

Ti-BN 粉末冶金原位制备 Ti(N)-TiB_w 复合材料的微观组织及力学性能

车妍^{1,2}, 李树丰^{1,2}, 南盈盈^{1,2}, 潘登^{1,2}, 刘磊^{1,2}, 张鑫^{1,2}, 周圣银^{1,2}, 杨胜辉^{1,2}

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 先进粉末冶金技术和新材料西安市重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 以纯 Ti 粉末和 BN 粉末为原料, 采用放电等离子烧结技术 (SPS) 通过原位反应制备了 Ti(N)-TiB_w 复合材料, 研究了退火温度对 Ti(N)-TiB_w 复合材料显微组织演化和力学性能的影响。结果表明: 在 1000 °C 进行烧结时, Ti 与 BN 发生原位反应生成了 TiB_w 和 N 固溶复合增强钛基复合材料。TiB_w 以针状形式呈网络状分布于一次颗粒边界处, 随着热处理温度的升高, TiB_w 的长径比先增大后减小, 在 1100 °C 时达到最大值。而在 1100 °C 以上退火处理时, TiB_w 逐渐发生粗化, 微观形貌从针状变成短棒状, 其对基体的钉扎效果明显减弱, Ti 基体晶粒逐渐粗化, TiB_w 的形貌演变遵循 Ostwald 熟化机制。随着热处理温度的升高, 材料的强度先提高后降低, 在 1000 °C 达到最大值, 为 908 MPa。材料强度的提升归因于晶粒细化、TiB_w 载荷传递和 O/N 的固溶强化。

关键词: 钛基复合材料; 原位反应; Ostwald 熟化机制; 晶粒生长动力学; 强化机制

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-2933-09

自 1791 年从黑磁铁中发现钛 (Ti) 以来, 被广泛的应用于工业生产中。由于钛及其合金具有密度小、耐腐蚀、耐高温、生物相容性优异等优点, 广泛应用于航空航天、海洋船舶制造、化工、生物医学等领域^[1-3], 被誉为“现代金属”^[4]。随着时代的进步, 传统的钛及钛合金存在明显的局限性, 不能满足科技发展的需求。当服役环境温度升高时, 钛的晶粒尺寸发生明显长大, 导致材料的力学性能显著降低^[5]。因此将高熔点、高强度、高模量的增强体加入到钛基体中制备出高温性能优异的复合材料是使得钛在高温下服役的根本保障。作为非连续增强相, TiB_w 具有高强度、高模量、热膨胀系数和密度与钛相近等优点, 是钛基复合材料 (TMCs) 中理想的增强体材料^[6-8]。原位合成法制备的 TiB_w 因其界面干净, 可设计性强, 是制备 TiB_w 增强钛基复合材料的主要方法^[9]。丰田公司使用 TiB_w 增强 Ti-6Al-4V 复合材料制造发动机气门, 在使材料整体质量下降近 40% 的同时提高了发动机的综合性能, 提高了使用寿命。

热处理^[10]不仅可以调控钛基体的组织形貌, 还可以影响增强体的显微结构, 可用于研究在高温服役过程中材料组织的变化, 以评价 TiB_w 增强材料的钉扎

效果。Gorsse^[11]等通过 TiB₂ 和 Ti-6Al-4V 原位反应制备 TiB_w/Ti-6Al-4V 复合材料, 并在不同温度下对材料进行退火。结果表明: 复合材料中存在大量的针状组织, 相较于纯 Ti, 复合材料的晶粒明显细化, 但随着退火温度的升高, TiB_w 明显粗化, 该研究只探索了增强体形貌随退火温度的变化, 对退火过程中 TiB_w 的演变对基体的影响未进行详细讨论。Wencong Zhang^[12]等采用预烧结和罐装粉末挤压法制备了 4.5vol%TiB_w/Ti6Al4V 复合材料, 并在不同温度下进行了固溶处理。显微组织观察表明, 水淬后由高温 β 相转变的马氏体 α' 相分数随固溶温度的升高而增加, 当热处理温度达到 1000 °C 以上时, 复合材料的硬度/强度显著提高。Lei Jia 等^[13]的研究表明, 在高温下烧结 TMCs (大约 1200 °C), Ti 基体颗粒不可避免地发生粗化, 从而降低了 TMCs 的强度。因此需要根据反应热力学函数和差式扫描量热法确定最优烧结温度, 在该温度下进行烧结, 既可以得到理想的复合材料, 又可以避免晶粒长大。然而, 以上研究只是对基体组织形貌的变化进行了阐述, 并未对热处理过程中增强体 (TiB_w 或 TiCp) 的演化机理进行深入分析总结。Zongyi Ma^[14]等研究了 Ti-B、Ti-TiB₂、Ti-B₄C 和 Ti-BN

收稿日期: 2021-08-05

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LGG20E010004); 台州市科技项目 (1902gy16)

作者简介: 车妍, 女, 1997 年生, 硕士, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, E-mail: cheyan1997@126.com

4 种原位反应体系, 研究了不同体系增强体显微组织的异同。结果表明 4 种原位反应都可以完全进行, 其中 Ti-B₄C 体系的强度明显高于 Ti-B 和 Ti-TiB₂ 体系, 而 Ti-BN 体系烧结后, XRD 图谱中只存在 Ti 和 TiB 的衍射峰, 不存在 TiN 的衍射峰, 表明 N 固溶进 Ti 基体中。A. Issariyapat 等^[15]先将纯 Ti 粉在氮气气氛下于 640~800 °C 热处理, 使 Ti 粉表面富 N, 随后使用 SPS 将 Ti(N)粉末烧结成块体。结果表明 N 的引入使材料的强度显著提升的同时延性没有明显下降, N 起到了固溶强化钛基体的作用。研究资料表明, 在金属基复合材料的强化过程中, 基体强度的提升及其与增强体的强化协同作用是提高复合材料整体性能的必由之路^[16]。

为了研究热处理过程中 TiBw 尺度特征的演化规律及其对 Ti 基体显微组织和力学性能的影响, 并对基体进行固溶强化以进一步提升复合材料整体的力学性能, 本实验采用纯 Ti 粉作为基体材料, 将其与一定量的 BN 粉末均匀混合, 通过 BN 和 Ti 之间的原位反应制备 Ti(N)-TiBw 复合材料, 然后在不同温度下对试样进行退火处理, 研究退火温度对 Ti 基体和 TiBw 显微结构的影响, 详细阐述 TiBw 尺寸特征演变过程和 N 的固溶强化对复合材料显微组织与力学性能的影响规律。

1 实验

实验选用纯度为 99.5%, 粒径 ≤ 45 μm 的 Ti 粉(陕西翔钛粉钛材)和纯度为 99.9%, 粒径为 1~2 μm 的 BN 粉末(江顺化工科技)为原料, 通过 SPS 分别烧结制备了纯钛和 BN 质量分数为 0.5% 的 TMCs。制备过程首先将原料粉、氧化铝磨球和少量异丙醇置于球磨罐中于 250 r/min 滚筒球磨 4 h, 球料比 2:1, 其中异丙醇为球磨助剂。再将球磨后的粉末经干燥后装入石墨模具中, 在 1000 °C 下使用放电等离子烧结设备(LABOX-330, SINTER LAND, Japan)进行烧结,

得到一个直径 30 mm, 高约 40 mm 的烧结试样。为了防止升温过程中温度波动过大, 采用分段升温, 烧结压力为 30 MPa。烧结完成后将烧结块体置于管式炉(KJ-T1400-IC, 郑州科佳)中进行退火热处理, 在氩气环境下分别加热至 900、1000、1100 和 1200 °C, 保温时间分别为 1、2、3 h, 随炉冷却。随后对退火试样进行磨抛处理, 并用 Kroll's 试剂(H₂O:HNO₃:HF=80:15:5, 腐蚀时间 5~10 s)对试样进行腐蚀以方便后期进行显微组织表征。试样制备流程如图 1 所示。

使用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700, JEOL, Japan)、倒置式系统金相显微镜(GX71, OLYMPUS)和高温激光共聚焦显微镜(VL2000DX-SVF17SP, Lasertec, Japan)观察复合材料显微组织, 使用 X 射线衍射仪(XRD-7000, SHIMADZU, Japan)检测其物相, 采用背散射电子衍射(EBSD)观察晶粒大小和晶体取向分布, 采用氮氧氢分析仪(LECO TCH600, USA)对试样中氧氮含量进行检测。采用电子万能试验机(HT-2402 型, 弘达仪器, 中国)对试样进行拉伸强度测试, 采用维氏硬度计(HV-120, 山东掖县材料试样机厂, 中国)对复合材料的宏观硬度进行测试, 载荷为 5 kg。

2 结果与讨论

2.1 Ti 与 BN 的原位反应热力学

通过 Ti 与 BN 的原位合成反应制备 Ti(N)-TiBw 复合材料, 首先通过热力学计算反应能否进行。烧结过程中发生的原位固相反应方程式如式(1)或式(2):



热力学势函数定义为^[3,17,18]:

$$\Phi_{R,T} = -\frac{G_{R,T}^0 - H_{R,298}^0}{T} \tag{3}$$

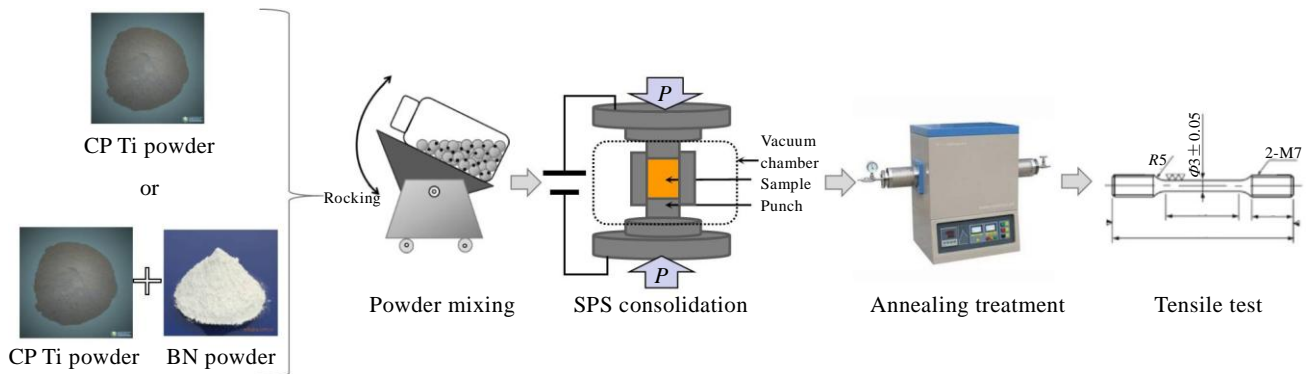


图 1 试样制备流程示意图

Fig.1 Schematic of sample preparation process

式中, $G_{R,T}^0$ 为物质在温度 T 下的标准自由能, $H_{R,298}^0$ 为物质在室温下的热焓。于是, 得到反应自由能变化 $\Delta G_{R,T}^0$:

$$\Delta G_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T\Delta\Phi_{R,T} \quad (4)$$

式中, $\Delta\Phi_{R,T}$ 为生成物总热力学势减去反应物总热力学势, 表示了反应函数的变化。

将反应(1)和(2)中相关物质的热力学参数^[19]代入式(4)中, 得到 1200 K、1300 K 温度下式(1)的 Gibbs 自由能 ΔrG_0 分别为 -233 032.6 和 -232 142.4 J/mol, 式(2)的 ΔrG_0 分别为 -120 252.4 和 -115 550.2 J/mol, 二者在 1200~1300 K 温度范围内的 ΔrG_0 均小于 0, 且在富钛条件下 BN 更易和 Ti 反应生成 TiB。其次, 即使反应生成了 TiB₂, 其又会与 Ti 基体发生反应生成 TiB^[20]。综上所述, 本实验制备条件下式(1)优先发生, 因此在 1000 °C 下, 即 1273 K 时 BN 会和 Ti 反应生成 TiB 和 TiN (或者 Ti(N)固溶体)。

2.2 相组成

对 Ti-0.5%BN 烧结试样进行热处理, 分别在 900~1200 °C 退火 2 h。对烧结及热处理后的样品进行物相分析, 试样的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中可以看出, 试样中仅有 Ti 与 TiB 两相存在, 未检测到 BN 和 TiN 的衍射峰, TiB 因其含量较低衍射峰不明显。由于 N 原子半径 (0.074 nm) 小于 Ti (0.145 nm) 原子半径, N 原子可以进入 Ti 的晶格间隙形成间隙固溶体。而 Yang^[21] 等报道了在 Ti-BN 体系中, N 原子以间隙形式溶解于 α 钛中, 形成 α -TiN_{0.3}, 随着加入 BN 含量增加, 会形成 TiN_x。因为 Ti-0.5%BN 试样中 N 元素的理论质量分数仅为 0.28%, 故理论上 N 完全固溶于钛基体中。由图 2 中可以清楚的看出, 钛的衍射峰整体向左偏移, 且随着热处理温度的升高, 衍射峰的偏移量逐渐增大, 即预示着 N 原子在基体中的固溶程

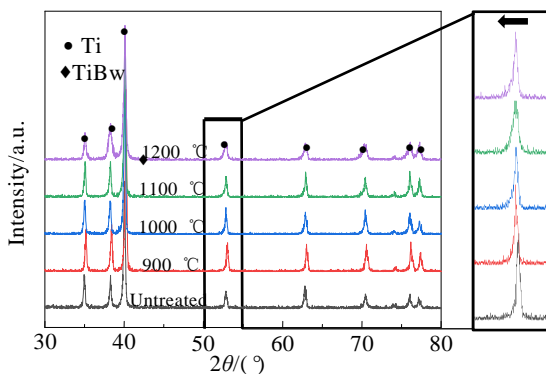


图 2 不同温度退火处理后的 Ti-1.18TiB 试样的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of Ti-1.18TiB samples annealed at different temperatures

度随热处理温度升高而增加。根据反应方程式, Ti 和 0.5%BN 完全原位反应后试样中含有 1.18%TiB, 故后文将该试样简称为 Ti-1.18TiB。

2.3 微观组织演化和 TiBw 的长大机理

不同温度退火态的 Ti-1.18TiB 试样的显微组织如图 3 所示, 从图中可以看出, 经 900 和 1000 °C 退火后, TiBw 长度几乎不发生变化, 当退火温度升高至 1100 °C 时, TiBw 明显长大。使用 Image J 软件分别对不同热处理温度试样的 SEM 照片进行 TiBw 晶粒长度 (grain length) 和长径比的统计并计算平均值。

从图中可以看出, 当热处理温度低于 1100 °C 时, 随着温度的升高, TiBw 长度缓慢增大, 平均长度从未热处理的 0.98 μm 长到 1000 °C 的 1.05 μm , 长径比从 8.33 增加到 12.89。而在 1100 °C 热处理时, TiBw 的长度增大到 1.09 μm , 但是长径比减小至 11.79。当温度升高到 1200 °C 时, TiBw 的长度显著缩短, 长径比明显减小, TiBw 粗化并且数量明显减少, 形貌由针状变成短棒状, 部分 TiBw 出现异常长大。

为了进一步观察晶粒中粗化的 TiBw 形貌, 对烧结态 Ti-1.18TiB 试样进行了原位高温激光共聚焦显微观察, 组织演变过程如图 4 所示。

从图中可以看出, 退火温度为 900 °C~1100 °C 时, 基体的晶粒尺寸变化不明显, 之后随温度升高至 1200 °C 晶界发生迁移合并, 晶粒明显长大, 长大的晶粒晶界处黑色颗粒状物质较少, 而细小晶粒晶界处存在黑色颗粒状物质 (图 4e), 结合图 2 的 XRD 结果及图 3e 可以证明 TiBw 在高温下发生了粗化和长大, 晶界处的黑色颗粒状物质应该是 TiBw 的端部形貌。而从图 3b 和图 4e 中也可以看出, 大量的 TiBw 分布于 Ti 基体晶界处, TiBw 的存在阻碍了基体晶界迁移合并, 延缓了基体晶粒的粗化。当退火温度低于 1100 °C 时, 复合材料中的 TiBw 以团簇状分布于基体晶粒中, 由于 TiB 团簇是由许多呈三维方向分布的针状 TiBw 形成的, 具有较高的界面能。因此随着温度的升高, 材料总界面能增大, 为了进一步降低材料的界面能, TiB 团簇发生分解, 溶质原子 B 发生扩散, 当基体中 B 元素的浓度满足 TiB 的化学计量比时, TiB 重新沿最优生长方向 [010] 生长成晶须状^[22]。在退火温度升高到 1100 °C 时, TiBw 间存在竞争生长现象, TiBw 发生粗化, 数量减少。不具有生长优势的 TiBw 发生分解, 具有生长优势的 TiBw 吸收周围 B 元素, 与基体反应生成更大的 TiBw^[23], 这种第二相颗粒的迁移与合并长大可以用 Ostwald 熟化机制解释^[23,24]。Ostwald 熟化使第二相颗粒发生了球化和粗化, 明显改变了 TiB 的外形和尺寸。综上所述, 在 1100 °C 以上进行退火处理

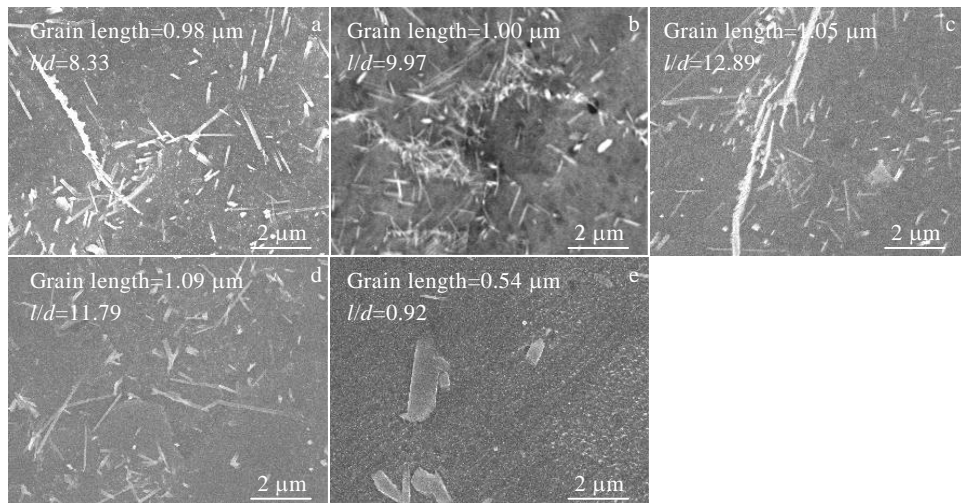


图 3 经不同温度退火后的 Ti-1.18TiB 试样 SEM 组织

Fig.3 SEM microstructures images of the Ti-1.18TiB samples annealed at different temperatures: (a) untreated, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, (d) 1100 °C, and (e) 1200 °C

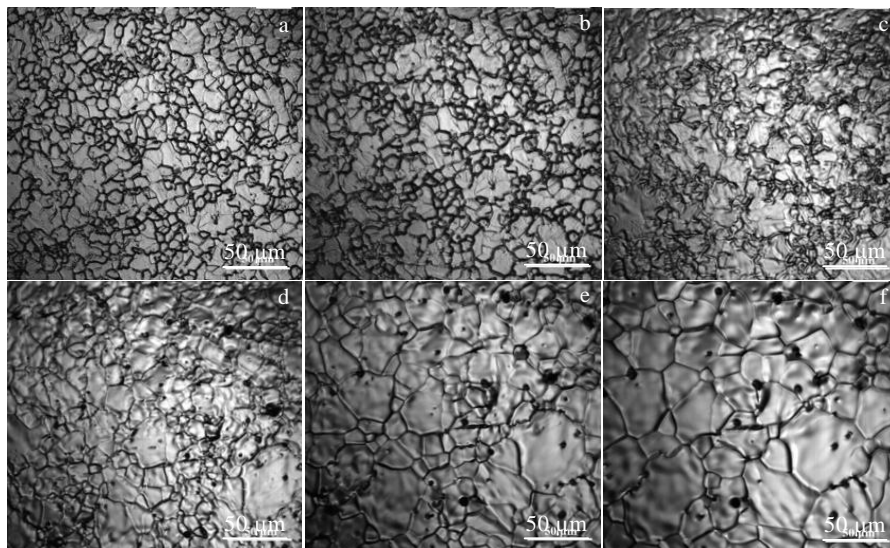


图 4 试样原位高温激光共聚焦显微组织

Fig.4 HTLCM microstructures of the samples annealed at different temperatures: (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C, (d) 1200 °C, (e) 1300 °C, and (f) 1400 °C

时, TiBw 的形貌演变遵循 Ostwald 熟化机制发生粗化和长大。

2.4 退火试样的组织演变

图 5a~5e 分别为纯 Ti 烧结试样在未热处理、900 °C、1000、1100 和 1200 °C 退火 2 h 后的 EBSD 测试结果。从图中可以看出, 随着退火温度的升高, 纯 Ti 晶粒尺寸持续长大, 从未热处理的 20.68 μm 长大到在 1200 °C 退火的 44.98 μm, 晶粒尺寸增大了 117%。

图 6a~6e 分别为 Ti-1.18TiB 烧结试样在未热处理、900、1000、1100 和 1200 °C 退火 2 h 后的 EBSD 测试

结果。由图可以看出, 与纯 Ti 相比, TiBw 的存在显著细化了晶粒尺寸。在 1000 °C 前热处理时, 随着退火温度的升高, 晶粒尺寸缓慢增长, 基本趋于稳定。当退火温度升高到 1100 °C 后, 基体晶粒才开始出现粗化, 1200 °C 退火试样的晶粒尺寸仅增加至 20.14 μm。

纯钛和 Ti-1.18TiB 烧结试样随着退火温度的升高, 晶粒都发生了长大。晶粒长大是一个自发过程, 晶粒长大的驱动力是总界面能的降低, 只要满足动力学条件即达到一定的温度, 晶粒就会开始长大^[25]。晶粒长大的具体过程通过晶界的迁移完成。晶粒在长大

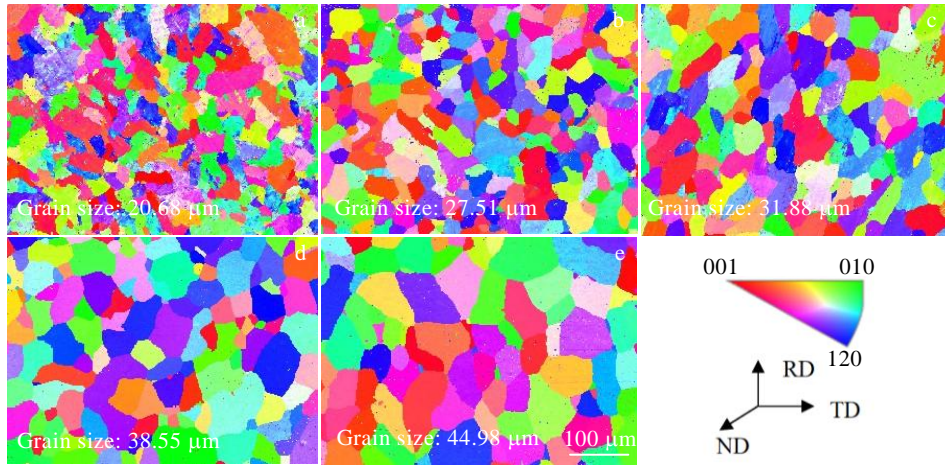


图 5 经不同温度退火后的纯 Ti 试样的 EBSD 分析

Fig.5 EBSD analysis of the pure Ti samples annealed at different temperatures: (a) untreated, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, (d) 1100 °C, and (e) 1200 °C

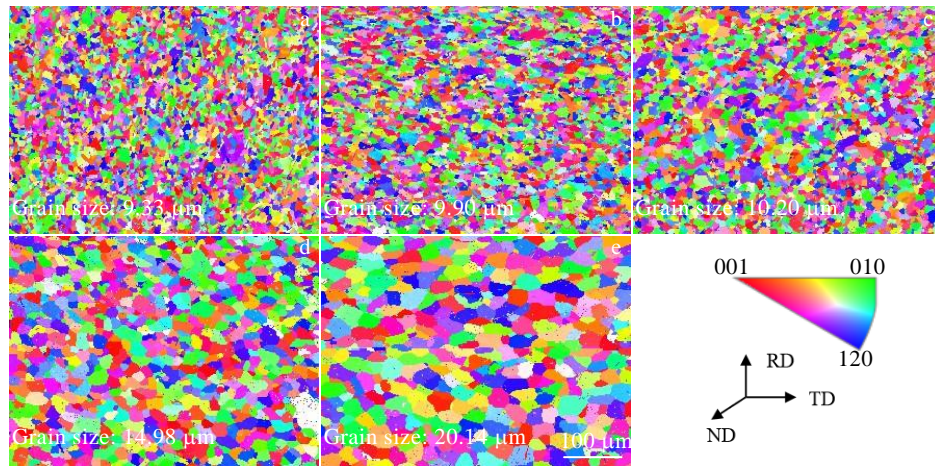


图 6 经不同温度退火后的 Ti-1.18TiB 试样的 EBSD 分析

Fig.6 EBSD analysis of Ti-1.18TiB samples annealed at different temperatures: (a) untreated, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, (d) 1100 °C, and (e) 1200 °C

过程中的生长速率由Lifshitz、Slyozov 和 Wagner (LSW)^[26]提出的理论描述。根据 LSW 理论, 晶粒长大的动力学规律为:

$$G_t^n - G_0^n = Kt \tag{5}$$

其中, G_t 为 t 时刻的晶粒尺寸, G_0 为原始晶粒尺寸, K 为晶界迁移速率, n 为晶粒生长动力学指数。通常情况下, 高纯钛的动力学指数为 2, 故将 Ti-1.18TiB 的烧结试样的动力学指数的值取为 2^[22,27]。对不同热处理条件下的纯 Ti(图 7a)以及 Ti-1.18TiB 试样(图 7b)晶粒尺寸变化分别进行线性拟合, 如图 7 所示。拟合直线的斜率为不同热处理温度下的晶界迁移速率 K , 并对不同热处理温度下的 K 值进行计算。

晶粒长大可认为是大角度晶界的迁移, 晶粒的生长速率取决于晶界迁移速率, 晶界迁移率越大, 晶粒长大速率越快^[25,28]。综合分析可知, 随着热处理温度升高, 纯钛和 Ti-1.18TiB 试样的晶界迁移速率和不断增大, Ti-1.18TiB 的晶界迁移速率较纯钛小 1 个数量级。复合材料在 900 °C 和 1000 °C 热处理时晶界迁移速率相差不大, 是因为当退火温度低于 1000 °C 时, 驱动力不足, 晶粒还没有明显长大。与此同时, 制备过程中原位反应生成的针状 TiBw 分布于钛基体的晶界处, 抑制了退火热处理过程中晶界的迁移与合并, 起到了钉扎晶界的作用, 有效地细化了 Ti 基体的晶粒尺寸。这种粒子对晶粒长大的限制作用被称为 Zener 钉扎效应^[29,30]。随着退火温度的进一步升高(超过 1000 °C),

TiBw 逐渐合并长大, Ti 基体的晶粒尺寸随之增大。虽然针状 TiBw 和短棒状 TiB 都可以有效地钉扎晶界,但是在相同体积分数的条件下,相比短棒状 TiB,针状 TiBw 数量更多,大量的 TiBw 小颗粒的累积钉扎效果更显著^[31],故在 1000 °C 以下进行退火时, TiBw 保持针状结构, Ti 基体晶粒尺寸基本不发生变化,而当退火温度升高到 1100 °C 以上时, TiBw 长大的同时其数量相应减少,钉扎效应减弱使得 Ti 基体晶粒明显长大。

综合分析材料的微观组织形貌和晶粒尺寸可知:与纯 Ti 比较,由于 BN 的加入,通过原位反应生成的 TiBw 使得晶界的迁移速率减小,增强相 TiBw 的存在对晶粒的长大具有一定抑制作用。晶粒长大的本质是晶界的移动,部分 TiBw 处于晶界处,其有可能通过与扩展缺陷诸如位错和晶界的交互作用阻碍晶界运动从而控制晶粒尺寸,对晶界具有显著的钉扎作用。晶界的移动不仅需要驱动力,同时也需要晶界有一定的活动性。由于部分晶界被 TiBw 占据,降低了系统的界面能。晶界与晶须分离将导致界面能的上升,晶粒

长大激活能增加。因此, TiBw 的引入起到了显著的细化基体晶粒的效果。

2.5 力学性能与强化机理

将 Ti-1.18TiB 烧结及热处理后试样加工成拉伸试样,对试样进行拉伸强度测试,拉伸试样如图 8 插图所示。每种试样分别加工 3 组拉伸试件,测试 3 次,取中间值。并对烧结及热处理后试样进行宏观维氏硬度测试。

烧结态及不同热处理态试样的强度和硬度如图 8 所示。从图中可以看出,随着热处理温度的升高,材料的强度先升高后降低。当热处理温度达到 1000 °C 时,复合材料强度达到最大值,为 908 MPa。这是因为当热处理温度低于 1000 °C 时,基体晶粒并没有明显长大,基体中 O/N 的固溶量上升, TiBw 长径比增大,强化效果增强。当热处理温度继续升高至 1100 和 1200 °C 时,基体晶粒逐渐粗化,且 TiBw 从针状逐渐长大成为短棒状,细晶强化作用和载荷传递强化效果显著下降。从拉伸试样的断口照片(图 9)可以看出,由于应力集中,大量的 TiBw 存在于试样的断裂面。

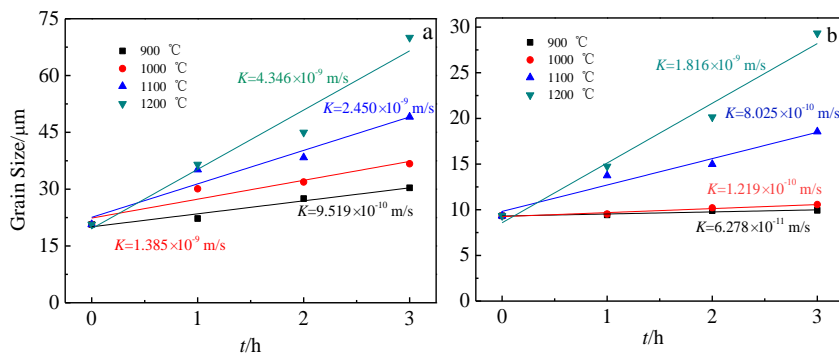


图 7 不同温度和时间下试样晶粒尺寸变化及拟合曲线

Fig.7 Grain size variation and linear fitting of samples at different temperatures for different time: (a) Ti samples and (b) Ti-1.18TiB samples

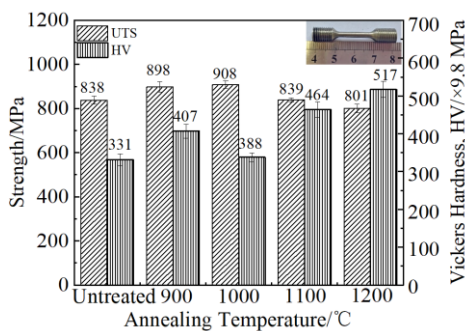


图 8 不同温度热处理试样的抗拉强度和维氏硬度

Fig.8 Tensile strength and Vickers hardness of specimens heat treated at different temperatures

随着热处理温度升高到 1200 °C,粗大的 TiBw(图 9b)与基体界面处容易产生较大的应力集中而促进裂纹的萌生,使拉伸试样提前断裂,故其强度降低^[32]。由于热处理温度升高, O/N 的固溶量增大,故材料的宏观硬度随热处理温度的升高而增大,在 1200 °C 时可以达到 5067 MPa。

2.5.1 细晶强化机制

大量 TiBw 存在于晶界处,可以有效地钉扎晶界。热处理过程中,在 1100 °C 之前,晶粒没有明显长大, TiBw 起到了细化晶粒的作用。根据经典的 Hall-Petch 公式^[33]可知,材料的屈服强度与晶粒的大小具有直接关系,其表达式为:

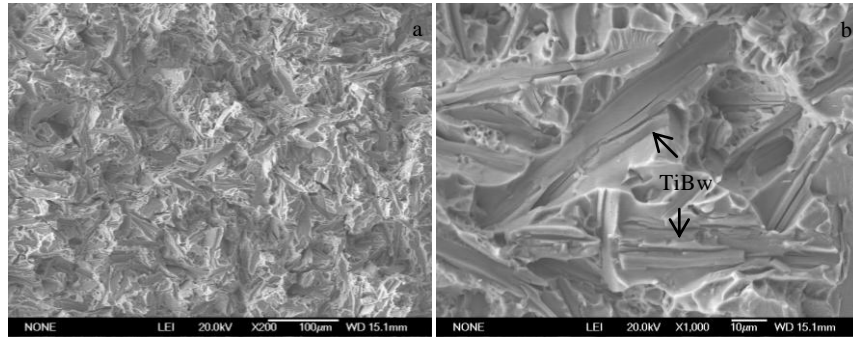


图9 1200 °C 热处理试样的拉伸断口 SEM 照片

Fig.9 SEM morphologies of tensile fracture for sample heat treated at 1200 °C

$$\Delta\sigma_y = k_y(d^{-1/2} - d_0^{-1/2}) \quad (6)$$

式中, k_y 是合金的强化系数, 纯钛的 k_y 值为 $18 \text{ MPa mm}^{1/2}$ ^[34]; d 是晶粒尺寸, d_0 为原始晶粒尺寸。随着热处理温度的升高, 基体的晶粒尺寸逐渐增大, 细晶强化作用随之减弱。未热处理复合材料细晶强化的理论贡献值为 58.31 MPa , 而在 1200 °C 热处理的 Ti-1.18TiB 试样的细晶强化理论贡献值仅为 1.67 MPa 。

2.5.2 载荷传递机制

TiBw 也可以通过载荷传递作用提高合金的强度。根据 Nardone 和 Prewo^[35]改进的剪切滞后模型。TiBw 对钛基体的贡献可以通过以下公式进行预测:

$$\Delta\sigma_{yc} = \sigma_{ym} [0.5V_w(2+l/d) + (1-V_w)] - \sigma_{ym} \quad (7)$$

其中, σ_{ym} 是基体的屈服强度, V_w 是晶须增强相体积分数, l/d 是纤维增强相的长径比。由图 3 知, TiBw 的长径比随热处理温度的升高先增大后减小, 在 1000 °C 时达到最大值, 故载荷传递强化作用也在 1000 °C 热处理时达到最大值, 理论强化值为 50.54 MPa 。

2.5.3 O 和 N 的固溶强化机制

O 原子和 N 原子进入 Ti 的晶格间隙中, 形成固溶体, 起到了固溶强化^[36]的作用。关于位错和固溶机制的经典模型称为 Labusch 模型:

$$\Delta\sigma_{ys} = \frac{\tau}{S_F} = \frac{1}{S_F} \left(\frac{F_m^4 c^2 w}{4Gb^9} \right)^{1/3} \quad (8)$$

式中, S_F 为施密特因子, 取 $0.42 \sim 0.44$ 。通过 SEM-EBSD 分析, F_m 为最大相互作用力, c 为溶质的原子浓度, w 为边位错宽度, G 为剪切模量, b 为柏氏矢量。Shota^[37]等人实验中得到计算 O 原子固溶强化时, $(F_m^4 w / 4Gb^9)^{1/3}$ 取 4.17×10^3 , 计算 N 原子固溶强化时, $(F_m^4 w / 4Gb^9)^{1/3}$ 取 3.29×10^3 。这与 A. Issariyapat^[15]得到的值相一致。由于钛极易吸氧和氮, 因此热处理

温度的升高使得复合材料中 O 和 N 的含量逐渐增大, 故固溶强化作用也逐渐增大。测得试样中的 O 和 N 含量值如表 1 所示。

对 Ti-1.18TiB 复合试样未热处理和在不同温度下进行热处理后试样的理论强度进行计算, 结果如表 2。计算得到 O 和 N 的理论固溶强化值从未热处理时的 330 MPa 增大到 1200 °C 热处理后的 376 MPa 。从表中可以看出, 随着退火温度的升高, 细晶强化的贡献值逐渐减小, TiBw 的载荷传递强化的贡献值先增大后减小。因为随着热处理温度的升高, 基体晶粒逐渐增大, 而 TiBw 的长径比在 1100 °C 前逐渐增大, 1100 °C 后进行热处理, TiBw 发生粗化。复合材料的理论强度先增大后减小, 其中 N 的固溶强化起到最关键的强化作用。当退火温度为 900 和 1000 °C 时, 材料的理论强度和实际强度匹配良好。但是当退火温度升高到 1100 °C 以上时, N 的含量增大, 材料变得硬而脆^[38], 且粗化的 TiBw 在受到外力作用下会优先产生裂纹, 此时复合材料在还没有达到最大载荷时会提前发生断裂。故 1100 °C 退火试样的理论值和实际值相差较大。综上所述, 材料的强度在 1000 °C 时达到最大值, 且计算得到的理论值与实际值相吻合。在细晶强化、载荷传递强化和 O/N 的固溶强化几种强化机制中, O 和 N 元素的固溶强化是复合材料强度提升的主要因素, 在 1000 °C 时理论强化值可以达到 355 MPa 。

表 1 不同温度热处理试样中的 O 和 N 含量

Table 1 O and N contents of Ti-1.18TiB samples annealed at different temperatures (wt%)

Annealing temperature/°C	O	N
Untreated	0.2435	0.2881
900	0.2762	0.2932
1000	0.2898	0.2952
1100	0.3124	0.3123
1200	0.3238	0.3136

表 2 不同强化因子理论贡献值

Table 2 Theoretical contribution value of different strengthening factors (MPa)

Annealing temperature/°C	Basis Pure Ti	Grain refinement	TiBw load transfer	O/N solution	Theoretical strength	Actual strength
Untreated	450	58.31	32.86	330	872	838
900	450	55.74	39.32	348	893	898
1000	450	53.06	50.84	355	909	908
1100	450	21.90	46.50	370	889	839
1200	450	1.67	3.62	376	832	801

3 结 论

1) Ti 与 BN 混合粉末在 1000 °C 烧结时发生原位反应生成了 TiBw 和 Ti-N 固溶体, N 原子以固溶的形式存在于 Ti 基体中。

2) 随着热处理温度的升高, TiBw 的长径比先增大后减小,长径比在 1100 °C 时达到最大值。在 1100 °C 以上进行退火处理时, TiBw 的形貌演变遵循 Ostwald 熟化机制, 发生了粗化和长大。

3) 原位生成的针状 TiBw 主要分布于 Ti 基体的晶界处, 其通过 Zener 钉扎作用阻碍了热处理过程中晶界的迁移与合并过程, 有效抑制了基体晶粒的长大, 提升了复合材料的高温稳定性。当热处理温度超过 1100 °C 时, TiBw 才会逐渐发生粗化, 从针状变成短棒状, 其对基体的钉扎效果逐渐减弱, 基体晶粒尺寸长大。

4) 复合材料的强度随热处理温度的升高呈现先升高后降低的趋势, 在热处理温度为 1000 °C 时达到最大值, 为 908 MPa。复合材料的硬度 HV 随热处温度的升高而逐渐增大, 在 1200 °C 时达到 5067 MPa。当热处理温度为 900 和 1000 °C 时, 材料的理论强度和实际强度相一致, 材料的高强度归因于晶粒细化、TiBw 载荷传递和 O/N 的固溶强化。其中, O 和 N 元素的固溶强化是复合材料强度提升的主要因素。

参考文献 References

[1] Liu Shifeng(刘世锋), Song Xi(宋玺), Xue Tong(薛彤) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2020, 40(3): 77

[2] Han Yuanfei(韩远飞), Qiu Peikun(邱培坤), Sun Xianglong(孙相龙) et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2016, 510(15): 62

[3] Li Hailiang, Yang Zhihua, Cai Delong et al. *Materials & Design*[J], 2019, 185: 108 245

[4] Xu Feng, Yang Zhao, Wang Ning et al. *Baosteel Technical Research*[J], 2011, 5(4): 25

[5] Nan Yingying(南盈盈). *Thesis for Master*(硕士论文)[D].

Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018

[6] Bilous O O, Artyukh L V, Bondar A A et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2005, 402(1-2): 76

[7] Shen Xiangbo(神祥博). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014

[8] Mao Jianwei(毛建伟), Huang Guangfa(黄光法), Wang Liqiang(王立强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(S1): 112

[9] Zhang Changjiang, Kong Fantao, Xiao Shulong et al. *Materials and Design*[J], 2012, 36: 505

[10] Li Cong, Chen Jian, Li Wei et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 684: 466

[11] Gorsse S, Miracle D B. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(9): 2427

[12] Zhang Wencong, Feng Yangju, Chen Wenzhen et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 693: 1116

[13] Jia Lei, Li Shufeng, Hisashi Imai et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 614: 129

[14] Ma Zongyi, Tjong S C. *Scripta Materialia*[J], 2000, 42: 367

[15] Issariyapat A, Visuttipitukul P, Song Tingting et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2020, 779: 139136

[16] Liu Yixiong(刘一雄). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015

[17] Anil K V, Navneeta L, Ashwani K R et al. *Energy*[J], 2021, 218: 119 404

[18] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Applicable Thermodynamic Handbook of Inorganic Substances, 2nd Edition*(实用无机物热力学数据手册,第 2 版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002

[19] Liang Yingjiao(梁英教), Chen Yinchang(车荫昌). *Inorganic Thermodynamic Data Manual*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993: 92

[20] Wang Pengbo(王朋波), Yang Guanjun(杨冠军), Mao Xiaonan(毛小南). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 484

[21] Yang Zhenlin, Liu Zhanguo, Ouyang Jiahu et al.

- International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2013, 41: 54
- [22] Feng Haibo(冯海波), Jia Dechang(贾德昌), Zhou Yu(周 玉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(6): 635
- [23] Wu Zhifang(吴志方), Liu Chao(刘 超), Zhou Fan(周 帆). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2016, 26(2): 58
- [24] Zhang Min(张 敏). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2020
- [25] Huang Liguang(黄立国), Chen Yuyong(陈玉勇). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2016, 47(2): 2094
- [26] Lifshitz I M, Slyozov V V. *Wagner Journal of Physics & Chemistry of Solids*[J], 1961, 19(1): 35
- [27] Kurajica S, Munda I K, Brlekovic F *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2020, 291(99): 121 600
- [28] Williams J C, Frocs F H, Yolton C F *et al. Metallurgical Transactions A*[J], 1980, 11(2): 356
- [29] Zhu Zhihao, Nie Kaibo, Deng Kunkun *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2020, 107: 110 360
- [30] Sun Shuyu, Wang Minmin, Wang Liqiang *et al. Composites Part B Engineering*[J], 2012, 43(8): 3334
- [31] Xu Quan(许 泉). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007
- [32] Han Yuanfei, Kuang Wei, Yang Xiaofang *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(12): 3104
- [33] Sharon J A, Zhang Yong, Mompou F *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 75: 10
- [34] Kobayashi, Yuki Tanaka, Yoshiteru Matsuoka *et al. Journal of the Society of Materials Science*[J], 2005, 54(1): 66
- [35] Zhao Shuai, Xu Yangjian, Pan Changliang *et al. Materials*[J], 2019, 12(5): 827
- [36] Labusch R. *Physica Status Solidi*[J], 1970, 41(2): 659
- [37] Kariya, Fukuo S, Umeda M *et al. Materials Transactions*[J], 60(2): 263
- [38] Jia Lei, Li Xiao, Kondoh K *et al. Materials Characterization*[J], 2019, 151: 6

Microstructure and Mechanical Properties of Ti(N)-TiBw Composites Prepared in situ by Ti-BN Powder Metallurgy

Che Yan^{1,2}, Li Shufeng^{1,2}, Nan Yingying^{1,2}, Pan Deng^{1,2}, Liu Lei^{1,2}, Zhang Xin^{1,2},
Zhou Shengyin^{1,2}, Yang Shenghui^{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: Ti(N)-TiBw composites were prepared by spark plasma sintering (SPS) with pure Ti powder and BN powder as raw materials. The effect of annealing temperature on microstructure evolution and mechanical properties of Ti(N)-TiBw composites was studied. Results show that Ti and BN react in situ to form dense TiBw and N solution strengthened titanium matrix composites when sintered at 1000 °C. TiBw is distributed in the primary particle boundary in the form of needle like network. With the increase of heat treatment temperature, the aspect ratio of TiBw first increases and then decreases, reaching the maximum at 1100 °C. However, when the annealing temperature is above 1100 °C, TiBw coarsens gradually, and the microstructure changes from needle shape to short rod shape. The pinning effect of TiBw on the matrix is obviously weakened, and the grain size of Ti matrix coarsens gradually. The morphology evolution of TiBw follows Ostwald ripening mechanism. As the heat treatment temperature increases, the ultimate tensile strength of the composites first increases and then decreases, reaching a maximum value of 908 MPa at 1000 °C. The strength improvement is attributed to grain refinement, TiBw load transfer and O/N solution strengthening.

Key words: titanium matrix composite; in situ reaction; Ostwald ripening mechanism; grain growth kinetics; reinforcement mechanism

Corresponding author: Li Shufeng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: shufengli@xaut.edu.cn