

中图分类号: TB333 TG113.12

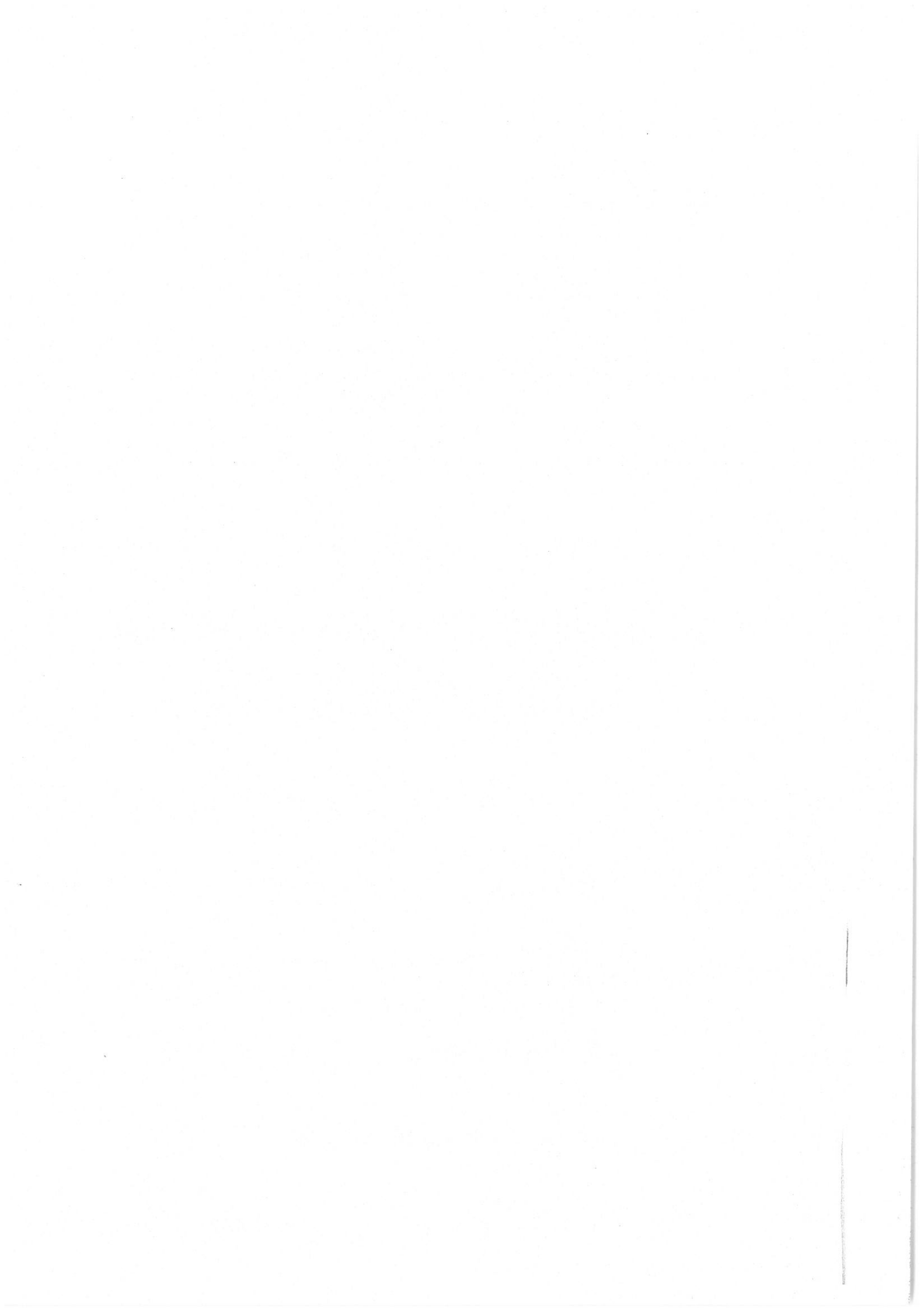
TG113.25

论文编号: 10006SY0501333

北京航空航天大学
硕士学位论文

激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15
显微组织与力学性能

作者姓名	于翔天
学科专业	材料加工工程
指导教师	王华明 教授
培养院系	材料科学与工程学院



**Microstructure and mechanical properties of
(TiB+TiC)/TA15 fabricated by laser melting deposition**

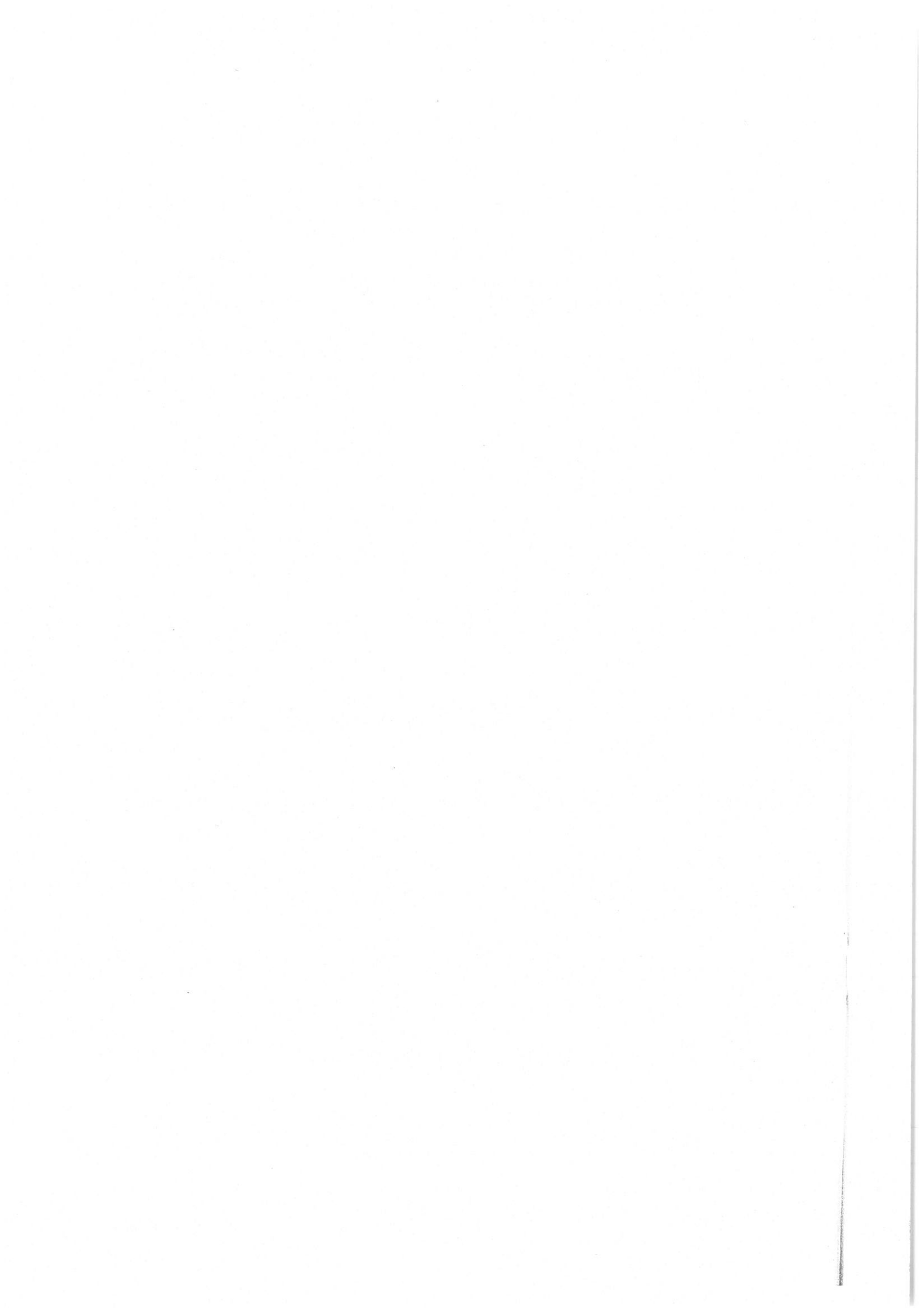
A Dissertation Submitted for the Degree of Master

Candidate: Yu Xiangtian

Supervisor: Prof. Wang Huaming

School of Materials Science & Engineering

Beihang University, Beijing, China



中图分类号: TB333、TG113.12、TG113.25

论文编号: 10006SY0501333

硕 士 学 位 论 文

激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 显微组织与力学性能

作者姓名 于翔天

申请学位级别 工学硕士

指导教师姓名 王华明

职 称 教授

学科专业 材料加工工程

研究方向

学习时间自 2005 年 9 月 15 日 起至 2008 年 11 月 18 日 止

论文提交日期 2007 年 12 月 15 日 论文答辩日期 2007 年 12 月 19 日

学位授予单位 北京航空航天大学 学位授予日期 年 月 日

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得北京航空航天大学或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：于翔天

日期：2007年12月24日

学位论文使用授权书

本人完全同意北京航空航天大学有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：于翔天

日期：2007年12月24日

指导教师签名：[Signature]

日期：2007年12月24日

摘 要

钛基复合材料的比强度、比模量高,具有优异的高温性能,是未来高温结构材料的重要发展方向之一。然而制造成本高、零件成形困难等问题严重影响了钛基复合材料的推广和应用。因此,开发高效、低成本的制备方法和成形工艺一直是钛基复合材料研究领域的重点问题,各国都在不断的探索新工艺和新方法。激光熔化沉积作为一种新兴的高效材料近净成形制备工艺有望为高增强相含量、大尺寸、复杂结构钛基复合材料零部件的低成本、短周期快速成形制造提供一条新途径。本文以 TA15 钛合金粉及 B_4C 粉为原料,采用激光熔化沉积工艺分别制备出了 TiB 与 TiC 混合增强的钛基复合材料棒材(增强相体积分数分别为 9%、11%、22%、57%)和薄壁板试样(增强相体积分数分别为 3.6%、6.0%、7.1%)。采用光学显微镜、扫描电镜、电子探针以及 X 射线衍射等方法分析了复合材料的显微组织形成机理及显微组织形态随增强相含量的变化规律,分析了复合材料的凝固过程并测试了复合材料的室、高温拉伸力学性能。结果表明:

(1) 复合材料棒材中 TiB 增强相的形态随增强相含量提高表现出由片层状到棱柱状以及粗大(空心)棱柱状的变化规律, TiC 增强相的形态则表现出由不规则颗粒状到不发达枝晶状的变化规律。复合材料薄壁板中 TiB 增强相均为纤维状及片层状, TiC 增强相为颗粒状,随增强相含量提高,片层状 TiB 含量及尺寸均有增高趋势,纤维状 TiB 则有粗化趋势;

(2) 钛基复合材料激光熔化沉积成形过程中增强相按照形核-析出机制形成长大。受工艺过程及原料体系的影响,相同工艺条件下 B_4C 的残留量随增强相含量的提高而增加。复合材料的凝固过程分析表明棱柱状 TiB 以及不发达枝晶状 TiC 均为初生相,纤维状及片层状 TiB 为共晶相;

(3) 复合材料棒材及薄壁板的洛氏硬度均随增强相含量的增加而提高,且在增强相含量较低(9vol.%~11vol.%)时增加增强相含量能够更有效的提高复合材料棒材的硬度。增强相含量为 3.6vol.%的薄壁板复合材料的洛氏硬度已超过增强相含量 9vol.%的棒材复合材料,而增强相含量为 6.0vol.%及 7.1vol.%的复合材料薄壁板的洛氏硬度与增强相含量 22vol.%的复合材料棒材相当;

(4) 室温拉伸实验表明, 随增强相体积分数增加, 复合材料棒材的弹性模量显著提高, 但抗拉强度降低且塑性明显下降, 增强相体积分数大于 11% 以后, 复合材料棒材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 TA15 钛合金棒材相比, 增强相体积分数为 11% 的钛基复合材料棒材的弹性模量提高了 20%, 抗拉强度及屈服强度也分别提高了 11% 及 21%; 各增强相含量的复合材料薄壁板室温拉伸时均为脆性断裂, 其抗拉强度、弹性模量均不及激光熔化沉积 TA15 钛合金板材;

(5) 在 600℃、650℃ 及 700℃ 下, 复合材料薄壁板的抗拉强度随温度升高而显著降低但塑性提高。复合材料薄壁板的增强相含量越高其抗拉强度及塑性受温度的影响越不显著。增强相含量为 3.6vol.% 的复合材料薄壁板在 600℃ 下的抗拉强度与 TA15 钛合金 550℃ 下的抗拉强度以及 IMI834 钛合金在 600℃ 下的抗拉强度相比分别提高了 19% 和 17%, 强化效果显著。

(6) 室温及 600℃、650℃、700℃ 拉伸实验中复合材料的断裂均由增强相的脆性解理断裂引起。由于增强相与基体钛合金的界面结合强度高, 增强相能够有效的承受载荷。室温时基体钛合金的塑性变形能力差, 增强相中裂纹一旦形成便迅速扩展到钛合金基体导致复合材料发生脆性断裂。600℃、650℃ 及 700℃ 拉伸过程中钛合金基体的塑性变形能力提高, 增强相断裂产生裂纹后能够通过裂纹附近基体钛合金的局部变形松弛裂纹尖端的应力, 延缓裂纹在基体中的扩展, 断裂的增强相能够多次承载并多次断裂, 这一过程能够吸收更多的变形能, 有利于提高复合材料的高温强度。

关键词: 钛基复合材料, 激光熔化沉积, TiB, TiC, 显微组织, 力学性能

Abstract

Titanium matrix composites (TMCs) are candidate materials for structural applications at elevated temperature due to their low density as well as the high specific strength and Young's modulus. The development of efficient, low-cost manufacturing technologies has been the key issues in the research field of titanium matrix composites, the countries are constantly exploring new manufacturing techniques and methods. As a newly developed near-net shaping manufacturing process, laser melting deposition manufacturing process has promised to be a suitable solution for fabricating TMCs with high volume fraction of reinforcements and complex structure at a large scale, characterized by low-cost and shorter manufacturing cycle. In this thesis, (TiB+TiC)/TA15 titanium matrix composite bars with 9%, 11%, 22%, 57% volume fraction of reinforcements and composite plate specimens with 3.6%, 6.0%, 7.1% volume fraction of reinforcements were fabricated by laser melting deposition process using TA15 and B₄C blended powders. Microstructural evolution of the composites with the changing volume fraction of reinforcements (TiB+TiC) was characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), electron probe microanalyzer (EPMA) and X-ray diffraction (XRD). The Rockwell hardness, tensile properties at both room temperature and 600°C, 650°C, 700°C were also tested. Results showed that:

(1) With the increasing volume fraction of (TiB+TiC), morphology of TiB in the composite bars evolved from platelet to prism and coarse (hollow) prism. However, morphology of TiC evolved from irregular particle to undeveloped dendrite; Morphology of TiB in each plate specimens was fiber and platelet, while morphology of TiC was particle. With the increasing volume fraction of (TiB+TiC), both volume fraction and size of platelet TiB tended to increase, and the TiB fiber tended to coarsen.

(2) The TiB and TiC reinforcements grew according to the mechanism of nucleation-precipitation during the laser melting deposition manufacturing of TMCs. Volume fraction of retained B₄C under the same experimental parameters increased with the

increasing volume fraction of (TiB+TiC). Analysis of the solidification process indicated that prism TiB and undeveloped TiC dendrite were both primary phases while TiB fiber and TiB platelet were eutectics in the composites.

(3) The Rockwell hardness of both the composite bars and plates increased with the increasing volume fraction of (TiB+TiC). An increasing of the (TiB+TiC) volume fraction during 9%~11% can effectively increase the Rockwell hardness of the composite bars. The Rockwell hardness of plate specimens with 3.6vol.% (TiB+TiC) surpassed that of composite bars with 9.0vol.% (TiB+TiC). The Rockwell hardness of plate specimens with 6.0vol.% and 7.1vol.% (TiB+TiC) equaled to that of composite bars with 22vol.% (TiB+TiC).

(4) Room temperature tensile test showed that: With the increasing volume fraction of (TiB+TiC), elastic modulus of composite bars increased significantly, while tensile strength and plasticity of the composite bars decreased. The tensile strength of the composite bars decreased sharply and the fracture surface showed brittle fractography with the volume fraction of (TiB+TiC) more than 11vol.%. Compared to laser melting deposited (LMD) TA15 titanium alloy bars, the elastic modulus of the TMCs bars with 11vol.% (TiB+TiC) was increased by 20%. And the tensile strength and yield strength of the TMCs bars was increased by 11% and 21%, respectively. All the TMCs plate specimens with different volume fraction of (TiB+TiC) showed brittle fractography after room-temperature tensile test. Neither the tensile strength nor the elastic modulus of the TMCs plate specimens surpassed those of LMD TA15 titanium alloy plates.

(5) With the increasing temperature from 600°C to 650°C and 700°C, the tensile strength of the TMCs plate specimens decreased obviously but the plasticity of the TMCs plate specimens improved. The more the volume fraction of (TiB+TiC), the less obviously influence on the tensile strength and plasticity of the TMCs plates by temperature. Compared to the TA15 titanium alloy at 550°C and IMI834 titanium alloy at 600°C, the tensile strength of the TMCs plate specimens with 3.6vol.% (TiB+TiC) at 600°C increased by 19% and 17%, respectively, which indicated significant strengthening effect of the

reinforcements.

(6) The fracture of the TMCs specimens during tensile test at room-temperature and 600°C, 650°C, 700°C was originated from brittle cleavage of reinforcements. The reinforcements could resist load effectively due to the excellent interface conjoining between reinforcements and the matrix alloy. Once nucleated from the reinforcements, cracks would propagate rapidly into the matrix resulting in brittle fracture of the matrix due to the poor plasticity of matrix alloy at room temperature. The plastic deformation capability of the titanium alloy improved during the tensile test at 600°C, 650°C and 700°C, resulting in local deformation of matrix alloy near the tip of cracks, which released the stress at the crack tips thus the propagation of cracks in the matrix could be retained. Furthermore, the fractured reinforcements could resist load and fractured for several times, in which more deformation energy could be absorbed and favored the high-temperature strength improvement of the TMCs.

Key words: Titanium matrix composite, Laser melting deposition, Titanium boride, Titanium carbide, Microstructure, Mechanical properties

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 连续纤维增强钛基复合材料.....	3
1.2.1 SiC 纤维的制备工艺	4
1.2.2 连续 SiC 纤维增强钛基复合材料的制备工艺	6
1.3 非连续增强钛基复合材料概述.....	9
1.4 非连续增强原位钛基复合材料的制备方法.....	12
1.4.1 熔铸法与粉末冶金法	12
1.4.2 自蔓延高温合成法	14
1.4.3 机械合金化法	15
1.4.4 反应热压法	16
1.4.5 激光加工方法	16
1.5 非连续增强钛基复合材料的微观结构与力学性能.....	19
1.5.1 非连续增强钛基复合材料的微观结构	19
1.5.2 非连续增强钛基复合材料的力学性能	21
1.6 研究目的及研究内容.....	23
1.6.1 研究目的	23
1.6.2 研究内容	23
第二章 实验方法.....	24
2.1 实验材料与成分设计	24
2.2 激光熔化沉积实验.....	26
2.3 显微组织分析.....	27
2.4 增强相含量测定.....	28
2.5 密度测试.....	29
2.6 硬度测试.....	30
2.7 室温及高温拉伸力学性能测试.....	30

第三章 实验结果	33
3.1 复合材料的显微组织	33
3.1.1 棒材的显微组织	33
3.1.2 薄壁板的显微组织	41
3.2 复合材料的密度	51
3.2.1 棒材的密度	51
3.2.2 薄壁板的密度	51
3.3 复合材料的硬度	52
3.3.1 棒材的硬度	52
3.3.2 薄壁板的硬度	53
3.4 复合材料的室温拉伸力学性能	54
3.4.1 棒材的室温拉伸力学性能	54
3.4.2 薄壁板的室温拉伸力学性能	56
3.5 复合材料的高温拉伸力学性能	57
第四章 激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 显微组织形成机理	64
4.1 增强相形成及生长机制	64
4.2 增强相的生长形态	68
4.2.1 凝固过程对增强相生长形态的影响	68
4.2.2 晶体结构对增强相生长形态的影响	69
4.3 棒材显微组织不均匀性及形成机理	71
第五章 激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 力学行为	75
5.1 室温拉伸断裂机理	75
5.2 高温拉伸断裂机理	84
5.3 TiB 纤维的强化机理	89
结 论	92
参考文献	94

附 录.....	100
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	104
致 谢.....	105

第一章 绪论

1.1 研究背景

钛基复合材料是以钛或钛合金为基体,以纤维、晶须、颗粒等为增强体,采用多种工艺和方法制成的复合材料,是金属基复合材料的一个重要分支。众所周知,继合金钢和金属铝之后新崛起的“第三金属”——钛具有许多优异的特性,钛的比重小、强度高、比强度大、具有良好的耐腐蚀性能,是宇航工业、航海、石油、化工、生物、医疗等行业的理想材料^[1]。但是随着时代的进步和科技的发展,在一些特殊的应用条件下钛及钛合金已经无法满足设计师的需要,因此借鉴了树脂基复合材料的思想,学者们从 20 世纪 70 年代开始以钛为基体通过外加增强相的方法来提高钛合金的使用温度和服役性能。20 世纪 80 年代中期美国在航天飞机、涡轮发动机上开始应用钛基复合材料,同时期的欧洲和日本等发达国家也开始大力支持这一领域的研究,在一定程度上推动了钛基复合材料的发展^[2]。

钛基复合材料具有比钛及钛合金更高的比强度和比模量,极佳的疲劳和蠕变性能以及优异的高温性能,能够克服钛合金耐磨性及耐燃性差、弹性模量低等缺点,可用作高温、高压、酸、碱、盐等腐蚀环境下的结构材料,适合用作高性能航空发动机压气机、涡轮叶片、导向器、机匣以及曲轴等部件,是未来高温结构材料的重要发展方向之一。

钛基复合材料按照增强体形式的不同可以划分为连续纤维增强钛基复合材料和非连续增强钛基复合材料,其中非连续增强钛基复合材料又包括短纤维增强、晶须增强和颗粒增强钛基复合材料以及由上述几种非连续增强体混合增强的钛基复合材料。

连续纤维增强的钛基复合材料主要是 SiC 纤维增强的钛基复合材料^[3],是一种理想的适用于 600~800℃ 的结构材料。在现代航天飞行器、高推比涡轮发动机中,利用 SiC 纤维增强钛基复合材料制造的结构件可减重 15%~50%,从而大幅度提升飞行器的性能^[4]。美国、德国、英国等科研机构开展了大规模的研究并已经在航天飞机、先进发动机上投入使用。但是由于增强体纤维的制备工艺复杂,价格极其昂贵,使得连续纤维增强钛基复合材料的应用范围受到了很大的限制。另外由于 SiC 纤维属于外加增

强体,与钛合金基体间不可避免的存在界面反应问题,且随着使用温度的升高界面反应会加剧,虽然可以通过在纤维表面涂覆 C、 B_4C 等涂层来加以克服但并不能从根本上解决这一问题。非连续增强钛基复合材料虽然在强度和高温性能方面较连续纤维增强钛基复合材料稍差,但是其制备工艺相对简单,成本较低,有着比连续纤维增强钛基复合材料更广阔的市场和发展空间。

非连续增强钛基复合材料的原位反应合成制备是近年来钛基复合材料研究领域的热点,其原理可以理解为将钛或钛合金粉末与反应物粉末(B、C、 TiB_2 、 B_4C)混合后利用 Ti 与 B、C、 TiB_2 以及 B_4C 之间的反应在制备过程中生成 TiB 、 TiC 增强相,这类制备方法包括熔铸法、粉末冶金、机械合金化以及自蔓延高温合成法。与外加增强体制备出的钛基复合材料相比上述制备方法较好的解决了界面反应问题,而且材料的组分可以在很大的范围内调整,部分设备可以沿用传统钛合金的铸造设备从而降低成本。但是上述方法所制备出的钛基复合材料的致密度问题一直没有得到很好的解决,需要进行热等静压、锻造等后续加工来提高致密度和材料性能,并且其制备出的产品多为毛坯,需经过大量机加工才能最终成形出零件,因此上述方法在制备增强体体积分数较高的钛基复合材料时十分困难,且零件结构越复杂其后续加工过程越繁琐、技术难度越大。此外受到钛高活性的影响,在加工过程中容易因容器或模具污染而引入缺陷,影响零件使用性能。

激光熔化沉积是近年来在材料科学与工程、先进制造技术与工程学科交叉领域迅速发展和受到广泛关注的高性能新材料制备与复杂零件近净成形新技术,是快速凝固技术、新材料制备技术与先进制造技术紧密结合的典范之一。该技术以快速凝固激光材料制备加工技术为核心,利用快速原型制造技术在无需任何模具和工装条件下快速成形任意形状零件的基本原理,在金属零件 CAD 实体模型离散切片数据计算机数控系统驱动下,以快速凝固激光熔覆材料制备技术为手段,通过金属材料的激光熔化、快速凝固逐层沉积,直接制备并成形出组织细小致密、成分均匀、性能优异的高性能金属材料及其近净成形零件,是一种将材料制备与零件成形有机融为一体的“新材料设计、新材料制备与近净成形高性能复杂零件快速成形一体化”新技术^[5]。借鉴非连续增强钛基复合材料原位反应合成的思想,采用激光熔化沉积工艺,以钛或钛合金与 B、C、 TiB_2 或 B_4C 的混合粉为原料,通过同步送粉、激光熔化、快速凝固逐层沉积,使

原料粉在熔池内反应生成增强相可以直接制备出 TiB、TiC 增强的钛基复合材料近净成形零部件。

与非连续增强钛基复合材料的常规制备工艺相比,激光熔化沉积在整个成形过程中无需模具可避免污染,增强相含量的变动范围可以非常大,并且成形品组织致密,仅需少量机械加工即可投入使用,成形周期短、效率高,能够简便、快捷的成形出粉末冶金、熔铸等常规方法无法生产的大型、复杂结构、高增强相含量的钛基复合材料零部件。

用激光加工方法制备钛基复合材料的研究报告最早见于 2003 年,美国俄亥俄州大学材料科学与工程学院的 R. Banerjee 等人用 laser engineered net-shaping (LENSTM) 方法制备出了均匀分布着 TiB 增强相的 Ti6Al4V 基复合材料^[6],其中 TiB 增强相是通过混合的 Ti6Al4V 与 B 粉末在激光加工的同时发生原位反应而生成的。对激光熔化沉积方法制备非连续增强钛基复合材料的研究还处在实验室阶段,尚无法投入工程应用。迄今为止国内外尚无将激光熔化沉积工艺用于 Ti-B₄C 原料体系成形制备 TiB 与 TiC 混合增强钛基复合材料的研究报道。

综上所述,开展钛基复合材料激光熔化沉积制备的研究具有很高的工程及理论价值。本文针对 Ti-B₄C 体系,采用激光熔化沉积工艺制备 TiB 与 TiC 混合增强的钛基复合材料,在获得优异性能的同时可以显著的简化钛基复合材料零部件的成形加工过程,降低生产成本和制造周期。研究有望为复杂结构、高增强相含量的高性能钛基复合材料零部件的低成本、快速制造提供一种可靠的制备及成形技术,促进钛基复合材料的实用化。对复合材料凝固过程和增强相形成机理的研究可以为激光熔化沉积在钛基复合材料制备及成形领域的应用提供理论支持。

1.2 连续纤维增强钛基复合材料

连续纤维增强的钛基复合材料主要是 SiC 纤维增强的钛基复合材料,其具有极佳的高温力学性能,在航空航天领域有着重要的应用前景,国外对钛基复合材料的研究主要集中于这一类材料^[7]。

美国 Textron 公司将 SiC 纤维夹在 Ti 合金箔片间,用热压扩散结合法(箔压法)(FFF)制成 0.1mm 箔材,用于飞机蒙皮;用预制的 Ti 箔材和 SiC 纤维织物条带及等离子喷

涂条带,经热压复合制成风扇叶片和压缩连杆,用于 F16 战斗机的发动机及尾喷控制部分;用 SiC 纤维与金属丝编制条带与 Ti 粉热压复合,制成直径 40.6cm 的压气机整体叶环等。3M 公司用电子束物理气相沉积 (EBPVD) 方法制备了直径 10.2cm 的连续 SiC 纤维增强钛基复合材料模拟叶环。ARC 公司也采用 SiC 纤维与金属丝编制条带与 Ti 粉热压复合制备直径 17.8cm 的复合材料模拟叶环和长 35.6cm 的复合材料传动活塞杆。Roll-Royce 公司用连续 SiC 纤维增强钛基复合材料制造了叶环叶片、压气机转子、空心风扇叶片、连杆轴、传动装置等。连续 SiC 纤维增强钛基复合材料之所以能在航空发动机上有广泛的应用前景,是由它优异的力学性能所决定的。钛基复合材料将基体 Ti 合金的塑性和成形性与增强体 SiC 纤维的优越的承载能力和刚性结合在一起,其力学性能与 SiC 纤维的性能和含量、基体 Ti 合金的性能、制备工艺及纤维与基体的界面状态有很大关系。

1.2.1 SiC 纤维的制备工艺

SiC 纤维一般采用化学气相沉积 (CVD) 工艺制备,即在连续芯材纤维上采用直流电阻法热解沉积 SiC 后再经过表面涂层制得连续 SiC 纤维。芯材一般为 12 μ m 的钨丝或 33 μ m 的碳丝。由于 W 丝与 SiC 可以发生反应生成 W_2C 和 W_5Si_3 ,当纤维加热到 1000 $^{\circ}C$ 以上时反应层厚度加大并引起体积增大,导致纤维内部产生残余应力,对纤维强度不利,而采用 C 芯就可以避免上述问题,而且制得的 SiC 纤维更轻、热稳定性更好。国际上的商品化 SiC 纤维包括英国 DERA Sigma(BP 公司)生产的钨芯 SM-1140、SM-1140+、SM-1240 和美国 Textron 公司生产的碳芯 SCS 系列(SCS-2、SCS-6、SCS-8)及 Ultra-SCS 纤维^[7]。纤维的部分性能详见表 1。

表 1 纤维性能^[8]

纤维	名称	生产商	直径	拉伸强度 (MPa)	弹性模量 (GPa)
SiC	SM1240	UK DERA Sigma	106	3400	410
	SCS-6	USA TEXTRON	140	4000	400
	SCS-ULTRA			6200	420
	SCS-9A			-	-
	Trimare	USA ARC	125	3500	410
		China	100	3000	350

由于 SiC 与 Ti 在高温时会发生化学反应生成 TiC、 Ti_5Si_3 等化合物, 这些化合物的存在会影响载荷在基体和纤维间的传递过程。如果界面结合的不够紧密, 当个别纤维断裂后基体不能有效的传递载荷, 其它纤维会因瞬间承受过大的载荷而断裂; 如果界面反应过于强烈将导致纤维与基体结合过于紧密, 某一纤维断裂后在周围裂纹前端产生应力集中超过临近纤维的承载能力而导致断裂。只有控制适当的界面反应才能有效提高复合材料的性能。对界面反应的控制可以通过选择合适的热压参数以及在 SiC 纤维表面涂覆 C 涂层或 B_4C 涂层, 通过上述方法除了可以控制和防止高温环境下产生有害界面外还可以获得合适的界面结构。商品化的 SiC 纤维一般都会在纤维表面涂覆 C 涂层。例如目前国际上广泛使用的 SCS-6 SiC 纤维在外表面有一层 3 微米的碳涂层, SM1240 纤维外表面具有 C/ TiB_2 双涂层。

通过比较包覆 C 涂层 (C_2H_2 热解涂覆) 和没有包覆 C 涂层的单向 SiC 纤维增强 Ti6Al4V 基复合材料发现在没有包覆 C 涂层的 SiC 界面存在 TiC 和 Ti_5Si_3 , 包覆 C 的 SiC 纤维界面只存在 SiC 反应产物, 并且由于在没有包覆 C 涂层的 SiC 纤维表面 C 原子与基体 Ti 原子生成 TiC 后在 TiC 周围富集的 Si 将更容易继续反应生成 Ti_5Si_3 进一步促进 SiC 与 Ti 的反应, 从而导致与包覆 C 涂层的 SiC 纤维相比存在更厚的反应层, 对复合材料的性能不利^[9]。

我国有能力生产 W 芯 SiC 纤维, 虽然纤维性能和长度等均不尽人意, 但是在纤维外表面防护涂层的研究方面还是取得了一定的成果, 国内先进复合材料国防科技重点实验室^[8]开展了 SiC 纤维的 B_4C 涂层及“富碳 B_4C 涂层”的 CVD 工艺研究, 提出了 CVD 工艺受温度的影响规律, 只有在特定的温度、与实际工艺相匹配的走丝速度和一定气体流量配比的条件下才能获得厚度均匀、表面光滑的 B_4C 涂层。在 SiC 纤维表面涂覆 B_4C 涂层常采取化学气相沉积, 利用反应式 $4BCl_3 + 4H_2 + CH_4 \rightarrow B_4C + 12HCl$ 生成 B_4C 涂层。该涂层具有一定强度且表面光滑, 不仅可以降低纤维的表面缺口敏感性, 防止表面损伤, 而且可以隔断纤维与基体有害的界面反应, 提高复合材料的性能。所谓“富碳 B_4C 涂层”即改变反应方程式, 去掉反应物中的氢气, 按照 $4BCl_3 + 3CH_4 \rightarrow B_4C + 2C + 12HCl$ 式反应, 制得的涂层比纯 B_4C 涂层光滑、致密, 涂覆涂层后纤维性能可以提高 10% 左右, 且涂层与纤维结合强度很高, 即使在极限弯曲条件下也不剥落。

1.2.2 连续 SiC 纤维增强钛基复合材料的制备工艺

连续 SiC 纤维增强钛基复合材料的制备技术可分为箔压法和包覆纤维制备法两大类^[10]。传统的 SiC 纤维增强钛基复合材料的制备方法是用 Ti 箔与纤维织物的预制条带叠层后经真空热压 (VHP) 或热等静压 (HIP) 扩散复合而成, 该工艺称为热压扩散结合或箔压法 (FFF), 如图 1 所示。此方法工艺最为成熟且比较简单, 微观组织可控, 化学成分准确, 杂质含量低, 适合于成型板材、管材。这种方法的缺点是箔材的生产工艺复杂、加工困难, 成本高且箔材硬度高延展性不好, 纤维排列的均匀性不易控制, 纤维体积分数一般在 30% 左右, 热压时需要较高的温度和压力, 对纤维的损伤严重, 最终成形品的性能不易控制。目前对这一技术的研究集中在如何解决降低生产成本、优化纤维分布、提高合金利用率和如何成型制备除板材以外其它形状的部件。为解决纤维排布的问题通常采用编织法和绕丝法, 编织法即将纯钛丝或箔带与纤维进行十字编织制成预成品后经热压成型, 绕丝法工艺如图 2 所示, 通过在缠绕的增强丝表面沉积基体合金后制备成条带层, 后期通过叠层热压成型钛基复合材料, 该工艺通过选用适宜的工艺参数就可以解决纤维排布的问题。

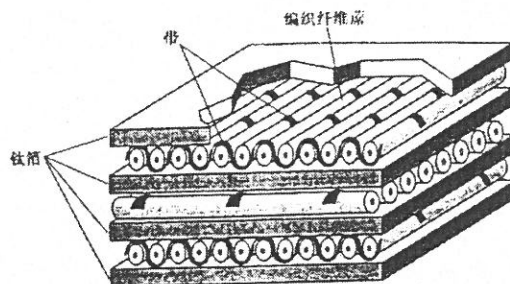


图 1 箔压法叠层示意图

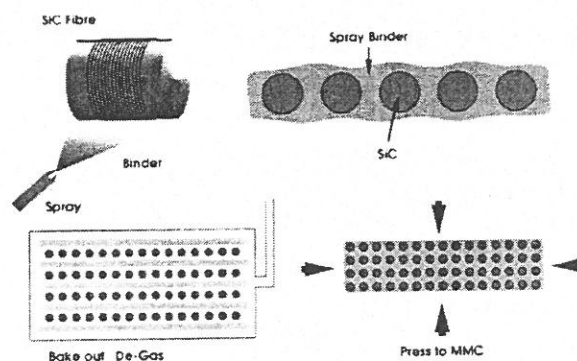


图 2 绕丝法工艺

近年出现的包覆纤维制备法 (MCF) 包括物理气相沉积基体涂覆法 (PVD, 图 3 为其工艺过程示意图)、感应等离子体沉积法 (IPD)、电子束物理气相沉积法 (EBPVD)、

磁控溅射法 (MS) 等, 通过上述方法制备出先驱丝后经过数控排布制备预成型, 最后经真空热 (等静) 压成型。包覆纤维制备法制备的钛基复合材料综合性能最好, 与 FFF 法相比可以改善纤维的排布, 防止纤维间空隙过小所导致的变形开裂, 理论上可以适用于任何金属基体且不需压箔和制粉, 可简化工艺。其中, EBPVD 的沉积速度较快, 但是不好控制合金成分, 金属的利用率较低。英国 DRA、R-R 公司及美国 3M 公司使用这种方法。MS 的沉积速度慢, 但是可以直接以合金作为靶材因而涂层与靶材成分一致, 且溅射温度较低降低了对纤维的损伤, 纤维分布均匀、体积分数最大可以达到 80%, 预涂基体沉积致密、厚度可控, 该工艺在高真空下完成, 对基体 Ti 的性能影响小, 杂质干扰小, 利于提高复合材料的性能。美国空军研究所、德国航空航天中心采用这一方法。DERA 公司 1999 年就可以生产出长度达 1000m 的 Ti6Al4V 包覆的 SiC 纤维用来制备纤维体积含量 35% 的钛基复合材料。

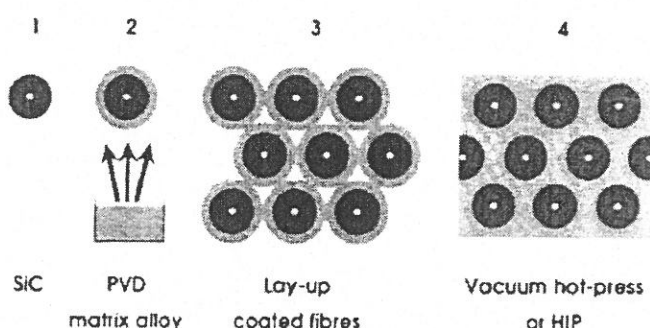


图 3 PVD 法工艺^[4]

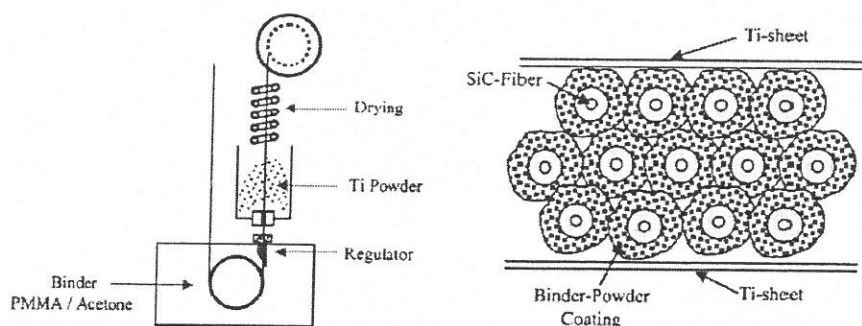


图 4 CBPC 制备连续 SiC 纤维增强的钛基复合材料

除上述制备方法外, 法国的 R.A. Sanguinetti Ferreira 等人开发出了一种称作 continuous binder-powder coating (CBPC) 的制备连续钛粉包覆 SiC 纤维的技术以进一步降低 MCF 法的成本^[11], 原理如图 4 所示, 其本质上是一种新的先驱丝制备技术。用这种技术制备的 SM1140+ 包覆纤维随后经过真空热压 (VHP) 即可制备出连续 SiC

纤维增强的钛基复合材料。在真空热压过程中需要控制适宜的压力以避免纤维的弯曲和破坏,遗憾的是成型出的复合材料中纤维分布并不是十分的均匀,这与钛粉包覆 SiC 纤维的表面粗糙以及热压过程的工艺有关,该问题有待解决。

近年来还出现了 B 纤维增强钛基复合材料的研究报道。B 纤维的制备可以采用与 SiC 纤维类似的方法, B 纤维增强的钛基复合材料的制备方法也与 SiC 纤维增强钛基复合材料相似。需要指出的是 Kiyoshi Mizuuchi^[12]等人通过将脉冲电流烧结与真空热压法相结合(原理如图 5 所示)而开发出了脉冲电流热压(PCHP)新方法制备出了 B 纤维增强的钛基复合材料,通过比较多个温度下的热压试样结果显示在 1073℃时制得的复合材料中纤维和基体的结合最为紧密,当超过 1173℃时会在界面生成 TiB_2 层并随温度升高而增厚。对 1073℃热压制得的 B 纤维体积分数为 17.2%的复合材料进行了室温拉伸实验,其抗拉强度达到了 706MPa。

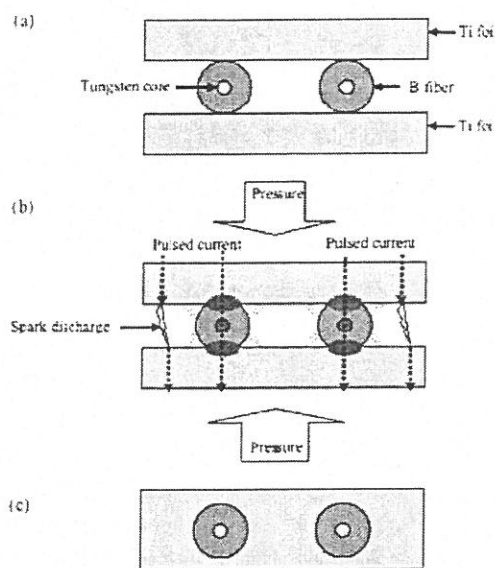


图 5 脉冲电流热压法制备 B 纤维增强的钛基复合材料

投入使用的 SiC 纤维增强 Ti6Al4V 复合材料的性能测试结果见表 2、表 3,可见通过 SiC 纤维复合化明显提高了高温屈服强度,其纵向拉伸强度和弹性模量分别提高了 50%和 85%以上。其它类型的连续纤维增强的钛基复合材料的性能如表 4^[13]所示,可见增强效果明显。

表 2 30%SiC_f/Ti6Al4V 性能对比

材料	取向	密度 g/cm ³	σ_b MPa	E GPa	ϵ_f %	$\sigma_{0.2}$ (MPa)			σ_p MPa	E _p GPa	ϵ_f %	α 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
						20 °C	260 °C	538 °C				
Ti6Al4V	纵向	4.36	1070	114	-	870	570	380	-	-	-	9.54
SiC _f /Ti6Al4V	纵向	3.27	1586 /1862	214	0.8 /1.0	1407	1276	1186	862	206	1.07	6.52 (25~750 °C)
	横向	3.27	345 /552	165	-	655	-	-	-	-	-	8.23 (25~750 °C)

表 3 35%SiC_f/Ti6Al4V 性能对比

材料	σ_L^{RT} (MPa)	σ_T^{RT} (MPa)	$\sigma_L^{600^\circ\text{C}}$ (MPa)	E _L (GPa)	E _T (GPa)
高温钛合金	1080	1000	700	120	120
35%SiC _f /Ti6Al4V	1600/2000	400/932	1200	214/250	165/180

表 4 各类 SiC 纤维增强钛基复合材料典型性能

材料	σ_L^{RT} (MPa)	σ_T^{RT} (MPa)	$\sigma_L^{600^\circ\text{C}}$ (MPa)	E _L (GPa)	E _T (GPa)	密度 (g/cm ³)
50%SiC _f /Ti	1210	520	-	260	210	3.931
30%SCS-6/Ti6Al4V	1586/1862	345/522	-	214	165	3.27
SCS-6/Ti-153	1690	-	-	198	-	3.7
35%CVDSiC _f /Ti	1500/1750	-	-	210/230	-	3.9
SiC _f /β21S	1585/1930	-	-	-	-	-
SiC _f /Ti6Al4V	2001	932	1687(538°C)	-	-	3.27

1.3 非连续增强钛基复合材料概述

虽然连续纤维增强的钛基复合材料有着可观的使用性能，是航空航天领域的理想材料，但是过高的纤维价格和制备成本以及复杂的制备工艺和界面、各向异性等问题一直困扰着其应用和发展。为了更好的解决界面问题以及制备出低成本、近乎各向同

性的钛基复合材料,近年来非连续增强钛基复合材料逐渐成为研究热点,其常规制备方法^[14-15]如表5所示,制备过程中所使用的原料多为粉体,通过致密化、烧结等方法实现材料合成。

非连续增强钛基复合材料可在比较宽的范围内选择成分配比,根据材料的使用要求选择基体和与之相匹配的增强体,通过增强体的加入改变材料的显微组织,从而达到控制材料性能的目的。这类材料的加工过程相对简单,成本较低,应用范围广。

国外偏重于研究连续纤维增强的钛基复合材料,对非连续增强尤其是TiB、TiC增强钛基复合材料的研究集中在亚洲,比较详细的研究报告来自于上海交通大学及其与日本进行的合作研究以及哈尔滨工业大学与英国的合作项目。

表5 非连续增强钛基复合材料的常规制备方法及特点

工艺类型	工艺过程及制备方法	特点
熔铸	增强体和金属基体粉末混合熔炼后铸造,通过机加工最终成型	工艺简单,价格低廉,易于制备复杂零件
粉末冶金	混合粉末压型后烧结,通过机加工最终成型	在低于Ti熔点的温度下烧结,界面反应相对较弱,粒度和体积比可大幅度调整,经挤、锻、轧加工后可进一步致密化改善性能,但对加工设备要求高,难以制备大零件和批量生产
与原位反应结合	原位反应熔铸法 原位反应粉末冶金	组分选择范围宽,控制自由度大,可成型复杂形状,界面结合好,解决了增强体界面润湿性差和增强体分布不均等问题
机械合金化	混合粉末高能球磨后压型烧结,通过机加工最终成型	增强体细小,综合机械性能好,但工艺复杂,实现工业化生产困难,且Ti在加工过程非常容易氧化
自蔓延高温合成	利用放热反应使混合体系自发维持反应	生产过程简单,反应迅速,反应温度高,但是反应难以控制,成型品孔隙率高
表面合成技术	离子注入 激光表面合金化 物理气相沉积	只在表面形成复合材料层

非连续增强钛基复合材料的力学性能主要取决于钛基体、增强体的性能以及增强

体与钛基体之间界面的特性。增强体与钛基体的选择对于它们之间的界面结构有很大的影响。作为金属基复合材料的一个分支,非连续增强钛基复合材料的增强体可以选择碳化物、硼化物、氧化物等金属间化合物,但是由于钛具有很高的化学活性,这些增强体物质在钛基体中会发生反应,尤其是在高温使用时反应问题会更加严重。为此非连续增强钛基复合材料增强体的选择首先要考虑到增强体的热力学稳定性以及与钛基体的相容性。 TiC 在热力学上与钛及钛合金相容,密度与钛接近,膨胀系数相差不大,但弹性模量是钛的四倍,且与 Ti 界面结合良好,是非常适于作为钛基复合材料增强体的物质。 TiB 的密度与 Ti 最为接近,且弹性模量达到 550GPa ,有学者通过比较常用的增强相与钛复合的化学稳定性及力学相容性发现使用 TiB 增强的钛基复合材料硬度最大、残余应力最小、且 TiB 与钛结合的化学稳定性最好, TiB 是一种理想的钛基增强相适于作为钛基复合材料的增强体。另外,虽然 B_4C 易于与基体 Ti 发生化学反应,不是理想的非连续增强钛基复合材料增强体,但是其反应产物为 TiC 与 TiB ,因此多数情况下会利用这一反应制备 TiC 与 TiB 增强的非连续增强钛基复合材料。

这种利用原料在加工过程中发生化学反应而制备复合材料的方法称为原位反应合成法(In-situ Reaction Synthesis)又称原位生成复合法(简称原位合成),是一种新兴的金属基复合材料制备方法,该方法通过合理的合金设计,在满足设计的反应条件下使反应物在金属基体内发生原位反应,从而生成一种或几种热力学稳定的增强相^[16]。原位合成的增强体可以避免增强体的表面污染从而使界面结合的更好,同时有利于提高增强体的完整性及分布的均匀性。原位合成技术可以有效解决采用传统方法所导致的增强体偏聚,可以避免增强体与基体之间由于物理、化学性质不相容而引起的结合不紧密或应力集中等问题从而提高钛基复合材料的性能。这一技术具有显著的技术和经济优势,是当今钛基复合材料制备与加工领域一个重要的研究方向。

原位反应合成法制备钛基复合材料在其制备过程中可能发生的几个化学反应包括: $\text{Ti}+\text{B}\rightarrow\text{TiB}$ 、 $\text{Ti}+2\text{B}\rightarrow\text{TiB}_2$ 、 $\text{Ti}+\text{C}\rightarrow\text{TiC}$ 、 $5\text{Ti}+\text{B}_4\text{C}\rightarrow4\text{TiB}+\text{TiC}$ 、 $3\text{Ti}+\text{B}_4\text{C}\rightarrow2\text{TiB}_2+\text{TiC}$,反应结束后生成的增强体可能是 TiB 、 TiB_2 或 TiC 的一种或几种。但通过热力学计算可以发现钛与 B_4C 反应更易生成 TiB 和 TiC ,并且由于 $\text{Ti}+2\text{B}\rightarrow\text{TiB}_2$ 反应的存在, TiB_2 不能稳定的存在于钛合金基体中,最终制备出的复合材料为 TiB 、 TiC 增强的钛基复合材料。

在基体的选择方面, 对非连续增强钛基复合材料基体的要求是能够保持增强体与基体间界面的稳定性和优化复合材料的力学性能。基体的选择也可依照使用性能和加工条件来决定, 用量最大、综合性能突出的 Ti6Al4V 合金可以广泛的用作非连续增强钛基复合材料的基体材料。根据使用要求及服役环境的不同还可以选择 α 、 $\alpha+\beta$ 钛合金以及 Ti_3Al 、 TiAl 等材料作为航空结构材料 and 高温下使用的非连续增强钛基复合材料基体。考虑到研究需要, 通常可以采用纯钛作为基体, 以便于研究钛基复合材料的制备和成型过程。

1.4 非连续增强原位钛基复合材料的制备方法

1.4.1 熔铸法与粉末冶金法

传统意义上经外加增强体制备钛基复合材料的熔铸法目前已极少应用, 原因是钛的高活性易于和增强体在液相反应, 且钛及钛合金在熔铸过程中无法解决润湿性差及增强体分布不均等问题。为克服上述困难, 学者们开发了熔铸法原位合成钛基复合材料制备技术, 在熔铸过程中通过原位化学反应生成增强体。

上海交通大学利用普通熔铸设备原位合成钛基复合材料, 所用体系为 Ti-B-C, 其研究相对深入、全面。这一领域的研究始于 1998 年, 吕维洁等人讨论了利用 Ti 与 B_4C 的原位反应合成 TiB、TiC 增强钛基复合材料的热力学, 根据热力学理论计算了 Ti 与 B_4C 反应的反应生成焓 ΔH 与 Gibbs 自由能 ΔG 以及反应式 $(x+5)\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} = x\text{Ti} + 4\text{TiB} + \text{TiC}$ 的绝热温度随过剩 Ti 含量 x (mol) 变化的情况。其计算结果表明 Ti 与 B_4C 反应释放出的热足以维持反应进行; 从自由能的角度考虑过量的 Ti 与 B_4C 反应更易生成 TiB 和 TiC 增强体; 由于钛作为稀释剂吸收热量, 因此随着过剩钛含量的增加, 反应的绝热温度将逐渐下降, 过剩钛完全熔解的初始温度将逐渐升高。该报告中还指出了有必要根据绝热温度确定加工工艺参数, 加工温度必须超过使过剩钛完全熔解的初始温度, 但加工温度又不能太高以避免增强体粗大等问题, 为熔铸法原位合成钛基复合材料奠定了理论基础^[17]。同年, 吕维洁等人报道了利用普通熔铸设备按照 $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} = 4\text{TiB} + \text{TiC}$ 反应式原位合成出了 TiC 和 TiB 增强的钛基复合材料。实验利用自耗电弧炉, 在 Ar 气保护下经多次自耗熔炼和重熔后在较高的温度经过多道次热锻成型, 该工艺一直沿用至今, 成型试样的增强体总体积分数 3~5%^[18]。在后续报道中通过 XRD、

SEM、TEM 和 HRTEM 法测试了合成材料的物相、微观结构及增强体与基体的取向关系等,提出原位合成增强体 TiB 是以形核-长大机制生长,其形貌与 TiB 增强体的晶体结构密切相关,由于 TiB 为 B27 结构,易于沿[010]方向生长而长成柱状短纤维,其柱面为(100)(101)(10 $\bar{1}$)^[19, 20]。从 2002 年开始,上海交通大学开始研究熔铸法原位合成 TiC/Ti 体系的钛基复合材料并发表了关于原位自生成 TiC/Ti 基复合材料的高温氧化的研究报告。其试样是以海绵钛为原材料,铝为合金元素,同时,加入一定量的反应物来生成 TiC 颗粒。采用水冷铜坩埚真空自耗电弧熔炼,经两次自耗重熔,获得复合材料的铸锭,然后经较高温度下多道次的热锻制得 10% TiC/Ti-6Al(体积分数),研究认为该复合材料的氧化首先发生在 TiC 颗粒的表面上,而不是像均质 Ti 材料一样氧化在整个表面上均匀地发生,这导致氧化膜的不连续分布^[21]。2005 年开始上海交通大学开始进一步研究利用钛与 B₂O₃、B₄C 和稀土钇之间的化学反应,采用真空非自耗电弧炉熔炼工艺,原位合成多元、多尺度、不同形状增强体增强的钛基复合材料 (TiB + TiC + Y₂O₃) / Ti。制备出的复合材料的晶粒非常细小,增强体分布均匀,其中 TiB 为针状、TiC 为等轴状和近似等轴状、Y₂O₃ 的形貌随着稀土 Y 含量的增加从近似等轴状粗化生长为树枝状,材料中存在较多纳米级的球状增强体且增强体和钛基体界面干净没有界面反应物存在^[22, 23, 24]。在随后的研究中上海交通大学将重点放在 TiC^[25]、TiC+TiB 增强的 Ti-1100 基复合材料以(TiB+La₂O₃)/Ti 钛基复合材料^[26]领域,利用 Ti 与 B₄C 之间的化学反应,采用原位自生的方法制备了 5% (体积分数) (TiB + TiC) (4:1) / Ti-1100 复合材料^[27],研究了锻造对复合材料组织的影响,并对铸态和锻造后的复合材料进行了高温拉伸对比试验。在 2006 年的报告中,对 1vol.%TiC/Ti-1100 的原位合成钛基复合材料进行了热处理分析了不同热处理工艺对组织的影响并测定了 β 转变温度^[28]。

除上海交通大学外西北有色金属研究院钛合金研究所也进行过类似的研究,采用熔铸法制备了 TiC 粒子增强钛基复合材料并研究了其力学性能显微组织^[29],所使用的 TiC 粒子增强的钛基复合材料试样是用预处理熔炼法 (PTMP) 制备的二次真空自耗电弧熔炼的铸锭。Castro 等人用原位合成熔铸法制备了不同增强体含量的 TiC/Ti 复合材料,用作核聚变设备的结构材料,其中 TiC 增强体的形态包括粗大的树枝状和细小的等轴状两类^[30]。

虽然熔铸法与原位合成技术的结合为熔铸法生产低成本钛基复合材料带来了新的

生机,但是毕竟这一方法沿用了传统的熔铸工艺和设备,无法从本质上解决因钛的高活性带来的加工过程原料的氧化和污染等问题。除此之外,熔铸法还受到模具的限制,成型品结构的复杂度不能太高,且后期机加工成形时要求复合材料本身增强体的含量不能太高,这些问题和限制在一定程度上制约了钛基复合材料的发展和应用。

与熔铸法相比,粉末冶金法在低于钛熔点的温度下烧结,因此界面反应问题可以得到解决,且材料的增强体体积分数可以在很大的范围内变动,经过热等静压或烧结后利用传统的挤、锻、轧等加工方法可以进一步致密化组织和改善性能。最早开发的成功用于商业化生产的颗粒增强钛基复合材料就是美国 Dynamet Technology Inc.公司用这一技术生产的 Cermet Ti 系列复合材料。Gorsse 等人报道了利用粉末冶金方法制备 TiB/Ti6Al4V 非连续增强钛基复合材料,通过混合平均直径 30 μm 的 Ti、平均直径 14 μm 的 TiB₂ 和平均直径 44 μm 的 Ti6Al4V 粉末,经混粉、除气、热等静压烧结成型,随后对试样进行热处理发现提高退火温度或延长退火时间可以促进 TiB₂ 向 TiB 的转变,最终制备出的复合材料 TiB 增强相的体积含量分别为 20%和 40%,平均弹性模量高达 169 及 205GPa,分别增强 55%及 88%^[31]。但是这一加工方法工艺复杂、对加工设备要求高,难于制造大尺寸零件和实现批量生产,不适宜用于钛基复合材料结构零件的生产制造。

1.4.2 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成 (SHS) 是由前苏联科学家 Merzhannov 在 1967 年发明的,利用放热反应使混合体系的反应维持进行生成金属间化合物材料。该方法具有生产过程简单、反应迅速、反应温度高等特点,适用于 TiB/Ti、TiB+TiC/Ti、SiC/TiAl、Al₂O₃/TiAl 等复合材料体系,但不幸的是这类反应难于控制,且成型品需要大量的后续加工,成品孔隙率高需要致密化处理,只适合于制备简单结构、小尺寸的零件。其未来发展的趋势与熔铸法、粉末冶金法相同,都需要与原位合成技术相结合以制备原位增强非连续钛基复合材料。基于目前的研究来看比较有发展和使用前途的是 TiB/Ti、TiB+TiC/Ti 体系的钛基复合材料。日本的 T. Yamamoto 等人利用 Ti 与 B 的 SHS(自蔓延高温合成)反应使用 Ti 粉和 B 粉在热等静压 (PHIP) 的加工条件下制备了增强体 TiB 含量高达 33-44vol.% 的 TiB 增强 Ti 基复合材料,该材料的维氏硬度达到了 5.6-7.1GPa,断裂强度 2.1-2.3GPa^[32]。哈尔滨工业大学对钛基复合材料的研究是利用自蔓延高温合成(SHS)

反应,采用感应熔炼和熔模精铸相结合的方法,选择 Ti-B-Al 体系及 Ti-Al-C 体系进行的。在此基础上提出了一种 SMIF 工艺即自蔓延感应熔炼熔铸成形。2003 年开始,哈尔滨工业大学材料科学与工程学院的李邦盛等人^[33-34-35-36]利用 SMIF 工艺制备并研究了原位 TiB 晶须增强钛基复合材料。TiB 晶须尺寸细小、长径比大、在基体中分布均匀且 TiB/Ti 界面干净。所用钛基复合材料的基体合金为 Ti-7%Al, TiB 晶须的体积分数为 10%。制备工艺为将一定化学计量比的钛粉、硼粉和铝粉混合均匀并压制成预制块,然后将预制块和海绵钛放入水冷铜坩埚感应熔炼炉熔炼后进行熔模铸造。在分析过程中从热力学和动力学两方面论述了在 Ti-B-Al 体系中制备 TiB 增强体的生成机制:在 Ti-B-Al 体系中,Al 首先受热熔化使得 Ti 和 B 相继溶解于 Al 液中;Ti 与 Al 之间先行发生化学反应形成 Ti-Al 金属间化合物,放出的热量进一步引发了溶解于液相中的 B 和 Ti 产生高温自蔓延,形成 Ti-B 化合物。对材料的断裂失效行为的研究发现原位 TiB 晶须增强钛基复合材料的断裂失效首先在基体处萌生裂纹,随后裂纹沿 TiBw/Ti 界面扩展,经基体萌生、裂纹扩展与合并后发生断裂。此外,在 2006 年的研究报告中指出 B₄C 粉末颗粒尺寸直接影响了成型试样的组织和机械性能,粒度更小、粒度分布范围更窄的 B₄C 粉末成型的试样有相对更好的力学性能^[37]。

2005 年,西安交通大学金属材料强度国家重点实验室用燃烧波淬熄法研究了 TiC-Ti 金属陶瓷自蔓延高温合成(SHS 法)中的组织转变和反应机理。实验结果表明:TiC-Ti 复合材料的自蔓延高温合成机理可以用溶解-析出机制来描述;Ti 首先部分熔化,C 溶解在 Ti 液中,并和 Ti 发生反应生成 TiC_x,随着温度的升高,TiC_x 熔化,形成 Ti-C 熔体,在降温过程中,细小的 TiC 大量从 Ti-C 熔体中析出并聚集,最终形成 TiC 增强 Ti 基复合材料^[38]。2006 年,山东科技大学材料科学与工程学院为提高管道耐磨性而在钢管内壁上利用自蔓延反应和类似离心铸造的方法制备了 Ti 晶须的体积分数为 10%的 TiAl 基复合材料层^[39]。

1.4.3 机械合金化法

机械合金化法是美国 INCO 公司于 20 世纪 60 年代开发的技术,其原理是通过高能球磨使原料粉末的反应物在高速撞击时发生化学反应以合成一些常规手段无法合成的高熔点化合物。粉末在球磨过程中经反复的变形、挤压、撞击等过程可以细化到微米级,具有极高的表面活性,可以合成新型合金。TiB/Ti、TiC/TiAl 系复合材料可以

使用这一方法,但是该方法的工艺复杂、难以实现工业化生产,在加工过程中钛极易氧化,对球磨过程中原料的保护是难点和重点,制约了该方法在钛基复合材料领域的应用与发展。

1.4.4 反应热压法

反应热压法是指在热压过程中通过混合物粉末中各元素之间发生化学反应以制备颗粒增强复合材料的技术。该方法将放热反应和随后的致密化过程相结合,可以在一个工序中制备出致密的零件。2000年,印度的 B.V. Radhakrishna Bhat 等人利用反应热压工艺通过 Ti 与 TiB_2 的反应和 Ti 与 B_4C 的反应分别制备了 TiB (67vol.%) /Ti 与 (TiB56vol.%+TiC13vol.%) /Ti 复合材料,研究发现后者虽然硬度不及前者但是其具有更高的弯曲强度且组织相对均匀^[40]。2001年,中国科学院金属研究所的马宗义等人采用反应热压方法制备了原位 TiB 晶须和 TiC 颗粒复合增强钛复合材料,对复合材料进行了高温压缩试验并对变形前后的微观结构进行了分析,证明在 350~650℃温度范围内,复合材料的强度均明显高于钛基体且原位增强相与钛基体具有良好的界面结合^[41]。反应热压法与熔铸法、粉末冶金法、机械合金化法相比虽然可以简化工艺、降低成本,但是依然无法解决加工过程中原料的氧化和污染问题以及成型品结构复杂度低等问题。

要从本质上解决上述问题,制备出实用的钛基复合材料部件,就需要寻找或开发出一种新的成形方法,该方法要尽量减少或避免成形过程中原料与模具的接触、需要有粉末冶金法一样的可设计性并且即使增强体的含量很高也不会影响后期的加工和成形,最主要的是这一方法要能够成形复杂结构的零件以适应作为结构零件制备技术的需要。激光熔化沉积技术因其工艺本身的特点可以满足上述要求。

1.4.5 激光加工方法

激光熔化沉积技术采用了分层制造的思想,以同步送粉方式按照计算机模型的尺寸参数由数控系统控制工作台的进给,同时按照设计的程序由计算机控制激光器的工作参数将合金粉末多层熔覆成任意形状的功能部件,用这种方法可以实现设计图到功能部件的快速成形制造。其成形工艺如图 6 所示。

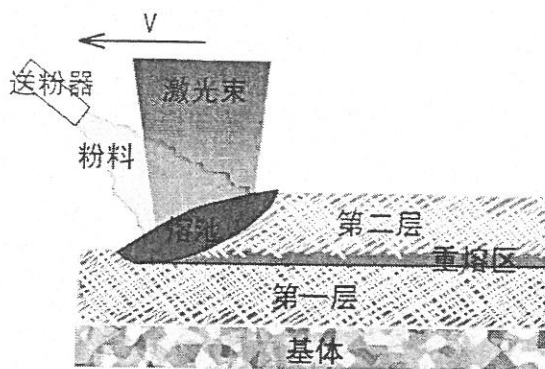


图6 激光熔化沉积工艺示意图

激光熔化沉积技术可以成形出结构复杂的零件，特别适于高熔点金属材料零件的快速成形制造，其本身作为一种材料制备与成形一体化的加工技术可以解决目前制备成形加工过程技术难度大、工艺复杂、成本高等问题，同时此方法也适用于增强体含量较高时（传统的铸造及塑性加工成形、机械加工困难）的钛基复合材料制备。

虽然激光熔融注入、激光表面合金化、激光熔覆等激光加工方法早已经开始用于钛基复合材料涂层的制备，但是与激光熔化沉积最为相似的 LENS 方法快速成形钛基复合材料部件的报道最先见于 2003 年，是未来重要的研究方向，用类似方法制备钛基复合材料属于材料加工技术与材料科学结合的交叉内容，研究刚刚起步，很多问题有待探索。

关于将激光加工方法用于钛基复合材料表面改性层的制备报道最早出现在 1990 年，A. Mehlmann, S. F. Dirnfeld 和 I. Minkoff 通过在激光熔融钛基体的同时将 B_4C 粉末注入到激光熔池从而制备出了钛基复合材料表面层，研究发现 B_4C 与熔化的 Ti 发生放热反应，输入能量过高时反应不能很好的得到控制，冷却后的轨迹不均且多孔。但是通过选择合适的控制参数，在最优工艺条件下可以使 B_4C 在基体里均匀的分布，紧密结合^[42]。这种方法制备的钛基复合材料中增强相与基体的粘结效应与 B_4C 在 Ti 基体中发生的（包括 TiC 、 TiB 、未反应的 Ti）化学反应使自由能降低有关，最终的成品里含有 TiC 、 TiB 和 TiB_2 等增强相。随后还有一些这方面的研究报道，例如 1997 年 S.Mridha 与 T.N.Baker 成功的在 IMI318 钛合金试样表面熔覆了 SiC 颗粒制备出了颗粒增强的钛基复合材料改性层，其表面硬度最高达 $1450HV^{[43]}$ 。J.A. Vreeling 等人于 2002 年报道了用 Laser Melt Injection (LMI) 工艺在 $Ti6Al4V$ 合金表面制备均匀分布的 WC 粒子增强的复合材料表面改性层，显著的提高了耐磨性^[44]。同年，H.C. Man 等人用激光表面

合金化 (Laser surface alloying) 方法在 Al6061 合金表面利用纯钛与 SiC 粉的原位反应制备出了以 TiC 为增强相的复合材料层, 达到了提高表面硬度的目的, 实验在 Al 合金基体上进行, 这是首次把原位合成与激光合金化方法相结合的实验, 其制备的复合材料层表面显微硬度达到了 650HV^[45]。2003 年 B.J. Kooi 等人在 Ti6Al4V 钛合金表面用激光熔覆 (Laser Cladding) 方法熔覆 Ti 和 TiB₂ 的混合粉末, 制备了 TiB 为增强相的 Ti 基复合材料熔覆层, 在他们随后进行的研究中探讨了 TiB 的三种不同的形态即针状 (直径 200 nm 长度 15 μm)、板条状 (厚 1 μm , 短边长 3 μm 长边长 15 μm)、粗针状 (直径 3 μm 长度 50 μm) TiB 的晶体结构 (B27、B_F), 研究中发现粗针状 TiB 可能含有 Ti 的核心, 这将有利于提高材料的断裂韧性^[46]。2004 年 V. Ocelik 对 Al-8Si 合金和 Ti6Al4V 合金分别应用了 LMI 和 Laser Cladding 方法制备了 SiC、WC 和 TiB₂、TiB 增强的复合材料表面改性层, 研究发现两种方法制备出的改性层的滑动磨损性能都非常的优秀, 证明 LMI 和 Laser Cladding 方法适合于制备钛基复合材料表面改性层^[47]。但是上述研究都是针对如何制备表面钛基复合材料涂层的, 只利用了钛基复合材料的高强度这一特性, 不能充分发挥非连续增强钛基复合材料用作结构材料所能够具备的比强度和比模量高、疲劳和蠕变性能、高温性能、耐蚀性能优异等特点。

尝试用激光加工方法制备非连续增强钛基复合材料零部件的研究报道最先见于 2003 年, 美国俄亥俄州大学材料科学与工程学院的 R. Banerjee 等人用 laser engineered net-shaping (LENSTM) 方法制备出了均匀分布着 TiB 增强相的 Ti6Al4V 基复合材料, 其中增强相 TiB 是通过混合的 Ti6Al4V 与 B 粉末在激光加工的同时原位反应生成的, 实验使用的是 760W Nd: YAG 激光器, 激光波长为 1.064 μm 。工艺原理是使用聚焦的激光束加热基板, 在其表面产生熔池, 同时通过同步送粉装置在惰性气体保护下将 Ti6Al4V (98wt%) 与 B (2wt%) 的原料粉送入熔池, 加工过程的激光功率为 350W。成形出的部件为直径 10mm, 高 15mm 的圆柱体试样。随后的实验中通过 SEM、TEM 分析了成形品的组织特征以及增强体与基体的界面并讨论了这一加工过程中的相转变以及平衡态组织, 提出了此工艺下复合材料的凝固过程 (如图 7 所示)^[48, 49]。

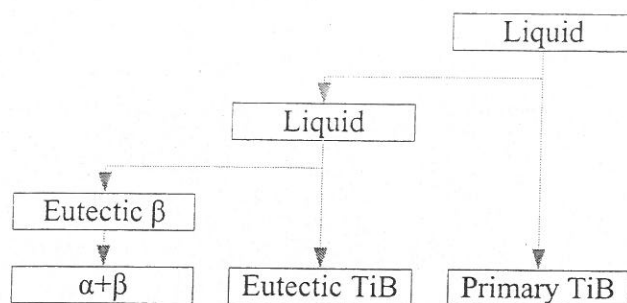


图 7 凝固过程示意图

在 2005 年的报告中, A. Genc 与 R. Banerjee 等人报道了用 LENSTM 方法制备的 TiB 增强相的形态和晶体结构, TiB 呈现针状形态, 长 0.5~5μm, 宽 30~50nm, 虽然最初实验所使用的选区电子衍射证明 TiB 为 B27 结构, 但是在后续实验中用高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 研究 LENS 方法原位合成 TiB 增强的 Ti6Al4V 基复合材料中 TiB 的晶体结构、取向关系以及在原子尺度观察 TiB 与基体 Ti 的结合面时发现 TiB 实际包含了 B27 和 Bf 两种结构, Bf 结构的 TiB 作为层错缺陷存在于 B27 结构的 TiB 中。提出了增强体 TiB 与基体 αTi 存在取向关系: $(020)\text{TiB} // (11\bar{2}0)\alpha\text{Ti}$ 、 $(002)\text{TiB} // (1\bar{1}01)\alpha\text{Ti}$ 、 $(200)\text{TiB} // (1\bar{1}0\bar{2})\alpha\text{Ti}$ 。增强体 TiB 与基体的界面 HRTEM 的图像显示交界面处原子匹配的很好^[50]。但到目前为止还没有关于 LENSTM 方法制备 TiB 增强钛基复合材料力学性能的报道。

1.5 非连续增强钛基复合材料的微观结构与力学性能

1.5.1 非连续增强钛基复合材料的微观结构

钛基复合材料中增强体形态与分布是其研究中的重要环节, 除了前面提到的增强体形态外, 在非连续增强钛基复合材料的增强体和基体以及增强体与增强体之间存在着特定的晶体取向关系与伴生关系, 目前对这些现象的研究已经比较深入。文献[51]中报道了原位合成熔铸法制备的 (TiB+TiC)10vol.%/Ti 复合材料的微观结构以及增强体与基体的界面结构, TiB 晶须的 SEM 相见图 8a, TiB 晶须的 TEM 照片见图 8b。研究指出, TiB 晶须为 B27 结构, 结晶过程中易于沿 [010] 方向生长成晶须状, TiB 的横截面为六边形, 由 (100)、(101)、 $(10\bar{1})$ 晶面组成。TiB 与基体间存在确定的取向关系: $[010]\text{TiB} // [01\bar{1}0]\text{Ti}$, $(100)\text{TiB} // (\bar{2}110)\text{Ti}$, $(001)\text{TiB} // (0002)\text{Ti}$, $(10\bar{1})\text{TiB} // (4\bar{2}\bar{2}1)\text{Ti}$,

$[001]\text{TiB}/[01\bar{1}0]\text{Ti}$, $(010)\text{TiB}/(\bar{2}110)\text{Ti}$, $(200)\text{TiB}/(0002)\text{Ti}$ 。

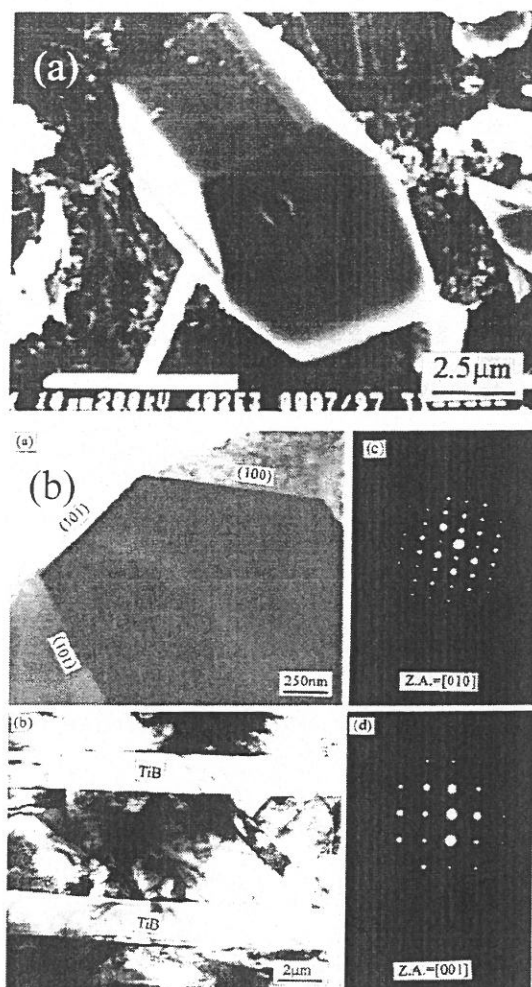


图8 TiB晶须, SEM相(a), TEM照片(b)

关于添加稀土元素制备混合增强的钛基复合材料微观结构的研究也有报道, 文献[52]中报道了经普通铸造工艺, 通过非自耗真空电弧熔炼 Ti、 B_2O_3 以及 Y、Nb 的混合原料, 制备出了 $(\text{TiB} + \text{Nd}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ 和 $(\text{TiB} + \text{Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ 复合材料, 为了保证化学成分均匀该熔炼过程至少需要进行 3 次。研究发现钛基复合材料中 TiB 与 Nd_2O_3 或 Y_2O_3 存在确定的取向关系: $[011]\text{TiB}/[021]\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $(01\bar{1})\text{TiB}/(\bar{1}00)\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $[\bar{1}01]\text{TiB}/[021]\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $(111)\text{TiB}/(1\bar{2}1)\text{Y}_2\text{O}_3$, 从物质熔点和吉布斯自由能的角度可以讨论复合材料的凝固过程。文中还提出 Nd_2O_3 或 Y_2O_3 在冷却过程中首先析出, 在随后的冷却过程里作为 TiB 的形核核心, 解释了针状 TiB 的一端附着在 RE_2O_3 粒子的现象。

1.5.2 非连续增强钛基复合材料的力学性能

熔铸法原位合成制备的 TiB、TiC 增强的钛基复合材料的室温力学性能如表 6 所示，可见由于 TiC、TiB 增强体的存在可以显著提高复合材料的力学性能，但是相对来说延伸率会有所下降，随着增强体含量的提高，材料的力学性能提高。

表 6 (TiB+TiC)/Ti6242 材料的力学性能^[2, 53]

材料	室温			
	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_b (MPa)	ε (%)	E(GPa)
(4TiB+TiC)5vol.%/Ti6242	1060.1	1195.6	7.90	126.0
(4TiB+TiC)8vol.%/Ti6242	1160.6	1234.0	1.35	130.5
(TiB+TiC)8vol.%/Ti6242	1243.7	1329.8	2.74	131.2
Ti6242	844	914	10.00	110
IMI834	910	1030	6.00	119

采用 TiB、TiC 以及 RE_2O_3 颗粒作为增强体混合增强可以有效的提高钛基复合材料的综合力学性能，部分性能参数见表 7。

文献[54]报道了使用海绵钛、 B_2O_3 、Nd（纯度均大于 99wt%）作为原料，经非自耗真空电弧熔炼按照 $B_2O_3+2Nd+2Ti \rightarrow 2TiB+Nd_2O_3$ 反应式制备出了 TiB、 Nd_2O_3 混合增强的钛基复合材料，TiB 呈针状 Nd_2O_3 呈板条状。与基体相比高温力学拉伸性能有明显的提升（见表 8），材料的延展性随温度的升高和 Nd 含量的增加而提高。

表 7 非连续增强钛基复合材料的性能^[13]

材料	增强体含量 vol. %	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	ε (%)	E(GPa)	$\tau_{200}^{650^\circ C}$ (MPa)
Ti	0	474	367	8.3	108	
TiC/Ti	37	573	444	1.7	140	
TiB+TiC/Ti	15	757	690	2.0	137	
Ti6Al4V	0	950	868	9.4	120	
TiC/Ti6Al4V	10	999-1200	944	2.0	137	
TiB/Ti6Al4V	3.1	1107	1000	7.0	121	
TiB/Ti6Al4V	10	1136	1014	3.9	126	
TiC/IMI834		1334/713	1275/569	7.3/20.0	118/-	124
TiB/IMI834		1163/651	1070/524	10.6/24.9	120/-	110
钽氧化物 /IMI834		1091/671	1004/546	8.2/13.7	123/-	144

表 8 TiB、Nd₂O₃ 混合增强的钛基复合材料力学性能

试样	773K			823K			873K		
	YS (MPa)	UTS (MPa)	δ (%)	YS (MPa)	UTS (MPa)	δ (%)	YS (MPa)	UTS (MPa)	δ (%)
5vol%TiB+0.74 vol%Nd ₂ O ₃ /Ti	279.53	296.20	4.6	233.20	257.30	4.8	151.29	162.08	8.5
5vol%TiB+2.22 vol%Nd ₂ O ₃ /Ti	350.52	372.34	5.0	261.65	303.12	6.7	189.08	199.67	15.8
5vol%TiB+8.68 vol%Nd ₂ O ₃ /Ti	256.82	277.08	4.8	189.27	204.53	12.3	116.01	127.09	51.8
Ti	168.65	183.86	25.0	135.19	137.18	38.8	72.15	84.803	48.6

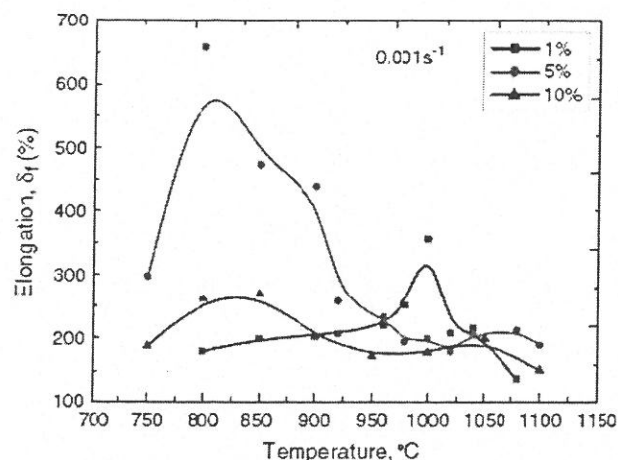


图 9 非连续增强钛基复合材料伸长率随温度变化

Castro 等人通过普通熔铸法原位合成了 TiC 增强的钛基复合材料, 增强体为 TiC 树枝晶或等轴 TiC, 原料为经过 Ar 气保护高能球磨处理的纯度为 99.5% 的海绵钛和石墨粉末, 力学性能测试显示粗化的 TiC 会降低复合材料的力学性能, 最适宜的增强体体积分数为 2.1~3.4%^[30]。

除上述性能指标的测试外, 文献[55]还报道了用真空自耗电弧炉熔炼海绵钛、B₄C 与石墨作为原料制备的 5vol.%、10vol.%TiB 与 TiC 增强的 Ti-1100 基复合材料的超塑性, Ti-1100 基体合金的名义成分为 Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si, 熔炼过程进行了两次以确保化学成分的均一性。研究发现在 700~1100 摄氏度范围内增强体含量 5vol.% 的复合材料可以获得最大伸长率为 659%, 提高增强体的含量可以在较低的温度下观察到超塑性变形现象 (如图 9)。

1.6 研究目的及研究内容

1.6.1 研究目的

如前所述, 借鉴非连续增强钛基复合材料原位反应合成的思想, 采用激光熔化沉积工艺, 应用 Ti-B、Ti-C、Ti-TiB₂ 或 Ti-B₄C 体系的原料粉, 通过同步送粉、激光熔化、快速凝固逐层沉积使原料粉在熔池内反应生成增强相, 理论上能够直接成形制备出 TiB、TiC 增强的钛基复合材料近净成形零部件。出于成本考虑, 本文仅针对 Ti-B₄C 体系, 选用成本低廉的市售 B₄C 粉以及 TA15 钛合金粉为原料, 通过激光熔化沉积工艺制备具有不同增强相(TiB+TiC)含量的钛基复合材料棒材和薄壁板。

第一, 探索通过激光熔化沉积工艺成形制备钛基复合材料零部件在实践中的可行性, 有望为大尺寸、复杂结构、高增强相含量的高性能钛基复合材料零部件的低成本、快速制造提供一种可靠的制备及成形技术, 促进钛基复合材料的实用化。

第二, 研究激光熔化沉积钛基复合材料力学性能随增强相含量、形态的变化规律及机理, 为 Ti-B₄C 体系钛基复合材料的优化设计提供实验和理论依据。

第三, 通过对激光熔化沉积钛基复合材料凝固过程和增强相形成机理的初步研究可以为激光熔化沉积在钛基复合材料制备及成形领域的应用提供理论支持。

1.6.2 研究内容

针对 Ti-B₄C 体系, 采用激光熔化沉积工艺制备 TiB 与 TiC 增强的钛基复合材料, 开展材料设计、材料制备、显微组织分析及性能测试等研究, 主要研究内容为:

- (1) (TiB+TiC)/TA15 钛基复合材料棒材和薄壁板的激光熔化沉积制备;
- (2) 钛基复合材料棒材和薄壁板显微组织及其形成机理、凝固过程分析;
- (3) 钛基复合材料室温力学性能测试及断裂机理研究;
- (4) 钛基复合材料高温力学性能测试及断裂机理研究;
- (5) 研究增强相含量、显微组织、力学性能之间的依存关系及影响规律。

第二章 实验方法

2.1 实验材料与成分设计

激光熔化沉积成形实验所用原料包括 B_4C 粉（大连金玛科技产业集团生产）与等离子旋转电极雾化 TA15 钛合金粉（名义成分 Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V）。原料粉的形貌如图 10 所示，可见 B_4C 为棱角分明的颗粒状，TA15 钛合金粉为球状颗粒。图 11 为原料粉的粒度分布统计结果，可见 TA15 钛合金粉在 $40\sim 180\mu m$ 宽的粒度范围内分布较为均匀，而 B_4C 粉粒度分布范围较窄，在 $60\sim 120\mu m$ 范围内服从单峰正态分布。

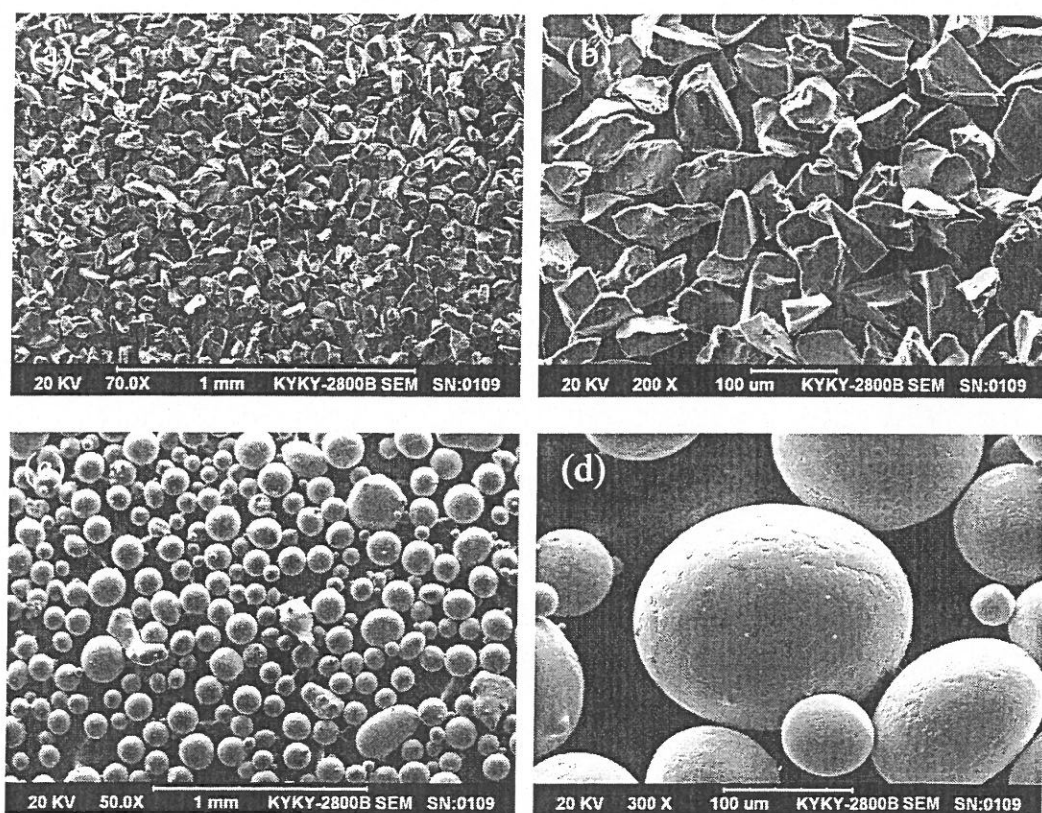


图 10 成形过程所用原料粉形貌， B_4C 粉 (a) (b)，TA15 粉 (c) (d)

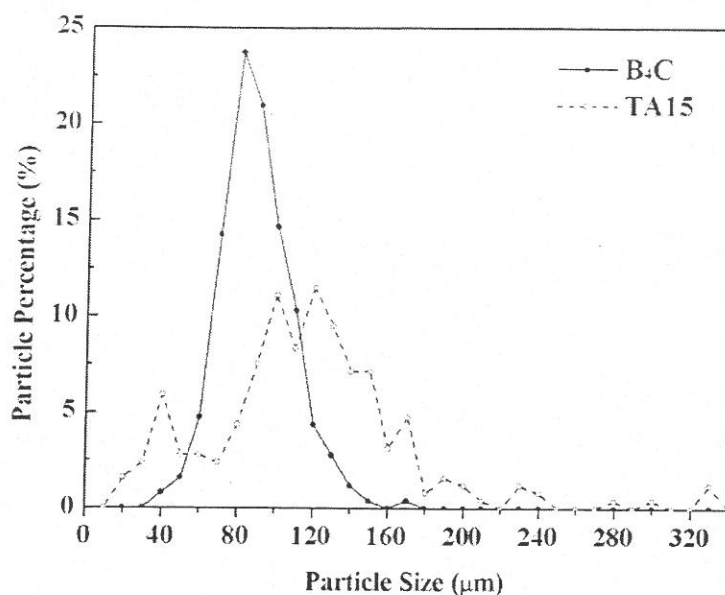


图 11 原料粉粒度统计

激光熔化沉积快速成形钛基复合材料的原料配比详见表 9，棒材试样 B1~B4 及薄壁板试样 P1~P3 所用 TA15 与 B₄C 原料粉质量比按照 $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 4\text{TiB} + \text{TiC}$ 计算有：

$$\frac{m_{\text{Ti}}}{m_{\text{B}_4\text{C}}} = \rho_{\text{Ti}} \cdot \frac{(1-C)}{C} \cdot \left(\frac{4M_{\text{TiB}}}{\rho_{\text{TiB}}} + \frac{M_{\text{TiC}}}{\rho_{\text{TiC}}} \right) + 5M_{\text{Ti}} \quad (2.1)$$

其中 M_{TiB} 、 M_{TiC} 、 M_{Ti} 分别为 TiB、TiC、Ti 的摩尔质量， ρ_{TiB} 、 ρ_{TiC} 、 ρ_{Ti} 分别为 TiB、TiC、Ti 的密度，计算时分别取 4.50、4.99、4.51 (g/cm³)， m_{Ti} 、 $m_{\text{B}_4\text{C}}$ 分别为原料粉中 Ti、B₄C 的质量，C 为钛基复合材料增强相设计含量（体积分数%）。

表 9 激光熔化沉积钛基复合材料原料配比

增强相 (TiB+TiC) 设计含量 Vol. %	试样编号	TA15, wt. %	B ₄ C, wt. %	TA15, g	B ₄ C, g
10	B1	98.10	1.90	58.86	1.14
20	B2	96.20	3.80	57.72	2.28
30	B3	94.31	5.69	56.58	3.42
50	B4	90.54	9.46	54.33	5.67
5	P1	99.05	0.95	436.94	4.20
10	P2	98.10	1.90	432.74	8.39
15	P3	97.15	2.85	428.55	12.57

薄壁板试样 P1~P3 的设计尺寸为：长 150mm×宽 60mm×高 5mm。考虑到在板材的激光熔化沉积过程中粉料利用率低于 50%，因此取两倍于理论值的混合粉进行成形实验。

2.2 激光熔化沉积实验

钛基复合材料的激光熔化沉积制备在北京航空航天大学激光材料制备与成形实验室所配有的激光材料加工与快速成形系统中进行，该系统由(1) GS-TFL-8000 型 8KW 横流连续 CO₂ 激光器、(2)北京博方公司生产的 BSF-2 型送粉器、(3)三轴联动四坐标数控加工机床以及(4)气氛保护室四部分组成（参见图 12）。

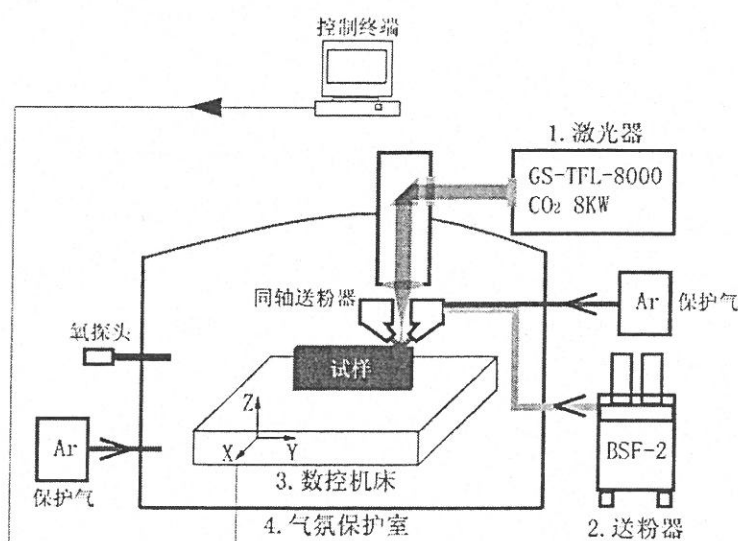


图 12 激光材料加工与快速成形系统示意图

棒材 B1~B4 及薄壁板 P1~P3 的成形工艺参数详见表 10。

表 10 激光熔化沉积快速成形工艺参数

试样编号	激光功率 W	扫描速度 mm/min	光斑直径 mm	送粉量 cm ³ /min	层提升量 mm	保护气氛	氧含量 ×10 ⁻⁶
B1~B4	3000~3500	10~15	4	7~8	连续提升	Ar	< 200
P1*~P3	4500	270*~300	5	6.6*~7.3	0.4mm	Ar	60~80* 30~60

2.3 显微组织分析

将激光熔化沉积制备出的钛基复合材料棒材 B1~B4 及薄壁板 P1~P3 分别沿图 13 所示的平行于 X-Y 平面及 Y-Z 平面的方向线切割切开, 较大的试样直接磨制, 较小的试样用 XQ-2B 型镶样机镶样 (镶料为胶木粉) 后依次用 60#耐水砂纸, 200#、400#、800#金刚石磨盘, 1000# (或 1200#)、1500#、2000#以及 5000#耐水磨砂纸打磨, 随后分两步在绒布上用抛光液抛光, 即首先用预抛光用抛光液进行抛光以去除试样表面划痕, 随后用精抛光用抛光液抛至镜面效果。抛光液配制方法如下: 将 Fe_2O_3 (分析纯, 天津市化学试剂三厂生产) 及 CrO_3 (分析纯, 天津市天大化工实验厂生产) 按 6: 1 (体积比) 配好后溶于 600ml 水, 震荡混合均匀后静置分层, 取上层淡黄色溶液作为精抛光用抛光液, 下层残留深红色溶液加适量水稀释后作为预抛光用抛光液。

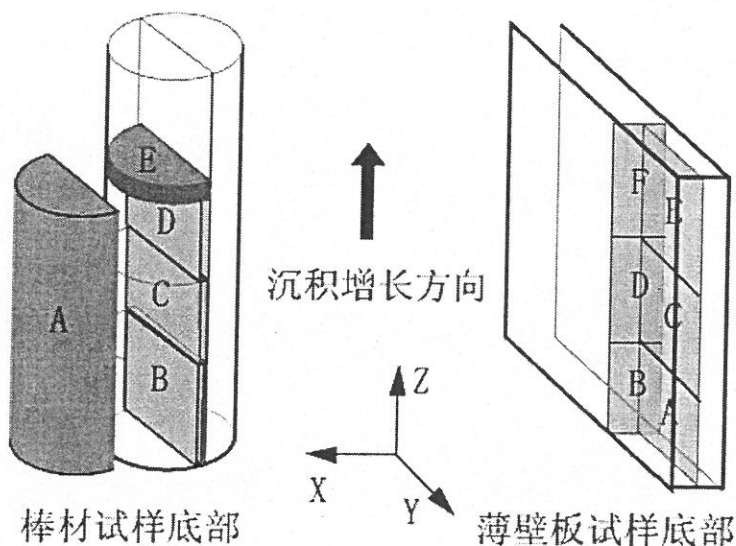


图 13 棒材及薄壁板的金相试样切取位置示意图

按上述方法制得金相试样后采用 OlympusBX51M 型光学显微镜、JSM-5800、KYKY-2800 型扫描电镜以及 JXA-8100 型电子探针进行显微组织观察。对需要腐蚀的试样使用成分配比为 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:6:7$ (体积比) 的腐蚀剂进行 3~6s 浸蚀, 深腐蚀实验所用腐蚀剂成分相同, 浸蚀时间根据实际需要定为 1min~2min30s (室温)。

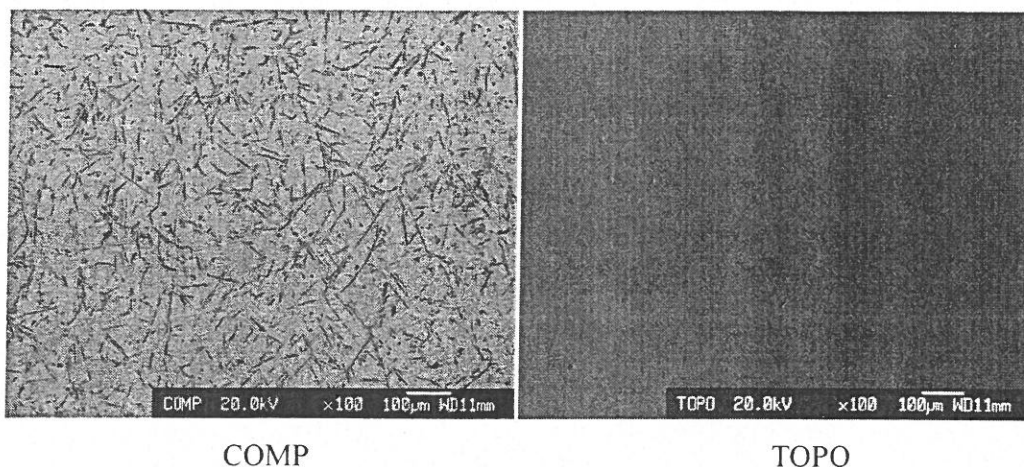
使用 BrukerAXSD8 型自动 X 射线衍射仪进行物相鉴定, 测试过程采用 0.154056nm CuK_α 射线, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 管电压 40KV。测试用试样的表面均经 2000#砂纸打磨平整。

采用 JXA-8100 型电子探针测试增强相及钛基复合材料基体合金的元素含量。测试

增强相时加速电压 15KV，测试电流 2×10^{-8} A，电子束束斑直径 $2\mu\text{m}$ ；测试钛合金基体时加速电压为 20KV，测试电流 2×10^{-8} A，电子束束斑直径 $2\mu\text{m}$ 。

2.4 增强相含量测定

首先在 JXA-8100 型电子探针上利用背散射电子相观察并摄取原始背散射电子成分图像。背散射电子又称背反射电子，是入射电子在试样表面经过弹性和非弹性散射，改变运动方向，最终从试样表面反射出来的那一部分电子。背散射电子的产额与试样的表面形貌和试样的成分有关，为了消除试样表面形貌的影响在入射电子束的两侧对称的放置有两个探测器，由化学成分的差别形成的衬度在两个传感器中是相同的，而由于表面形貌导致的衬度恰好相反，因此将两个探测器信号相加就可以得到显示成分差别的背散射电子成分像^[56] (COMP)，而将两个探测器信号相减就可以得到显示试样表面形貌的背散射电子形貌像 (TOPO)。



试样的原子序数越大，背散射电子越多，由此产生的衬度称为原子序数衬度，原子序数低的元素在背散射电子像中显示为相对较深的颜色（偏黑色），原子序数高的元素在背散射电子像中显示为相对较浅的颜色（偏白色）。对本实验中所涉及的各种物相来说， B_4C 原子序数最小，因此在背散射电子像中呈现黑色， TiB 与 TiC 相比原子序数相差 1，因此在背散射电子像中有着微小的衬度差异且 TiB 比 TiC 偏黑，对于基体钛合金来说，由于基体中存在 Ti、Al、Zr、Mo、V 等元素，且与 B、C 相比 Al、Zr、Mo、V 原子序数偏大，因此基体钛合金在背散射像中呈现出偏白的颜色，又因为 Al 为 α 稳定元素，在 $\text{Ti-}\alpha$ 相中含量较多，Mo、V 为 β 稳定元素，在 $\text{Ti-}\beta$ 相中含量较多，且原子序数 Al 比 Mo、V 小，因此钛合金基体中的 β -Ti 比 α -Ti 偏白色。本实验中原

始背散射电子图像中各物相存在如图 14 所示的灰度分布规律, 为测量增强相的含量 (体积分数 vol.%), 可对原始背散射电子图像作二值化处理 (如图 14 所示, 设定某一阈值 X, 灰度小于 X 则记为 0 灰度值即纯黑色, 灰度大于 X 则记为 255 灰度值即纯白色。阈值的选择要求是以该值为准处理为二值图像后可以清晰的分辨增强相轮廓, 且基体钛合金中无显著噪点) 以获得测试用背散射图, 随后读取 0 灰度像素占整个图像的百分比便可得到增强相的体积分数, 该方法比称重法便捷, 适用于多相体系, 且在能够分辨出待测增强相的前提下测量范围可以取得较大, 其测试结果与剪纸法相比误差(约 1%)较小且更具代表性, 表现为某一较大区域的平均值。

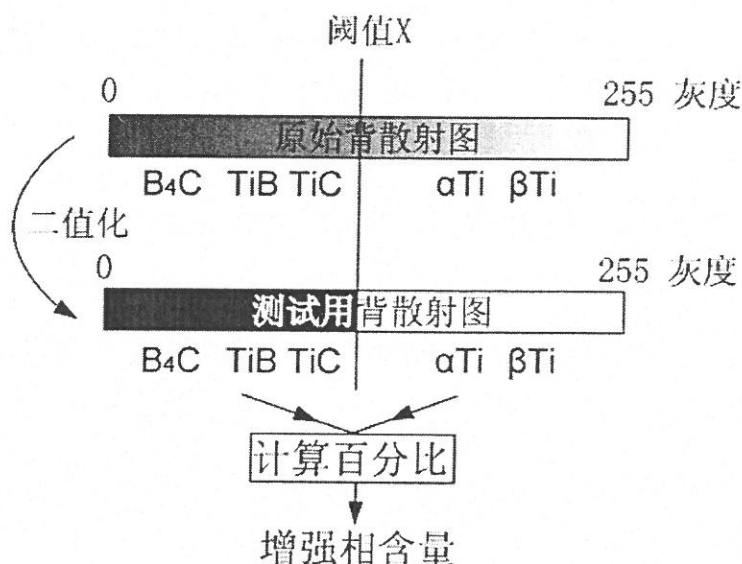


图 14 增强相含量的图像法测试原理

2.5 密度测试

钛基复合材料的密度测试采用排水法在 Sartorius BS110S 型电子天平上进行, 为了减少误差, 在天平的顶部安装了简易支架, 测试所使用的试样用尼龙鱼线系紧, 鱼线穿过简易支架上的扣环固定在天平外侧 (如图 15 所示)。

已知: $F_{\text{浮力}} = \rho_{\text{液体}} \cdot V \cdot g$ 及 $\rho_{\text{试样}} = \frac{m_{\text{试样}}}{V} = \frac{m_0}{V}$ 则有:

$$\rho_{\text{试样}} = \frac{m_0}{F_{\text{浮力}}} \cdot \rho_{\text{液体}} \cdot g = \frac{m_0}{m_1 \cdot g} \cdot \rho_{\text{液体}} \cdot g = \frac{m_0}{m_1} \cdot \rho_{\text{液体}} \quad (2.2)$$

其中 m_0 为试样质量, m_1 为试样完全浸入去离子水后的天平示值, 若取去离子水的密度为 1.00 g/cm^3 , 则 m_0/m_1 值即为试样的密度。

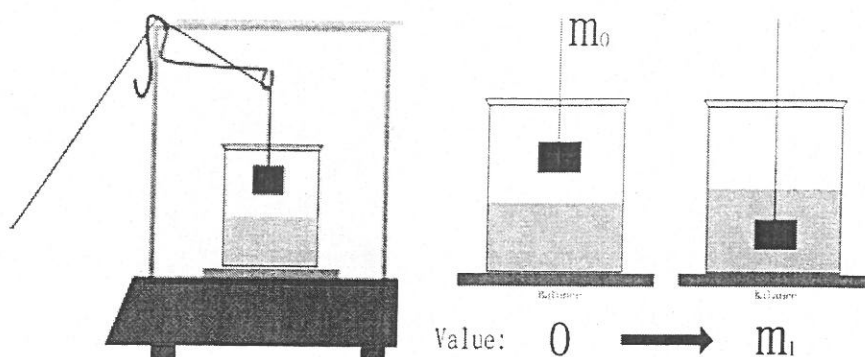


图 15 排水法装置及原理示意图

实验过程中用尼龙鱼线系紧待测的试样，以丙酮作溶剂进行 10 分钟超声波悬挂清洗以充分除去表面油污，吹干后称重并记为 m_0 。在一个 80ml 的小烧杯中装入 50ml 左右的去离子水，随后清除烧杯外壁、内壁附着的水滴，在烧杯下方垫一张滤纸，放在天平称量台的中央。打开天平上方的玻璃窗口，固定好悬挂装置，把系好鱼线的试样穿过扣环缓慢的送入天平内侧，关闭侧面和顶部的窗口，待试样停止摆动后即可开始测试。测试时先将试样悬挂位置调整到距离液面 1cm 左右的高度，将天平示数清零，缓慢的释放鱼线，使试样缓慢的浸入去离子水中，适当调整试样的浸入深度，使试样表面附着的气泡消失，随后固定好悬挂鱼线，待天平示数稳定并且第四位上的示数开始缓慢减少（大约每 2 秒减少 0.0001g）时即可读数，记为 m_1 ，整个测量过程在 15 秒之内完成。测量 3 次 m_1 值以降低系统误差，测量完成一次后用无水乙醇作为溶剂进行 3~5 分钟的超声波清洗，随后吹干，以彻底去除上一次测试时残留在试样表面的去离子水且每次测试完成后更换一次烧杯中的去离子水。

2.6 硬度测试

使用 Durometer A.B.Alpha 洛氏硬度仪测试复合材料的宏观硬度，沿 B1~B4 棒材及 P1~P3 薄壁板的沉积增长方向分别间隔 2~3mm 取点测试。各试样测试表面均经 1500#砂纸磨光。

2.7 室温及高温拉伸力学性能测试

沿沉积增长方向（如图 16 所示）分别从棒材（B1~B4）及薄壁板（P1~P3）上经线切割截取拉伸试样（尺寸分别如图 17、18 所示）。试样的圆角及侧边部分用异型