

Φ5 磨钻 (R2 圆角部分用砂纸) 打磨光亮, 消除线切割痕迹, 其余部分依次用 60#、150#、280#、500#、1000#耐水砂纸打磨光亮, 加工完成后试样表面只存在平行于测试段的浅划痕。

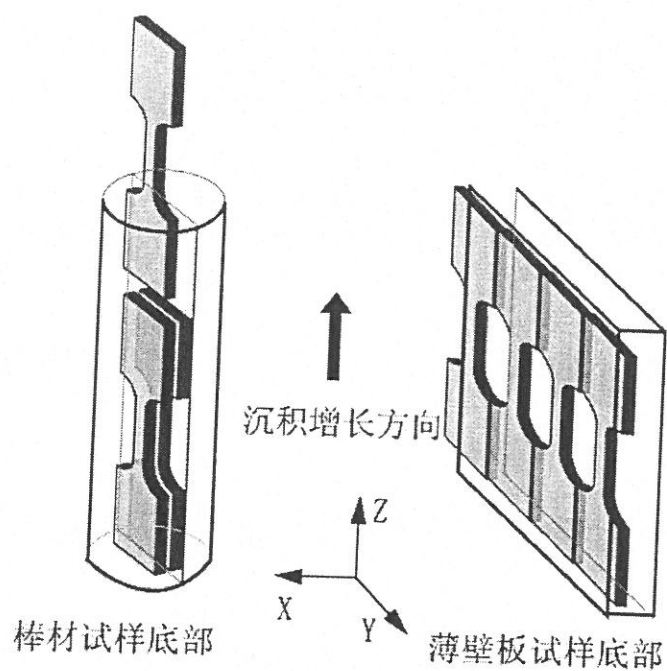


图 16 力学性能试样切取位置示意图

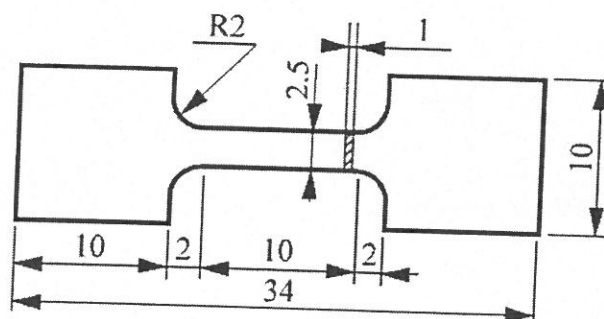


图 17 棒材室温拉伸试样尺寸示意图

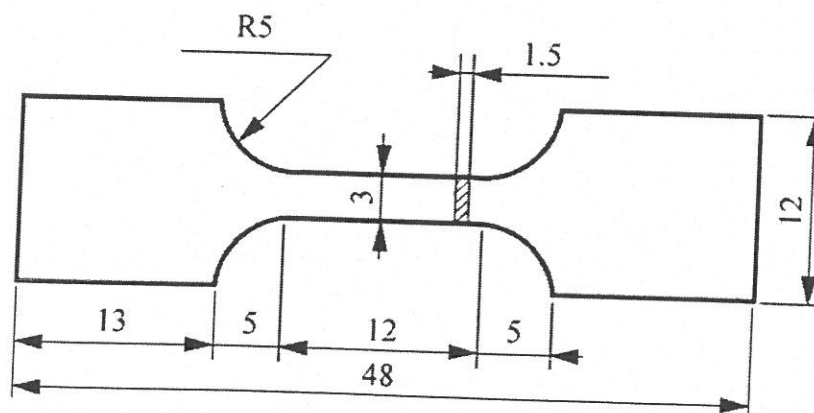


图 18 板材室、高温拉伸试样尺寸示意图

室温力学性能测试在 SANS CMT5504 型微机控制电子万能试验机上进行, 拉伸时采用位移控制方式, 加载速率 0.2mm/min。高温力学性能测试在配有加热炉的 MTS900 型力学性能试验机上进行, 使用自制 DD3 高温合金单晶夹具夹持, 实验温度分别为 600℃、650℃及 700℃, 拉伸时采用位移控制方式, 加载速率 0.2mm/min。

室温拉伸实验的断后标距段长度采用划线法用体视显微镜测量, 断后伸长率按照断后标距长度的增量与原始标距的百分比计算。

高温拉伸试样的断后伸长率以试样的几何特征作为参考, 采用下述的近似方法测量。即测量断后试样同侧两个 R5 圆角与标距段结合处的长度记为断后伸长量 L_1 (如图 19 所示), 则断后伸长率 $\delta = \frac{(L_1 - 12)}{12} \times 100\%$ 。测量过程中用扫描仪同时扫描试样和标尺, 在扫描图像中利用像素值与标尺长度之间的等比关系计算 L_1 , 测得 190.0mm 对应 4441.15pix (72dpi), 则有 $L_1 = \frac{293.86 \text{ pix} \times 190.0 \text{ mm}}{4441.15 \text{ pix}} \approx 12.6 \text{ mm}$, 相应的断后伸长率为

$$\delta = \frac{(12.6 - 12)}{12} \times 100\% = 5\%。$$

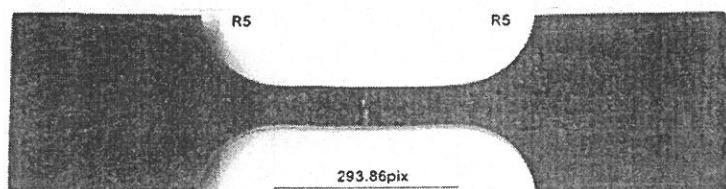


图 19 高温拉伸实验断后伸长量 L_1 的近似测量方法示意图

第三章 实验结果

3.1 复合材料的显微组织

3.1.1 棒材的显微组织

图 20 所示为激光熔化沉积钛基复合材料棒材 B1~B4 (由下至上) 的宏观照片, 可见各试样形状均较为规则 (B1: 直径 13mm, 长 130 mm; B2: 直径 13mm, 长 103mm; B3: 直径 14mm, 长 100mm; B4: 直径 14mm, 长 90mm) 且表面无裂纹缺陷。

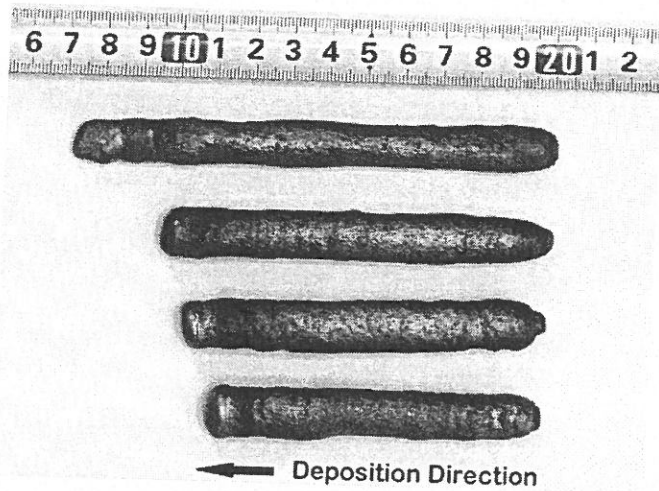


图 20 激光熔化沉积钛基复合材料棒材 B1~B4 试样的宏观照片

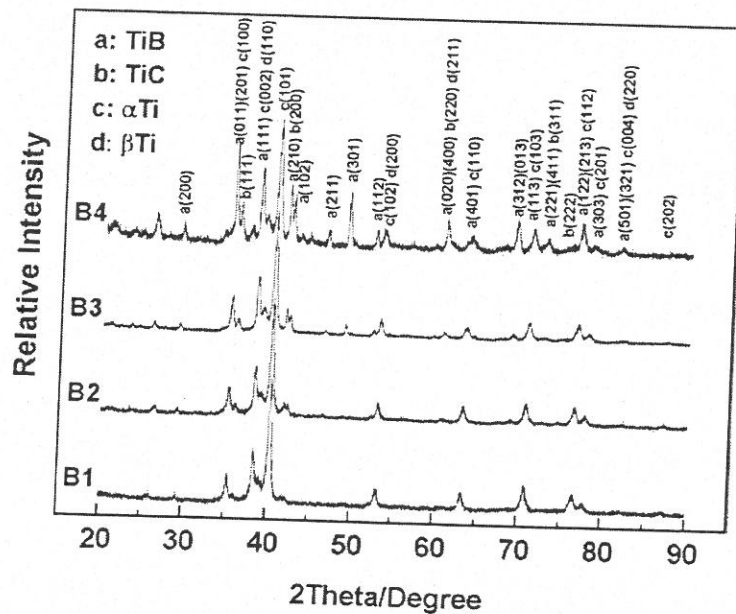


图 21 激光熔化沉积钛基复合材料棒材 B1~B4 试样的 XRD 分析结果

B1~B4 试样的 XRD 分析结果(如图 21 所示)表明棒材试样中均含有 TiB 和 TiC, 说明以 TA15 钛合金与 B_4C 的混合粉为原料, 采用激光熔化沉积工艺可以制备出 TiB 与 TiC 混合增强的钛基复合材料。此外, 若以钛基复合材料中 $\alpha Ti(101)$ 衍射峰强度为 100%, 则 B1 至 B4 试样中增强相 TiB(301)、TiC(111)的衍射峰相对强度逐步增加, 说明由 B1~B4, TiB、TiC 增强相的含量有所增加。由图像法测得 B1~B4 试样中增强相 (TiB+TiC) 体积分数分别为 9%、11%、22%、57%。

B1~B4 棒材试样中均不同程度的有 B_4C 残留, 由 B1 到 B4 随着增强相设计含量依次增加, 原料粉中 B_4C 含量亦逐渐提高, 在激光熔化沉积过程中各工艺参数不变的情况下, 高熔点的 B_4C 残留量也由 B1 至 B4 试样逐渐增加。为了便于比较不同增强相含量下钛基复合材料的显微组织变化规律, 本节仅以棒材中部 ($\Phi 5$) 区域内作为研究对象。残留 B_4C 及其对显微组织和复合材料力学性能的影响将在随后章节讨论。

图 22~图 25 分别为棒材试样 B1~B4 的典型显微组织形貌像(背散射电子形貌像), 可见各试样基体均为 α/β 片层状组织, 用图像分析法测得 B1~B4 试样中 α/β 片层间距分别为 1.54、1.66、1.66、1.32 μm 。

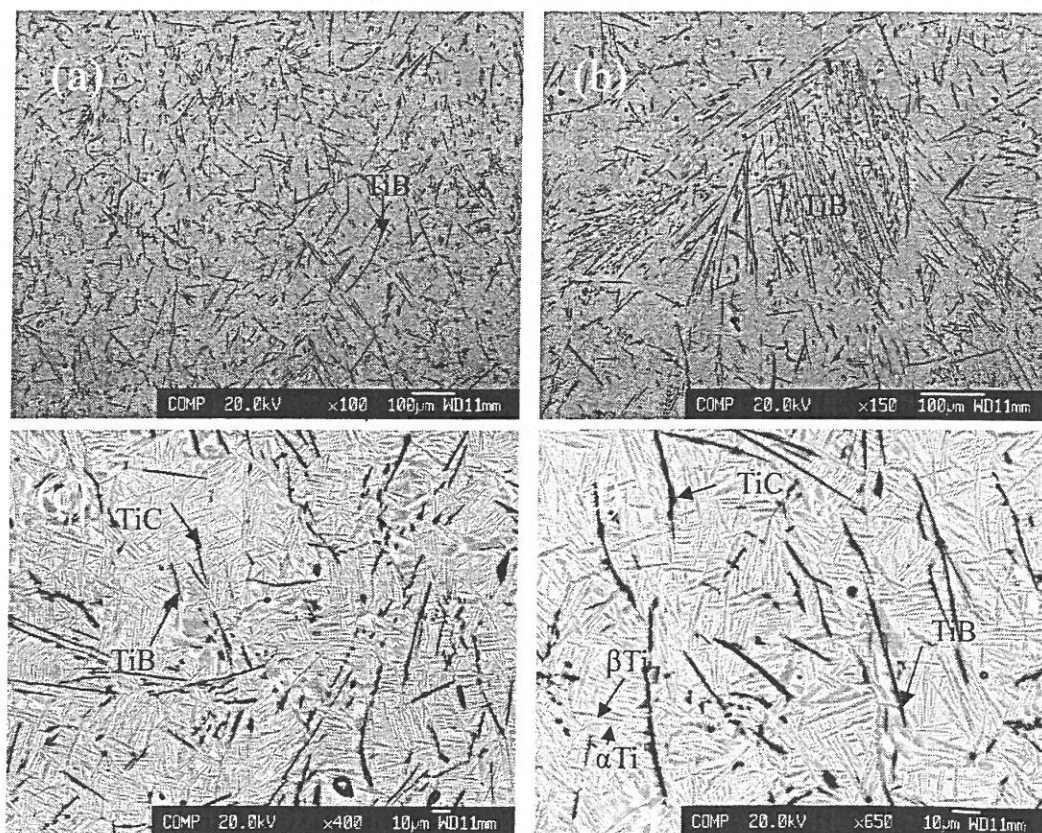


图 22 B1 试样典型显微组织

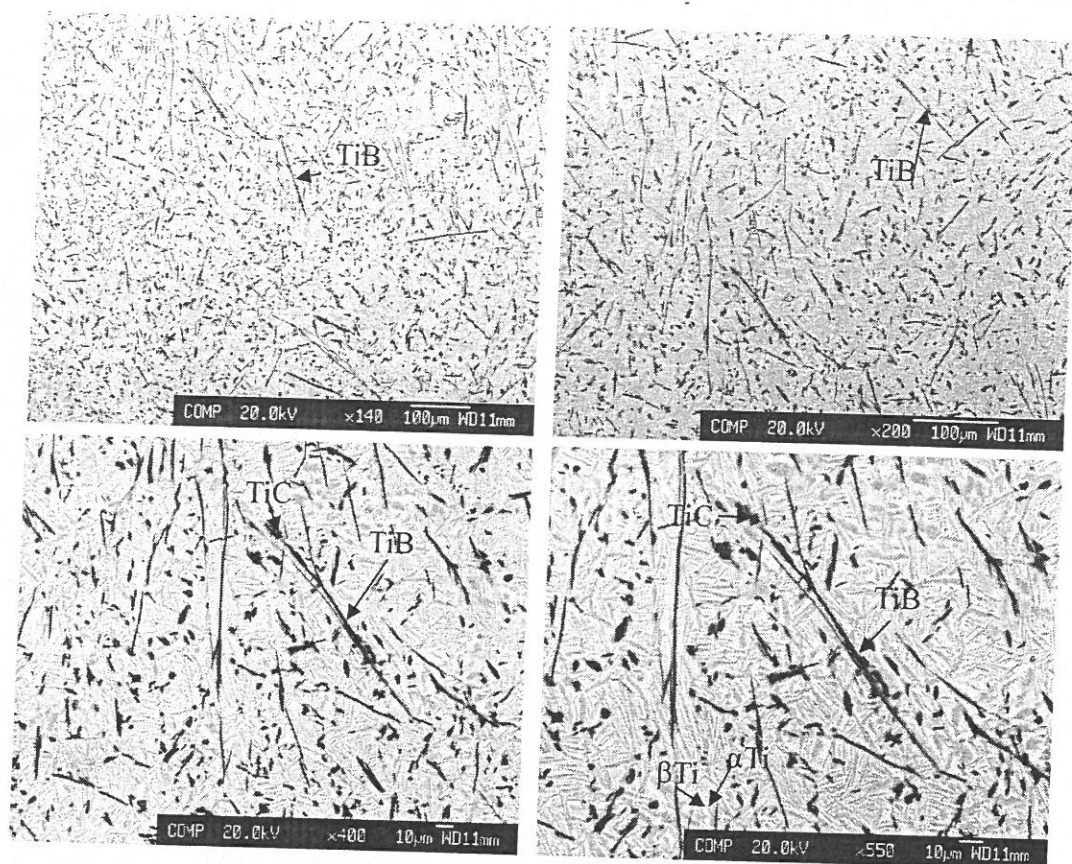


图 23 B2 试样典型显微组织

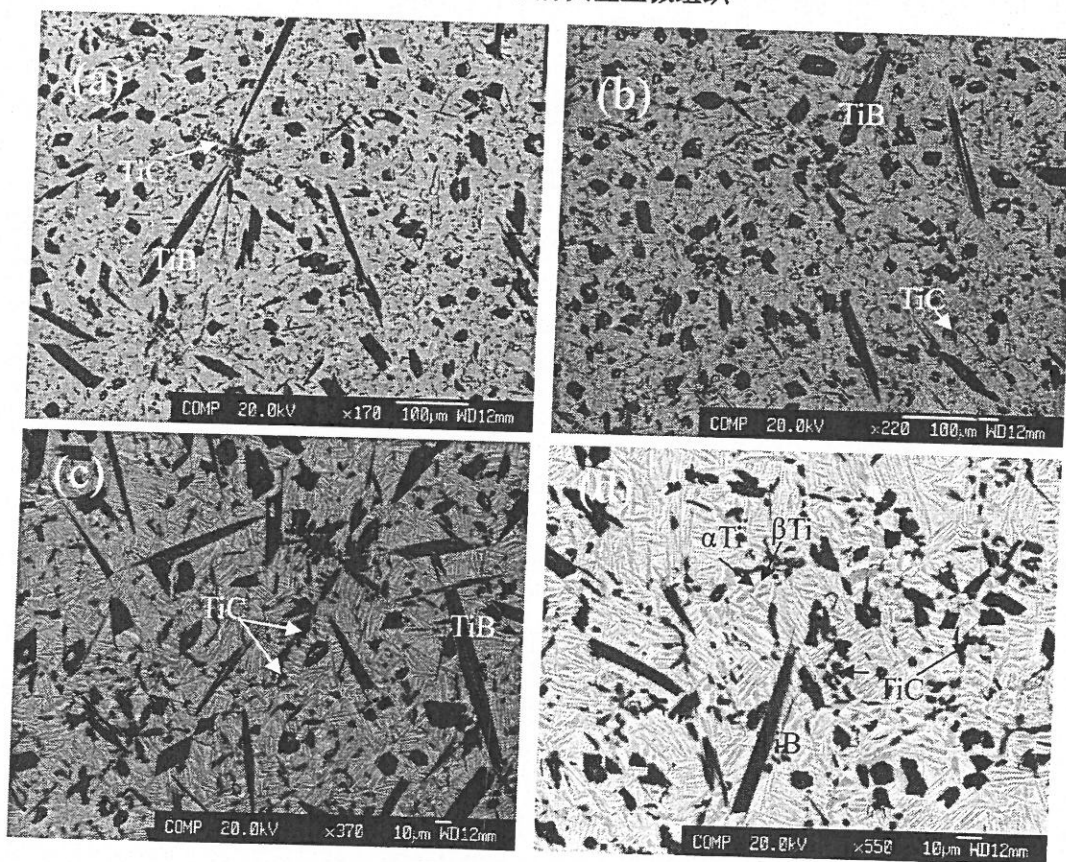


图 24 B3 试样典型显微组织

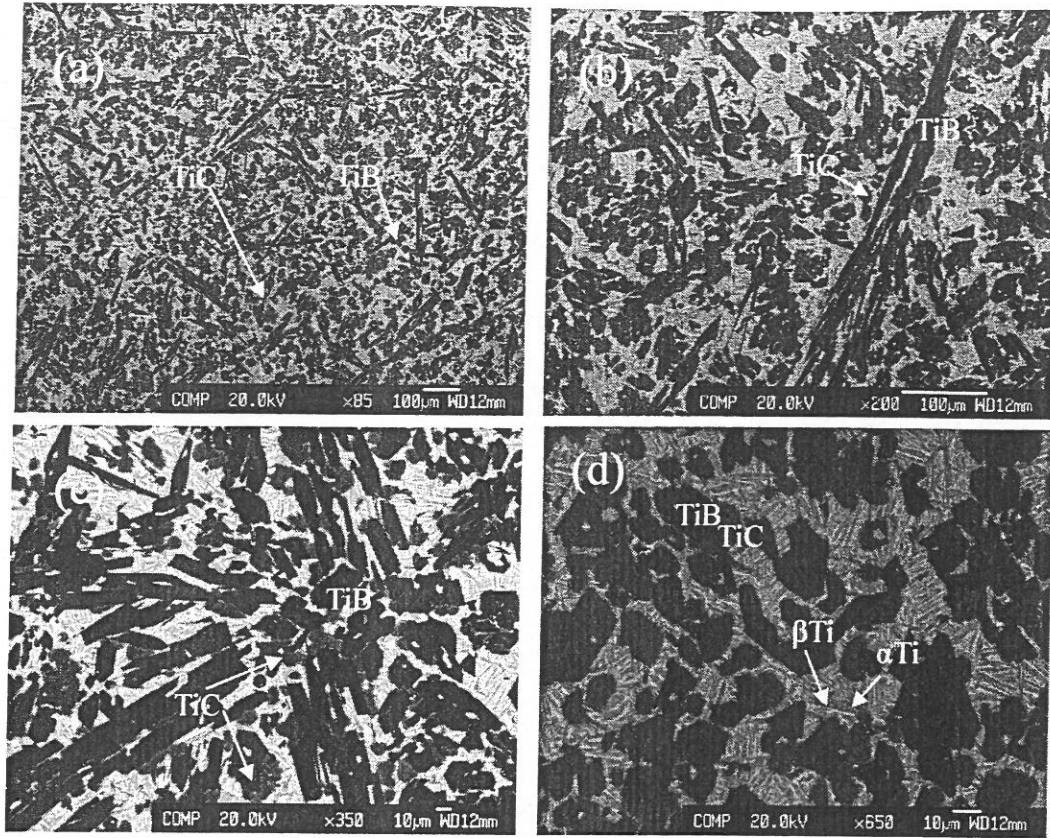


图 25 B4 试样典型显微组织

结合 XRD、背散射电子成分像的衬度及电子探针定量测试结果（表 11，相应测试点见图 27）可知，上述背散射电子成分像中棱角分明的规则多边形或纤维状深色相为 TiB，而枝晶状或颗粒状浅灰色相为 TiC。图 26 所示为 B4 试样中 TiC 颗粒的透射电镜形貌相及相应的电子衍射花样，可见衍射花样中存在由碳原子缺位引起的次级衍射斑点^[57]。说明复合材料中的 TiC 为非等原子配比，电子探针的测定结果也表明 TiC 中 Ti、C 原子比并不是严格的 1:1，因此碳化钛应记为 TiC_x ，但为了书写方便，在随后章节中仍以 TiC 表示。

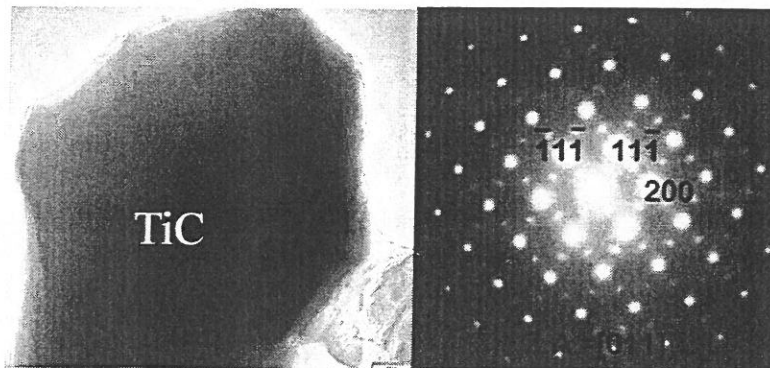


图 26 TiC 增强相的形貌相及相应电子衍射斑点

表 12 所示为基体钛合金中合金元素的定量分析结果, 可见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, 因此随着复合材料中增强相含量的增加 Al、Zr 等合金元素含量较 TA15 钛合金的名义成分均有不同程度的提高。

表 11 增强相的电子探针定量测试结果

Element	Atom percentage/%	
	Apoint	Bpoint
B	53.9838	0.0000
C	3.0603	43.2681
Ti	42.4497	55.7726
Al	0.4387	0.0220
Zr	0.0521	0.4263
Mo	0.0155	0.5110

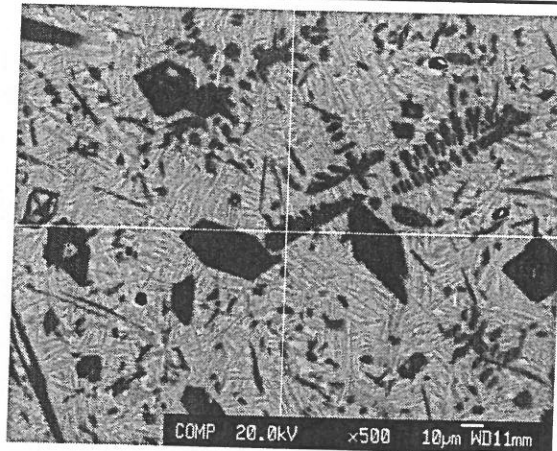


图 27 EPMA 测试点

表 12 B1~B4 试样基体合金元素的电子探针分析结果

Elements	Weight percentage/%			
	B1	B2	B3	B4
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

为了进一步分析 TiB、TiC 增强相的空间形态及分布特征, 对 B1~B4 试样进行了深腐蚀。深腐蚀后 B1~B4 试样的扫描电镜照片分别参见图 28~图 31。

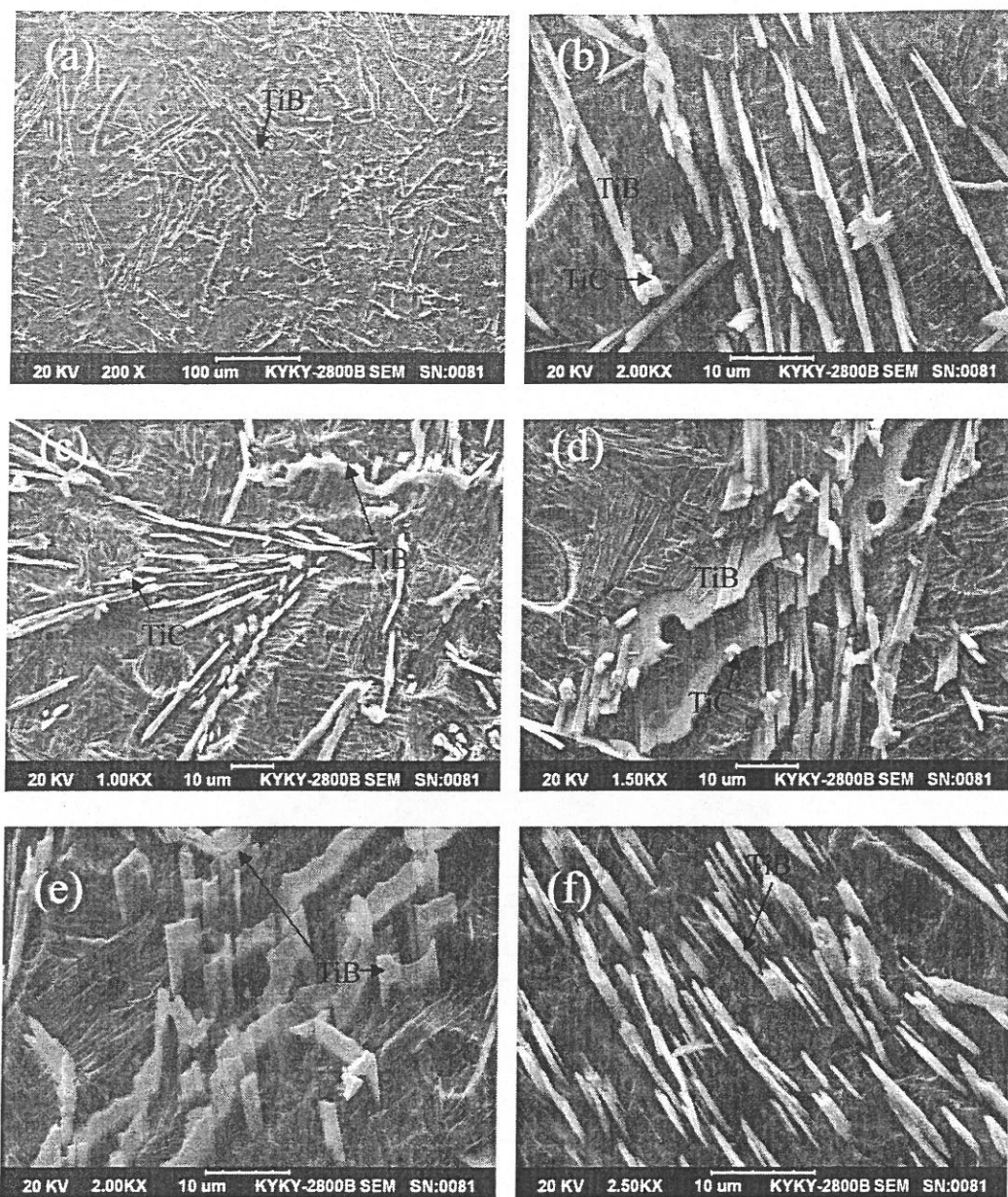
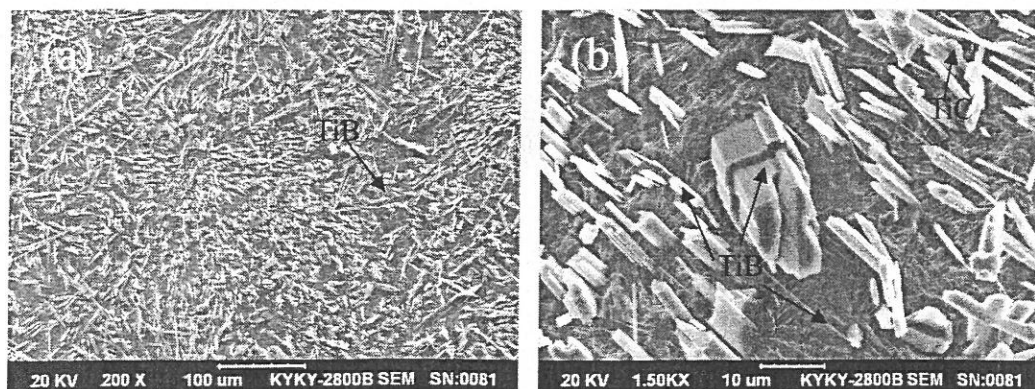


图 28 B1 试样深腐蚀形貌



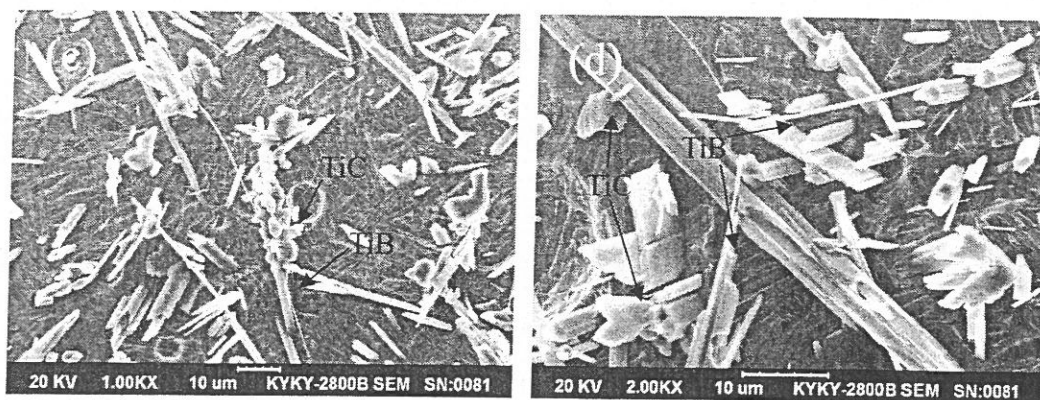


图 29 B2 试样深腐蚀形貌

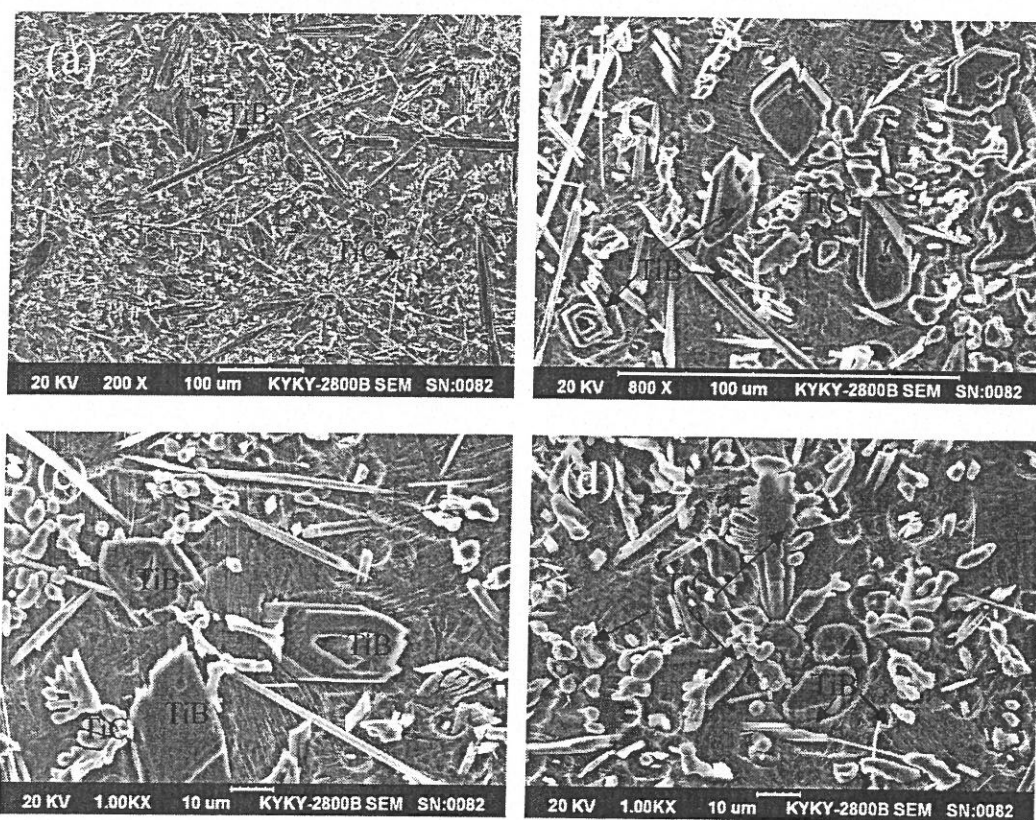
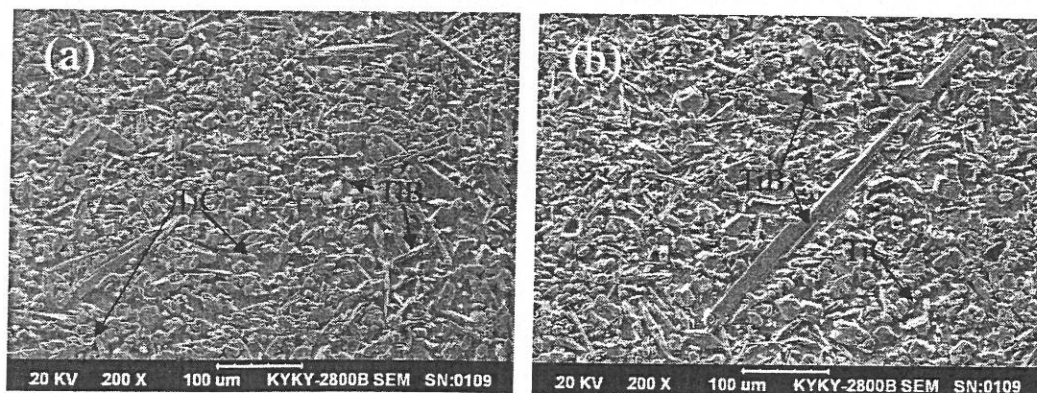


图 30 B3 试样深腐蚀形貌



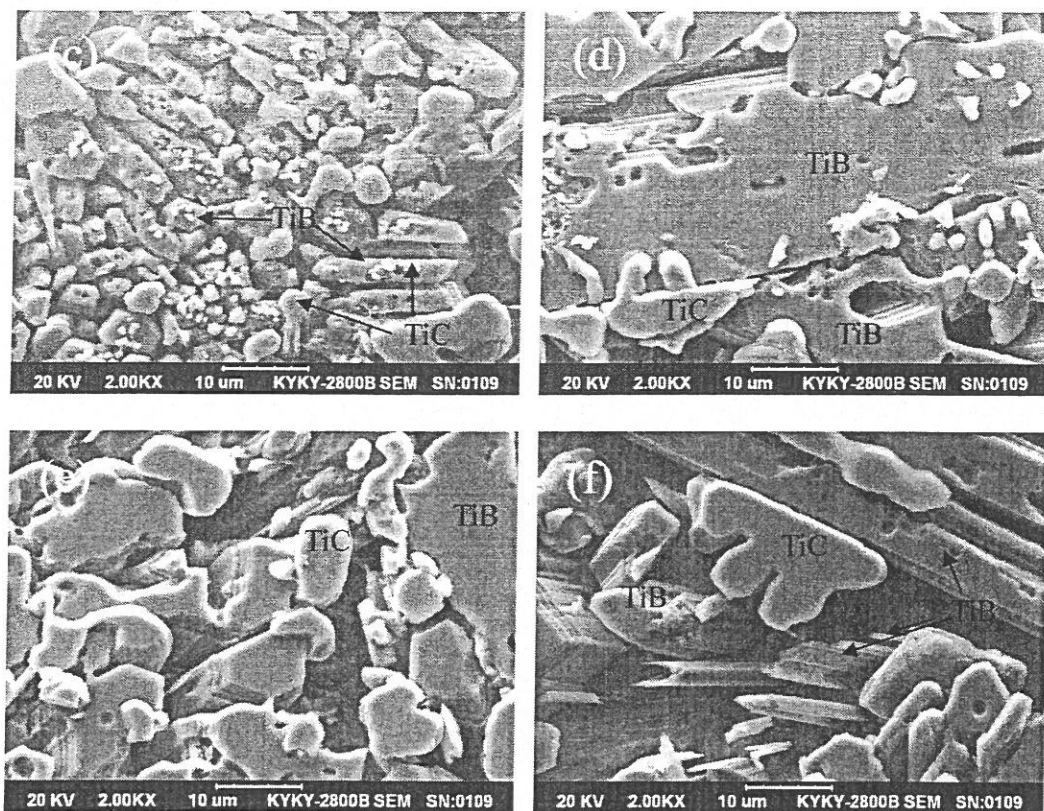


图 31 B4 试样深腐蚀形貌

结合图 28 及图 22 可知, B1 试样中 TiB 增强相为片层状 (图 28b、d、e) 或纤维状 (图 28f): TiB 片层宽度约 $20\sim 100\mu\text{m}$, 厚约 $2\mu\text{m}$; TiB 纤维横截面直径 $1\sim 2\mu\text{m}$, 长度可达 $100\mu\text{m}$ 。TiC 增强相为颗粒状 (图 28b、d), 直径约 $5\mu\text{m}$ 。

由图 29 及图 23 可知, B2 试样中 TiB 增强相为片层状 (图 29d)、纤维状 (图 29b) 和棱柱状 (图 29b、d) 三种: TiB 片层宽约 $10\mu\text{m}$; TiB 纤维与 B1 试样类似, 横截面直径 $1\sim 2\mu\text{m}$, 长度可达 $100\mu\text{m}$; TiB 棱柱横截面为六边形或规则的多边形, 直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。TiC 增强相为颗粒状 (图 29c、d), 直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。

由图 30 及图 24 可知, B3 试样中 TiB 增强相有片层状、纤维状 (图 30b)、棱柱状或空心棱柱状 (图 30a、b、c) 三种: TiB 纤维和 TiB 片层在 B3 试样中含量较少, 其尺寸与 B1 中类似, 而棱柱状及空心棱柱状 TiB 较多, TiB 棱柱横截面为多边形, 尺寸约 $10\sim 50\mu\text{m}$, 长度可达 $100\sim 500\mu\text{m}$ 。TiC 增强相为枝晶状 (图 30b、c、d), 一次轴长可达 $100\sim 125\mu\text{m}$ 。

由图 31 及图 25 可知, B4 试样中 TiB 增强相有纤维、片层 (图 31f)、棱柱状 (图 31a、b、f) 三种: 与 B3 试样相比, B4 试样中 TiB 纤维及 TiB 片层的含量更低, 而

TiB 棱柱明显粗化, 其横截面直径可达 $20\sim 40\mu\text{m}$, 而长度则达到 $450\mu\text{m}$ 左右。TiC 增强相为颗粒状 (图 31c、d、e) 或枝晶状 (图 31a、b、f), 尺寸分别为 $10\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 左右。

B1~B4 试样 TiB、TiC 增强相的尺寸及分布情况详见表 13。

表 13 B1~B4 试样中 TiB 与 TiC 增强相的形态及尺寸

增强相	形态	尺寸/ μm	所在试样
TiB	纤维状	横截面直径 1~2, 长约 100	B1~B4
	片层状	片层宽 $20\sim 100$, 片层厚 ~ 2	B1
	棱柱状	横截面直径 $5\sim 50$, 长 $100\sim 500$	B2~B4
	空心棱柱状	横截面直径 $20\sim 40$, 长 ~ 450	B3、B4
TiC	不规则颗粒状	直径 2~10	B1~B4
	枝晶状	一次轴长 $40\sim 100$	B3、B4

由上述分析及表 13 可知, B1~B4 试样中均含有纤维状 TiB 及不规则颗粒状 TiC 增强相, 且随增强相含量提高 (B1: 9 vol.% $\rightarrow$ B2: 11 vol.% $\rightarrow$ B3: 22 vol.% $\rightarrow$ B4: 57 vol.%), TiB 的形态表现出: 片层状 $\rightarrow$ 棱柱状 $\rightarrow$ 粗大棱柱/空心棱柱的变化趋势, 而 TiC 增强相的形态表现出: 不规则颗粒状 $\rightarrow$ 不发达枝晶状的变化趋势。

3.1.2 薄壁板的显微组织

由图 32 可见激光熔化沉积钛基复合材料薄壁板 P1~P3 试样(由右至左)形状规则, 表面光洁, 无裂纹缺陷。各试验尺寸(长 $\times$ 宽 $\times$ 高 mm)分别为 P1: $140\times 55\times 5$, P2: $140\times 59\times 5$, P3: $140\times 58\times 5$ 。

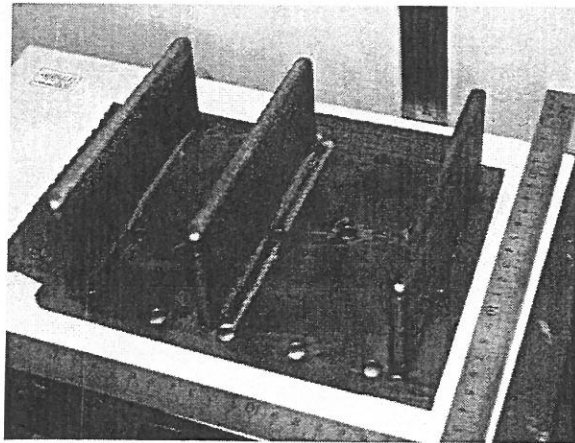


图 32 激光熔化沉积钛基复合材料薄壁板 P1~P3 试样的宏观照片

由图 33 所示的 XRD 分析结果可知薄壁板 P1~P3 试样中均含有 TiB 及 TiC 增强相。由图像法测得 P1~P3 试样中增强相 (TiB+TiC) 体积分数分别为 3.6%、6.0%、7.1%，均低于棒材中增强相的含量，因此与棒材试样 B1~B4 相比，P1~P3 试样增强相 (TiB、TiC) 的衍射峰相对强度较弱。

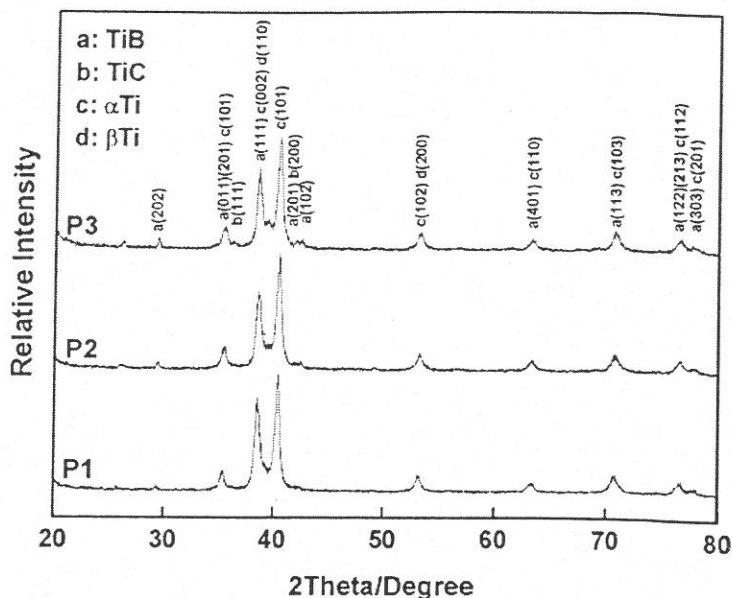


图 33 激光熔化沉积钛基复合材料薄壁板 P1~P3 试样的 XRD 分析结果

图 35~图 37 分别为薄壁板 P1~P3 对应于图 34 中不同区域的背散射电子成分像，由于在制备 P2、P3 薄壁板的过程中改变了工艺参数，同时提高了扫描速度和送粉量，因此 P2 及 P3 试样中均含有部分残余 B_4C 。与棒材相比薄壁板中的残余 B_4C 分布较为均匀，可视为一种硬质颗粒增强相，由图像法测得 P2、P3 试样中残余 B_4C 的含量分别为 2.5%、1.2%。

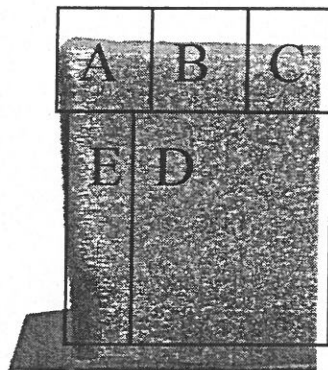
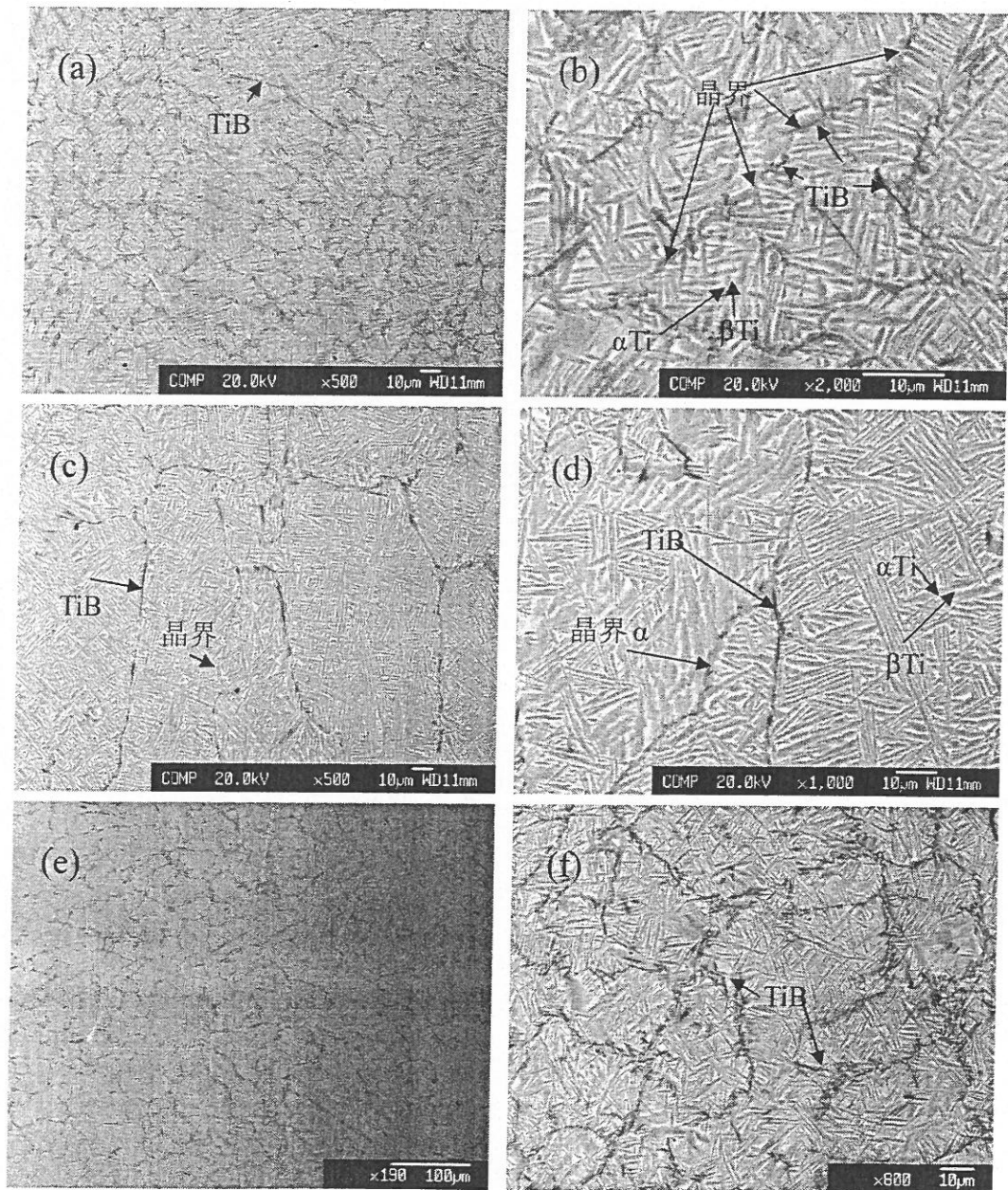


图 34 薄壁板显微组织区域划分示意图

由图 35~图 36 可知, 在 P1 及 P2 薄壁板试样的顶部, 即图 34 中的 A、B、C 区域 (沿 OZ 轴计算高约 4mm) 及 P1 试样的 E 区域 (约 2mm) 内可观察到 TiB 增强相在钛合金基体的晶界 (图 35c、d) 及枝晶间 (图 35a、e, 图 36a、d) 富集。P3 试样中则观察不到类似情况。P1~P3 薄壁板的顶部与薄壁板的中、下部 (图 34 中的 D 区域) 相比增强相尺寸更细小, 基体钛合金 α/β 片层组织也更细小 (图 35f、h, 图 36d、f, 图 37d、f)。



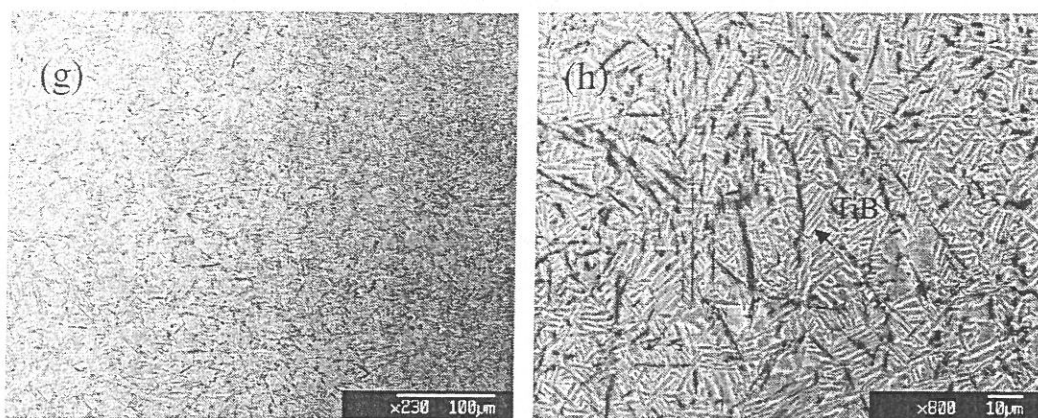


图 35 P1 试样背散射电子成分像, A 区 (a) (b), E 区 (c) (d), BC 区 (e) (f), D 区 (g) (h)

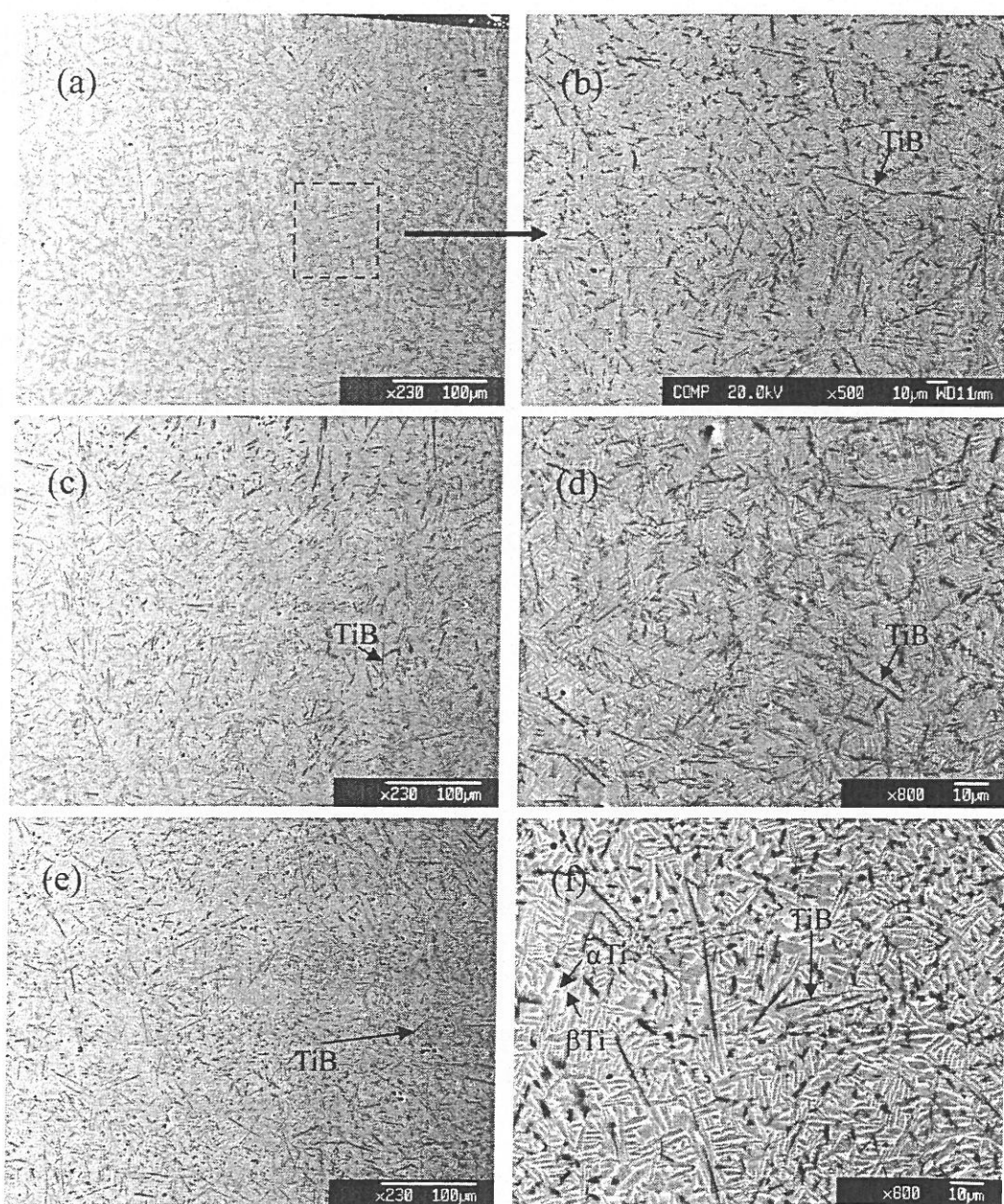


图 36 P2 试样背散射电子成分像, A 区 (a) (b), B 区及 C 区 (c) (d), D 区 (e) (f)

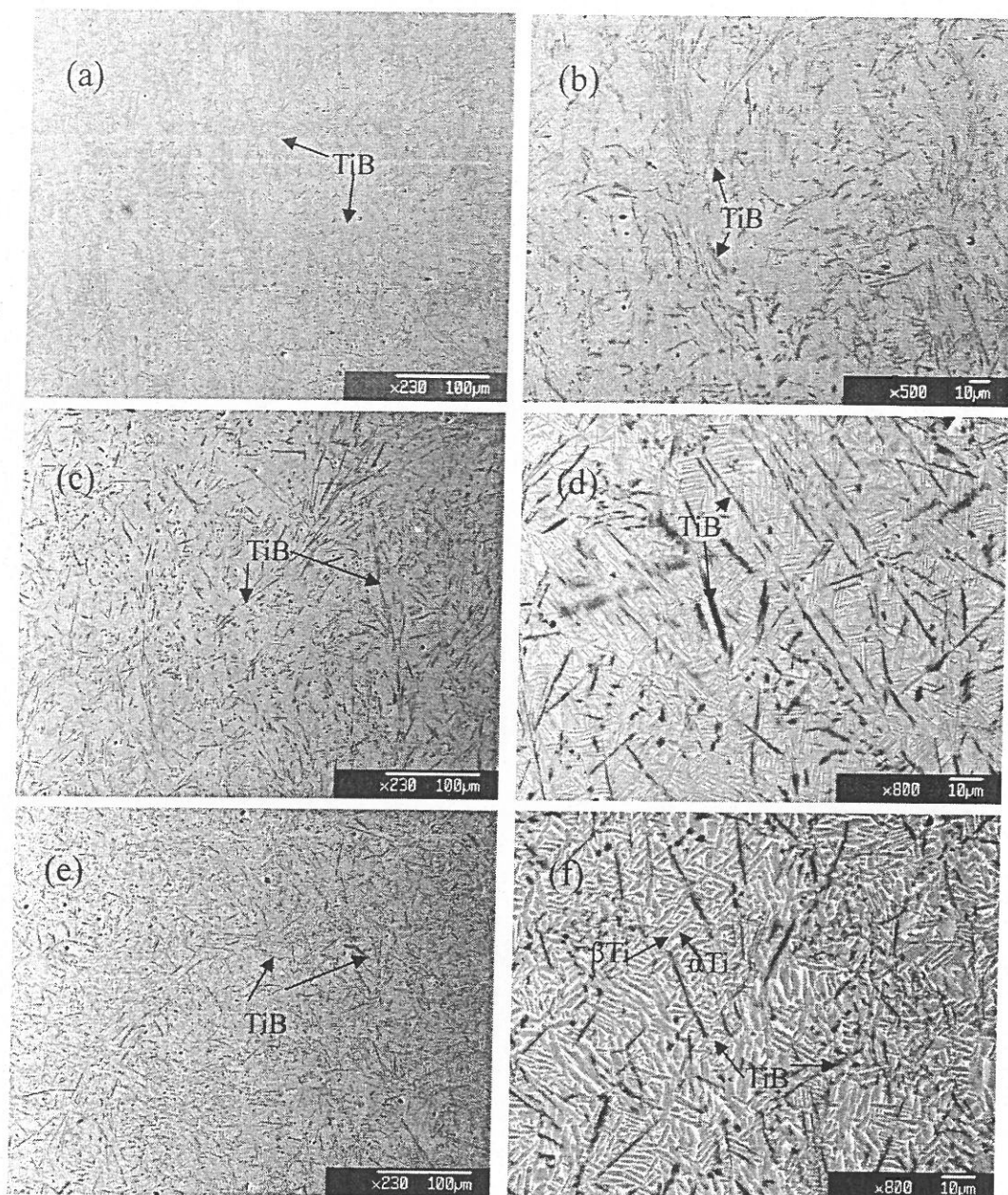


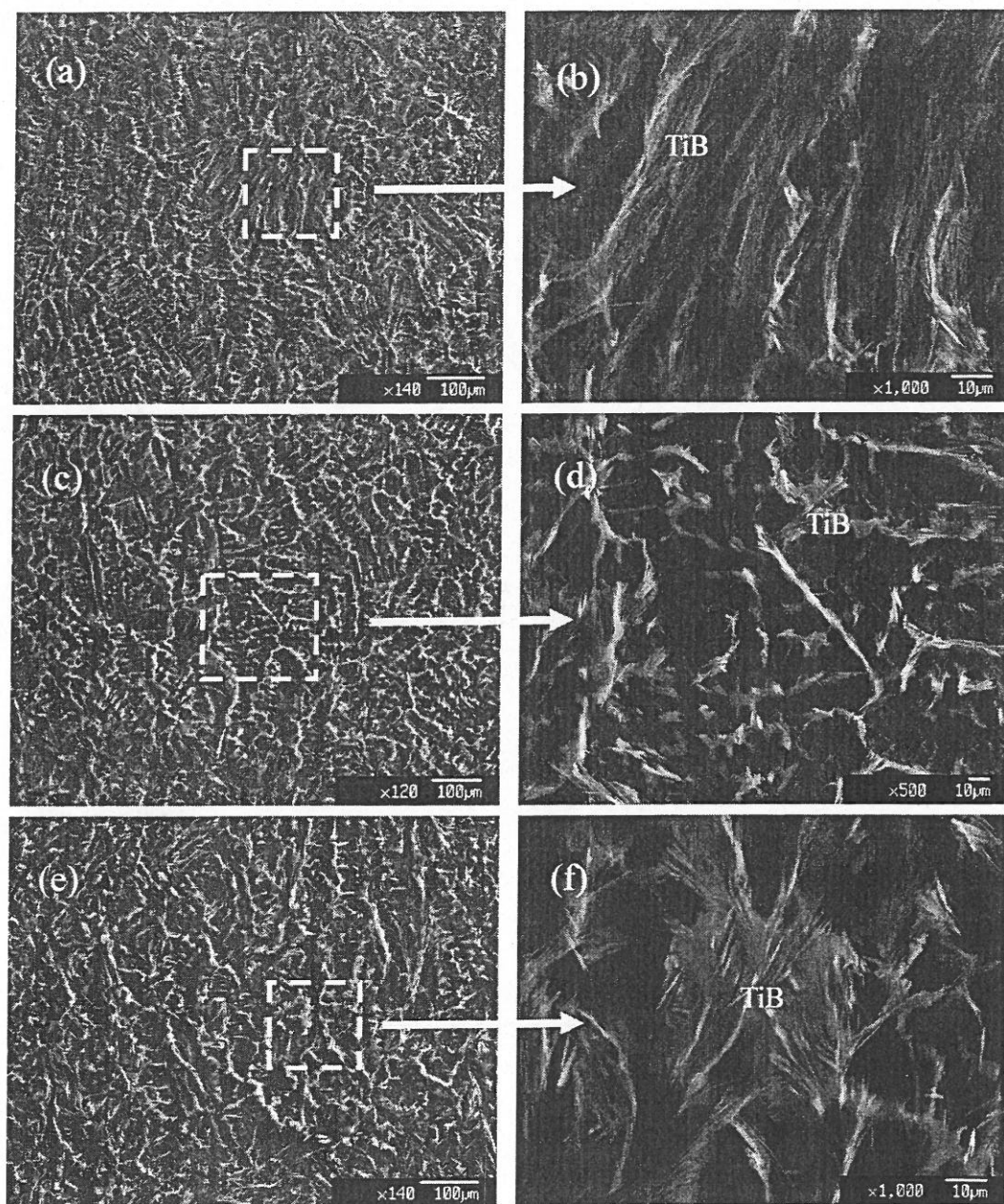
图 37 P3 试样背散射电子成分像, A 区 (a) (b), B、C 区 (c) (d), D 区 (e) (f)

表 14 P1~P3 试样基体合金元素的电子探针分析结果

Elements	Weight percentage/%		
	P1	P2	P3
B	0.083	0.145	0.189
C	0.718	0.785	0.958
Ti	87.316	88.512	88.066
Al	6.964	7.320	6.999
Zr	1.896	1.846	1.872
Mo	2.023	1.392	1.917

表 14 所示为 P1~P3 试样钛合金基体的电子探针定量分析结果, 与 B1~B4 棒材相比 P1~P3 薄壁板钛合金基体的合金元素含量变化并不明显。

为进一步观察增强相的空间分布形态以及测量增强相尺寸, 对 P1~P3 试样顶部(图 34 中的 A、B、C 区域)及中下部(图 34 中的 D 区域)进行了深腐蚀。P1~P2 试样顶部区域深腐蚀后增强相形貌如图 38 所示, P1~P3 试样中下部深腐蚀后增强相形貌分别如图 39~41 所示。



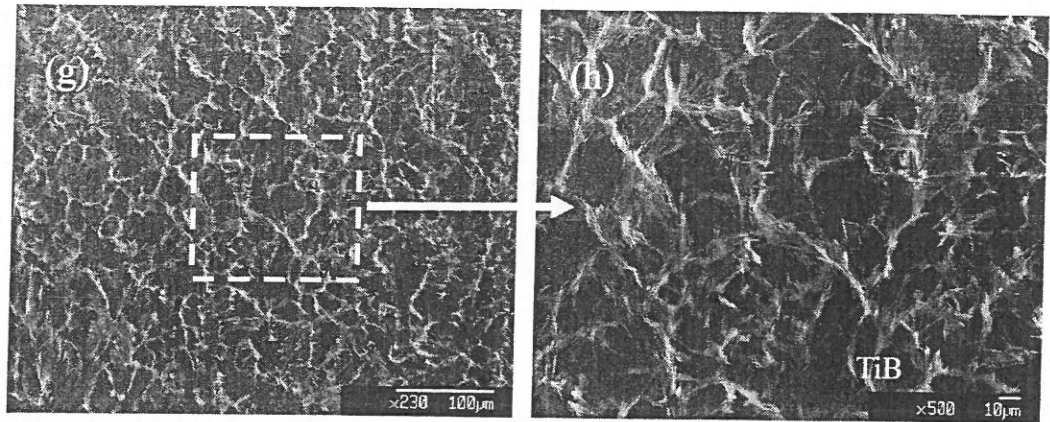
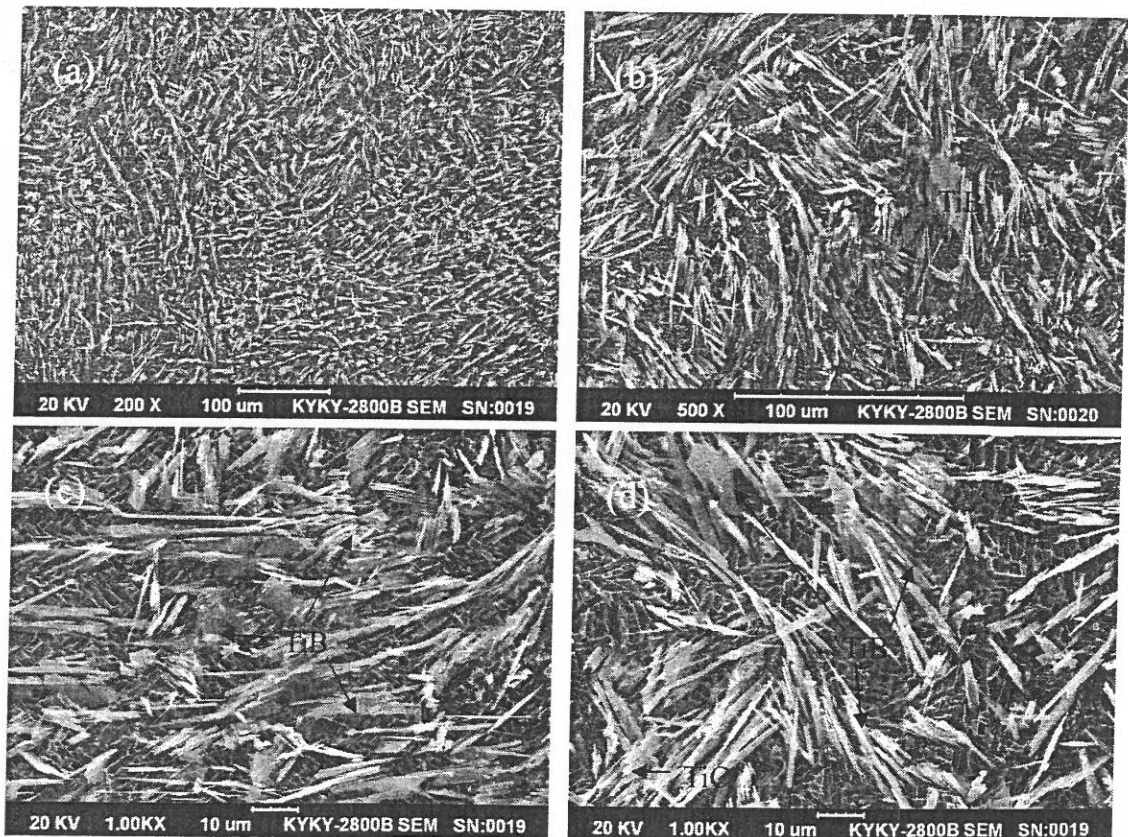


图 38 P1、P2 试样顶部区域深腐蚀形貌，P1 试样 A 区 (a) (b)，P2 试样 A 区 (c) (d)，P1 试样 B、C 区 (e) (f)，P2 试样 B、C 区 (g) (h)

由图 38 可见，在 P1 及 P2 试样顶部区域 TiB 增强相呈现出单根直径约 $0.2\mu\text{m}$ 、长约 $20\mu\text{m}$ 的纤维状并以集束形态分布在钛合金基体的枝晶间及晶界处。



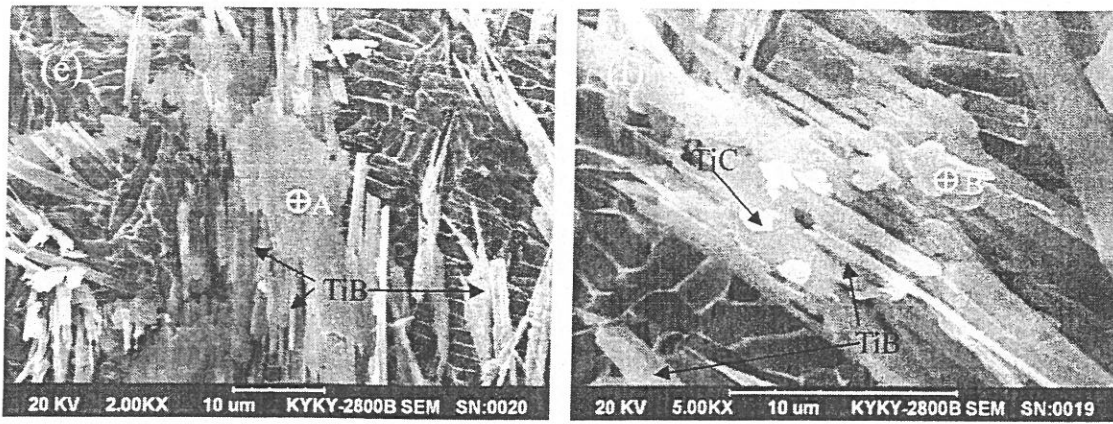


图 39 P1 试样中下部深腐蚀形貌

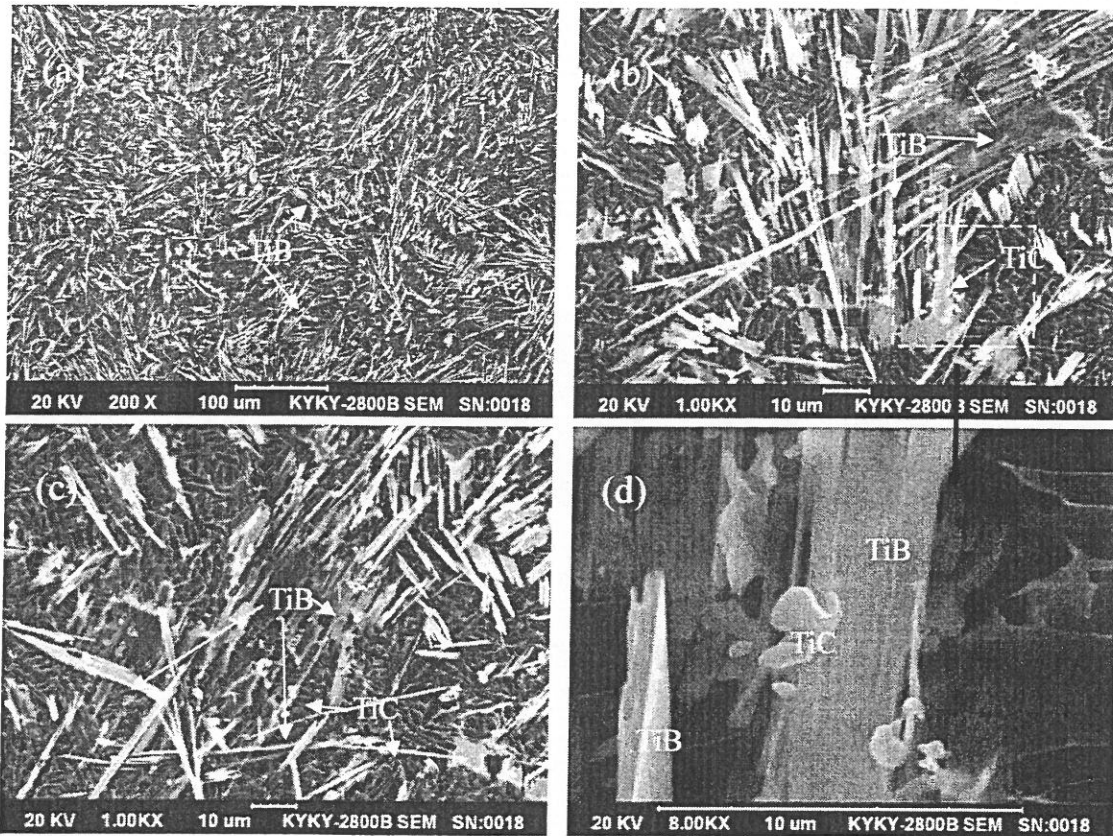
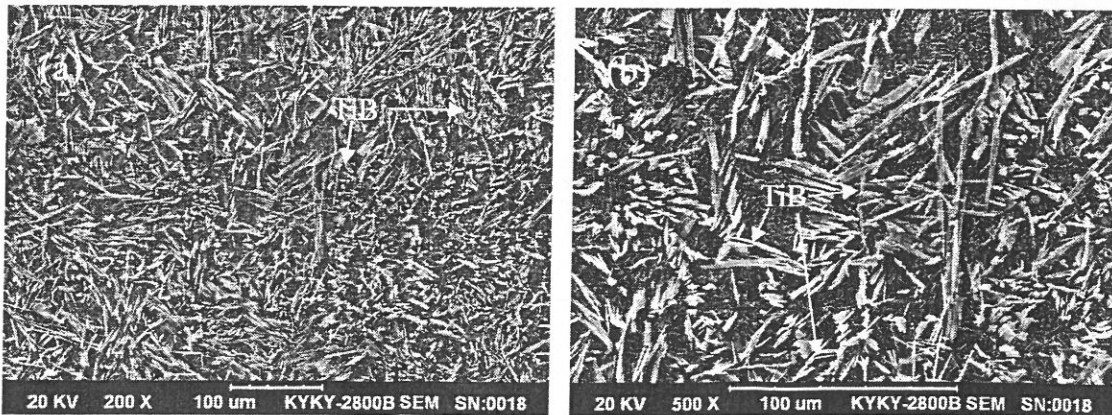


图 40 P2 试样中下部深腐蚀形貌



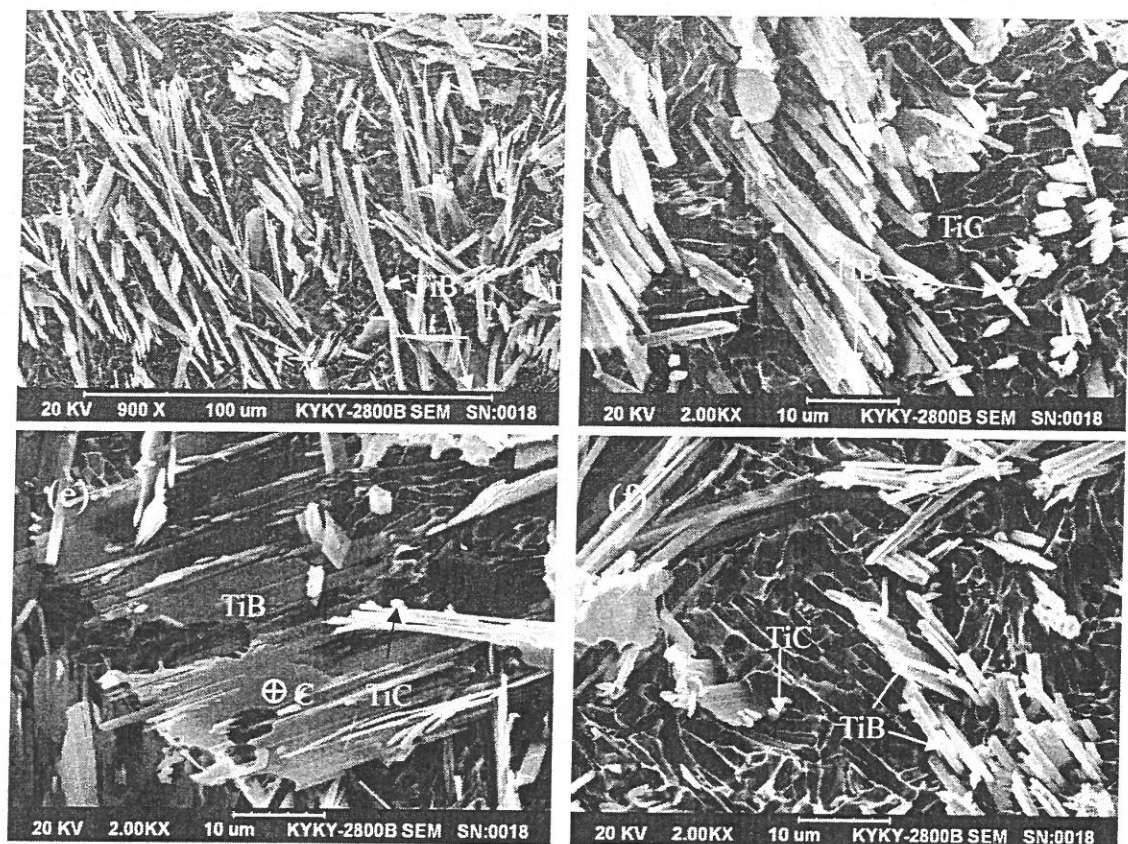


图 41 P3 试样中下部深腐蚀形貌

由图 39~图 41 可知 P1 薄壁板中下部区域 (图 1 中的 D 区域) TiB 增强相形貌依然以纤维状 (直径 $0.5\sim 1\mu\text{m}$, 长约 $30\mu\text{m}$) 为主, 与 P1 薄壁板顶部区域相比, 中下部区域可以观察到少量的片状 TiB (图 39b、e, 宽约 $10\sim 20\mu\text{m}$, 厚度约 $1\mu\text{m}$), 能谱测试结果 (图 39e 中 A 点) 详见表 15。P1 试样中下部区域内 TiC 增强相以直径 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 的细小颗粒状存在 (图 39f), 其能谱测试结果 (图 39f 中 B 点) 详见表 16。与 P1 试样相比, P2 及 P3 试样中片状 TiB 含量稍高 (P3 试样中 C 点片状 TiB 的能谱测试结果详见表 17), 且尺寸较大 (宽约 $20\sim 30\mu\text{m}$, 厚 $1\sim 2\mu\text{m}$), 纤维状 TiB 的尺寸也略有增加 (图 40b、c, 图 3c, 直径 $1\sim 2\mu\text{m}$, 长度可达 $40\mu\text{m}$ 以上), TiC 依旧表现为颗粒状 (图 40b、d, 图 41d、f, 直径 $1\sim 2\mu\text{m}$)。

表 15 P1 试样 A 点能谱测试结果

Element	K-ratio(calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Zr-L	0.0058	1.282	0.28	0.75	+/- 0.14
Ti-K	0.7809	1.037	56.68	80.96	+/- 0.58
V-K	0.0288	1.047	1.99	3.02	+/- 0.31
Al-K	0.0053	2.646	1.74	1.40	+/- 0.12
Mo-L	0.0116	1.155	0.47	1.34	+/- 0.16
B-K	0.0381	3.285	38.85	12.52	+/- 1.57
Total			100	100	

表 16 P1 试样 B 点能谱测试结果

Element	K-ratio(calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
C-K	0.0433	3.265	39.60	14.14	+/- 0.85
Zr-L	0.0118	1.300	0.57	1.54	+/- 0.16
Ti-K	0.7505	1.053	55.50	79.05	+/- 0.56
V-K	0.0205	1.063	1.44	2.18	+/- 0.29
Al-K	0.0076	2.649	2.51	2.01	+/- 0.14
Mo-L	0.0091	1.183	0.38	1.08	+/- 0.17
Total			100	100	

表 17 P3 试样 C 点能谱测试结果

Element	K-ratio(calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Al-K	0.0042	2.634	1.27	1.10	+/- 0.12
Ti-K	0.7788	1.031	51.91	80.31	+/- 0.67
V-K	0.0272	1.045	1.73	2.84	+/- 0.37
B-K	0.0481	3.275	45.09	15.74	+/- 1.90
Total			100	100	

由上述分析可知, 在薄壁板试样 P1~P3 中 TiC 增强相均为颗粒状且各试样中均含有纤维状及片层状 TiB 增强相, 随着增强相含量的提高 (P1: 3.6vol.% $\rightarrow$ P2: 6.0 vol.% $\rightarrow$ P3: 7.1 vol.%) 片状 TiB 含量及尺寸均有增高趋势, 纤维状 TiB 有粗化趋势。

3.2 复合材料的密度

3.2.1 棒材的密度

由残余 B_4C 的含量及其分布不均所导致的复合材料显微组织的不均匀性可以很明显的表现在密度这一宏观物理性质上, 图 42 为复合材料棒材 B1~B3 不同部位的密度测试结果, 可见除增强相设计含量最低的 B1 试样外其它各试样不同位置的密度均存在较大差异。若考虑 TiB 及 TiC 增强相按照理论摩尔比 4: 1 生成时, 则由混合定律可以推算出复合材料的密度为:

$$\rho = \rho'_{Ti} + \frac{(4.586 - \rho'_{Ti}) \cdot x}{100} + \frac{(2.51 - \rho'_{Ti}) \cdot y}{100} \quad (3.1)$$

其中 ρ'_{Ti} 为复合材料基体钛合金的密度; 4.586 为考虑到 TiB、TiC 按照摩尔比 4: 1 生成时的综合密度, $x(\%)$ 为 TiB 与 TiC 增强相占复合材料总体积的百分比; $y(\%)$ 为残余 B_4C 的体积分数。

由此可知, 复合材料的密度随残留 B_4C 含量的增加而降低。对于 B1~B3 试样其密度随试样高度的变化主要是由 B_4C 在试样顶部富集所致, 但由于 B1 试样增强相设计含量最低、原料粉中 B_4C 含量最少, 其残余 B_4C 的量也相对较少, 因此与 B2~B4 试样相比 B1 试样不同位置密度的变化最不明显。

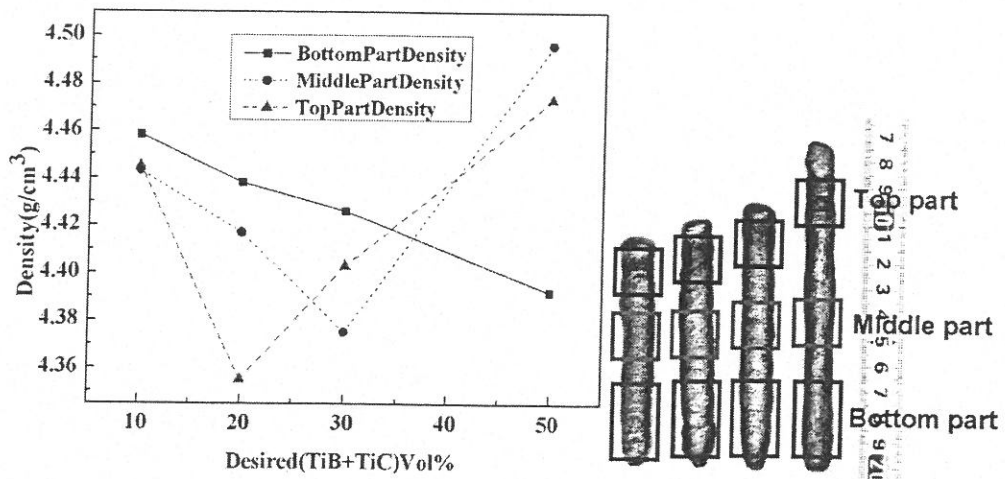


图 42 复合材料不同部位的密度随设计增强相含量的变化规律及试样截取部位示意图

3.2.2 薄壁板的密度

薄壁板 P1~P3 的密度测试结果如图 43 所示, 由于增强相含量范围比棒材试样 B1~B4 小, 因此各试样密度差异不大。

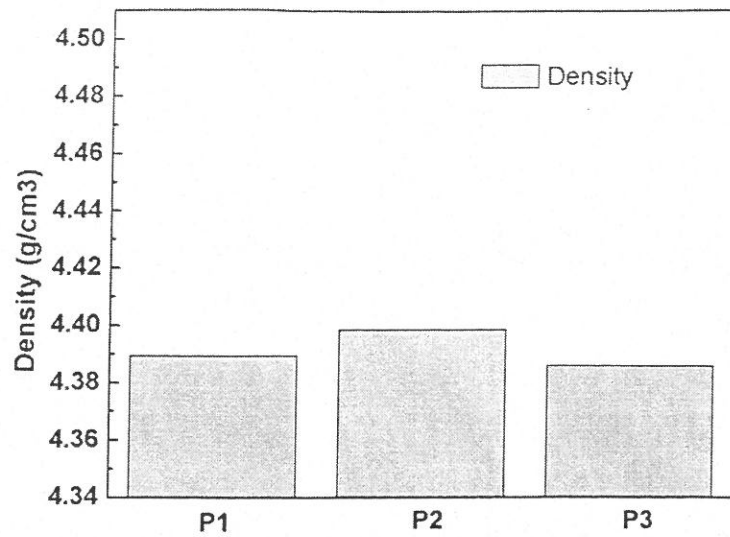


图 43 P1~P3 薄壁板试样密度测试结果

3.3 复合材料的硬度

3.3.1 棒材的硬度

由图 44 可知，钛基复合材料 B1~B4 的洛氏硬度随增强相含量提高而逐步增加，且在增强相含量较低时（9~11vol.%），增加增强相含量能够更有效的提高复合材料棒材的硬度。

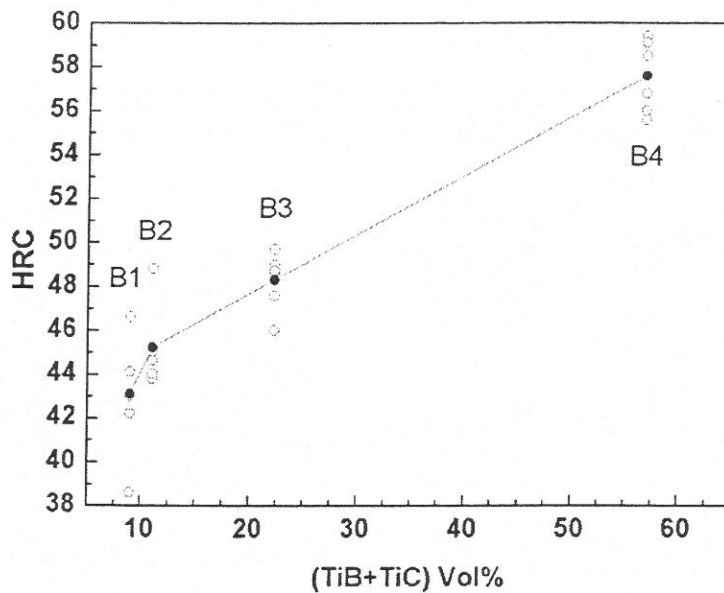


图 44 复合材料棒材 B1~B4 的洛氏硬度随增强相体积分数的变化规律

3.3.2 薄壁板的硬度

图 45 为钛基复合材料薄壁板 P1~P3 沿激光熔化沉积层提升方向的洛氏硬度测试结果。P1 试样顶部区域洛氏硬度偏低，P2、P3 试样洛氏硬度分布较为平均，且其平均值接近，约 HRC47。

图 46 所示为 P1~P3 薄壁板试样平均洛氏硬度随增强相 (TiB+TiC) 体积分数的变化规律，可见随着 TiB+TiC 体积分数的增加，材料的洛氏硬度有所提高。增强相含量为 3.6vol.% 的薄壁板复合材料 (P1) 的洛氏硬度已超过增强相含量 9% 的棒材复合材料 (B1)，而增强相含量为 6.0vol.% (P2) 及 7.1vol.% (P3) 的薄壁板复合材料的洛氏硬度与增强相含量 22vol.% 的棒材复合材料 (B3) 相当。此外，由于 P2 及 P3 试样中增强相 (TiB+TiC) 含量非常接近，因此其洛氏硬度平均值相近，另外由于 P2 试样中存在 2.5% 的残余 B_4C ，高于 P3 中残余 B_4C 的含量 (1.2%)，而 B_4C 作为一种硬质颗粒也可以在一定程度上提高复合材料的硬度，因此 P2 试样的部分洛氏硬度测试值高于 P3 洛氏硬度的最大值。

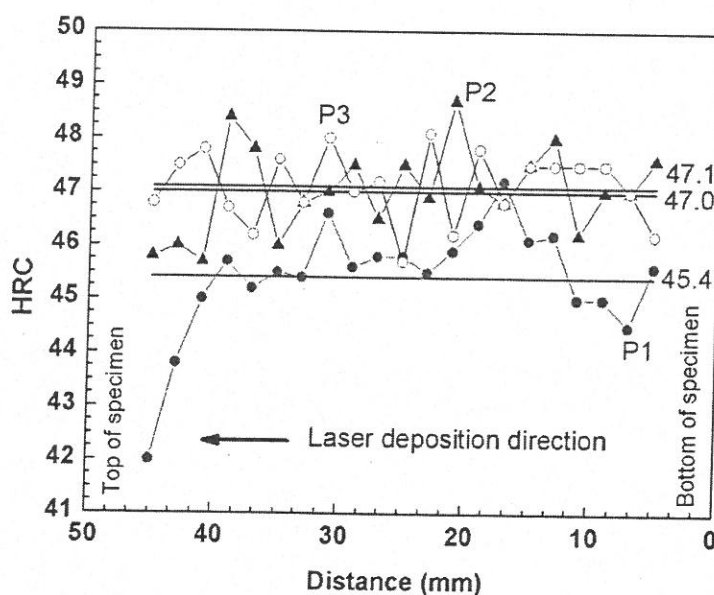


图 45 复合材料薄壁板 P1~P3 的洛氏硬度测试结果

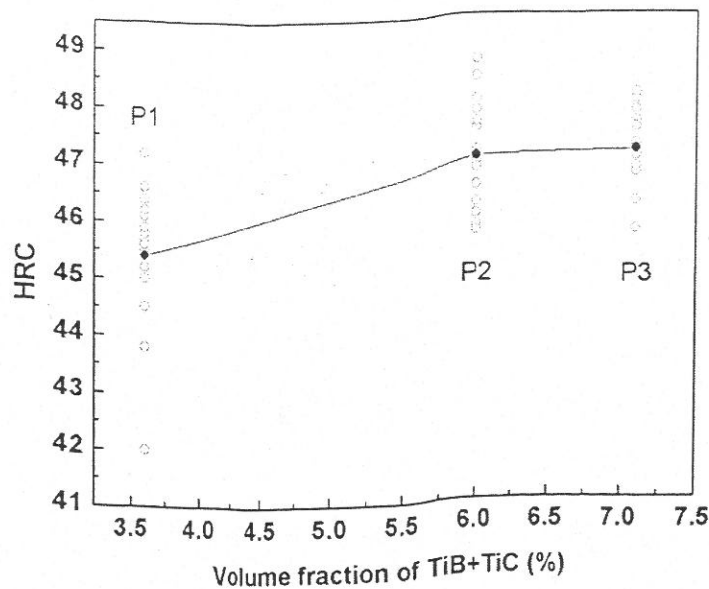


图 46 复合材料薄壁板 P1~P3 的洛氏硬度随增强相体积分数的变化规律

3.4 复合材料的室温拉伸力学性能

3.4.1 棒材的室温拉伸力学性能

钛基复合材料棒材 B1~B4 的室温拉伸性能随增强相(TiB+TiC)含量 (vol.%) 的变化规律如图 47 所示。可见在增强相含量 9%到 57%的范围内随着增强相含量增加复合材料棒材的弹性模量显著提高,在增强相含量较低的区域 (9vol.%~11 vol.%) 随着增强相含量的增加,虽然复合材料的抗拉强度稍有降低 (约 1%),但屈服强度明显提高 (约 8%)。另外,在增强相含量为 11vol.%~22vol.%的区间内存在某一临界值,增强相含量超过这一值后复合材料的抗拉强度将显著降低 (与增强相含量为 11vol.%的复合材料相比,增强相含量为 22vol.%时复合材料的抗拉强度降低了近 50%),而在增强相含量 22vol.%~57vol.%这一区间内随增强相含量提高抗拉强度的降低趋势再次趋于平缓 (增强相含量为 57vol.%的复合材料与增强相含量为 22vol.%的复合材料相比其抗拉强度仅降低了约 15%)。

表 18 列出了激光熔化沉积钛基复合材料棒材、激光熔化沉积 TA15 钛合金棒材以及锻造 TA15 钛合金的室温拉伸性能。与激光熔化沉积 TA15 钛合金相比,一方面,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%,而增强相含量 11vol.%以上的试样已完全表现为脆性断裂,其应力-应变曲线 (图 48) 仅有弹性段,由图 48 可知复合材料的塑性随增强相含量增

加而明显降低。另一方面, 增强相体积分数为 11% 的钛基复合材料的弹性模量提高了 20%, 抗拉强度及屈服强度也分别相应提高了 11% 及 21%。因此, 考虑到钛基复合材料塑性随增强相含量提高而显著恶化这一因素, 可以认为增强相体积分数约为 10% 的激光熔化沉积钛基复合材料棒材具有较好的综合力学性能。

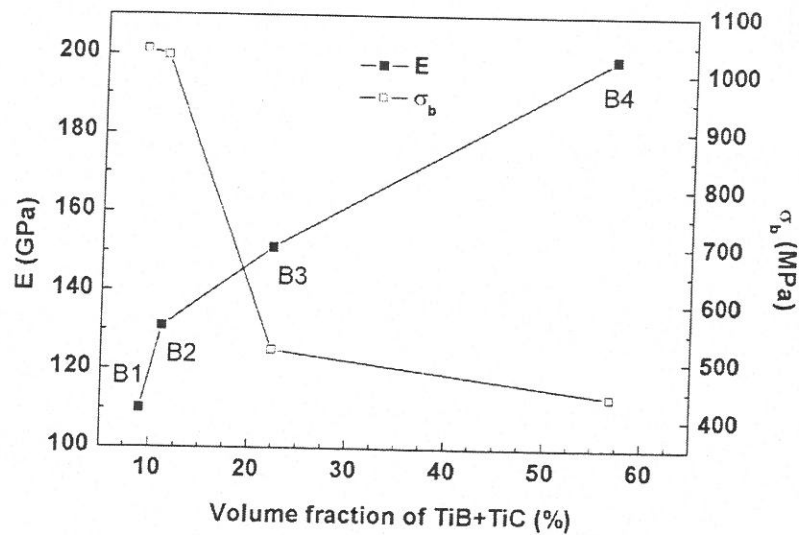


图 47 复合材料棒材的力学性能随增强相体积分数的变化规律

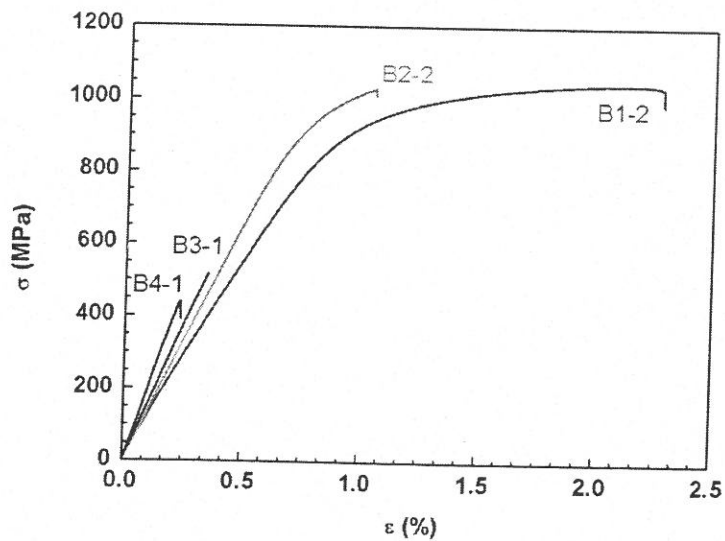


图 48 激光熔化沉积钛基复合材料棒材室温拉伸应力-应变曲线

表 18 B1~B4 试样室温拉伸力学性能及与锻造 TA15 及激光熔化沉积 TA15 钛合金的对比

(TiB+TiC) Vol. %	试样	E/GPa	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ_5 /%
9	B1	110	1040	935	2.1
11	B2	131	1030	1010	< 1
22	B3	152	520	—	—
57	B4	199	440	—	—
0	LMD TA15 Bar	109	931	837	18.2
0	Forged TA15	—	930~1130	885	7~10

3.4.2 薄壁板的室温拉伸力学性能

钛基复合材料薄壁板 P1~P3 的室温拉伸性能随增强相(TiB+TiC)含量 (vol.%) 的变化规律如图 49 所示。可见随增强相含量增加,复合材料薄壁板的弹性模量有所提高,而抗拉强度降低。

表 19 列出了激光熔化沉积钛基复合材料薄壁板、激光熔化沉积 TA15 钛合金板材以及锻造 TA15 钛合金的室温拉伸性能。与激光熔化沉积 TA15 钛合金板材相比,仅有增强相体积分数 7.1%的复合材料薄壁板拥有与其相当的弹性模量,而增强相体积分数 3.6%的复合材料薄壁板仅拥有与其相当的抗拉强度。由复合材料薄壁板的应力-应变曲线(图 50)可知各增强相含量的钛基复合材料薄壁板的塑性均较差,应力-应变曲线脱离弹性段后在断裂前几乎不发生塑性变形。

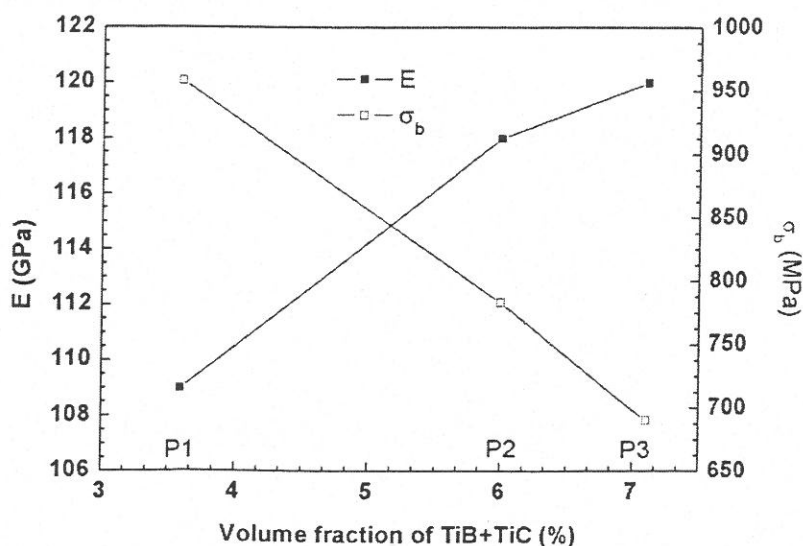


图 49 复合材料薄壁板的力学性能随增强相体积分数的变化规律

表 19 P1~P3 试样室温拉伸力学性能及与锻造 TA15 及激光熔化沉积 TA15 钛合金的对比

(TiB+TiC) vol. %	试样	E/GPa	σ_b /MPa	$\delta_{10}/\%$
3.6	P1	109	958	<1
6.0	P2	118	783	<1
7.1	P3	120	690	<1
0	LMD TA15 Plate	120	~1100	12
0	Forged TA15	—	930~1130	7~10

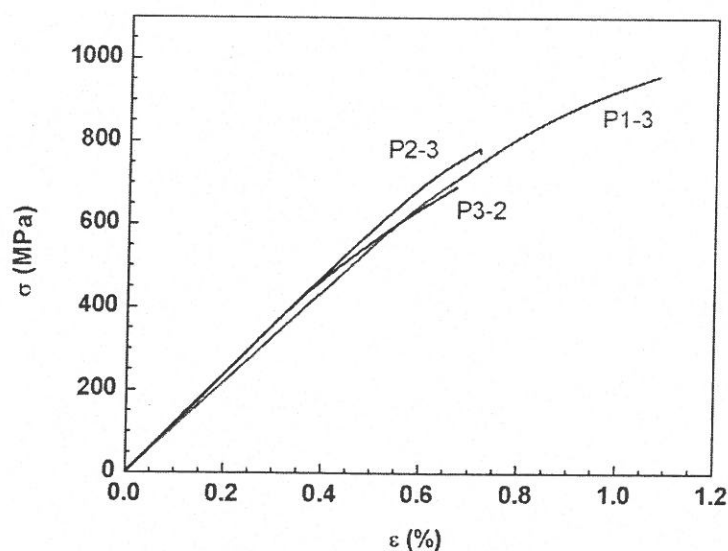


图 50 激光熔化沉积钛基复合材料薄壁板的室温拉伸应力-应变曲线

3.5 复合材料的高温拉伸力学性能

钛基复合材料 P1~P3 试样的抗拉强度随温度的变化关系如图 51 所示,可见随着实验温度提高各试样抗拉强度均显著降低,若将复合材料每升高一单位温度而导致的抗拉强度降低值定义为复合材料的软化率,则对 P1~P3 试样其软化率分别为 $-2.89\text{MPa}/^\circ\text{C}$, $-2.47\text{MPa}/^\circ\text{C}$ 及 $-1.88\text{MPa}/^\circ\text{C}$,说明增强相含量越高的复合材料其抗拉强度受温度的影响越不显著。此外,在 600°C 时复合材料的抗拉强度随增强相含量提高而降低, 650°C 时增强相含量次高的复合材料拥有最高的抗拉强度,而 700°C 时复合材料的抗拉强度随增强相含量增加而提高。

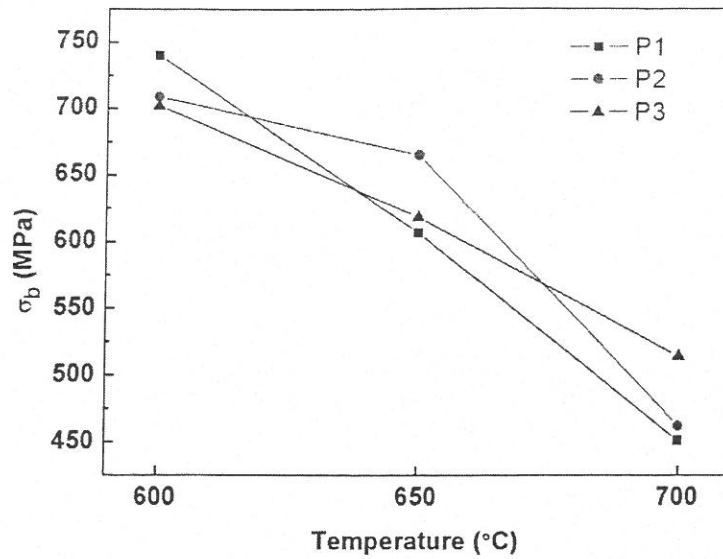


图 51 复合材料薄壁板的抗拉强度随温度的变化规律

P1~P3 试样不同温度下拉伸载荷 (Axial Force) -位移 (Axial Displacement) 关系曲线如图 52 所示。

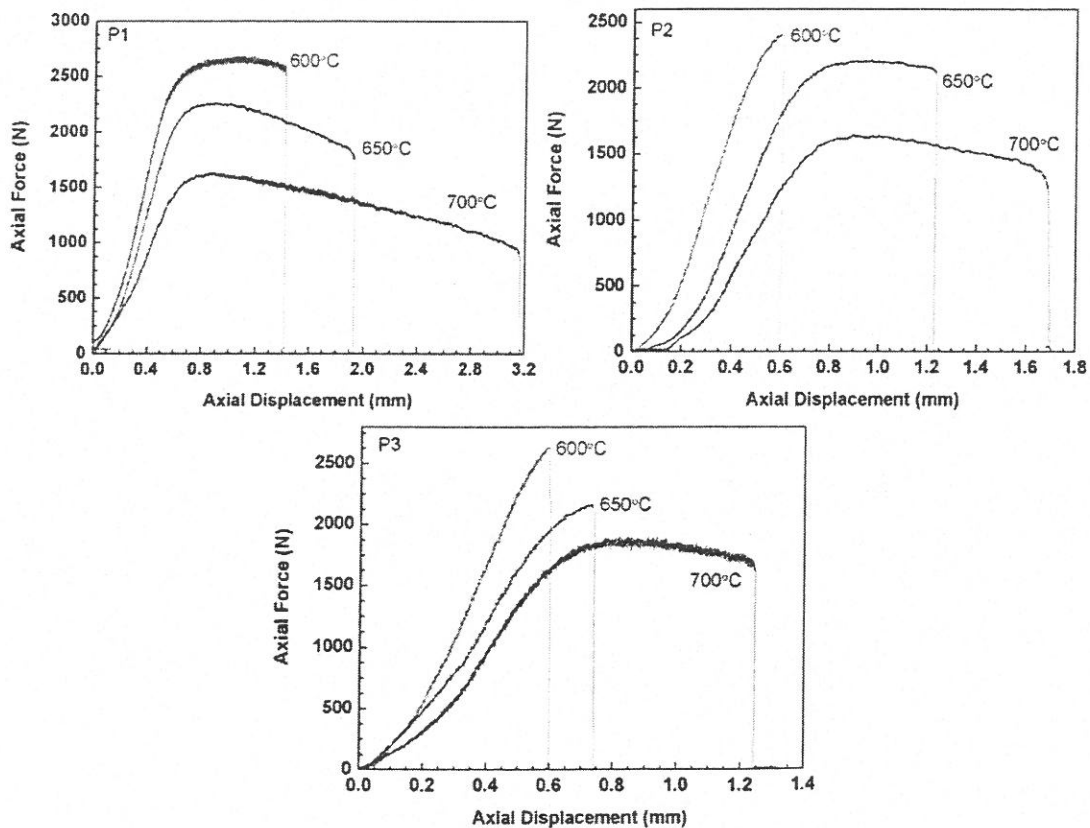


图 52 钛基复合材料高温拉伸不同温度下载荷-位移关系曲线

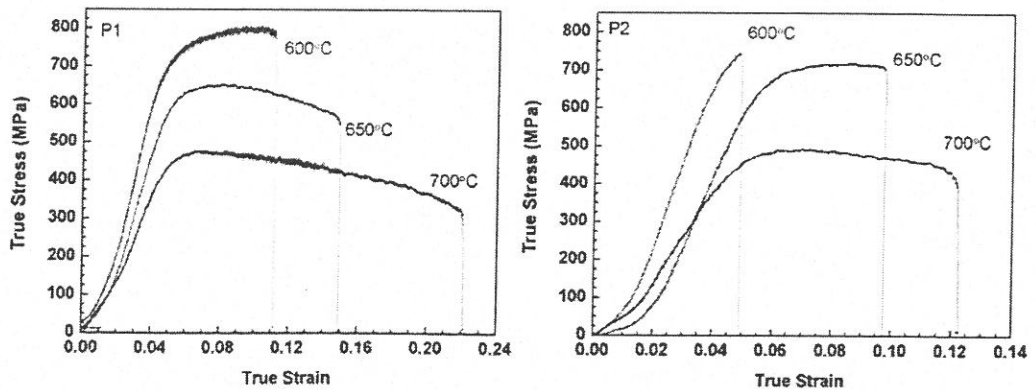
假设材料在拉伸变形过程中体积不变且变形均匀，即对拉伸过程中的任意 i 时刻都有 $S_0 \cdot l_0 = S_i \cdot l_i$ 成立，因此真应变与真应力可以分别表示为：

$$\varepsilon_{ir} = \int_{l_0}^{l_i} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_i}{l_0} = \ln \left(\frac{\Delta l_i + l_0}{l_0} \right) = \ln \left(\frac{\Delta l_i}{l_0} + 1 \right) \quad (3.2)$$

$$\sigma_{ir} = \frac{F_i}{S_i} = \frac{F_i}{\frac{S_0 \cdot l_0}{l_i}} = \frac{F_i}{\frac{S_0 \cdot l_0}{\Delta l_i + l_0}} = \frac{F_i \cdot (\Delta l_i + l_0)}{S_0 \cdot l_0} \quad (3.3)$$

其中 S_0 为测试段原始横截面积， l_0 为原始标距段长度， S_i 为 i 时刻标距段横截面积， l_i 为 i 时刻标距段长度， ε_{ir} 为真应变， σ_{ir} 为真应力， Δl_i 为 i 时刻位移（Axial Displacement）， F_i 为 i 时刻拉伸载荷（Axial Force）^[58]。

按照上述方法由拉伸载荷-位移曲线计算出的真应力-真应变曲线如图 53 所示。考虑到实验过程中试样通过夹具与试验机夹头连接，因此测试过程中首先需要消除夹具与试样之间存在的配合间隙，拉伸开始阶段消除配合间隙的过程在载荷-位移曲线及由其计算得出的真应力-真应变曲线上表现为在弹性段的低应力区域（<150MPa）曲线存在弯折。为了得到钛基复合材料试样的真应力-真应变曲线需要对弹性段进行拟合（拟合过程及相应的计算结果详见图 54）。按照拟合结果绘制的钛基复合材料不同温度下及 P1~P3 试样同一实验温度下的真应力-真应变曲线分别如图 55、56 所示。



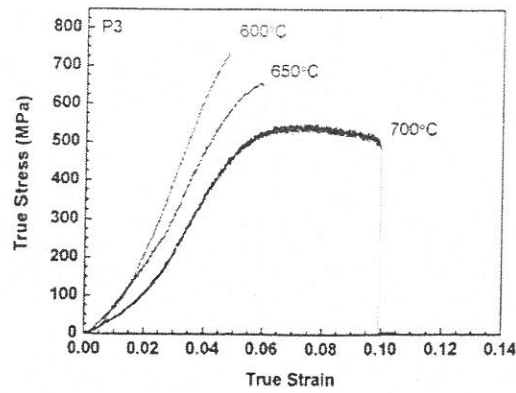
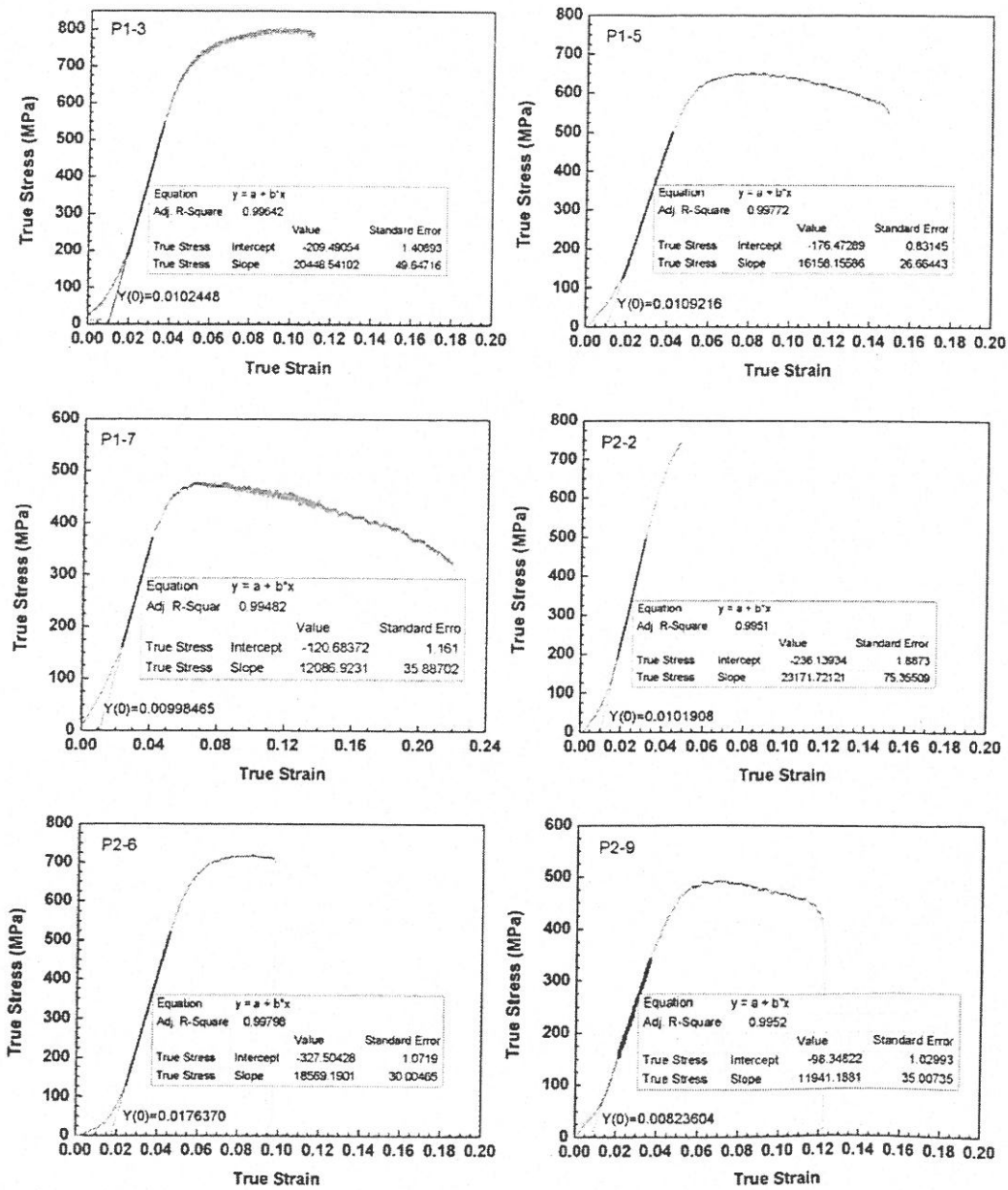


图 53 由载荷-位移曲线计算出的真应力-真应变曲线



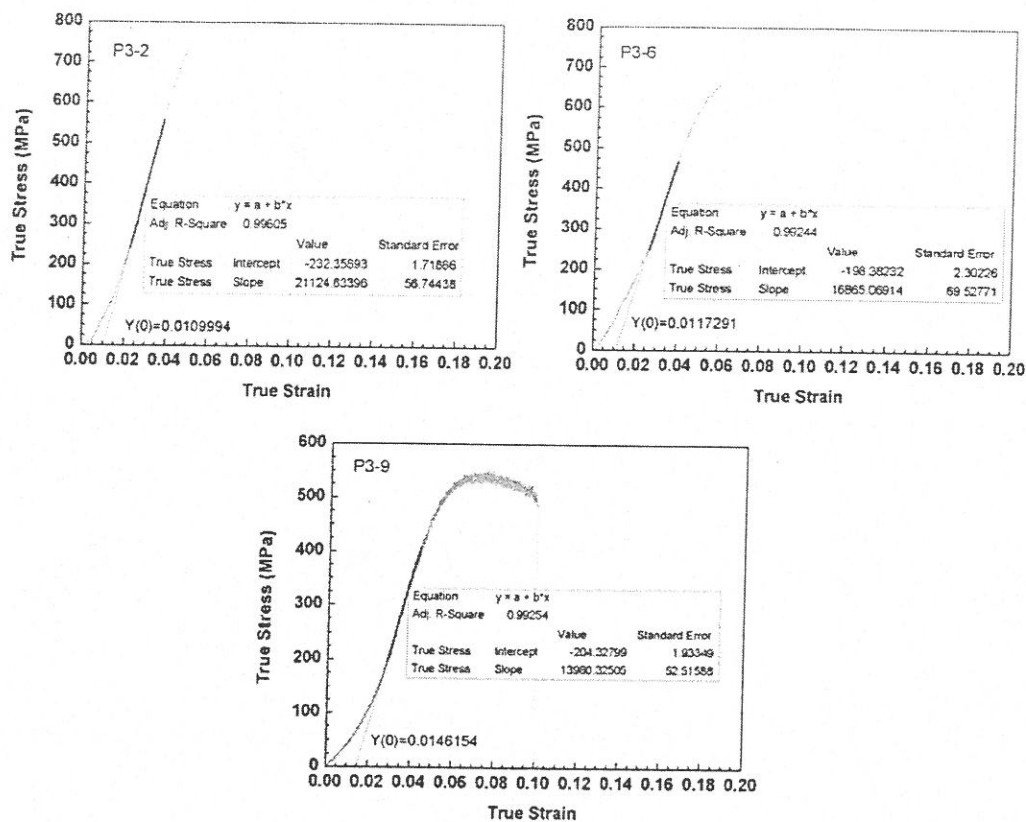


图 54 真应力-真应变曲线弹性段的拟合修正

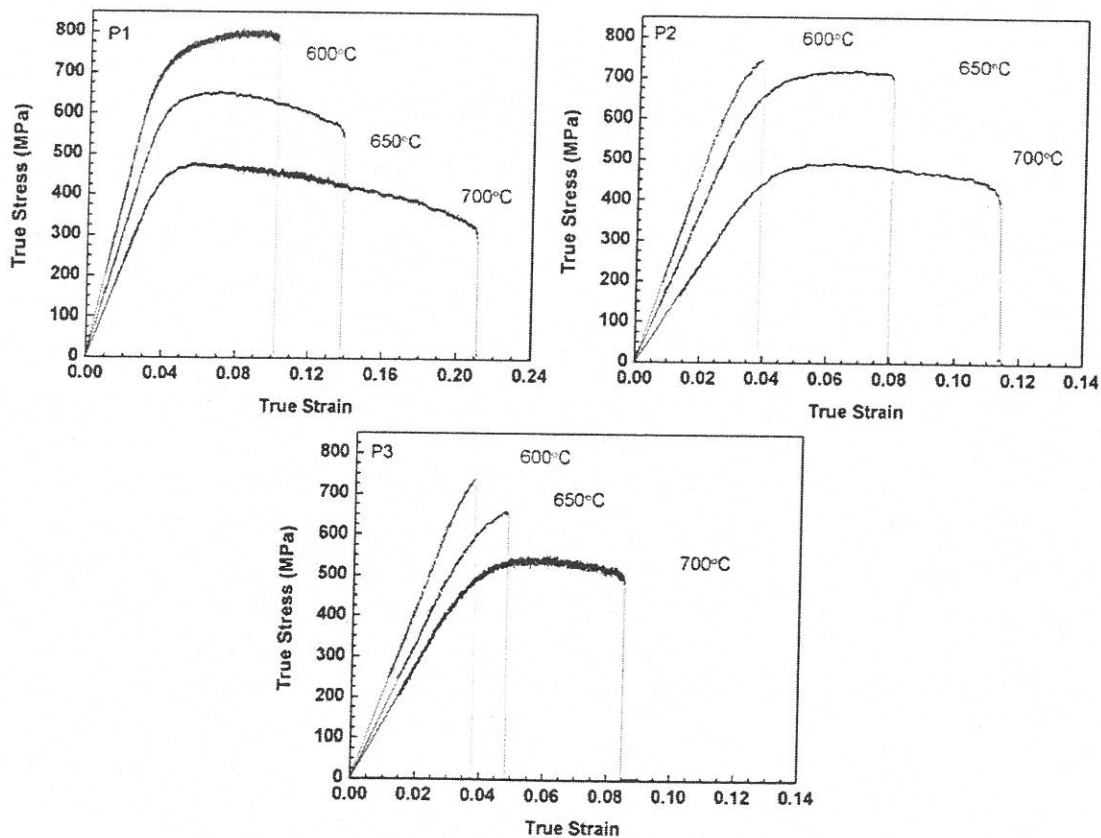


图 55 钛基复合材料高温拉伸不同温度下的真应力-真应变曲线

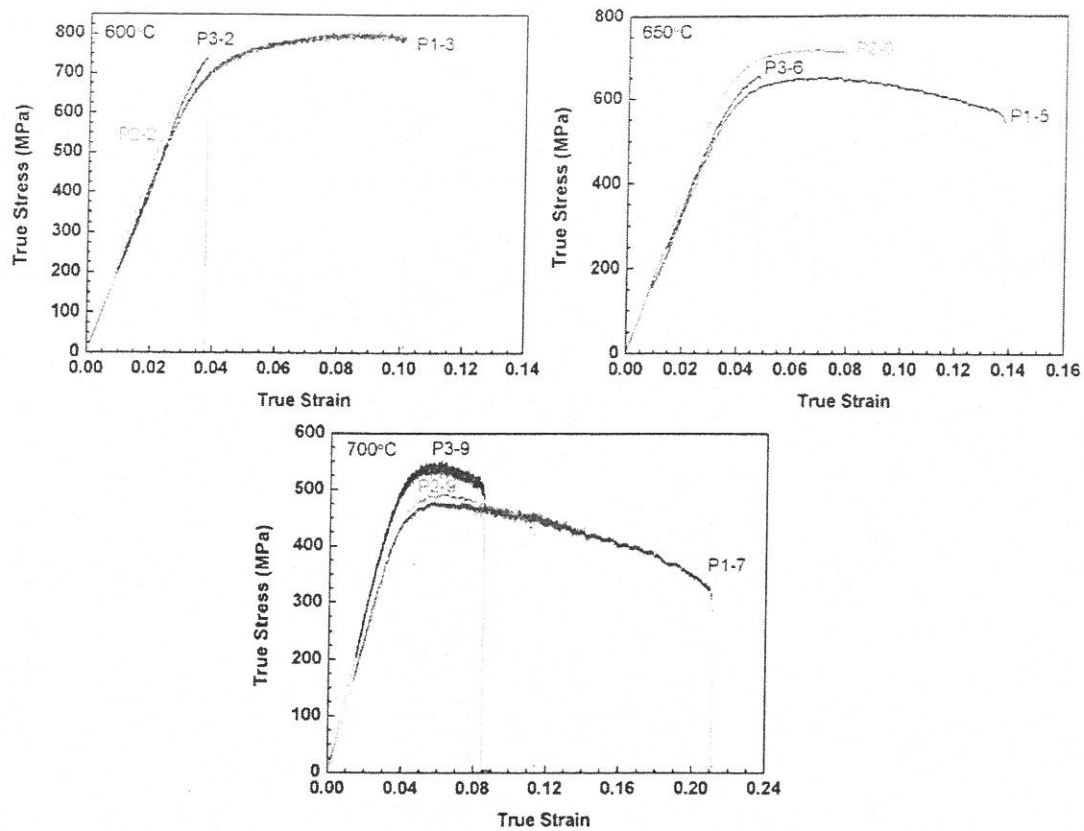


图 56 钛基复合材料 P1~P3 高温拉伸同一温度下真应力-真应变曲线

由图 55 可知在 600~700℃温度范围内,随着温度的升高各试样的塑性均有所提高,且其提高程度随增强相含量的增加而降低,另外各试样不同温度的真应力-真应变曲线弹性段的斜率随实验温度的提高而降低,说明随着温度的升高复合材料的弹性模量有逐步降低的趋势。由图 56 可知 700℃下 P1~P3 试样均表现出较好的塑性,而 650℃时的 P3 试样及 600℃时的 P2、P3 试样塑性稍差。

表 20 钛基复合材料板材 P1~P3 高温拉伸实验数据

增强相 TiB+TiC 体积分数 (%)	试样 编号	实验温度					
		600℃		650℃		700℃	
		σ_b , MPa	δ , %	σ_b , MPa	δ , %	σ_b , MPa	δ , %
3.6	P1	740	12.8	607	16.9	451	24.9
6.0	P2	709	6.5	666	9.6	462	14.2
7.1	P3	702	6.2	619	6.8	514	9.6
0	TA15	622 (550℃)					
0	IMI834 ^[59]	635	14.5	-	-	-	-

表 20 列出了激光熔化沉积钛基复合材料薄壁板 P1~P3、以及 TA15 棒材钛合金、IMI834 高温钛合金的高温拉伸性能。增强相含量为 3.6vol.%的钛基复合材料在 600℃下的抗拉强度与 TA15 钛合金 550℃下的抗拉强度以及 IMI834 在 600℃下的抗拉强度相比分别提高了 19%和 17%，强化效果显著。

第四章 激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 显微组织形成机理

4.1 增强相形成及生长机制

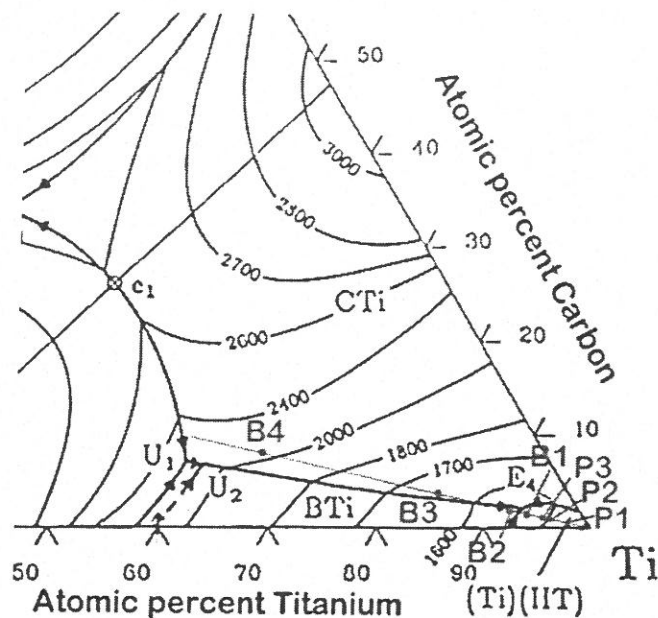
目前认为由 Ti-B₄C 体系进行原位反应合成制备 TiB 与 TiC 增强的钛基复合材料时增强相的形成及生长机制可按照反应合成温度分为扩散机制和溶解-析出机制两类^[60]。对于熔铸法制备 Ti-B₄C 体系钛基复合材料来说, 熔铸过程中最高温度超过了 Ti-B-C 三元相图中对应于原料中元素配比的液相线温度, 升温过程中 Ti 与 B₄C 反应生成 TiB、TiC 增强相并在升温过程中溶解于合金液, 在随后的冷却过程中[B]、[C]原子在合金液中的溶解度随温度降低而下降, 当合金液温度低于某一临界值时[B]、[C]原子在合金液中达到过饱和而重新析出 TiB、TiC 增强相, 因此增强相的形成及生长机制为溶解-析出机制。而对于制备过程中最高温度低于液相线温度的制备方法, 增强相的形成及生长机制则为扩散机制, 即在 Ti 与 B₄C 的接触面发生反应生成 TiB 与 TiC, 随后[Ti]、[B]、[C]以扩散方式穿过这一反应层从而继续维持 TiB 及 TiC 的生成反应。

考虑到激光熔化沉积工艺具有激光熔池温度高、激光与材料的相互作用时间短、原料粉在成形过程中同步送入熔池以及冷却速度快的特点, 激光熔化沉积过程中 TiB 与 TiC 增强相的形成及生长机制与上述两种机制均有所不同。

对于本文所用的 Ti-B₄C 体系, 各增强相含量下计算出的 Ti、B、C 元素配比如表 21 所示, 其对应的成分点标于图 57。由图 57 可知 Ti-B₄C 复合材料体系增强含量越高其成分点所对应的液相线温度越高。

表 21 原料粉中 Ti、B、C 元素配比

试样编号	Ti	B	C	(TiB+TiC)
	atom%	atom%	atom%	Vol. %
B1	92.969	5.625	1.406	9
B2	91.511	6.791	1.698	11
B3	84.091	12.727	3.182	22
B4	65.658	27.473	6.869	57
P1	97.090	2.328	0.582	3.6
P2	95.224	3.821	0.955	6.0
P3	94.387	4.490	1.123	7.1

图 57 B-C-Ti 三元相图富钛角的液相面投影图^[61]

设 Ti-B₄C 体系原料粉中 Ti、C、B 元素配比为 A（可取表 21 中任一组值）时所对应的液相线温度为 T_A（℃），为简化分析现做如下四点假设：

1. 在激光熔化沉积过程中的某一时刻，进入熔池中的 Ti、B₄C 熔化过程需要时间极短，只要熔池温度高于物质熔点则该物质瞬时熔化，同样 B₄C 溶解过程所需时间极短，只要熔池温度超过 T_A 则 B₄C 瞬时溶解。
2. 不考虑熔池内的对流及温度场分布不均。
3. 不考虑激光束与原料粉的相互作用，即在进入熔池之前 Ti、B₄C 原料粉不熔化，均保持固态。
4. 不考虑 TA15 合金粉中合金元素的影响。

按照本次实验的成形工艺估算，激光熔池的温度在 2200℃ 以上，已超过本实验中任意增强相设计含量下 Ti、B、C 配比所对应的 T_A，则在满足上述四点假设的前提下当 Ti 及 B₄C 的原料粉被同时送入熔池时，则可能出现如下两种情况：

1. 熔池温度高于 2447℃（B₄C 熔点），Ti、B₄C 完全熔化，熔化过程中伴随着 B₄C 在液态 Ti 中的溶解（B₄C_(s) → [B] + [C]），形成合金液，在随后的冷却过程中 [C]、[B] 在合金液达到过饱和，形核析出 TiB、TiC 增强相。与熔铸法中增强相的溶解-析出生长机制不同，这一过程中增强相的形成过程仅为形核析出过程，不存在 TiB、TiC

增强相的溶解过程。

2. 熔池温度低于 2447℃ 但高于 2200℃, 即高于 T_A , 此时 Ti 完全熔化(熔点 1660℃), B_4C 进入熔池后溶解于合金液 ($B_4C_{(s)} \rightarrow [B] + [C]$), 在随后的冷却过程中 $[C]$ 、 $[B]$ 在合金液中达到过饱和, 形核析出 TiB、TiC 增强相。这一过程中增强相的形成过程也可视做形核析出过程。

考虑实际成形过程时, 对于假设 1 和假设 2: 无论 Ti、 B_4C 的熔化还是 B_4C 在合金液中的溶解过程都不仅与温度有关, 还与在高于熔点温度(或液相线温度 T_A) 以上所处的时间长短有关。熔化程度正比于熔池温度及其处于各物质熔点以上的时间, 而对 B_4C 在合金液中的 $B_4C_{(s)} \rightarrow [B] + [C]$ 溶解过程, 其溶解程度与熔池温度及熔池保持在 T_A 温度以上的时间成正比。因此, 一方面 B_4C 的熔化和在熔池内的溶解过程都需要一定的时间, 即无论情况 1 还是情况 2 中 B_4C 均有一段时间或一直以固体颗粒状态存在于熔池内的合金液中。在这种情况下 B_4C 颗粒周围存在一定厚度的富 $[B]$ 、 $[C]$ 的浓度边界层。如考虑到熔池内因温差导致的合金液对流, 则在对流的作用下浓度边界层的厚度减小, 若对流足够大则边界层厚度趋于零, 尺寸小于临界值的 B_4C 颗粒可直接随对流合金液移动, 尺寸较大的 B_4C 颗粒在溶解的同时尺寸变小, 当其尺寸小于临界值后也可随合金液运动, 熔池内的合金液在对流作用下达到溶质的均匀分配。

激光束位置改变后原熔池区域进入冷却阶段, 熔池温度降低, 当熔池温度低于 T_A 但高于固相线温度时: 一方面, 随温度降低合金液中开始析出过饱和溶质元素所对应的先析出相, 熔池内的对流强度也随着温度的降低而减弱, 此时 B_4C 颗粒周围的浓度边界层厚度再次增大, 熔池内的熔体为非均质熔体, 先析出相优先在溶质浓度高的 B_4C 边界层处形核析出, 增强相的形成和生长仍然按照形核析出机制进行; 另一方面, B_4C 与合金液的界面处可能存在如下的反应:

