



原位自生 Ti-TiB_w 复合材料中 TiB_w 粗化机理研究

魏楠楠¹, 李树丰^{1,2}, 张敏¹, 潘登¹, 刘磊¹, 张鑫^{1,2}, 李波^{1,2}, 周圣银^{1,2}

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048;

2. 先进粉末冶金技术和新材料西安市重点实验室, 西安 710048)

摘要: 以纯Ti粉和TiB₂粉为原料, 采用放电等离子烧结技术制备原位自生Ti-TiB_w复合材料, 系统研究了热处理条件对Ti-TiB_w复合材料组织演变及力学性能的影响。结果表明: Ti和TiB₂在1000℃烧结后原位反应生成了Ti-TiB_w复合材料, TiB_w主要以团簇状分布于基体的一次颗粒边界(PPBs)处, 少量以针状分布于晶界及晶内。热处理结果表明, 温度是TiB_w发生粗化的主导因素, 且TiB_w粗化发生在升温阶段, 粗化温度为1200℃。其粗化行为遵循Ostwald熟化机制: 为使体系自由能降低, 溶质B原子从小尺寸TiB_w周围向大尺寸TiB_w周围进行扩散并沉积, 使得TiB_w数量减少, 对基体的割裂程度减弱, 因此材料延性提高。

关键词: Ti-TiB_w复合材料; 热处理; 显微组织; Ostwald熟化机制; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2022)-10-3048-12

中图分类号: TG116.5

文献标志码: A

引文格式: 魏楠楠, 李树丰, 张敏, 等. 原位自生Ti-TiB_w复合材料中TiB_w粗化机理研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3048–3059. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42254

WEI Nan-nan, LI Shu-feng, ZHANG Min, et al. Study on coarsening mechanism of TiB_w in in-situ Ti-TiB_w composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 3048 – 3059. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42254

钛基复合材料(TMCs)是在钛及其合金基体上添加一种或多种硬质陶瓷增强相使其具有高的比强度、优异的耐磨性和稳定的高温强度等优点, 因而广泛应用于航空航天、汽车制造等领域^[1-4]。相较于传统外加法, 原位合成制备的非连续增强钛基复合材料因具有工艺简单、基体与增强体界面结合牢固、成本低廉等优点受到广泛关注^[5-6]。其中硼化钛晶须(TiB_w)具有高模量、低密度、热膨胀系数与钛基体相近等优点, 可以有效减少加工过程中产生的残余应力。除此之外, TiB_w的承载作用及对基体组织的细化都能显著提高复合材料的强度, 因此Ti-TiB_w复合材料具有广阔的应用前景而得到了研

究者的青睐^[7-8]。

钛基复合材料在一定的温度区间(600~750℃)替代镍基高温合金以达到减重目的是其发展的重要方向^[2], 针对Ti-TiB_w复合材料在高温条件下的组织演变及性能变化的研究得到越来越多的关注^[9-12]。其中热处理不仅可以调控复合材料中基体与增强体的显微形貌, 还能改善材料的力学性能^[13]。GORSSE等^[11]利用粉末冶金工艺制备TC4-TiB_w复合材料, 热处理后发现随退火温度的升高与保温时间的延长TiB₂完全转变为TiB, 增强相明显粗化形成更大的TiB_w。该研究仅发现了热处理条件下TiB_w随温度的变化, 未进一步阐明其粗化机理。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFB3701203); 国家自然科学基金资助项目(51871180)

收稿日期: 2021-08-29; **修订日期:** 2021-10-26

通信作者: 李树丰, 教授, 博士; 电话: 15529661629; E-mail: shufengli@xaut.edu.cn

LI 等^[14]对选区激光融化技术制备 TC4-2%TiBw(体积分数)复合材料和 TC4 进行热处理, 研究其组织变化及力学性能。经过热处理后 TC4 的针状马氏体组织分解为细小($\alpha+\beta$)片层组织, 当热处理温度高于 850 °C 时, TiBw 的数量明显减少。本课题组前期的研究发现, 当温度升高至 1200 °C 时, TiBw 急剧粗化, 对基体的钉扎作用减弱导致材料性能急剧降低^[3, 12]。据报道, 长径比为 58 的 TiBw 的强化效果是长径比较低的 TiBw 的强化效果 3 倍^[15]。TiBw 的生长机制对于调控钛基复合材料微观组织与综合性能起到决定性作用。LU 等^[16]采用非消耗电弧熔炼技术利用 Ti、B₂O₃ 和稀土金属元素原位制备钛基复合材料。研究表明 TiB 具有 B27 结构, 在凝固过程中呈典型针状, 采用密度泛函理论(DFT)计算 B27 结构各平面的比表面能, 为 TiBw 的生长提供了理论参考。

目前, 针对非连续增强钛基复合材料的热处理研究以基体为主。研究表明, 在较高温度下 TiBw 会发生粗化和长大, 但具体粗化过程和机制以及其对基体组织和性能的影响规律尚不明确^[3, 10-11, 13]。本研究以 Ti-2.95%TiB₂(质量分数)为原料通过原位反应制备 Ti-TiBw 复合材料, 通过淬火和退火处理系统研究高温条件下 TiBw 的分解、长大和粗化机制以及基体组织变化规律, 进而研究 TiBw 的尺度参数变化对复合材料力学性能的影响, 为 Ti-TiBw 复合材料的高温应用提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

用于制备 Ti-TiBw 复合材料的原料为商业氢化脱氢(HDH)纯钛粉, 平均粒径约为 45 μm , 纯度大于 99.8%(陕西凤翔钛粉钛材有限公司), 二硼化钛(TiB₂)粉的粒径为 2~5 μm , 纯度大于 99.9%(河北戈贵焊接材料有限公司)。按照质量分数称质量后进行低能球磨, 球磨工艺为: 转速为 250 r/min, 球料比为 5:1, 球磨时间为 5 h, 球磨助剂为异丙醇。将上述均匀混合后的粉末装入内径为 30 mm 的圆柱形石墨模具进行放电等离子烧结(SPS), 为防止模具与试样在高温下反应, 在两者之间垫一层石墨纸。烧结温度设定为 1000 °C, 在相转变温度附近 880 °C 保温 5 min, 使 Ti 与 TiB₂ 充分反应, 压力始

终保持在 30 MPa。达到目标温度保温 30 min 后将试样随炉冷却至室温。对 Ti-TiBw 复合材料进行两种不同方式的热处理工艺: 1) 淬火, 即利用真空管式炉(FL1700, 南京博蕴通)将烧结试样分别加热到 1100 °C、1200 °C、1300 °C、1400 °C, 并对每组试样分别保温 5 min、60 min 后进行水冷处理; 2) 退火, 即烧结试样分别在 1100~1400 °C 保温 60 min 后随炉冷却。

1.2 实验装置与分析仪器

采用光学显微镜(B-500METGX71, OPTIKA)和场发射扫描电子显微镜(JSM-6700, JEOL)观察烧结试样微观组织与形貌, 利用透射电子显微镜(JEM-2100, JEOL)对烧结试样超微区的微观组织结构进行观察。在烧结试样上加工 $d\ 7\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ 小圆柱采用高温共聚焦显微镜(VL2000DX-SVF17SP, Lasertec)对烧结态 Ti-TiBw 复合材料进行高温原位显微组织观察, 对材料中显微组织的变化进行实时记录, 可以实现对特定的基体晶粒和 TiBw 在整个升温 and 保温过程的组织形貌演化进行实时观察。原位实验主要观察的温度范围为 1000~1500 °C, 该温度段的升温速率为 10 °C/min, 保温 5 min。室温拉伸性能通过电子万能拉伸试验机(HT-2402, 弘达仪器)进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TMCs 中 TiBw 组织及形貌

1000 °C 烧结的 Ti-TiBw 复合材料的金相组织如图 1(a)所示, 可以清晰地观察到 Ti 基体为灰色区域, 呈等轴状; 基体上分布着极少量的细针状 TiBw。此外, 基体的颗粒边界分布大量不规则颗粒, 放大后的形貌如图 1(b)所示。结合热力学计算^[17], 当 $T=1273\ \text{K}$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus=-16129.12\ \text{J/mol}$, 表明 $\text{Ti}+\text{TiB}_2=2\text{TiB}$ 反应可以自发进行。此时 TiB₂ 已经完全被消耗, 且 TiB₂ 在 Ti 中不稳定, 因此该组织为 TiB₂ 与 Ti 发生原位反应后生成的 TiB(TiBw)。所生成的 TiB(TiBw)呈聚集状, 与其周围细小 TiBw 团簇所形成的微观形貌如图 1(b)所示。TiB₂ 颗粒与 Ti 颗粒的接触面首先发生原位反应生成 TiBw, 且 TiBw 在 TiB₂ 颗粒处的形核密度大, 形成以 TiB₂ 颗粒为中心向四周发出放射状的 TiB 细小晶须, 在

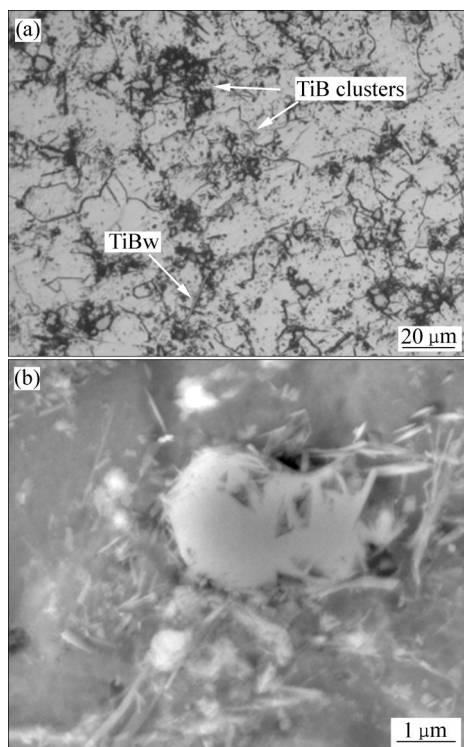


图1 烧结态 Ti-TiBw 复合材料的金相组织和 SEM 像
Fig. 1 Metallographical microstructure(a) and SEM image(b) of sintered Ti-TiBw composites

TiB₂ 颗粒原先位置形成 TiBw 团分布于一次颗粒边界处。研究表明^[18], TiBw 团簇是原料 TiB₂ 转变的残余物, 进一步升高退火温度时, 这种组织的数量减少直到消失, 从而使得 TiBw 在基体材料上分布均匀。

2.2 热处理前后物相分析

烧结试样和 1100~1400 °C 保温 60 min 后淬火处理试样的物相如图 2 所示。由图 2 可见, 只有 Ti 和 TiB 两种物相的衍射峰, 表明热处理过程中没有新的物相生成; 由于原位生成的 TiB 含量较少, 所以其衍射峰强度较低。

2.3 热处理后组织演变

2.3.1 淬火处理

为探究温度及时间对 TiBw 尺寸及形貌的影响, 对 Ti-TiBw 复合材料分别在 1100~1400 °C 保温 5 min、60 min 后进行淬火处理, 金相组织如图 3 所示。由图 3 可见, 由于淬火温度高于 Ti-TiBw 复合材料的相变温度, 故当试样从 β 相区急冷时, 基体发生非扩散性质的马氏体相变, β 相全部转变为马

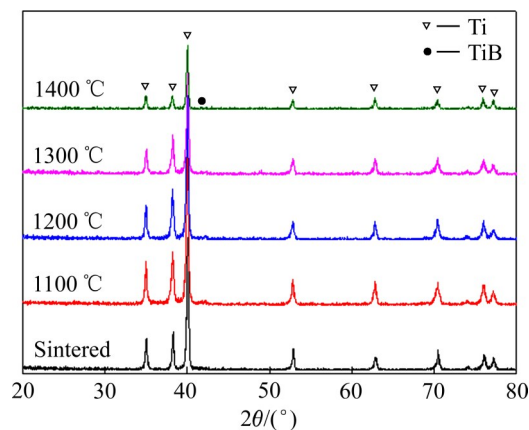


图2 烧结态和淬火后 Ti-TiBw 复合材料的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of sintered and quenched Ti-TiBw composites

氏体 α' 相^[19]。随热处理温度的升高, 马氏体 α' 相的片层厚度增加, 基体晶粒长大。研究表明, TiBw 的尺寸易受温度的影响^[10, 14]。图 3(a)和(a')所示为 Ti-TiBw 复合材料在 1100 °C 进行淬火处理后的金相组织。TiBw 主要以团簇状分布在基体一次颗粒边界处, 少量 TiBw 以细针状存在于基体中, 长度约 30 μm ; 随着保温时间的延长, TiBw 团簇的尺寸减少, 细小针状 TiBw 数量增加。Ti-TiBw 复合材料在 1200 °C 进行淬火处理后的金相组织如图 3(b)和(b')所示, TiBw 团簇数量和尺寸相较于 1100 °C 时明显减少, 单独棒状的 TiBw 随机分布于基体晶界处和晶粒内部; 与此同时, 基体中存在小颗粒物质, Ti-TiBw 复合材料中 TiBw 呈三维方向随机分布于基体中, 对于垂直生长的 TiBw, 观察到的是其横截面部分。Ti-TiBw 复合材料在 1300 °C 进行淬火处理后的金相组织如图 3(c)和(c')所示, TiBw 径向生长明显优于轴向生长, TiBw 粗化明显。在 1400 °C 保温 5 min 后淬火的试样中, TiBw 表面光滑; 然而随着保温时间延长至 60 min, 由于棒状 TiBw 内部存在缺陷, 导致出现溶断现象, 单个 TiBw 分裂成多个小片段, 且径向尺寸增加明显。因此, 温度是影响 TiBw 尺寸及形貌的主导因素。

为了准确描述 TiBw 的长大行为, 采用 Image J 分析软件对保温 60 min 后淬火试样的多张金相照片进行处理, 测量和统计其中随机分布的 TiBw 的直径和长度。不同温度选取测量的 TiBw 数量在 70 个以上, TiBw 长度、直径、长径比的平均值统计结果列于表 1。

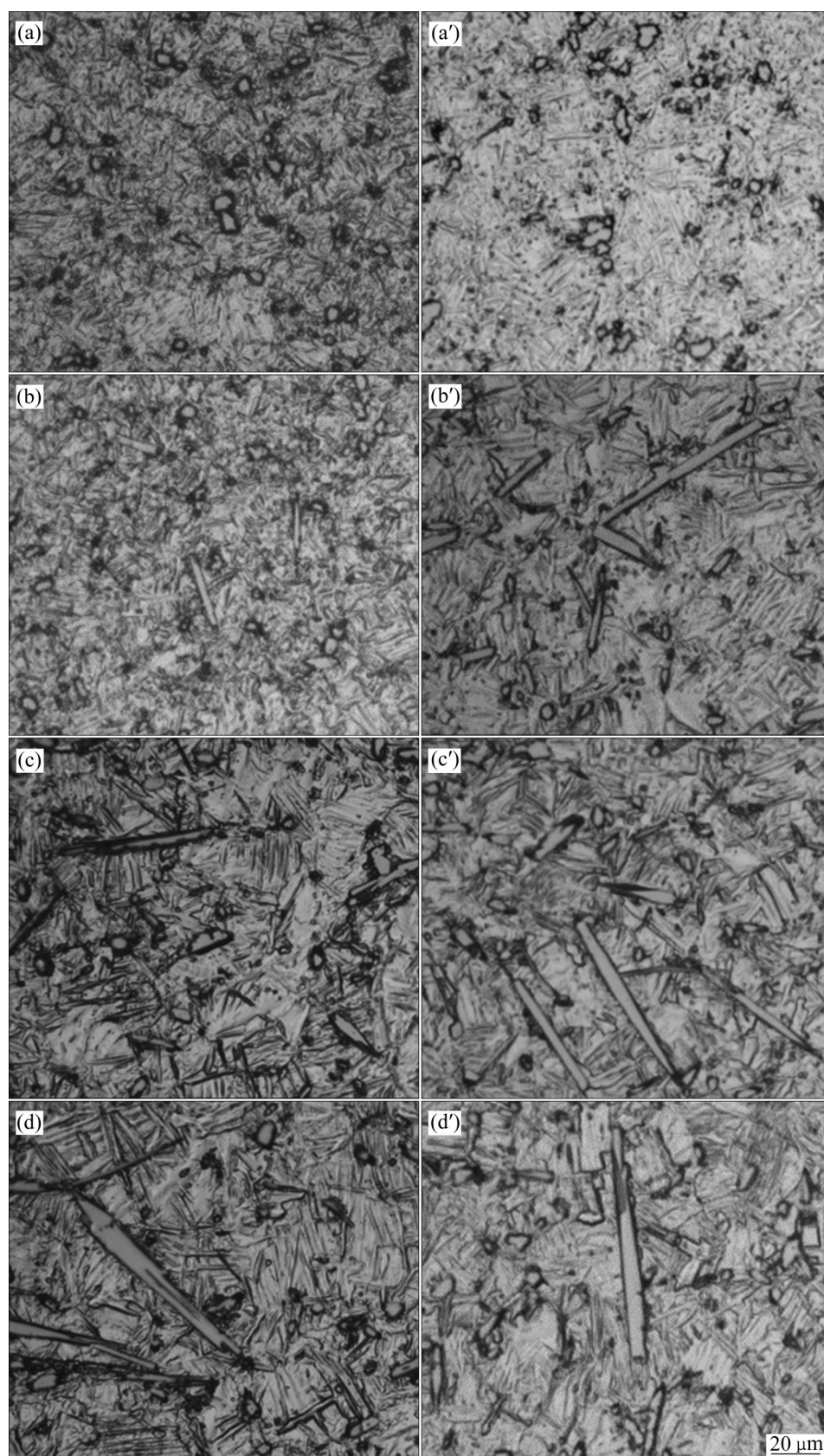


图3 保温 5 min、60 min 淬火后 Ti-TiBw 复合材料的显微组织

Fig. 3 Microstructures of Ti-TiBw composites after quenching treatment: (a) 1100 °C, 5 min; (a') 1100 °C, 60 min; (b) 1200 °C, 5 min; (b') 1200 °C, 60 min; (c) 1300 °C, 5 min; (c') 1300 °C, 60 min; (d) 1400 °C, 5 min; (d') 1400 °C, 60 min

表1 淬火后 Ti-TiBw 复合材料中 TiBw 的长度、直径、长径比

Table 1 Length, diameter and aspect ratio of Ti-TiBw composites after quenching

$\theta/^\circ\text{C}$	Length/ μm	Diameter/ μm	Aspect ratio
1100	34.7344	2.3058	14.5590
1200	40.8405	3.8356	10.4203
1300	41.4656	3.9512	10.5515
1400	45.5870	4.1702	11.5770

由表1可见,随淬火处理温度的升高,Ti-TiBw 复合材料中 TiBw 的长度和直径的平均值增加。淬火后 TiBw 的直径从 1100 $^\circ\text{C}$ 的 2.3058 μm 增加到 1400 $^\circ\text{C}$ 的 4.1702 μm , TiBw 的平均直径增大 80.86%; 与 TiBw 轴向尺寸相比,提高淬火温度后, TiBw 径向尺寸明显增大, TiBw 发生粗化。结合 Ti-TiBw 复合材料淬火处理后的金相组织(见图3)可知, TiBw 沿[010]方向具有最快的生长速度,表明 B 元素沿[010]_{TiB} 方向的扩散距离和速度要快于沿[100]_{TiB} 和[001]_{TiB} 方向。在保温过程中, B 元素的充分扩散使得 TiBw 长度增加较多而直径增加较少,

所以在 1100 $^\circ\text{C}$ 时 TiBw 的长径比较大^[20]。而当淬火处理的温度超过 1200 $^\circ\text{C}$ 时, B 元素沿[100]_{TiB} 和[001]_{TiB} 方向的生长速度发生飞跃式增加,沿[010]_{TiB} 方向的生长速度与沿[100]_{TiB} 和[001]_{TiB} 方向的生长速度比值基本保持稳定^[21],表现为 TiBw 径向尺寸变化明显,即认为 TiBw 的粗化温度为 1200 $^\circ\text{C}$ 。

2.3.2 退火处理

Ti-TiBw 复合材料在 1100~1400 $^\circ\text{C}$ 保温 60 min 退火处理后的金相组织如图4所示。由图4可见,基体 Ti 晶粒为等轴状或近等轴状,随退火温度的升高, TiBw 进一步粗化,对 Ti 基体的钉扎作用减弱使晶粒尺寸增大。结合图3所示不同温度下淬火处理的金相组织可知,退火试样中 TiBw 的形貌、尺寸与淬火试样相比变化不明显,这表明 TiBw 粗化主要发生在升温过程。

为研究 TiBw 尺寸变化对 Ti-TiBw 复合材料性能的影响,对烧结态和退火后 Ti-TiBw 复合材料进行性能测试,结果如图5所示。由图5可见,在烧结态 Ti-TiBw 复合材料中,分布在晶界处的细小

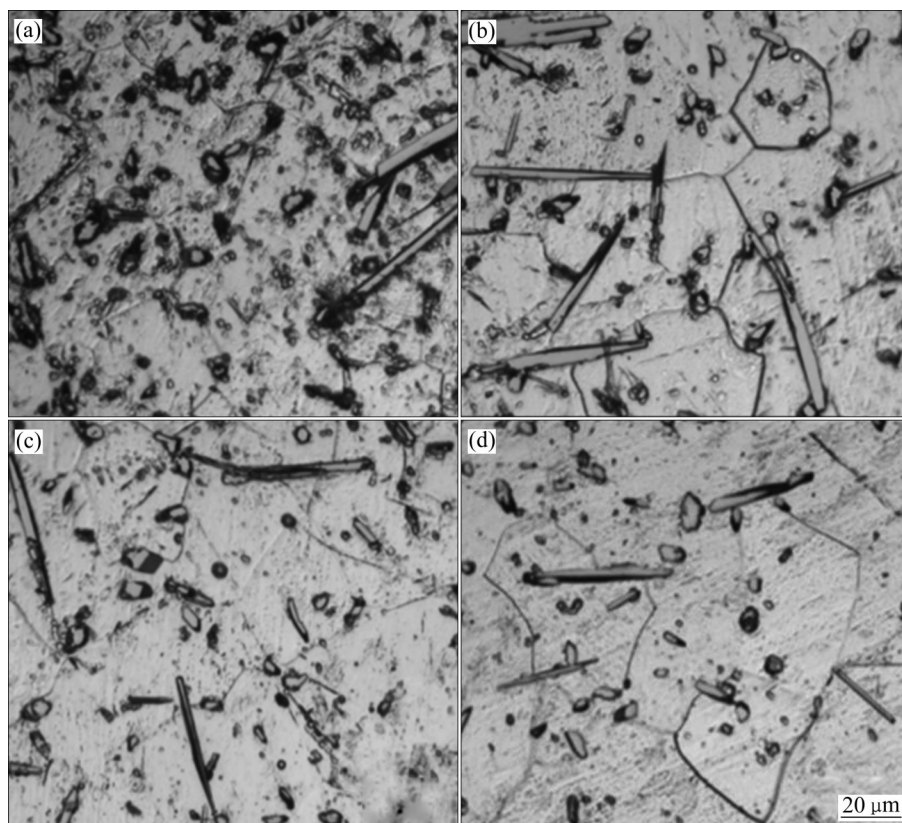


图4 退火态 Ti-TiBw 复合材料的显微组织

Fig. 4 Microstructures of Ti-TiBw composites at different annealing temperatures: (a) 1100 $^\circ\text{C}$; (b) 1200 $^\circ\text{C}$; (c) 1300 $^\circ\text{C}$; (d) 1400 $^\circ\text{C}$

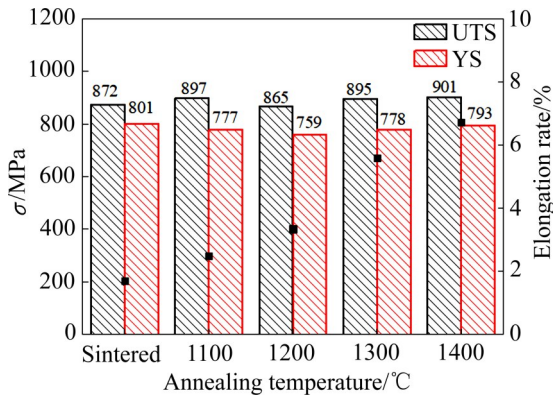


图5 烧结态和退火处理 Ti-TiBw 复合材料的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of sintered and annealed Ti-TiBw composites

TiBw 对基体晶粒有很强的钉扎作用, 从而有效抑制了基体晶粒发生长大, 起到细晶强化和晶界强化的作用, 同时部分细长的 TiBw 可起到传递载荷的作用^[21]。研究表明, 团簇区域为应力集中和裂纹形核中心, 会对材料的力学性能造成不利影响, 存在于晶界上的 TiBw 团簇会导致复合材料的塑性降低^[19]。高温热处理下 TiBw 粗化导致其对基体的钉扎作用减弱, 使基体晶粒长大; 1200 °C 退火处理后, Ti-TiBw 复合材料的屈服强度(YS)和抗拉强度(UTS)与烧结态的相比呈降低趋势。在 1400 °C 退火处理后, Ti-TiBw 复合材料的 YS 和 UTS 取得最大值, 分别为 793 MPa 和 901 MPa。随退火温度的升高, 试样的伸长率得到了有效的改善, 1400 °C 退火试样的伸长率为 6.71%, 较烧结态试样有了明显的提高。结合退火态 Ti-TiBw 复合材料的显微组织形貌可知, 随退火温度的升高, TiBw 团簇分解并完全消失, 基体中分布着大量单个 TiBw; 当退火温度在 1300 °C 以上时, TiBw 在基体中均匀化程度增加, 数量减少, 降低了对基体的割裂效果, 使得位错有更多的滑移空间, 有助于发挥基体的塑性, 使 Ti-TiBw 复合材料的塑性得以提高。

退火处理后 Ti-TiBw 复合材料的拉伸断口形貌如图 6 所示。由图 6 可见, 烧结态 Ti-TiBw 复合材料的断口平整, 表现为脆性断裂。结合显微组织可知, 基体晶界处分布着大量 TiBw 团簇, 而 TiBw 团簇存在的地方易产生应力集中和界面脱黏等问题, 因此当给复合材料施加外力时, 优先在 TiBw 团簇附近形成微裂纹, 进而导致复合材料低应力失

效^[19]。图 6(b)~(e)所示分别为 Ti-TiBw 复合材料在 1100~1400 °C 进行退火处理后的拉伸断口形貌。从图 6 中可以观察到, 退火态 Ti-TiBw 复合材料的断裂方式为解理断裂和韧性断裂的复合模式, 断口中存在大量粗大的沿轴向层错面断裂的 TiBw 及大量短而弯曲的撕裂棱, 表明裂纹优先在粗的轴向垂直于载荷方向的 TiBw 层错面上产生, 而轴向平行于载荷方向的 TiBw 起到了有效传递和承载载荷的作用。此外, 在 TiBw 周围的基体中有韧窝存在, 说明复合材料在受到外加载荷时, 裂纹首先在粗大的 TiBw 沿轴向层错面处萌生并发生扩展, 进一步增加外力后, 裂纹扩展到 Ti 基体中, 韧窝的存在表明塑性良好的 Ti 基体对裂纹的扩展具有钝化和阻碍作用^[22]。

2.4 TiBw 粗化机理分析

对烧结态 Ti-TiBw 复合材料进行高温原位显微组织观察, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 当温度从 1000 °C 升到 1100 °C 时, 基体 Ti 颗粒尺寸无明显变化。两种不同热处理方式下的金相组织(见图 3 和 4)也表明, 该温度下 TiBw 的尺度特征稳定, 因此处于基体晶界处的 TiBw 依然能够起到良好的钉扎作用, 从而抑制基体晶粒的长大^[21]。当温度升高至 1200 °C 时, 基体晶粒呈现近等轴状的形貌, 基体晶界开始发生迁移且趋于平直化。通过原位组织观察, 证明了基体晶粒的起始长大温度为 1200 °C。当温度超过 1200 °C 后, 基体 Ti 颗粒的晶界发生明显的迁移、合并现象, 基体晶粒继续长大。对增强相 TiBw 而言, 温度由 1000 °C 升高到 1100 °C 时, TiB 仍以团簇状存在于基体中, 该形貌与烧结态和 1100 °C 进行淬火处理后金相组织中 TiBw 的形貌一致。当继续升高温度至 1200 °C 时, 如图 6(c)所示, 小尺寸 TiBw 团簇逐渐消失, 同时基体中出现少量粗大的 TiBw, 说明 TiBw 开始发生粗化。当温度升高至 1300 °C 以上时, TiBw 团簇完全消失, 基体晶粒尺寸显著增大, 说明 TiBw 粗化削弱了其对于基体的钉扎作用。由图 6(e)和(f)可以观察到 TiBw 富集区域, 由于 TiBw 可以有效抑制晶界的迁移和合并, 基体晶粒尺寸明显比 TiBw 贫瘠区域的晶粒尺寸小。高温条件下晶界移动的推动力增大, 然而位于晶界处的 TiBw 对晶界移动有强烈的阻碍作用, 使得含

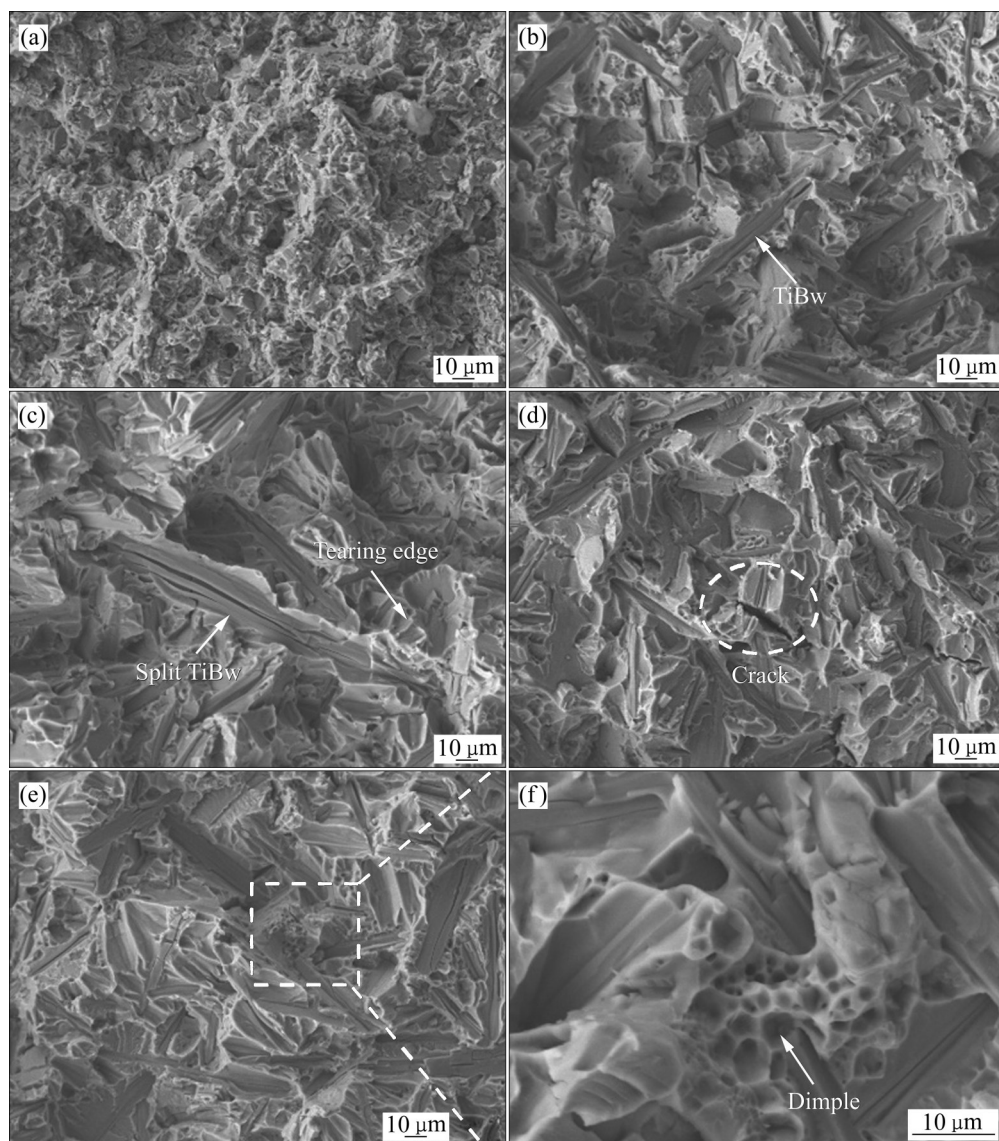


图6 不同温度退火 Ti-TiB 复合材料拉伸断口形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of Ti-TiB composites at different annealing temperatures: (a) As-sintered; (b) 1100 °C; (c) 1200 °C; (d) 1300 °C; (e) 1400 °C; (f) Magnified area shown in (e)

有 TiBw 的晶界附近移动速率减慢或停止, 远比晶界上其他区域的移动速率小, 导致晶界弯曲。

为研究 TiBw 与基体 Ti 的界面结合情况及 TiBw 的生长规律, 对其进行透射电镜分析。图 8 所示为烧结试样的 TEM 图像和 TiB 的高分辨图像。由图 8 (b) 可见, 界面两侧的 TiBw 和 Ti 的晶格条纹清晰, 无明显位错。根据测量, 晶格间距分别为 0.246 nm 和 0.237 nm。其中 TiBw 与 Ti 基体之间的晶格错配可以由 Bramfitt 平面错配晶格模型计算^[23]。

$$\delta = 2 \frac{d_{\text{whisker}} - d_{\text{matrix}}}{d_{\text{whisker}} + d_{\text{matrix}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: δ 为晶格错配度; d_{whisker} 为增强体 TiBw 的晶间距离; d_{matrix} 为基体 Ti 的晶间间距。

通过晶格错配度计算得到的 δ 为 3.7%, 小于 6%, 说明增强体 TiBw 与基体 Ti 之间的界面结合良好, 既能起到传递载荷作用, 又能强化基体材料。TiBw 内部存在大量平行条纹区域, 且贯穿整个晶须。计算发现这些堆垛层错在 TiBw 的 (100) 面形成, 平行于 TiBw 的生长方向 [010]。研究表明, 这种堆垛层错是在 TiBw 形核与长大的过程中形成, 与 TiBw 本身的 B27 晶体结构密切相关^[24]。采用原位法制备的 TiBw 通过 B 原子的扩散而形核长大,

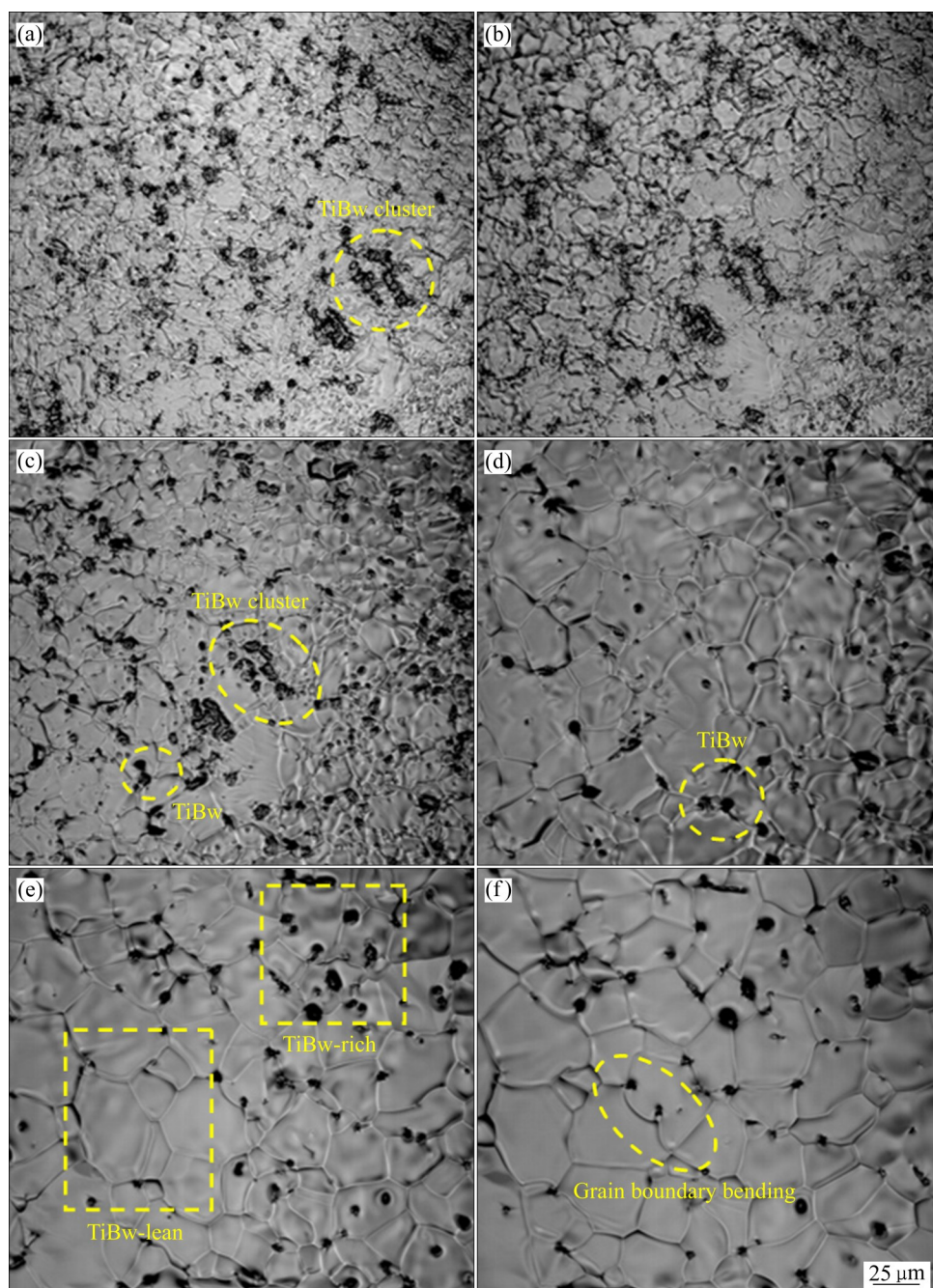


图7 烧结态 Ti-TiBw 复合材料显微组织的原位观察

Fig. 7 In-situ observations of microstructures of sintered Ti-TiBw composites: (a)1000 °C; (b) 1100 °C; (c) 1200 °C; (d) 1300 °C; (e) 1400 °C; (f) 1500 °C

因此具有 B27 结构的 TiBw 在长大过程中在(100)面上容易因为 B 原子的不足, 造成原子错排, 由此形成的层错堆积有利于减少增强体与基体之间的晶格畸变^[25]。在 TiBw 生长过程中, B 原子的位置和 TiBw 与基体 Ti 之间的晶格错配能对层错堆垛的形成起关键作用^[23]。在 TiBw 长大过程中, B 原子通过扩散沉积到具有生长优势的 TiBw 上, 由于 B

原子不足, 从而产生大量的层错面^[26]。此外, 大量层错面容易使微裂纹萌生和扩展, 从而导致复合材料的塑性降低^[27]。

结合不同热处理条件下的金相组织和原位高温显微组织分析, 当温度低于 1200 °C 时, Ti-TiBw 复合材料中增强相形貌的改变主要以 TiB 团簇的分解为主。由于 TiBw 团簇是由许多呈三维方向分布的

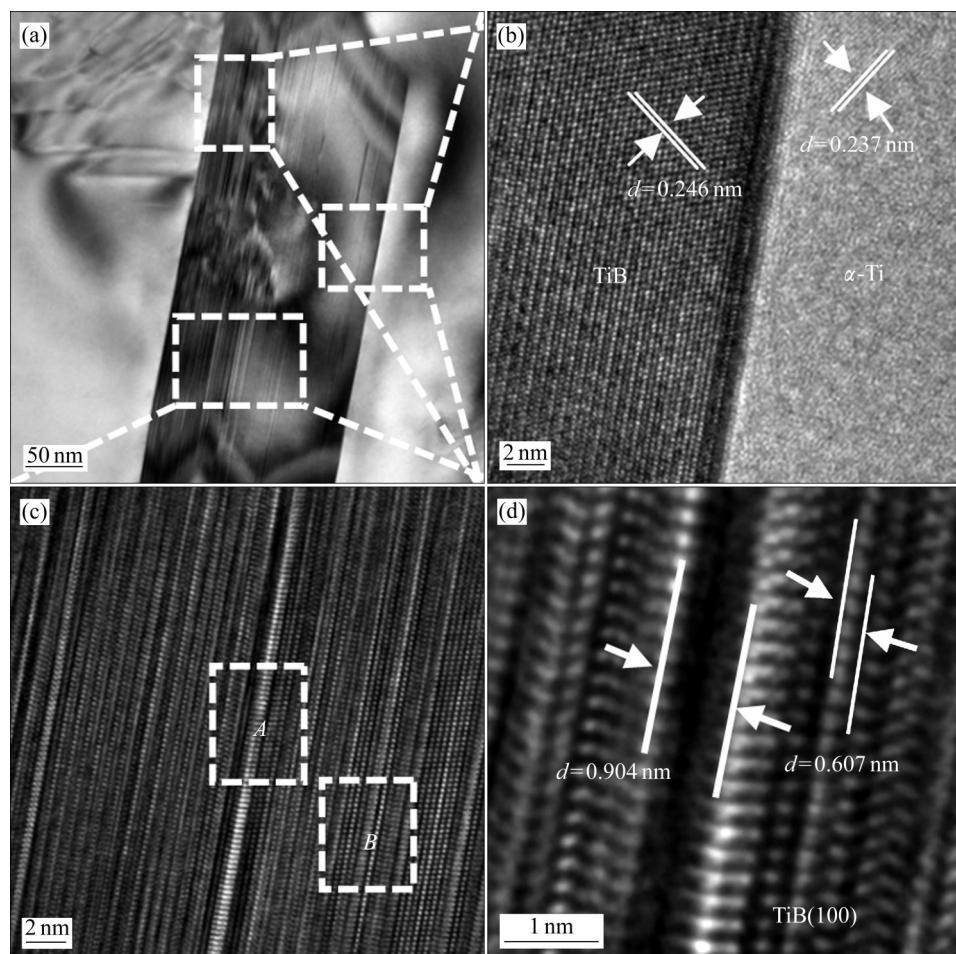


图8 烧结试样的TEM像和TiBw的高分辨图像

Fig. 8 TEM image(a) of sintered sample and high-resolution TEM images((b), (c), (d)) of TiBw: (a) Sintered sample; (b) TiBw-Ti interface; (c) TiBw; (d) Lattice-fringe separations calculated in zone A and B of (c)

细针状TiBw形成,使体系具有较高的界面能,因此,利用溶质原子B的扩散来使TiBw粗化,以减少体系的界面面积,降低界面能,使其达到平衡状态^[28]。这种使第二相粒子发生球化和粗化,明显改变其尺寸的现象可以用Ostwald熟化机制进行解释^[29]。

对于扩散控制的基体内均匀分布的棒状第二相颗粒平均尺寸 r 与时间 t 之间的关系为^[29]:

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = K(0)t = \frac{8D\gamma C_e \Omega^2}{9R_b T \beta \ln(2\beta)} t \quad (2)$$

式中: \bar{r} 为临界半径; r_0 为 $t=0$ 时的平均颗粒半径; $K(0)$ 为粗化速率; β 为圆棒长度与直径之比; D 为溶质在基体的扩散系数; γ 为第二相与母材相间的界面能; C_e 为半径为无限大的第二相表面处的溶质原子在基体中的平衡浓度; Ω 为溶质原子的摩尔体积; R_b 为摩尔气体常数(8.31 J/(mol·K)); T 为热力

学温度。根据第二相粒子粗化公式,分析生长规律:当 $r=\bar{r}$, $\partial r/\partial t=0$;第二相颗粒不发生变化;当 $r<\bar{r}$, $\partial r/\partial t<0$ 时,颗粒溶解消失;当 $r>\bar{r}$, $\partial r/\partial t>0$ 时,颗粒长大; D 随温度升高而呈指数规律增大,因而第二相颗粒的平均尺寸 \bar{r} 随温度升高呈指数规律增大,所以升高温度会加快第二相颗粒的粗化过程^[28]。由式(2)可知,任意时刻TiBw都会存在一个平均尺寸 \bar{r} ,小于平均尺寸 \bar{r} 的TiBw都将发生分解,大于 \bar{r} 的TiBw则会会长大。因此,TiBw尺寸的差异会越来越大,两者表面处B原子的浓度差也越来越大,最终会导致小尺寸TiBw完全溶解后消失,TiBw的数量减少,平均尺寸增加。TiBw粗化示意图如图9所示。研究发现,经长时间熟化之后,TiBw的尺寸会达到稳态分布,TiBw会表现出相近的形貌^[29-30]。由于TiBw具有B27型晶体结构,所以有少部分B原子在TiBw内部以空位机制进行扩

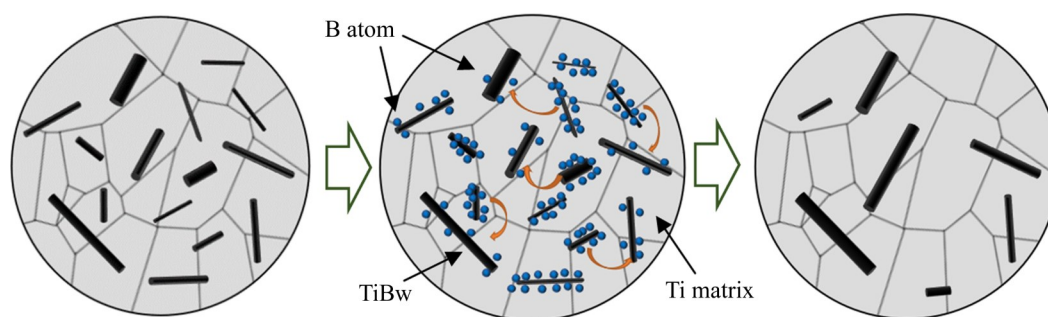


图9 TiBw粗化示意图

Fig. 9 Illustration of coarsening mechanism of TiBw

散, 从而使 TiBw 在长度方向上得以生长。因此, TiBw 的粗化是由 B 在 TiBw 中的扩散和 B 在 Ti 中的扩散过程所控制。B 在 Ti 基体中的扩散遵循 Ostwald 熟化机制, B 在 TiBw 中的扩散是由 TiB 的晶体结构所决定的。此外, 由于棒状 TiBw 内部存在大量缺陷, 导致较长的 TiBw 在缺陷处劈裂成 2 个或多个 TiBw 片段。随粗化的进行, TiBw 平均长度下降。TiBw 片段的存在会引起弹性能的降低和界面能的增加, 并且弹性能的降低程度大于界面能的增加程度, 因而粗化持续进行^[30]。

3 结论

1) 通过 SPS 技术 1000 °C 烧结制备 Ti-TiBw 复合材料, TiB 主要以团簇状分布在一次颗粒边界, 少量以细小针状分布于基体中。

2) 淬火后 Ti-TiBw 复合材料中基体为针状马氏体 α' 相, 随温度的升高, Ti 基体的晶界发生迁移、合并, 基体晶粒长大, TiB 团簇分解消失。高温下 TiBw 直径方向的增长率大于长度方向的增长率, 表现为 TiBw 粗化。TiBw 的粗化主要发生在升温过程中, 粗化温度为 1200 °C。

3) TiBw 的粗化是由溶质 B 原子扩散控制, 即 B 在 Ti 中的扩散和 B 在 TiBw 中的扩散。B 在 Ti 中的扩散服从 Ostwald 熟化机制, 浓度梯度使得 B 原子自发从小尺寸 TiBw 周围基体向大尺寸 TiBw 周围扩散并沉积导致 TiBw 发生粗化, TiBw 的平均尺寸增大, 数量减少。

4) 退火态 Ti-TiBw 复合材料的断裂方式为解理断裂, 裂纹优先在粗的轴向垂直于载荷方向的

TiBw 层错面上产生, 而轴向平行于载荷方向的 TiBw 起到了有效传递和承载载荷的作用。

REFERENCES

- [1] CHANG S H, LIANG C H, HUANG K T, et al. Evaluation of the microstructures, strengthening mechanisms and corrosion behaviors of TiB₂ powder added to Ti-8Ta-6Ni alloys through the vacuum sintering process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 157629.
- [2] 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): e2000688.
- [3] JIA L, LI X, KONDOH K, et al. Hybrid effect of TiCp and TiBw co-strengthening Ti matrix composites prepared by spark plasma sintering and hot extrusion[J]. Materials Characterization, 2019, 151: 6–14.
- [4] HUSSEIN M, ADESINA A Y, KUMAR M, et al. Improvement of in vitro corrosion, wear, and mechanical properties of newly developed Ti alloy by thermal treatment for dental applications[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(4): 952–966.
- [5] FENG Y J, HOU J B, GAO L, et al. Research on the inhomogeneity and joint interface of in situ oriented TiBw/TA15 composites fabricated by vacuum hot-pressing sintering and canned extrusion[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 59: 791–800.
- [6] JIAO Y, HUANG L J, GENG L. Progress on discontinuously reinforced titanium matrix composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 767: 1196–1215.
- [7] SINGH H, HAYAT M, HE Z, et al. In situ neutron diffraction observations of Ti-TiB composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 124: 105501.

- [8] KONSTANTINOV A S, BAZHIN P M, STOLIN A M, et al. Ti-B-based composite materials: properties, basic fabrication methods, and fields of application[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 108: 79–88.
- [9] MOHAMMADZADEH A, AZADBEH M, DANNINGER H, et al. Ti-TiB₂ composites consolidated by spark plasma sintering: Reaction mechanism, characteristics of in situ formed phases and densification behavior[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 242: 122556.
- [10] WEI S, ZHANG Z H, WANG F C, et al. Effect of Ti content and sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of TiB reinforced titanium composites synthesized by SPS process[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 560: 249–255.
- [11] GORSSE S, MIRACLE D B. Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(9): 2427–2442.
- [12] 南盈盈. 原位法Ti-TiBw复合材料的制备及其钉扎效应研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2018: 40–50.
NAN Ying-ying. Preparation and pinning effect of *in situ* Ti-TiBw composites[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018: 40–50.
- [13] 谢煌, 黄赟, 鲍雷, 等. 热处理对钛基复合材料组织和性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2019, 48(2): 101–104.
XIE Huang, HUANG Yun, BAO Lei, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of titanium matrix composites[J]. *Hot Working Technology*, 2019, 48(2): 101–104.
- [14] LI H L, JIA D C, YANG Z H, et al. Effect of heat treatment on microstructure evolution and mechanical properties of selective laser melted Ti-6Al-4V and TiB/Ti-6Al-4V composite: A comparative study[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 801: 140415.
- [15] KOO M Y, PARK J S, PARK M K, et al. Effect of aspect ratios of in situ formed TiB whiskers on the mechanical properties of TiBw/Ti-6Al-4V composites[J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(7): 487–490.
- [16] LU W J, XIAO L, GENG K, et al. Growth mechanism of in situ synthesized TiBw in titanium matrix composites prepared by common casting technique[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(7): 912–919.
- [17] 郑正. 原位合成(TiC+TiB)/Ti基复合材料热力学及组织性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2017: 19–30.
ZHENG Zheng. Research on thermodynamics and microstructure and properties of in situ synthesized (TiC+TiB)/Ti matrix composites[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2017: 19–30.
- [18] ZHANG J Y, KE W X, JI W, et al. Microstructure and properties of insitu titanium boride (TiB)/titanium (Ti) composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 648: 158–163.
- [19] GUO X L, WANG L Q, QIN J N, et al. Microstructure and mechanical properties of (TiB+La₂O₃)/Ti composites heat treated at different temperatures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(6): 1737–1743.
- [20] GENÇ A, BANERJEE R, HILL D, et al. Structure of TiB precipitates in laser deposited in situ, Ti-6Al-4V-TiB composites[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(7): 859–863.
- [21] SUN S Y, WANG M M, WANG L Q, et al. The influences of trace TiB and TiC on microstructure refinement and mechanical properties of in situ synthesized Ti matrix composite[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43(8): 3334–3337.
- [22] 李晓丹, 李长富, 刘艳梅, 等. 选区激光熔化Ti-6Al-4V钛合金的拉伸断裂行为研究[J]. *稀有金属*, 2021, 45(3): 279–287.
LI Xiao-dan, LI Chang-fu, LIU Yan-mei, et al. Fracture behavior under tensile loading of Ti-6Al-4V alloy manufactured by selective laser melting processing[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2021, 45(3): 279–287.
- [23] BRAMFITT B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. *Metallurgical Transactions*, 1970, 1(7): 1987–1995.
- [24] FENG H B, ZHOU Y, JIA D C, et al. Stacking faults formation mechanism of in situ synthesized TiB whiskers[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(8): 667–670.
- [25] 吕维洁, 覃业霞, 张荻, 等. 原位合成增强体TiB层错的透射电镜分析[J]. *上海交通大学学报*, 2003, 37(2): 245–247.
LÜ Wei-jie, QIN Ye-xia, ZHANG Di, et al. TEM research on stacking faults of in situ synthesized reinforcement TiB[J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2003, 37(2): 245–247.
- [26] 马秀良, 胡肖兵. 高温合金中硼化物精细结构的高空间分辨电子显微学研究[J]. *金属学报*, 2018, 54(11): 1503–1524.
MA Xiu-liang, HU Xiao-bing. High-resolution transmission electron microscopic study of various borides precipitated in superalloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(11): 1503–1524.
- [27] LUO G Q, CHEN J X, QIN J L, et al. Microstructure and strengthening mechanism of boride in situ reinforced titanium matrix composites prepared by plasma activated sintering[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(11): 15910–15922.

- [28] 吴志方, 吴 润. 两相体系中第二相颗粒粗化的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(15): 113–117.
WU Zhi-fang, WU Run. Research development of secondary phase particle in dual-phase system[J]. Materials Review, 2010, 24(15): 113–117.
- [29] 吴志方, 刘 超, 周 帆. 两相体系中第二相体积分数对其 Ostwald 熟化的影响[J]. 粉末冶金工业, 2016, 26(5): 43–47.
WU Zhi-fang, LIU Chao, ZHOU Fan. The effect of volume fraction of secondary phase on Ostwald ripening in two phase system[J]. Powder Metallurgy Industry, 2016, 26(5): 43–47.
- [30] SARMA B, RAVI CHANDRAN K S. Accelerated kinetics of surface hardening by diffusion near phase transition temperature: mechanism of growth of boride layers on titanium[J]. Acta Materialia, 2011, 59(10): 4216–4228.

Study on coarsening mechanism of TiBw in in-situ Ti-TiBw composites

WEI Nan-nan^{1,2}, LI Shu-feng^{1,2}, ZHANG Min¹, PAN Deng¹, LIU Lei¹, ZHANG Xin^{1,2},
LI Bo^{1,2}, ZHOU Sheng-yin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China;

2. Xi'an Key Laboratory of Advanced Powder Metallurgy Technology and New Materials, Xi'an 710048, China)

Abstract: The in-situ autogenerated Ti-TiBw composites were prepared by spark plasma sintering using pure Ti powder and TiB₂ powder as raw materials. The effect of heat treatment conditions on the microstructure evolution and mechanical properties of Ti-TiBw composites were systematically studied. The results show that Ti-TiBw composites are synthesized in situ after sintering Ti and TiB₂ at 1000 °C. TiBw is mainly distributed in clusters at the primary particle boundary of the matrix, and a small amount of TiBw is distributed in the grain boundary and ingrain. The heat treatment results show that temperature is the dominant factor for TiBw coarsening, and TiBw coarsening occurs in the heating stage, and the coarsening temperature is 1200 °C. The coarsening behavior follows the Ostwald ripening mechanism: To reduce the free energy of the system, solute B atoms diffused and deposited around small-size TiBw to large-size TiBw, reducing the amount of TiBw and weakening the degree of cleavage to the matrix, thus improving the ductility of the material.

Key words: Ti-TiBw composite material; heat treatment; microstructure; Ostwald ripening; mechanical properties

Foundation item: Project(2021YFB3701203) supported by the National Key Research Development Program of China; Project(51871180) supported by the National Natural Foundation of China

Received date: 2021-08-29; **Accepted date:** 2021-10-26

Corresponding author: LI Shu-feng; Tel: +86-15529661629; E-mail: shufengli@xaut.edu.cn

(编辑 刘锦伟)