

TiB₂ 含量对选区激光熔化 TiB/Ti-6Al-4V 复合材料组织及力学性能的影响

钦兰云¹, 门继华¹, 赵朔¹, 杨光^{1*}, 王伟¹, 王向明²

¹ 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;

² 中国航空工业集团公司沈阳飞机设计研究所, 辽宁 沈阳 110035

摘要 以球磨 TiB₂ 和 Ti-6Al-4V 混合粉末为原料, 采用选区激光熔化(SLM)技术制备了增强相为 TiB 的钛基复合材料, 分析了 B 元素含量对 SLM 成形钛基复合材料显微组织和力学性能的影响。研究结果表明: 在 SLM 过程中, TiB₂ 与 Ti 元素发生反应生成针状 TiB 增强相, B 元素含量较高的试样中出现了针状增强相聚集的现象; 由于 B 元素的存在, 钛基复合材料中的 α 相明显细化; 相比于传统的 Ti-6Al-4V 合金, TiB/Ti-6Al-4V 复合材料的显微硬度、抗拉强度以及屈服强度均有明显改善。钛基复合材料优异的力学性能归因于 TiB 增强相的硬化、强化效应以及基体的晶粒细化。当 B 元素的质量分数为 0.5% 时, α 片层的平均尺寸为 0.49 μm , 钛基复合材料的抗拉强度和屈服强度相比于 Ti-6Al-4V 分别提高了 25.7% 和 30.8%, 抗拉强度为 1396.4 MPa, 屈服强度为 1322.2 MPa。

关键词 激光技术; 选区激光熔化技术; TiB/Ti-6Al-4V 复合材料; 显微组织; 力学性能

中图分类号 TG146.2+3 文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0602102

1 引言

钛合金具有较高的比强度、优异的耐蚀性、较好的耐热性以及高的生物相容性, 已被广泛应用于航空航天、生物医疗及化工等领域^[1-4]。然而, 钛合金的摩擦性能差、硬度较低, 从而限制了其在某些领域的应用^[5]。加入颗粒增强相的钛基复合材料将钛合金的延展性、韧性与陶瓷的高强度、高模量结合起来, 获得了更高的比强度、耐磨性以及更好的力学性能^[6]。颗粒增强钛基复合材料按增强相的生成方式可分为外加法和原位合成法。原位合成法形成的增强相颗粒尺寸小, 在基体中分布均匀, 能与基体形成良好的结合界面^[7]。

目前, 国内外学者对不同增强相的钛基复合材料的组织及性能进行了大量研究, 如: 王方秋等^[8]采用真空自耗熔炼技术原位合成了含有 TiB 和 TiC 增强相的钛基复合材料, 对其进行测试后发现, 其抗

拉强度随着增强相含量的增加而有所提高, 但延伸率却出现了一定程度的下降; 何波等^[9]以 TA15 和 B₄C 为原材料, 通过激光增材技术原位合成了含有 TiB 和 TiC 增强相的钛基复合材料, 其显微硬度及耐磨性较不含增强相的钛基复合材料明显改善; Attar 等^[10-11]采用选择性激光熔化(SLM)技术原位合成了增强相为 TiB 的钛基复合材料, 对其进行测试后发现, 其晶粒明显细化, 显微硬度、抗压强度及耐磨性明显改善; 朱立洋^[12]以球磨后的 TiB₂(体积分数为 3.5%) 和 Ti-6Al-4V 混合粉末为原料, 采用热压烧结和多向锻造工艺制备了增强相为 TiB 的钛基复合材料, 该复合材料的室温抗拉强度最高可达 1300 MPa; Cai 等^[13]采用热等静压(HIP)成形了 TiB₂/Ti-6Al-4V 复合材料, 当 TiB₂ 的质量分数为 5% 时, 复合材料的室温抗拉强度可达 1284 MPa。综上可见, 增强相的添加对钛基复合材料各项性能有明显改善, 但复合材料中都存在增强相含量、分布

收稿日期: 2020-07-14; 修回日期: 2020-08-03; 录用日期: 2020-08-13

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB1100504)、总装重点基金(61409230311)、国家自然科学基金(51975387)、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开放基金(SHSYS2017003)

* E-mail: yangguang@sau.edu.cn

以及对性能影响的问题,综合考虑以上问题才能更好地改善复合材料的综合力学性能。

与其他增强相相比,TiB是一种硬度很高的陶瓷增强相,其熔点高达2000℃,且TiB与钛之间的密度差很小。TiB颗粒可通过钛与TiB₂的原位反应生成,从而可使TiB增强相与基体实现良好结合^[14]。SLM技术是近几年新发展起来的一种增材制造技术,它可直接将粉末加工成形状复杂、精度较高的零部件,受到了人们的广泛关注^[15]。与其他加工技术相比,SLM加工钛合金具有明显优势。有研究表明^[16],SLM技术与钛材料的加工具有高度兼容性。目前,针对SLM技术成形的增强相为TiB的钛基复合材料,人们重点研究的是其微观组织、增强相分布以及显微硬度等,而对其抗拉强度及塑性等力学性能的研究较少。所以,对于SLM成形的

表1 试样名称及各试样中TiB₂和B元素的含量

Table 1 Sample name and contents of TiB₂ and B elements in each sample

Sample name	Mass fraction of TiB ₂ /%	Mass fraction of B /%	Powder name
Ti-6Al-4V	0	0	Ti-6Al-4V
TMC1	0.16	0.05	0.05% B/Ti-6Al-4V
TMC2	1.61	0.50	0.5% B/Ti-6Al-4V
TMC3	3.22	1.00	1.0% B/Ti-6Al-4V

试样TMC1和TMC2的制备工艺参数是激光功率400W,铺粉层厚50μm,扫描间距90μm,扫描速度1200mm/s;试样TMC3的扫描速度为900mm/s,其他参数同上。与Ti-6Al-4V相比,TiB₂的熔点更高,成形TiB₂含量较高的试样需要更高的激光能量密度,因此本文通过降低扫描速度来提升激光能量密度,以保证试样TMC3的成形。上一层打印结束后,将激光扫描方向旋转90°,进行下一层的打印。

试样经预磨和抛光处理后用Kroll腐蚀液(5%HF+10%HNO₃+85%H₂O,体积分数)进行腐蚀。采用GX51OLYMPUS光学显微镜(OM)和ZEISS SIGMA扫描电子显微镜(SEM)对金相试样的组织进行观察。采用电子背散射衍射(EBSD)技术分析试样的晶粒尺寸,EBSD试样在测试前需经预磨、抛光和离子刻蚀处理,以去除样品表面的应力层。采用X射线衍射仪(XRD)分析试样的物相组成,在40V电压以及40mA电流下,采用铜靶K_a辐射,在2θ(20°~80°)扫描范围内进行4(°)/min的快速扫描。

采用HVS-1000A硬度测试计测试试样的显微

增强相为TiB的钛基复合材料,研究TiB对其塑性、抗拉强度等的影响十分有必要。

本文以TiB₂和Ti-6Al-4V混合粉末为原料,采用SLM技术原位合成了增强相为TiB的钛基复合材料,对比研究了其与Ti-6Al-4V合金在显微组织、相组成、显微硬度及抗拉强度方面的差别,探究了TiB增强相对钛基复合材料力学性能的影响机制。

2 试验过程

试验所用粉末为Ti-6Al-4V粉和TiB₂粉,其粒径分别为20~53μm和300~700nm。球磨过程在氩气保护气氛下进行,球磨磨料是直径为3mm的氧化锆球,球粉质量比为1:1,球磨转速为230r/min,球磨时间为6h。混合粉末中TiB₂粉末的质量分数分别为0.16%、1.61%和3.22%,如表1所示。

表1 试样名称及各试样中TiB₂和B元素的含量

Table 1 Sample name and contents of TiB₂ and B elements in each sample

硬度,每个试样测试5个点,取5个点的平均硬度作为最终的硬度,加载载荷为1.96N。对SLM成形样品进行600℃/4h的真空热处理,然后将其加工成总长为47mm、标距段直径为3mm的拉伸试样,利用INSTRON 5982型电子万能试验机进行室温拉伸速率为2mm/min的拉伸试验。

3 结果与讨论

3.1 混合粉末的形貌

图1(a)、(b)为Ti-6Al-4V和TiB₂原始粉末的形貌,Ti-6Al-4V粉末呈球形,TiB₂粉末则呈细小的絮状。

图2(a)为含有0.5% B(B的质量分数为0.5%)的混合粉末球磨后的宏观形貌,可以发现:球磨后,Ti-6Al-4V粉末颗粒依旧表现为球形形貌,其表面吸附了一些小颗粒。球形粉末在激光扫描过程中有助于材料实现良好的结合,从而降低试样的气孔率,提高试样的成形质量^[17]。观察图2(b)~(d)可以发现,混合粉末中的TiB₂粉末颗粒在Ti-6Al-4V颗粒表面均匀分布,球形Ti-6Al-4V粉末表面钉扎的TiB₂颗粒随着B元素含量的增加而增大。

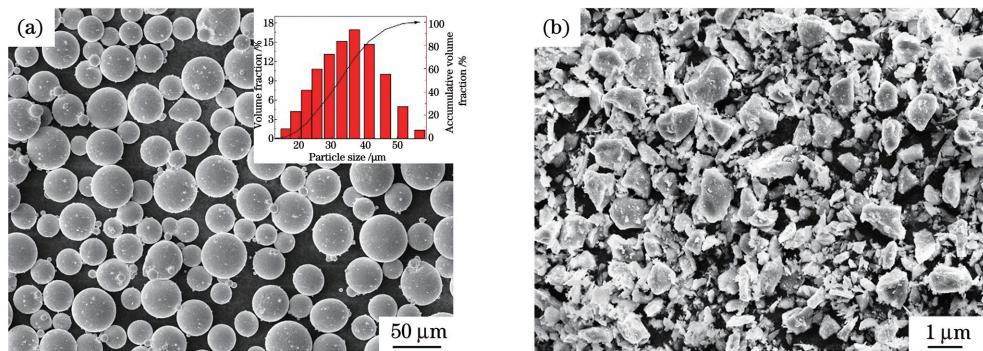


图1 原始粉末形貌以及Ti-6Al-4V粉末的粒径分布统计图。(a) Ti-6Al-4V粉末形貌及粒径分布统计图;(b) TiB₂粉末形貌

Fig. 1 Images of original powders and particle size distribution of Ti-6Al-4V powder. (a) Ti-6Al-4V powder image and particle size distribution; (b) TiB₂ powder image

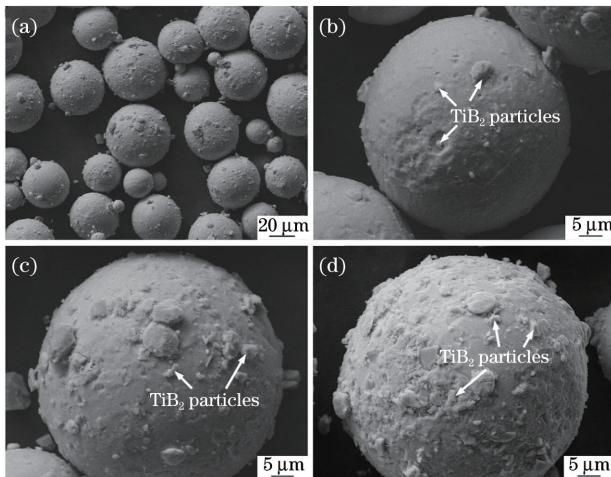


图2 球磨后混合粉末的形貌。(a) 0.5% B/Ti-6Al-4V 混合粉末;(b) 0.05% B/Ti-6Al-4V 混合粉末的颗粒;(c) 0.5% B/Ti-6Al-4V 混合粉末的颗粒;(d) 1.0% B/Ti-6Al-4V 混合粉末的颗粒

Fig. 2 Morphologies of ball-mixed powders. (a) Mixed powder 0.5% B/Ti-6Al-4V; (b) particle of mixed powder 0.05% B/Ti-6Al-4V; (c) particle of mixed powder 0.5% B/Ti-6Al-4V; (d) particle of mixed powder 1.0% B/Ti-6Al-4V

3.2 相组成和显微组织

图3为Ti-6Al-4V和3种钛基复合材料的XRD图谱。可以看出:采用SLM成形的Ti-6Al-4V主要由α-Ti组成;在含有增强相的钛基复合材料的XRD图谱中,所有衍射峰与α-Ti、β-Ti以及TiB对应,并没有出现TiB₂的衍射峰。这说明在SLM过程中TiB₂转变成了TiB[可能是B元素直接扩散进入基体,也可能是TiB在熔化和凝固过程中形核长大(根据Ti-B二元相图)]。文献[18]的研究表明,在SLM过程中,粉末熔化并凝固的速度高达 $10^3 \sim 10^8$ K/s。SLM成形过程基本上是完全熔化并凝固的过程,由TiB₂和Ti反应的热力学分析

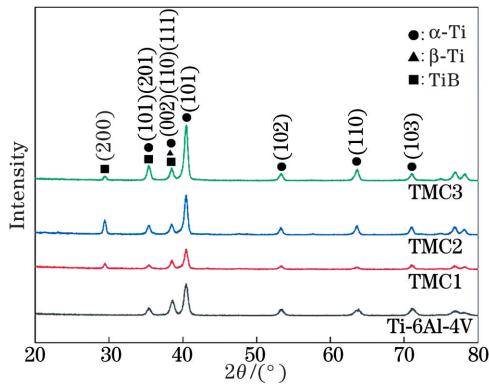


图3 Ti-6Al-4V和钛基复合材料的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of Ti-6Al-4V and titanium matrix composites

可知该反应的吉布斯自由能 ΔG 为负值,该反应能够自发进行;TiB₂吸附在Ti-6Al-4V粉末颗粒的表面,TiB₂的粒径尺寸远小于Ti-6Al-4V颗粒粒径的1/10,在SLM成形过程中,TiB₂与Ti-6Al-4V之间有足够的接触点。因此,可以确定TiB是在SLM过程中TiB₂与Ti反应生成的。

TMC2试样在光学显微镜下的组织如图4(a)所示,半椭圆形的熔池逐层排列分布,这是由激光能量呈高斯分布的特点导致的。同时,其组织呈现出了SLM技术逐层累加的特点。所有熔池紧密堆积,形成了良好的冶金结合,整体无裂痕,视场中的基体上存在2个直径约为15 μm的微小气孔。熔池的形成与凝固过程很短,熔池内的气体来不及析出,从而导致了气孔的产生。

图4(b)~(d)分别为试样TMC1、TMC2、TMC3在扫描电镜下的显微组织。对TMC2中增强相聚集的点1处进行EDS检测,结果如图4(e)所示。EDS检测结果表明,增强相主要由Ti和B两种元素组成,其原子数分数接近1:1。增强相在基体中均匀分布,增强相的形状主要为针状和棒状。

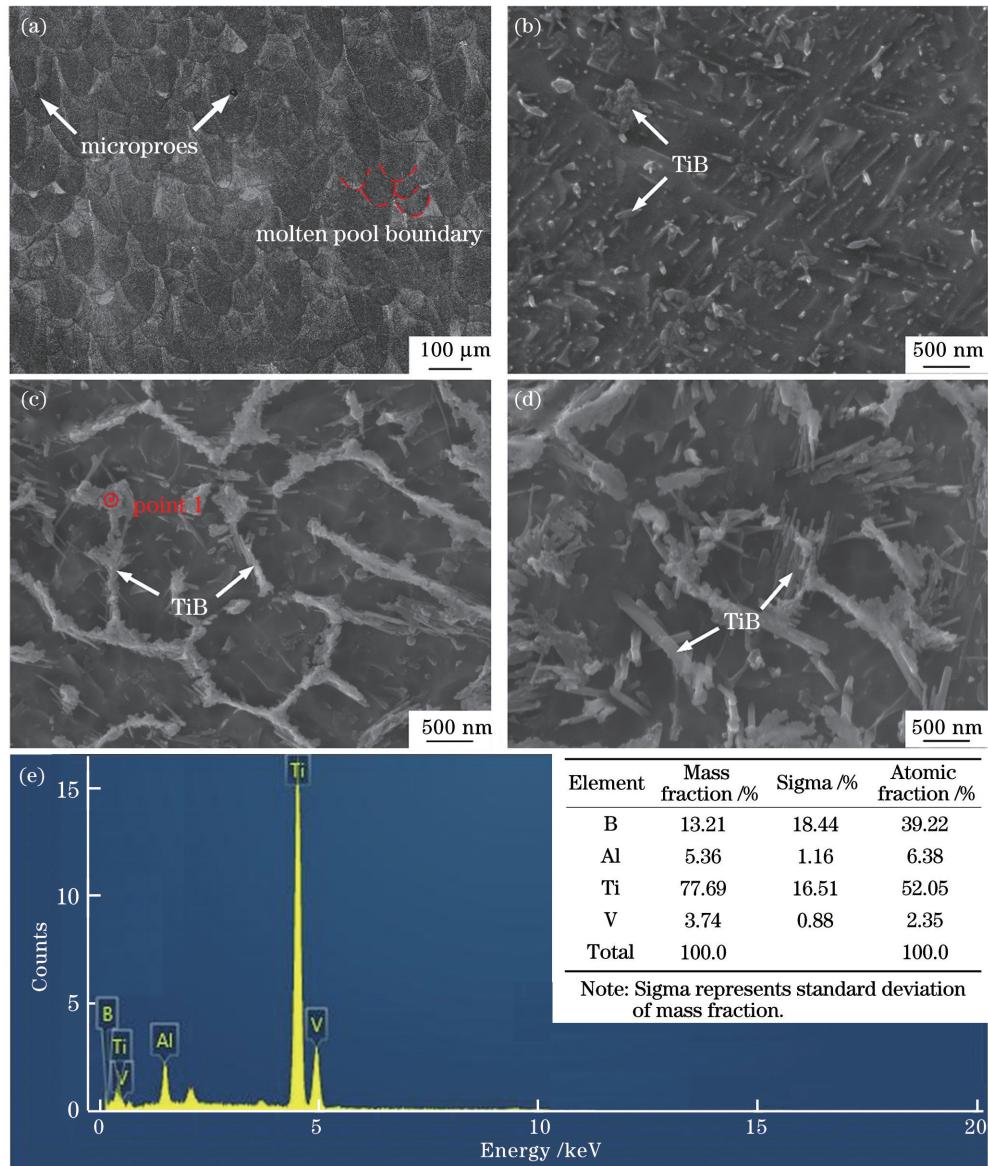


图 4 钛基复合材料的组织。(a) TMC2 的宏观组织;(b) TMC1 的微观组织;(c) TMC2 的微观组织;(d) TMC3 的微观组织;(e)点 1 处的 EDS 检测结果

Fig. 4 Microstructures of titanium matrix composites. (a) Macrostructure (OM) of TMC2; (b) microstructure (SEM) of TMC1; (c) microstructure (SEM) of TMC2; (d) microstructure (SEM) of TMC3; (e) EDS analysis on point 1 in Fig. 4 (c)

在 SLM 过程中,添加的 TiB_2 通过与 Ti 的原位合成反应转化为增强相 TiB 。文献[19]的研究表明, Ti 与 TiB_2 反应生成 TiB 的自由能为负值, 当硼的质量分数小于 18.5% 时, 有利于 TiB 的生成。同时, Ti 与 TiB_2 的反应是放热的过程^[20], 反应过程所释放的热量对 TiB 增强相在基体中的随机均匀分布起到了促进作用^[21]。由于 TiB 为 B27 结构, B 原子呈锯齿状连续排列, 在 [010] 方向有很强的 B—B 键, 原子结构具有高度非对称性, 结合强度高, 所以在形核时, 与 [100]、[101] 和 [001] 方向相比, 沿 [010] 方向的生长速度更快, 易生成针状或者棒状^[22-24]。

由图 4 可见, 随着 TiB_2 含量增加, 基体中分布的针状和棒状增强相增多。在 TMC2 和 TMC3 中, 针状增强相聚集在一起, 有成簇生长甚至联结生长的现象。在 SLM 过程中, 高能激光的照射输入了较高的能量, TiB_2 和 Ti-6Al-4V 混合粉末熔化成液相形成熔池; 随着激光的移动, 熔池温度降低, 此时液相中的 TiB 形核生长, 熔池中心与边缘处形成了较高的温度差, 同时熔池的凝固速率较高, 导致 TiB 生长和均匀分散的时间不足, 易发生增强相聚集现象。成形试样中的增强相含量越高, 增强相的聚集现象就越明显。

图5为Ti-6Al-4V、TMC1、TMC2、TMC3的EBSD分析以及 α 片层尺寸统计图。由图5可知, Ti-6Al-4V和钛基复合材料中 α 相所占体积分数较高。由图5(a)可以看出,Ti-6Al-4V中的 α 相呈针状或片状分布,对该 α 片层尺寸进行统计后发现, α 相大多数在1 μm 以下,平均尺寸为0.57 μm 。当Ti-6Al-4V中加入质量分数为0.05%的B元素(TMC1)后, α 相的长宽比明显降低, α 片层的平均尺寸为0.53 μm , α 相明显细化,如图5(b)所示。由图5(c)、(d)可以看出,TMC2和TMC3试样中 α 相的长宽比进一步减小, α 片层的平均尺寸分别为0.49 μm 和0.51 μm 。这是因为钛基复合材料中存在TiB,有效细化了 α 相组织。与TMC2试样相比,TMC3试样中 α 相的粗化是B元素含量增加以及较大的热输入共同导致的。TMC3试样扫描速度的降低会导致合金的冷却速度降低,从而增加了 α 相长大的趋势;此外,B元素含量的增加使得形核位置增多,增加了 α 相长大的时间。但这两种因素对 α 相粗化的定量化影响还需进行进一步的深入研究。

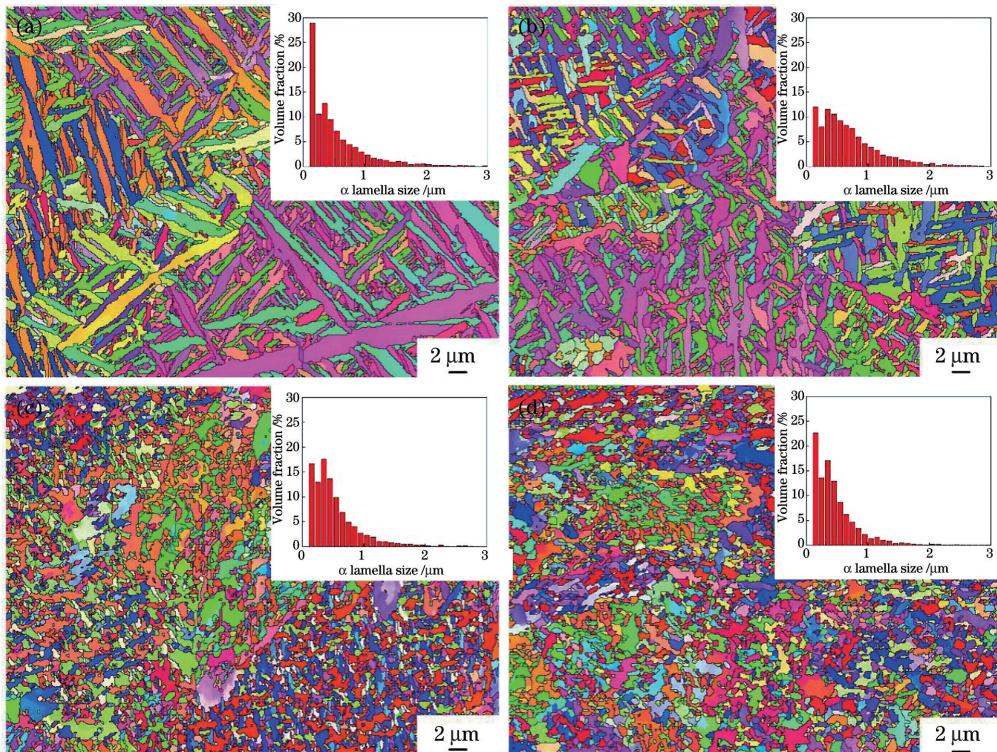


图5 Ti-6Al-4V、钛基复合材料的EBSD分析和 α 片层尺寸统计图。(a) Ti-6Al-4V;(b) TMC1;(c) TMC2;(d) TMC3

Fig. 5 EBSD analysis and α lamella size statistics of Ti-6Al-4V and titanium matrix composites. (a) Ti-6Al-4V; (b) TMC1; (c) TMC2; (d) TMC3

细小 α 相的产生归因于B的存在以及SLM的快速凝固过程。根据图6所示的Ti-B二元相图(L表示液相)可知,当B元素的质量分数较低时,复合材料的凝固过程发生在亚共晶区。在亚共晶区,初生 β 相在冷却过程中析出和生长。当温度在共晶线以下时,剩余的熔体形成TiB和 β -Ti混合物。随着温度继续降低,当温度达到相变点时, β 相转变为 α 相。由于B在钛中的固溶度较低,其在 β 相生长过程中被排斥到熔体中,因此大部分B存在于TiB中。B元素较低的固溶度使得溶质在凝固前大量聚集在液相中,在凝固过程中,溶质的富集使得液固界面变得不稳定,这就为细小 α 相的析出提供了驱动

和TMC3试样中 α 相的长宽比进一步减小, α 片层的平均尺寸分别为0.49 μm 和0.51 μm 。这是因为钛基复合材料中存在TiB,有效细化了 α 相组织。与TMC2试样相比,TMC3试样中 α 相的粗化是B元素含量增加以及较大的热输入共同导致的。TMC3试样扫描速度的降低会导致合金的冷却速度降低,从而增加了 α 相长大的趋势;此外,B元素含量的增加使得形核位置增多,增加了 α 相长大的时间。但这两种因素对 α 相粗化的定量化影响还需进行进一步的深入研究。

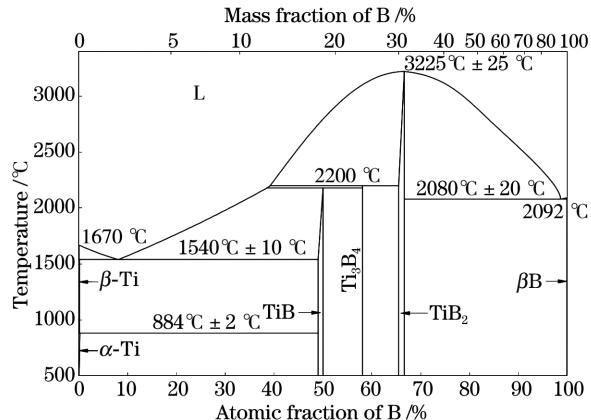


图6 Ti-B二元相图

Fig. 6 Ti-B binary phase diagram

力。此外, α 相析出时在固液界面受到了 B 元素的抑制,使得 α 相进一步细化。

3.3 显微硬度

图 7 为 Ti-6Al-4V 和钛基复合材料的显微硬度。由图 7 可知:钛基复合材料的硬度明显高于纯 Ti-6Al-4V 合金;随着试样中 B 元素含量的增加,钛基复合材料的显微硬度逐渐提高。显微硬度的提高是由针状 TiB 的高硬度以及晶粒细化引起的硬化效应导致的。SLM 逐层累加的特性以及激光较高的局部热输入,使得热梯度非常大,从而使 SLM 成形试样中产生了大量且复杂的残余应力。文献[25]的研究表明,在 SLM 成形试样致密度较高的情况下,保留一定的残余应力有助于其硬度的提升。此外,SLM 过程较高的冷却速率有利于晶粒细化,这也导致了成形试样硬度的提高^[26]。因此,相比于传

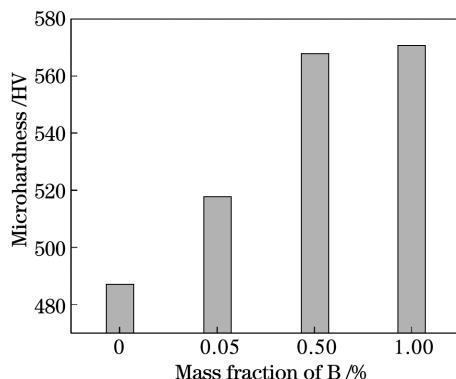


图 7 Ti-6Al-4V 和钛基复合材料的显微硬度

Fig. 7 Microhardness of Ti-6Al-4V and titanium matrix composites

统技术成形的钛基复合材料,SLM 成形的钛基复合材料具有更高的硬度。

3.4 力学性能

Ti-6Al-4V 和钛基复合材料试样的室温拉伸试验数据如表 2 所示,应力-应变曲线如图 8 所示。可以发现,TiB 增强相的强化作用比较明显,钛基复合材料的抗拉强度和屈服强度均高于 Ti-6Al-4V:TMC1、TMC2、TMC3 的抗拉强度相比于 Ti-6Al-4V 分别提高了 14.7%、25.7% 和 23.1%,屈服强度分别提高了 18.4%、30.8% 和 29.2%。屈服强度和抗拉强度的提高主要是由于 TiB 颗粒的强化作用以及 α 相的细化。钛基复合材料中原位反应生成的 TiB 增强相会阻碍 α 相的长大,细化复合材料的组织。与锻造工艺^[12]和静等热压工艺^[13]制备的试样相比,SLM 成形试样表现出了明显的加工硬化现象。

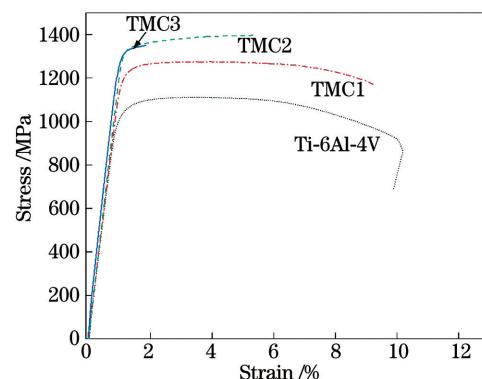


图 8 Ti-6Al-4V 和钛基复合材料的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of Ti-6Al-4V and titanium matrix composites

表 2 Ti-6Al-4V 和钛基复合材料的室温拉伸性能

Table 2 Tensile properties of Ti-6Al-4V and titanium matrix composites at room temperature

Material	Elongation /%	Reduction of area /%	Yield strength /MPa	Tensile strength /MPa
Ti-6Al-4V	10.2	24.5	1011.0	1111.3
TMC1	9.2	18.0	1196.8	1274.8
TMC2	4.7	6.6	1322.2	1396.4
TMC3	1.8	3.2	1306.6	1368.1

表 3 给出了不同工艺成形 TiB/Ti-6Al-4V 复合材料拉伸性能的比较。由表 3 可知,与 Ti-6Al-4V

相比,B 的加入使得材料的强度明显提升,但强度提升的同时,塑性均有明显下降。

表 3 不同工艺成形 TiB/Ti-6Al-4V 复合材料拉伸性能的比较

Table 3 Comparison of tensile properties of TiB/Ti-6Al-4V composites formed by different processes

Material	Processing method	Tensile strength /MPa	Elongation /%	Reference
0.5% B/Ti-6Al-4V (mass fraction)	Selective laser melting	1396.4	4.7	This work
3.5% TiB ₂ /Ti-6Al-4V (volume fraction)	Multiple forging	1286	4.7	[12]
3% TiB/Ti-6Al-4V (mass fraction)	Hot isostatic pressing	1063±12	10.1±1.3	[13]
5% TiB/Ti-6Al-4V (mass fraction)	Hot isostatic pressing	1284±43	6.7±1.0	[13]
Ti-6Al-4V	Selective laser melting	1111.3	10.2	This work

复合材料强度的提升归因于细晶强化作用。EBSD结果表明,B元素的加入使得 α 片层尺寸明显降低,有效细化了复合材料中的 α 相。材料强度和 α 片层尺寸之间的关系可以用Hall-Petch公式来说明。Hall-Petch公式为

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + K_y \cdot d^{-1/2}, \quad (1)$$

式中: $\sigma_{0.2}$ 为材料的屈服强度,单位为MPa; σ_0 为未细晶强化材料的屈服强度,单位为MPa; K_y 为强化系数,单位为 $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$; d 为晶粒直径,单位为 μm 。由(1)式可知,复合材料的强度与 α 片层尺寸有直接关系, α 片层尺寸越小,材料的屈服强度越高。

由图5可知,Ti-6Al-4V的 α 片层尺寸差异较大,而钛基复合材料的 α 相组织更均匀。晶粒细化后,复合材料相比Ti-6Al-4V有更多的晶界,位错在拉伸过程中容易发生塞积,使滑移不易进行,阻碍变形,从而导致强度提升。文献[27]的研究表明,在复合材料的变形过程中,流动应力的增加主要是因为载荷从基体向增强相颗粒的传递以及其对位错运动的影响。

$$\tau = n\tau_0, \quad (2)$$

式中: τ 为位错塞积产生的集中应力,单位为MPa; n 为位错数目; τ_0 为外加应力,单位为MPa。位错数目与晶界到位错源的距离成正比,复合材料的晶粒越细小,位错数目就越少,根据(2)式可知拉伸变形过程中的应力集中就越小,因此需要更大的应力才能使相邻晶粒发生塑性形变。所以,复合材料的晶粒越细,强度越高。

4 结 论

本文以 TiB_2 和Ti-6Al-4V混合粉末为原料,采用SLM技术原位合成了含有 TiB 增强相的钛基复合材料,对比分析了不同B元素含量的钛基复合材料的显微组织及力学性能,得到主要结论如下:

1) 混合粉末球磨后,Ti-6Al-4V依旧表现出球形貌, TiB_2 颗粒在Ti-6Al-4V球形粉末表面均匀分布。XRD和SEM证实了Ti与 TiB_2 在SLM过程中发生了原位合成反应,生成了针状 TiB 。在B元素含量较高的试样中,针状增强相聚集在一起,有成簇生长甚至联结生长的现象。

2) 由于B元素的存在和SLM的快速凝固过程,钛基复合材料的 α 片层尺寸明显减小。与SLM成形的Ti-6Al-4V相比,钛基复合材料的显微硬度、抗拉强度和屈服强度显著提高。钛基复合材料优异

的力学性能归因于 TiB 颗粒的硬化、强化效应以及基体的晶粒细化。

3) 在B元素质量分数为0.5%的钛基复合材料试样中, α 片层的平均尺寸为 $0.49 \mu\text{m}$,试样的强度得到了明显改善,抗拉强度为1396.4 MPa,屈服强度为1322.2 MPa。

参 考 文 献

- [1] Gu D D, Zhang H M, Chen H Y, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace components[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0500002.
- [2] Ji X, Sun Z G, Chang L L, et al. Microstructure evolution behavior in laser melting deposition of Ti6Al4V/Inconel625 gradient high-temperature resistant coating [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(11): 1102008.
- [3]季霄,孙中刚,唱丽丽,等.激光熔化沉积Ti6Al4V/Inconel625梯度耐高温涂层组织演变行为研究[J].中国激光,2019,46(11):1102008.
- [4] Banerjee D, Williams J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 844-879.
- [5] Liang J, Gao M Y, Liu C S, et al. Laser induced *in situ* formation of titanium composite coatings [J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(12): 3272-3276.
- [6]梁京,高明媛,刘常升,等.激光诱导原位反应制备钛基复合涂层的工艺研究[J].中国激光,2009,36(12):3272-3276.
- [7] Yetim A F, Celik A, Alsaran A. Improving tribological properties of Ti6Al4V alloy with duplex surface treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 320-324.
- [8] Qin Y L, Geng L, Ni D R. Dry sliding wear behavior of extruded titanium matrix composite reinforced by *in situ* TiB whisker and TiC particle[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(14): 4980-4985.
- [9] Tjong S C, Ma Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of *in situ* metal matrix composites[J]. Materials Science and Engineering R, 2000, 29(3/4): 49-113.
- [10] Wang F Q, Qin J N, Wang L Q, et al. Room temperature and high temperature tensile properties of *in situ* synthesized ($\text{TiB} + \text{TiC}$)/Ti-6Al-4V composites[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2013, 37(2): 49-52,61.

- 王方秋, 覃继宁, 王立强, 等. 原位合成(TiB+TiC)/Ti-6Al-4V基复合材料的室温及高温拉伸性能[J]. 机械工程材料, 2013, 37(2): 49-52, 61.
- [9] He B, Lan J J, Yang G, et al. Microstructure and wear-resistant properties of *in situ* TiB-TiC reinforced titanium matrix composites by laser deposition manufacturing [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(12): 3805-3810.
- 何波, 兰姣姣, 杨光, 等. 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[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(12): 3805-3810.
- [10] Attar H, Ehtemam-Haghghi S, Kent D, et al. Nanoindentation and wear properties of Ti and Ti-TiB composite materials produced by selective laser melting [J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 688: 20-26.
- [11] Attar H, Bönisch M, Calin M, et al. Selective laser melting of *in situ* titanium-titanium boride composites: processing, microstructure and mechanical properties [J]. Acta Materialia, 2014, 76: 13-22.
- [12] Zhu L Y. Study on multiple forging process and heat treatment of TiBw/Ti-6Al-4V composites materials [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- 朱立洋. TiBw/Ti-6Al-4V复合材料多向锻造与热处理工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [13] Cai C, He S, Li L F, et al. *In-situ* TiB/Ti-6Al-4V composites with a tailored architecture produced by hot isostatic pressing: microstructure evolution, enhanced tensile properties and strengthening mechanisms [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 164: 546-558.
- [14] Ma Z Y, Tjong S C, Gen L. *In-situ* Ti-TiB metal-matrix composite prepared by a reactive pressing process [J]. Scripta Materialia, 2000, 42(4): 367-373.
- [15] Song B, Wang Z W, Yan Q, et al. Integral method of preparation and fabrication of metal matrix composite: selective laser melting of *in situ* nano/submicro-sized carbides reinforced iron matrix composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 707: 478-487.
- [16] Fukuda A, Takemoto M, Saito T, et al. Osteoinduction of porous Ti implants with a channel structure fabricated by selective laser melting [J]. Acta Biomaterialia, 2011, 7(5): 2327-2336.
- [17] Niu H J, Chang I T H. Selective laser sintering of gas and water atomized high speed steel powders [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(1): 25-30.
- [18] Das M, Balla V K, Basu D, et al. Laser processing of SiC-particle-reinforced coating on titanium [J]. Scripta Materialia, 2010, 63(4): 438-441.
- [19] Panda K B, Ravi Chandran K S. Synthesis of ductile titanium-titanium boride (Ti-TiB) composites with a beta-titanium matrix: the nature of TiB formation and composite properties [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34 (6): 1371-1385.
- [20] Galvan D, Ocelik V, Pei Y, et al. Microstructure and properties of TiB/Ti-6Al-4V coatings produced with laser treatments [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2004, 13(4): 406-412.
- [21] Banerjee R, Collins P C, Fraser H L. Laser deposition of *in situ* Ti-TiB composites [J]. Advanced Engineering Materials, 2002, 4(11): 847-851.
- [22] Lu W J, Xiao L, Geng K. Growth mechanism of W in titanium matrix composites prepared by common casting technique [J]. Materials Characterization, 2008, 59(7): 912-919.
- [23] Sahay S S, Ravichandran K S, Atri R. Evolution of microstructure and phases in *in situ* processed Ti-TiB composites containing high volume fractions of TiB whiskers [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(11): 4214-4223.
- [24] Huang L J, Yang F Y, Hu H T, et al. TiB whiskers reinforced high temperature titanium Ti60 alloy composites with novel network microstructure [J]. Materials & Design, 2013, 51: 421-426.
- [25] Gu D D, Hagedorn Y C, Meiners W, et al. Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium [J]. Acta Materialia, 2012, 60(9): 3849-3860.
- [26] Li W, Liu J, Zhou Y, et al. Effect of substrate preheating on the texture, phase and nanohardness of a Ti-45Al-2Cr-5Nb alloy processed by selective laser melting [J]. Scripta Materialia, 2016, 118: 13-18.
- [27] Trojanová Z, Gärtnerová V, Jäger A, et al. Mechanical and fracture properties of an AZ91 Magnesium alloy reinforced by Si and SiC particles [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69 (13): 2256-2264.

Effect of TiB₂ Content on Microstructure and Mechanical Properties of TiB/Ti-6Al-4V Composites Formed by Selective Laser Melting

Qin Lanyun¹, Men Jihua¹, Zhao Shuo¹, Yang Guang^{1*}, Wang Wei¹, Wang Xiangming²

¹Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang, Liaoning 110136, China;

²Shenyang Aircraft Design Institute, China Aviation Industry Group Corporation, Shenyang, Liaoning 110035, China

Abstract

Objective With the rapid development of China's aerospace industry, particularly considering the implementation of a series of national programs such as "Project Moonshot" and the "Large Aircraft Program", the standards for the strength, modulus, wear resistance, and temperature resistance of materials are increasingly high. Ti and its alloys are widely used in the aerospace, biomedical, and chemical industries because of their high specific strength, excellent corrosion resistance, good heat resistance, and high biocompatibility. However, the poor friction performance and low hardness of Ti alloys limit their application in some fields. Particle-reinforced titanium matrix composites (TMCs) can maintain the excellent properties of Ti alloys. These composites have a higher specific strength and specific modulus than Ti alloys; thus, they are expected to become essential structural metal materials in the aerospace industry. In recent years, TMCs have attracted significant interest from researchers in the field of materials. TiB is a ceramic reinforcement with high hardness, and its melting point is as high as 2000 °C; moreover, there is a very small density difference between TiB and Ti. TiB particles can be produced by an *in-situ* reaction between Ti and TiB₂, which leads to the formation of good interfacial bonding between the matrix and the TiB reinforcement. Recently, selective laser melting (SLM), as a newly developed additive manufacturing technology, has attracted extensive attention because it can directly process powder into materials with complex shapes and high precision. At present, the researches on the formation of TiB-reinforced TMCs via SLM mainly focus on the microstructure, distribution of the reinforcement phase, and microhardness; however, there are a few studies focusing on the mechanical properties of these materials, such as the tensile strength and plasticity. Therefore, analyzing the microstructure, phase composition, and mechanical properties of TiB-reinforced TMCs formed by SLM is necessary.

Methods TiB₂/Ti-6Al-4V mixed powders after ball milling were used as raw materials. TiB-reinforced TMCs with different B contents were prepared by SLM. The phase composition, microstructure, electron backscatter diffraction (EBSD) results, and α lamella size of the TMCs with different B contents were analyzed by X-Ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), and scanning electron microscopy (SEM), and the results were compared. The microhardness and tensile properties of the TMCs were analyzed by hardness and tensile tests at room temperature. The reasons for the decrease in the α lamella size and the increase in the strength of the TMCs are provided.

Results and Discussions The results show that TiB diffraction peaks are observed in the XRD patterns of the TMCs. The microstructure of the TMCs is compact, and the semi-elliptic molten pool is tightly packed to form a good metallurgical bond. The needle-like TiB reinforcement phase is observed under a scanning electron microscope. The EBSD results show that compared with that of Ti-6Al-4V, the α phase of the TMC is noticeably refined. In addition, the microhardness, tensile strength, and yield strength of the TiB/Ti-6Al-4V composites are significantly improved.

Conclusions Based on the above results, the main conclusions of this paper are as follows:

After mixed powder ball grinding, Ti-6Al-4V powder particles still showed a spherical morphology, and the TiB₂ particles were uniformly distributed on the surface of the spherical powder. XRD and SEM studies confirmed that Ti and TiB₂ could react to produce needle-like TiB particles during the SLM process. TiB has a B27 structure, where the B atoms have a zigzag and continuous arrangement in a serrated continuous pattern with strong B—B bonds in the [010] direction. Furthermore, TiB has a highly asymmetric atomic structure and a high binding strength; hence, its growth rate is higher in the [010] direction than in the [100], [101], and [001] directions. Therefore, the TiB reinforcement phase tends to have a needle-shaped/rod-shaped morphology. In the TMCs sample with a high B

content, the needle-like TiB reinforcement phases are clustered together, and the phenomena of cluster growth and coupling growth are observed. Because of the presence of B and the rapid solidification step of the SLM process, the α lamella size of the TMCs significantly decreases. Compared with those of Ti-6Al-4V prepared by SLM, the microhardness, tensile strength, and yield strength of the TMCs are significantly improved. The excellent mechanical properties of the TMCs are attributed to the hardening and strengthening effects of the TiB particles and the grain refinement of the matrix. When the mass fraction of elemental B is 0.5%, the average size of the α lamellar is 0.49 μm . Compared with those of Ti-6Al-4V, the tensile strength and yield strength of the TMC increase by 25.7% (1396.4 MPa) and 30.8% (1322.2 MPa), respectively.

Key words laser technique; selective laser melting; TiB/Ti-6Al-4V composite; microstructure; mechanical properties

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3850