

选区激光熔化成形 TiC/TC4 复合材料的工艺参数与组织演变研究

黄宏康^{1,3}, 罗霞^{1*}, 戴玉宏^{2,3}, 何鑫¹, 刘允中^{2**}, 黄本生¹, 范舟¹¹西南石油大学新能源与材料学院, 四川 成都 610500;²华南理工大学国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广东 广州 510640;³成都新杉宇航科技有限公司, 四川 成都 610500

摘要 钛基复合材料具有高弹性模量、高比强度、高耐磨性和优异的高温持久性等特点,在航空航天领域有良好的应用前景。采用低能球磨制备了纳米 TiC 颗粒与 TC4 的复合粉体,然后使用选区激光熔化(SLM)制备了 TiC/TC4 钛基复合材料,分析了不同体能量密度(29~97 J/mm³)对复合材料成形质量、显微组织、显微硬度的影响,并总结了组织演变机理和 TiC 演变过程。结果表明,成形该复合材料的最佳体能量密度为 50~70 J/mm³,在该范围内试样的最高相对密度可达 99.7%,显微硬度为 385~392 HV。横截面上,显微组织的晶粒呈特殊的双尺寸分布,即由初生 β 等轴晶和沿其外围生长的不规则共晶区组成;纵截面上,显微组织呈鱼鳞状形貌分布且熔池内存在大量流纹状组织。复合材料中存在未溶 TiC(主要分布于初生 β 晶界附近)、共晶 TiC(主要呈链状网络分布于共晶 β 晶界)以及沉淀析出 TiC(主要呈颗粒状分布于晶粒内)。随着体能量密度的增加,链状共晶 TiC 向棒状转变,晶内 TiC 尺寸长大。共晶 TiC 与 β-Ti 没有取向关系,共晶 TiC、沉淀析出 TiC 与 α'-Ti 均存在明显取向关系,即 $\{11-20\}\alpha'-Ti // \{110\}TiC$ 。

关键词 激光技术; 钛基复合材料; 选区激光熔化; 显微组织演变; TiC 演变

中图分类号 TB331 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231156

1 引言

金属基复合材料是指在金属基体中加入一定量的陶瓷等增强相,利用某种合成工艺(如球磨)获得的一种复合材料,其保留了金属良好的塑性,同时增强了材料的耐磨、耐高温等特性。目前常见的金属基复合材料有铝基复合材料^[1]、高温合金基复合材料^[2]、颗粒增强钛基复合材料。其中,钛基复合材料因具有高弹性模量、高比强度、高耐磨性和优异的高温持久性等特点,得到了广泛关注^[3-7]。目前常用的增强相主要有 TiC、SiC、Al₂O₃、TiN、TiB 等^[8-10],但研究表明, SiC、Al₂O₃ 等增强相容易产生导致基体和增强相界面结合不良的夹杂物^[11]。TiC 陶瓷增强相具有较高的强度和弹性模量、优异的热稳定性和化学稳定性以及与钛合金基体相似的密度和热膨胀系数,是钛基复合材料增强相的最佳选择^[12-13]。

关于钛基复材的制造工艺,传统制造技术如粉末冶金、铸造等在制备时容易出现晶粒粗大、难以成形复杂结构、加工周期长等问题^[14]。黄陆军等^[15]采用低能球磨和粉末冶金技术制备了性能优异的钛基复材,提

出了增强相网状分布调控技术,使其强度和塑性大幅提高。选区激光熔化(SLM)能够成形具有复杂结构的零件^[16],其加工过程的快速熔化凝固优势可以有效细化显微组织^[17],且能产生极高的温度,为制备难熔陶瓷增强钛基复合材料提供了新思路。国内外关于 SLM 钛基复合材料的研究报道,主要集中于增强相类型、尺寸、含量对复合材料显微组织与力学性能的影响。Zhou 等^[18]通过 SLM 成形 TiB 增强钛基复合材料,发现 TiB 存在原位反应和直接析出两种形成机制,为研究增强相在复合材料中的形成机制提供了新思路。Zhao 等^[19]采用 SLM 技术,利用 TC4 合金粉末与石墨烯粉末混合制备了原位纳米 TiC 颗粒增强 Ti6Al4V 复合材料,并研究了复合材料的微观结构和界面结合性能。Han 等^[20]采用 SLM 原位制备了硼化钛(TiB)和碳化钛(TiC)增强钛基复合材料,研究了 B₄C 含量对 SLM 成形(TiB+TiC)/Ti 复合材料的可成形性、组织和力学性能的影响。Bai 等^[21]采用 SLM 技术,利用石墨烯与 TC4 粉末混合制备了纳米 TiC/TC4 复合材料,并研究了其腐蚀机理与显微组织演变。

收稿日期: 2023-08-30; 修回日期: 2023-09-27; 录用日期: 2023-10-11; 网络首发日期: 2023-10-18

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2019B090907001)、四川省重点研发计划项目(2020YFH0151)

通信作者: *winifreed@163.com; **yzhliu@scut.edu.cn

然而,在 SLM 成形 TiC 增强钛基复合材料的研究中,大部分通过选择添加石墨烯、碳纳米管等,原位合成 TiC 陶瓷增强相,鲜有将 TiC 直接添加到钛基体中作为增强相^[6-7,10,19-22]。将纳米级 TiC 陶瓷相直接添加到钛基体中作为增强相,TiC 的尺寸、形貌、分布等的演变规律及其对显微组织和力学性能的影响尚不明晰。本文以纳米级 TiC 颗粒和 TC4 粉末为原材料,通过直接添加 TiC(质量分数为 2%),采用低能球磨制备了 TiC/TC4 复合粉体。通过正交实验,首先确定了 SLM 成形 TiC/TC4 复合材料的最佳体能量密度,然后分析了体能量密度对钛基复合材料成形质量、显微组织和显微硬度的影响规律。最后,研究了不同体能量密度下 SLM 成形 TiC/TC4 复合材料横/纵截面的显微组织演变规律,探讨了纳米 TiC 的演变过程及其对显微组织的影响,为直接添加陶瓷增强相的钛基复合材料的 SLM 制备提供参考。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

本文所用增强相为形貌不规则的纳米级 TiC 粉末(粒径为 50~150 nm)以及球形 TC4 粉末(粒径为 10~53 μm)。两种粉未经低能球磨混合后成为复合粉末(TiC 的质量分数为 2%)。首先在手套箱内按质量分数比称取两种粉末,然后将不锈钢小球与复合粉末(质量比为 5:1)放入球磨罐中,并抽真空;在行星式球磨机中以转速 160 r/min 球磨 5 h,每隔 30 min 暂停 2 min 后调整球磨方向。最终球磨出的复合粉末形貌如图 1 所示,其中 SEM 为扫描电子显微镜,EDS 为能谱仪。白色的 TiC 颗粒均匀地镶嵌在 TC4 粉末表面,经激光粒度仪检测,得到复合粉末的粒径为 10~53 μm;经高频红外碳硫分析仪检测,得到球磨前后粉末中碳的质量分数分别为(0.348±0.009)%和 0.009%。

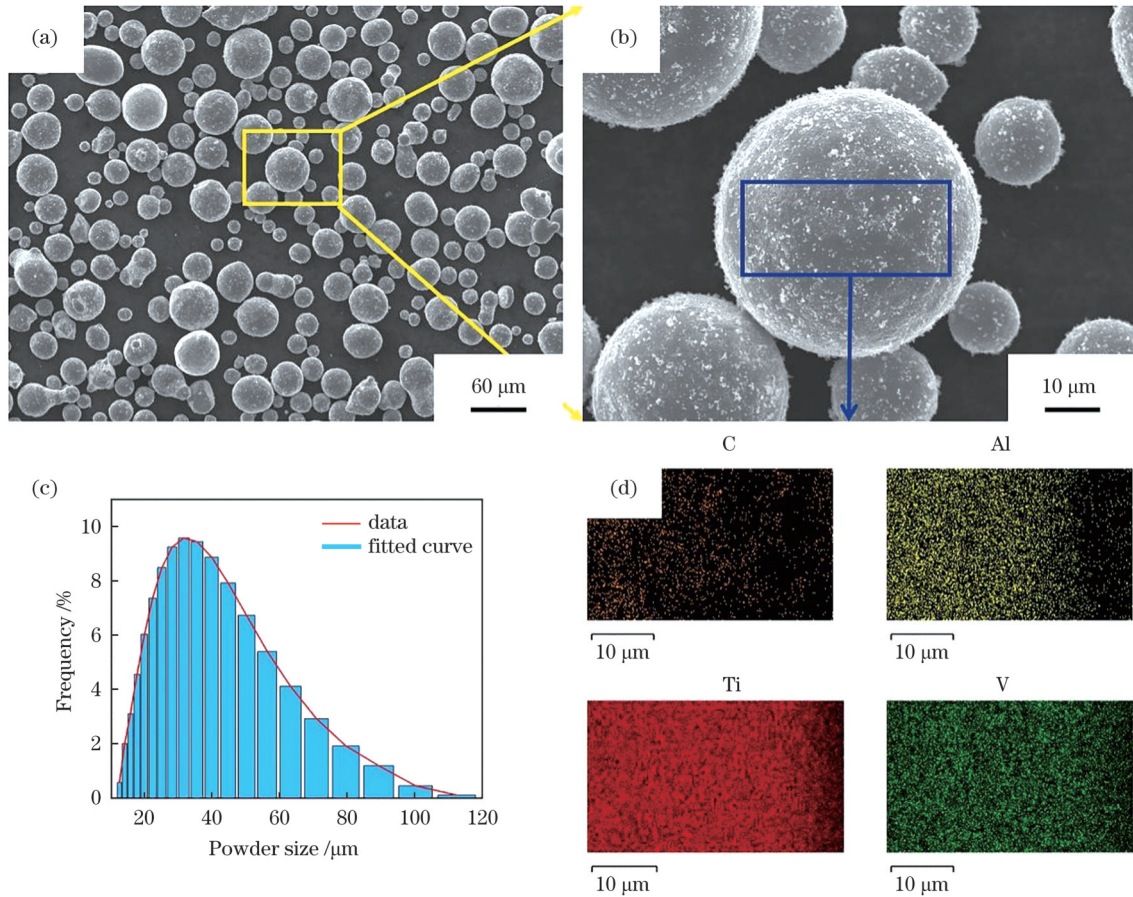


图 1 复合粉末的 SEM 与 EDS 图像。(a)(b)粉末 SEM 图像;(c)复合粉末颗粒的尺寸分布图;(d)粉末 EDS 图像
Fig. 1 SEM and EDS images of composite powder. (a)(b) SEM images of powder; (c) size distribution of composite powder particles; (d) EDS images of powder

2.2 选区激光熔化 SLM 实验

制备所需试样时,扫描策略为长直线扫描,前一层打印结束后,旋转 67° 打印下一层,打印过程如图 2 所示。通过正交实验选择 SLM 成形工艺参数,如表 1 所示,其中粉末层层厚为 50 μm,光斑直径为 85 μm。体

能量密度(ϵ)为

$$\epsilon = \frac{P}{v l h}, \quad (1)$$

式中: P 为激光功率; v 为扫描速度; l 为扫描间距; h 为打印层厚。

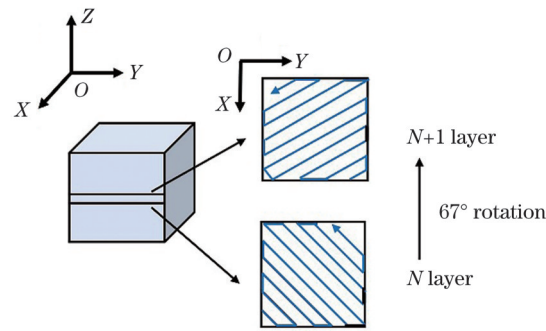


图 2 扫描策略

Fig. 2 Scanning strategy

表 1 TiC/TC4 复合材料正交实验参数

Table 1 Orthogonal experimental parameters of TiC/TC4 composites

| No. | Laser power /W | Scanning speed /(mm/s) | Hatch spacing /mm | Volume energy density /(J/mm ³) |
|-----|----------------|------------------------|-------------------|---|
| 1 | 290 | 850 | 0.08 | 85 |
| 2 | 290 | 950 | 0.10 | 61 |
| 3 | 290 | 1050 | 0.12 | 46 |
| 4 | 290 | 1150 | 0.14 | 36 |
| 5 | 290 | 1250 | 0.16 | 29 |
| 6 | 310 | 850 | 0.10 | 73 |
| 7 | 310 | 950 | 0.12 | 54 |
| 8 | 310 | 1050 | 0.14 | 42 |
| 9 | 310 | 1150 | 0.16 | 34 |
| 10 | 310 | 1250 | 0.08 | 62 |
| 11 | 330 | 850 | 0.12 | 65 |
| 12 | 330 | 950 | 0.14 | 50 |
| 13 | 330 | 1050 | 0.16 | 39 |
| 14 | 330 | 1150 | 0.08 | 72 |
| 15 | 330 | 1250 | 0.10 | 53 |
| 16 | 350 | 850 | 0.14 | 59 |
| 17 | 350 | 950 | 0.16 | 46 |
| 18 | 350 | 1050 | 0.08 | 83 |
| 19 | 350 | 1150 | 0.10 | 61 |
| 20 | 350 | 1250 | 0.12 | 47 |
| 21 | 370 | 850 | 0.16 | 54 |
| 22 | 370 | 950 | 0.08 | 97 |
| 23 | 370 | 1050 | 0.10 | 70 |
| 24 | 370 | 1150 | 0.12 | 54 |
| 25 | 370 | 1250 | 0.14 | 42 |

2.3 显微组织与力学性能表征

根据标准金相制作步骤,使用砂纸粗磨成形试样的横纵面后,使用金刚石抛光膏抛光并使用腐蚀液(HF、HNO₃、H₂O的体积比为1:5:10)腐蚀约20 s,最后使用无水乙醇清理试样表面。利用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜观察不同工艺参数下试样的显微组织,使用SEM匹配的能谱仪检测表面形貌和成分。样品经过振动抛光后,采用SEM采集电子背散射衍射(EBSD)图像,研究晶粒大小、取向和分

布。使用X射线衍射仪确定物相组成[靶材为Co靶,扫描速度为5(°)/min,工作电压为40 kV,工作电流为35 mA]。根据阿基米德原理,使用电子密度天平测量不同参数下试样的相对密度,TC4和TiC的理论密度分别取4.43 g/cm³和4.93 g/cm³,每个试样测量三次取平均值作为相对密度结果。使用数字显微硬度计测量试样的显微硬度(载荷为9.8 N,载荷时间为15 s),每个试样测量5个点,取平均值作为试样显微硬度。

3 结果与讨论

3.1 体能量密度对成形质量与致密度的影响

结合表 1 体能量密度结果, 本实验的体能量密度范围为 29~97 J/mm³, 成形质量如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 当体能量密度在 50~70 J/mm³ 范围内时, 复合材料成形质量最佳, 无裂纹和缺陷产生。当体能量密度低于 50 J/mm³ 时, 成形试样开裂严重。当体能量密度高于

70 J/mm³ 时, 成形试样表面翘边严重, 刮刀无法正常运行。如图 3(b) 所示, 随着体能量密度的增加, 试样的相对密度虽然具有一定波动, 但总体呈先增加后减小的变化趋势, 宏观裂纹和高孔隙率导致复合材料的相对密度值较低。当体能量密度为 61 J/mm³ 时, 相对密度达到最高值, 为 99.7%。为进一步分析体能量密度对复合材料的成形质量和相对密度的影响规律, 下文分别讨论了低、中、高三种体能量密度下材料的抛光态显微组织。

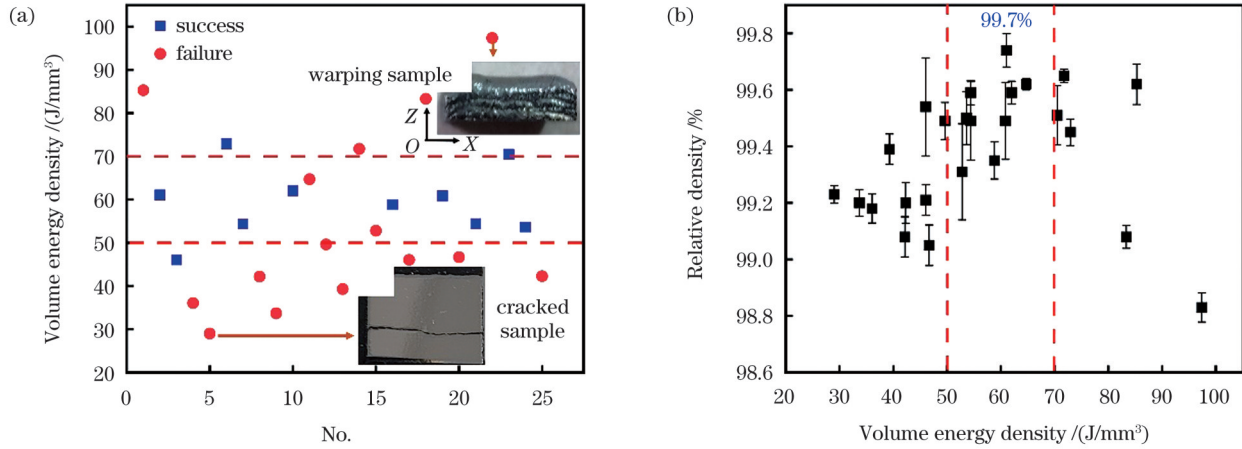


图 3 体能量密度对成形质量和相对密度的影响。(a) 成形质量与体能量密度的关系; (b) 相对密度与体能量密度的关系
Fig. 3 Influence of volume energy density on forming quality and relative density. (a) Relationship between forming quality and volume energy density; (b) relationship between relative density and volume energy density

图 4 为低、中、高三种不同体能量密度下成形试样的金相抛光图。当激光能量输入 (39 J/mm³) 较低时, 金相图中可见不规则孔、裂纹等缺陷, 如图 4(a)、(d) 所示。随着体能量密度的增加, 孔隙、裂纹等缺

陷逐步消失, 横纵截面上仅见极少数气体残留产生的孔隙, 如图 4(b)、(e) 所示。随着体能量密度的继续增加, 除不规则孔外, 试样表面还可见大量圆孔, 如图 4(c)、(f) 所示。低体能量密度下形成的裂纹主

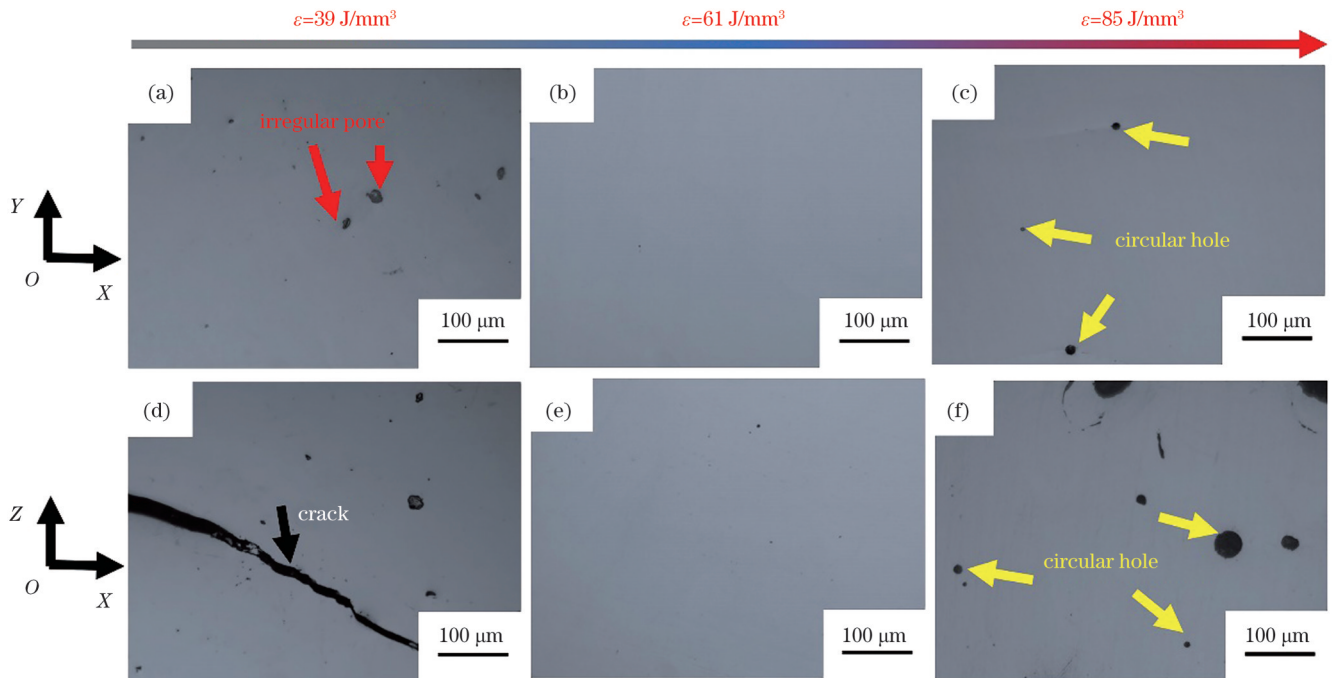


图 4 不同体能量密度下成形试样的金相图(腐蚀前)。(a)~(c)横截面; (d)~(f)纵截面
Fig. 4 Metallographic pictures of formed samples at different volume energy density values (before corrosion). (a)~(c) Cross section; (d)~(f) longitudinal section

要与残余应力和层间的冶金结合程度有关^[23]。TiC 具有较高的激光吸收率,低能量输入将导致未熔合和冷却速度过快,较大的温度梯度使得固液界面承受较大的拉应力,最终导致裂纹形成。此外,在孔隙和缺陷较多的状态下,当残余应力值大于试样屈服强度^[24]时,也会形成裂纹。不规则孔与圆孔的形成主要与打印过程中的球化效应^[18]和匙孔效应^[25-26]有关。

3.2 体能量密度对 TiC/TC4 复合材料显微组织的影响

图 5 为不同体能量密度下成形试样的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。复合材料主要由密排六方结构的 α 或

α' -Ti 基体组成,对于 TiC 增强相,在衍射角 (2θ) 为 42.5° 、 49.3° 处检测到其衍射峰。以 (100) 晶面为例,根据 α -Ti 标准 PDF 卡片可知,四组体能量密度下成形试样对应的衍射峰均往右偏移了约 0.5° ,如图 5(b) 所示,表明存在大量晶格畸变^[27],这说明 α' -Ti 是复合材料的主要物相构成。 α' -Ti 相的形成主要与成形过程的高冷却速率有关,当激光扫过某一位置后,该位置的冷却速率可达 $10^3 \sim 10^8$ K/s,极大地限制了原子在凝固过程中的扩散,导致 β -Ti 相无法向平衡态 α -Ti 相转变,只能发生无扩散相变生成亚稳态 α' -Ti 相,因此衍射峰相较于标准 PDF 卡片向右略微偏移。

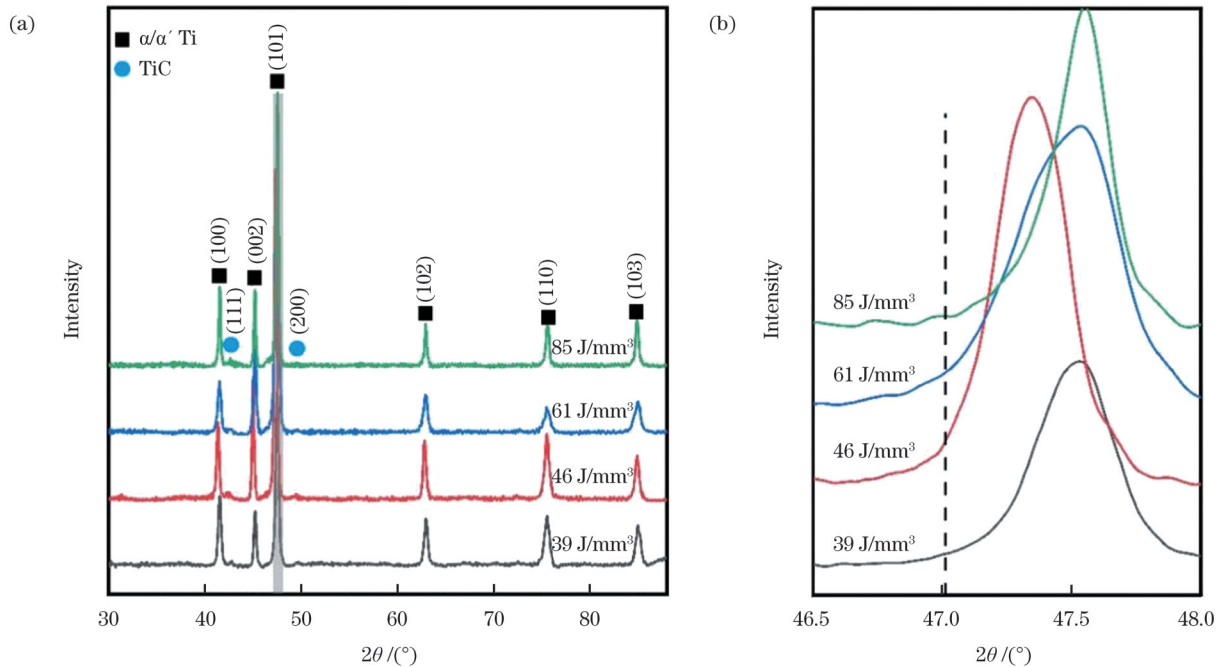


图 5 不同体能量密度下成形试样的 XRD 图谱。(a) XRD 图谱; (b) α -Ti 的标准 2θ 位置

Fig. 5 XRD pattern of formed samples at different volume energy density values. (a) XRD pattern; (b) standard 2θ location of α -Ti

图 6(a)~(d) 为不同体能量密度下成形试样横截面 (YOX) 的金相图,可见晶粒呈特殊的双尺寸分布,由等轴晶和沿其外围生长的不规则组织组成(图中双线段所示),这与 SLM 成形纯 TC4 合金横截面的金相组织明显不同^[23, 27],也与 SLM 原位生成的 TiC 增强 TC4 的横截面组织不同^[28]。SLM 成形纯 TC4 合金的横截面只呈现典型的粗大 β 等轴晶,而原位生成的 TiC 增强 TC4 的横截面呈层状且熔池清晰可见。随着体能量密度的增加,包裹在等轴晶粒外部的组织逐渐粗化,而等轴晶细化。当体能量密度为 39 J/mm^3 时,等轴晶粒尺寸为 $160 \mu\text{m}$,当体能量密度增加到 85 J/mm^3 时,其等轴晶尺寸逐渐减小至 $80 \mu\text{m}$ 左右。对比打印过程中设置的扫描间距参数发现,等轴晶粒尺寸的变化与扫描间距尺寸的变化几乎一致,这与文献^[28]的结果是一致的,表明熔池逐渐变窄。图 6(e)~(h) 为不同体能量密度下成形试样纵截面 (ZOX) 的金

相图,可以看出,晶粒呈鱼鳞状分布且熔池边界(虚线处)清晰可见,沿沉积方向外延生长的初生 β 晶随体能量密度的变化而呈现不同形态。当体能量密度过低时,鱼鳞状组织较浅,熔池较宽,熔池内部存在沿沉积方向生长的流纹状组织,如图 6(e) 中的箭头所示,熔池外无明显外延生长的 β 柱状晶。随着体能量密度的增加,熔池深度逐渐增加,熔池变窄,熔池内的流纹状组织逐渐向水平方向扩展,而熔池外开始出现外延生长的柱状 β 晶,如图 6(h) 所示。当体能量密度达到 85 J/mm^3 时,熔池形貌变得尖锐,熔池更窄,熔池内的流纹状组织趋向水平方向,熔池外有明显的沿沉积方向外延生长的柱状 β 晶粒,并且出现了较为明显的孔隙。由此可见:在纵截面上,在低体能量密度下 SLM 成形 TiC/TC4 合金的组织存在 SLM 成形原位生成的 TiC 增强 TC4 合金的鱼鳞状组织,在高体能量密度下出现了 SLM 成形纯 TC4 合金的沿外延生长的柱状晶

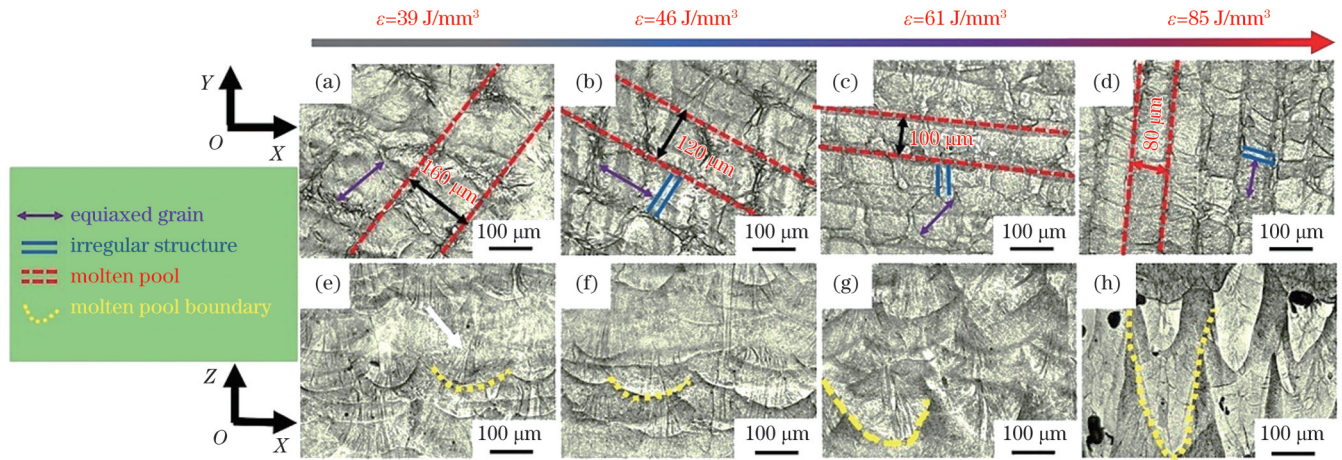


图6 不同体能量密度下成形试样的金相图(腐蚀后)。(a)~(d)横截面;(e)~(h)纵截面

Fig. 6 Metallographic pictures of formed samples at different volume energy density values (after corrosion). (a)–(d) Cross section; (e)–(h) longitudinal section

组织;在横截面上,显微组织呈现独具特色的双尺寸晶粒分布。

图7为成形试样横/纵截面的SEM图。可以看出,在横/纵截面上可见大量白色析出相分布在基体和晶界上,且低能量密度下试样中还存在亮白色大颗粒,如图7(e)、(i)所示。由图7(i)~(k)的EDS点扫描结果与XRD结果,可判断该颗粒为TiC。由图7(l)中亮白色颗粒(point 6)、TC4基体(point 7)的EDS点扫描结果与参考文献[23, 28]可确认,该细小亮白色颗粒也为TiC。但在TiC颗粒的点扫描结果中,Ti与C的原子分数比并非1:1,这应该是由于TiC颗粒的尺寸较小,EDS点扫描分析时会混合TC4基体成分,故Ti元素占比升高。也有文献^[29-30]指出,碳与钛基体在固溶析出时可能形成Ti₂C,但由于EDS在检测C含量时不精确,而Ti₂C通常表现出长程有序超晶格结构,TiC则表现出典型的面心立方(FCC)结构,故Ti₂C存在的可能性较小,要确认其存在还需进一步研究其晶体结构。亮白色大颗粒碳化物由于比表面积小,与基体的润湿性较差,故无法完全溶解仍为TiC,这与文献[31]中大颗粒TiC的研究是相符的。整体来说,显微组织主要由粗大初生β等轴晶、外围不规则共晶β组织、纵横交错的细小α'马氏体和TiC增强相组成,这与金相图的结果是一致的。如图7(a)所示,当体能量密度较低时,基体由粗大等轴晶和外围不规则共晶组织组成,基体上有颗粒碳化物析出。如图7(m)~(p)所示,纵截面上的熔池边界清晰可见,且熔池内外的碳化物颗粒尺寸和分布存在明显差异,即熔池内的碳化物颗粒少且细,熔池外的碳化物颗粒多且大。随着体能量密度的增加,如图7(b)~(d)所示,不规则共晶组织区域变宽,且边界处富集大量白色TiC颗粒,初生β等轴晶内的TiC数量更少,熔池内外TiC的分布和数量差异更大,在85 J/mm³体能量密度下差异最大[图7(p)]。总体而言,TiC的分布是不均匀的,在初生β等轴晶内和

熔池内数量少、尺寸小,在共晶区和熔池外数量多、尺寸大,而且这种差异会随体能量密度的增加而增大。

为了明晰出现这种差异的原因,分别在更高放大倍数下用SEM对不同体能量密度下的熔池边界区和不规则共晶区进行观察,如图8所示。不规则共晶区主要是细小的等轴β晶和α'马氏体以及在β晶界上呈网状分布的链状TiC,如图8(a)~(d)所示,晶内也有大量弥散分布的颗粒状TiC。如图8(e)、(f)所示,大量TiC弥散分布在基体上,而呈链状分布的TiC主要沿β晶界析出,在纵截面上表现为流纹状。如图8(g)、(h)所示,随着体能量密度的增加,不论是晶界上还是晶内的TiC均长大,伴随着β晶粒也长大,β晶界上的链状TiC向棒状转变。当体能量密度为46 J/mm³时,TiC尺寸(约65 nm)较小,横截面上出现尺寸小于10 μm的等轴晶粒,纵截面上基体内分布着纵横交错的针状α'马氏体;当体能量密度增加至85 J/mm³时,β晶界上的链状TiC转变为棒状,TiC尺寸长大至290 nm左右。文献[28]已经较为清楚地探讨了纳米级SiC晶须加入TC4后,在SLM成形过程中原位生成纳米级TiC的组织演变过程。文献[29]也分析了固相烧结过程中碳化物在钛基体中的析出演变规律。本文的组织演变过程与文献[28-29]有相似的地方,比如TiC呈网状分布于β晶界处,熔池边界区的TiC呈链状分布,TiC会优先在晶界处析出,并且晶内的TiC尺寸小于晶界处的TiC尺寸。而本文较为独特的双尺寸组织结构的形成机制仍不清楚,还需进一步分析。根据Ti-C相图^[32],Ti-C共晶点位于C质量分数约0.8%处。本文中的TiC的添加量(质量分数)为2%(对应碳的质量分数为0.4%),由于在实际的低能球磨过程中添加的纳米TiC会损失,测试发现球磨后实际的碳质量分数约为(0.348±0.009)%(球磨前钛粉碳质量分数为0.009%)。从相图看,该TiC/TC4复合材料的凝固过程刚好位于亚共晶区域,凝固机制^[33]为

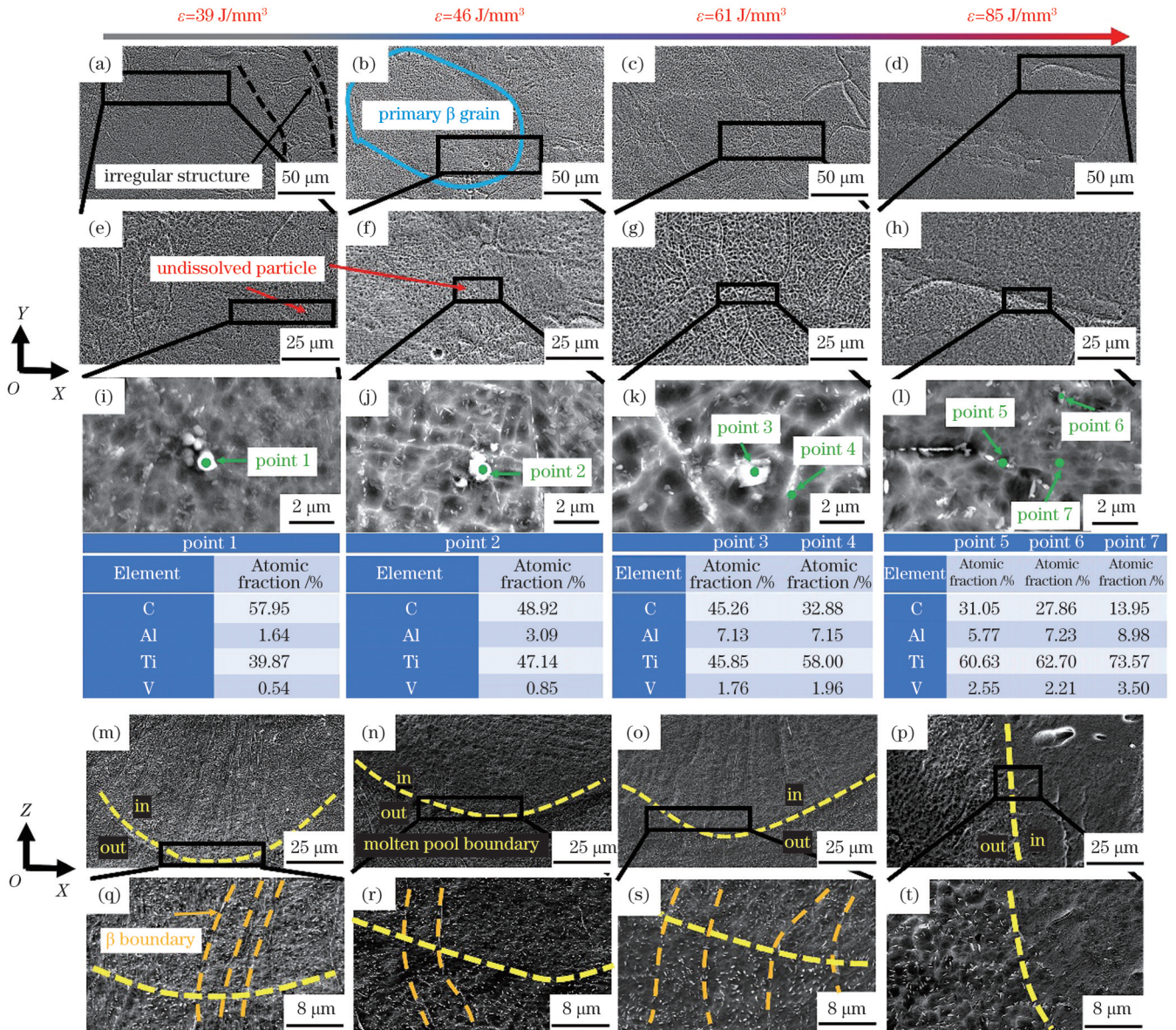


图 7 不同体能量密度下 SLM 成形试样的 SEM 图及其局部放大图。(a)~(l)横截面;(m)~(t)纵截面

Fig. 7 SEM images and local magnification images of SLM formed samples at different volume energy density values. (a)–(l) Cross section; (m)–(t) longitudinal section

$$L \rightarrow \beta_{\text{primary}} + L_1, \quad (2)$$

$$L_1 \rightarrow \beta_{\text{eutectic}} + \text{TiC}_{\text{eutectic}}, \quad (3)$$

$$\beta \rightarrow \alpha', \quad (4)$$

式中:L为液相; β_{primary} 为初生 β 相; L_1 为凝固后的剩余液相; β_{eutectic} 为共晶 β 相; $\text{TiC}_{\text{eutectic}}$ 为共晶TiC相; β 为初生与共晶 β 相; α' 为非平衡凝固后 β 相转变的 α' 马氏体。

当熔体从高温开始冷却时,熔体中率先形成初生 β -Ti相,如图7(b)中的粗大 β 晶粒所示。当温度降低至共晶温度时,TiC中溶解的C原子与Ti发生共晶反应,生成共晶 β -Ti和共晶TiC。此时形成的共晶TiC优先分布于 β 晶界,并且由于陶瓷相的移动速率低于凝固速率且扩散速度和扩散距离有限,故TiC呈链状分布在 β 晶界上^[25]。 β -Ti晶内的TiC主要呈颗粒状分

布,这是因为若TiC相完全被 β -Ti包围,TiC的各个生长方向将受到抑制^[34]。当温度降低至 β 相转变温度时, α -Ti相将从 β -Ti相中析出,由于SLM过程的高冷却速率,凝固过程中将发生非平衡马氏体相变,形成 α' 马氏体,而过饱和的C以碳化物形式沉淀析出。随着体能量密度的增加,熔体中降低的冷却速率给予了TiC相各向生长的有利条件,因此链状共晶TiC逐渐向棒状共晶TiC转变。此外,TiC的熔点(3067 $^{\circ}\text{C}$)较高,在低体能量密度下,小尺寸TiC会优先溶解,大尺寸TiC因较难溶解而容易成为形核核心[图7(e)、(f)、(i)、(j)]。随着体能量密度的增加,更多TiC溶解且凝固后其尺寸发生变化,这与SLM过程中的过冷度有关。当体能量密度较低时,较高的冷却速率使过冷度增大,TiC在熔体中的形核率增加,溶解后的TiC相大

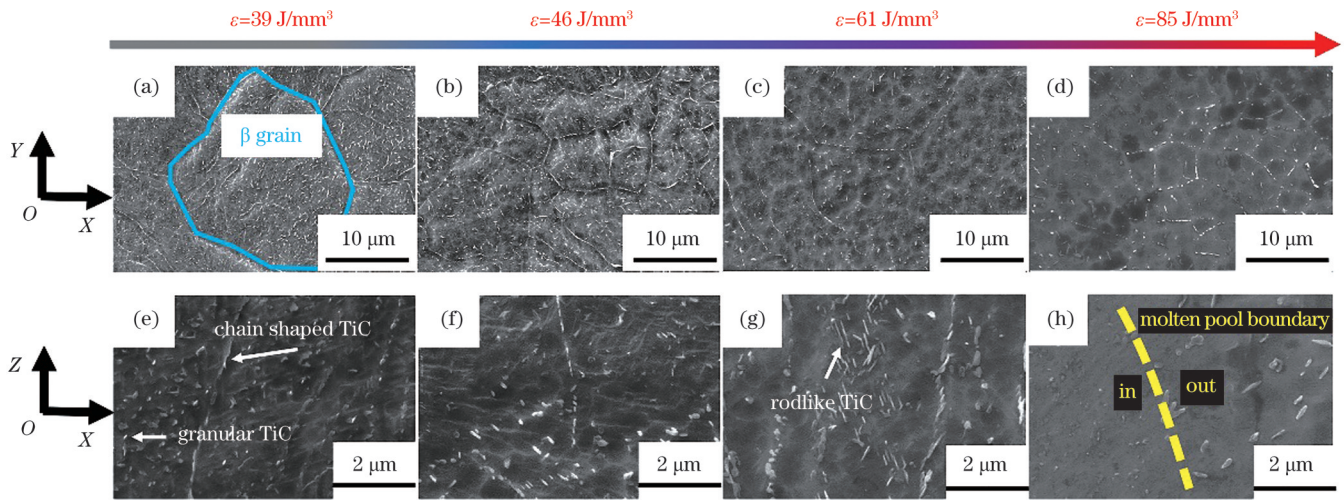


图 8 不同体能量密度下 SLM 成形试样的高放大倍数 SEM 图。(a)~(d)横截面;(e)~(h)纵截面

Fig. 8 High magnification SEM images of SLM formed samples at different volume energy density values. (a)~(d) Cross section; (e)~(h) longitudinal section

量析出,且由于来不及生长而尺寸较小。当体能量密度较大时,TiC的生长速率高于形核速率,TiC析出量减少,尺寸增大^[27,34]。熔池外部 TiC 的尺寸和数量大于熔池内部,其差异随着体能量密度的增加而增大,且 TiC 在共晶组织区富集,这些都是因为高体能量密度加大了沉积过程中的温度梯度(中心温度高于边界温度),Marangoni 对流增强,所以熔池内的熔体由表面张力低区域(熔池中心)流向表面张力高区域(熔池边界),而 TiC 会先于 β 相形成^[28],加上存在未溶解的 TiC,最终熔池四周边界区域富集了 TiC,在高体能量密度下就有更多时间长大,也造成流纹状组织由沿沉积方向逐渐向横截面方向扩展,即 TiC 的分布发生了变化。

3.3 体能量密度对复合材料显微硬度的影响

图 9 为复合材料的显微硬度随体能量密度的变化趋势。可以看出,复合材料的显微硬度随着体能量密度的增加先减小后增大,显微硬度值最大可达 (419 ± 5) HV,最低显微硬度值为 (385 ± 4) HV,总体来说均高于航空级锻件 TC4 合金的硬度标准(约 350 HV)^[35],在最佳成形参数(50~70 J/mm^3)内,显微硬度为 385~392 HV。当体能量密度较低时,复合材料的显微硬度值较高,结合 SEM 图可知,由于高的冷却速率,基体中存在大量细化的 TiC 颗粒,大量细化 TiC 颗粒促进了复合材料中细小针状 α' 马氏体的形成。因此,高硬度的 TiC 颗粒与细化的晶粒组织促进了复合材料显微硬度的提高。当体能量密度增加时,显微硬度逐渐下降。这是由于析出的 TiC 数量减少,尺寸逐渐增大, α' 马氏体也逐渐增大,故显微硬度值下降。当体能量密度进一步增加时,显微硬度值略微上升。这可能与复合材料中的残余应力有关,残余应力能够阻碍复合材料在受力时变形,因此,当体能量密度较高时,残余应力在一定程度上有利于提高复合材料

的显微硬度^[36]。

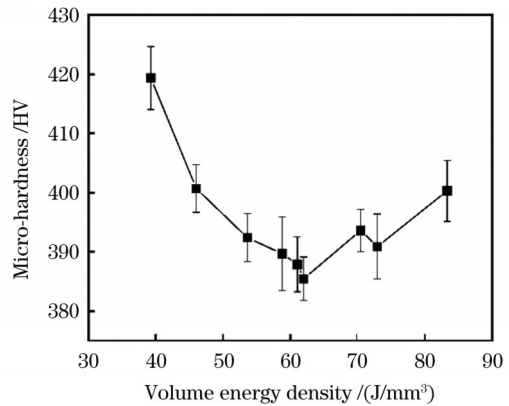


图 9 体能量密度对 TiC/TC4 复合材料显微硬度的影响

Fig. 9 Effect of volume energy density on micro-hardness of TiC/TC4 composites

3.4 显微组织的演变机制

3.4.1 EBSD 相结构分析

由于在 SEM 图中未见明显的 α' -Ti 晶粒尺寸变化,为进一步研究 TiC 对复合材料晶粒取向和晶粒尺寸的影响,对上述试样进行了 EBSD 分析。图 10 为低、中、高三种体能量密度下成形试样横/纵面的反极图(IPF),在横纵面可见大量针状 α' 马氏体,晶界内 α' 马氏体交错分布,沿初生 β 晶界呈不同的取向生长。随着体能量密度的增加,针状 α' 马氏体的尺寸逐渐增大,结合前面的 SEM 分析可知,不同体能量密度下 TiC 呈现不同的尺寸与分布,表明 TiC 尺寸与体能量密度对 α' 马氏体的演变起着共同作用。

图 11 为低、高体能量密度下成形试样的纵截面(ZOX 面)相图分析。可以看出,复合材料主要含有密排六方的 α' -Ti,同时还有少量 β -Ti 与 TiC 相。由于复合材料中的 α' -Ti 尺寸较小,无法准确测量其尺寸,实验仅测量其中部分较明显的 α' -Ti 马氏体厚度,

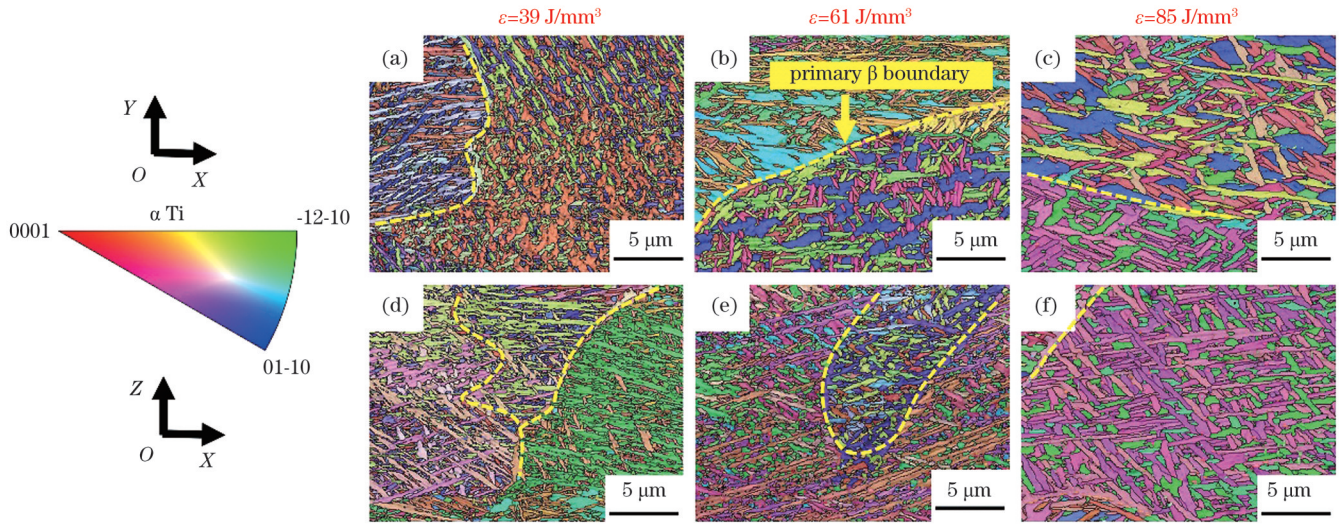


图 10 EBSD 分析结果。(a)~(c)横截面的 IPF; (d)~(f)纵截面的 IPF

Fig. 10 EBSD analysis results. (a)~(c) Cross-section IPF; (d)~(f) longitudinal section IPF

如图 11(a)、(b)所示,低体能量密度下 α' -Ti 厚度约为 300 nm,而高能量密度下 α' -Ti 尺寸约为 500 nm,进一步表明随着体能量密度的增加, α' -Ti 尺寸逐渐长大。由图 11(c)可知,当体能量密度较低时,熔池内初生 β 晶界上未见明显的 TiC 存在,这进一步证明了熔池边

界内外 TiC 数量和大小存在差异。随着体能量密度的增加,如图 11(b)、(d)中的箭头所示,在熔池外初生 β 晶界上检测到明显的 TiC 相,且 TiC 尺寸也明显大于低体能量密度下的 TiC 尺寸,这些均与前面的 SEM 结果是一致的。

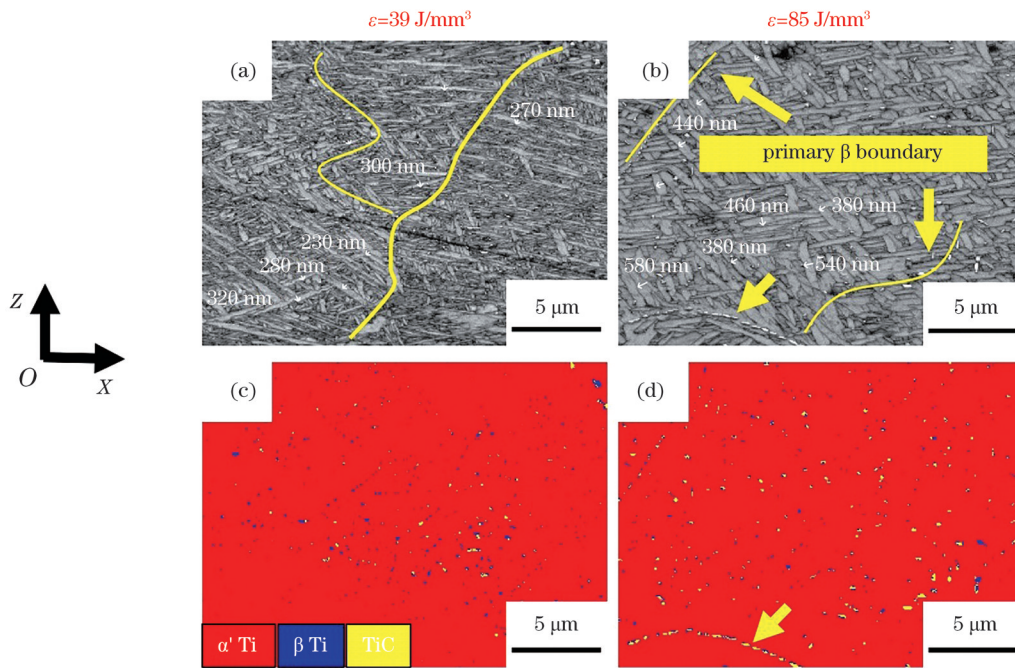


图 11 EBSD 分析结果。(a)(b)带对比度图; (c)(d)相图

Fig. 11 EBSD analysis results. (a)(b) Band contrast diagrams; (c)(d) phase diagrams

为确定复合材料中 β -Ti、 α' -Ti、TiC 的取向关系,图 12 给出了体能量密度为 85 J/mm^3 时的纵截面 IPF 以及 β -Ti、 α -Ti、TiC 的取向关系极图。根据之前的报道,SLM 钛合金组织中由 β 相发展而来的 α' 马氏体一般遵循 Burgers 取向关系^[28],即 $\{0001\} \alpha // \{110\} \beta$, $\langle 120 \rangle \alpha // \langle 111 \rangle \beta$ 。如图 12(b)所示,复合材料中未见明显的 Burgers 取向关系,这表明 TiC 的加入改变了

β -Ti 到 α' -Ti 的取向选择。如图 12(c)所示,初始 β -Ti 与共晶 TiC 无明显取向关系,表明冷却过程中 TiC 的析出受到 β -Ti 的阻碍,这或许是共晶 TiC 在高体能量密度下呈现为棒状的原因。如图 12(c)、(d)所示, β -Ti 晶界处的共晶 TiC、晶粒内的 TiC 与 α' -Ti 均存在明显的取向关系,即 $\{11-20\} \alpha' \text{-Ti} // \{110\} \text{TiC}$,表明复合材料中 α' -Ti 以 TiC 为成核位点生长。

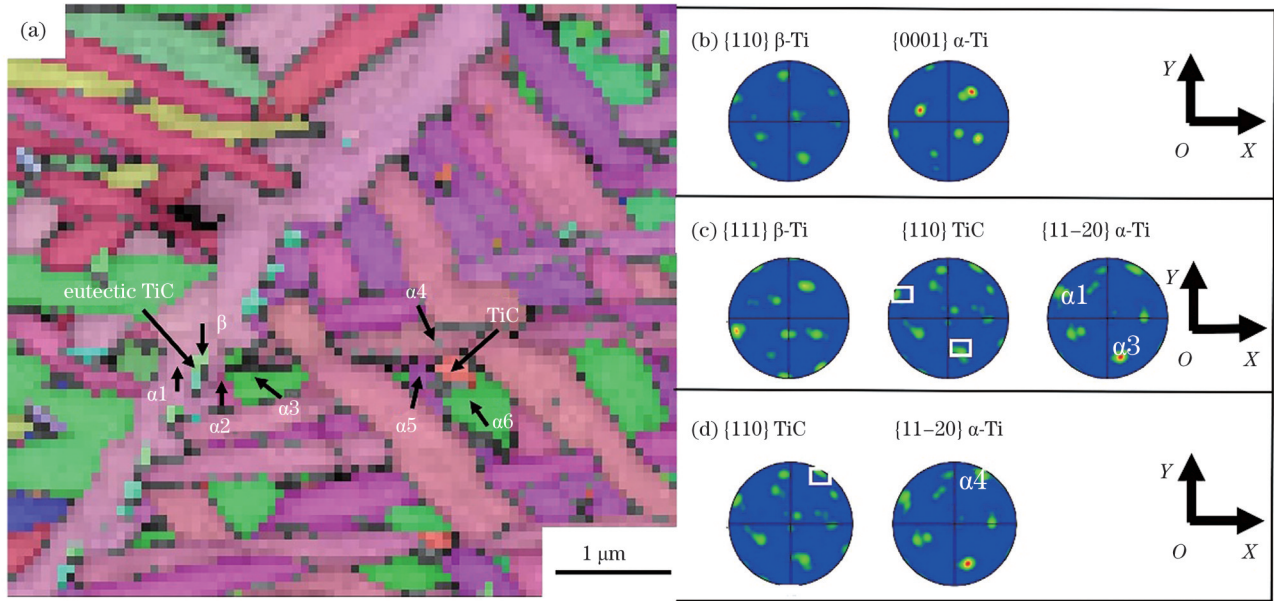


图 12 体能量密度为 85 J/mm³时试样的 EBSD 结果。(a)纵截面 IPF;(b)β-Ti 与 α-Ti 极图;(c)晶界处 β-Ti、α-Ti 与 TiC 极图;(d)晶粒内 TiC 与 α-Ti 极图

Fig. 12 EBSD results of sample when volume energy density of 85 J/mm³. (a) Longitudinal section IPF; (b) polar diagrams of β-Ti and α-Ti; (c) polar diagrams of β-Ti, α-Ti, and TiC at grain boundary; (d) polar diagrams of transgranular TiC and α-Ti

3.4.2 组织演变过程

根据以上分析可知, TiC 增强相的加入使得复合材料的显微组织与结构发生明显改变, 因此, 结合金相组织、SEM 组织与 EBSD 相结构分析, 从两个层面提

出了一种由体能量密度与 TiC 增强相共同作用的 SLM 钛基复合材料的显微组织演变示意图, 如图 13 所示。

首先, 当激光扫过复合粉体时, TC4 粉优先熔化,

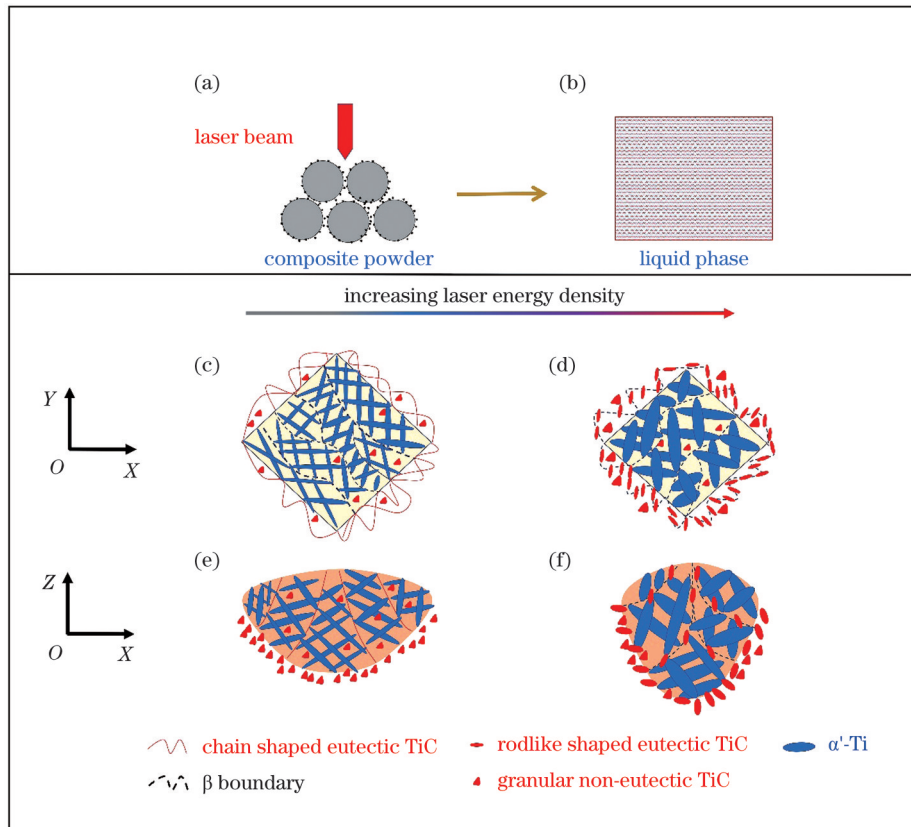


图 13 TiC/TC4 横/纵截面显微组织的演变示意图。(a)(b)粉末熔化示意图;(c)(d)横截面示意图;(e)(f)纵截面示意图

Fig. 13 Microstructure evolution diagrams of TiC/TC4 in cross-sectional and longitudinal sections. (a)(b) Diagrams of powder melting; (c)(d) schematics of cross section; (e)(f) schematics of longitudinal section

镶嵌在钛粉表面的具有高比面积的纳米级 TiC 颗粒更容易吸收激光能量发生溶解。然后,当熔池冷却凝固时,由于熔池中心温度高于熔池边界区域,熔池边界区域先凝固,初生 β 晶优先依附于未完全溶解的 TiC 形核。在强温度梯度和 Marangoni 对流作用下,未溶解的 TiC 以及溶解的 C 原子与 Ti 发生共晶反应优先于 β 相生成的共晶 TiC,随熔体向四周流动,在熔池边界区域富集,且先凝固的熔池边界区域将 TiC 富集区与熔池内隔开。低体能量密度下这种富集程度不高,随着体能量密度的增加,熔池边界区 TiC 的富集更明显且区域更宽,因此发生共晶反应时 β 相依附于共晶 TiC 形核,在 TiC 的阻碍作用下长成细小等轴晶,由于扩散速率和距离有限,TiC 沿 β 晶界析出,呈链状网络分布。因此,横截面(YOX)上出现了明显由内部等轴晶和外围不规则共晶组织组成的双尺寸晶粒分布形貌。在纵截面(ZOX)上,随着体能量密度的增加,熔池从宽且浅逐渐变得窄且深,熔池内的 TiC 呈链状流纹状分布在初生 β 晶界上,并从纵向逐渐转横向分布,熔池外从不存在明显外延生长的 β 柱状晶组织演变为存在外延生长的 β 柱状晶组织。最后,在快速凝固作用下 β 相转变为纵横交错的 α' 马氏体,其余的 C 则以碳化物形式沉淀析出分布于基体上。

4 结 论

SLM 成形 TiC/TC4 复合材料的最佳工艺窗口为 50~70 J/mm³,相对密度可达 99.7%。低体能量密度下层间冶金结合差,高体能量密度下热应力大造成表面翘曲难成形。

在强温度梯度和 Marangoni 对流作用下 TiC 在熔池边界区域富集,复合材料的显微组织在横截面上呈特殊的双尺寸晶粒分布,由初生 β 等轴晶和外围生长的不规则共晶区组成;在纵截面上,熔池呈鱼鳞状且熔池内有流纹状组织,其从沿热流方向生长向水平方向扩展。随着体能量密度的增加,初生 β 等轴晶尺寸减小,外围不规则共晶区域增大,鱼鳞状变得尖锐;显微硬度先减小后增大,在最佳成形工艺窗口内显微硬度为 385~392 HV。

复合材料中的 TiC 主要有未溶 TiC(主要分布于初生 β 晶界附近)、共晶 TiC(主要呈链状或棒状网络分布于共晶 β 晶界)以及沉淀析出 TiC(主要呈颗粒状分布于晶粒内)。随着体能量密度的增加,熔池内外 TiC 尺寸和数量的差异拉大, β 晶界上链状分布的共晶 TiC 向棒状转变,晶内 TiC 尺寸增大。共晶 TiC 与 β -Ti 未发现明显取向关系,共晶 TiC、晶粒内 TiC 与 α' -Ti 均存在明显的取向关系,即 $\{11-20\}_{\alpha'}\text{-Ti} // \{110\}_{\text{TiC}}$ 。

参 考 文 献

- [1] 吴利芸, 赵占勇, 白培康. GNPs 含量对激光选区熔化成形 GNPs/AlSi10Mg 复合材料组织及强化机理的影响[J]. 中国激光, 2023, 50(16): 1602307.
- [2] Wu L Y, Zhao Z Y, Bai P K. Effect of GNPs content on microstructure and strengthening mechanism of GNPs/AlSi10Mg composite fabricated by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(16): 1602307.
- [3] 李惠, 张建勋, 卢秉恒. 激光粉末床熔融 TiC 颗粒增强 Inconel 718 复合材料的成形质量及力学性能研究[J]. 中国激光, 2023, 50(8): 0802307.
- [4] Li H, Zhang J X, Lu B H. Forming quality and mechanical properties of TiC-particle-reinforced Inconel 718 composites produced by laser powder bed fusion[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(8): 0802307.
- [5] Zhao Z Y, Zhang L Z, Bai P K, et al. Tribological behavior of *in situ* TiC/Graphene/Graphite/Ti6Al4V matrix composite through laser cladding[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34(10): 1317-1330.
- [6] Liu Y, Xu H Z, Zhu L, et al. Investigation into the microstructure and dynamic compressive properties of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy with different heating treatments[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 805: 140561.
- [7] Liu D, Zhang S Q, Li A, et al. High temperature mechanical properties of a laser melting deposited TiC/TA15 titanium matrix composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496(1/2): 189-195.
- [8] Liu S Y, Shin Y C. The influences of melting degree of TiC reinforcements on microstructure and mechanical properties of laser direct deposited Ti6Al4V-TiC composites[J]. Materials & Design, 2017, 136: 185-195.
- [9] Huo P C, Zhao Z Y, Du W B, et al. Deformation and fracture mechanisms of *in situ* synthesized TiC reinforced TC4 matrix composites produced by selective laser melting[J]. Ceramics International, 2021, 47(14): 19546-19555.
- [10] Hu Z Y, Cheng X W, Li S L, et al. Investigation on the microstructure, room and high temperature mechanical behaviors and strengthening mechanisms of the (TiB+TiC)/TC4 composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 240-253.
- [11] Tan C L, Zou J, Wang D, et al. Duplex strengthening via SiC addition and *in situ* precipitation in additively manufactured composite materials[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 236: 109820.
- [12] Xi L X, Ding K, Gu D D, et al. Interfacial structure and wear properties of selective laser melted Ti/(TiC+TiN) composites with high content of reinforcements[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870: 159436.
- [13] 霍鹏丞. 选区激光熔化原位制备 TiC/TC4 钛基纳米复合材料组织性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
- [14] Huo P C. Study on microstructure and properties of TiC/TC4 titanium matrix nanocomposites prepared by selective laser melting *in situ*[D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [15] 冯养巨. TiBw 柱状网络增强钛基复合材料制备及强化机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [16] Feng Y J. Study on preparation and strengthening mechanism of TiBw columnar network reinforced titanium matrix composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [17] Saito T. The automotive application of discontinuously reinforced TiB-Ti composites[J]. JOM, 2004, 56(5): 33-36.
- [18] Attar H, Ehtemam-Haghighi S, Kent D, et al. Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-based matrix composites: a review[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2018, 133: 85-102.
- [19] 黄陆军, 耿林. 网状结构钛基复合材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(9): 674-685, 701.
- [20] Huang L J, Geng L. Progress on titanium matrix composites with network microstructure[J]. Materials China, 2016, 35(9): 674-685, 701.
- [21] Huo P C, Zhao Z Y, Du W B, et al. Deformation strengthening mechanism of *in situ* TiC/TC4 alloy nanocomposites produced by

- selective laser melting[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 225: 109305.
- [17] Li S F, Kondoh K, Imai H, et al. Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by *in situ* synthesized TiC-TiB[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 628: 75-83.
- [18] Zhou Z G, Liu Y Z, Liu X H, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of *in situ* Ti6Al4V-TiB composites manufactured by selective laser melting[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 207: 108567.
- [19] Zhao Z Y, Wang S W, Du W B, et al. Interfacial structures and strengthening mechanisms of *in situ* synthesized TiC reinforced Ti6Al4V composites by selective laser melting[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(24): 34127-34136.
- [20] Han C J, Babicheva R, Chua J D Q, et al. Microstructure and mechanical properties of (TiB+TiC)/Ti composites fabricated *in situ* via selective laser melting of Ti and B₄C powders[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101466.
- [21] Bai P K, Huo P C, Zhao Z Y, et al. Microstructure evolution and corrosion mechanism of *in situ* synthesized TiC/TC4 alloy nanocomposites fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(2): 2752-2764.
- [22] Dadbakhsh S, Mertens R, Vanmeensel K, et al. *In situ* transformations during SLM of an ultra-strong TiC reinforced Ti composite[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 10523.
- [23] Liu Y J, Li S J, Wang H L, et al. Microstructure, defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting [J]. *Acta Materialia*, 2016, 113: 56-67.
- [24] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S, et al. Additive manufacturing of metallic components-process, structure and properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 92: 112-224.
- [25] Simson T, Emmel A, Dwars A, et al. Residual stress measurements on AISI 316L samples manufactured by selective laser melting[J]. *Additive Manufacturing*, 2017, 17: 183-189.
- [26] 齐士杰, 熊林, 陈明远, 等. 激光粉末床熔融 TC4 钛合金熔道形貌及气孔形成机理研究[J]. *中国激光*, 2023, 50(12): 1202304.
- Qi S J, Xiong L, Chen M Y, et al. TC4 titanium alloy track morphology and pore formation mechanism in laser powder bed fusion process[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(12): 1202304.
- [27] Zhang D Y, Qiu D, Gibson M A, et al. Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys[J]. *Nature*, 2019, 576(7785): 91-95.
- [28] Yang C, Zhao Z Y, Bai P K, et al. Nano-SiC whisker-reinforced Ti6Al4V matrix composites manufactured by selective laser melting: fine equiaxed grain formation mechanism and mechanical properties[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2023, 317: 117981.
- [29] Luo X, Ebel T, Pyczak F, et al. Carbide evolution and its potential reduction methods in Ti-22Nb based alloys prepared by metal injection moulding[J]. *Materials Letters*, 2017, 193: 295-298.
- [30] Zhao D P, Chang K K, Ebel T, et al. Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti-Nb binary alloys as biomedical material[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013, 28: 171-182.
- [31] Yu C, Liu X, Li Y, et al. Investigations of the microstructure and performance of TiC_p/Ti6Al4V composites prepared by directed laser deposition[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, 205: 106595.
- [32] Jiang Q H, Li S, Guo S, et al. Comparative study on process-structure-property relationships of TiC/Ti6Al4V and Ti6Al4V by selective laser melting[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 241: 107963.
- [33] Wang J D, Li L Q, Lin P P, et al. Effect of TiC particle size on the microstructure and tensile properties of TiC_p/Ti6Al4V composites fabricated by laser melting deposition[J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 105: 195-206.
- [34] Ma G Y, Liu X, Song C C, et al. TiC_p reinforced Ti6Al4V of follow-up synchronous electromagnetic induction-laser hybrid directed energy deposition: Microstructure evolution and mechanical properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 59: 103087.
- [35] 张伟祥. TC4 合金激光选区熔化成形工艺及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
- Zhang W X. Study on laser selective melting forming process and properties of TC4 alloy[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019.
- [36] Vrancken B, Cain V, Knutsen R, et al. Residual stress via the contour method in compact tension specimens produced via selective laser melting[J]. *Scripta Materialia*, 2014, 87: 29-32.

Parameters and Microstructure Evolution of TiC/TC4 Composites Formed by Selective Laser Melting

Huang Hongkang^{1,3}, Luo Xia^{1*}, Dai Yuhong^{2,3}, He Xin¹, Liu Yunzhong^{2**},
Huang Bensheng¹, Fan Zhou¹

¹*School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China;*

²*National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China;*

³*Chengdu Xinshan Aerospace Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, Sichuan, China*

Abstract

Objective Titanium matrix composites have attracted considerable attention because of their high modulus of elasticity, high specific strength, high wear resistance, and excellent high-temperature durability. Most studies on titanium matrix composites (TMCs) focus primarily on the *in-situ* formed TiC reinforced composites. However, few studies have focused on the direct addition of TiC-reinforced titanium matrices. The manners in which the size, morphology, and distribution of TiC evolve during the SLM

process and how they affect the microstructure and mechanical properties remain unclear. In this study, TiC/TC4 composites with directly added nanoscale TiC particles are successfully prepared by selective laser melting (SLM), and the microstructure evolution under different volume energy densities is investigated. Further, the TiC evolution during SLM and its influence on the microstructure and microhardness are analyzed. Thus, the findings of this study can provide the support for SLM preparation of titanium composites.

Methods Herein, nanoscale TiC (diameter of 50–150 nm) and TC4 are selected as the reinforced phase and matrix, respectively. The composite powder with TiC uniformly embedded on the surface of the TC4 powder is obtained by low-energy ball milling. Subsequently, the TiC/TC4 composites are prepared via SLM with different volume energy densities (29–97 J/mm³). The forming quality and microstructures at different volume energy densities are observed using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) equipped energy disperse spectroscope (EDS). The grain size and crystal orientation are investigated using electron backscattering diffractometer (EBSD), and the phase compositions are measured using X-ray diffraction (XRD). Finally, the microhardness is measured using a digital microhardness tester.

Results and Discussions The optimized volume energy densities for the SLM formed TiC/TC4 composites are in the range of 50–70 J/mm³, with a relative density of 99.7% (Fig. 3). Owing to the enrichment of TiC in the melt pool boundary zone, the microstructure of the composites exhibits a special double-sized grain distribution in the cross section (Fig. 6). Owing to the rapid cooling characteristics of the SLM process, TiC cannot be sufficiently dissolved. Therefore, the SEM and EBSD results reveal three types of reinforcement: undissolved TiC, eutectic TiC, and precipitated TiC. Undissolved TiC is distributed primarily at the boundaries of coarse β equiaxed grains, eutectic TiC is distributed primarily in the boundaries of irregular eutectic β grains, and precipitated TiC is distributed primarily in the grains. With an increase in volume energy density, the chain-like eutectic TiC gradually transforms to rod-like eutectic TiC (Figs. 7 and 8), the size of precipitated TiC inside the grain gradually increases, and the sizes of longitudinal and transverse α' -Ti gradually increase.

Conclusions The optimal volume energy density for the formation of TiC/TC4 composites by SLM is 50–70 J/mm³, and the relative density is 99.7% within this parameter range. TiC is enriched in the melt-pool boundary region under a strong temperature gradient and Marangoni convection. The microstructure of the composite has a special double-size grain distribution in the cross section, consisting of primary β equiaxed grains and irregular eutectic regions growing on the periphery. In the longitudinal section, the molten pool is a fish scale, and some chain structures exist in the molten pool that grow from the direction of heat flow to the horizontal direction. With an increase in volume energy density, the size of primary β equiaxed grains decreases, outer-ring irregular eutectic region expands, and morphology of fish scales becomes sharp. The microhardness initially decreases and then increases, essentially reaching 385–392 HV in the optimal molding process window. TiC in the composites is composed primarily of undissolved TiC (distributed near the primary β grain boundaries), eutectic TiC (distributed in the eutectic β grain boundaries in a chain or rod-like network), and precipitated TiC (distributed in the grain in a granular manner). With an increase in volume energy density, the difference in TiC size and quantity inside and outside the molten pool increases, chain distribution of eutectic TiC changes to rod, and the size of TiC in the grains increases. Further, no obvious orientation relationship between eutectic TiC and β -Ti is observed; however, a distinct orientation relationship between eutectic and in-grain TiC and α' -Ti exists: $\{11\text{--}20\} \alpha'\text{-Ti} // \{110\} \text{TiC}$.

Key words laser technique; titanium matrix composites; selective laser melting; microstructure evolution; TiC evolution