复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第4期 8月 2008年
Vol. 25 No. 4 August 2008

文章编号：1000-3851(2008)04-0113-06

激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15原位钛基复合材料的显微组织与力学性能

于翔天，王华明*
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院 激光材料制备与成形实验室，北京 100083）

摘　要： 利用激光熔化沉积工艺制备了TiB+TiC增强相体积分数分别为9%、11%、22%及57%的4种(TiB+TiC)/TA15原位钛基复合材料。随增强相含量提高，TiB形态由片层状向棱柱状转化，TiC形态由不规则颗粒状向枝晶状转化，钛基复合材料硬度及弹性模量均显著提高而塑性明显下降。增强相体积分数约为9%的复合材料表现出较好的综合力学性能，增强相体积分数大于11%后复合材料的抗拉强度急剧降低。与激光熔化沉积态TA15钛合金相比，TiB+TiC增强相体积分数约为9%的复合材料抗拉强度(1040 MPa)及屈服强度(935 MPa)均提高约12%。

关键词： 激光熔化沉积；钛基复合材料；TiB；TiC；显微组织；力学性能
中图分类号： TB333；TG113　　**文献标志码：** A

Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited (TiB+TiC)/TA15 in situ titanium matrix composites

YU Xiangtian, WANG Huaming*
(Laboratory of Laser Materials Processing and Manufacturing, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: (TiB+TiC)/TA15 in situ titanium matrix composites with 9%, 11%, 22% and 57% volume fractions of TiB+TiC reinforcements, respectively were fabricated by the laser melting deposition manufacturing process. The morphology of TiB changes from plate-like to prismatic while the morphology of TiC evolves from particle-like to dendritic with the increasing volume fraction of the reinforcements. The Rockwell hardness and elastic modulus of the composites increase and the ductility decreases with the increasing volume fraction of TiB+TiC reinforcements. The composite with a reinforcement volume fraction of 9% exhibits the optimum mechanical properties, while the tensile strength of the composites decreases abruptly when the reinforcement volume fraction is up to approximately 11%. The yield strength (935 MPa) and ultimate tensile strength (1040 MPa) of the laser melting deposited in situ (TiB+TiC)/TA15 composite containing 9% volume fraction of TiB+TiC reinforcements are both enhanced by 12% compared to the as-laser deposited titanium alloy TA15.

Keywords: laser melting deposition; titanium matrix composite; TiB; TiC; microstructure; mechanical properties

钛基复合材料具有比钛合金更高的比强度、比模量以及优异的高温性能，能够克服钛合金耐磨性差、弹性模量低等缺点，在航空航天及工业领域有着广阔的应用前景。在各种可用的增强相中，TiB、TiC因具有与钛合金良好的化学相容性及热匹配性而被广泛使用。近年来，利用Ti与B、C、B_4C、TiB_2之间的反应制备TiB、TiC增强的原位钛基复合材料已逐渐成为钛基复合材料领域的研究热点。原位生成的TiB、TiC增强相与基体间的界面干净、结合强度高，有利于进一步提高钛基复合材料的力学性能。

作为一种新兴的快速凝固高性能材料制备与零件近净成形一体化技术[1-2]，激光熔化沉积与其它的原位钛基复合材料制备方法(熔铸法、粉末冶金

收稿日期： 2007-08-23；**收修改稿日期：** 2008-01-10
基金项目： 国家重点基础研究发展计划(2006CB605206-2)；国家杰出青年科学基金(50625413)
通讯作者： 王华明，教授，博士生导师，研究方向：激光材料制备科学与成形制造技术　E-mail：wanghm@buaa.edu.cn

法、自蔓延高温合成法、机械合金化以及反应热压法[3-4])相比，具有沉积成形速度快、增强相含量变化范围广、可设计性强、工艺简单、生产成本低、周期短等特点。尤其是对高增强相含量、大尺寸、复杂结构钛基复合材料构件的快速成形制造具有突出的优越性。在激光熔化沉积过程中通过同步送入钛合金与B、C、B_4C或TiB_2的混合粉末，使其在激光熔池内反应生成TiB、TiC增强相即可获得原位钛基复合材料。Banerjee等人利用激光熔化沉积工艺制备出了高约15 mm，直径约10 mm的圆柱体状TiB增强的Ti6Al4V基复合材料并分析了其显微组织及形成过程[5-7]，而国内外目前未见激光熔化沉积TiB+TiC混合增强的原位钛基复合材料的研究报道。本文中以B_4C及TA15钛合金(高强近α钛合金)粉末为原料，通过激光熔化沉积工艺制备出了不同体积分数TiB+TiC增强的原位钛基复合材料并分析了其显微组织及力学性能随增强相含量的变化规律。

1　实验方法

(TiB+TiC)/TA15钛基复合材料的激光熔化沉积制造在配有三轴联动四坐标数控加工机床的8 kW横流连续CO_2激光熔化沉积材料制备与快速成形成套系统中进行，采用等离子旋转电极雾化TA15钛合金粉末(成分为Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V，粒度40～180 μm)与B_4C粉末(粒度60～120 μm)的混合粉为原料(原料配比详见表1)，激光熔化沉积制备出了4根长度为90～130 mm、直径为12～14 mm的(TiB+TiC)/TA15钛基复合材料棒状试样。激光熔化沉积制备工艺参数为：激光功率3000 W、光斑直径4 mm、送粉量约7 cm^3/min，激光熔化沉积成形腔内采用高纯氩气保护，气氛氧含量低于2×10^{-4}。

表1　激光熔化沉积制备(TiB+TiC)/TA15原位钛基复合材料用混合粉末原材料成分

Table 1　Compositions of blended powders for laser melting deposition of in situ (TiB+TiC)/TA15 composites

Specimen	Mass fraction/%	
	TA15 alloy powder	B_4C powder
S1	98.10	1.90
S2	96.20	3.80
S3	94.31	5.69
S4	90.54	9.46

利用BrukerAXSD8型X射线衍射仪(Cu靶，电压40 kV)进行物相分析，使用KYKY-2800型扫描电子显微镜(SEM)以及JXA-8100型电子探针(EPMA)观察和分析复合材料的显微组织，用图像法测试TiB+TiC增强相的体积分数，使用Durometer A. B. Alpha型洛氏硬度仪测试宏观硬度，采用板状拉伸试样(如图1所示)在SANS CMT5504型力学性能试验机上测试(TiB+TiC)/TA15钛基复合材料沿沉积增长方向(纵向)的室温拉伸性能，拉伸时采用位移控制方式，加载速率0.2 mm/min。

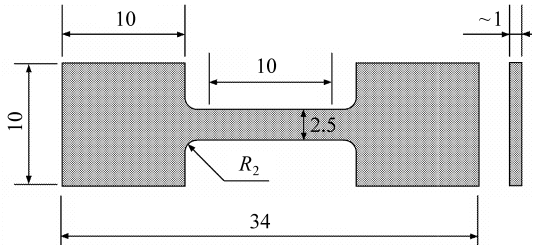

图1　室温拉伸试样尺寸示意图(单位：mm)

Fig. 1　Specimen for room temperature tensile test (unit: mm)

2　实验结果及讨论

XRD分析结果(见图2)表明S1～S4试样中均含有TiB和TiC，说明采用激光熔化沉积工艺制备出了TiB与TiC混合增强的原位钛基复合材料。此外，随着粉末原材料中B_4C含量增加，TiB及TiC增强相的衍射峰强度有所增加。

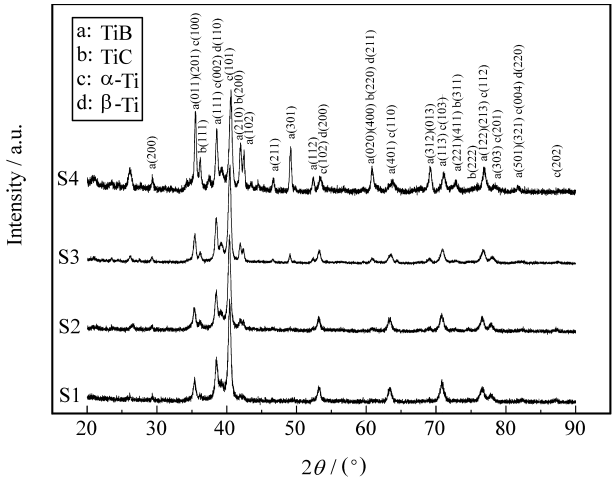

图2　激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15原位钛基复合材料的XRD分析结果

Fig. 2　X-ray diffraction results of the laser melting deposited in situ (TiB+TiC)/TA15 composites

2.1 显微组织

由图 3 可见，激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料的基体均为 α/β 网篮状组织，图像分析结果表明，S1～S4 试样中 α/β 片层间距分别为 1.54、1.66、1.66、1.32 μm，TiB+TiC 增强相的体积分数分别为 9%、11%、22%、57%。电子探针定量分析结果(表 2)表明，随增强相体积分数增加，基体中 Al、Zr 等主要合金元素含量均呈明显增加趋势。结合电子探针分析及背散射电子像衬度可知图 3 中纤维状及片状深色相为 TiB(B53Ti47，at%)，灰色相为 TiC(C43Ti57，at%)。

经深腐蚀后扫描电镜(见图 4)及能谱定性分析表明，激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料 S1～S4 试样中均含有纤维状 TiB 及不规则颗粒状TiC增强相。当增强相体积分数增加到约 22%时，组织中开始出现树枝状形态的 TiC 增强相(图 4(c))。增强相含量较低的 S1 试样中除纤

表 2 激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料基体合金元素的电子探针分析结果

Table 2 EPMA results of the matrix of the laser melting deposited in situ (TiB+TiC)/TA15 composites

Elements	Mass fraction/%			
	S1	S2	S3	S4
B	0.077	0.259	0.239	0.336
C	0.805	0.574	0.698	0.575
Ti	87.174	85.560	85.890	82.239
Al	7.309	7.910	8.721	11.460
Zr	2.138	2.358	2.475	3.345
Mo	1.239	1.250	1.379	1.298
V(calculated)	1.672	2.089	0.597	0.883

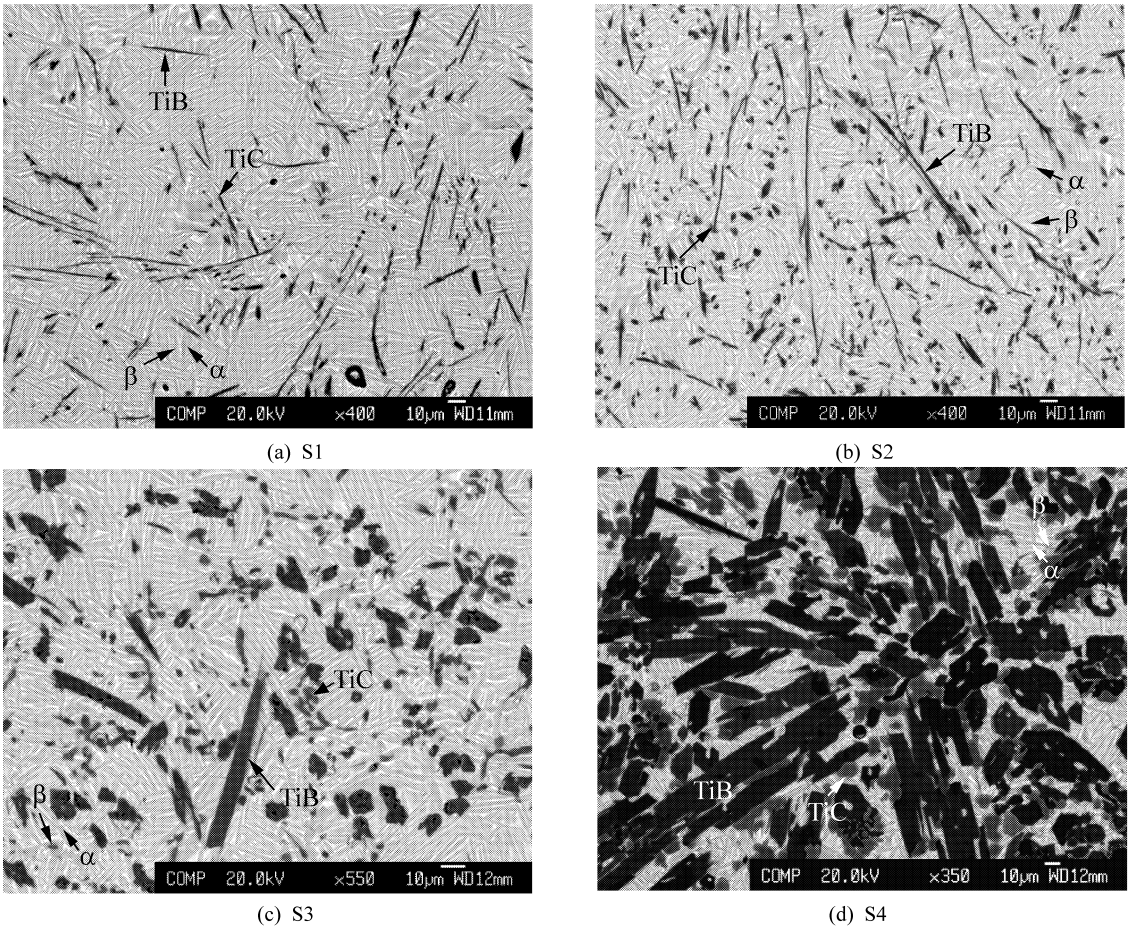

图 3 激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料的背散射电子像

Fig. 3 SEM backscattered electron images showing microstructure of the laser melting deposited (TiB+TiC)/TA15 in situ titanium matrix composites

维状的 TiB 增强相外，还存在较多薄片状形态的 TiB 增强相(图 4(a))；增强相含量稍高的 S2 试样中开始出现棱柱状 TiB(图 4(b))；增强相含量较高的 S3 试样中棱柱状 TiB 尺寸变大且部分表现为空心棱柱状(图 4(c))；增强相含量最高的 S4 试样中棱柱状 TiB 尺寸粗大且大部分为空心棱柱状(图 4(d))。激光熔化沉积(TiB＋TiC)/TA15 原位钛基复合材料中增强相形态及尺寸详见表 3。

激光熔化沉积(TiB＋TiC)/TA15 原位钛基复合材料中 TiB、TiC 增强相的形态及其变化规律受增强相本身晶体结构以及凝固过程的影响。TiB 增强相具有 B27 结构，B 原子之间存在较强的共价键，形成一个平行于[010]方向的 Z 形 B—B 单链[8]，根据周期键链理论，在晶体的生长过程中生长界面的法向生长速率随着键合能的增加而提高[9]，而 TiB 在[010]方向上的 B—B 共价键键合能

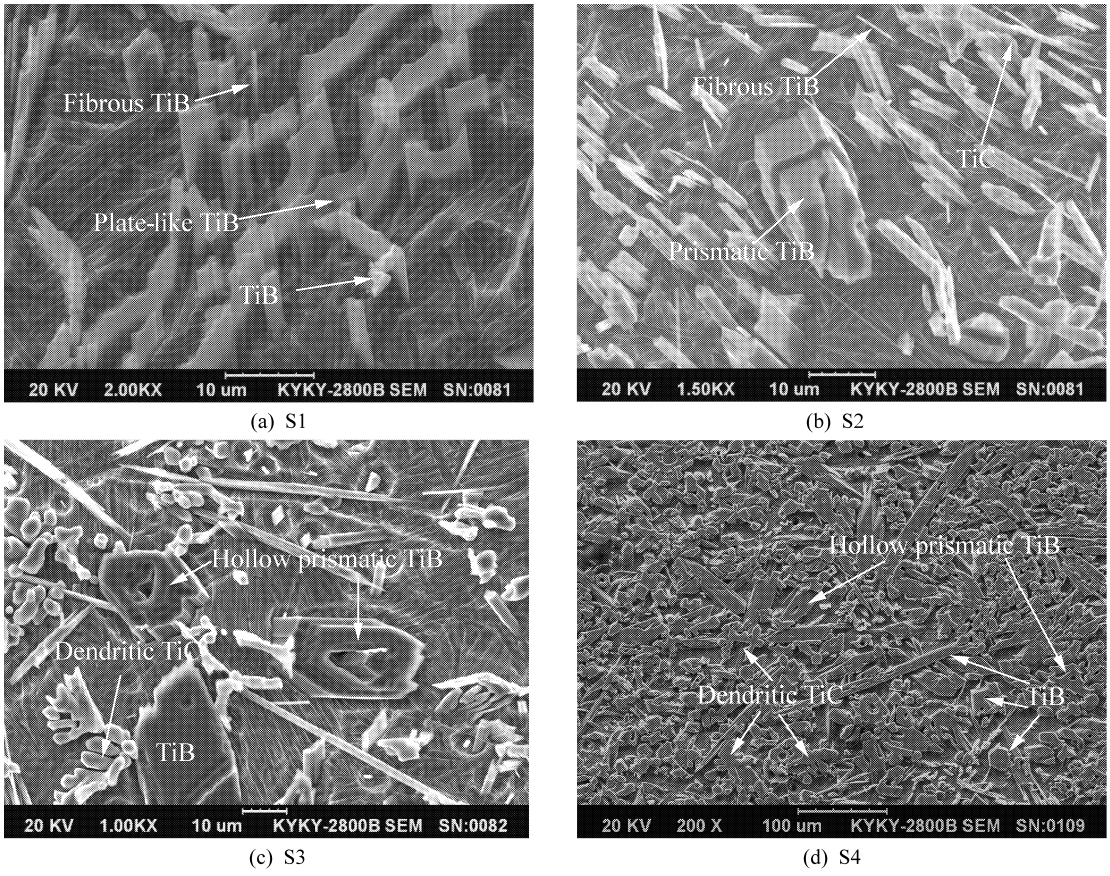

图 4　深腐蚀激光熔化沉积(TiB＋TiC)/TA15 原位钛基复合材料增强相的扫描电镜照片

Fig. 4　SEM micrographs showing the morphologies of reinforcements from deep etched laser melting deposited in situ (TiB＋TiC)/TA15 composites specimens

表 3　TiB 与 TiC 增强相的形态及尺寸

Table 3　Morphology and microstructure parameters of TiB and TiC

Reinforcements	Morphology	Dimension/μm	Samples
TiB	Fibrous	Fiber diameter 1～2	S1～S4
	Plate－like	Plate width 20～100, plate thickness ～2	S1
	Prismatic	Equivalent diameter 5～50	S2～S4
	Hollow prismatic	Equivalent diameter ～20	S3、S4
TiC	Irregular particle－like	Diameter 2～10	S1～S4
	Dendritic	Section size ～40	S3、S4

最高，因此沿这一方向的生长速度最快，易于形成纤维状。在 TiB 的生长过程中，随着(010)晶面的增大，受边角效应的影响，(010)晶面中心与边角部的热扩散能力和溶质扩散能力相差越来越大，当(010)晶面尺寸超过某一临界值，中心处的热扩散能力和溶质扩散能力下降到不能维持台阶生长继续进行时，(010)晶面破开，TiB 晶体优先在热扩散能力与溶质扩散能力较强的边角处沿[010]方向快速生长成为空心棱柱(管)状[10]。

对于具有 NaCl 型晶体结构的 TiC 增强相，从溶质浓度较低的熔体中(例如增强相体积分数为 9%、11%的复合材料中)形核析出时易于生长成为等轴对称八面体结构颗粒状，同时 Ti－C 相图中 TiC 的液相线较陡，在激光熔化沉积这一非平衡快速凝固过程中，较大的凝固速度和较高的溶质浓度(例如在增强相体积分数为 22%、57%的复合材料中)都有利于产生成分过冷，从而导致 TiC 的生长形态表现为枝晶状。

图 5 为 B－C－Ti 三元相图富钛角的液相面投影图[11]。可见 S1～S4 钛基复合材料试样的成分点都非常靠近 TiB/TiC 共晶反应线，由相图推测 S1～S4 试样的凝固过程为：激光熔化沉积过程中先从液相中析出少量的钛基固溶体 β(S1)、初生 TiB(S2)或初生 TiC(S3、S4)，随后发生 TiB＋β(S1)或 TiB＋TiC(S2～S4)二相共晶反应，析出 TiB/β 或 TiB/TiC 等二元共晶组织，当温度下降到三相共晶反应温度时剩余液相以 TiB/TiC/β 三元共晶方式

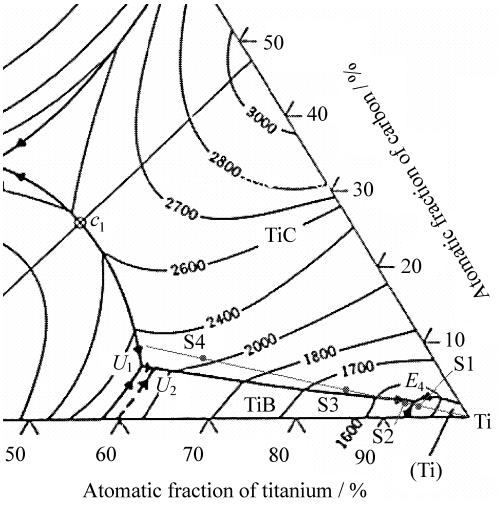

图 5　B－C－Ti 三元相图富钛角的液相面投影图[11]

ig. 5　Liquidus projection of B－C－Ti ternary phase diagram in the titanium rich corner[11]

凝固析出，温度进一步降低时钛基固溶体 β 转变为 α/β 网篮状组织。根据上述的凝固过程，S1 试样中的片状 TiB 应为 TiB/β 二元共晶凝固产物，S2、S3、S4 试样中的棱柱状 TiB 以及 S3、S4 试样中的枝晶状 TiC 应为凝固初生相。考虑到 S3、S4 试样中初生 TiC 的生长将受制于在随后凝固过程中析出的 TiB 及钛基固溶体 β，因此初生 TiC 不能长成发达的树枝晶而最终表现为不发达的枝晶状。此外，由于 S1～S4 试样中均含有纤维状 TiB 且均经历 TiB/TiC/β 三元共晶凝固过程，因此纤维状 TiB 可能是三元共晶凝固产物。

2.2　力学性能

激光熔化沉积(TiB＋TiC)/TA15 原位钛基复合材料的洛氏硬度随增强相含量提高而逐步增加(图 6)，在 TiB＋TiC 增强相体积分数约 9%～11%的范围内，随 TiB＋TiC 增强相体积分数增加，复合材料的硬度提高幅度较大。

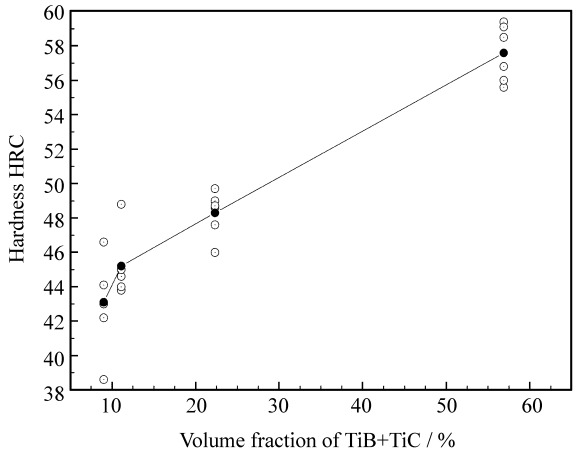

图 6　激光熔化沉积(TiB＋TiC)/TA15 原位钛基复合材料洛氏硬度随增强相体积分数的变化规律

Fig. 6　Rockwell hardness of laser melting deposited in situ (TiB＋TiC)/TA15 composites vs volume fraction of reinforcements

由图 7 可见，随增强相体积分数增加，激光熔化沉积(TiB＋TiC)/TA15 原位钛基复合材料的弹性模量显著提高，但抗拉强度在增强相体积分数大于约 11%后急剧下降。由表 4 可见，增强相体积分数 11%以上的试样完全表现为脆性断裂，与激光熔化沉积 TA15 钛合金相比，增强相体积分数为 9%的钛基复合材料的抗拉强度及屈服强度均提高了约 12%，但断后伸长率却降低了 88%，而增强相体积分数为 11%的钛基复合材料的弹性模量提高了近 20%。

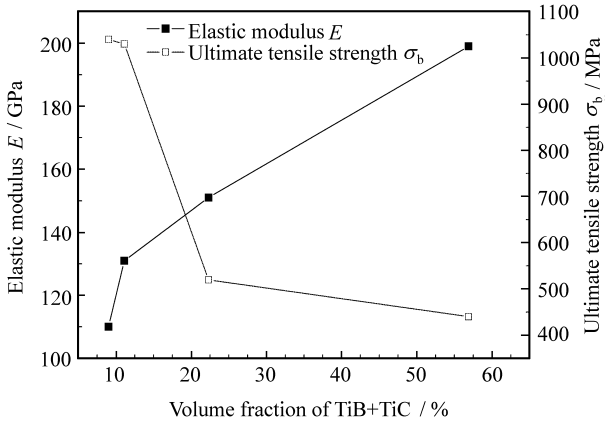

图 7　激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料力学性能随增强相体积分数的变化规律

Fig. 7　Mechanical properties of laser melting deposited in situ (TiB+TiC)/TA15 composites as a function of reinforcement volume fraction

表 4　激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料室温拉伸力学性能与锻造 TA15 及激光熔化沉积 TA15 钛合金的对比

Table 4　Room temperature tensile properties of the laser melting deposited in situ (TiB+TiC)/TA15 composites compared with the forged and as-laser melting deposited TA15 alloy

Volume fraction of TiB+TiC/%	E/GPa	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}$/MPa	δ_5/%
9	110	1040	935	2.1
11	131	1030	1010	< 1
22	152	520	—	—
57	199	440	—	—
Forged TA15 alloy	—	930～1130	885	7～10
As-laser melting deposited TA15 alloy	109	931	837	18.2

3　结　论

(1) 激光熔化沉积制备(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料，随增强相体积分数(由 9%提高到 57%)的增加，其基体均为近 α/β 网篮状组织，但增强相 TiB 的形态由片层状向棱柱状及空心粗棱柱状转化，TiC 形态由不规则颗粒状向树枝状转化。

(2) 激光熔化沉积制备(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料中棱柱状 TiB 及树枝状 TiC 增强相均为初生相，片层状 TiB 为 TiB/β 二元共晶反应产物，纤维状 TiB 为三元共晶反应产物。

(3) 随 TiB+TiC 增强相体积分数增加，激光熔化沉积制备(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料的洛氏硬度、弹性模量显著提高，塑性明显下降。

(4) 当 TiB+TiC 增强相体积分数大于 11%后，复合材料的抗拉强度急剧降低并完全表现为脆性断裂。与激光熔化沉积态 TA15 钛合金相比，增强相 TiB+TiC 体积分数约为 9%的激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料的抗拉强度及屈服强度均提高了约 12%。

参考文献：

[1] 王华明，张凌云，李　安，蔡良续，汤海波，吕旭东. 先进材料与高性能零件快速凝固激光加工研究进展[J]. 世界科技研究与发展，2004，26(3)：27-31.
Wang Huaming, Zhang Lingyun, Li An, Cai Liangxu, Tang Haibo, Lü Xudong. Progress on rapid solidification laser processing for advanced materials and components [J]. World Sci-Tech R & D, 2004, 26(3): 27-31.

[2] 颜　敏，张述泉，王华明. 激光熔化沉积 AerMet100 耐蚀超高强度钢的凝固组织及力学性能[J]. 金属学报，2007，43(5)：472-476.
Yan Min, Zhang Shuquan, Wang Huaming. Solidification microstructure and mechanical properties of corrosion-resistant ultra-high strength steel AerMet 100 fabricated by laser melting deposition [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(5): 472-476.

[3] 于兰兰，毛小南，赵永庆，张鹏省，袁少冲. 颗粒增强钛基复合材料研究新进展[J]. 稀有金属快报，2006，25(4)：1-5.
Yu Lanlan, Mao Xiaonan, Zhao Yongqing, Zhang Pengsheng, Yuan Shaochong. Advanced progress on research of particulate reinforced titanium composites [J]. Rare Metals Letters, 2006, 25(4): 1-5.

[4] 耿　林，倪丁瑞，郑镇沫. 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 Lin, Ni Dingrui, Zheng Zhenzhu. Current status and outlook of in situ discontinuously reinforced titanium matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(1): 1-11.

[5] Banerjee R, Collins P C, Genc A, Fraser H L. Direct laser deposition of in situ Ti-6Al-4V/TiB composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 358(1/2): 343-349.

[6] Banerjee R, Gen A, Hill D, Collins P C, Fraser H L. Nanoscale TiB precipitates in laser deposited Ti-matrix composites [J]. Scripta Materialia, 2005, 53(12): 1433-1437.

[7] Gen A, Banerjee R, Hill D, Fraser H L. Structure of TiB precipitates in laser deposited in situ Ti-6Al-4V/TiB composites [J]. Materials Letters, 2006, 60(7): 859-863.

[8] Fan Z, Chandrasekaran L, Ward-Close C M, Miodownik A P. The effect of pre-consolidation heat treatment on TiB morphology and mechanical properties of rapidly solidified Ti-6Al-4V-XB alloys [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32(6): 833-838.

[9] 常国威，王建中. 金属凝固过程中的晶体生长与控制[M]. 北京：冶金工业出版社，2002：45-46.

[10] 张　虎，高文理，张二林，金云学，曾松岩. Ti-Al-B 合金空心管状初生 TiB 的生长机制[J]. 复合材料学报，2001，18(4)：50-53.
Zhang Hu, Gao Wenli, Zhang Erlin, Jin Yunxue, Zeng Songyan. Growth mechanism of prmary hollow TiB in Ti-Al-B alloy [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 50-53.

[11] Villars Pierre, Prince Alan, Okamoto H. Handbook of ternary alloy phase diagrams [M]. New York: ASM International, 1995: 5375.