

激光原位合成 TiB-TiC 颗粒增强钛基复合材料的组织与其耐磨性能

何 波¹, 兰姣姣¹, 杨 光², 韦 华³

(1. 沈阳航空航天大学 机电工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

(2. 沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136)

(3. 南京工业大学, 江苏 南京 211800)

摘 要: 采用激光沉积制造技术原位合成以 TiB-TiC 为增强相的钛基复合材料。借助 XRD、SEM、EDS 以及硬度测试和室温耐磨实验, 研究钛基复合材料的组织及其耐磨性能。结果表明: 制备样品中的强化相为 TiC 和 TiB, 其中 TiC 呈近似等轴状, TiB 呈晶须状或棱柱状; 随着增强相含量的增加, 钛基复合材料硬度增加, 但摩擦系数变化不大, 磨损失重先减小后增大, 说明钛基复合材料的耐磨性能不仅仅与硬度有关; 与基材相比, B 元素和 C 元素为 1.2% 和 0.84% (质量分数) 的钛基复合材料具有较好的耐磨性能, 其磨损失重仅为基材的 53%; 钛基复合材料的磨损机制为磨粒磨损和极少量氧化磨损的共同作用。

关键词: 钛基复合材料; 激光沉积制造技术; 耐磨性能

中图分类号: TG146.2³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)12-3805-06

钛合金由于具有比强度高、耐腐蚀性强、耐热性好等优异性能, 广泛用于航空航天、医疗工程、化学工业等领域^[1-4]。但其较差的耐磨性能在一定程度上限制了它的应用范围。近 30 年来, 钛基复合材料 (Titanium Matrix Composites, TMCs) 因具有比钛合金更高的比强度, 以及极佳的蠕变和疲劳性能, 且克服了钛合金耐磨性能差、弹性模量低等不足, 在国内外得到了极大的发展^[5]。钛基复合材料可分为纤维增强钛基复合材料和颗粒增强钛基复合材料。颗粒增强钛基复合材料因成本低廉、制备简单成为近年来的研究热点^[6]。制备颗粒增强钛基复合材料的主要方法有原位合成法、粉末成形法、燃烧法等, 其中原位合成法可以较好地解决基体与增强颗粒之间的匹配性问题, 使增强体与金属基体界面结合良好^[7,8]。激光沉积制造技术 (Laser Deposition Manufacturing, LDM) 以其快速凝固、高能量、高精度等优点为制造复合材料提供了新的技术路径^[9-11]。采用激光沉积制造技术原位合成钛基复合材料, 可以在保持钛合金原有性能优势基础上, 避免外加增强颗粒界面污染, 从而表现出优异的综合性能^[11-14]。

为此, 以 TA15 粉末与 B₄C 粉末混合后的粉末为原料, 在 TA15 钛合金锻造厚板件上采用激光沉积制

造技术制备原位合成的 TiB-TiC 颗粒增强钛基复合材料, 并深入分析 C 元素和 B 元素含量变化对其显微组织、硬度及其耐磨性能的影响。

1 实 验

激光沉积制造钛基复合材料的基材为 TA15 钛合金锻造厚板, 颗粒增强粉末原料包括: 粒度为 5~74 μm 的 B₄C 粉末, 其中含 3wt% 的游离碳; 粒度为 150~178 μm 的 TA15 钛合金粉末, 其化学成分如表 1 所示。

采用全方位行星式球磨机将 TA15 钛合金粉末与 B₄C 粉末按不同比例球磨混合。球磨工艺参数为: 球料比 5:1, 球磨机转速 280 r/min, 球磨 8 h。粉末装罐后首先将罐内空气抽出, 然后充氩气再进行球磨, 以防止球磨过程中 TA15 粉末氧化。混合粉末中 B₄C 粉末的初始添加量 (质量分数) 为 1%、2%、4%、6%, 分别作为样品 TMC1、TMC2、TMC3、TMC4 的原料。球磨过程中 B₄C 粉末因受到巨大冲撞力发生分解, 析出游离碳^[15], 同时球磨过程中粉末粘罐、粘球也会造成 B₄C 粉末流失。球磨后混合粉末中 C 元素与 B 元素含量如表 2 所示。

采用激光沉积制造系统制备颗粒增强钛基复合材料, 该系统主要包括 6 kW 光纤激光器、载气式同步

收稿日期: 2016-12-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51201161); 辽宁省自然科学基金 (201302411)

作者简介: 何 波, 女, 1978 年生, 博士, 副教授, 沈阳航空航天大学机电工程学院, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89728683, E-mail: hebo1978@163.com

表 1 TA15 钛合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of TA15 titanium alloy powder ($\omega/\%$)

Al	Mo	Si	V	Zr	Fe	C	O	N	H	Ti
6.7	1.7	0.02	2.3	2.1	0.04	0.01	0.11	0.01	0.003	Bal.

表 2 球磨后混合粉末中 C 元素与 B 元素的含量

Table 2 Carbon and boron contents of the ball-milled powder ($\omega/\%$)

Specimen	B	C
TMC1	0.56	0.25
TMC2	0.83	0.44
TMC3	1.2	0.84
TMC4	1.6	1.31

送粉系统、三轴运动系统以及氩气保护箱等。采用多道多层短边往复扫描方式制备钛基复合材料, 选用的主要工艺参数为: 激光功率 2~2.1 kW, 扫描速度 8~9 mm/s, 送粉速度 9~11 g/min, 搭接率 40%~50%。激光沉积制造前, 将混合均匀的粉末原料烘干, 并用金相砂纸打磨去除基材表面氧化层, 随后用丙酮清洗去除油污。

采用 MXP21VAHF 高温 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成, 其主要参数为: Cu 靶, $K\alpha$ 线辐射, 电压 35 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 6°/min, 连续扫描方式, $2\theta=20^\circ\sim90^\circ$ 。用配有能谱(EDS)的 S-3400 型扫描镜(SEM)观察分析样品的显微组织。采用 HVS-1000A 型硬度计测试试样显微硬度, 测试过程中加载载荷为 50 g, 加载时间为 10 s, 每个样品测试 3 个点, 取其平均值。在室温条件下, 采用球盘式 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机测试样品的耐磨性能。其中耐磨试样尺寸为 30 mm×18 mm×6 mm, 对磨材料为直径 6 mm、硬度 60 HRC 的 GCr15 钢球。试验过程中, 试样固定在旋转台上, 在保持不动的对磨钢球上加载 12 N, 并以 500 r/min 的速度旋转, 使对磨钢球在试样表面做半径为 6 mm 的圆周运动, 磨损 20 min。摩擦磨损实验前后, 使用无水乙醇对试样进行 10 min 超声波清洗, 之后用精度为 0.1 mg 的天平对磨损前后的样品称重, 得到磨损失重, 每个试样重复 3 次, 取其平均值, 最后采用扫描电镜观察磨损形貌。

2 结果分析与讨论

2.1 原始粉末形貌

图 1 为钛基复合材料原始粉末形貌。由图 1a 可见, B_4C 原始粉末形状不规则, 呈块状粉末; 由图 1b 可见, TA15 钛合金粉末为均匀的球状粉末。从图 1c 可以看

出, 尺寸较小的 B_4C 颗粒并没有单独散落, 而是均匀地镶嵌在尺寸较大的 TA15 颗粒表面上, 且混合后的颗粒绝大部分保持球形。

2.2 显微组织

图 2 为钛基复合材料的显微组织。由图 2 可见, 钛基复合材料的基体组织呈网篮特征, 增强相的含量和尺寸随 B_4C 添加量的增加而增加。增强相的形态主要为棱柱状、晶须状和近似等轴状颗粒。为了确定增强相的成分, 对图 2 中箭头所指的典型区域进行了能谱(EDS)分析, 其结果如表 3 所示。由 EDS 结果可知, 棱柱状和晶须状颗粒为 TiB, 近似等轴状颗粒为 TiC。图 3 为 4 种钛基复合材料的 XRD 图谱, 结果表明 4 种钛基复合材料均原位生成 TiB 和 TiC, 随着 B 元素和 C 元素含量增加, TiB 和 TiC 衍射峰增多, 峰值增强, 与图 2 中增强相的变化相符。

增强相的形貌与其晶体结构和凝固析出的过程密切相关。TiB 为 B27 结构, 沿[010]方向的生长速度快于其他方向, 易于生成晶须状或棱柱状^[16]。由于(001)面生长最快, 不能生成晶体平面, 剩下(100)、(101)、 $(10\bar{1})$ 面作为 TiB 晶体的侧面。因此, 晶须状或棱柱状的 TiB 增强相横截面多为六边形, 如图 2d 中箭头所标。此外, 由于 TiB 在[010]方向的生长速度远大于其他方向, 会出现晶体棱边优先生长的现象, 从而形成空心棱柱状, 如图 2d 中箭头所标。TiC 的晶体结构为 NaCl 型, 晶体各方向的生长速度一致, 并且在共晶反应时会受到 β -Ti 的约束, 易于生成等轴状的结构^[17], 如图 2c 中箭头所标。

图 4 为截取的 Ti-B-C 三元体系液相面投影图和 1400 °C 等温截面图的富钛角^[18]。根据 4 种钛基复合材料在液相面投影区的位置(图中阴影部分)可知, 在凝固过程中, 首先发生液-固两相平衡转变 $L \rightarrow \beta\text{-Ti}_{\text{初生}}$, 从液态直接析出初生 $\beta\text{-Ti}$ 相; 随着温度降低, 会发生共晶反应 $L \rightarrow (\beta\text{-Ti} + \text{TiB})_{\text{共晶}}$, 析出二元共晶组织; 随着温度进一步降低, 剩余液相将全部发生共晶反应 $L \rightarrow (\beta\text{-Ti} + \text{TiC} + \text{TiB})_{\text{共晶}}$, 析出三元共晶组织; 当温度降低到 Ti 的同素异晶转变温度时, 将发生 $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$, 继而生成呈网篮组织特征的基体。由于三元共晶反应迅速, 且原子在固体中的扩散速率缓慢, 所以三元共晶组织中的 TiB 与 TiC 尺寸比二元共晶反应析出的 TiB 尺寸小。

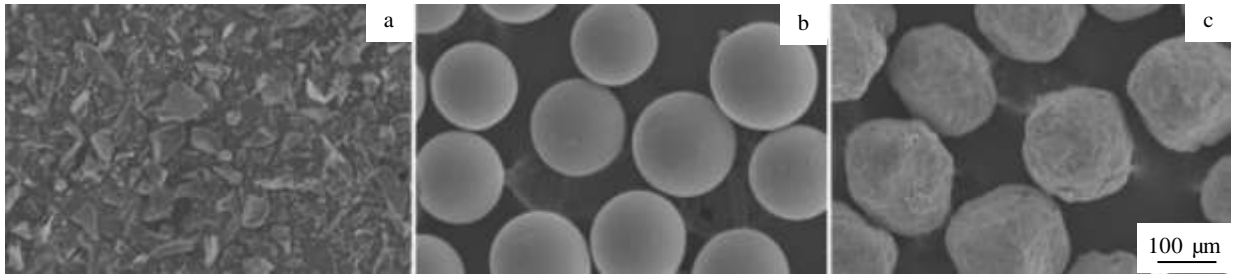


图 1 激光沉积制造钛基复合材料原始粉末形貌

Fig. 1 Morphologies of raw material for LDMed titanium matrix composites: (a) B₄C powder, (b) TA15 alloy powder, and (c) the ball-milled powder of TMC3

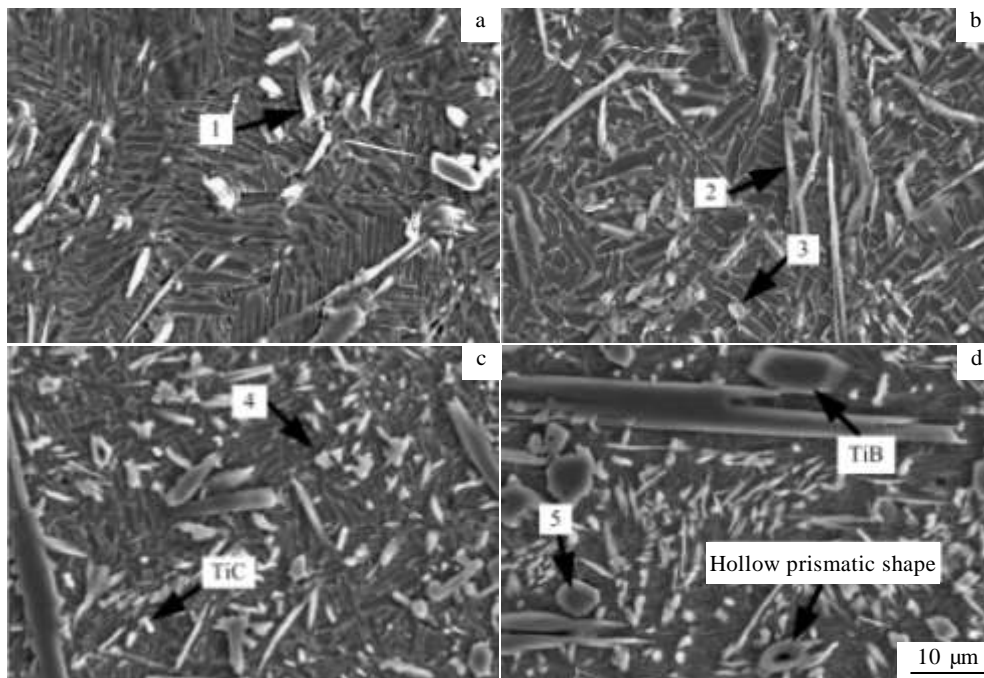


图 2 钛基复合材料的显微组织

Fig. 2 Microstructures of titanium matrix composites: (a) TMC1, (b) TMC2, (c) TMC3, and (d) TMC4

表 3 图 2 中箭头所指区域的化学成分

Table 3 Chemical composition of the zones indicated by the arrows in Fig.2 (ω/%)

Zones	B	C	Al	Ti	V
1	11.05	2.09	2.14	83.22	1.5
2	10.64	1.42	3.23	82.54	2.17
3	1.56	17.0	3.62	76.48	1.34
4	0.96	10.09	4.12	82.33	2.49
5	14.25	1.44	1.55	82.75	—

2.3 显微硬度

钛基复合材料显微硬度的变化趋势如图 5 所示。由图 5 可见, 4 种钛基复合材料的显微硬度均明显高于基材显微硬度, 样品 TMC1 到样品 TMC4 的显微硬度, 随着 B 元素和 C 元素含量增加而依次提高, 即原位生成的 TiC 和 TiB 增强相显著增加基体合金的显微硬度, 且随增强相的增加, 其显微硬度增加明显。高硬度的增强相增多, 且弥散分布于基体中, 是导致基体合金显微硬度增加的根本原因。

2.4 耐磨性能

2.4.1 实验结果分析

基材和钛基复合材料的摩擦系数曲线如图 6 所

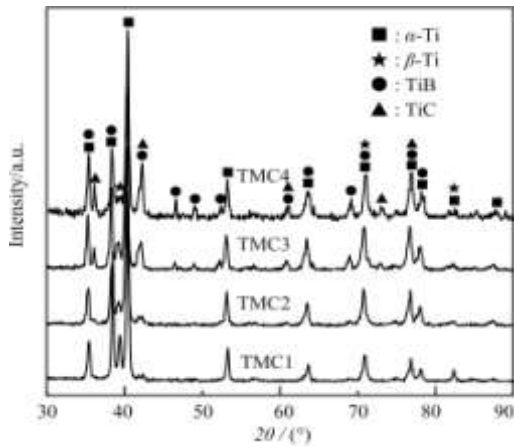


图 3 钛基复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of titanium matrix composites

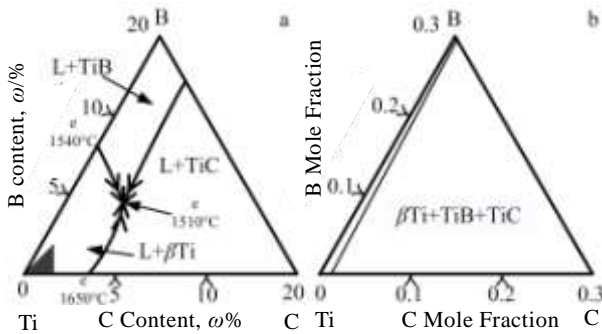


图 4 Ti-B-C 三元体系的液相面投影图和 1400 °C 等温截面图
Fig.4 Liquidus projection (a) and 1400 °C isothermal section (b) of Ti-B-C ternary system

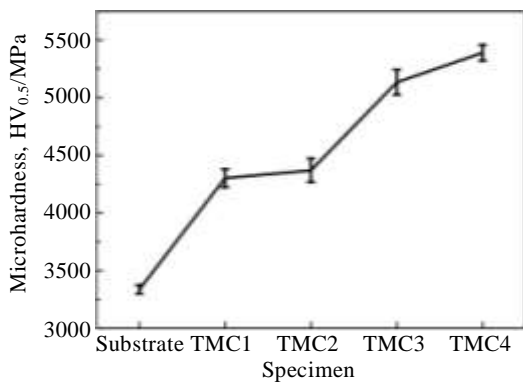


图 5 基材和钛基复合材料的显微硬度
Fig.5 Microhardness of substrate and TMCs

示。由图 6 可见，各样品的摩擦系数曲线随时间变化趋势相似，在起始时有所下降，随后摩擦系数在一定范围内上下波动，出现跃动现象。其中样品 TMC2 的

摩擦系数最小，且跃动幅度较为稳定。样品 TMC1、TMC2、TMC3、TMC4 和基材的磨损失重测量结果分别为 4.7、3.2、2.6、3.3 和 4.9 mg。与基材相比，4 种钛基复合材料的磨损失重均有所减少，其中样品 TMC3 的磨损失重仅为基材的 53%。

图 7 为基材和钛基复合材料摩擦磨损后的形貌。对图 7 中白亮颗粒状磨屑进行 EDS 分析，发现均含有氧元素，说明在摩擦磨损过程中产生的瞬时高温使材料发生氧化。虽然基材和 4 种钛基复合材料的磨损形貌略有不同，但磨损机制相同，主要为磨粒磨损，还有极少部分的氧化磨损，但是磨粒磨损的机理不同。基材的磨损形貌(图 7a)表现为深而长且方向一致的犁沟，其磨粒磨损的机理主要为微观切削，即在磨损过程中，较硬对磨小球的粗糙峰嵌入较软的基材中，在滑动时推挤基材使其发生塑性流动，进而形成犁沟和犁皱。样品 TMC1(图 7b)与基材的磨粒磨损机理相同，但其磨损表面的犁沟比基材的浅一点，因为样品 TMC1 的硬度高于基材硬度，对抗微观切削的能力有所改善，但由于其增强相含量较低，所以抵抗微观切削的能力有限。样品 TMC2(图 7c)的磨损形貌表现为犁沟浅而细，且方向不再一致，其磨粒磨损机理为微观切削。与样品 TMC1 相比，样品 TMC2 的硬度和增强相含量均有所增加，对磨小球的粗糙峰对复合材料的犁沟效应减弱，所以犁沟变浅变细，而且颗粒较大的硬质增强相可有效阻断犁沟或改变其方向。样品 TMC3(图 7d)的磨损表面有细浅且方向不一致的犁沟和层状堆积碎屑，其磨粒磨损机理为微观切削和挤压剥落共同作用。随着磨损过程的进行，具有韧性的基体产生塑性变形而凹下去，硬而脆的增强相凸显出来，在抵抗微观切削的同时被反复碾压而剥落，部分剥落增强相在载荷的作用下压入耐磨材料表面，然后经摩擦小球的

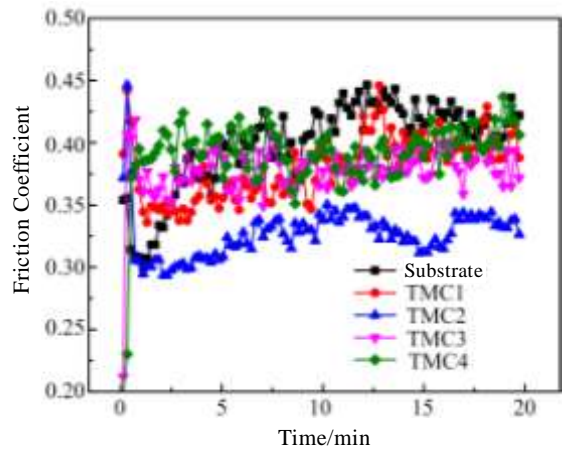


图 6 基材和钛基复合材料的摩擦系数曲线

Fig.6 Friction coefficient curves of substrate and TMCs

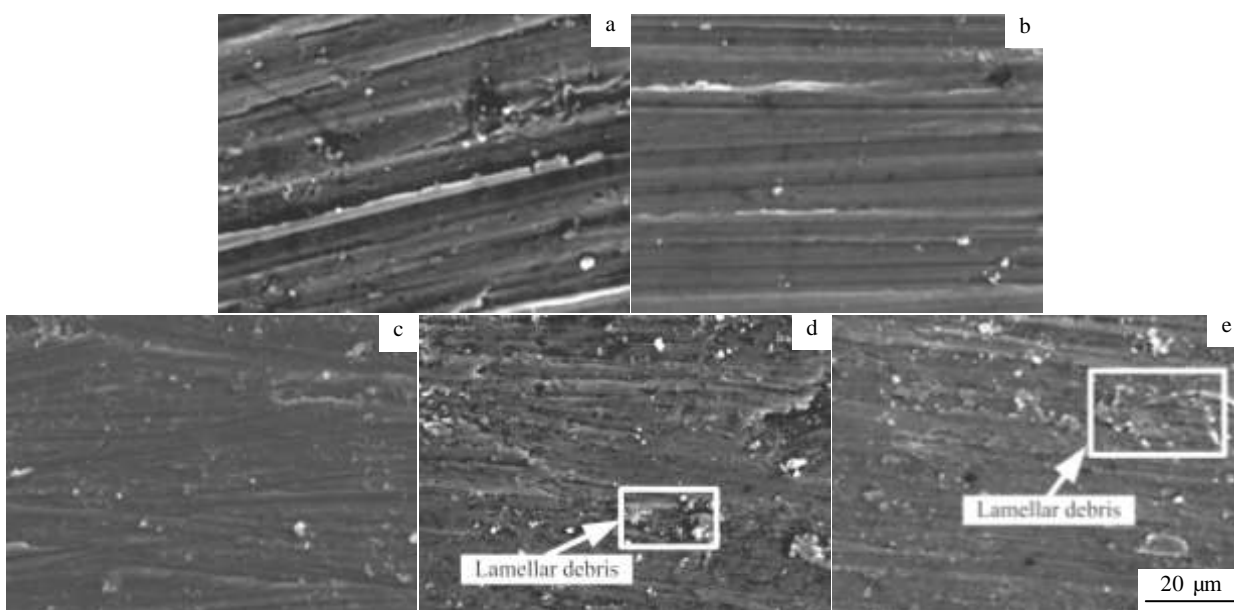


图 7 基材和钛基复合材料的磨损形貌

Fig.7 Worn morphologies of substrate and TMCs: (a) substrate, (b) TMC1, (c) TMC2, (d) TMC3, and (e) TMC4

反复碾压和摩擦，在材料表面挤压出层状的堆积碎屑。样品 TMC4 的磨损形貌与 TMC3 相似，其磨粒磨损机理也为微观切削和挤压剥落，但因增强相含量增多及尺寸增大，导致更多的增强相剥落而压入耐磨材料表面，所以由挤压剥落产生的层状堆积碎屑增多。

2.4.2 耐磨性能讨论

由黏着摩擦理论可知，摩擦力是犁沟效应产生的犁沟力与黏着效应产生的剪切力之和，磨损开始时，嵌入耐磨材料中的粗糙峰在法向载荷的作用下，发生一定的塑性变形，使犁沟力减小，进而导致摩擦力减小，所以摩擦系数在磨损起始阶段有所下降。摩擦过程中，摩擦力会随接触时间的延长而增加，因此摩擦系数会有跃动现象^[19]。样品 TMC2 摩擦系数的跃动范围较小，说明摩擦过程较为平稳，且其摩擦系数最小，与其磨损表面最光滑相吻合。

摩擦系数的大小表征了材料的减磨性能^[20]。硬度是影响材料抗磨粒磨损性能的主要参数，基材、样品 TMC1、TMC2、TMC3 的硬度依次升高，抗磨粒磨损性能依次增强，与样品的磨损失重结果依次降低相吻合。然而，样品 TMC4 较样品 TMC3 的硬度提高，磨损失重却增加。这可能是由于样品 TMC4 中增强相含量最多，而增强相 TiC 和 TiB 为脆性相，在增加钛基复合材料硬度的同时降低其塑性和强度。塑性降低，

裂纹易于形成和扩散，材料承受反复变形的能力降低，从而降低耐磨性；基体强度降低，对增强相的支撑能力变弱，不能充分发挥增强相的抗磨损能力，导致耐磨性降低^[21]。因此，样品 TMC4 较样品 TMC3 的磨损失重增大，耐磨性减弱。

3 结 论

1) 随着 B_4C 添加量的增加，原位合成的钛基复合材料中增强相数量增多，尺寸增大，其中棱柱状和晶须状的增强相为 TiB，近似等轴状增强相为 TiC。

2) 基材与制备的 4 种钛基复合材料的磨损机制均为磨粒磨损和极少量氧化磨损，随着增强相含量的增加，材料的磨粒磨损机理由微观切削变为微观切削和挤压剥落共同作用。

3) 随着增强相的增加，钛基复合材料的硬度增加，但摩擦系数变化不大，磨损失重先减小后增大，说明耐磨性能不仅仅与硬度有关。

4) B 元素和 C 元素为 1.2% 和 0.84% 的钛基复合材料耐磨性能较好，其磨损失重仅为基材的 53%。

参考文献 References

- [1] Yu Pengcheng(余鹏程), Liu Xiubo(刘秀波), Lu Xiaolong(陆小龙) *et al. Tribology(摩擦学学报)*[J], 2015, 35(6): 737
- [2] Liang Jing(梁京), Gao Mingyuan(高明媛), Liu Changsheng

- (刘常升) *et al. Chinese Journal of Laser*(中国激光)[J], 2009, 36(12): 3272
- [3] Liu Da(刘丹), Chen Zhiyong(陈志勇), Chen Kepei(陈科培) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2015, 40(3): 58
- [4] Lin Y H, Yao J H, Lei Y P *et al. Optics and Laser in Engineering*[J], 2016, 86: 216
- [5] Zhang Xiyan(张喜燕), Zhao Yongqing(赵永庆), Bai Chenguang(白晨光). *Titanium Alloy and Its Application*(钛合金及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 218
- [6] Hagiwara M, Arimoto N, Emura S *et al. ISIJ Int*[J], 1992, 32(8): 909
- [7] Ni Dingrui(倪丁瑞), Geng Lin(耿林), Zheng Zhenzhu(郑镇洙). *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2007, 29(2): 107
- [8] Lv Weijie(吕维洁), Zhang Xiaonong(张小农), Zhang Di(张荻) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(1): 104
- [9] Yu Xiangtian(于翔天), Wang Huaming(王华明). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2008, 25(4): 113
- [10] Xiong Bowen(熊博文), Xu Zhifeng(徐志锋), Yan Qingfeng(严青松) *et al. Material & Heat Treatment*(材料热处理技术)[J], 2010, 39(8): 92
- [11] Li J, Yu Z S, Wang H P *et al. Journal of Wuhan University of Technology-Mater, Sci Ed*[J], 2012, 27(1): 1
- [12] Li Min(李敏), Huang Jian(黄坚), Zhu Yanyan(朱彦彦) *et al. Chinese Journal of Laser*(中国激光)[J], 2015, 42(9): 0 903 001
- [13] Tian Hao(田浩), Geng Lin(耿林), Ni Dingrui(倪丁瑞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(3): 420
- [14] Popoola A P I, Phume L, Pityana S *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 285: 161
- [15] Wang Huihua(王慧华), Sun Shuchen(孙树臣), Wang Deyong(王德永) *et al. Journal of Shenyang University of Chemical Technology*(沈阳化工大学学报)[J], 2012, 26(1): 53
- [16] Li J, Yu Z S, Wang H P *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2010, 17(4): 481
- [17] Zhang Yongzhong(张永忠), Jin Jutao(金具涛), Huang Can(黄灿) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1043
- [18] Duschanek H, Rogl P, Lukas H L. *Journal of Phase Equilibria*[J] 1995, 16(1): 46
- [19] Wen Shizhu(温诗铸), Huang Ping(黄平). *Principles of Tribology*(摩擦学原理)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012: 228
- [20] Li Jianing(李嘉宁), Geng Shuili(巩水利), Wang Juan(王娟) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(5): 547
- [21] Fu Hanguang(符寒光). *500 Questions of Wear Resistant Materials*(耐磨材料 500 问)[M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 8

Microstructure and Wear-resistant Properties of *in situ* TiB-TiC Reinforced Titanium Matrix Composites by Laser Deposition Manufacturing

He Bo¹, Lan Jiaojiao¹, Yang Guang², Wei Hua³

(1. School of Mechatronics Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(2. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defence of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(3. Nanjing Technique University, Nanjing 211800, China)

Abstract: The TiB-TiC reinforced titanium matrix composites (TMCs) were manufactured by Laser Deposition Manufacturing (LDM) technique with the ball milled TA15+B₄C powders with different contents of B and C elements. The microstructure and wear-resistant properties of the prepared TMCs were studied by XRD, SEM, EDS, hardness test and wear resistance test. The results reveal that in the prepared TMCs, there are two types of reinforcement, namely the TiC reinforcement with near-equiaxed shape and the TiB reinforcement with whisker or prismatic shape. With the increase in the reinforcement content, the hardness of TMCs improves, the friction coefficient might be unchangeable and the wear mass loss increases first and then decreases. Compared with the substrate, the TMC containing 1.2 wt% boron and 0.84 wt% carbon shows better wear-resistant properties. The wear mechanism of the prepared TMCs involves the abrasive wear and a small amount of oxidation wear.

Key words: titanium matrix composites; laser deposition manufacturing; wear-resistant properties

Corresponding author: Wei Hua, Ph. D., Professor, Institute for New Materials, Nanjing Technique University, Nanjing 211800, P. R. China, Tel: 0086-25-83587260, E-mail: hwei20160519@njtech.edu.cn