechanical properties of as-cast Ti-Si alloys. *Intermetallics*, 2014, 47: 11–16
- 28 Ni D R, Geng L, Zhang J, et al. Fabrication and tensile properties of in situ TiBw and TiCp hybrid-reinforced titanium matrix composites based on Ti-B4C-C. *Mater Sci Eng-A*, 2008, 478: 291–296
- 29 Wang B, Zhang H B, Huang L J, et al. Evolution of microstructure and high temperature tensile properties of as-extruded TiBw reinforced near- α titanium matrix composite subjected to heat treatments. *Sci China Technol Sci*, 2018, 61: 1340–1345
- 30 Wang B, Huang L J, Hu H T, et al. Superior tensile strength and microstructure evolution of TiB whisker reinforced Ti60 composites with network architecture after β extrusion. *Mater Charact*, 2015, 103: 140–149
- 31 Huang L J, Yang F Y, Hu H T, et al. TiB whiskers reinforced high temperature titanium Ti60 alloy composites with novel network microstructure. *Mater Des*, 2013, 51: 421–426
- 32 Huang L J, Geng L, Li A B, et al. In situ TiBw/Ti-6Al-4V composites with novel reinforcement architecture fabricated by reaction hot pressing. *Scripta Mater*, 2009, 60: 996–999
- 33 Huang L J, Geng L, Xu H Y, et al. In situ TiC particles reinforced Ti6Al4V matrix composite with a network reinforcement architecture. *Mater Sci Eng-A*, 2011, 528: 2859–2862
- 34 Jiao Y, Huang L J, Wei S L, et al. Constructing two-scale network microstructure with nano-Ti₅Si₃ for superhigh creep resistance. *J Mater Sci Tech*, 2019, 35: 1532–1542
- 35 Jiao Y, Huang L J, Duan T B, et al. Controllable two-scale network architecture and enhanced mechanical properties of (Ti₅Si₃+TiBw)/Ti6Al4V composites. *Sci Rep*, 2016, 6: 32991
- 36 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. *Mater Des (1980-2015)*, 2012, 36: 694–698
- 37 Huang L J, Geng L. Progress on titanium matrix composites with network microstructure (in Chinese). *Materials China*, 2016, 35: 674–685 [黄陆军, 耿林. 网状结构钛基复合材料研究进展. *中国材料进展*, 2016, 35: 674–685]
- 38 Rong X D, Huang L J, Wang B, et al. Effects of heat treatment on microstructure and properties of TiBw/Ti60 composites with network microstructure (in Chinese). *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32: 1729–1736 [戎旭东, 黄陆军, 王博, 等. 热处理对网状结构TiBw/Ti60复合材料组织与性能影响. *复合材料学报*, 2015, 32: 1729–1736]
- 39 Jiao Y, Huang L J, Geng L, et al. Nano-scaled Ti₅Si₃ evolution and strength enhancement of titanium matrix composites with two-scale architecture via heat treatment. *Mater Sci Eng-A*, 2017, 701: 359–369
- 40 Huang L J, Lu C J, Yuan B, et al. Comparative study on superplastic tensile behaviors of the as-extruded Ti6Al4V alloys and TiBw/Ti6Al4V composites with tailored architecture. *Mater Des*, 2016, 93: 81–90
- 41 Huang X C, Feng Y, Qian G, et al. Arc corrosion behavior of Cu-Ti₃AlC₂ composites in air atmosphere. *Sci China Tech Sci*, 2018, 61: 551–557
- 42 Li L, Li M Q. Grain size model for continuous dynamic recrystallization of titanium alloy in hot deformation. *Sci China Tech Sci*, 2018, 61: 1688–1695

Powder metallurgy fabrication and heat treatment modification of (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites

HUANG LuJun, SUN FengBo, AN Qi, HAN YaKun, LIU Yue, CUI XiPing & GENG Lin

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

Network structured (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites were successfully fabricated using powder metallurgy. This addresses the need in the aerospace and national defense fields for structural materials that are light-weight, heat-resistant, high-strength, and tough. The results showed that *in-situ* synthesized TiB whisker (TiBw) reinforcement was distributed around TA15 titanium alloy particles, forming a microstructure network. The titanium-zirconium-silicide (TiZr)₅Si₃ reinforcement was mainly distributed near the α/β phase interface. By improving the grain and phase boundary strengthening effects, solving the high-temperature weakening effects of the grain and phase boundary, and effectively inhibiting the growth of titanium alloy grains and α phase particles, the strength and ductility of the (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites were significantly improved when compared the as-sintered TA15 titanium alloy (at room temperature and high temperatures). The tensile strength at 600°C was increased by 50% and the fracture strain by 58% when compared to TA15 titanium alloy. Furthermore, the high-temperature strength and ductility of the composites can be substantially improved by solid solution and aging heat treatments. This can modify the morphologies of TA15 matrix and (TiZr)₅Si₃ reinforcement. After a solid solution and aging heat treatment of 1100°C/40 min/WQ+600°C/5 h/AC, a tensile strength of 1010 MPa at 600°C, and a fracture strain of 38.5% at 700°C were achieved for the network structured (TiBw+(TiZr)₅Si₃)/TA15 composites. The strength enhancement after heat treatment is mainly attributed to the formation of the transformation β microstructure, solution strengthening, and dispersion strengthening caused by aging precipitation in the second phase. The improvement of high-temperature ductility is mainly due to the microstructure refinement and the coordinated deformation improvement.

titanium matrix composites, powder metallurgy, heat treatment, network microstructure, mechanical property

doi: [10.1360/SST-2020-0065](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0065)