

热处理对镀镍后钛基复合材料组织和性能的影响

余章俊 陈光越 王洪磊 尚强林 谢 缘 王冀恒
(江苏科技大学材料科学与工程学院)

摘 要 为了进一步提高(TiC+TiB)/Ti-6Al-4V 钛基复合材料的力学性能和物理化学性能,在钛基复合材料表面进行了化学镀镍处理,并通过不同温度的等温热处理,研究了钛基复合材料组织演变和性能的变化。结果发现,化学镀镍后,(TiC+TiB)/Ti-6Al-4V 钛基复合材料在高温预扩散过程中,首先在其表层生成 NiTi、Ni₃Ti 和 Ti₂Ni 等多种镍钛的化合物;进一步扩散时,表层 Ni 元素主要沿着相界向内扩散,并随着热处理温度的变化,基体组织形貌和化合物相的种类都出现了变化,基体组织在 950 ℃等温时出现了层片状共析组织,而继续升高温度会造成组织严重粗化,层状组织消失;试样的整体硬度随着热处理温度的升高,呈先下降后上升的趋势。

关键词 钛基复合材料;界面;组织;性能

中图分类号 TB331;TG146.23 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.09.019 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Effects of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Titanium Matrix Composites with Electroless Nickel Plating

Yu Zhangjun, Cheng Guangyue, Wang Honglei, Shang Qianglin, Xie Yuan, Wan Jiheng
(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology)

Abstract: In order to improve the mechanical and physicochemical properties of (TiC+TiB)/Ti-6Al-4V titanium matrix composites, electroless nickel plating was carried out on the surface of titanium matrix composites, and the microstructure evolution and properties were investigated by isothermal heat treatment at different temperatures. The results indicate that after electroless nickel plating, a variety of NiTi compounds, such as NiTi, Ni₃Ti and Ti₂Ni, can be formed firstly on the surface of the materials during the pre-diffusion process of (TiC+TiB)/Ti-6Al-4V titanium matrix composites at high temperature. The nickel element in the surface layer is mainly diffused along the phase boundary, and the morphology of matrix structure and the type of compound phase are transformed with the change of heat treatment temperature. The lamellar eutectoid structure appears in the matrix structure at 950 ℃, and the continuously increasing temperature results in the severe coarseness of structure and disappear of lamellar structure. The hardness of the specimens is first decreased and then increased with the increase of heat treatment temperature.

Key Words: Titanium Matrix Composite, Interface, Microstructure, Property

钛合金因其高的比强度、比刚度、抗腐蚀等优异性能^[1],成为航空航天等领域具有广阔应用前景的结构材料。钛基复合材料(TMCs)是在钛合金基体上加入高刚度、高强度的陶瓷增强体,从而在其原有性能的基础上,极大地改善阻燃性差、弹性模量低等缺点。TMCs 以其耐高温、高比模量、高比强度及性能可设计性强等众多优异性能受到重视,并得到了大力发展^[2~4]。然而由于 TMCs 存在着塑韧性不高,受力后容易在陶瓷增强相处产生应力集中,形成微裂纹,继续受力时,容易发生沿晶断裂,从而大大限制了 TMCs 的实际应用。

镍钛系金属间化合物本身具有优异的耐磨性,抗氧化性和延展性^[5]。对于 Ni-Ti 二元体系来说, Ni₃Ti、NiTi 和 Ti₂Ni 是 Ni-Ti 二元体系室温下可以稳定存在的 3 个化合物相^[6],并且通过 Ni/Ti 扩散偶的退火可以获得不同类型和组成的镍钛金属间化合物^[7]。本课题通过化学镀镍的方法,首先在 TMCs 表面形成镀镍层,利用扩散相变达到镍钛合金化的目的,通过一系列的热处理工艺,控制新的过渡相的类型和形貌,以期达到对 TMCs 性能的控制。

收稿日期:2020-12-25;修改稿收到日期:2021-04-23
第一作者简介:余章俊,男,1998 年出生,硕士研究生,江苏镇江(212100),E-mail:hold1595882530@163.com
通信作者:王冀恒,男,1978 年出生,副教授,江苏镇江(212100),E-mail:wangjiheng27@163.com
引用格式:余章俊,陈光越,王洪磊,等. 热处理对镀镍后钛基复合材料组织和性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(9):1 153-1 157.
YU Z J, CHEN G Y, WANG H L, et al. Effects of heat treatment on microstructure and properties of titanium matrix composites with electroless nickel plating[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(9):1 153-1 157.

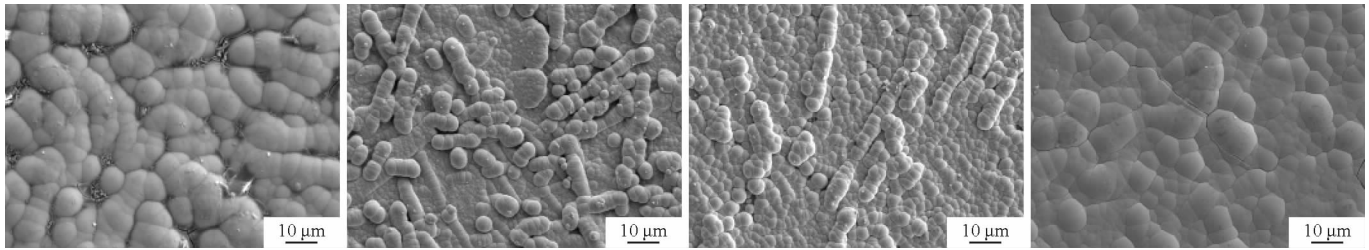
1 试验材料与方法

(TiC+TiB)/Ti 基复合材料是以 Ti-6Al-4V 为基体,(TiC+TiB)体积分数为 5%,其中 TiB 与 TiC 的摩尔比是 4 : 1,(TiC+TiB)/Ti 基复合材料的化学成分见表 1。

表 1 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料的化学成分
Tab.1 Chemical composition of (TiC+TiB)/Ti

matrix composites					%
w_B					
Al	V	B	C	Ti	
5.7	3.8	0.76	0.21	余量	

首先将(TiC+TiB)/Ti 基复合材料铸态试样不同粗糙度表面进行化学镀镍处理,分析镀层情况,选择较优化的工艺进行化学镀镍处理。完成后,将试样放入高温真空热压炉进行高温预扩散热处理,热处理温度选择略低于(TiC+TiB)/Ti 基复合材料基体相变点 975 ℃进行等温预扩散 2 h,再随炉缓冷,观察 Ti 基体和镀层组织相互扩散的情况。预扩散处理后,(TiC+TiB)/Ti 基复合材料分别在 770、950 和 1 120 ℃下保温 30 min,出炉水冷。热处理后的试样经机械磨削抛光,然后采用 Kroll 溶液腐蚀。利用 Merlin Compact 场发射扫描电镜进行组织观察,利用 XRD-6000 X 射线衍射仪进行 TMCs 的相演变分析,利用 HX5-1000TAC 数显维氏硬度计分析硬度变化。



(a) 180 号砂纸打磨 (b) 500 号砂纸打磨 (c) 1000 号砂纸打磨 (d) 2000 号砂纸打磨
图 2 不同粗糙度表面化学镀镍的表面形貌

Fig.2 The surface morphology of electroless nickel plating surface with various roughness

合材料表面形成镀镍层,即复合材料表面的粗糙度对于能否镀镍影响不大。但是比较不同粗糙度情况下的镀镍层形貌可以发现,复合材料表面粗糙度越大,镍层颗粒越粗大,并且粗糙度较大时,还会在镀层颗粒之间出现缝隙,而粗糙度越小时,镍层颗粒也较细小。由此可知,在其他化学镀镍工艺参数一定情况下,随着复合材料粗糙度的减小,镍层颗粒越细小、越致密,化学镀镍的效果越好,因而选择 2000 号砂纸打磨表面最好。

2.3 镀镍预扩散分析

图 3 为(TiC+TiB)/Ti 基复合材料经过化学镀镍后在 975 ℃预扩散 2 h 后的界面形貌。可以看出,经过

2 试验结果与分析

2.1 钛基复合材料基体组织

图 1 为(TiC+TiB)/Ti 基复合材料的铸态组织。可以看出,(TiC+TiB)/Ti 基复合材料是由 Ti 基体和分布在 Ti 基体上的陶瓷增强体组成的,根据吕玉芬等^[7]研究,(TiC+TiB)/Ti 基复合材料基体主要是板条状 α -Ti 和 β -Ti 相构成;陶瓷增强体由针状的 TiB 和颗粒状 TiC 组成。

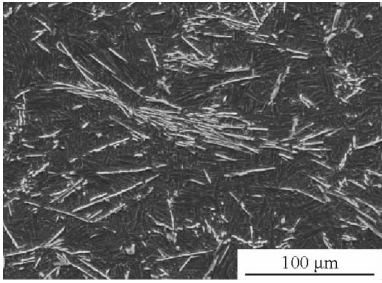


图 1 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料的铸态组织形貌
Fig.1 The as-cast morphology of (TiC+TiB)/Ti matrix composites

2.2 化学镀镍后的表面形貌

图 2 为(TiC+TiB)/Ti 基复合材料不同粗糙度表面在镀液温度为 85 ℃、镀液 pH 值为 8、活化时间为 10 s 时化学镀镍的表面形貌。可以看出,在温度和 pH 值确定的情况下,无论采用何种型号的砂纸都可以在复

975 ℃的高温预扩散后,Ti 基体表面发生了明显变化,

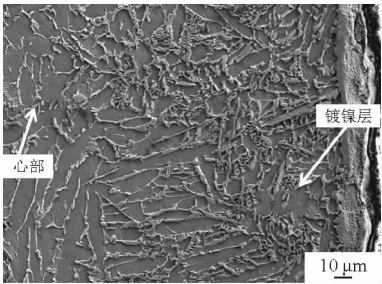


图 3 (TiC+TiB)/Ti 基经 975 ℃预扩散 2 h 后的界面形貌
Fig.3 The interface morphology of (TiC+TiB)/Ti matrix composites after pre-diffusion at 975 ℃ for 2 h

对图 3 可以看出,预扩散高温处理后, α -Ti 板条明显粗化,而针状 TiB 形貌未发生明显变化。原镀镍层处镀镍层颗粒消失,镀镍层出现了合金化,在镀镍层与钛基复合材料界面处发现了向内部扩展的镍钛相,并且延伸到基体内粗化的 α -Ti 板条之间或者与 TiB 板条界面处,新相的数量和体积由镀镍层向心部的方向逐渐减少。

2.4 XRD 衍射分析

图 4 为(TiC+TiB)/Ti 基复合材料(标为钛基体)和经化学镀镍后在 975 ℃高温预扩散 2 h 后(记为镍 975)的 X 射线衍射图。其中镍 975 为预扩散试样抛光除去表面镀镍层约 0.05 mm 后的 XRD 结果。可以看出,(TiC+TiB)/Ti 基复合材料基体主要是由 α -Ti 和 β -Ti 组成,而增强体由 TiB 和 TiC 组成。镍 975 中除了 Ti 基体上的 TiB 和 TiC 之外,还含有多种镍钛化合物,包括 NiTi、Ni₂Ti 和 Ni₃Ti 和 Ti₂Ni,其中 Ti₂Ni 是主要的镍钛的化合物。这说明在化学镀镍后,试样表面附着一层均匀致密的镍原子层,经 975 ℃高温预扩散处理使镍元素的扩散不断深入,引起不同的区域与 Ti 基体形成了不同的镍钛的化合物。

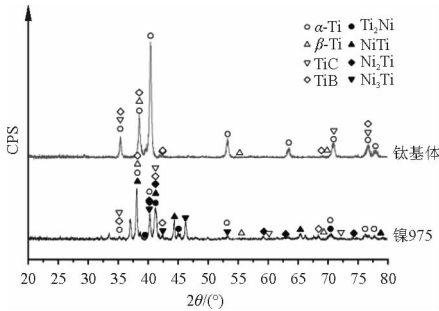


图 4 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料的 X 射线衍射图
Fig.4 XRD patterns of (TiC+TiB)/Ti matrix composites

2.5 不同热处理温度相变分析

2.5.1 770 ℃热处理相变

图 5 为(TiC+TiB)/Ti 基复合材料预扩散处理后,在 770 ℃保温 30 min 后的横截面组织形貌。可以发现,Ti 基体上均匀分布着针状的 TiB 增强体和颗粒状

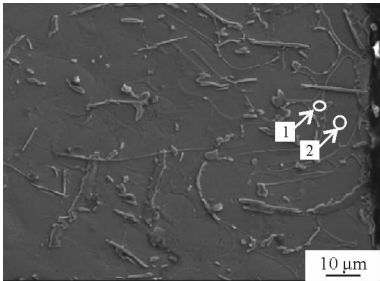


图 5 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料经 770 ℃热处理的组织形貌
Fig.5 Morphology of (TiC+TiB)/Ti matrix composites after heat treatment at 770 ℃

的 TiC 增强体,而晶界处由 NiTi 形成的化合物相发生粗化。能谱分析结果见表 2。可以发现,NiTi 化合物相全部转变为 Ti₂Ni 相。这说明在 770 ℃热处理后,TiB 和 TiC 未发生改变,但 Ni 元素的进一步扩散促进了 Ti₂Ni 相的形成。

表 2 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料经 770 ℃热处理

不同区域元素分析

Tab.2 Element analysis in different regions of (TiC+TiB)/Ti matrix composites after heat treatment at 770 ℃ %

位置	x_B				物相
	Ti	Ni	Al	V	
1	68.41	19.24	6.33	6.02	Ti ₂ Ni
2	87.69	0.91	10.55	0.85	Ti 基体

2.5.2 950 ℃热处理相变

图 6 为(TiC+TiB)/Ti 基复合材料预扩散处理后,在 950 ℃保温 30 min 后的横截面组织。可以看出,与 770 ℃热处理相似,TiB 和 TiC 仍然保持原始形态,但是基体组织发生了较大的改变,图 6 中呈灰色的板条状 α -Ti 发生粗化,且 Al 含量明显提高;基体上还出现层片状组织,结合 Ti-Ni 二元相图可知,在 940 ℃附近 Ti-Ni 体系存在二元共析反应,由 β -Ti 析出 α -Ti 和 Ti₂Ni,经能谱分析,由靠近镀层到基体分别出现了 NiTi 和 Ti₂Ni 相,而原始镀镍层由 Ti 的氧化物构成。

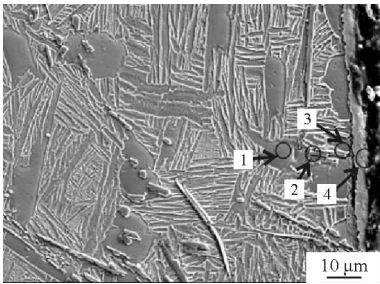


图 6 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料经 950 ℃热处理组织形貌
Fig.6 Morphology of (TiC+TiB)/Ti matrix composites after heat treatment at 950 ℃

表 3 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料经 950 ℃热处理

不同区域元素分析

Tab.3 Element analysis in different regions of (TiC+TiB)/Ti matrix composites after heat treatment at 950 ℃ %

位置	x_B					物相
	Ti	Ni	Al	V	O	
1	87.97	0.24	10.76	1.04	—	Ti 基体
2	73.87	26.13	—	—	—	Ti ₂ Ni
3	58.38	41.62	—	—	—	NiTi
4	28.23	0	0.03	2.99	68.76	Ti 氧化物

2.5.3 1 120 ℃热处理相变

图 7 为(TiC+TiB)/Ti 基复合材料预扩散处理后,在 1 120 ℃保温 30 min 后的横截面组织形貌。可以看出,均存在局部点状小孔的聚集区,主要是由于温度过

高, Ni 原子的扩散不均匀, 已扩散的 Ni 原子固溶到 Ti 的晶格之中, 在原始存在区域留下孔洞。对比相同预处理不同温度下热处理的 SEM 图像可以发现, 随着温度不断提高, Ni 原子的扩散程度更加充分, 没有 NiTi 合金相的存在, 整个组织都为 α -Ti 相, 组织更加粗化, 而原始镀 Ni 层也是由 Ti 的氧化物构成。

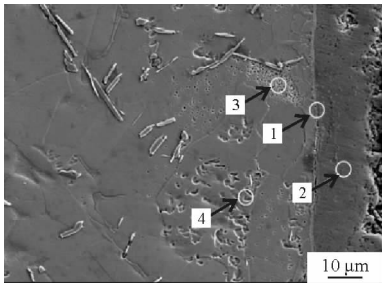


图 7 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料经 1 120 °C 热处理组织形貌
Fig.7 Morphology of (TiC+TiB)/Ti matrix composites after heat treatment at 1 120 °C

从表 2~表 4 元素分析可知, 预扩散处理的试样在 770 °C 热处理时生成的镍钛的化合物主要是 Ti_2Ni , 未发现明显的过渡区; 在 950 °C 热处理时, 生成了大量的镍钛的化合物和 Ti 的共析组织, 其中镍钛的化合物主要是 Ti_2Ni 和 NiTi, 且它们存在一个过渡区域; 经 1 120 °C 热处理后, 此时整个截面 Ni 含量都很低, 未发现镍

钛化合物的存在。

表 4 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料经 1 120 °C 热处理
不同区域元素分析

Tab.4 Element analysis in different regions of (TiC+TiB)/Ti matrix composites after heat treatment at 1 120 °C						%
位置	x_B					物相
	Ti	Ni	Al	V	O	
1	24.97	0.28	7.93	1.14	65.68	Ti 氧化物
2	28.54	0.46	3.21	0.88	67.91	Ti 层
3	73.90	0.37	7.31	2.22	16.20	Ti 基体
4	85.79	0	8.21	2.08	3.92	Ti 基体

2.6 不同温度热处理后硬度分析

图 8 为 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料经不同温度热处理后试样表面-心部-表面的硬度曲线图。可以看出, 由于镀镍由外向内扩散, 造成即使扩散处理后, 试样表面硬度都高于心部硬度。而随着温度升高, 试样无论是表面的硬度还是心部的硬度都是先下降后上升的趋势。并且随着温度上升, 硬度变化的趋势逐渐变缓。镀镍试样由于进行了预扩散处理, Ni 原子的扩散更加充分, 形成的镍钛的化合物或固溶到基体中的 Ni 也较多, 所以试样的硬度得到了提升。随着热处理温度提高, Ni 的扩散更加均匀, 并且化合物相逐渐消失, 因此硬度的变化趋势也趋缓。

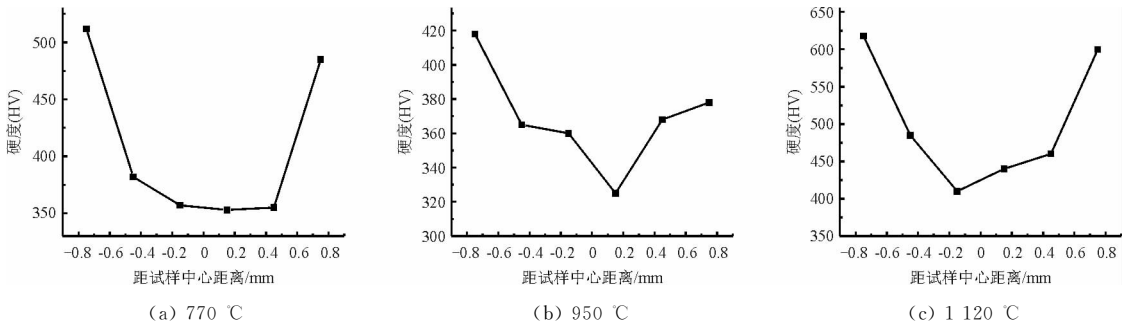


图 8 (TiC+TiB)/Ti 基复合材料不同温度热处理后硬度曲线图
Fig.8 Hardness curves of (TiC+TiB)/Ti matrix composites after heat treatment at various temperatures

3 结 论

- (1) 化学镀镍过程中试样表面粗糙度对于镀层的质量有较大的影响, 当试样表面粗糙度较大时, 镀镍层颗粒也较粗大, 有孔洞和缝隙出现在镀层, 随着粗糙度降低, 镀镍层颗粒细小、致密。
- (2) 化学镀镍的 TMCs 试样在预扩散过程中, 镍原子主要沿着相界扩散, 并在钛基复合材料内部形成多种镍钛的化合物相, 包括 NiTi、 Ni_3Ti 和 Ti_2Ni 。预扩散后, (TiC+TiB)/Ti 基复合材料在不同温度等温处理, 基体组织和镍钛合金相都发生了不同的变化。在 770 °C 等温处理后, Ti_2Ni 相在原 α -Ti 相界处粗化, 而基体也固溶有 Ni 原子; 在 950 °C 等温处理后, α -Ti 发生粗

- 化, 基体上出现了层状的 α -Ti 和 Ti_2Ni 的共析组织, 在靠近镀层处还出现了 NiTi 和 Ti_2Ni 相, 而原始镀镍层转变为 Ti 的氧化物。在 1 120 °C 等温处理后, 镍钛合金相全部消失, 只有 α -Ti 相发生了严重粗化, 镀镍层也全部转变为钛的氧化物。
- (3) (TiC+TiB)/Ti 基复合材料试样经表面镀镍和不同温度等温处理后, 由于固溶强化和镍钛合金相的形成, 引起表面硬度提高, 试样整体硬度变化由表面向心部逐渐降低。
- 参 考 文 献
- [1] GUO X, WANG L, WANG M, et al. Texture evolution of hot-rolled, near- α -based titanium matrix composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2012, A43(9): 3 257-3 263.
 - [2] 罗国珍. 钛基复合材料的研究与发展[J]. 稀有金属材料与工程, 1997(2): 1-7.

ZTA 陶瓷颗粒增强高铬铸铁基复合材料界面组织及元素分布特征

王晓杰 刘海云 贾登云 陈少平
(太原理工大学材料科学与工程学院)

摘 要 分别在 ZTA 颗粒表面镀 Ni 和包覆 Cr 粉,采用负压铸渗法制备了 ZTA 陶瓷颗粒增强高铬铸铁基陶瓷复合材料。采用 SEM、EDS、XRD 等方法分析复合材料的组织结构、元素分布以及物相组成,探讨其对铸渗效果和界面结合的影响。结果表明,负压铸渗条件下,复合材料界面存在过渡区。过渡区以 Si、Na 为主,存在 Al 的扩散聚集,并且含有 Fe、Cr、Ni、C、O 等元素。元素的扩散有利于改善陶瓷界面润湿性,促进界面浸渗和结合。陶瓷颗粒镀 Ni 条件下,过渡层形成 CrNiFe、NiSi₃P₄、Fe₂Al₅、Na₂NiFeF₇、NaAlSiO₄、Zr₃NiO 等多种化合物,陶瓷包覆 Cr 的复合材料过渡层形成 Cr₃O₄、AlCrFe₂、Na₆Al₄Si₄O₁₇ 等化合物,这些化合物可以改善陶瓷润湿性,提高铸渗效果,促进陶瓷与高铬铸铁结合。

关键词 ZTA;高铬铸铁;金属基耐磨复合材料;负压铸渗;过渡层

中图分类号 TB331 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.09.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Interface Microstructure and Element Distribution Characteristics of ZTA Ceramic Particle Reinforced High Chromium Cast Iron Matrix Composites

Wang Xiaojie, Liu Haiyun, Jia Dengyun, Chen Shaoping

(School of Materials and Engineering, Taiyuan University of Technology)

Abstract: High chromium cast iron matrix ceramic composites reinforced with ZTA ceramic particles were prepared by negative pressure casting infiltration method with Ni and Cr coating on the surface of ZTA particles. The microstructure, element distribution and phase composition of the composite were analyzed by SEM, EDS and XRD, and effects of the composites on the casting infiltration and interface bonding were analyzed. The results indicate that there exists a transition zone at the interface of the composites under negative pressure casting infiltration, which is mainly composed of Si and Na with diffusion and aggregation of Al, and contains Fe, Cr, Ni, C, O and other elements. The wettability of ceramic interface is improved by diffusion of elements, promoting the infiltration and bonding of interface. On the Ni coating condition, multiple compounds including CrNiFe, NiSi₃P₄, Fe₂Al₅, Na₂NiFeF₇, NaAlSiO₄, Zr₃NiO are generated in the transition layer of ceramic particles. Cr₃O₄, AlCrFe₂, Na₆Al₄Si₄O₁₇ and other compounds are formed in the transition layer of ceramic coated with Cr. These compounds can improve the wettability of ceramics and the casting infiltration effect, promoting the combination of ceramics and high chromium cast iron.

Key Words: ZTA, High Chromium Cast Iron, Metal Matrix Wear-resistant Composites, Negative Pressure Casting Infiltration, Transition Layer

收稿日期:2020-10-05;修改稿收到日期:2021-01-06

第一作者简介:王晓杰,男,1995 年出生,硕士研究生,太原(030000),E-mail:wxj199503@126.com

通信作者:刘海云,男,1964 年出生,副教授,太原(030000),E-mail:2028330906@qq.com

引用格式:王晓杰,刘海云,贾登云,等. ZTA 陶瓷颗粒增强高铬铸铁基复合材料界面组织及元素分布特征[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(9): 1 157-1 162.

WANG X J, LIU H Y, JIA D Y, et al. Interface microstructure and element distribution characteristics of ZTA ceramic particle reinforced high chromium cast iron matrix composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(9):1 157-1 162.

[3] MORSI K, PATEL V V. Processing and properties of titanium-titanium boride (TiB_w) matrix composites-a review[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(6): 2 037-2 047.

[4] RANGANATH S. A review on particulate-reinforced titanium matrix composites[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(1): 1-16.

[5] 范保艳. Ti(C,N)-Ni/Ni₃Al 金属陶瓷的制备及组织性能研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2014.

[6] 周勇,杨冠军,吴限,等. 层叠 Ni/Ti 热扩散形成金属间化合物的规律[J]. 焊接学报, 2010, 31(9): 41-44.

[7] 吕玉荣,李博,杨泽亮,等. Ti-Ni 固相相界面的扩散研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2014,34(7): 751-753.

(编辑:刘卫)