

微波烧结 TiC/Ti6Al4V 复合材料的高温氧化行为

吴小红, 罗军明*, 黄俊, 徐吉林

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 采用微波烧结法制备 TiC/Ti6Al4V 复合材料, 研究 TiC/Ti6Al4V 复合材料在 550、650 和 750 °C 空气中的恒温氧化行为, 并对氧化膜的表面、截面形貌及相组成进行了分析。结果表明: TiC/Ti6Al4V 复合材料由 TiC、 α -Ti+ β -Ti 三种物相组成。随着氧化温度的增加, TiC/Ti6Al4V 复合材料的氧化规律由抛物线型转变为直线型, 在 650 °C 温度以下, 复合材料的氧化产物主要由 TiO_2 组成, 而 750 °C 时氧化层主要有外层极薄的 TiO_2 、中间层 Al_2O_3 和 TiO_2 混合区及大部分内层 TiO_2 三部分组成。随着 TiC 含量增加, 氧化激活能增大, 氧化物粒径减小, TiC/Ti6Al4V 复合材料的抗氧化性能也越好。

关键词: TiC/Ti6Al4V 复合材料; 微波烧结; 高温氧化; 氧化动力学

中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)01-0135-07

High temperature oxidation behavior of microwave sintering TiC/Ti6Al4V composites

WU Xiaohong, LUO Junming*, HUANG Jun, XU Jilin

(School of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: TiC/Ti6Al4V composites were fabricated by microwave sintering. The isothermal oxidation behaviors of the TiC/Ti6Al4V composites were investigated in air under the temperature of 550, 650 and 750 °C. Moreover, the surface and cross-sectional morphologies and phase composition of the oxidation film were investigated. The results show that the TiC/Ti6Al4V composites are composed of TiC, α -Ti+ β -Ti phases. With increase of the oxidation temperature, the oxidation rule curves change from parabola into line. The oxidation products of the composites mainly consist of TiO_2 as the oxidation temperature lower than 650 °C. While the oxidation temperature is high up to 750 °C, the oxidation coatings are composed of three layers, containing thin outer TiO_2 , intermediate Al_2O_3 and TiO_2 and inner TiO_2 . With the TiC content increases, the oxygen activation energy increases, the particle size of oxide decreases and the oxidation resistance of TiC/Ti6Al4V composites improves.

Keywords: TiC/Ti6Al4V composites; microwave sintering; high temperature oxidation; oxidation kinetics

传统钛合金耐磨性差, 使用温度 (T) 一般为 600 °C 以下, 超过 600 °C 时, 钛合金的蠕变抗力和高温抗氧化性能急剧降低, 氧化产物剥落是导致钛合金氧化性较差的原因, 因此制约了钛合金在更高温度下的使用。一些研究者一直致力于提高钛合金抗氧化性方法, 例如制备抗氧化涂层和表面合金化等表面处理技术^[1-2]。虽然这些表面处理技术改善了钛合金的抗氧化性, 但是钛合金的综合力学性能并没有明显提高^[3]。增强体的加入有利于力学性能

的改善, 但对材料的抗氧化性也产生了不同程度的影响。为进一步扩大钛基复合材料在高温条件下的应用范围, 既具有良好的高温综合力学性能, 又不能丧失其优异的抗氧化性能, 研究钛基复合材料在高温环境下的氧化行为就显得十分必要^[4]。由于增强体含量对表面氧化物大小、形貌和结构有较大影响, 因此有必要研究增强体对钛基复合材料氧化性能影响^[5]。目前, 制备技术和抗氧化性是钛基复合材料的研究重点之一^[6-8]。

收稿日期: 2016-01-22; 录用日期: 2016-03-15; 网络出版时间: 2016-04-07 13:18

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160407.1318.004.html

基金项目: 江西省自然科学基金(20114BAB216014); 江西省研究生创新专项资金(YC2015-S309)

通讯作者: 罗军明, 博士, 教授, 研究方向为粉末冶金材料和稀土功能材料 E-mail: ljmniat@126.com

引用格式: 吴小红, 罗军明, 黄俊, 等. 微波烧结 TiC/Ti6Al4V 复合材料的高温氧化行为[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 135-141.

WU X H, LUO J M, HUANG J, et al. High temperature oxidation behavior of microwave sintering TiC/Ti6Al4V composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 135-141 (in Chinese).

微波烧结具备升温速率快、能源利用率高、加热效率高等特点，其升温时间短，可以抑制晶粒组织长大，易得到均匀的细晶组织，而且制备出的材料内部孔隙也要比传统方法的圆、且细小，微波烧结得到的材料有更好的韧性和延展性，提高了材料的综合力学性能。目前，有关微波烧结制备陶瓷材料(Al_2O_3 、 Y_2O_3 等陶瓷)研究报道很多，而微波烧结制备钛基复合材料的研究尚处于探索阶段^[9]。另外，有关钛合金的高温氧化性能报道较多^[10-14]，而针对微波烧结制备出的钛基复合材料其抗氧化性更有待于探讨^[15-17]

因此本文通过微波烧结制备 TiC/Ti6Al4V 复合材料，然后研究增强相含量对 TiC/Ti6Al4V 复合材料高温抗氧化性能的影响，为钛基复合材料在航空航天部门的应用奠定基础。

1 实验材料及方法

本实验采用的原材料 Ti6Al4V 粉和 TiC 粉的粒度均为 45 μm ，纯度均大于 99.5%。TiC 颗粒的质量分数分别为 5%、10%、15%，余量为 Ti6Al4V 粉末，按球料比 3 : 1 装入球磨罐，加入适当的酒

精，采用 QM-3SP4 行星磨进行球磨 24 h，将球磨完成后的混粉放入真空干燥箱中进行干燥。将干燥得到的混粉经过 200 目筛分，采用粉末压片机在 400~500 MPa 压力下保压 3 min，然后采用冷等静压制成圆柱坯体，最后采用 NJZ4-3 型微波烧结炉进行微波烧结，先抽真空，再通氩气保护，微波烧结温度为 1 200 $^{\circ}\text{C}$ ，保温时间 30 min。

将制备的 TiC/Ti6Al4V 复合材料切割成 $\Phi 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ ，然后经磨制、抛光、清洗、烘干后，用螺旋测微器测量试样尺寸，并用精度为 0.1 mg 的电子天平称重。在实验室静止空气中进行恒温氧化试验，氧化温度分别为 550、650、750 $^{\circ}\text{C}$ ，隔一定时间从炉中取出一个试样，在干燥室中冷却至室温，并称重。采用 JSM-6610 型环境扫描电子显微镜和 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪分别对氧化膜表面形貌、截面显微结构以及氧化层的相组成进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 TiC/Ti6Al4V 复合材料氧化增重动力学曲线

图 1(a)~图 1(c)为 TiC/Ti6Al4V 复合材料

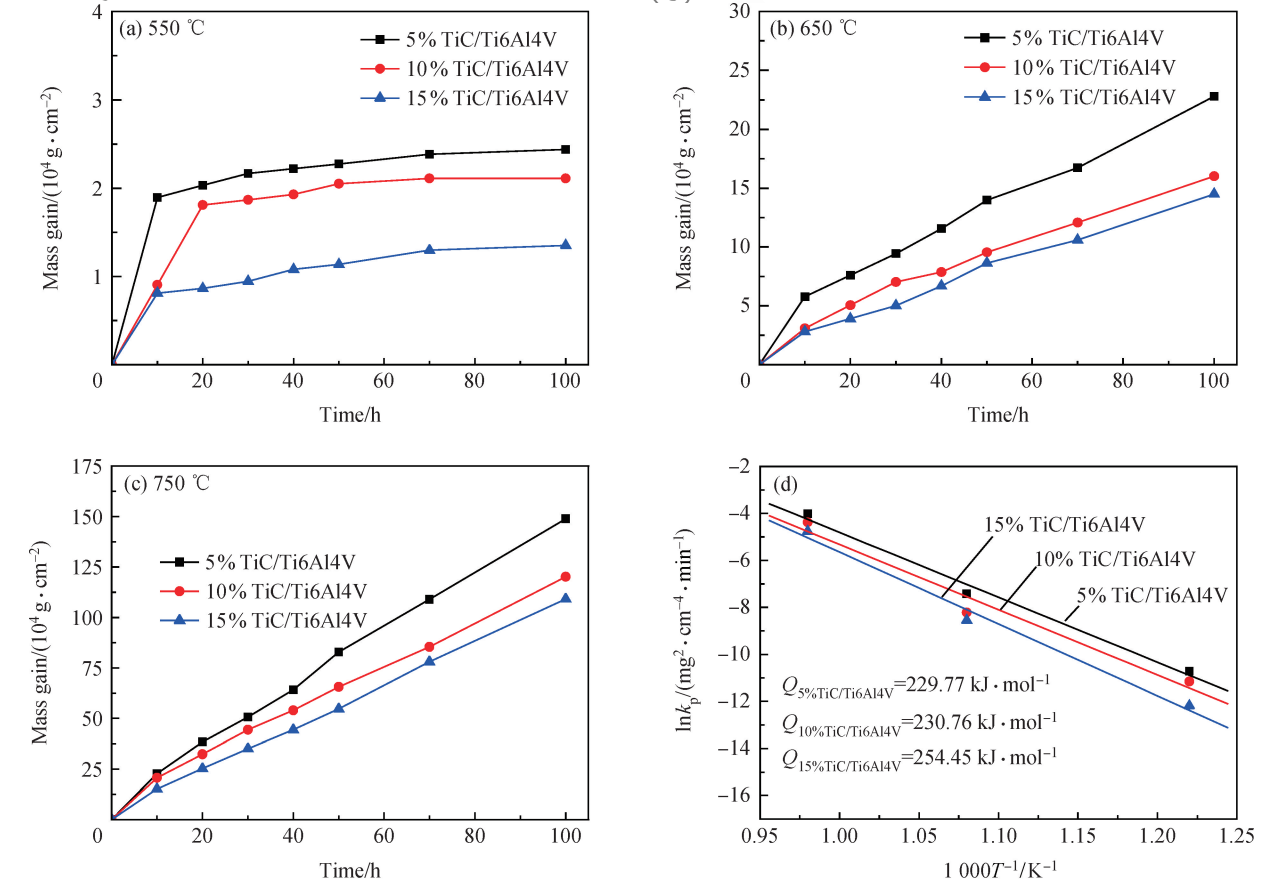


图 1 TiC/Ti6Al4V 复合材料不同温度下的氧化增重曲线及氧化抛物线常数(k_p)与温度的 Arrhenius 关系
Fig. 1 Mass gain-time curves of TiC/Ti6Al4V composites at different temperatures and Arrhenius plot of parabolic rate constant (k_p)

550、650、750 °C 的氧化增重曲线。可以看到, 随着温度和时间的增加, 不同 TiC 含量的钛基复合材料的氧化增重均增加。同时, 随着 TiC 含量增加, 材料氧化增重减小。550 °C 时在氧化初始阶段(0~15 h), 复合材料的氧化增重较快, 氧化 20 h 以后, 氧化增重与时间曲线趋于平缓, 而且在整个氧化过程中氧化增重都很小。此外, 在 650 °C 和 750 °C 氧化过程中, 材料的氧化增重随时间变化呈直线规律。

根据 Wagner 氧化理论^[14, 16], 通过氧化增重曲线, 计算出氧化抛物线常数与温度的 Arrhenius 关系图(见图 1(d)), 从而得到不同 TiC 含量在 550、650、750 °C 下的氧化激活能。由图 1(d) 可知, TiC 含量为 15% 时, 氧化激活能(Q)最大值为 254.45 kJ·mol⁻¹, 表明氧扩散到材料内部需要的能量越高, 材料的抗氧化性能更好。实验过程中我们也发现, 随着 TiC 含量升高, TiC/Ti6Al4V 复合材料表面脱落的氧化层减小, 说明 TiC 可以有效地抑制表面氧化物的剥落, 改善钛合金的高温抗氧化性。

2.2 TiC 含量和氧化温度对 TiC/Ti6Al4V 氧化层相组成的影响

图 2 为 TiC/Ti6Al4V 复合材料氧化 100 h 后的 XRD 图谱。由图 2(a) 可知, 550 °C 氧化 100 h 后, 氧化膜由金红石型 TiO₂ 组成, 由于氧化膜较薄, 大部分为基体 Ti 和增强相 TiC 的衍射峰, 说明 TiC/Ti6Al4V 复合材料在 550 °C 以下氧化较轻微, 这也与氧化增重曲线相对应。当氧化温度为 650 °C 时, 氧化膜出现了锐钛矿型 TiO₂ 和 Al₂O₃, 金红石型 TiO₂ 衍射峰也明显增强, 此时氧化膜的主要成分仍为金红石型 TiO₂, 由于温度增加, 基体 Ti 中的合金元素 Al 也发生了氧化, 生成了一定数

量的 Al₂O₃。随着氧化温度的继续升高, 锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 转变, 金红石型 TiO₂ 和 Al₂O₃ 衍射峰均升高, 说明 Ti 的氧化物形成的同时, 会使周围区域 Al 含量升高, Al₂O₃ 开始不断形成。图 2(b) 是不同 TiC 含量 TiC/Ti6Al4V 复合材料 750 °C 恒温氧化 100 h 后的 XRD 谱图。可知, TiC/Ti6Al4V 复合材料在 750 °C 下氧化膜的相组成均为金红石型 TiO₂ 和 Al₂O₃, TiC 含量对相组成没有影响。

2.3 氧化温度对 TiC/Ti6Al4V 氧化层微观形貌的影响

图 3 为 15% TiC/Ti6Al4V 复合材料不同温度恒温氧化 100 h 后的表面形貌。氧化前, 增强相 TiC 存在团聚现象, 但 TiC 较均匀分布于基体(α+β)中, (α+β)两相呈现近等轴形貌, 而熔铸法制备的铸态钛基复合材料中(α+β)两相大部分呈现出层片状, 即魏氏组织或网篮组织^[18]。等轴组织具有较好的塑性, 但高温性能不如魏氏组织或网篮组织。氧化温度 550 °C 时, β 晶界和晶内发生明显氧化, TiC 颗粒开始发生破碎。650 °C 时, 氧化物数量增多, 氧化颗粒变大, 表面由基体(α+β)和 TiC 各自的氧化产物形貌组成, 但氧化膜层很不连续。当氧化温度达到 750 °C 时, 材料表面由细小氧化物颗粒组成, 大的块状氧化物可能是部分团聚的 TiC 被氧化后的形貌, 氧化物整体上比较连续地覆盖在整个表面上。

2.4 TiC 含量对 TiC/Ti6Al4V 氧化层微观形貌的影响

图 4 为不同 TiC 含量 TiC/Ti6Al4V 复合材料在 750 °C 下恒温氧化 100 h 后的表面、截面形貌。可知, TiC 含量为 5% 时, 表面生成了一些岛屿状

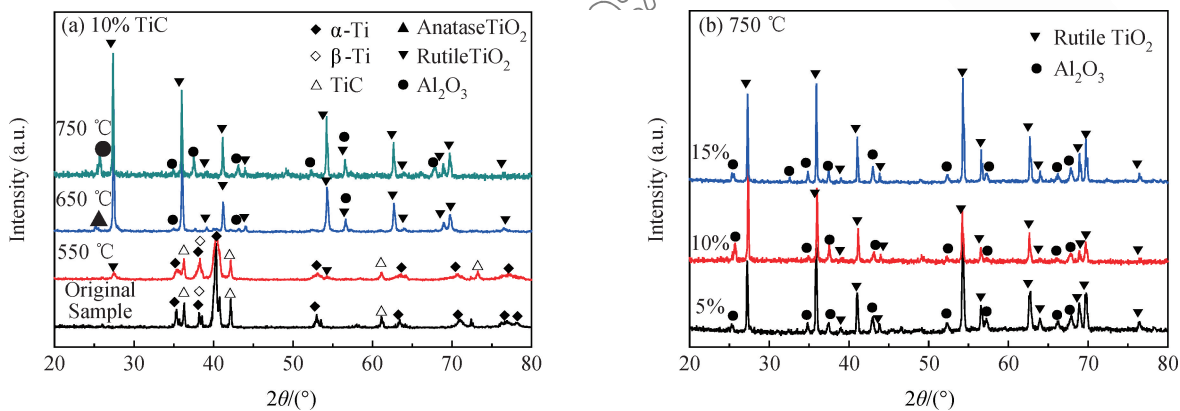


图 2 TiC/Ti6Al4V 复合材料氧化 100 h 后的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of TiC/Ti6Al4V composites after 100 h oxidation

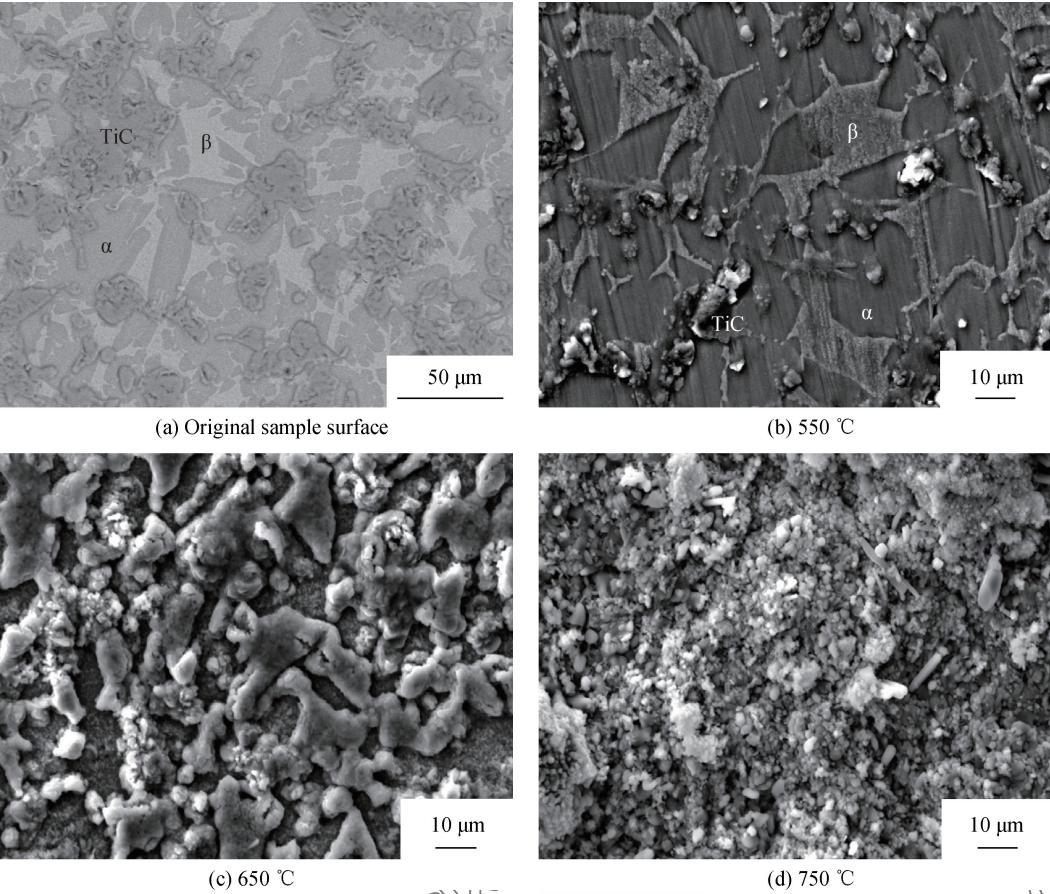


图 3 15%TiC/Ti6Al4V 复合材料不同温度恒温氧化 100 h 后的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of 15% TiC/Ti6Al4V composites after oxidation at different temperatures for 100 h

氧化产物，且氧化膜特别不连续，此时氧化膜层平均厚度约为 100 μm 左右。而 TiC 含量为 10% 时，氧化产物呈现较多的片状和短棒状，增强相 TiC 与基体氧化产物结合成较致密的氧化膜，氧化膜层平均厚度约为 85 μm 左右。当 TiC 含量增加至 15% 时，氧化产物粒径变小，氧化膜也结合致密，氧化膜层平均厚度最小约为 52 μm 左右。从不同 TiC 含量的截面形貌看出，随着 TiC 含量的增加，氧化膜层厚度降低，这与氧化增重曲线是相对应的。

图 5 为 5% 和 15% TiC 含量 TiC/Ti6Al4V 复合材料在 750 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温氧化 100 h 后的表面 EDS 分析。可以看出，随着增强相含量增加，氧化物粒径明显减小。这是因为外加的 TiC 增强相阻碍了基体晶粒的长大，从而使基体晶粒细化，因此基体氧化物粒径减小。由于细小氧化物结合较致密，同时增强相 TiC 的引入降低了钛基复合材料的热膨胀系数^[6]，从而降低氧化过程中裂纹产生的倾向，并抑制氧化物的剥落和增大氧化激活能，进而改善钛基复合材料的高温抗氧化性能。对其能谱分析可

知(见表 1)，氧化产物主要含有 O、Ti、Al、V 元素。

表 1 图 5 中 A、B、C 点的成分

Table1 Composition in A, B, C points in Fig. 5			
Point	A	B	C
OK/at%	74.38	73.99	83.56
AlK/at%	5.98	11.98	7.02
TiK/at%	14.81	13.35	4.88
VK/at%	4.83	0.68	4.55

为了研究 TiC/Ti6Al4V 复合材料不同氧化产物的截面分布，选择了 TiC 含量为 15% 进行线扫描分析(见图 6)。由图可知，Al 元素在表面分布比较多，由表面到基体处 Al 含量均很少，Ti 元素有所增加。从氧化温度对氧化产物相组成的影响(见图 2(a))可知，氧化温度 550 $^{\circ}\text{C}$ 时，氧化产物为 TiO_2 ，另外有关研究也表明^[14-15]，钛离子外扩散速度大于铝离子外扩散速度，因此氧化开始时，钛首先被氧化，金属外层很快覆盖一层薄的 Ti 氧化物膜。Ti 原子向外扩散形成氧化物的同时，将导致在氧化膜的下方形成多孔结构的局部富铝区，此

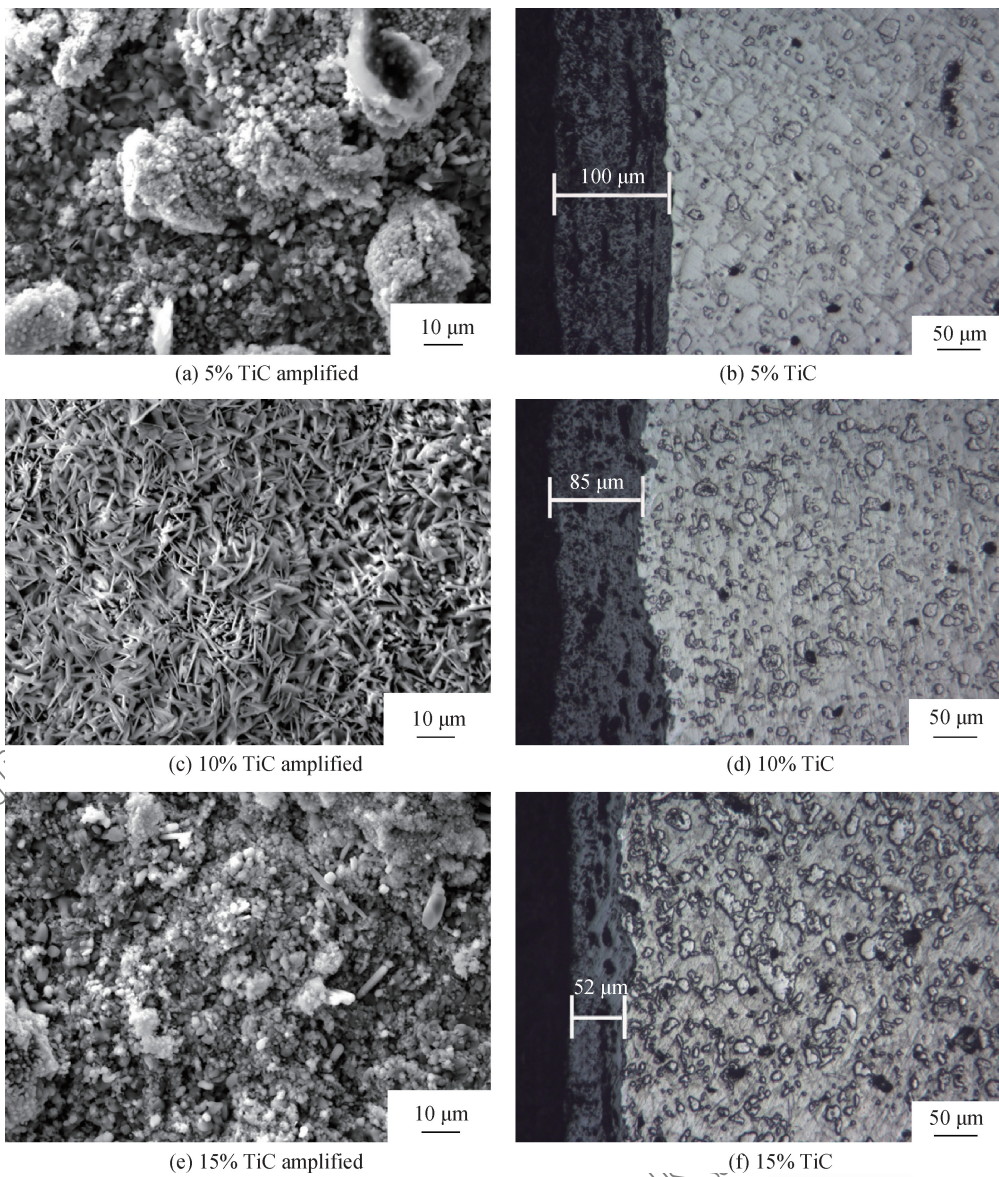


图 4 不同 TiC 含量 TiC/Ti6Al4V 复合材料在 750 °C 下恒温氧化 100 h 后的表面、截面形貌

Fig. 4 Surface and cross-sectional morphologies of TiC/Ti6Al4V composites with different TiC contents oxidized at 750 °C for 100 h

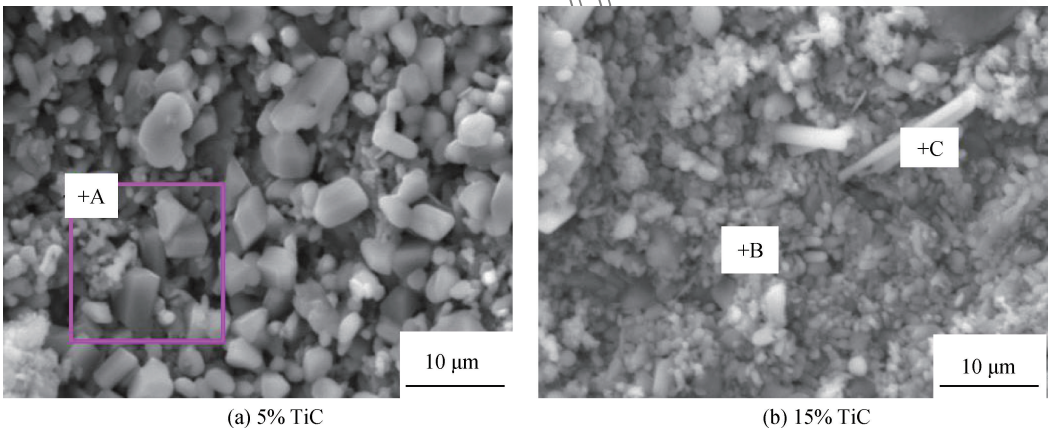


图 5 不同 TiC 含量 TiC/Ti6Al4V 复合材料在 750 °C 下恒温氧化 100 h 后的表面 EDS 分析

Fig. 5 EDS analysis oxidation morphologies of TiC/Ti6Al4V composites with different TiC contents at 750 °C for 100 h

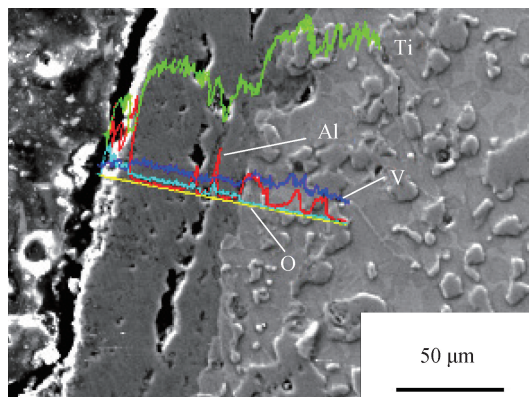


图6 15% TiC/Ti6Al4V 复合材料在 750 °C 下恒温氧化 100 h 后的截面 EDS 分析

Fig. 6 EDS analysis oxidation morphology of 15% TiC/Ti6Al4V composites at 750 °C for 100 h

时生成 Al_2O_3 的反应已成为可能, 在氧向内部扩散过程中, Al 将被氧化为 Al_2O_3 , 这时基体中的 Ti 继续向外扩散, 与氧结合成 TiO_2 , 形成了 TiO_2 与 Al_2O_3 之间的混合区。 Al_2O_3 的形成以及氧化层的增厚, 使得钛离子向外扩散的速度减弱, 此时氧化主要靠氧向内渗透, 导致内层靠近基体处又将形成富 Ti 区, 氧化后转化为 TiO_2 , 氧化膜分三部分组成。因此, 结合图 2(b) 中的 XRD 测试结果可知, 750 °C 时的氧化产物主要按外层极薄的 TiO_2 、中间层 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) 混合区以及大部分内层的 TiO_2 分布^[14-17]。

3 结 论

(1) TiC/Ti6Al4V 复合材料只有 TiC 和基体 $\alpha\text{-Ti} + \beta\text{-Ti}$ 三种物相组成。

(2) 随着氧化温度的增加, TiC/Ti6Al4V 复合材料氧化规律由抛物线型转变为直线型, 在 650 °C 温度以下, 复合材料的氧化产物主要由 TiO_2 组成, 750 °C 时氧化层主要有外层极薄的 TiO_2 、中间层疏松多孔的 ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) 混合区, 内层孔洞相对较少的 TiO_2 三部分组成。

(3) 随着 TiC 含量增加, TiC/Ti6Al4V 复合材料氧化物粒径减小, 氧化激活能增大, 当 TiC 含量增加至 15wt%, 氧化激活能为 $254.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其抗氧化性能也越好。

参考文献:

[1] 周慧, 刘正堂, 李争显, 等. 钛合金表面微弧氧化膜及抗氧化性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11):

1835-1838.

ZHOU H, LIU Z T, et al. Microarc oxidation coating and high-temperature oxidation resistant property on Ti Alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(11): 1835-1838 (in Chinese).

[2] 王宝云, 李争显, 严鹏, 等. 钛合金表面电弧离子镀 TiN/TiAlN 多层复合涂层的组织及抗氧化性能研究[J]. 钛工业进展, 2008, 25(2): 32-36.

WANG B Y, LI Z X, et al. Microstructure and inoxidizability of TiN/TiAlN coating on TC4 by arc ion plating[J]. Titanium Industry Progress, 2008, 25(2): 32-36 (in Chinese).

[3] 郑婷, 骆心怡, 孙晓宾, 等. 钛合金表面抗氧化技术的研究进展[J]. 机械工程材料, 2010, 34(4): 11-13.

ZHENG T, LUO X Y, SUN X B, et al. Research progress on surface oxidation resistant technology of titanium alloys [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2010, 34(4): 11-13 (in Chinese).

[4] 张丽华, 金云学, 郭宇航. 颗粒增强钛基复合材料的高温氧化行为研究进展[J]. 铸造, 2006, 55(12): 1251-1254.

ZHANG L H, JIN Y X, GUO Y H. Progress in the high temperature oxidation behavior of particle-reinforced titanium matrix composites[J]. Foundry, 2006, 55(12): 1251-1254 (in Chinese).

[5] 王梅改, 邓猛, 张帅强, 等. 碳化物含量对钛基复合材料高温氧化行为的影响[J]. 铸造技术, 2010, 31(7): 860-864.

WANG H G, DENG M, ZHANG S Q, et al. Influence of carbide content on the oxidation behavior of carbides reinforced titanium matrix composites[J]. Foundry Technology, 2010, 31(7): 860-864 (in Chinese).

[6] 耿林, 倪丁瑞, 郑镇沐. 原位自生非连续增强钛基复合材料的研究现状与展望[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 1-11.

GENG L, NI D R, ZHENG Z Z. Current status and outlook of in-situ discontinuously reinforced titanium matrix composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 1-11 (in Chinese).

[7] 李月英, 彭丽华, 张驰, 等. TiB₂ 颗粒增强钛基复合材料抗氧化性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27(2): 72-76.

LI Y Y, PENG L H, ZHANG C, et al. Oxidation properties of TiB₂/Ti composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(2): 72-76 (in Chinese).

[8] 毛小南, 曾泉浦. 颗粒强化钛基复合材料的氧化特性[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(1): 35-37.

MAOX N, ZENG Q P. Oxidizing characteristics of the particle reinforcing composite of Ti matrix[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(1): 35-37 (in Chinese).

[9] 范景莲, 黄伯云, 刘军, 等. 微波烧结原理与研究现状[J]. 粉末冶金工业, 2004, 14(1): 29-33.

FAN J L, HUANG B Y, et al. Principles and status of microwave sintering[J]. Powder Metallurgy Industry, 2004, 14(1): 29-33 (in Chinese).

- [10] WEI D B, ZHANG P Z, YAO Z J, et al. Oxidation of double-glow plasma chromising coating on TC4 titanium alloys [J]. Corrosion Science, 2013, 66: 43-50.
- [11] ZHOU Y, WEN S F, SONG B, et al. A novel titanium alloy manufactured by selective laser melting: Microstructure, high temperature oxidation resistance [J]. Materials and Design, 2016, 89: 1199-1204.
- [12] MAJUMDAR J D, MANNA I. 21-Laser surface engineering of titanium and its alloys for improved wear, corrosion and high-temperature oxidation resistance [J]. Laser Surface Engineering, 2015, 483-521.
- [13] ANIOLEK K, KUPKA M, BARYLSKI A, et al. Mechanical and tribological properties of oxide layers obtained on Titanium in the thermal oxidation process [J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 1419-1426.
- [14] 贾蔚菊, 曾卫东, 刘建荣, 等. Ti60 高温钛合金氧化行为研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39: 781-786.
- JIA W J, ZENG W D, LIU J R, et al. Oxidation behavior of near α -titanium alloy Ti60 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39: 781-786 (in Chinese).
- [15] 覃业霞, 吕维洁, 徐栋, 等. 原位合成 (TiB+TiC)/Ti6242 基复合材料高温氧化行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(10): 1645-1650.
- QIN Y X, LÜ W J, et al. Oxidation behavior of (TiB+TiC)/Ti6242 matrix composites at elevated temperature [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(10): 1645-1650 (in Chinese).
- [16] HUANG L. J, GENG L, FU Y, et al. Oxidation behavior of in situ TiC_p/Ti6Al4V composite with self-assembled network microstructure fabricated microstructure fabricated by reaction hot pressing [J]. Corrosion Science, 2013, 69: 175-180.
- [17] QIN Y X, LU W J, ZHANG D. Oxidation of in-situ synthesized TiC Particle-reinforced titanium matrix composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 404: 42-48.
- [18] 曹磊. 熔铸法制备 TiC/Ti-6Al-4V 复合材料组织与力学性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- CAO L. Research on microstructure and mechanical properties of TiC/Ti-6Al-4V composites fabricated by melting-casting process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010 (in Chinese).