

钛合金应用

热压温度对 TC4/Ta 层状复合材料界面元素扩散行为及微观结构的影响

余 豪¹, 姜庆伟¹, 张晓青¹, 张守健¹, 张凤珍²

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明钢铁控股有限公司科技创新部, 云南 昆明 650302)

摘 要:在不同温度下通过高温热压复合制备了 TC4/Ta/TC4 层状金属复合材料 (LMCs), 并讨论了界面元素扩散行为、微观结构随热压温度的变化关系。结果表明, 在热压和保温过程中两组元元素在界面处发生了明显的扩散行为, 两组元实现了良好的冶金结合。高温热压促进了 Al、V、Ti、Ta 各元素在界面处的扩散, 其扩散程度显著影响了界面附近的显微组织。每种元素的扩散深度与原子半径紧密相关, 随着原子半径减小, 扩散行为发生的更为强烈。元素扩散行为导致界面附近钛基体的相变温度降低, 在低于 TC4 相变温度的 950 °C 出现了网篮组织, 随着与界面距离的变化呈现不同的显微组织形貌。

关键词:层状金属复合材料; TC4; Ta; 热压复合; 元素扩散; 微观结构; 界面; 扩散层

中图分类号: TF823, TG115 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)06-0109-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.015

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Effect of hot-pressing temperature on element diffusion behavior and microstructure of TC4/Ta layered composites

Yu Hao¹, Jiang Qingwei¹, Zhang Xiaoqing¹, Zhang Shoujian¹, Zhang Fengzhen²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. Science and Technology Innovation Center of Kunming Iron and Steel Holding Co., Ltd., Kunming 650302, Yunnan, China)

Abstract: TC4/Ta/TC4 layered metal composites (LMCs) were prepared by hot-pressing at different temperatures, and the diffusion behavior of interfacial elements and the microstructure at different temperatures were discussed. The results show that obvious diffusion behavior occurs at the interface during the process of hot-pressing and holding, and the two groups achieve good metallurgical bonding. High temperature hot-pressing promotes the diffusion of Al, V, Ti and Ta, and the degree of diffusion significantly affects the microstructure near the interface. The diffusion depth of each element is closely related to the atomic radius. As the atomic radius decreases, the diffusion behavior occurs more intensely. The element diffusion behavior leads to the decrease in the phase transition temperature of the titanium matrix near the interface, and the basketweave structure appears at 950 °C below the phase transition temperature of TC4. The microstructure changes with the change of the interface distance.

Key words: laminated metal composites, TC4, Ta, hot-pressing, element diffusion, microstructural evolution, interface, diffusion layer

收稿日期: 2021-11-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51201077) 资助。

作者简介: 姜庆伟 (1978—), 男, 山东济宁人, 工学博士, 副教授, 通讯作者, 主要从事层状金属复合技术的研究工作, E-mail: jqw6@163.com。

0 引言

钛基复合材料 (Titanium matrix composites, TMCs) 因其比强度高、耐热性好、突出的抗蠕变性和耐腐蚀性等特定性能而备受关注,尤其是在航空航天应用、医用材料、武器系统和汽车工业领域^[1-4]。众多学者对各种钛基增强材料进行了广泛研究,例如 TMCs 中的原位或异位陶瓷颗粒、晶须和纤维等^[4-6]。首先,研究人员通过铸造和粉末冶金等各种工艺寻求增强相在 TMCs 中均匀分布的方法,以实现均匀的微观结构。这些研究获得了相当大的强度增量,但它也带来了严重的延展性损失,甚至导致延伸率低于 1%^[6-7]。

为了得到综合性能优异的 TMCs,许多学者提出了网络结构的钛基复合材料 (Network TMCs, NTMCs),以实现增强体的异质分布,这被认为是提高强度-延展性组合的最可能方式之一^[6,8-9]。后来,研究人员提出了由 Ti/NTMCs 层交替组成的层状结构的 TMCs (Laminated TMCs, LTMCs),与单片 NTMCs 相比,其延展性和断裂韧性得到了改善^[10-13]。然而,LTMCs 的强度增量是有限的 (~15%),由于加固的衰减,明显低于 NTMCs 的强度增量 (~88%)^[10,14]。

近年来, Li 等人提出用增强层 (如 Ti-N 合金) 代替 NTMCs 层,可以提高增强层的体积分数、抗拉强度和抗弯强度,增幅约为 100%^[15]。此外, Xi-ang 等人提出了一种制备具有层状结构的金属基复合材料 (Metal matrix composites, MMCs) 的新方法,该方法通过在金属箔上电泳沉积一定厚度的碳纳米管层 (Carbon nanotubes, CNTs) 并随后进行热压和轧制,并制备了铜/碳纳米管层状复合材料和镁/碳纳

米管层状复合材料^[16-17]。众所周知, TMCs 的力学性能可以通过原位增强来提高,包括 Ti-C 系统中的 TiC,以及最近的碳纳米材料,包括 CNTs、石墨烯纳米片 (Graphene nanoplatelets, GNPs) 和氧化石墨烯 (Graphene oxides, GOs) 被用作 TMCs 中的增强源。高温下这些碳纳米材料可以通过部分反应和完全反应与 Ti 反应形成 TiC^[4,8,18-21]。

金属钽具有优异的耐腐蚀能力、生物相容性和骨整合性而在医学领域有广泛应用,是新一代的人体硬组织修复和替换材料^[22]。但是钽价格昂贵,若将其作为涂层材料制备于钛合金表面,既利用了钽优异的生物相容性,同时抑制了钛合金中的有毒元素释放,又降低了产品的成本,而且钽作为一种具有极高的抗腐蚀性的金属,无论是在冷和热的条件下,对盐酸、浓硝酸及王水都不反应^[23]。在其他领域也有广泛应用,例如核工业钽搅拌桨、化工容器等。因此,开发和研究钽钛复合材料,有望替换当前诸多纯钽产品,减少产品中钽的用量,降低成本。

笔者在不同温度下分别进行高温热压获得 TC4/Ta/TC4 层状金属复合材料,研究了热压温度对微观组织的影响并详细表征了不同样品的界面微观结构,进一步讨论了该层状金属复合材料的界面微观结构与界面处元素之间的关系。

1 试验材料及方法

商业级纯钽 (Ta) 箔和 Ti-6Al-4V (TC4) 板材作为原材料,用来制备 TC4/Ta/TC4 层状金属复合材料。在后续表述中分别用 LMCs、Ta 和 Ti 分别表示层状金属复合材料、Ta 箔和 TC4 板材,其中 Ta 箔和 TC4 的化学成分列于表 1 中。

表 1 商业级纯钽箔和 Ti-6Al-4V 化学成分
Table 1 Chemical compositions of the commercial purity Ta foil and Ti-6Al-4V

材料	Ti	Al	V	Fe	C	N	H	O	W	Mo	Nb	Ta
Ti-6Al-4V	Bal.	5.7	3.8	0.28	0.07	0.04	0.01	0.15				
Ta 箔	0.001								0.01	0.01	0.04	Bal.

将初始厚度分别为 0.1 mm 和 3.0 mm 的 Ta 箔和 TC4 板材通过电火花线切割加工制成直径 30 mm 的圆片。热压过程可分为四个步骤,具体如图 1 所示。①用钢刷清洁 TC4 和 Ta 的表面,以去除表面氧化物和污染物,然后进行超声波清洗和快

速干燥。②将清洗后的圆片按 TC4、Ta、TC4 的顺序按相同方向叠放,然后放入热压模具中。③在 40 MPa 压力下,分别在 850、900、950、1 000 °C 和 1 050 °C 下热压 30 min,真空度为 10^{-3} Pa,得到结合良好的 LMCs。④样品被空气冷却至环境温度。

将 LMCs 沿横截面切成尺寸为 $4\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的样品。将样品嵌入环氧树脂中, 研磨至 3000# 的砂纸, 然后依次使用 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏进行镜面抛光。HF : HNO₃ : H₂O = 1 : 4 : 45 的腐蚀溶液(体积比)作为 TC4 的腐蚀剂, 腐蚀时间 30 s。

使用光学显微镜 (Optical Microscope, OM) 观察界面处的微观组织; 能谱分析仪 (EDS) 分析 LMCs 界面处元素扩散趋势, X 射线衍射仪 (RigakuRU-300) 对 LMCs 中的界面化合物进行物相分析。

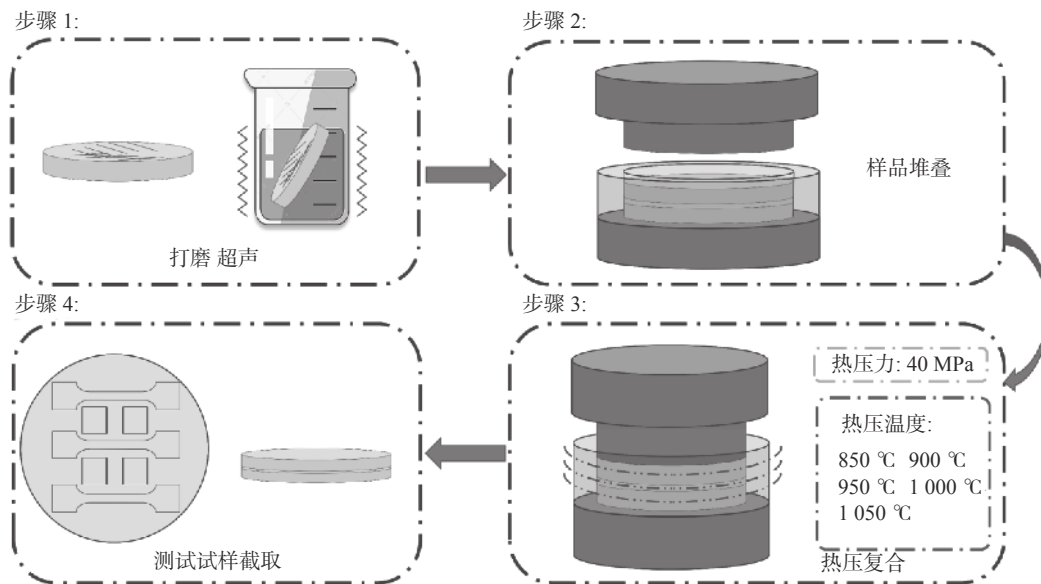


图 1 Ti/Ta/Ti 层状复合材料热压工艺示意

Fig. 1 The schematics of hot-pressing process of TC4/Ta/TC4 LMCs

2 结果及讨论

2.1 微观组织的演变

为了研究层压复合材料界面处的微观组织随热压温度的演变规律, 对 LMCs 界面处的微观组织进行了观察, 结果如图 2 所示。很明显, 在各试验温度下复合的 LMCs 都具有比较直的异种金属复合界面, 界面处没有孔隙或裂纹, 表现出钛钽良好的结合能力。在较低温度 (850 °C 和 900 °C) 下热压形成的组元界面分界线明显比在更高温度下 (950 °C、1000 °C 和 1050 °C) 复合后形成的分界线更清晰、明锐。在较高温度下两组元的界面处存在明显的扩散区和反应区, 微观组织存在交叉或者互穿。TC4 组元的微观组织随着热压温度的升高呈现明显不同的特征。在 850 °C 复合后为等轴初生 α 和转变 β 相; 在 900 °C 下的微观组织则表现为等轴 α 和层状 β 以及晶间 β 组织; 在更高的 950 °C 下出现了网篮组织结构; 在 1000 °C 下复合后的 LMCs 的钛基体一侧表现为粗大片状 α 、部分 β 相和少量网篮组织混合的微观形貌, 越靠近界面处 β 相越多、越粗

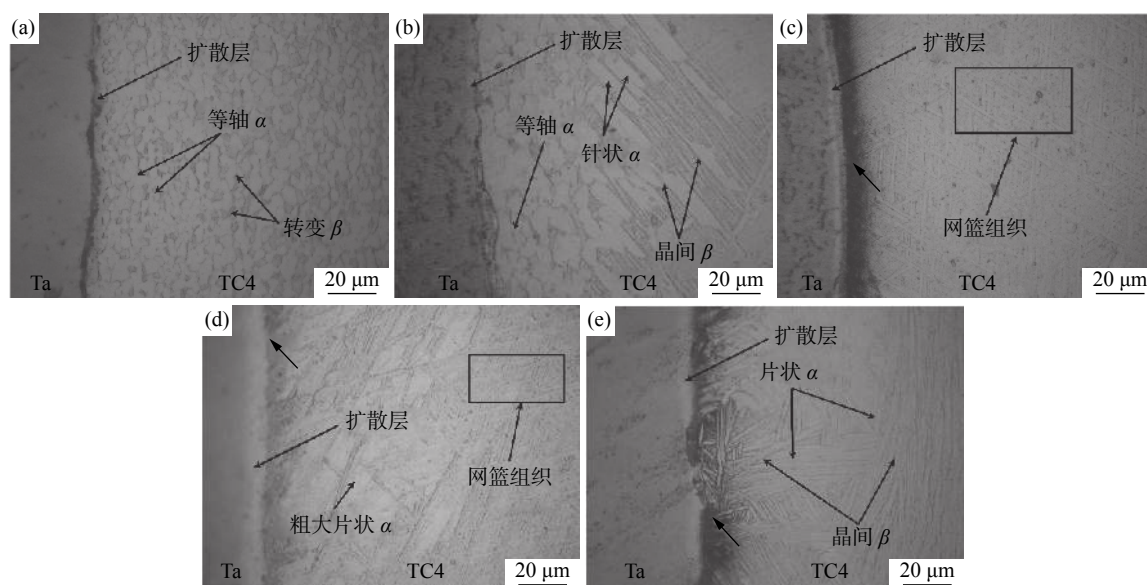
大; 在更高温度的 1050 °C 时钛基体中表现出更多的片层状 α 相和 β , 网篮组织基本消失。为了研究在结合界面的物相组成, 对 LMCs 试样的复合界面进行了 XRD 物相分析, 结果如图 3 所示。X 射线衍射分析表明在 LMCs 样品中有新的物相生成, 这是由于材料中组成元素的高温扩散行为, 在界面处产生了新的物相, 并结合图 4 中扩散层元素的扩散情况进行分析, 可以确定在热压和保温过程中扩散层中形成了钽钛固溶体^[24]。LMCs 样品中钽-钛固溶体峰强度的增加是由于热压复合温度的增加促进了 TC4/Ta 界面处原子的扩散。

2.2 界面处的元素扩散

通过 EDS 研究了 LMCs 中的元素在复合界面处扩散行为和分布情况, 结果如图 4 所示。在 TC4/Ta 复合界面处, TC4 和 Ta 元素在复合界面均发生相互扩散行为。随着温度升高, 扩散层厚度增加, 各试验温度下扩散层的测量结果如图 4 所示, 扩散层的厚度大约 5 ~ 11 μm 。因此可以推断, TC4/Ta 复合界面的形成是由于不同金属之间发生冶金结合而非简单的机械结合, 从而保证了复合界面具有较

高的结合强度。随着试验温度的升高,发生在 TC4/Ta 界面的原子扩散程度增强,扩散层的厚度逐渐增加,其原因包括机械力引起的原子迁移、塑性

变形和高温引起的化学扩散^[25]。在热压过程中,由于较高温度和浓度梯度的驱动作用,TC4 和 Ta 原子的活性增强并迅速通过界面进行扩散。



(a) 850 °C; (b) 900 °C; (c) 950 °C; (d) 1000 °C; (e) 1050 °C

图 2 不同温度下热压制备的 LMCs 复合界面处的微观组织

Fig. 2 The composite interface microstructures of LMCs at different temperatures

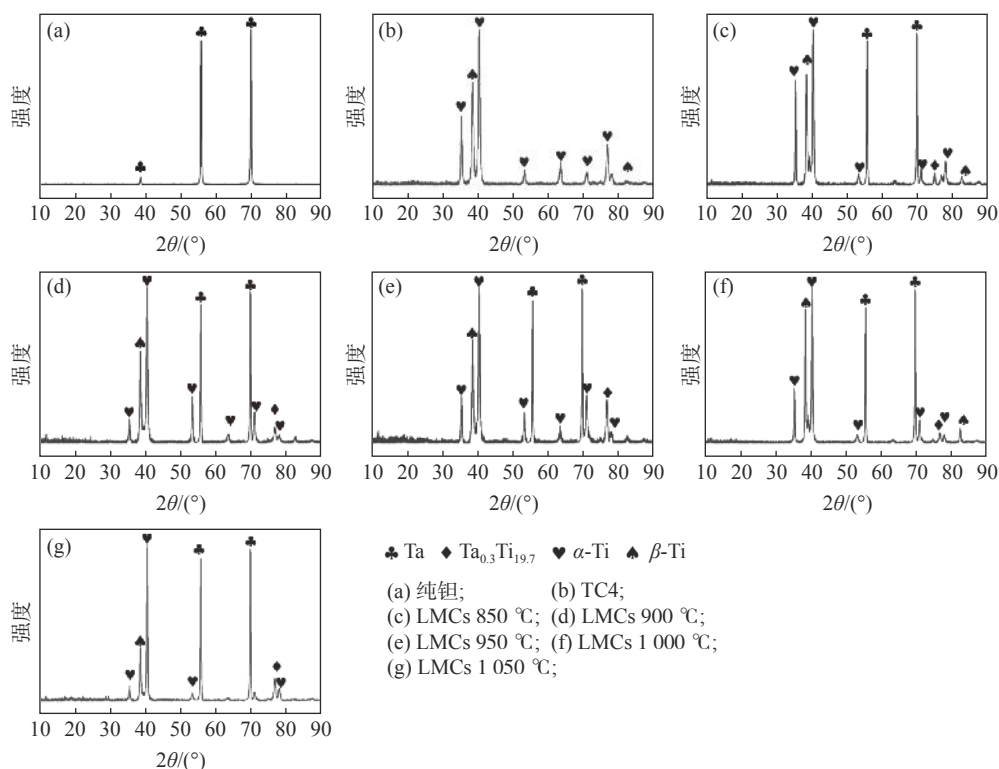
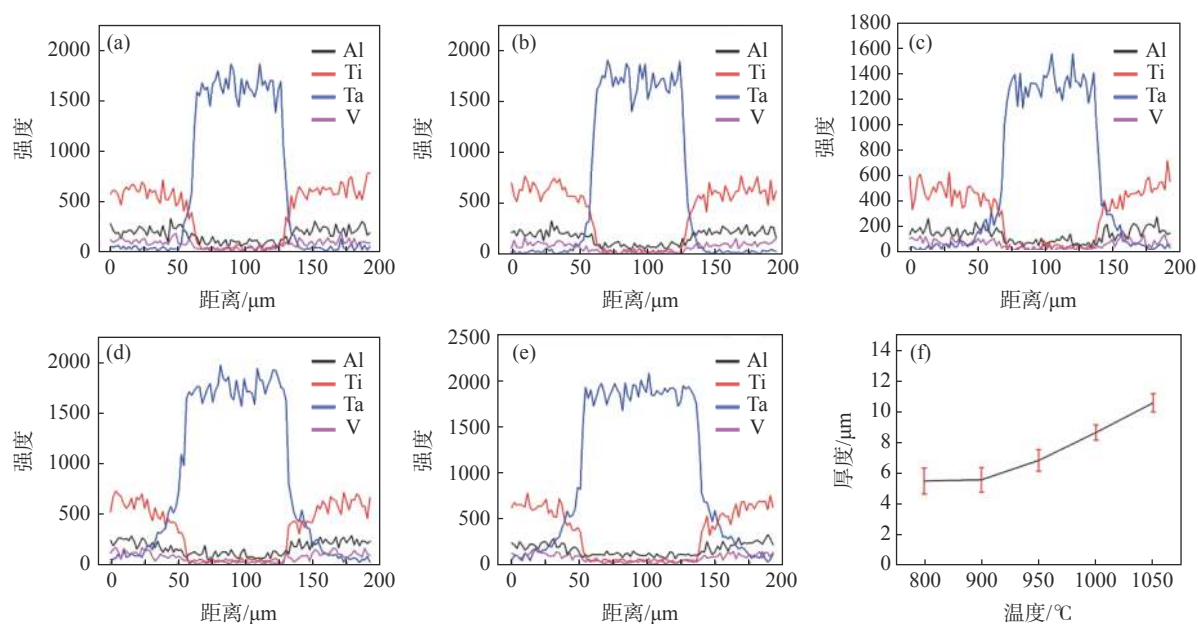


图 3 不同热压温度下 Ti/Ta/Ti LMCs 中 Ti/Ta 界面的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Ti/Ta interfaces in Ti/Ta/Ti LMCs at different hot-pressing temperatures



(a) 850 °C; (b) 900 °C; (c) 950 °C; (d) 1 000 °C; (e) 1 050 °C

图4 Ti/Ta/Ti 层压复合材料界面上的 EDS 元素浓度分布

Fig. 4 The EDS elemental concentration profiles across the interface in the Ti/Ta/Ti LMCs

3 结论

通过高温热压复合的方式在 850 ~ 1 050 °C 范围内成功制备出 TC4/Ta/TC4 层状复合材料 (LMCs), 对其复合界面处的微观组织和元素扩散行为进行了分析, 得出以下结论:

1) 在不同热压温度的影响下, LMCs 的界面附近具有不同的微观组织, 钽元素扩散进入 TC4 板材, 降低 $\beta \rightarrow \alpha + \beta$ 的相变温度, 致使在 950 °C 下出现网

篮组织。

2) LMCs 在 850 ~ 1 050 °C 范围内热压复合后获得了良好的冶金结合的界面。高温环境下促进原子扩散并导致形成较厚的扩散层, 界面扩散层的厚度约为 5 ~ 11 μm 。

3) 在高温热压和化学浓度梯度的作用下, 钽钛元素在界面处发生扩散, 钽原子进入到 $\alpha\text{-Ti}$ 和 $\beta\text{-Ti}$ 的晶体结构中形成钽钛固溶体。

参考文献

- [1] Huang Lujun, An Qi, Geng Lin, *et al.* Multiscale architecture and superior high-temperature performance of discontinuously reinforced titanium matrix composites[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(6): 2000688.
- [2] Pan Deng, Zhang Xin, Hou Xiaodong, *et al.* TiB nano-whiskers reinforced titanium matrix composites with novel nano-reticulated microstructure and high performance via composite powder by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2021, 799: 140137.
- [3] Wang Shuai, Huang Lujun, Geng Lin, *et al.* Microstructure evolution and damage mechanism of layered titanium matrix composites under tensile loading[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2020, 777: 139067.
- [4] Ma Z Y, Tjong S C, Gen L. In-situ Ti-TiB metal-matrix composite prepared by a reactive pressing process[J]. *Scr Mater*, 2000, 42(4): 367-373.
- [5] Alman D E, Hawk J A. The abrasive wear of sintered titanium matrix-ceramic particle reinforced composites[J]. *Wear*, 1999, 225-229: 629-639.
- [6] 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[J]. *Scr. Mater.*, 2009, 60(11): 996-999.
- [7] Tjong S C, Mai Yiu Wing. Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker-reinforced titanium matrix composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(3): 583-601.

- [8] Sen Indrani, Tamirisakandala S, Miracle D B, *et al.* Microstructural effects on the mechanical behavior of B-modified Ti-6Al-4V alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(15): 4983-4993.
- [9] 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[J]. *Scr. Mater.*, 2011, 64(9): 844-847.
- [10] Liu B X, Huang L J, Geng L, *et al.* Microstructure and tensile behavior of novel laminated Ti-TiBw/Ti composites by reaction hot pressing[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2013, 583: 182-187.
- [11] Liu B X, Huang L J, Geng L, *et al.* Gradient grain distribution and enhanced properties of novel laminated Ti-TiBw/Ti composites by reaction hot-pressing[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2014, 595: 257-265.
- [12] Liu B X, Huang L J, Geng L, *et al.* Effects of reinforcement volume fraction on tensile behaviors of laminated Ti-TiBw/Ti composites[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2014, 610: 344-349.
- [13] Liu B X, Huang L J, Rong X D, *et al.* Bending behaviors and fracture characteristics of laminated ductile-tough composites under different modes[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 126: 94-105.
- [14] 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[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2012, 545: 187-193.
- [15] Li Pei, Sun Qiaoyan, Xiao Lin, *et al.* Tuning the morphology of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-1Zr alloy: From brittle to ductile fracture[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2020, 769: 138487.
- [16] Meng Linglong, Wang Xiaojun, Hu Xiaoshi, *et al.* Role of structural parameters on strength-ductility combination of laminated carbon nanotubes/copper composites[J]. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2019, 116: 138-146.
- [17] Xiang Yeyang, Wang Xiaojun, Hu Xiaoshi, *et al.* Achieving ultra-high strengthening and toughening efficiency in carbon nanotubes/magnesium composites via constructing micro-nano layered structure[J]. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2019, 119: 225-234.
- [18] Lu Jinwen, Dong Longlong, Liu Yue, *et al.* Simultaneously enhancing the strength and ductility in titanium matrix composites via discontinuous network structure[J]. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2020, 136: 105971.
- [19] Wei Liangxiao, Liu Xuyang, Zheng Shoutao, *et al.* Micromechanical and tribological behavior of titanium matrix composites reinforced with graphene oxide[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 269: 124763.
- [20] Dong L L, Lu J W, Fu Y Q, *et al.* Carbonaceous nanomaterial reinforced Ti-6Al-4V matrix composites: Properties, interfacial structures and strengthening mechanisms[J]. *Carbon*, 2020, 164: 272-286.
- [21] Xiao Lu, Lu Weijie, Yang Zhifeng, *et al.* Effect of reinforcements on high temperature mechanical properties of in situ synthesized titanium matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering:A*, 2008, 491(1): 192-198.
- [22] Esmaeili Mohammad Mahdi, Mahmoodi Mahboobeh, Imani Rana. Tantalum carbide coating on Ti-6Al-4V by electron beam physical vapor deposition method: Study of corrosion and biocompatibility behavior[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14(3): 374-382.
- [23] Li Ren, Gu Yi, Zeng Fanhao, *et al.* High temperature diffusion behavior between Ta-10 W coating and CP-Ti and TC4 alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 406: 126669.
- [24] Mali V I, Bataev A A, Maliutina Iu N, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Ti/Ta/Cu/Ni alloy laminate composite materials produced by explosive welding[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2017, 93(9): 4285-4294.
- [25] Cao R, Ding Y, Yan Y J, *et al.* Effect of heat treatment on interface behavior of martensite/austenite multilayered composites by accumulative hot roll bonding[J]. *Compos Interfaces*, 2019, 26(12): 1069-1085.