

# 激光熔化沉积 (TiB + TiC) / TA15 显微组织

于翔天 王华明

(北京航空航天大学激光材料制备与成形实验室,北京 100083)

**文 摘** 以 TA15 钛合金与  $B_4C$  的混合粉为原料,利用激光熔化沉积方法制备出了以 TB 与 TiC 为主要增强相的钛基复合材料棒材。利用 X 射线衍射、电子探针、扫描电子显微镜以及光学金相等手段分析了试样的显微组织。结果表明:按照 TB 与 TiC 增强相形态及残余  $B_4C$  含量的差别可将棒材分为外边缘的  $B_4C$  富集区,含有少量  $B_4C$  的过渡区以及中心区。由棒材边缘到中心,Ti 与  $B_4C$  冶金反应的完成度增高,TB 与 TiC 增强相的形貌相应的表现出纤维状 棱柱状 粗大棱柱状、颗粒状 颗粒状 枝晶状的变化规律。

**关键词** 激光熔化沉积,钛基复合材料,TB,TiC,显微组织

## Microstructure of Laser Melting Deposited (TB + TiC) /TA15 Titanium Matrix Composite Bar

Yu Xiangtian Wang Huaming

(Laboratory of Laser Materials Processing and Manufacturing, Beihang University, Beijing 100083)

**Abstract** Titanium matrix composite (TMC) bar with TB and TiC reinforcements is fabricated by the laser melting deposition (LMD) manufacturing process. The microstructure is characterized by XRD, EPMA, SEM and OM. Results show that the bar specimen can be described as the outer region with enriched  $B_4C$  particles, the transition region with fewer  $B_4C$  particles and the middle region. The reaction percentage between Ti and  $B_4C$  increase from the outer region to the middle region, which lead to the morphology changing of TB from fiber-like to prism-like and coarse prism-like and the morphology changing of TiC from particle to dendrite.

**Key words** Lasermelting deposition, Titanium matrix composite, Titanium boride, Titanium carbide, Microstructure

### 0 引言

钛基复合材料(可分为连续纤维增强和非连续增强钛基复合材料)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,在航空航天等领域有着广阔的发展前景。在非连续增强钛基复合材料中,TB 与 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用作增强相,而利用 Ti 与 B、C、 $B_4C$ 、 $TB_2$  之间的冶金反应制备 TB 与 TiC 增强的钛基复合材料是非连续增强钛基复合材料领域的研究热点<sup>[1-4]</sup>。通过这种方法获得的 TB 与 TiC 增强相与基体之间的界面干净、结合强度高,有利于提高钛基复合材料的综合性能。如果在激光熔化沉积过程中同步送入钛合金与 B、C、 $B_4C$  或  $TB_2$  的混合粉,使其在激光熔

池内发生冶金反应生成 TB 和 TiC 增强相,则同样可以制备出 TB 与 TiC 增强的钛基复合材料。作为 20 世纪末新兴的高性能材料快速成形制备方法,激光熔化沉积与目前用于非连续增强钛基复合材料制备的熔铸、粉末冶金、自蔓延高温合成、机械合金化以及反应热压等方法<sup>[5]</sup>相比具有沉积成形速度快、材料可设计性强、增强相含量变化范围广、工艺简单、生产成本低、制造周期短等优点<sup>[6]</sup>。将激光熔化沉积工艺用于非连续增强钛基复合材料的成形制备有望为高增强相含量、大尺寸、复杂结构钛基复合材料构件的快速成形制造提供一条新的途径。2003 年至今已有学者进行了将激光熔化沉积工艺用于 TB/Ti6Al4V 钛基复合材料成形制备方面的初步研究<sup>[7-10]</sup>,但迄今为止国内外尚无将激光熔化沉积工艺用于成形制

收稿日期:2007-09-30

作者简介:于翔天,1982 年出生,硕士研究生,主要从事激光熔化沉积钛基复合材料的研究

备 TB 与 TiC 混合增强钛基复合材料的研究报道。本文以 B<sub>4</sub>C 粉及 TA15 钛合金粉为原料,通过激光熔化成沉积工艺制备出了以 TB 与 TiC 为主要增强相的钛基复合材料棒材并分析了其显微组织与形成原因。

### 1 实验

钛基复合材料棒材的激光熔化成沉积实验在配有三轴联动四坐标数控加工机床的 8 kW 横流连续 CO<sub>2</sub> 激光材料快速成形系统中进行。以等离子旋转电极雾化 TA15 钛合金粉(名义成分为 Ti - 6Al - 2Zr - 1Mo - 1V, 粒度 40 ~ 180 μm)与 B<sub>4</sub>C 粉(粒度 60 ~ 120 μm)的混合粉为原料,按照 Ti + 5B<sub>4</sub>C = 4TB + TiC 设计原料配比(表 1)。激光熔化成沉积工艺参数为:激光功率 3 ~ 3.5 kW,光斑直径 4 mm,送粉量约 7 ~ 8 cm<sup>3</sup>/min,连续提升,成形腔内保持高纯氩气保护性气氛,氧含量控制在 2 × 10<sup>-4</sup> 以下。使用 Bruker AXSD8 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,电压 40 kV),JXA - 8100 型电子探针(EPMA),JSM - 5800 型扫描电子显微镜(SEM)以及 Olympus BX51M 型光学金相显微镜(OM)进行物相分析及显微组织观察。侵蚀剂成分为 1HF 6HNO<sub>3</sub> 7H<sub>2</sub>O(体积分数)。用图像法测试增强相的体积分数。

表 1 激光熔化成沉积钛基复合材料原料配比

Tab 1 Chemical composition of blend powder used in laser melting deposition TMC

增强相体积分 数 / % (设计值)	TA15/g	B <sub>4</sub> C/g	试样质量 /g	粉料利用 率 / %
50	54.32	5.67	53.45	89

### 2 结果及分析

激光熔化成沉积制备的棒状试样形状较为规则,表面无裂纹且粗糙度较小,棒长 125 mm,直径 11 ~ 12 mm(图 1)。



图 1 激光熔化成沉积钛基复合材料棒状试样

Fig 1 Laser melting deposited TMC bar

由图 2 可知,试样中含有 TB 及 TiC 增强相,证明利用 TA15 钛合金与 B<sub>4</sub>C 的混合粉为原料采用激

光熔化成沉积工艺可以制备出 TB 与 TiC 混合增强的钛基复合材料。

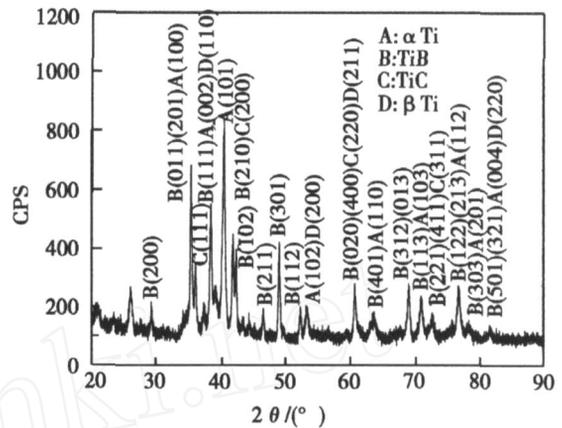


图 2 激光熔化成沉积钛基复合材料的 XRD 分析结果

Fig 2 Results of XRD analysis of laser melting deposited TMC

由表 2 可知,由于生成增强相的冶金反应消耗了 TA15 钛合金原料粉中的 Ti 元素,因此复合材料基体钛合金中 Al、Zr 等元素含量较 TA15 钛合金的名义成分均有所提高。

表 2 电子探针定量测试结果

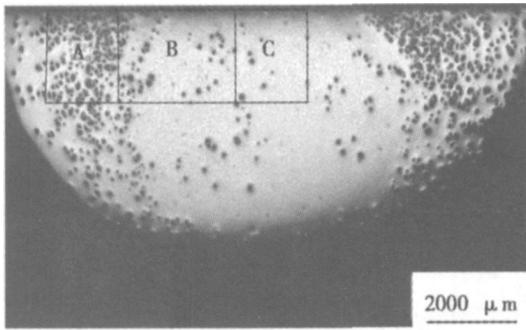
Tab 2 Results of EPMA quantification analysis

元素	原子分数 / %		质量分数 / %
	A 点	B 点	
B	53.9838	0	0.076
C	3.0603	43.2681	0.440
Ti	42.4497	55.7726	81.968
Al	0.4387	0.0220	11.654
Zr	0.0521	0.4263	3.344
Mo	0.0155	0.5110	1.086

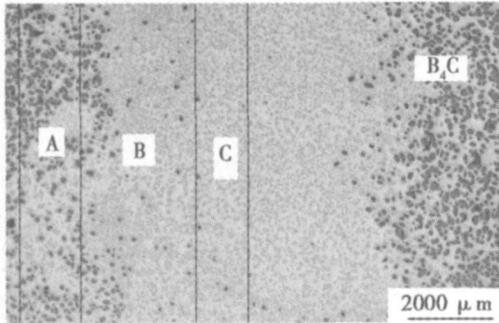
按照 TB 与 TiC 增强相的形态及残余 B<sub>4</sub>C 含量的差别可将棒状试样分为靠近外边缘的残余 B<sub>4</sub>C 富集区 A,含有少量残余 B<sub>4</sub>C 的过渡区 B,以及中心区 C[图 3(a)、(b)]。中心区 C 的增强相(TB + TiC)体积分测试结果为 57% ~ 62%,比设计值偏高。

A 区及 B 区内 TiC 均为颗粒状,直径 2 ~ 4 μm,多数分布在 B<sub>4</sub>C 颗粒周围,[图 3(c)],B 区颗粒状 TiC 含量较高且其分布较 A 区均匀[图 3(e)],而 C 区 TiC 则为枝晶状,分布均匀[图 3(h)]。此外 A 区 TB 为纤维状,横截面直径约 1 μm,长 50 ~ 60 μm,以 B<sub>4</sub>C 为中心呈辐射状分布[图 3(d)],B 区 TB 表现为棱柱状且横截面多为六边形,截面直径 10 ~ 20 μm,长约 50 μm,[图 3(f)],C 区 TB 表现为具有规则多边形截面的粗大棱柱状,截面直径 40 ~ 60 μm,长约 100 μm,取向随机[图 3(h)]。除顶部的熔池区外,棒材试样沿沉积方向均可划分为上述的三个区

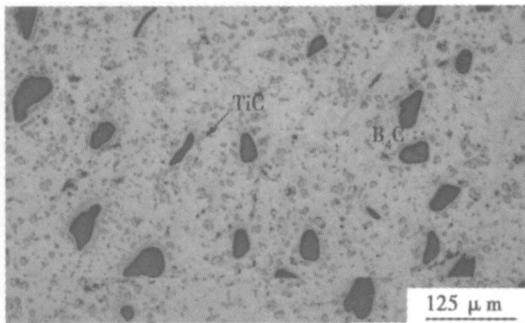
域。图 4为棒材横截面显微组织分布示意图。



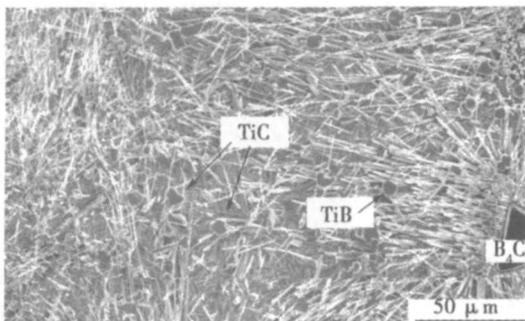
(a) 垂直于沉积方向的横截面



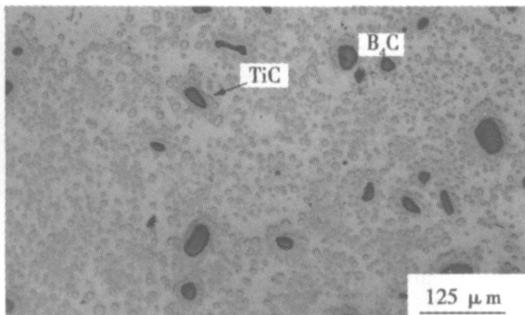
(b) 平行于沉积方向的纵截面



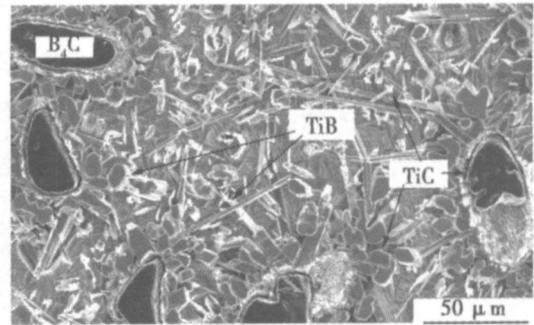
(c) A区 OM照片



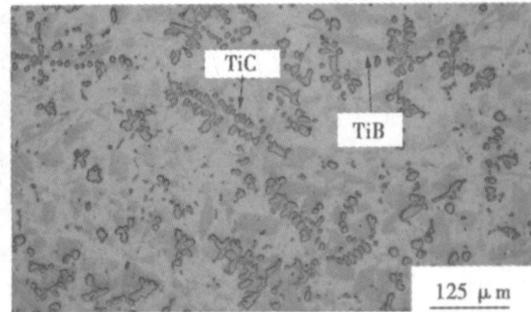
(d) A区深腐蚀后 SEM照片



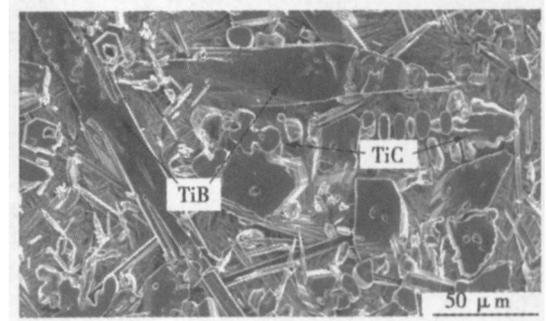
(e) B区 OM照片



(f) B区深腐蚀后 SEM照片



(g) C区 OM照片



(h) C区深腐蚀后 SEM照片

图 3 棒材试样显微组织

Fig 3 Microstructure of TMC bar

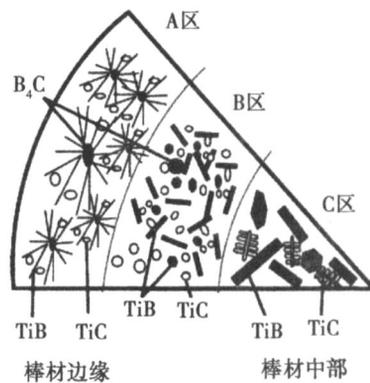


图 4 棒材横截面显微组织分布示意图

Fig 4 Cross-section microstructure distribution illustration of TMC bar

上述独特的组织形貌与制备工艺密切相关,在激光束的连续提升过程中,直径 4 mm 的高能激光束一直照射在棒材的中心,熔池横截面直径为 11 ~ 12 mm (图 5),熔池内各点的温度随着与光斑中心距离的增加而降低,在同一高度处 C区 ~A区 (图 6)的温度呈

宇航材料工艺 2007年 第 6期

现递减趋势且激光束提升后 C 区在更长的一段时间内将处在较高的温度下。若不考虑熔池内因温度差所导致的对流<sup>[11]</sup>(图 5 中沿 1 2 3 方向),则由 C 区至 A 区处于高温状态下的时间递减,维持 Ti 与 B<sub>4</sub>C 进行冶金反应(生成 TB 和 TiC 增强相)的时间递减。因此 A 区的冶金反应进行的最不完全,残余 B<sub>4</sub>C 含量最高, TiC 增强相的含量少且 TB 增强相细小; B 区与 A 区相比在高温状态下所处时间稍长,反应较充分,残余 B<sub>4</sub>C 较少且 TiC 增强相的含量多于 A 区, TB 则长大成棱柱状; C 区处于高温下的时间最长,冶金反应最充分,因此残余 B<sub>4</sub>C 含量最少且 TB 及 TiC 均有足够的时间长大,分别表现为粗大的棱柱状及枝晶状。

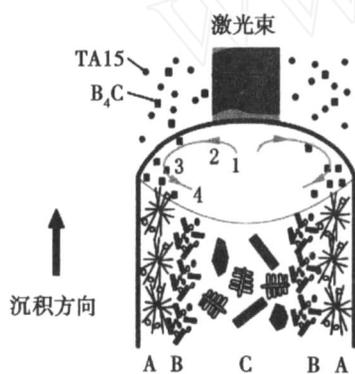


图 5 激光熔化沉积 (TB + TiC) /TA15 棒材成形示意图  
Fig 5 Fabrication process illustration of laser melting deposited (TB + TiC) /TA15 TMC bar

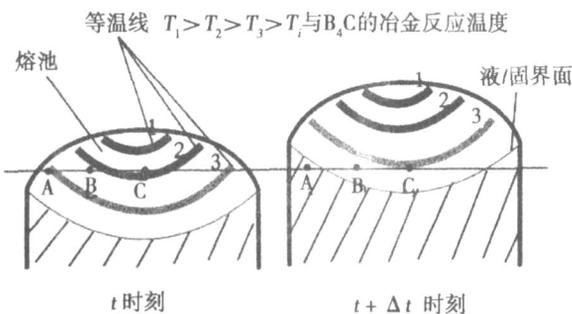


图 6 t 时刻与 t + Δt 时刻 A、B、C 区的温度变化示意图  
Fig 6 Illustration of temperature in A, B and C region at t and t + Δt moment

若考虑对流的影响,熔池中的 B<sub>4</sub>C 颗粒将可能被合金液夹带着向温度较低的棒材边缘移动(图 5 中 1 2 3 方向),由于合金液的流动性随着温度的降低而减弱,在到达棒材边缘时合金液将无法继续夹带 B<sub>4</sub>C 流动,促进 B<sub>4</sub>C 在棒材的边缘部分富集,而合

金液向熔池底部的回流(图 5 中 3 4 方向)则可为棒材中心区域(C 区)TB、TiC 增强相的形成提供更多的溶质元素,因此试样中心 C 区的增强相(TB + TiC)体积分数较设计值偏高。

### 3 结论

以 TA15 钛合金粉与 B<sub>4</sub>C 的混合粉为原料,利用激光熔化沉积工艺制备出了以 TB 及 TiC 为主要增强相的钛基复合材料棒材。按照 TB 与 TiC 增强相形态及残余 B<sub>4</sub>C 含量的差别可将棒材划分为靠近外边缘的残余 B<sub>4</sub>C 富集区,含有少量残余 B<sub>4</sub>C 的过渡区以及中心区。由棒材边缘到中心, Ti 与 B<sub>4</sub>C 冶金反应的完成度提高, TB 与 TiC 增强相的形貌受其影响而分别表现出纤维状、棱柱状、粗大棱柱状、颗粒状、枝晶状的变化规律。熔池内的对流为棒材中心区域提供更多的溶质元素,导致棒材中心区域增强相(TB + TiC)体积分数高于设计值。

### 参考文献

- 1 Zhang Erlin, Zeng Songyan, Wang Bin Preparation and microstructure of in situ particle reinforced titanium matrix alloy. Journal of Materials Processing Technology, 2002; 125 - 126: 103 ~ 109
- 2 Ni D R, Geng L, Zhang J et al Effect of B<sub>4</sub>C particle size on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti-B<sub>4</sub>C system. Scripta Materialia, 2006; 55: 429 ~ 432
- 3 蔡海斌,樊建中,左涛等.原位合成 TB 增强钛基复合材料的微观组织研究.稀有金属, 2006; 30(6): 808 ~ 811
- 4 倪丁瑞,耿林,郑镇洙.原位混杂增强钛基复合材料的制备与组织分析.北京科技大学学报, 2007; 29(2): 107 ~ 110
- 5 耿林,倪丁瑞,郑镇洙.原位自生非连续增强钛基复合材料的现状与展望.复合材料学报, 2006; 23(1): 1 ~ 11
- 6 王华明.航空高性能金属结构件激光快速成形研究进展.航空制造技术, 2005; (12): 26 ~ 28
- 7 Banerjee R, Collins P C, Genc A et al Direct laser deposition of in situ Ti-6Al-4V/TB composites Materials Science and Engineering, 2003; A358: 343 ~ 349
- 8 Banerjee R, Genc A, Hill D et al Nanoscale TB precipitates in laser deposited Ti-matrix composites Scripta Materialia, 2005; 53: 1 433 ~ 1 437
- 9 Gen A, Banerjee R, Hill D et al Structure of TB precipitates in laser deposited in situ Ti-6Al-4V TB composites Materials Letters, 2006; 60: 859 ~ 86
- 10 Wang F, Mei J, Wu Xinhua Direct laser fabrication of Ti6Al4V/TB. Journal of Materials Processing Technology, 2007
- 11 曾大文,黄开金,谢长生.非交错网格下三维准稳态激光重熔熔池数值模拟.计算物理, 1999; 16(6): 616 ~ 623

(编辑 吴坚)