

增材制造 Ti6Al4V 基复合材料研究进展

王 琪, 李 智, 张海军, 刘江昊

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: Ti6Al4V 基复合材料具有高杨氏模量、高比强度、良好的耐磨性和高温耐久性等一系列优异的性能, 在航空航天、汽车制造和石油化工等高端结构材料领域具有广阔的应用前景。然而, Ti6Al4V 基复合材料的传统减材制造方法存在能耗高、效率低、工艺复杂、材料利用率低和后处理加工成本高等共性缺点, 无法满足规模化应用的需要。在此情况下, 增材制造 (additive manufacturing, AM) 技术因具有能耗低、效率高、材料利用率高及对复杂形状制品可实现近净成型等优点, 在制备 Ti6Al4V 等合金及其复合材料方面具有显著的应用优势和重要的科研价值。综述了现有 Ti6Al4V 基复合材料的增材制造方法, 包括选区激光熔融 (selective laser melting, SLM)、激光定向能量沉积 (laser directed energy deposition, LDED)、电子束熔融 (electron beam melting, EBM)、丝材电弧增材制造 (wire arc additive manufacturing, WAAM) 和电子束自由成形 (electron beam freeform fabrication, EBFF) 法, 总结了上述方法的技术原理和优缺点, 以及以原位合成陶瓷增强相为主的 Ti6Al4V 基复合材料的适宜加工参数、显微形貌特征及力学性能特点, 并展望了增材制造 Ti6Al4V 基复合材料领域的技术发展趋势。

关键词: Ti6Al4V 基复合材料; 增材制造; 原位合成; 陶瓷增强相; 加工参数; 显微形貌; 力学性能

中图分类号: TG148; TB333; TP391.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)05-0375-16

引用格式: 王琪, 李智, 张海军, 等. 增材制造 Ti6Al4V 基复合材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(5): 375-390.
WANG Q, LI Z, ZHANG H J, *et al.* Progress in Additive Manufacturing of Ti6Al4V-Based Composites[J]. Materials China, 2023, 42(5): 375-390.

Progress in Additive Manufacturing of Ti6Al4V-Based Composites

WANG Qi, LI Zhi, ZHANG Haijun, LIU Jianghao

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology,
Wuhan 430081, China)

Abstract: Owing to their multiple outstanding properties including high Young's modulus, high specific strength, good wear resistance and high temperature durability, Ti6Al4V-based composites had broad prospects in various high-end structural application-fields such as aerospace, automotive manufacturing and petrochemical engineering. However, conventional subtractive manufacturing methods for preparation of Ti6Al4V-based composites were unable to satisfy the requirement of mass production, due to their common disadvantages including high energy consumption, low efficiency, complex processes, low material utilization ratio and the requirement of cost-intensive post-treatments. In respect of this, additive manufacturing (AM) technology with a series of merits including low energy consumption, high efficiency, high material utilization ratio and the capability of near-net forming complex-shaped products, had obvious applying advantage and important researching value in the field of preparing Ti6Al4V-based composites. This paper reviews the present additive manufacturing methods for preparation of Ti6Al4V-based composites, including selective laser melting (SLM), laser directed energy deposition (LDED), electron beam melting (EBM), wire arc additive manufacturing (WAAM) and electron beam freeform fabrication (EBFF), summarizes their technical principles and advantages/disadvantages, appropriate processing parameters, microscopic morphology characteristics and featuring mechanical properties of the Ti6Al4V-based composites containing *in-situ*

formed ceramic reinforcing phases, and outlooks the future development trends in the field of additive manufacturing Ti6Al4V-based composites.

Key words: Ti6Al4V-based composite; additive manufacturing; *in-situ* form; ceramic reinforcing phase; processing parameter; microscopic morphology; mechanical properties

收稿日期: 2021-09-13 修回日期: 2021-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52072274, 51872210)

第一作者: 王 琪, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘江昊, 男, 1984 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: liujianghao2014@wust.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109010

1 前言

Ti6Al4V 合金因其有密度低、比强度高、生物相容性好、低温稳定性好及力学性能优良等特点^[1,2], 在航空航天、生物医学、化工设备、电子元件和国防工业等领域得到了广泛应用^[3-6]。然而, 随着在上述领域应用的不断深化, Ti6Al4V 在硬度、耐磨性能、抗腐蚀和抗氧化性能方面的性能短板被逐渐凸显^[7-9]。解决此问题的主要方法之一是向 Ti6Al4V 基体中加入高温陶瓷增强相, 即利用高温陶瓷增强相的高硬度、高耐磨性能及优秀的抗腐蚀和抗氧化性能等性能特点, 结合 Ti6Al4V 的高韧性和强损伤包容能力等本征性能优势^[10], 制备具有优秀综合性能的 Ti6Al4V 基复合材料^[11]。当前, 已被用于 Ti6Al4V 基复合材料的陶瓷增强相包括一硼化钛 (TiB)^[12]、碳化钛 (TiC)^[13] 和氮化钛 (TiN)^[14] 等。

传统的 Ti6Al4V 基复合材料制备方法, 包括反应烧结、铸造和锻造等, 均属“减材制造”范畴, 普遍存在能耗高、效率低、材料利用率低和加工成本高等共性缺点^[15]。此外, 由于 Ti6Al4V 基复合材料存在导热性差、应变硬化倾向显著以及易氧化^[16,17] 等缺点, 导致采用减材制造方法制备 Ti6Al4V 基复合材料及其复杂结构制品的难度较大。相较之下, 增材制造方法可实现低能耗、高效率地一体化近净成型具有复杂形状及与锻造法制品性能相当甚至综合性能更优越的 Ti6Al4V 基复合材料制品, 从而不仅显著提高了材料利用率, 而且大幅降低了后续处理过程的加工成本^[1,18]。因此, 增材制造方法已成为当前制备高性能 Ti6Al4V 基复合材料的主流方法。

基于此, 本文将综述 Ti6Al4V 基复合材料的主要增材制造方法, 包括选区激光熔融 (selective laser melting, SLM)、激光定向能量沉积 (laser directed energy deposition,

LDED)、电子束熔融 (electron beam melting, EBM)、丝材电弧增材制造 (wire arc additive manufacturing, WAAM) 和电子束自由成形 (electron beam freeform fabrication, EBFF) 法, 如图 1 所示。分析这些方法的技术原理及优缺点, 总结不同增强相种类的 Ti6Al4V 基复合材料的适宜加工参数、显微结构特征及力学性能, 并展望 Ti6Al4V 基复合材料的增材制造技术发展方向。

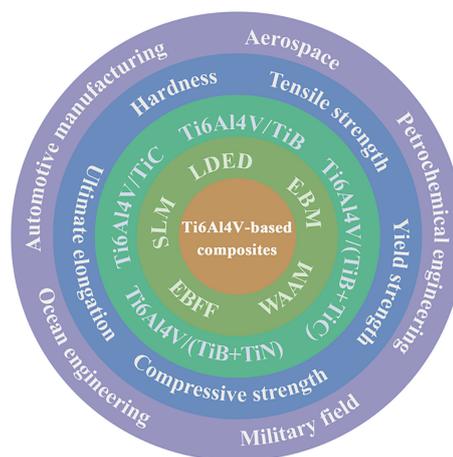


图 1 增材制造 Ti6Al4V 基复合材料的方法、性能与应用

Fig. 1 Methods, properties and applications of additive manufactured Ti6Al4V-based composites

2 选区激光熔融法制备 Ti6Al4V 基复合材料

选区激光熔融 (SLM) 法, 亦可被称为激光粉末床熔融 (laser powder bed fusion, LPBF) 法和直接金属激光烧结 (direct metal laser sintering, DMLS) 法^[19]。该方法根据数字化模型路径引导激光选择性熔化粉末层, 并且通过叠层铺粉-加工的方式制备与模型结构和尺寸相同的三维材料件^[20], 其工作原理示意图如图 2 所示^[21]。

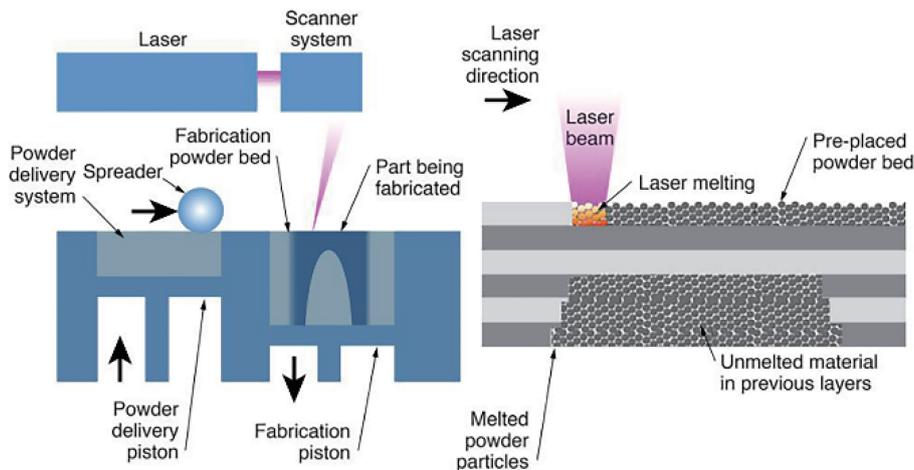


图 2 选区激光熔融 (selective laser melting, SLM) 法工作原理示意图^[21]

Fig. 2 Schematic illustration of SLM working principle^[21]

在 SLM 法加工过程中, 良好的原料粉体流动性是制备高致密制品的前提条件, 输出功率(input power)、扫描速度(scanning speed)、扫描间距(hatch spacing)和分层厚度(layer thickness)是用于调控制品组成、结构和性能的主要激光加工参数。此外, 激光对原料粉体的加工效果还受到粉体的激光吸收率/反射率、颗粒形状和尺寸及堆积密度等物理性质和状态的影响。其中, 粉体对于特定波长激光的吸收率直接影响它在激光加工过程中的实际输入能量密度。因此, 为了整体性调控激光加工效果并体现各种主要加工参数的影响, 研究者们提出了“激光能量密度(E)”的概念, 其经验计算公式如式(1)^[1, 22]:

$$E = \frac{\alpha P}{v \cdot h \cdot t} \quad (1)$$

式中: E 是激光能量密度($\text{J} \cdot \text{mm}^{-3}$); α 是粉体激光吸收率; P 是输出功率(W); v 是扫描速度($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$); h 是扫描间距(mm); t 是分层厚度(mm)。

对于增材制造法制备的 Ti6Al4V 基复合材料, 其增强相可根据引入方式被分为 2 类: 直接加入型和原位合成型。相较之下, 含有原位合成增强相的 Ti6Al4V 基复合材料通常具有更高界面结合强度、更高的物相分布均匀性、更小的晶粒尺寸和更优越的综合性能^[23, 24]。因此, 采用原位合成方法引入增强相已成为增材制造 Ti6Al4V 基复合材料的主流方法。本文针对以原位合成增强相为主的 Ti6Al4V 基复合材料的研究工作进行论述。

2.1 Ti6Al4V/TiB 复合材料

一硼化钛(TiB)具有高熔点(2200 °C)、高弹性模量(550 GPa)和高硬度等优秀的本征性能, 且其热膨胀系数($8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和密度($4.54 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)分别与 Ti6Al4V 的热膨胀系数($8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和密度($4.42 \sim 4.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

高度接近。因此, 采用 TiB 相作为 Ti6Al4V 基体的增强相, 可有效降低密度差异和相界面不相容性对复合材料结构和性能稳定性的潜在危害。此外, 在 SLM 法的激光加工条件下, Ti6Al4V 基体中的钛元素和外加二硼化钛(TiB_2)或单质硼(B)中的硼元素可发生化学反应以原位合成 TiB 相。文献报道表明^[22, 24, 25], 采用此方法制备的 Ti6Al4V/TiB 复合材料中, TiB 相与 Ti6Al4V 相界面润湿性好、结合强度高且不存在其他金属间化合物, 因而有助于实现加载条件下载荷从基体向增强相的有效传递, 进而显著提升复合材料的综合力学性能。

Farayibi 等^[25]以经聚乙烯醇(PVA)改性的 Ti6Al4V-10%TiB₂(质量分数, 下同)混合粉体为原料, 采用 SLM 法制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。结果表明, 经 SLM 法加工后, TiB₂ 与 Ti 发生化学反应原位合成了具有不同长度晶须状结构的 TiB 增强相。在经优化的加工参数($P=100 \text{ W}$, $v=1200 \sim 2000 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, $h=0.025 \text{ mm}$, $t=0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$)条件下, 所制备的复合材料硬度为 4.3~4.9 GPa, 较 Ti6Al4V 基体硬度(3.4 GPa)提高了约 30%。

Cai 等^[24]采用 SLM 法以 Ti6Al4V-(1~3)%TiB₂ 粉体为原料, 在 $P=240 \text{ W}$ 、 $v=300 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $h=0.12 \text{ mm}$ 和 $t=0.05 \text{ mm}$ 的加工参数条件下, 制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。此材料中原位合成的 TiB 相具有典型的织构化结构, 其形成机理如图 3 所示。首先, 当激光接触粉体层时, 原料粉体迅速被熔化; 然后, 初生 β -Ti 和 TiB 相形核并长大; 最后, 在表面张力和 Marangoni 对流的作用下, TiB 相重新排列并形成典型的织构化结构。研究结果还显示, TiB 含量在 0~5% 范围内, 该复合材料的硬度、杨氏模量和耐磨性能均随 TiB 增强相含量的上升而提高。

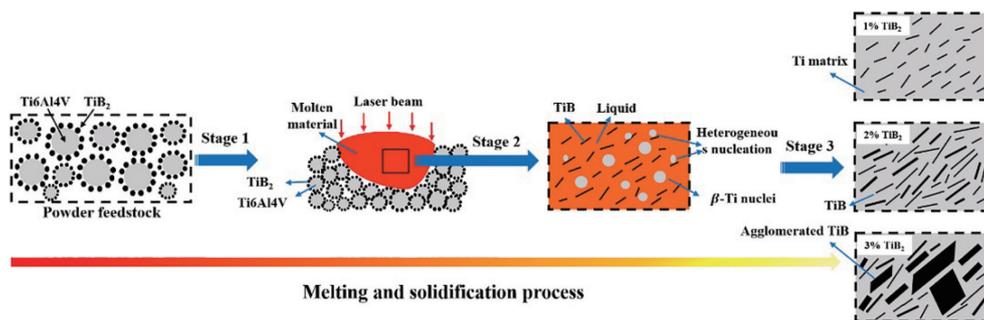


图 3 SLM 法制备 Ti6Al4V/TiB 复合材料的机理示意图^[24]

Fig. 3 Schematic illustration of the Ti6Al4V/TiB composites prepared by SLM method^[24]

Su 等^[9]以 Ti6Al4V-(1~3)%TiB₂ 为原料粉体, 采用 SLM 法, 在 $P=200 \text{ W}$ 、 $v=(300 \sim 1200) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $h=0.08 \text{ mm}$ 和 $t=0.02 \text{ mm}$ 的加工参数条件下制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料, 并研究了激光能量密度对 TiB 相形貌以及制品致密度和硬度的影响。结果表明, 随着能量密度的降低,

Ti6Al4V/TiB 复合材料的致密度相应升高直至 99.9% (同时存在裂纹)。在此过程中, Ti6Al4V/TiB 复合材料的 TiB 相形貌由棒状逐渐演变为近似球状, 而硬度呈先增大后减小的趋势。以含 1% 和 3% TiB₂ 为原料制备的 Ti6Al4V/TiB 复合材料的硬度分别在 156 和 250 $\text{J} \cdot \text{mm}^{-3}$

的能量密度条件下达到峰值, 分别为 4.6 和 5.1 GPa。Zhou 等^[15]以 Ti6Al4V-1.18%TiB₂ 为原料, 在较低能量密度(75~83 J·mm⁻³)条件下, 制备了致密度高于 99.5%且无裂纹的 Ti6Al4V/TiB 复合材料。与 Ti6Al4V 基体相比, 该材料的硬度、耐压强度和抗拉强度分别提高了 14%、36%和 25%。此性能强化效果应归因于“细晶强化”和“载荷转移强化”双重强化机制的协同作用。

He 等^[26]采用 SLM 法和 Ti6Al4V-(1~10)%硼粉原料粉体, 以 14 组 P - v 分别扫描了 14 个轨道, 制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。结果表明, 该材料硬度相较于 Ti6Al4V 基体明显提升。当加入硼粉量为(2~5)%时, 所制备 Ti6Al4V/TiB 复合材料的加工参数具有更广的可调节区间(P : 115~215 W、 v : 580~1600 mm·s⁻¹)。在该加工参数区间内, 所得复合材料的 TiB 相晶粒尺寸为 70~120 nm 且团簇为网络状结构, 从而利于提升其力学性能。而 Verma 等^[22]以 Ti6Al4V-(0.1~1.5)%硼粉为原料粉体, 在加工参数为 $P=400$ W、 $v=7000$ mm·s⁻¹、 $h=0.075$ mm 和 $t=0.03$ mm 的条件下制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。其中原位合成的多尺度棒状 TiB 相成功促进了 Ti6Al4V 基体的晶粒细化。结果表明, 当原料中硼粉含量不低于 0.5%时, 所制备 Ti6Al4V/TiB 复合材料中 TiB 相的显微结构由板条状转变为等轴状。当硼粉含量为 1.5%时, Ti6Al4V/TiB 复合材料的硬度和耐磨性能在“细晶强化”和“硬质 TiB 颗粒增强”的双重机制作用下显著提高。与 Ti6Al4V 基体相比, 该 Ti6Al4V/TiB 复合材料的硬度(4.7 GPa)提高了约 30%, 且磨损量降低了约 75%。

利用 SLM 法的高能量密度和高升降温速率等加工参数特点, 可制备含纳米 TiB 增强相、无裂纹且高致密的 Ti6Al4V/TiB 复合材料。与 Ti6Al4V 基体相比, 其硬度、耐磨性能、抗拉强度和耐压强度等力学性能分别提升约 14%~34%、75%~100%、25%和 36%。随着能量密度的增加, SLM 法制备的复合材料中 TiB 增强相具有从近似球状向针状/棒状演变的趋势。随着复合材料中 TiB 相含量的提高, 它们在基体中由随机分布逐渐团簇为网络状结构, 从而有助于提高复合材料的硬度和耐磨性等力学性能。相较于 Ti6Al4V-B 原料, 以 Ti6Al4V-TiB₂ 为原料($E>73$ J·mm⁻³)制备的 Ti6Al4V/TiB 复合材料所需的能量密度较高, 且随原料中 TiB₂ 含量的增加而逐渐提高。

2.2 Ti6Al4V/TiC 复合材料

碳化钛(TiC)具有高熔点(3140 ℃)、高硬度和高热稳定性等优秀本征性能^[27], 且其密度(4.93 g·cm⁻³)与 Ti6Al4V 的密度(4.42~4.51 g·cm⁻³)相近^[28]。因此, 将 TiC 作为 Ti6Al4V 基体的增强相材料, 可有效减小基体/增强相密度差异对复合材料结构均匀性和性能的影响。此外, 可用于原位合成制备 Ti6Al4V/TiC 复合材料

的众多碳源之中, 碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)不仅可提供碳元素与基体中钛元素反应以原位合成 TiC 增强相, 而且可凭借其高杨氏模量(1 TPa)和高强度等优秀力学性能进一步促进 Ti6Al4V 基复合材料的强化^[29, 30], 故成为制备 Ti6Al4V/TiC 复合材料的最常用碳源之一。然而, 商用 CNTs 团聚程度高的缺点导致其自身及所生成的 TiC 相在 Ti6Al4V 基体中难以均匀分散。因此, 在不改变 Ti6Al4V 粉体的球形度以及流动性的前提下, 许多研究者采用了行星球磨法^[31]、静电自组合法^[20]以及流化床化学气相沉积法^[8]等原料粉体预处理方法, 均成功实现了促进 CNTs 与 Ti6Al4V 粉体均匀混合的目的, 并且采用 SLM 法制备了具有高结构均匀性的 Ti6Al4V/TiC 复合材料。

Zhuang 等^[31]为了改善 CNTs 的分散程度, 采用行星球磨法制备了作为 SLM 加工原料的 CNTs-Ti6Al4V 复合粉体。结果表明, 在加工参数 $P=250$ W、 $v=400$ mm·s⁻¹、 $h=0.05$ mm 和 $t=0.05$ mm 的条件下, 所制备的 Ti6Al4V/TiC 复合材料具有均匀分散的 TiC 相和优异的力学性能。

Zhou 等^[20]采用静电自组合法, 在不改变 Ti6Al4V 粉体球形度的前提下, 在其表面均匀包覆了经酸处理的 CNTs。随后, 采用 SLM 法, 在加工参数为 $P=20.6$ W、 $v=10$ mm·s⁻¹、 $h=0.1$ mm 和 $t=0.025$ mm 的条件下, CNTs 通过溶解/沉淀机制被完全转化为均匀分散的 TiC 晶粒。当原料中含有 1% CNTs 时, 所制备的复合材料中形成了平均长度和直径分别为 170 和 60 nm 的 TiC 纳米棒; 当原料中 CNTs 含量增加到 2%以上时, 产物中大部分 TiC 晶粒具有微米级球状或枝晶状形貌。结果表明, TiC 相钉扎晶界的作用, 促使所制备 Ti6Al4V/TiC 复合材料的晶粒细化及硬度提升(峰值达 5.7 GPa)。

Liu 等^[8]采用流化床化学气相沉积法, 即向流化床中通入 Ar-C₂H₂ 气体, 再利用 Ti6Al4V 粉体中微量 Fe 杂质的催化作用, 在 Ti6Al4V 粉体表面形成分布均匀且发育完整的 CNTs。以此复合粉体为原料, 在加工参数为 $P=135$ W、 $v=600$ mm·s⁻¹、 $h=0.05$ mm 和 $t=0.03$ mm 的条件下进行 SLM 法加工, 制备了 TiC 和 CNTs 协同增强的 Ti6Al4V 基复合材料, 致密度高达 99.9%。TEM 分析结果如图 4a 和 4b 所示, 部分 CNTs 通过界面固相反应和溶解沉淀 2 种机制分别形成具有纳米球和纳米片 2 种形貌的 TiC 相, 此结果与 SEM 分析结果(图 4c)相一致。力学性能测试结果表明, 在 CNTs 相和 TiC 相的共同作用下, 该 Ti6Al4V 基复合材料的抗拉强度高达 1255 MPa, 最大极限伸长率为 3.2%, 均优于 Ti6Al4V/TiC 复合材料的对应性能。该复合材料的强化机理示意图如图 4d 所示。

另外, Wei 等^[32]以 Ti6Al4V 粉末和含有(6~50)%CH₄

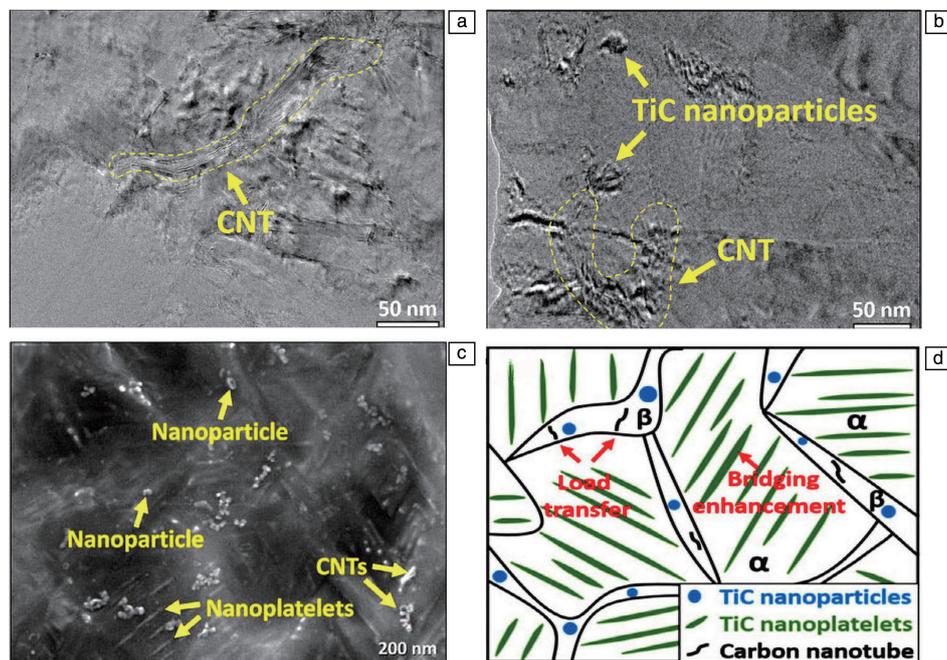


图4 SLM法制备CNTs和TiC协同增强Ti6Al4V基复合材料的TEM照片(a, b)和SEM照片(c); CNTs和TiC协同增强Ti6Al4V基复合材料的强化机理示意图(d)^[8]

Fig. 4 TEM images (a, b) and SEM image (c) of CNTs and TiC synergistically reinforced Ti6Al4V-based composites prepared by SLM; schematic illustration of the strengthening mechanisms of CNTs and TiC synergistically reinforced Ti6Al4V-based composites (d)^[8]

(体积分数)的Ar-CH₄气体为SLM法加工的原料,在 $P=180\text{ W}$ 、 $v=200\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $h=0.11\text{ mm}$ 和 $t=0.05\text{ mm}$ 的加工参数条件下原位合成了在Ti6Al4V基体中均匀分布的球状或片状纳米TiC增强相。结果表明,当CH₄气体体积分数为11.5%时,所制备的Ti6Al4V-2.24%TiC复合材料的综合力学性能最佳,其硬度、耐压强度、屈服强度和极限压缩应变分别为4.1 GPa、2190 MPa、1180 MPa和26%,均优于Ti6Al4V基体的对应性能。

与Ti6Al4V基体相比,采用SLM法制备的Ti6Al4V/TiC复合材料的硬度、抗拉强度和耐压强度等力学性能分别提升约5%~49%、17%和9%~29%。但是,该复合材料面临的最大问题是如何将含碳先驱体与Ti6Al4V粉体均匀复合,从而促进增强相TiC的合成和均匀分布。当前研究结果表明,对原料粉体进行造粒预处理以及采用气态碳源均为可行的改进方法。此外,随着Ti6Al4V基体中TiC相含量的增加,其在基体中的形貌具有从纳米级棒/片/球状演变为微米级枝晶状的趋势,从而有助于提高复合材料的硬度。

2.3 Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料

TiB与TiC均具有优异的力学性能且与Ti6Al4V基体的界面相容性较好。因此,以此两相共同作为Ti6Al4V合金的增强相也是本领域的研究热点之一。在此情况下,可同时扮演硼源和碳源角色的碳化硼(B₄C)被广泛用作制备Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料的原料。大量研究结

果已证明,在激光的作用下,B₄C的硼元素与碳元素可分别与Ti6Al4V基体中的钛元素发生反应以原位合成TiB和TiC增强相,从而协同增强Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料的力学性能。

Golyshev等^[33]以Ti6Al4V-10%B₄C为原料,在SLM法的激光加工条件下原位合成了TiB和TiC陶瓷相,从而制备了Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料。结果表明,TiB和TiC相均匀分布于Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料中,该复合材料硬度高达42.3 GPa,远高于Ti6Al4V基体。不仅如此,该复合材料的耐磨性能较Ti6Al4V基体提升了约200%。

Li等^[34]以Ti6Al4V与0.5%和1.0%的B₄C为原料,采用SLM法和能量密度为 $120\text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 的加工条件,分别制备了无裂纹且高致密($\geq 99\%$)的Ti6Al4V/TiB和Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料。该Ti6Al4V/TiB复合材料具有准连续结构的纳米TiB相,而Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料中存在由TiB晶须和TiC颗粒构成的连续网络状结构。上述结果表明,在“第二相强化”、“细晶强化”和“固溶强化”机制的协同作用下,此Ti6Al4V/TiB与Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料的硬度、耐压强度和真应变分别高达4.5 GPa、1535 MPa和19.3%与5.4 GPa、1747 MPa和14.2%。在此基础之上,Li等^[35]又探究了850℃/2h热处理过程对SLM法制备的Ti6Al4V/TiB复合材料力学性能的影响。经过850℃热处理后,复合材料的

熔池内存在片状 β -Ti 相和 TiB 相的颗粒尺寸增加, 如图 5 和图 6 所示。研究表明, 当该 Ti6Al4V/TiB 复合材料经

850 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 热处理后, 其断裂韧性提高约 76%, 真应变提高至 35% 以上, 且屈服强度达到 1345 MPa。

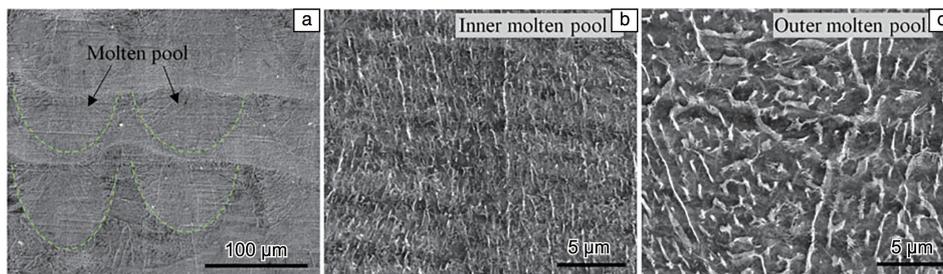


图 5 SLM 法制备 Ti6Al4V/TiB 复合材料的 SEM 照片^[35]: (a) 整体区域, (b) 内部熔池区域, (c) 外部熔池区域

Fig. 5 SEM images of Ti6Al4V/TiB composites prepared by SLM^[35]: overview (a), inner (b) and outer (c) surface of a typical molten pool

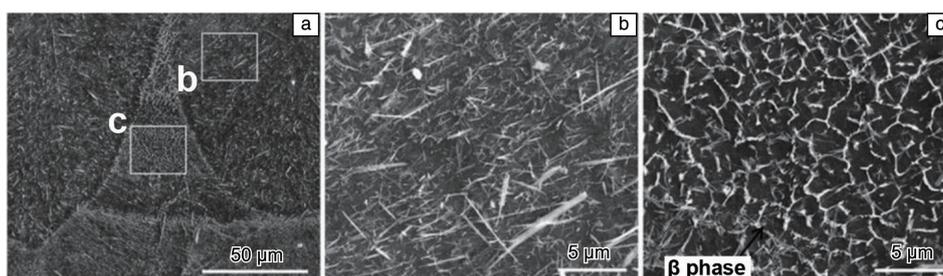


图 6 SLM 法制备 Ti6Al4V/TiB 复合材料经 850 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 热处理后的 SEM 照片^[35]: (a) 整体区域, (b) 内部熔池区域, (c) 外部熔池区域

Fig. 6 SEM images of Ti6Al4V/TiB composites prepared by SLM method after heat treated at 850 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ ^[35]: overview (a), inner (b) and outer (c) surface of a typical molten pool

与 Ti6Al4V 基体相比, 以 B_4C 作为硼源和碳源所制备的 Ti6Al4V/(TiB+TiC) 复合材料, 其硬度、耐磨性能、耐压强度以及屈服强度等力学性能分别提升约 17%~40%、200%、11%~26% 和 17%。采用 SLM 法制备 Ti6Al4V/(TiB+TiC) 复合材料, 主要存在原料 B_4C 粉体的流动性较差以及其密度与 Ti6Al4V 基体密度相差较大等问题, 导致所制备复合材料的结构均匀性较差、缺陷较多和力学性能不佳等普遍性问题。由现有研究结果可知, 对原料粉体进行预造粒处理, 可有效克服不同种类粉体之间的密度差异并增强复合粉体的整体流动性和可打印性能, 有助于提高所制备复合材料的结构均匀性和力学性能。在此基础之上, 辅以充分优化的加工参数, 有望实现原料中 B_4C 及复合材料中增强相含量同步提高的目标, 从而全面且显著提升所制备 Ti6Al4V/(TiB+TiC) 复合材料的力学性能。

2.4 其他 Ti6Al4V 基复合材料

氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 是具有优异力学性能、低摩擦特性和良好生物相容性的碳质材料^[36]。基于 GO 与 Ti6Al4V 的性能特点, 研究者开展了许多研究工作。Miao 等^[37] 采用 SLM 法和 Ti6Al4V-0.5% GO 原料粉体, 在加工参数为 $P=160\text{ W}$ 、 $v=1000\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $h=0.06\text{ mm}$ 和 $t=0.03\text{ mm}$ 条件下制备了 Ti6Al4V 基复合材

料, 并且探究了线、条纹、空心块体和分块变向 4 种扫描策略 (如图 7 所示) 对打印材料的表面粗糙度、孔隙率、硬度和耐磨性能的影响, 还采用有限元法模拟了打印过程的温度场。结果表明, 在分块变向扫描策略下, 打印材料的温度梯度和热应力相对最小, 所制备的 Ti6Al4V 基复合材料的硬度和耐磨性等力学性能最好。Liu 等^[36] 以 Ti6Al4V-(0.5~1.5)%GO 粉体为原料制备了 Ti6Al4V/($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiC}+\text{TiO}_2$) 复合材料。结果表明, 原料中 GO 的

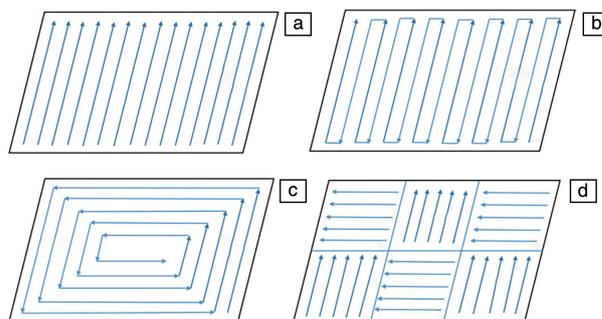


图 7 SLM 法的 4 种扫描策略示意图^[37]: (a) 线扫描策略, (b) 条纹扫描策略, (c) 空心块体扫描策略, (d) 分块变向扫描策略

Fig. 7 Schematic illustration of four scanning strategies of SLM method^[37]: (a) line scanning strategy, (b) stripe scanning strategy, (c) hollow square scanning strategy, (d) chess board partition scanning strategy

引入提高了打印材料的孔隙率。当原料中 GO 含量为 0.5% 时, 所制备 Ti6Al4V/(Al₂O₃+TiC+TiO₂) 复合材料的耐腐蚀性能最好, 且硬度比 Ti6Al4V 基体高 15.80%, 此时复合材料的孔隙率仅为 0.96%。

石墨烯(graphene, GR)具有杨氏模量高、强度高和韧性好等优秀的力学特性。将 GR 与 Ti6Al4V 基体的性能特点相结合的策略同样吸引着研究者。Yan 等^[11]采用 SLM 法和 Ti6Al4V-0.5%GR 原料粉体, 制备了 Ti6Al4V/(GR+TiC)复合材料。结果表明, 部分 GR 与 Ti6Al4V 中钛元素原位反应合成了细小的 TiC 晶粒, 这些 TiC 晶粒与剩余 GR 共同作为增强相, 提高了 Ti6Al4V 基体的力学性能。他们指出, 在“细晶强化”、“第二相强化”、“固溶强化”和“载荷转移强化”等强化机制的共同作用下, 所制备的 Ti6Al4V/(GR+TiC)复合材料的抗拉强度、屈服强度和杨氏模量分别达 1526 MPa、1517 MPa 和 145 GPa。与采用相同原料和放电等离子烧结法制备的 Ti6Al4V/(GR+TiC)复合材料相比, SLM 法制品的

抗拉强度、屈服强度和杨氏模量分别提高了 73%、97% 和 26%。

以 Ti6Al4V-GO/GR 粉体为原料, 采用 SLM 法制备的 Ti6Al4V 基复合材料同样具备优秀的力学性能。适当降低打印材料过程中产生的温度梯度和内应力, 可以有效提升 Ti6Al4V 基复合材料的力学性能。此外, 与“减材制造”法相比, SLM 法打印的复合材料表现出更优秀的力学性能。

根据现有研究, 采用 SLM 法可制备力学性能优秀的 Ti6Al4V 基复合材料。在“细晶强化”、“载荷转移强化”、“第二相强化”和“固溶强化”等强化机制的协同作用下, Ti6Al4V 基复合材料的硬度、抗拉强度、耐压强度和耐磨性能等力学性能均明显优于 Ti6Al4V 基体的对应性能。当前, 加工参数的优化和增强相引入的方式、种类和含量等基础研究仍需进一步深入。另外, 采用 SLM 法制备的 Ti6Al4V 基复合材料所用到的加工参数见表 1。

表 1 SLM 法制备 Ti6Al4V 基复合材料的原料和加工参数

Table 1 Raw materials and processing parameters of Ti6Al4V-based composites were prepared by SLM method

Raw materials	Input power/W	Scanning speed / (mm · s ⁻¹)	Hatch spacing /mm	Layer thickness /mm	Laser spot diameter/mm	Ref.
Ti6Al4V/CNTs	135	600	0.05	0.03	0.075	[8]
Ti6Al4V/TiB ₂	200	300~1200	0.08	0.02	—	[9]
Ti6Al4V/GR	275	1100	0.12	0.03	0.074	[11]
Ti6Al4V/CNTs	250	400	0.05	0.05	0.07	[31]
Ti6Al4V/GO	160	1000	0.06	0.03	0.005	[36]
Ti6Al4V/TiB ₂	80	400	0.06	0.04	0.10	[15]
Ti6Al4V/CNTs	20.6	10	0.10	0.025	0.045	[20]
Ti6Al4V/B	400	7000	0.075	0.03	0.10	[22]
Ti6Al4V/TiB ₂	240	300	0.12	0.05	0.08	[24]
Ti6Al4V/TiB ₂	100	33	0.025	0.2~0.5	—	[25]
Ti6Al4V/B	115~215	580~600	—	—	—	[26]
Ti6Al4V/CH ₄	180	200	0.11	0.05	0.05	[32]
Ti6Al4V/B ₄ C	260	900	0.06	0.04	0.07	[34, 35]
Ti6Al4V/GO	160	1000	0.06	0.03	0.05	[37]
Ti6Al4V/TiC	21~108	50	0.10	0.10	—	[28]
Ti6Al4V/Si ₃ N ₄	96	400~1200	0.09	0.02	—	[23]

3 激光定向能量沉积法制备 Ti6Al4V 基复合材料

激光定向能量沉积(LDED)法的基本原理如图 8 所示^[38], 首先通过氩气流将原料粉体运送至加工区, 再利

用高能激光将粉体熔化, 使之在基板上形成熔池并与基板形成冶金结合。此过程循环进行, 使打印层沿加工方向逐层堆积, 最终形成具有三维结构的打印制品。与 SLM 法相比, LDED 法对制品的材料组成和加工过程要求更灵活, 对粉体形状要求更为宽泛, 但其加工的产品

精度较低, 需进行表面处理和产品切割等后续处理^[39]。

LDED 技术发源于激光熔覆 (laser cladding, LC) 技术^[40], 是最早应用于金属材料的增材制造技术之一, 也被命名为直接金属沉积 (direct metal deposition, DMD)^[41]、激光工程近净成形 (laser engineering net shaping, LENS)^[42]、激光直接制造 (direct light fabrication, DLF)^[43]、激光立体成形 (laser solid forming, LSF)^[44]、激光金属沉积 (laser metal deposition, LMD)^[45] 和直接激光沉积 (direct laser deposition, DLD)^[46] 等。已被广泛应用于制备功能梯度材料、耐腐蚀/耐磨损涂层以及表面再制造等领域^[13, 47-51]。LDED 法的主要加工参数包括: 激光功率 (laser power)、扫描速度 (scanning speed)、粉体流速 (powder flow rate) 和气体流速 (gas flow rate)^[45]。

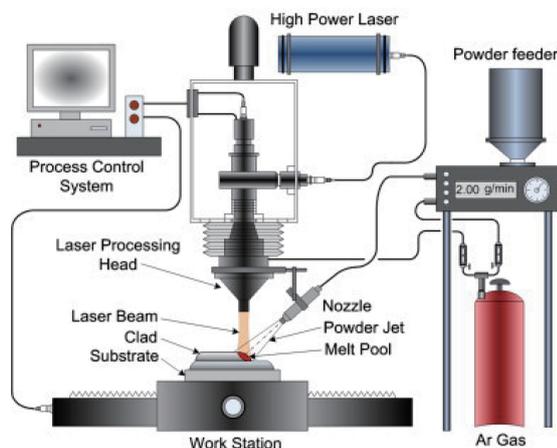


图 8 激光定向能量沉积 (laser directed energy deposition, LDED) 法工作原理示意图^[38]

Fig. 8 Schematic illustration of laser directed energy deposition (LDED) working principle^[38]

3.1 Ti6Al4V/TiC 复合材料

Mahamood 等^[42, 52-56]以 Ti6Al4V-50%TiC 粉体为原料,

采用 LMD 法制备了 Ti6Al4V/TiC 复合材料, 并探究了扫描速度、激光功率和粉体流速等加工参数对复合材料显微结构、硬度和耐磨性能的影响。结果表明, 随着扫描速度的增大, 打印制品 (显微结构 SEM 照片如图 9 所示) 中未熔融 TiC 颗粒的数量增多且尺寸增大, 枝晶状 TiC 颗粒的尺寸相应减小, 复合材料硬度减小。当扫描速度、激光功率和粉体流速分别为 $0.065 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 3 kW 和 $2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 所制备复合材料的耐磨性能最佳。此外, 作者还以 Ti6Al4V-(0~50)%TiC 粉体为原料, 制备了 Ti6Al4V/TiC 功能梯度复合材料, 其适宜的能量密度随 TiC 加入量的提升而增大^[57]。

Li 等^[58]采用 LMD 法和 Ti6Al4V-TiC 原料粉体, 通过调节原料粉体流速, 成功制备了 TiC 体积分数为 (0~50)% 的无裂纹 Ti6Al4V/TiC 梯度复合材料。如图 10 所示, 该材料内 TiC 以未熔融颗粒、共晶以及枝晶等多种形式存在。由于“固溶强化”和“硬质 TiC 增强”的双重机制作用, 所制备 Ti6Al4V/TiC 梯度复合材料的底部和顶部硬度分别为 3.7 和 7.2 GPa。在“载荷转移强化”机制的作用下, 该复合材料的抗拉强度在原料中 TiC 体积分数为 5% 时达到峰值 1225 MPa, 相较于 Ti6Al4V 基体, 抗拉强度提高约 12%。随着 TiC 含量继续增加, 由于未熔融 TiC 颗粒和枝晶 TiC 相数量增多且尺寸增大, 所制备复合材料的极限拉伸性能逐渐下降。Liu 等^[10]也报道了相似的结果, 并且指出 TiC 相的引入抑制了打印材料中针状马氏体的形成。Wang 等^[59]的实验结果也显示, 当原料中含体积分数为 5% 的 TiC 时所制备 Ti6Al4V/TiC 复合材料的极限拉伸性能最佳。另外, Ma 等^[60]指出, Ti6Al4V/TiC 复合材料中 TiC 相含量提高导致材料抗拉强度和极限伸长率降低及热导率提高。当 Ti6Al4V/TiC 复合材料中含 50% 的 TiC 时, 其抗拉强度和极限伸长率分别为 515.5 MPa 和 1.83%, 相较 Ti6Al4V 基体的对应性能, 分别下降了 45.8% 和 78.8%。但另一方面, 此复合

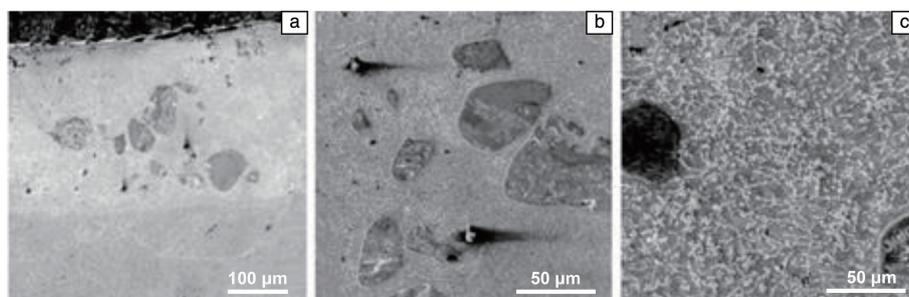


图 9 激光金属沉积技术 (laser metal deposition, LMD) 在不同扫描速度条件下制备 Ti6Al4V/TiC 复合材料的 SEM 照片^[56]: (a) $0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) $0.015 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, (c) $0.02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 9 SEM images of Ti6Al4V/TiC composites prepared by laser metal deposition (LMD) at various scanning speeds^[56]: (a) $0.01 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, (b) $0.015 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, (c) $0.02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

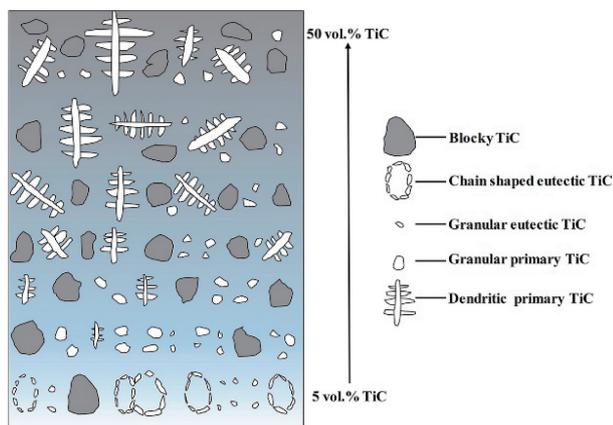


图 10 LMD 法制备 Ti6Al4V/TiC 功能梯度复合材料的显微结构示意图^[58]

Fig. 10 Microstructural schematic illustration of functionally graded Ti6Al4V/TiC composites prepared by LMD method^[58]

材料的热导率为 $9.063 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 较 Ti6Al4V 基体热导率提高了约 26.5%, 从而扩展了该复合材料在高导热材料领域的应用。

Wang 等^[61]为了研究 TiC 颗粒尺寸对 Ti6Al4V/TiC 复合材料显微结构和拉伸性能的影响, 以 Ti6Al4V-5%TiC (4 种不同尺寸的 TiC 粉体) 为原料, 采用 LMD 法分别制备了 4 种 Ti6Al4V/TiC 复合材料。结果表明, 以较小颗粒尺寸 TiC 粉体(最大粒径 $< 10 \mu\text{m}$) 为原料制备的复合材料中共晶 TiC 相体积分数较高、分布较均匀且与基体相界面结合强度较高, 使其抗拉强度(1231.3 MPa)和极限伸长率(2.12%)相较于大尺寸(45~100 μm) TiC 粉体为原料制备的复合材料的对应性能分别提高了约 4% 和 259%。

LDED 法可以灵活控制原料中不同材料粉体的流速, 在制备 Ti6Al4V/TiC 梯度复合材料时有着显著的优势。现有研究表明, 以原料中体积分数 5% 的 TiC 制备的 Ti6Al4V/TiC 复合材料具有最佳的综合力学性能(相较于 Ti6Al4V 基体, 抗拉强度提升约 12%~13%); 以相同含量 TiC 为原料制备复合材料时, 采用较小尺寸 TiC 颗粒有助于提升其力学性能。此外, 具有高含量 TiC(质量分数 $> 50\%$) 增强相的 Ti6Al4V/TiC 复合材料虽然抗拉强度和极限伸长率等力学性能相对较低, 但是在热导率等性能方面有着较大改善, 扩展了该复合材料在高导热材料领域的应用。

3.2 Ti6Al4V/TiB 复合材料

Wang 等^[43]采用 DLF 法和 Ti6Al4V-5%TiB₂ 原料粉体, 制备了高致密、无裂纹和 TiB 增强相分布均匀的 Ti6Al4V/TiB 复合材料。该材料的极限伸长率、屈服强度、抗拉强度、弹性模量和硬度分别高达 6.6%、1050 MPa、

1094 MPa、138 GPa 和 5.5 GPa。不仅如此, 该材料的拉伸断裂过程具有典型的韧性/脆性混合型断裂特征, 且耐磨性能远优于 Ti6Al4V 基体(磨损量减少约 150%), 以上皆归因于 TiB 增强相的作用。

Banerjee 等^[13]以 Ti6Al4V-2% 硼粉为原料, 采用 LENS 法制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。结果表明, 该材料内形成了具有稳定正交晶型 B27 结构的 TiB 增强相。Rashid 等^[50]采用 DLD 法和 Ti6Al4V-0.04% 硼粉原料, 原位合成制备了含 TiB 增强相的 Ti6Al4V/TiB 复合材料。结果表明, 原料中的微量硼粉可显著细化产物 α -Ti 晶粒, 并且通过生成针状 TiB 相使复合材料的硬度相较于 Ti6Al4V 基体硬度提升了 30%。

Xue 等^[44, 62]为了解决 LDED 法制备的 Ti6Al4V 材料中存在大尺寸 β 相柱状晶和连续 α 相板条状晶界 (αGB) 的问题, 在原料 Ti6Al4V 粉体中添加了微量硼粉, 再采用 LDED 法制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。如图 11 所示, 当原料中硼粉的加入量为 0.08% 时, 由于原位合成 TiB 相的“细晶强化”和“钉扎晶界”的作用, β 晶粒的平均宽度较 Ti6Al4V 基体减小了一个数量级。此外, 由于 β 晶粒的细化和 α 相在 TiB 颗粒上的异质形核效应, 使该复合材料中 α 相板状晶的平均长度和长径比分别降低了 43% 和 33%。随着原料中硼粉含量的继续增加, 产物中 β 相晶粒尺寸减小, αGB 体积分数下降, 强度各向异性减小。在此情况下, TiB 相与基体变形能力的差别逐渐凸显, 使复合材料的最大极限伸长率各向异性呈现先增大后减小的趋势。综上, 在原料中加入 0.08% 硼粉可同时获得强度和极限伸长率优秀的打印制品, 此观点与 Zhang 等^[63]的结论相一致。

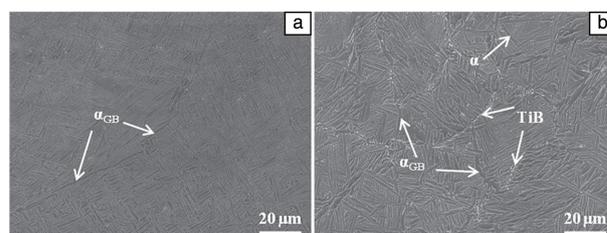


图 11 LDED 法制备 Ti6Al4V 基体 (a) 和 Ti6Al4V/TiB 复合材料 (b) 的纵向显微结构 SEM 照片^[44]

Fig. 11 The longitudinal microstructure SEM images of (a) Ti6Al4V and (b) Ti6Al4V/TiB composites prepared by LDED method^[44]

以 Ti6Al4V 和少量 TiB₂ 或硼粉混合粉体为原料, 采用 LDED 法, 可获得晶粒尺寸明显小于 Ti6Al4V 基体的 Ti6Al4V/TiB 复合材料并且降低其强度和拉伸性能的各向异性。现有研究表明, 当原料中含 0.08% 硼粉时, 可获得强度和拉伸性能各向异性最小的制品。此外, 与 Ti6Al4V 基体相比, 采用 LDED 法制备的 Ti6Al4V/TiB 复

合材料的抗拉强度、硬度以及耐磨性能等方面分别提高约 6%~17%、30%~44%和 150%。

3.3 Ti6Al4V/(TiB+TiC) 复合材料

Zhang 等^[64]采用 DLD 法和 Ti6Al4V-5% B₄C 原料粉体,在激光功率为 1.8 kW 条件下制备了增强相体积分数约为 25%的 Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料。该材料中 TiB 相的形貌呈针状和棒状,而 TiC 相形貌呈近似球状。

Ogunlana 等^[65]和 Erinoshio 等^[66]采用 LMD 法和 Ti6Al4V-20%B₄C 原料粉体,探究了激光功率(0.8~2.4 kW)对 Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料硬度和耐磨性能的影响。结果表明,LMD 法制备的 Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料的硬度随激光功率升高而增大,功率 2.0 kW 时达到最优值 4.4 GPa,而耐磨性能在激光功率为 1.8~2.0 kW 范围内达到最佳值,均优于 Ti6Al4V 基体的对应性能。Ochongor 等^[67]和 Pouzet 等^[68]也报道,与 Ti6Al4V 基体相比,使用 CMD 法,原料中加入 B₄C 制备的 Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料,具有更优越的硬度和耐磨性能等力学性能。

采用 LDED 法和 Ti6Al4V-B₄C 原料粉体制备 Ti6Al4V/(TiB+TiC)复合材料的相关研究工作很少。已有的研究表明,该复合材料的硬度和耐磨性能等力学性能优秀,其最佳加工参数、适宜的增强相范围以及性能强化机理是未来研究的重点。

3.4 Ti6Al4V/(TiB+TiN) 复合材料

氮化钛(TiN)是具有高熔点(3600℃)、高硬度和化学稳定性好的高温结构材料。可作为固态硼源和氮源的氮化硼(BN)与 Ti6Al4V 中钛元素在高能量密度激光束的作用下,可以发生化学反应原位合成 TiB 和 TiN 相。在两者的协同作用下,有望提升复合材料的硬度和耐磨性能等力学性能。Das 等^[14]为了提高 Ti 基体的硬度和耐磨性能,采用 LENS 法和 Ti6Al4V-(5~15)%BN 为原料在其表面制备了 Ti6Al4V/(TiB+TiN)复合涂层,得到 Ti-TiB 共晶相包围硬脆 TiN 相的结构,反应原理示意图如图 12。结果表明,当原料中 BN 含量从 5%增加到 15%,该材料的杨氏模量从(170±5) GPa 增加到(204±14) GPa,最高硬度达(8.6±0.7) GPa 且耐磨性能显著提高。目前对 Ti6Al4V/(TiB+TiN)复合材料的研究较少,需要科研工作者进一步探究其最优加工参数、适宜的增强相范围区间以及性能强化机理等。

LDED 法因具有可以灵活控制原料中不同粉体送粉速度的特点,在制备 Ti6Al4V 基梯度复合材料方面具有显著优势。然而,LDED 法的制品精度较低且需要后续加工处理,限制了其在该领域的应用。此外,用 LDED 法制备以双相或多相为增强相的 Ti6Al4V 基复合材料的相关研究仍较少,最佳加工参数、适宜的增强相范围区间以及性能强化机理是未来研究的重点。

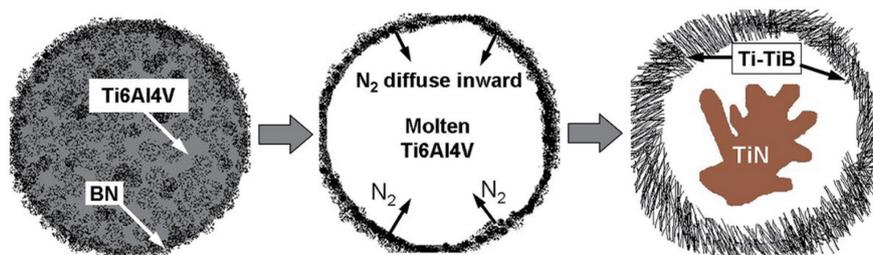


图 12 激光工程近净成形(laser engineering net shaping, LENS)法制备 Ti6Al4V/(TiB+TiN)复合涂层的原理示意图^[14]

Fig. 12 Schematic illustration of the Ti6Al4V/(TiB+TiN) composite coating prepared by laser engineering net shaping (LENS) method^[14]

4 电子束熔融法/丝材增材制造法制备 Ti6Al4V 基复合材料

电子束熔融(electron beam melting, EBM)法,与 SLM 法最大的不同点为其加热源是电子束而不是激光束,原理示意图如图 13。EBM 多应用于具有良好导电性能的材料,而陶瓷增强相通常不具备该条件,故以该方法制备 Ti6Al4V 基复合材料的相关研究较少^[69]。而以丝材为原料的加工方式主要有 2 种:丝材电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)法^[70]与电子束自由成形(electron beam freeform fabrication, EBFF)法^[71],加工过

程分别如图 14 和图 15。

4.1 电子束熔融法制备 Ti6Al4V 基复合材料

Mahbooba 等^[72]为了减小 EBM 法制备的 Ti6Al4V 材料的晶粒尺寸,以 Ti6Al4V-(0.25~1.0)%硼粉为原料制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。结果表明,原位合成的 TiB 相可以逐步细化 Ti6Al4V/TiB 复合材料的晶粒尺寸,并提高其硬度和弹性模量,但同时导致其塑性降低。

Liu 等^[73]采用 EBM 法和 Ti6Al4V-5.0%SiC 原料粉体,原位合成制备了具有混合增强相的 Ti6Al4V/(TiC+Ti₃SiC₂+Ti₅Si₃)复合材料,其中 TiC、Ti₃SiC₂和 Ti₅Si₃的形貌分别为枝晶/板状、棒状和超细针状,从而共同构成

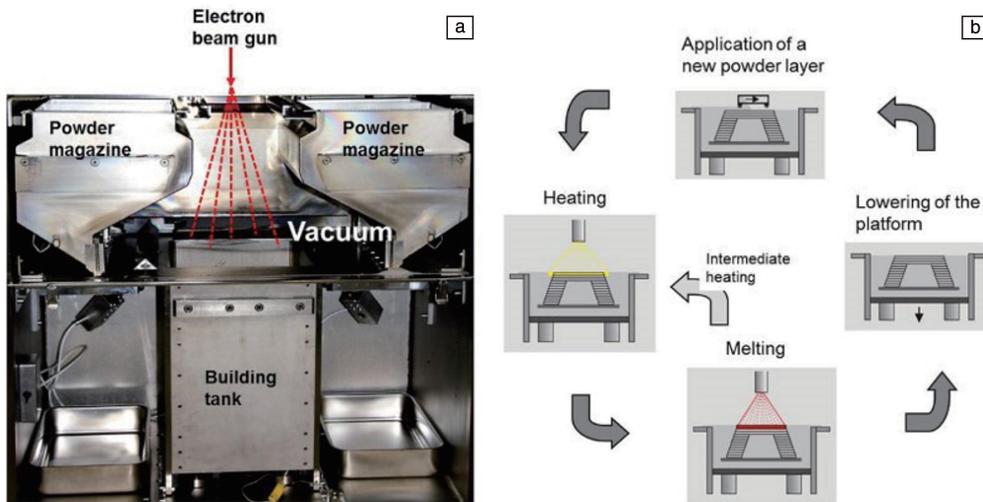


图 13 电子束熔融(electron beam melting, EBM)法工作原理示意图^[69]: (a)加工室, (b)每层材料加工 4 步骤

Fig. 13 Schematic illustration of electron beam melting (EBM) working principle^[69]: (a) process chamber, (b) four steps of each-layer material processing

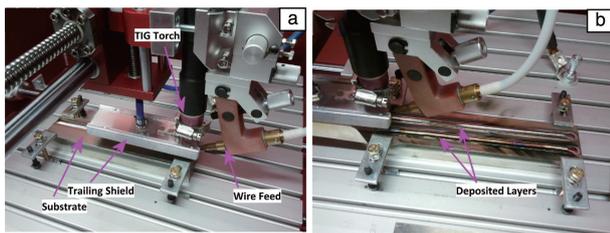


图 14 丝材电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)法工作原理示意图^[70]: (a)打印一层之后的状态, (b)打印若干层之后的状态

Fig. 14 Schematic illustration of wire arc additive manufacturing (WAAM) working principle^[70]: (a) state after printing one layer, (b) state after printing several layers

了一种新型网络状结构。在“弥散强化”、“细晶强化”、“相变强化”和“固溶强化”等多重增强机制协同作用下,所制备 Ti6Al4V 基复合材料的硬度与耐磨性能较 Ti6Al4V 基体均有所提升。

EBM 可加工的材料需具备良好的导电性,在今后的研究中,开发和筛选具有较好导电性能且与 Ti6Al4V 基体亲和性较好的增强相,可以扩大该方法在制备 Ti6Al4V 基复合材料方面的应用。

4.2 丝材电弧增材制造法制备 Ti6Al4V 基复合材料

Birmingham 等^[70]以 Ti6Al4V 丝材与含硼涂膏(0.13%B)为原料,采用 WAAM 法制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。结果表明,该材料中原位合成了分布均匀的微米级针状

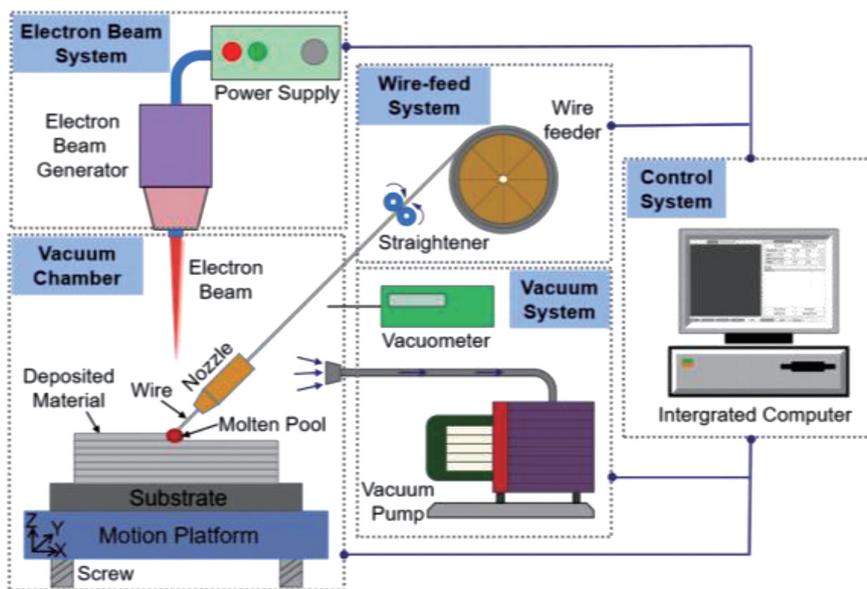


图 15 电子束自由成形(electron beam freeform fabrication, EBFF)法工作原理示意图^[71]

Fig. 15 Schematic illustration of electron beam freeform fabrication (EBFF) working principle^[71]

TiB 相, 降低了 α 相晶界的体积分数。由于硼溶质的宽凝固范围和生长限制作用, 使 β 晶粒宽度减小至一半以上。相较于 Ti6Al4V 基体, Ti6Al4V/TiB 复合材料的塑性提高了 40%, 且强度没有损失。Chen 等^[74] 以含 0.1% 硼的 Ti6Al4V 丝材为原料制备 Ti6Al4V/TiB 复合材料时, 同样得出微量硼可以有效限制晶粒大小这一结论。Yang 等^[75] 以直径为 1.2 mm 的线材 Ti6Al4V 与 (0.05~0.15)% 硼为原料, 原位合成了含循环梯度分布的 TiB 增强相的 Ti6Al4V/TiB 复合材料。结果表明, 在“细晶强化”的作用下, 当原料中硼含量为 0.05% 时, Ti6Al4V/TiB 复合材料的抗拉强度达到 1089 MPa, 极限伸长率高达 8%。相较 Ti6Al4V 基体, 该材料抗拉强度提高了 17% 且极限伸长率没有明显降低。

4.3 电子束自由成形法制备 Ti6Al4V 基复合材料

Tao 等^[71] 以含有微量硼的 Ti6Al4V 丝材为原料, 采用 EBFF 法制备了 Ti6Al4V-0.38%TiB (体积分数) 复合材料, 研究了电子束功率 (在 3.0~5.0 kW 范围) 对 TiB 相取向分布状态和对复合材料拉伸性能的影响。研究结果表明, 电子束功率对 TiB 相的取向分布没有明显影响, 但是对其分布间距、数密度和尺寸有显著影响。随着电子束功率的增加, 复合材料的抗拉强度增大而极限伸长率降低。在电子束功率为 3.0 kW 时, 复合材料中形成高

密度的小尺寸 TiB 相, 由于“载荷转移强化”和“奥罗万机制”的协同作用, 使该复合材料的抗拉强度在非打印方向 (892 MPa) 优于打印方向 (887 MPa)。当功率为 5.0 kW 时, TiB 相之间的分布间距和尺寸增大, 密度减小, TiB 相通过降低裂纹扩展速度、激活裂纹偏转机制, 使材料的极限伸长率在打印方向 (13.4%) 优于非打印方向 (3.0%)。沿打印方向拉伸试件, 其断裂过程如图 16 所示。

Wang 等^[76] 采用 EBFF 法以含有 0.07% 硼的 Ti6Al4V 丝材为原料制备了 Ti6Al4V/TiB 复合材料。研究结果表明, Ti6Al4V/TiB 复合材料的耐压强度和耐磨性能均高于 Ti6Al4V 基体, 且均在 TiB 相的长轴方向平行于加工方向时其性能最佳, 表现为各向异性。

采用 EBM 法、WAAM 法以及 EBFF 法制备 Ti6Al4V 基复合材料的研究相对较少, 主要应用于添加微量合金化元素调控 Ti6Al4V 合金显微结构方面。此类方法仅适用于打印可导电材料, 故开发和筛选具有良好导电性且与 Ti6Al4V 基体相亲和性较好的增强相, 可以扩大上述方法在制备 Ti6Al4V 基复合材料方面的应用。WAAM 法与 EBFF 法以丝材为原料, 主要存在增强相如何加入以及丝材逐层堆砌过程中的间隙如何控制等问题。表 2 总结了采用增材制造的方法制备 Ti6Al4V 基复合材料的主要力学性能, 包括: 维氏硬度 (vickers hardness, HV)、

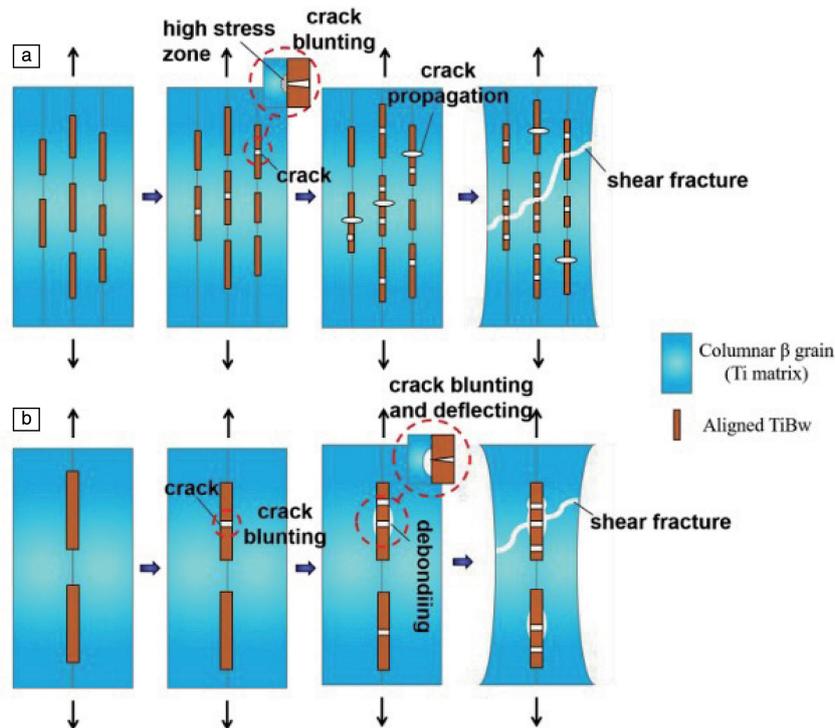


图 16 EBFF 法在不同电子束功率条件下制备 Ti6Al4V/TiB 复合材料沿打印方向的断裂示意图^[71]: (a) 3.0 kW, (b) 4.0~5.0 kW

Fig. 16 Fracture schematic illustration of Ti6Al4V/TiB composites were prepared by EBFF along the printing direction at various electron beam powers^[71]: (a) 3.0 kW, (b) 4.0~5.0 kW

表 2 增材制造方法制备的 Ti6Al4V 基复合材料的主要力学性能
Table 2 The main mechanical properties of Ti6Al4V-based composites prepared by additive manufacturing

Methodology	Ti6Al4V-based composites	Vickers hardness /GPa	Tensile strength /MPa	Yield strength /MPa	Ultimate elongation /%	Compressive strength /MPa	Ultimate compressive strain/%	Coefficients of friction	Elastic modulus /GPa	Ref.
SLM	Ti6Al4V/(CNTs+TiC)	—	1255	1162	3.2	2170	23.8	—	—	[8]
SLM	Ti6Al4V/TiB	5.1	—	—	—	—	—	0.35	—	[9]
SLM	Ti6Al4V/(GR+TiC)	4.3	1526	1517	1.3	—	—	—	145	[11]
SLM	Ti6Al4V/(TiC+TiO ₂ +Al ₂ O ₃)	4.3	—	—	—	—	—	—	—	[36]
SLM	Ti6Al4V/TiB	4.8	1422	1382	2.6	2014	17.1	—	—	[15]
SLM	Ti6Al4V/TiC	—	1143	1027	2.2	—	—	—	—	[27]
SLM	Ti6Al4V/TiC	5.7	—	—	—	—	—	—	—	[20]
SLM	Ti6Al4V/TiB	4.7	—	—	—	—	—	—	—	[22]
SLM	Ti6Al4V/(TiN+Ti ₅ Si ₃)	8.4	—	—	—	—	—	—	—	[23]
SLM	Ti6Al4V/TiB	—	—	—	—	—	—	0.35	143	[24]
SLM	Ti6Al4V/TiB	4.9	—	—	—	—	—	—	—	[25]
SLM	Ti6Al4V/TiC	4.1	—	1180	—	2190	26	—	—	[32]
SLM	Ti6Al4V/(TiB+TiC)	5.4	—	—	—	—	—	—	—	[33]
SLM	Ti6Al4V/(TiB+TiC)	4.6	—	1345	—	2020	33.8	—	—	[35]
SLM	Ti6Al4V/(TiC+TiO ₂ +Al ₂ O ₃)	4.1	—	—	—	—	—	0.42	—	[37]
LMD	Ti6Al4V/TiC	4.9	—	—	—	—	—	0.018	—	[45]
LMD	Ti6Al4V/TiC	4.9	—	—	—	—	—	—	—	[56]
LENS	Ti6Al4V/TiC	—	1196	1089	—	—	—	—	154	[51]
DLD	Ti6Al4V/TiC	5.9	991	—	—	—	—	—	167	[46]
LMD	Ti6Al4V/TiC	4.1	1230	—	1.2	—	—	—	—	[58]
LDD	Ti6Al4V/TiC	—	—	1310	—	1636	—	—	—	[10]
LMD	Ti6Al4V/TiC	—	1202	—	3.95	—	—	—	—	[59]
LMD	Ti6Al4V/TiC	—	1231	—	2.12	—	—	—	—	[61]
LDED	Ti6Al4V/TiC	4.8	816	—	3.32	—	—	0.375	—	[60]
DLF	Ti6Al4V/TiB	5.5	1094	1050	6.6	—	—	—	138	[43]
DLD	Ti6Al4V/TiB	5.9	—	—	—	—	—	—	—	[50]
LSF	Ti6Al4V/TiB	—	1108	1050	9.05	—	—	—	—	[44]
LSF	Ti6Al4V/TiB	—	1045	—	13.62	—	—	—	—	[62]
DLD	Ti6Al4V/TiB	—	965	—	15	—	—	—	—	[63]
LMD	Ti6Al4V/(TiB+TiC)	4.4	—	—	—	—	—	—	—	[65]
LMD	Ti6Al4V/(TiB+TiC)	—	—	—	—	—	—	0.35	—	[66]
LMD	Ti6Al4V/(TiB+TiC)	4.4	1100	—	—	—	—	—	125	[68]
LENS	Ti6Al4V/(TiB+TiN)	8.6	—	—	—	—	—	0.49	204	[14]
EBM	Ti6Al4V/TiB	4.1	1230	—	—	—	—	—	126	[72]
EBM	Ti6Al4V/(TiC+Ti ₃ SiC ₂ +Ti ₅ Si ₃)	4.7	—	—	—	—	—	—	—	[73]
WAAM	Ti6Al4V/TiB	—	1089	—	8	—	—	—	—	[75]
EBFF	Ti6Al4V/TiB	3.0	892	—	3	—	—	—	—	[71]
EBFF	Ti6Al4V/TiB	3.0	—	—	—	1538	32	0.55	—	[76]

抗拉强度(tensile strength, TS)、屈服强度(yield strength, YS)、极限伸长率(ultimate elongation, EI)、耐压强度(compressive strength, CS)、极限压缩应变(ultimate compressive strain, UCS)、摩擦系数(coefficients of friction, COF)、弹性模量(elastic modulus, E)等。

5 结 语

采用增材制造方法制备高性能 Ti6Al4V 基复合材料正在吸引国内外研究者们越来越多的关注。本文通过综述选区激光熔融(SLM)、激光定向能量沉积(LDED)、电子束熔融(EBM)、丝材电弧增材制造(WAAM)和电子束自由成形(EBFF)法等可被用于制备 Ti6Al4V 基复合材料增材制造方法的优缺点、适宜的加工参数、制品显微结构特征以及性能特点, 得出了以下主要结论:

(1) 采用增材制造方法可制备陶瓷增强相分布均匀且力学性能优秀的 Ti6Al4V 基复合材料。在“细晶强化”、“载荷转移强化”、“第二相强化”和“固溶强化”等强化机制的协同作用下, 所制备 Ti6Al4V 基复合材料的硬度、抗拉强度、耐压强度和耐磨性能等力学性能均明显优于 Ti6Al4V 基体。

(2) Ti6Al4V 基复合材料的增强相引入方式包括直接引入型和原位合成型。相较之下, 含有原位合成型陶瓷增强相的 Ti6Al4V 基复合材料通常具有更高的界面结合强度、更高的物相分布均匀性、更小的晶粒尺寸和更优越的综合力学性能, 且制备所需的加工参数更温和, 能量密度更低, 有助于降低制品的裂纹尺寸和孔隙率。

(3) SLM 法具有加工精度高、激光束能量高以及易于加工复杂形状制品等优点, 成为当前最常用的制备 Ti6Al4V 基复合材料的增材制造方法。SLM 法制备的 Ti6Al4V 基复合材料中增强相尺寸较小且综合力学性能较好, 待解决的主要问题包括可用原料种类较少、成本较高以及加工参数区间较窄等。上述问题如果解决, SLM 法的应用领域有望被进一步拓宽。

(4) 相较于 SLM 法, 基于 LDED 法制备 Ti6Al4V 基复合材料的研究相对较少。主要原因是 LDED 法的加工精度较低, 且制品需经过繁复的后续加工处理才能达到应用要求。但是, 该方法送粉方式的高度灵活性使之在制备梯度材料方面具有独特优势。因此, 如何克服 LDED 法加工精度的缺点并简化制备流程, 是该领域未来研究的重点。

(5) EBM、WAAM 和 EBFF 法制备 Ti6Al4V 基复合材料的研究和应用报道较少, 主要原因在于其电子束或电弧等能量输出模式对打印材料的导电性能要求较高, 而陶瓷增强相的导电性能通常不符合要求。因此, 开发具

有更优秀导电性能的打印原料, 是拓展此类方法在制备 Ti6Al4V 基复合材料领域应用的关键。

(6) Ti6Al4V 基复合材料的综合力学性能普遍随陶瓷增强相含量的提升而增大。对比不同加工方法可实现的 Ti6Al4V 基复合材料制品的最高陶瓷增强相含量, LDED 法最高, SLM 法次之, EBM、WAAM 和 EBFF 法相对较低。

(7) 使用增材制造法制备复相陶瓷增强相协同强韧化的 Ti6Al4V 基复合材料的相关研究报道较少, 主要原因是增强相种类的多元化导致其加工参数优化、显微结构调控和强化机理解析等方面的难度大幅提升。因此, 探究合适的增强相种类和含量、适宜的加工参数区间以及多相协同强化机理等方面研究仍是本领域未来研究的重点。

参考文献 References

- [1] LIU S, SHIN Y C. *Materials & Design*[J], 2019, 164: 107552.
- [2] CUI C X, HU B M, ZHAO L C, *et al.* *Materials & Design*[J], 2011, 32(3): 1684-1691.
- [3] IMAM M A, FROES F H S. *JOM*[J], 2010, 62(5): 17-20.
- [4] HAN C J, WANG Q, SONG B, *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior Biomedical Materials*[J], 2017, 71: 85-94.
- [5] LI S F, SUN B, IMAI H, *et al.* *Carbon*[J], 2013, 61: 216-228.
- [6] ATTAR H, BÖNISCH M, CALIN M, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2014, 76: 13-22.
- [7] DU W B, YAO Z J, ZHANG S S, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 173: 108766.
- [8] LIU Y, LI S F, MISRA R D K, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 183: 6-11.
- [9] SU Y, LUO S C, MENG L, *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2020, 33(6): 774-788.
- [10] LIU S Y, SHIN Y C. *Materials & Design*[J], 2017, 136: 185-195.
- [11] YAN Q, CHEN B, LI J S. *Carbon*[J], 2021, 174: 451-462.
- [12] BANERJEE R, COLLINS P C, GENÇ A, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2003, 358(1-2): 343-349.
- [13] YA B, ZHOU B W, YANG H S, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 637: 456-460.
- [14] DAS M, BHATTACHARYA K, DITTRICK S A, *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2014, 29: 259-271.
- [15] ZHOU Z G, LIU Y Z, LIU X H, *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2021, 207: 108567.
- [16] ATTAR H, EHTEHAM H S, KENT D, *et al.* *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2018, 133: 85-102.
- [17] PARRY L, ASHCROFT I A, WILDMAN R D. *Additive Manufacturing*[J], 2016, 12: 1-15.
- [18] BANDYOPADHYAY A, HEER B. *Materials Science and Engineering: R*[J], 2018, 129: 1-16.
- [19] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, *et al.* *Acta Materialia* [J],

- 2016, 117: 371–392.
- [20] ZHOU W W, KAMATA K, DONG M Q, *et al.* Powder Technology [J], 2021, 382: 274–283.
- [21] KING W E, ANDERSON A T, FERENCZ R M, *et al.* Applied Physics Reviews[J], 2015, 2(4): 041304.
- [22] VERMA P K, WARGHANE S, NICHUL U, *et al.* Materials Characterization[J], 2021, 172: 110848.
- [23] AKILAN A A, GÖKÇE A, NATH S D, *et al.* Journal of Manufacturing Processes[J], 2020, 59: 43–50.
- [24] CAI C, RADOSLAW C, ZHANG J L, *et al.* Powder Technology[J], 2019, 342: 73–84.
- [25] FARAYIBI P K, ABIOYE T E. International Journal of Rapid Manufacturing[J], 2019, 8(3): 259–270.
- [26] HE Y N, MONTGOMERY C, BEUTH J, *et al.* Materials & Design [J], 2019, 183: 108126.
- [27] BORISOV E, MASAYLO D, VERA P. Key Engineering Materials [J], 2019, 822: 575–579.
- [28] WATANABE Y, SATO M, CHIBA T, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2020, 51(3): 1345–1352.
- [29] KONDOH K, THIRERUJIRAPAPONG T, UMEDA J, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2012, 72(11): 1291–1297.
- [30] CHEN B, SHEN J, YE X, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 140: 317–325.
- [31] ZHUANG J, GU D D, XI L X, *et al.* Powder Technology[J], 2020, 368: 59–69.
- [32] WEI W H, ZHANG Q, WU W J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 187: 310–316.
- [33] GOLYSHEV A, ORISHICH A. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology[J], 2020, 109(1–2): 579–588.
- [34] LI H L, YANG Z H, CAI D L, *et al.* Materials & Design[J], 2020, 185: 108245.
- [35] LI H L, JIA D C, YANG Z H, *et al.* Materials Science & Engineering A[J], 2021, 801: 140415.
- [36] LIU X, WU M P, LU P P, *et al.* Materials and Corrosion[J], 2020, 71(4): 628–636.
- [37] MIAO X J, LIU X, LU P P, *et al.* Metals[J], 2020, 10(10): 1379.
- [38] ALIMARDANI M, TOYSERKANI E, HUISSOON J P, *et al.* Optics and Lasers in Engineering[J], 2009, 47(11): 1160–1168.
- [39] BYUN Y, LEE S, SEO S M, *et al.* Metals and Materials International [J], 2018, 24(6): 1213–1220.
- [40] CHEN T, LI W P, LIU D F, *et al.* Ceramics International[J], 2021, 47(1): 755–768.
- [41] MAZUMDER J, DUTTA D, KIKUCHI N, *et al.* Optics and Lasers in Engineering[J], 2000, 34(4–6): 397–414.
- [42] ZHANG Y N, BANDYOPADHYAY A. Additive Manufacturing[J], 2019, 29: 100783.
- [43] WANG F, MEI J, WU X H. Journal of Materials Processing Technology[J], 2008, 195(1–3): 321–326.
- [44] XUE A T, LIN X, WANG L L, *et al.* Materials & Design[J], 2019, 181: 107943.
- [45] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T, SHUKLA M, *et al.* Materials & Design[J], 2013, 50: 656–666.
- [46] ZHANG J W, ZHANG Y L, LI W, *et al.* Rapid Prototyping Journal [J], 2018, 24(4): 677–687.
- [47] OYELOLA O, CRAWFORTH P, M'SAOUBI R, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2018, 24: 20–29.
- [48] LIN X, YUE T M, YANG H O, *et al.* Acta Materialia[J], 2006, 54 (7): 1901–1915.
- [49] JANAKI R G D, ESPLIN C K, STUCKER B E, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Medicine[J], 2008, 19(5): 2105–2111.
- [50] RASHID R A R, PALANISAMY S, ATTAR H, *et al.* Journal of Manufacturing Processes[J], 2018, 35: 651–656.
- [51] OBIELODAN J, STUCKER B. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology[J], 2013, 66(9–12): 2053–2061.
- [52] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T, SHUKLA M, *et al.* Lasers in Engineering[J], 2014, 29(3–4): 197–213.
- [53] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T. Materials Today: Proceedings [J], 2015, 2(4–5): 2679–2686.
- [54] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T. Lasers in Engineering[J], 2016, 35(1–4): 139–150.
- [55] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T. Materiali in Tehnologije [J], 2017, 51(3): 473–478.
- [56] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T. Materials Science[J], 2017, 53 (1): 76–85.
- [57] MAHAMOOD R M, AKINLABI E T. Materials & Design[J], 2015, 84: 402–410.
- [58] LI L Q, WANG J D, LIN P P, *et al.* Ceramics International [J], 2017, 43(18): 16638–16651.
- [59] WANG J D, LI L Q, TAN C W, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2018, 252: 524–536.
- [60] MA G Y, YU C, TANG B K, *et al.* Additive Manufacturing [J], 2020, 35: 101323.
- [61] WANG J D, LI L Q, LIN P P, *et al.* Optics and Laser Technology [J], 2018, 105: 195–206.
- [62] XUE A T, WANG L L, LIN X, *et al.* Journal of Laser Applications [J], 2020, 32(1): 012007.
- [63] ZHANG K, TIAN X, BERMINGHAM M, *et al.* Materials & Design [J], 2019, 184: 108191.
- [64] ZHANG Y Z, SUN J C, VILAR R. Journal of Materials Processing Technology[J], 2011, 211(4): 597–601.
- [65] OGUNLANA M O, AKINLABI E T, ERINOSHO M F. Strojnicki Vestnik-Journal of Mechanical Engineering [J], 2017, 63 (6): 363–373.
- [66] ERINOSHO M F, AKINLABI E T. Strojnicki Vestnik-Journal of Mechanical Engineering[J], 2018, 64(7–8): 488–495.
- [67] OCHONOGOR O F, NYEMBWE K D, AKINLABI E T. Effect of Laser Power on Hardness and Wear Rate of Additive Manufactured Hybrid Ti6Al4V Metal Matrix Composites [C]// Rapdasa 2019 Confer-

- ence Proceedings. 2020; 94–102. .
- [68] POUZET S, PEYRE P, GORNY C, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 677: 171–181.
- [69] KÖRNER C. International Materials Reviews[J], 2016, 61(5): 361–377.
- [70] BIRMINGHAM M J, KENT D, ZHAN H, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 91: 289–303.
- [71] TAO X W, YAO Z J, ZHANG S S, *et al.* Vacuum[J], 2020, 172: 109070.
- [72] MAHBOOBA Z, WEST H, HARRYSSON O, *et al.* JOM[J], 2017, 69(3): 472–478.
- [73] LIU Y Y, YAO Z J, ZHANG S S, *et al.* Materials Research Express [J], 2019, 6(9): 0965c3.
- [74] CHEN R, TAN C, YU Y, *et al.* Materials Characterization[J], 2020, 169: 110616.
- [75] YANG Z W, FU L Q, WANG S L, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2021, 39: 101883.
- [76] WANG H, YAO Z J, TAO X W, *et al.* Vacuum [J], 2020, 172: 109053.

(编辑 张雨明)