

气-液反应激光原位增材制造 TiN 增强钛基复合材料 组织结构及力学性能研究

朱磊^{1,2}, 吴文杰¹, 范树迁¹, 张凯旺², 魏文猴¹

(1. 中国科学院重庆绿色智能技术研究院 智能增材制造技术与系统重庆市重点实验室, 重庆 400714)

(2. 湘潭大学 物理与光电工程学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 采用选区激光熔化 (SLM) 工艺制备了 Ti6Al4V 合金, 并研究了激光能量密度 (LED) 对其致密度、显微硬度、压缩强度和塑性的影响。探究了 N₂ 浓度对钛基复合材料组织结构和力学性能的影响规律。结果表明: SLM 制备 Ti6Al4V 合金的最佳 LED 工艺窗口为 84.8~163.6 J/mm³。在最佳 LED 窗口内, 在不同 N₂ 浓度 (3%、10%、30%, 体积分数) 工作气氛中, 以气-液反应方式 SLM 制备了 TiN 为增强相的 Ti6Al4V 基复合材料。其中, 3% 的 N₂ 工作气氛中 SLM 成形的复合材料的强度和塑性同时得到提升, 阐述了其强韧化机制。

关键词: 选区激光熔化; 钛基复合材料; 激光能量密度; TiN; 气-液反应

中图分类号: TB333; TG146.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2022)06-2151-10

增材制造, 又称为 3D 打印, 是将三维物体模型数据导入增材制造设备, 逐层成形制备三维实体的一种先进制造方法^[1, 2]。选区激光熔化 (SLM) 是增材制造中一个重要的研究分支, 在金属材料中具有广泛的应用。SLM 通过激光扫描熔化金属粉末形成熔池, 然后快速冷却凝固, 逐层成形。SLM 与传统材料制备工艺相比, 具有设计自由、近净成形、易加工复杂零件等优点^[3, 4]。

钛及其合金具有低密度、高比强度、耐腐蚀和良好的生物相融性等优点^[5-7], 被广泛应用于航天航空、医疗器械等领域^[4, 8]。因此, 钛及其合金成为众多学者的研究方向之一^[9-12]。而 SLM 这种与传统工艺不同的加工方式则给优化钛合金的性能提供了新的思路和实验方法^[13-15]。在最近的研究中, Chan 等人^[16]利用 SLM 方法加工出 Ti6Al4V 植入体, 并研究了其疲劳性能。Facchini 团队^[17]研究了不同工艺对 SLM 加工的 Ti6Al4V 合金延展性的影响。高芮宁等人^[18]使用 SLM 制备了径向梯度多孔钛并对其进行了力学性能分析。Bael 等人^[19]使用 SLM 加工了不同几何结构的钛合金骨架, 并对其进行了比较和分析。这些研究表明 SLM 制造钛合金的潜力巨大。

SLM 加工过程中, 激光功率 (P)、扫描速度 (v)、扫描行距 (h) 和铺粉层厚 (d), 这些工艺参数通过改

变激光能量密度 (LED) 来影响成形件的微观结构和力学性能。研究发现, 不合适的 LED 条件下, 成形材料存在孔洞和裂纹等缺陷^[20-22], 力学性能表现较差, 无法满足工业应用要求。LED 与 P 、 v 、 h 、 d 的关系通过式 (1) 表示^[23]:

$$LED = P/vhd \quad (1)$$

添加增强相是提升材料性能的一种常用方法^[24, 25]。然而, 传统的增材制造复合材料方法仅通过机械搅拌或球磨混合的方式实现增强相和基体的分散, 很难达到均匀分散的目的^[26], 这将导致复合材料中出现增强相团聚、界面结合强度较差等问题。而且, SLM 等增材制造工艺通常需要粉末具有优异的流动性, 添加增强相粉末势必会降低其流动性。更重要的是, SLM 等工艺需要采用一定尺寸范围的球形粉末, 球磨或机械搅拌混合的方式极易改变粉末的尺寸和球形度, 这将严重影响复合材料的成形质量和综合性能。

根据研究发现^[27-29], 钛材加工过程中通入反应气氛, 可通过气-液反应生成分散性较好的增强相^[30], 可改善材料表层的力学性能。例如, Abboud 等人^[31]对 Ti6Al4V 合金激光表面气体氮化进行研究, 获得了性能增强的镀层。在最近的研究工作中, 提出了采用激光化学气相沉积 (LCVD) 与 SLM 相结合逐层成形三维实体的新方法, 以甲烷气体 (CH₄) 和钛合金球形粉末为

收稿日期: 2021-06-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51901220); 重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2021jcyj-msxmX0435)

作者简介: 朱磊, 男, 1996 年生, 硕士生, 湘潭大学物理与光电工程学院, 湖南 湘潭 411105, 电话: 023-65935779, E-mail: 201921001269@smail.txu.edu.cn

原料, 通过 CH_4 气相扩散反应的方式 SLM 逐层成形出了高均匀性纳米 TiC 增强钛基复合材料^[32], 其强度和韧性可同时提升; 近期, 在氮气 (N_2) 与氩气 (Ar) 的混合气氛中制备出 TiN 增强钛基复合材料, 其硬度和强度有明显提升^[26], 但塑性降低, 仅通过控制 N_2 流量计浓度和通入时间来控制混合气体中 N_2 的浓度, 导致 N_2 浓度不稳定, 而且 N_2 浓度的具体数值不确定。

本研究对 SLM 制备 Ti6Al4V 合金的最佳 LED 工艺窗口进行了探究。在最佳 LED 工艺窗口内, 保持 SLM 工艺参数一致, 在不同 N_2 浓度加工气氛中 (3%、10%、30%, 体积分数), 通过气-液反应 ($\text{N} + \text{Ti} \rightarrow \text{TiN}$), 制备 TiN 增强的钛基复合材料。着重研究 N_2 浓度对钛基复合材料组织结构和力学性能的影响。

1 实验

实验采用 Ti6Al4V 球形粉末, 粒径 $\leq 45 \mu\text{m}$ (中国科学院金属所提供), 表 1 为粉末的主要成分。试验使用 SLM 设备为中国科学院重庆绿色智能技术研究院自研, 最大功率为 200 W。表 2 为 SLM 工艺参数, 1~14 号样品为在纯 Ar (99.999%) 气氛下制备的

Ti6Al4V 合金, 15、16、17 号样品分别是在 3%、10%、30% N_2 (99.999%) 和 Ar 的混合气氛下 (混合气由重庆力拓气体有限公司配制) 制备的 Ti6Al4V 基复合材料。SLM 成形样品的尺寸为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm}$, 行距为 $110 \mu\text{m}$, 层厚为 $50 \mu\text{m}$ 。

SLM 成形样品经过打磨、抛光过程, 先使用超景深显微镜 (VHX-6000, Keyence, 日本) 观察样品形貌, 再分别使用密度测量仪 (BR-120, 百荣, 中国) 和显微硬度仪 (Ahvd-1000XYZ, 钜晶, 中国) 测试样品的密度和硬度, 每个样品测试 5 次取平均值。之后用腐蚀液 (体积比 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 2:3:45$) 腐蚀样品表面, 采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-7800F, 日本) 观察样品微观组织。使用 EDS 能谱仪 (JSM-7800F) 和 X 射线衍射仪 (XRD, X' Pert3 Pro., Almelo, 荷兰, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 检测样品成分和物相。最后从样品中切割出直径为 $(3 \pm 0.2) \text{ mm}$, 高为 $(6 \pm 0.3) \text{ mm}$ 的圆柱 (每个样品切割出 2 个小圆柱, 圆柱的 2 个底面平行于基板平面), 采用万能材料试验机 (BTM5105, 宝特, 中国) 进行压缩性能测试, 测试速度为 0.05 mm/min 。

表 1 球形 Ti6Al4V 粉末的化学成分和氧含量

Table 1 Chemical composition and oxygen content of the spherical Ti6Al4V powder ($\omega/\%$)

Al	V	Fe	C	O	Ti
5.8	4.1	0.3	0.1	0.13	Bal.

表 2 SLM 过程中的工艺参数

Table 2 Processing parameters of SLM

Sample	Power/ W	Scanning speed/ mm s^{-1}	Hatch spacing/ μm	Layer thickness/ μm	Laser energy density/ J mm^{-3}
1	160	500	110	50	58.2
2	140	400	110	50	63.6
3	180	500	110	50	65.5
4	160	400	110	50	72.7
5	180	400	110	50	81.8
6	140	300	110	50	84.8
7	160	300	110	50	97.0
8	180	300	110	50	109.1
9	140	200	110	50	127.3
10	160	200	110	50	145.5
11	180	200	110	50	163.6
12	120	100	110	50	218.2
13	140	100	110	50	254.5
14	160	100	110	50	290.9
15	180	200	110	50	163.6
16	180	200	110	50	163.6
17	180	200	110	50	163.6

2 结果与分析

2.1 纯 Ar 气氛下, 不同 LED 对 Ti6Al4V 合金组织形貌和力学性能的影响

图 1 为部分 Ti6Al4V 钛合金样品经过打磨、抛光后的表面微观形貌。LED 在 58.2~81.8 J/mm³ 窗口内的样品中观察到形状不规则、体积较大的孔洞, 以及较多未完全熔化的粉末颗粒 (图 1a、1b)。LED 较低时, 粉末熔融形成的金属熔池粘度低、流动性差, 熔池较窄且浅, 熔池冷却凝固的时间较短, 熔融状态的 Ti6Al4V 合金未完全溢满熔道之间间隙就已经凝固, 使样品中留下大体积、不规则的孔洞^[33]。并且由于 LED 过低, 部分粉末未能完全熔化^[34]。LED 由 58.2 J/mm³ 提升到

163.6 J/mm³ 的过程中, 熔池的粘度降低、流动性更好, 熔池较深且宽, 金属间结合性也更优, 样品中的孔洞和未熔化的粉末减少 (见图 1c、1d)。而 LED 在 218.2~290.9 J/mm³ 的窗口内, 样品的熔池温度高, 气体滞留在熔池中, 冷却凝固后形成圆形的小气孔 (图 1e、1f), 降低了材料的性能, 并且 LED 过高时, 会造成过量的热量累积, 导致样品显微组织粗化, 甚至生成裂纹, 降低材料性能。图 2 为 Ti6Al4V 钛合金的致密度随 LED 的变化关系, 致密度的变化与样品的孔隙密切相关^[35]。由图可知, 在 58.2~81.8 J/mm³ 和 218.2~290.9 J/mm³ 的 LED 窗口内, 由于 LED 较低或过高, 样品致密度较低, 与超景深显微镜下观察到孔隙变化一致。

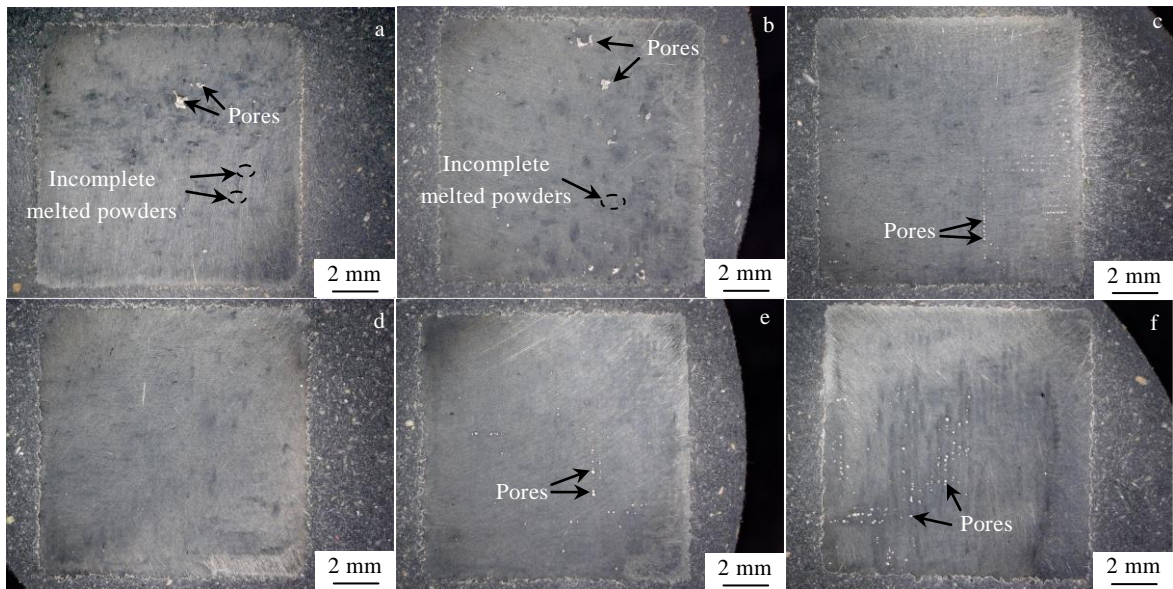


图 1 不同 LED 下部分样品打磨、抛光后的表面微观形貌

Fig.1 Surface morphologies of some ground and polished samples with different LED: (a) 58.2 J/mm³, (b) 72.7 J/mm³, (c) 97 J/mm³, (d) 163.6 J/mm³, (e) 218.2 J/mm³, and (f) 290.9 J/mm³

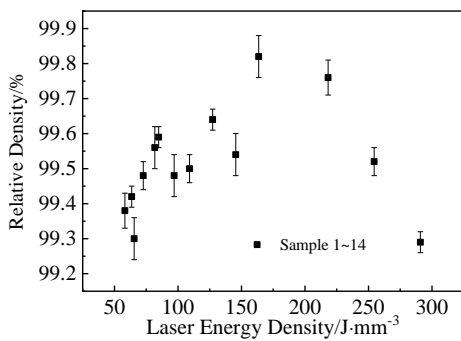


图 2 1~14 号 Ti6Al4V 钛合金样品的致密度随 LED 的变化
Fig.2 Variations of relative density of the Ti6Al4V alloys (sample 1~14) with LED

图 3 显示了 Ti6Al4V 合金的显微硬度与 LED 的关系。LED 在 58.2~81.8 J/mm³ 的窗口内, 材料结构中分布着数量较多、体积较大, 形状不规则孔洞和未完全熔化的粉末^[36], 并且冶金结合较差, 导致材料硬度偏低。随着 LED 的上升, 材料中的孔洞和未完全熔化粉末减少, 并且 SLM 形成的熔池粘度降低、流动性增强, 冶金结合得到提升, 使得样品的硬度也有了良好的表现^[36]。而 LED 在 218.2~254.5 J/mm³ 时, 由于能量高、穿透性好, 样品局部发生重熔^[37], 样品的硬度明显提高。但当 LED 在 290.9 J/mm³ 时, 熔池过热, 为了释放多余的热量, 产生了严重的飞溅, 在样品表面形成凹痕或凸起, 使下一层的铺粉、熔化继续受到

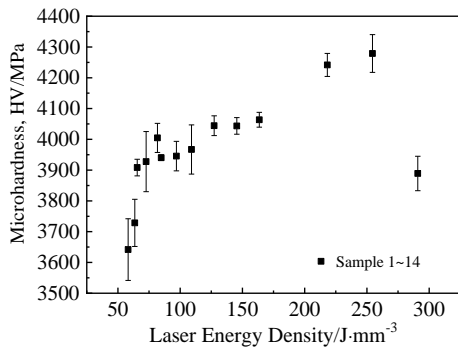


图 3 1~14 号 Ti6Al4V 钛合金样品显微硬度随 LED 的变化
Fig.3 Variations of microhardness of the Ti6Al4V alloys (sample 1~14) with LED

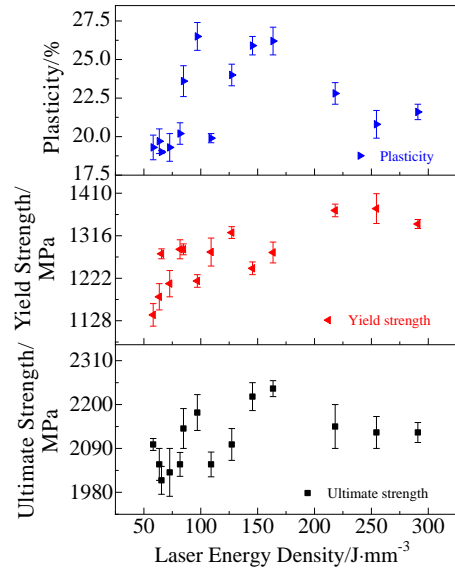


图 4 Ti6Al4V 钛合金的极限强度、屈服强度和塑性随 LED 的变化
Fig.4 Ultimate strength, yield strength and plasticity of the Ti6Al4V alloys as functions of LED

影响，而且过高的能量输入产生较大的温度梯度，熔池表面产生相应的张力梯度和 Marangoni 现象^[38]，同时伴随着裂纹和高残余应力，降低了成形件的品质，其硬度也随之降低。此外，Ti6Al4V 钛合金的极限强度、屈服强度和塑性都随着 LED 先增大后减小，如图 4 所示，同样证明了合适的 LED 下可获得力学性能优异的 SLM 成形件。

图 5 为部分 Ti6Al4V 样品的压缩断裂形貌。由图可知，材料的断裂形式为韧性断裂与准解理断裂的混合断裂，LED 在 58.2~81.8 J/mm³ 和 218.2~290.9 J/mm³

的窗口内，材料的韧窝所占面积较小、韧窝小而浅（图 5a、5d、5c、5f），表明材料的塑性较差。而在 LED 在 84.8~163.6 J/mm³ 的窗口内，材料的韧窝所占区域更大、韧窝大而深（图 5b、5e），表明其塑性更好，这与图 4 中 Ti6Al4V 合金的塑性变化趋势相符。

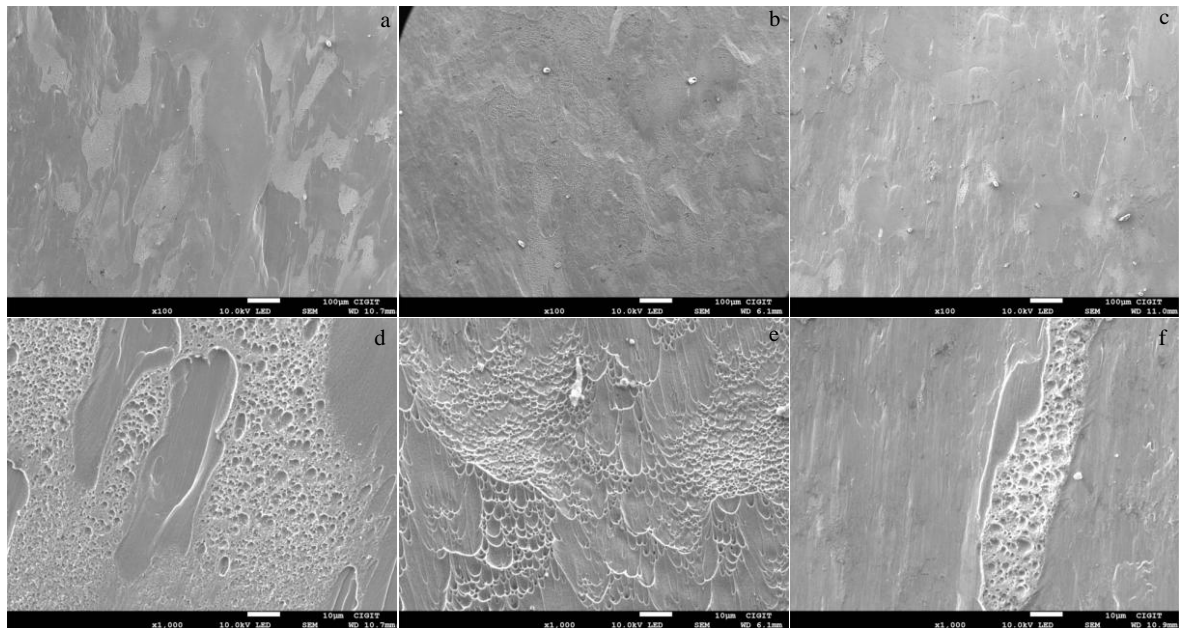


图 5 部分样品断裂面的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of fracture surfaces of some samples with different LED: (a, d) LED=58.2 J/mm³, (b, e) LED=163.6 J/mm³, and (c, f) LED=290.9 J/mm³

通过对不同 LED 下制备的 Ti6Al4V 钛合金进行微观形貌分析和力学性能研究, 可知在 LED=58.2~81.8 J/mm³ 的范围内, 粉末熔化形成的熔池粘度较高、流动性较差、冶金结合较差, 在这一 LED 窗口内制备的样品, 存在体积较大的不规则孔洞, 和一些未完全熔化的粉末颗粒, 降低了样品的致密度和力学性能。当 LED 在 218.2~290.9 J/mm³ 时, 能量输入过高, 过烧现象和飞溅现象严重, 对流加剧导致相对较多的气体滞留在样品中形成孔洞, 同时伴随着裂纹和高残余应力, 导致材料成形质量和性能降低。而 LED 在 84.8~163.6 J/mm³ 窗口内, 出现孔洞和未完全熔融粉末的情况减少, 相对密度较高, 材料的综合性能表现优异。

2.2 不同 N₂ 浓度气氛下制备的钛基复合材料组织结构与力学性能

为了研究 SLM 制备的钛基复合材料组织结构与力学性能与 N₂ 浓度的关系, 分别在 3%、10%、30% 的 N₂ 气氛下 SLM 制备 Ti6Al4V 基复合材料。表 3 为在相同工艺参数下, SLM 加工过程中使用的 N₂ 浓度和 LED 数值, 其中 0% N₂ 为纯 Ar 加工气氛。为了确定样品的物相和成分变化, 对样品进行 XRD 测试和 EDS 元素分析。图 6 为样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, 在 N₂ 气氛下 SLM 成形的样品, 晶格发生了微小偏移, 这归因于 N₂ 的裂解物 N 原子/离子与钛合金熔池在高温下反应时, N 在 Ti 晶格的间隙固溶体导致晶格轻微膨胀^[39]。然而, TiN 含量较低, 未能测出其特征衍射峰。

图 7 为不同 N₂ 浓度气氛下 SLM 成形样品的 SEM 组织。从图 7 中观察到样品的组织以 α' 马氏体为主, 纯 Ar 和 3% N₂ 气氛下制备的样品, α' 马氏体呈细长的针状。并且 3% N₂ 气氛下制备的样品, 还观察到细小的 TiN 晶粒 (图 7f)。10% N₂ 气氛下制备的样品, 马氏体明显变粗, 并且氮化物颗粒 (图 7c、7g) 尺寸增大。30% N₂ 气氛下制备的样品, 观察到大颗粒的氮化物 (图 7d、7h), 并且马氏体粗化, 与纯 Ar、3% N₂、10% N₂ 气氛下制备样品形貌有大的变化, 说明了 SLM 过程中, N₂ 浓度会对钛基复合材料的微观组织产生影

表 3 SLM 加工过程中 N₂ 浓度和 LED 数值

Table 3 N₂ concentrations and LED value in SLM process

Sample	Nitrogen content, $\varphi/\%$	Laser energy density/ J mm ⁻³
11	0	163.6
15	3	163.6
16	10	163.6
17	30	163.6

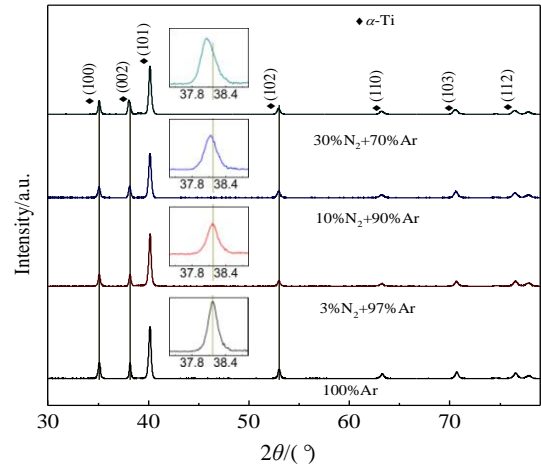


图 6 不同 N₂ 浓度气氛下 SLM 成形样品的 XRD 图谱 (插图为 (002) 衍射峰的放大图)

Fig.6 XRD patterns of the samples fabricated by SLM in different N₂ concentrations atmospheres (the insets are enlarged views of the (002) diffraction peak)

响, 随着 N₂ 浓度的上升, 氮化程度加深。在 SLM 过程中, 高温 Ti 熔池附近的 N₂ 裂解, 为气-液反应 (N+Ti→TiN) 提供了 N 原子/离子, Ti 熔池对气态 N 原子有较强的亲和力, N 原子迅速在 Ti 熔池中扩散、反应生成氮化物。并且由于熔池的对流作用, 生成的氮化物可以在熔池中连续移动, 使增强相更加均匀地分布^[26, 40]。SLM 快速冷却过程中, 氮化物从液相中析出并长大为形状各异的第二相 (如图 7f~7h、图 8a)。在 3% N₂ 气氛下, 提供的 N 原子较少, 生长的氮化物生长到一定程度后, 无法继续生长。因此样品中的氮化物大都处于纳米尺度 (图 7b、7f)。随着 N₂ 浓度的增加, 气-液反应中 N₂ 提供的 N 原子增多, 生成的氮化物的尺寸明显增大。马氏体是 SLM 制备 Ti6Al4V 的主要组织^[41, 42], 从图 7 观察到, 纯 Ar 和 3% N₂ 浓度下 SLM 制备的样品, 马氏体为细长的针状, 而 30% N₂ 气氛下, 样品中生成的氮化物降低了复合材料的马氏体转变温度, 导致 α -Ti 片层状晶粒的形成^[41], 对样品的力学性能产生影响, 这将在之后进行讨论。

图 8 为在 30% N₂ 气氛下 SLM 成形样品的组织及 EDS 能谱分析, 进一步证明了样品中存在 TiN 增强相。图 8a、8b 分别为样品的 SEM 组织及 “Spectrum 1” 区域的 EDS 能谱。可以看出, 样品的 N 和 Ti 元素含量较高。图 8c~8f (对应图 8a) 分别为 Ti、N、Al、V EDS 元素面扫描, 在析出物所在区域, N 和 Ti 元素富集, 而 Al 和 V 元素含量极低, 这证明了 TiN 的存在^[26]。图 8h 为沿图 8g Line 1 的 EDS 元素线扫描。由图可知, 在 EDS 检测方向上, 经过大颗粒析出物的路径, N 元素含量增加, 再次证明在 N₂ 气氛下有氮化物生成。

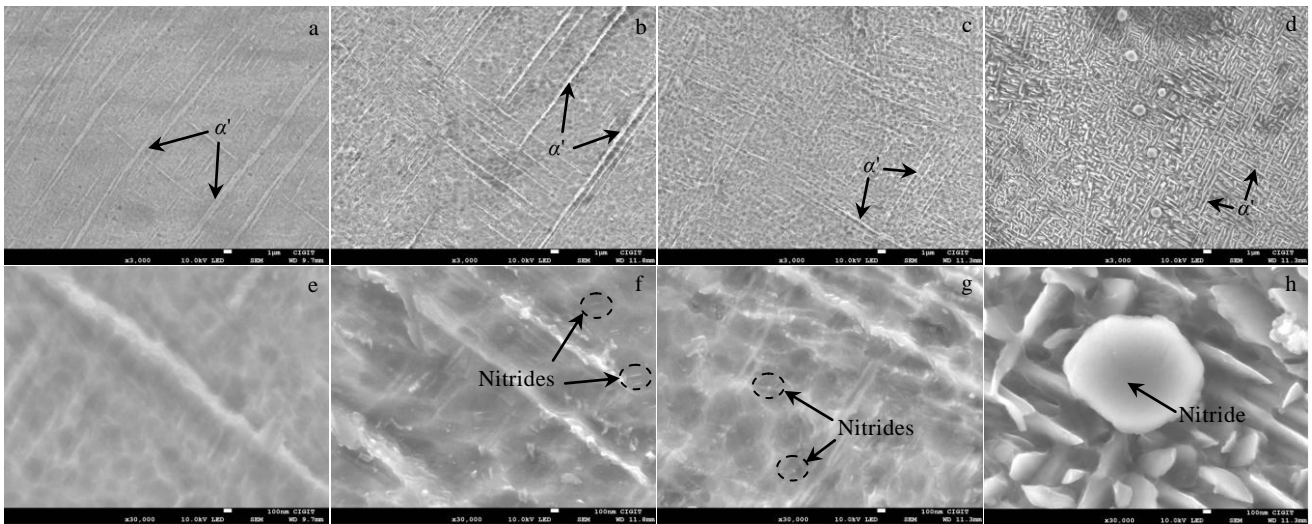


图 7 不同 N₂ 浓度气氛下 SLM 成形样品的 SEM 组织

Fig.7 SEM microstructures of the samples fabricated by SLM in different N₂ concentrations atmospheres: (a, e) sample 11, (b, f) sample 15, (c, g) sample 16, and (d, h) sample 17

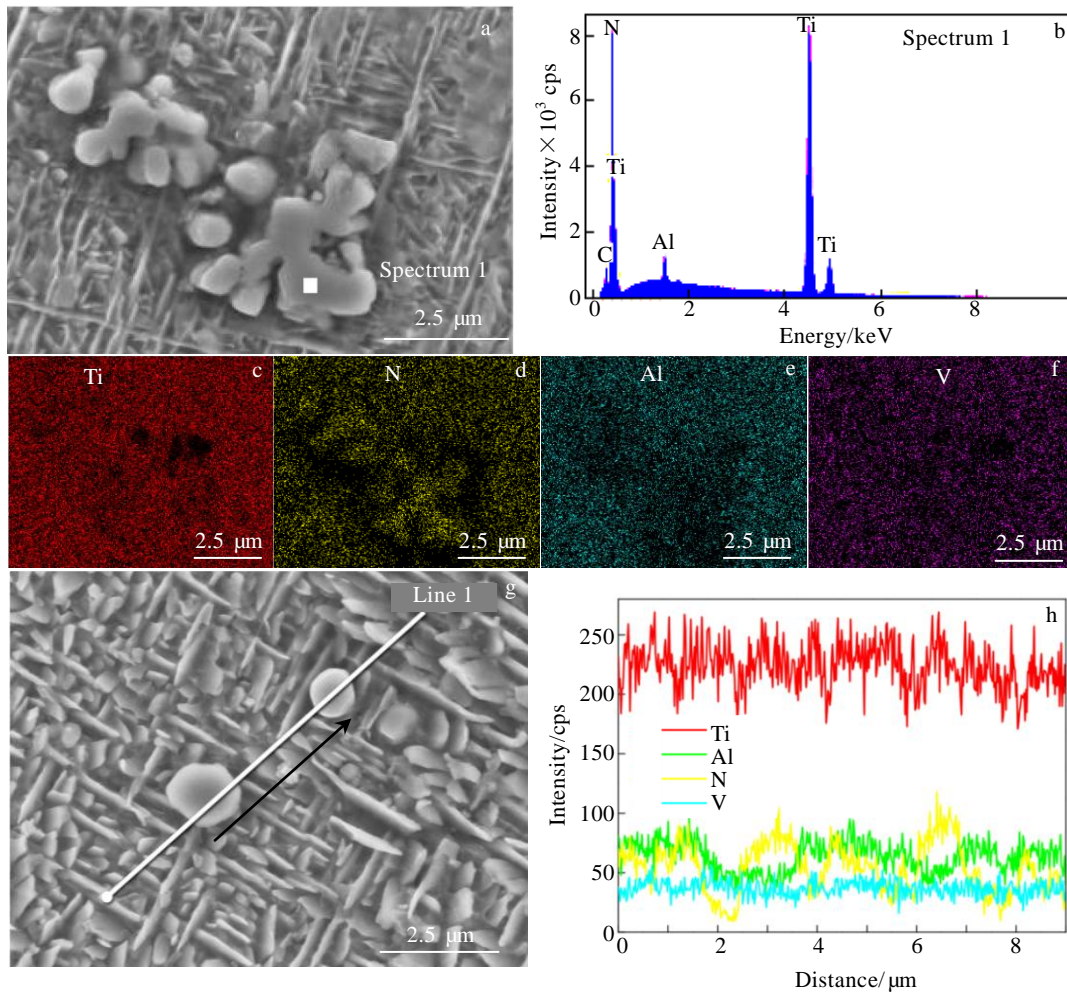


图 8 30% N₂ 气氛下制备样品的 SEM 组织及 EDS 能谱分析

Fig.8 SEM microstructures and EDS analysis results of the sample fabricated in 30% N₂ atmosphere: (a) SEM image; (b) EDS of spectrum 1; EDS element mappings of Ti (c), N (d), Al (e) and V (f) corresponding to Fig.8a; (g) SEM microstructure (black arrow indicates the direction of EDS line-scan); (h) EDS element line scan along Line 1 in Fig.8g

表 4 显示了不同 N_2 浓度下 SLM 成形样品的致密度和硬度。纯 Ar 和 3% N_2 气氛中制备的样品致密度相近, TiN 的密度高于 Ti6Al4V 合金, 但 3% N_2 气氛下 SLM 成形样品的 TiN 含量较低, 因此对样品密度的提升较低。而 10% 和 30% N_2 气氛下制备的样品, 由于大颗粒氮化物增强相含量的增加, 样品的致密度理论上应该有大幅的提高, 但大量氮化物的产生以及氮化程度加深, 导致样品脆化, 并且出现裂纹、孔隙等缺陷^[43], 抵消了氮化物对样品密度的提高。图 9 为 30% N_2 气氛中制备样品的微观形貌。从图 9a 中可以观察到原位反应生成的氮化物发生团聚, 并且其边缘有孔隙产生。并且样品中局部区域有裂纹产生(图 9b), 导致其致密度降低。表 4 为样品的显微硬度, 随着 N_2 浓度的增加而增加, 一方面, N 在 Ti 晶格中固溶度增大; 另一方面, 样品中原位反应生成的 TiN 增强相含量增加。由于原位反应生成的氮化物分散性好, 而且其硬度高于 Ti6Al4V 基体, 通过弥散强化、固溶强化和载荷传递强化, 复合材料的显微硬度增大^[44]。

图 10 显示了不同 N_2 浓度气氛下 SLM 成形样品的压缩应力-应变曲线。图 11 显示了样品的屈服强度、极限强度和塑性随工作气氛中 N_2 浓度的变化关系。与纯 Ar 气氛下制备的 Ti6Al4V 合金相比, 3% N_2 气氛下制备的 Ti6Al4V 基复合材料的屈服强度、极限强度和



图 9 30% N_2 气氛中制备的样品不同区域经过打磨、抛光后的微观形貌

Fig.9 Morphologies of different areas of the sample prepared in 30% N_2 atmosphere after polishing and grinding

表 4 不同 N_2 浓度气氛下 SLM 成形样品的致密度和显微硬度

Table 4 Relative density and hardness of the samples fabricated by SLM in different N_2 concentrations atmospheres

Nitrogen content, $\varphi/\%$	0	3	10	30
Relative density/%	99.82 \pm 0.06	99.84 \pm 0.04	99.73 \pm 0.03	99.72 \pm 0.02
Microhardness, HV/ \times 9.8 MPa	395.92 \pm 2.42	419.61 \pm 7.24	458.76 \pm 3.69	544.89 \pm 1.45

塑性同时得到提升。主要有以下几点原因: 首先, 原位反应生成的增强相可对 Ti 基体晶粒的生长起到“钉扎”作用, 可阻止其晶体长大, 起到细晶强化的作用; 其次, 气体分散性和扩散性好, 气-液反应生成的氮化物析出相分散性好, 可起到析出强化和弥散强化的作用; 再次, 原位反应生成的增强相和基体相界面干净、结合强度高, 有利于载荷由基体向增强相传递, 可充分发挥增强相的强化效果。另外, 气体分子尺寸小, 可生成纳米增强相。纳米相的比表面积大, Orowan 强化机制的贡献极大程度增加, 因此, 需要更大的外应力才能使位错越过纳米增强相而继续滑移。

此外, 样品的屈服强度随着工作气氛中 N_2 浓度的增加而增大。这主要是由于原位反应生成的氮化物析

出相的强化作用和 N 的固溶强化作用。然而, 当 N_2 浓度较高时, 10% 和 30% N_2 气氛下制备的复合材料的塑性和极限强度逐渐降低。这主要是因为 N_2 裂解提供充足的 N 原子/离子, 因此 Ti6Al4V 基体材料氮化程度加深, 并且有一些大颗粒的氮化物析出, 造成样品脆化, 强度和塑性降低。

图 12 显示了不同 N_2 浓度气氛下 SLM 成形的 Ti6Al4V 基复合材料的断口形貌。样品的断裂方式主要以韧性断裂和准解理断裂为主, 3% N_2 下制备的样品断裂面观察到大面积的韧窝, 且韧窝大而深, 体现出样品具有良好的塑性。在 10% N_2 下制备的样品断裂面韧窝小而浅, 30% N_2 下制备的样品断裂面非常光滑, 表明样品的塑性极差。

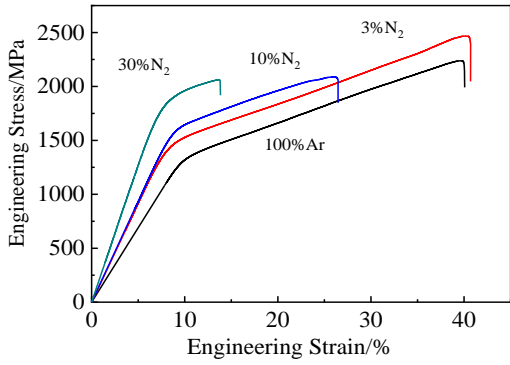


图 10 不同 N₂ 浓度气氛下 SLM 成形样品的应力-应变曲线
 Fig.10 Stress-strain curves of the samples fabricated by SLM in different N₂ concentrations atmospheres

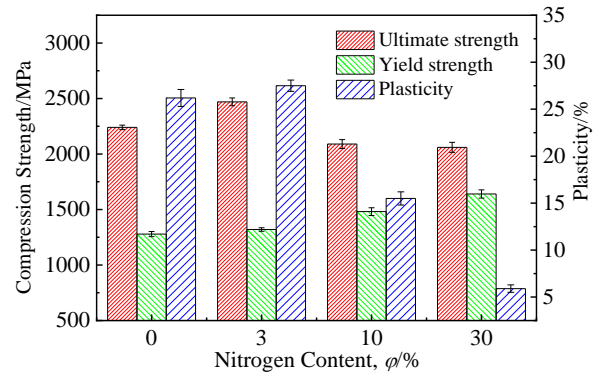


图 11 样品的极限强度、屈服强度和塑性随 N₂ 浓度的变化
 Fig.11 Ultimate strength, yield strength and plasticity of the samples as functions of N₂ concentration

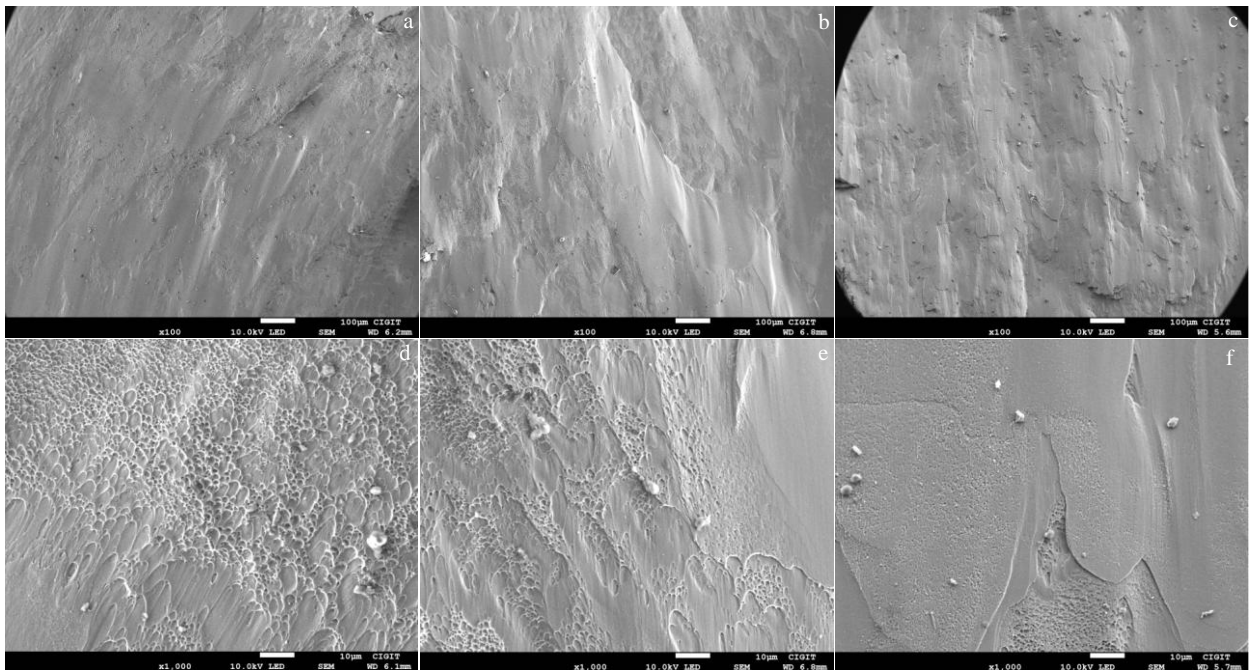


图 12 15、16、17 号样品的断口 SEM 形貌
 Fig.12 Fracture SEM morphologies of sample 15 (a, d), 16 (b, e) and 17 (c, f)

3 结 论

1) 在 SLM 成形 Ti6Al4V 合金的过程中, LED 在 58.2~81.8 J/mm³ 的窗口内,形成的熔池粘度较高、流动性和冶金结合较差,成形后的样品有较多未完全熔化的粉末颗粒和体积较大的不规则孔洞,造成了材料的力学性能较差。而 LED 在 218.2~290.9 J/mm³ 窗口内,SLM 过程中过烧现象和飞溅现象严重,同时伴随着孔洞、裂纹和高残余应力,材料的综合性能表现较差。LED 在 84.8~163.6 J/mm³ 窗口内,成形材料致密度高,无大量明显的缺陷,

材料的综合性能最好。

2) SLM 工作气氛中 N₂ 浓度对 Ti6Al4V 钛基复合材料的微观组织和力学性能具有重要的影响。在 3% N₂ 浓度下,复合材料组织中马氏体呈细长的针状,且原位反应生成了纳米级的 TiN 增强相,而且部分 N 固溶进入 Ti 晶格中。因此,复合材料的压缩屈服强度、极限强度和塑性提升。而 N₂ 浓度在 10% 以上时,复合材料氮化程度加深,析出的氮化物尺寸增大,组织中马氏体短而粗,虽然复合材料硬度和屈服强度增大,但材料脆化,极限强度和塑性降低。

参考文献 References

- [1] Liu Y J, Zhang J S, Liu X C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 822: 141 696
- [2] Zhao Chunling(赵春玲), Li Wei(李维), Wang Qiang(王强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 2841
- [3] Kruth J P, Mercelis P, Vaerenbergh J V *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2005, 11: 44
- [4] Zhang L C, Attar H. *Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18: 463
- [5] Zharebtsov S V, Kudryavtsev E A, Salishchev G A *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 121: 152
- [6] Wei W H, Shao Z N, Shen J *et al. Materials Science and Technology*[J], 2017, 34: 191
- [7] Zong Xuewen(宗学文), Zhang Jian(张健), Lu Bingheng(卢秉恒) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2106
- [8] Sanyal S, Shukla M, Dandapat N *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2018, 500: 22
- [9] Gu D, Hagedorn Y C, Meiners W *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60: 3849
- [10] Zhou S F, Zhao Y, Wang X J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153 422
- [11] Kundu S, Hussain M, Kumar V *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2018, 97: 2635
- [12] Wang Haojie(汪豪杰), Yang Fang(杨芳), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 709
- [13] Thijs L, Verhaeghe F, Craeghs T *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58: 3303
- [14] Gu D, Shen Y, Lu Z. *Materials Letters*[J], 2009, 63: 1577
- [15] Liu Fencheng(刘奋成), Hu Wenwei(胡文伟), Jia Jiongyu(贾炅昱) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(10): 3684
- [16] Chan K S, Koike M, Mason R L *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 44: 1010
- [17] Facchini L, Magalini E, Robotti P *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2010, 16: 450
- [18] Gao Ruining(高芮宁), Xiong Yinze(熊胤泽), Zhang Hang(张航) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 249
- [19] Bael S V, Chai Y C, Truscetto S *et al. Acta Biomater*[J], 2012, 8 (7): 2824
- [20] Kasperovich G, Haubrich J, Gussone J *et al. Materials & Design*[J], 2016, 105: 160
- [21] Osakada K, Shiomi M. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2006, 46: 1188
- [22] Liu Shichao(刘世超), Lei Pengfei(雷鹏飞), Liu Min(刘敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(10): 3543
- [23] Tong J, Bowen C R, Persson J *et al. Materials Science and Technology*[J], 2016, 33: 138
- [24] Wang J, Guo X, Xiao L *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2014, 27: 205
- [25] Patil A S, Hiwarkar V D, Verma P K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 165
- [26] Wei W H, Wu W J, Fan S Q *et al. Materials & Design*[J], 2021, 202: 109 578
- [27] Mohseni H, Nandwana P, Tsoi A *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 83: 61
- [28] Yilbas B S, Akhtar S, Aleem B J A *et al. Applied Surface Science*[J], 2010, 257: 531
- [29] Lisiecki A. *Materiali in Tehnologije/Materials and Technology*[J], 2017, 51: 577
- [30] Yang Guang(杨光), Wang Bingyu(王冰玉), Zhao Shuo(赵朔) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2641
- [31] Abboud J H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 214: 19
- [32] Wei W H, Zhang Q, Wu W J *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 187: 310
- [33] Ma Dawei(马大卫). *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2021, 42: 460
- [34] Sun Jing(孙靖), Li Peng(李鹏), Zhu Xiaogang(朱小刚) *et al. Applied Laser*(应用激光)[J], 2018, 38: 908
- [35] Li Jishuai(李吉帅), Qi Wenjun(戚文军), Li Yajiang(李亚江) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2017, 31(10): 65
- [36] Sun Xiaofeng(孙小峰), Huang Jie(黄洁), Rong Ting(荣婷) *et al. MW Metal Forming*(金属加工(热加工))[J], 2021(8): 1
- [37] Ye Xiu(叶秀), Wu Meiping(武美萍), Miao Xiaojin(缪小进) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2021(8): 301
- [38] Kruth J P, Levy G, Klocke F *et al. CIRP Annals*[J], 2007, 56: 730
- [39] Chang F, Gu D, Dai D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 272: 15
- [40] Baskin K, Flores K M, Weisensee P B. *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2020, 146: 118 830
- [41] Li H, Yang Z, Cai D *et al. Materials & Design*[J], 2020, 185: 108 245

- [42] Qiu C, Adkins N J E, Attallah M M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 578: 230
- [43] Miao Run(苗 润), Liu Bingliang(刘兵亮), Ren Siyu(任思雨) *et al. Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2021(3): 25
- [44] Lin J J, Guo D J, Lv Y H *et al. Materials & Design*[J], 2018, 157: 200

Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ Laser Additive Manufactured TiN Reinforced Ti6Al4V Matrix Composites Based on Gas-Liquid Reaction

Zhu Lei^{1,2}, Wu Wenjie¹, Fan Shuqian¹, Zhang Kaiwang², Wei Wenhou¹

(1. Chongqing Key Laboratory of Additive Manufacturing Technology and Systems, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

(2. School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The Ti6Al4V alloys were fabricated by selective laser melting (SLM) technology. The effect of laser energy density (LED) on the relative density, microhardness, compression strength and plasticity of the Ti6Al4V alloys was studied. Effects of N₂ concentration on microstructure and mechanical properties of the Ti6Al4V matrix composites were studied. The results show that the optimum LED processing window for SLM of Ti6Al4V alloys is in the range of 84.8~163.6 J/mm³. In the optimum LED window, the TiN reinforced Ti6Al4V matrix composites were fabricated by SLM in different N₂ concentrations (3vol%, 10vol% and 30vol%) atmospheres based on gas-liquid reaction. The composite fabricated by SLM in 3vol% N₂ atmosphere exhibits a good combination of high strength and high plasticity. The strengthening and toughening mechanisms were studied.

Key words: selective laser melting; titanium matrix composites; laser energy density; TiN; gas-liquid reaction

Corresponding author: Wei Wenhou, Ph. D., Associate Professor, Chongqing Key Laboratory of Additive Manufacturing Technology and Systems, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, P. R. China, Tel: 0086-23-65935779, E-mail: weiwenhou@cigit.ac.cn