

Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料激光选区熔化工艺研究高显鹏<sup>1,2</sup>, 徐俊强<sup>1,2</sup>, 周琦<sup>1,2\*</sup>, 钱旭升<sup>1</sup>, 林紫雄<sup>3</sup>, 张明朗<sup>1</sup><sup>1</sup>南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210094;<sup>2</sup>受控电弧智能增材技术工信部重点实验室, 南京理工大学, 江苏 南京 210094;<sup>3</sup>中国科学院福建物质结构研究所, 福建 厦门 361000

**摘要** 采用激光选区熔化技术成功制备了 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料,通过对比不同激光体能量密度下复合材料成形面的粗糙度及致密度,揭示了能量密度对复合材料成形质量的影响规律。结果表明:随着激光体能量密度的增加,复合材料成形面的粗糙度先减小后增大,当激光体能量密度为 66.67 J/mm<sup>3</sup> 时,成形面的粗糙度最小;粗糙的成形面不利于铺粉时粉末的铺展,导致复合材料的致密度下降。进一步对复合材料的微观组织与显微硬度进行分析,结果发现,SLM 过程中 Ti 与 B<sub>4</sub>C 发生原位反应,生成物有 TiB<sub>2</sub> 与 TiC,且它们主要以联生组织的形式存在,TiB<sub>2</sub>-TiC 联生组织对 Ti 有明显的细化效果;原位生成的增强相使得复合材料的硬度显著提高,显微硬度的最高值可达到 910 HV,相比纯 Ti6Al4V 钛合金基体增强了 153.5%。

**关键词** 激光技术;激光选区熔化;Ti6Al4V-B<sub>4</sub>C 复合材料;能量密度;致密度;显微硬度

中图分类号 TG146.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1402012

## 1 引言

Ti6Al4V 钛合金具有密度小、比强度高、耐腐蚀性好及生物相容性强等特点,然而其耐磨性差和硬度偏低等问题使其在工业中的应用中受到了一定限制。近年来,将第二相颗粒引入到钛及钛合金基体中形成颗粒增强钛基复合材料,有望提升基体的硬度及综合性能,在航空航天、汽车制造、船舶制造、生物医疗等领域具有广阔的应用前景,受到了研究者的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。

陶瓷增强钛基复合材料作为颗粒增强钛基复合材料中的一种,相较于传统钛合金材料,硬度、耐磨性能以及部分力学性能因加入增强相而得到了提升。在所有的陶瓷材料中,B<sub>4</sub>C 中的 B、C 元素与 Ti 元素的亲和力较强,高能量密度的激光可以促进两者发生原位反应,生成 TiB、TiB<sub>2</sub>、TiC 等高硬度、高热稳定性化合物。这些原位自生的 TiC、TiB 及 TiB<sub>2</sub> 等陶瓷相更为洁净,与基体相的相容性更好<sup>[3-4]</sup>。激光选区熔化(SLM)技术是一种采用激光熔化铺设在粉床上的粉末直接成形出金属构件的增材制造技术,其优势在于激光能量密度高,可以促使粉末发生原位反应,并

且可以发挥对复杂结构件控形、控性的优势<sup>[5-7]</sup>。

陶瓷增强钛基复合材料由于具有广阔的发展前景而得到了广泛研究。孟广斌等<sup>[8]</sup>采用 SLM 工艺成功制备了 Ti/TiC 块体纳米复合材料,结果发现,在激光能量密度为 400 J/m<sup>3</sup> 时,SLM 成形试件表面平整、光滑,致密度较高,为理论密度的 95.5%;齐振佳等<sup>[9]</sup>发现,少量硼元素对激光增材制造钛合金组织具有显著的细化效果,且 B 元素与 Ti 会发生共晶反应生成 TiB;曲赫威<sup>[10]</sup>利用粉末冶金与熔铸法原位合成了体积分数为 10%~35% 的 TiC、TiB 增强 Ti6Al4V 复合材料,并发现复合材料的组织相比 Ti6Al4V 得到显著细化,硬度大幅提升,增强相体积分数为 25% 的复合材料的压缩强度得到显著强化;张年龙等<sup>[11]</sup>采用激光表面合金化技术在 Ti6Al4V 合金表面制备了具有自润滑功能的 TiB<sub>2</sub>-TiC 陶瓷涂层,由于多相陶瓷的协同作用,涂层的最高硬度可达 2167 HV。

目前,人们针对 SLM 工艺制备的原位生成增强相增强的钛基复合材料的成形质量、致密度以及微观组织研究得较少。鉴于此,本文研究了 SLM 工艺参数对 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C(B<sub>4</sub>C 的体积分数为 10%)复合材料成形的影响,从成形件表面粗糙度和

收稿日期: 2020-11-18; 修回日期: 2020-12-14; 录用日期: 2021-01-08

通信作者: \*cheezhou@njust.edu.cn

致密度两个方面进行研究,揭示了能量密度对复合材料成形的影响规律;之后对复合材料的微观组织和显微硬度进行测试,探究了钛合金与  $B_4C$  的原位反应过程及复合材料性能的变化趋势。

## 2 实验材料及方法

### 2.1 实验设备及材料

实验设备采用中国科学院福建物质结构研究所

生产的双金属 SLM 设备,型号为 SLM-M1C;光纤激光器由福建中科光汇激光科技有限公司提供,型号为 GTL-200,激光器的额定功率为 300 W。实验材料采用由气雾化工艺制备的 Ti6Al4V 球形粉末,粉末粒径范围为  $15\sim 53\ \mu\text{m}$ ,化学成分如表 1 所示,微观形貌如图 1(a)所示。 $B_4C$  粉末购于河北博诚冶金科研中心,其纯度超过 99.9%,微观形貌如图 1(b)所示。

表 1 Ti6Al4V 钛合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti6Al4V titanium alloy powder

Element	Fe	C	N	H	O	Al	V	Ti
Mass fraction/%	$\leq 0.30$	$\leq 0.10$	$\leq 0.05$	$\leq 0.015$	$\leq 0.20$	5.5-6.8	3.5-4.5	Bal.

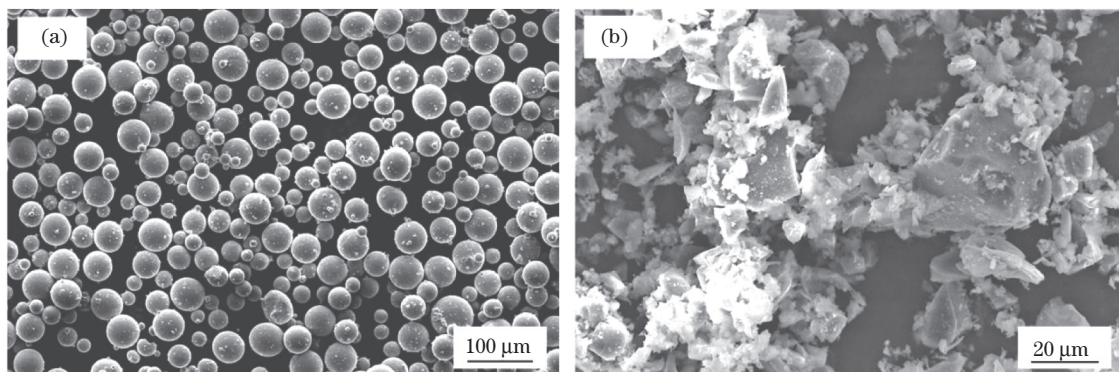


图 1 Ti6Al4V 粉末与  $B_4C$  粉末的微观形貌。(a) Ti6Al4V;(b)  $B_4C$

Fig. 1 Morphologies of Ti6Al4V and  $B_4C$  powders. (a) Ti6Al4V; (b)  $B_4C$

采用预铺粉的方式进行熔化沉积。为提高粉末的流动性与分散性,改善混合粉末的铺粉效果,采用低能球磨混粉方式,将  $B_4C$  粉末与 Ti6Al4V 粉末均匀混合。将  $B_4C$  粉末与 Ti6Al4V 粉末按质量比为 1:9 进行混合,球磨时间设定为 3 h,球磨机转速为 120 r/min,采用钨钢材质的磨球,球料比为 2:1,过程控制剂选择无水乙醇。 $B_4C$  粉末与 Ti6Al4V 粉末混合后的微观形貌如图 2 所示,混合粉末的分散性良好,未出现颗粒偏聚以及大尺寸颗粒粘连的现象。

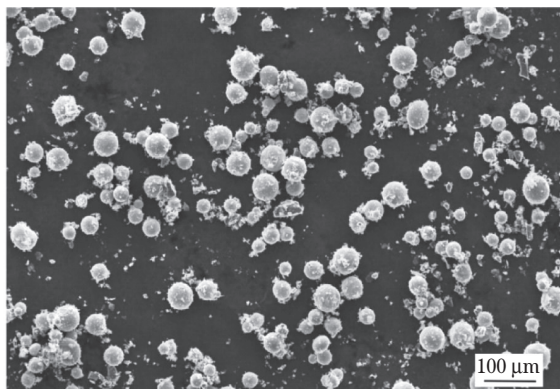


图 2 Ti6Al4V 与  $B_4C$  混合粉末的微观形貌

Fig. 2 Morphology of Ti6Al4V and  $B_4C$  mixed powder

### 2.2 实验方法

采用 SLM 成形 Ti6Al4V-10% $B_4C$  复合材料,光斑直径为  $70\ \mu\text{m}$ 。基板采用 Ti6Al4V 钛合金板,试验前将设备成形腔体抽真空,之后充入高纯氩气,选择十字交叉增材方式进行 SLM 成形,即每层扫描方向偏转  $90^\circ$ 。

SLM 工艺的实质是激光与粉末直接相互作用,粉末通过吸收激光能量升温直至熔化,因此 SLM 成形质量与激光能量输入密切相关。根据成形工艺参数的综合作用建立能量输入模型,将激光体能量密度  $B_{ED}$  作为一个因素来考察工艺参数对试样致密度的影响,其表达式<sup>[12]</sup>为

$$B_{ED} = \frac{P}{vth}, \quad (1)$$

式中: $B_{ED}$  为激光体能量密度,单位为  $\text{J}/\text{mm}^3$ ;  $P$  为激光功率,单位为 W;  $v$  为激光扫描速率,单位为  $\text{mm}/\text{s}$ ;  $h$  为扫描道间距,单位为 mm;  $t$  为铺粉层厚,单位为 mm。为探究激光体能量密度对复合材料成形质量及致密度的影响,采用表 2 所示的 SLM 工艺参数成形 6 组尺寸为  $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$  的 Ti6Al4V-10% $B_4C$  复合材料试样。

表 2 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的 SLM 工艺参数Table 2 SLM process parameters of Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composite material

Sample number	Laser power /W	Laser scanning speed /( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Layer thickness /mm	Scan track spacing /mm	Laser energy density /( $\text{J} \cdot \text{mm}^{-3}$ )
1	140	750	0.04	0.08	58.33
2	160	750	0.04	0.08	66.67
3	150	625	0.04	0.08	75
4	140	500	0.04	0.08	87.5
5	160	500	0.04	0.08	100
6	160	437	0.04	0.08	114.3

### 2.3 材料分析方法

将 SLM 成形的 6 组 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料试样表面进行超声清洗,然后采用线切割技术将 6 组成形试样切割成 8 mm×8 mm×5 mm 的样件,将成形样件进行打磨、抛光后,对 6 组试样的成形质量、微观组织、物相组成以及性能进行表征。

1) 致密度测定:采用阿基米德排水法对每组试样的相对密度进行测定。

2) 成形形貌测定:利用三维轮廓仪对 6 组试样成形面的形貌进行激光扫描还原,并对成形面粗糙度进行测定,扫描区域位置如图 3 所示,扫描尺寸为 1.5 mm×1.5 mm。为保证数据的准确性,选择对角线上等距的 3 个区域进行粗糙度测定,并取平均值作为最终的粗糙度值。

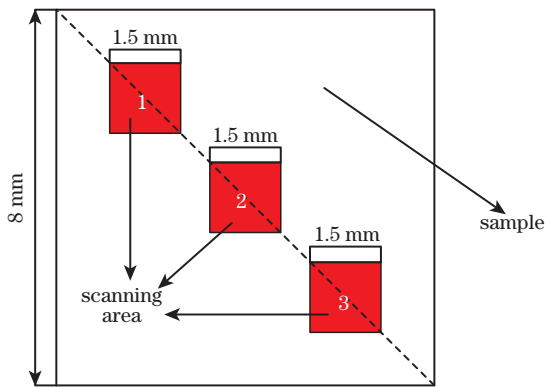


图 3 试样扫描区域示意图

Fig. 3 Schematic of sample scanning areas

3) 物相组成测定:使用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对 6 组复合材料试样内部的物相进行检测分析。

4) 微观组织分析:利用 FEI Quanta 250F 扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的微观组织及物相分布进行分析。为了更直观清晰地观察复合材料的晶粒形貌,采用 FEI Quanta 250F 自带的电子背散射衍射(EBSD)附件对复合材料进行分析。

5) 显微硬度测定:利用 HVS-1000 数显显微硬度计检测 6 组试样的显微硬度,加载载荷为 9.8 N,加载时间为 10 s。为避免误差,每个试样测试 10 个

点,取 10 个点的平均值作为该试样的显微硬度值。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 SLM 工艺对成形面粗糙度的影响规律

利用三维轮廓仪对 6 组 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料成形面的形貌进行扫描观察,并测量每组试样成形面的粗糙度,结果如图 4 所示,其中  $R_a$  值为取样长度内轮廓偏距绝对值的算术平均值, $R_z$  值为取样长度内 5 个最大轮廓峰高的平均值与 5 个最大轮廓谷深的平均值之和。

图 4(a)~(f)为 6 组试样扫描区域 2 的三维轮廓示意图,图 4(g)为 6 组复合材料成形面的  $R_a$  与  $R_z$  值。经分析可以发现,6 组复合材料试样成形面上均出现了明显的球化现象,并且不同激光体能量密度下制备的复合材料试样成形面上的球化现象不同。当激光体能量密度较低(如  $58.33 \text{ J/mm}^3$ )时,熔池温度较低,熔体流动性差,不能及时铺展,易产生球化现象;在一定程度上提高激光体能量密度可以增强熔体的流动性,大大减弱球化现象,当激光体能量密度为  $66.67 \text{ J/mm}^3$  时,如图 4(b)所示,试样成形面的粗糙度最小,其  $R_a$  值为  $37.2 \mu\text{m}$ , $R_z$  值为  $216 \mu\text{m}$ ;进一步增大激光体能量密度( $>66.67 \text{ J/mm}^3$ ),熔体内部热量累积较多,导致熔体因黏度降低、流动性增大而发生飞溅,飞溅的熔体以球形颗粒物的形式嵌在成形试样的成形面上;当激光体能量密度超过  $87.5 \text{ J/mm}^3$  时,复合材料成形面上出现了大尺寸球化现象,这是由于过高的热输入产生了过量的液态金属,导致球化现象加剧,甚至发生过烧,影响成形样件的尺寸精度。

球化现象是 SLM 成形过程中很常见的一种缺陷。在 SLM 成形过程中,熔池的温度梯度较大,增加了热毛细力和液态熔池的不稳定性,熔池表面的液态流体从低表面张力区域向高表面张力区域流动,使得液流方向由放射状向外改为放射状向内,最终导致指向激光束中心的粗大金属球的产生<sup>[13]</sup>;同时,在钛合金中加入大量的 B<sub>4</sub>C 粉末会导致熔体流

动性变差,黏度升高,进一步加剧了球化现象的产生。SLM 采用逐层铺粉后熔化成形的方式进行增

材制造,增材过程中每层成形面的粗糙程度都会直接影响下一层的铺粉与成形质量。

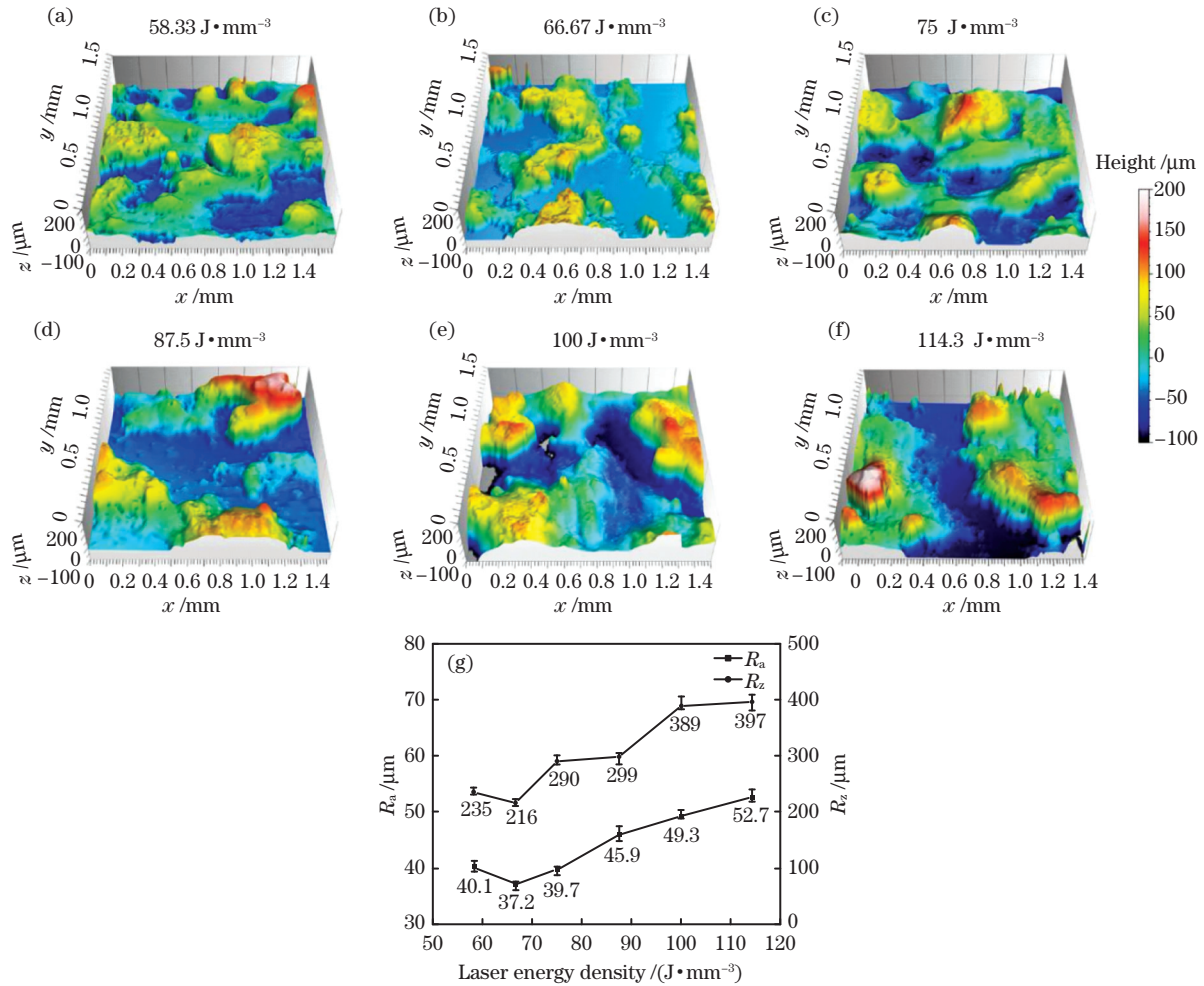


图 4 不同激光体能量密度下成形 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的表面形貌及粗糙度。(a)~(f) 表面形貌;(g) R<sub>a</sub> 值与 R<sub>z</sub> 值  
Fig. 4 Surface morphologies and roughness of Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composite material prepared under different laser energy densities. (a)–(f) Surface morphologies; (g) R<sub>a</sub> and R<sub>z</sub>

### 3.2 SLM 工艺对致密度的影响规律

对 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的致密度进行定量分析,结果如图 5 所示。SLM 每一层成形面的成形情况均会直接影响下一层的成形质量,成形面的粗糙度越高,越不利于下一层的铺粉;若熔体不能及时填补孔隙,就会导致增材过程中产生气孔缺陷,降低材料的致密度,严重影响材料的性能。

当激光体能量密度较低 (58.33 J/mm<sup>3</sup>) 时, Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的致密度较小,仅为 91.3%;随着激光体能量密度的增加,熔体的流动性增大,复合材料的致密度增大,当激光体能量密度为 66.67 J/mm<sup>3</sup> 时,成形面的粗糙度最小,致密度达到了最高值 95.55%;随着激光体能量密度继续增大,超过 87.5 J/mm<sup>3</sup> 时,复合材料成形面上出现了大尺寸球化现象,成形面粗糙度升高,复合材料致密

度下降;当激光体能量密度达到 114.3 J/mm<sup>3</sup> 时,复合材料的致密度下降至最小值 90.95%。

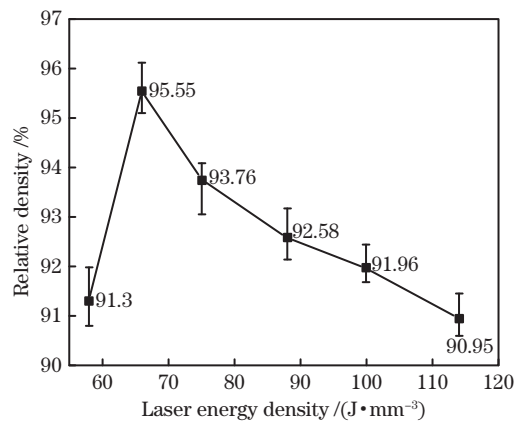


图 5 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的致密度  
Fig. 5 Relative density of Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composite material

### 3.3 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的微观组织与物相分析

为了探究 SLM 成形过程中 B<sub>4</sub>C 与 Ti 是否发生原位反应,对 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的物相组成及分布进行分析。

图 6 所示为 B<sub>4</sub>C、SLM 成形的纯 Ti6Al4V 钛合金试样以及 6 组 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料试样的 XRD 结果对比。通过分析可知 6 组 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料试样的物相组成相同,主要为  $\alpha$ -Ti、 $\beta$ -Ti、TiB<sub>2</sub> 与 TiC,可以确定在 6 组复合材料的 SLM 成形过程中均发生了 Ti 与 B<sub>4</sub>C 的原位生成反应,生成物为 TiB<sub>2</sub> 与 TiC<sup>[14]</sup>;6 组试样中  $\beta$ -Ti 的含量随着激光体能量密度的升高而逐渐减少,当激光

体能量密度达到 114.3 J/mm<sup>3</sup> 时, $\beta$ -Ti 的衍射峰消失。这是因为 B、C 是  $\alpha$ -Ti 的稳定元素,随着激光体能量密度的升高,更多的 B 元素和 C 元素扩散到 Ti 基体中,促使  $\beta$ -Ti 向  $\alpha$ -Ti 转变。同时,对比 SLM 成形的纯 Ti6Al4V 钛合金材料与复合材料的 X 射线衍射结果可以发现  $\alpha$ -Ti 的衍射峰出现了明显的宽化现象,强度也大幅度下降。由 Scherrer 公式<sup>[15]</sup>可知, $\alpha$ -Ti 晶粒得到了明显细化。

另外,在复合材料的 XRD 检测结果中并未发现可以对应 B<sub>4</sub>C 的衍射峰,因此推断在高的激光体能量密度下 B<sub>4</sub>C 与 Ti 发生了原位反应,消耗了大量的 B<sub>4</sub>C,所以未能通过 XRD 检测出 B<sub>4</sub>C 对应的衍射峰。

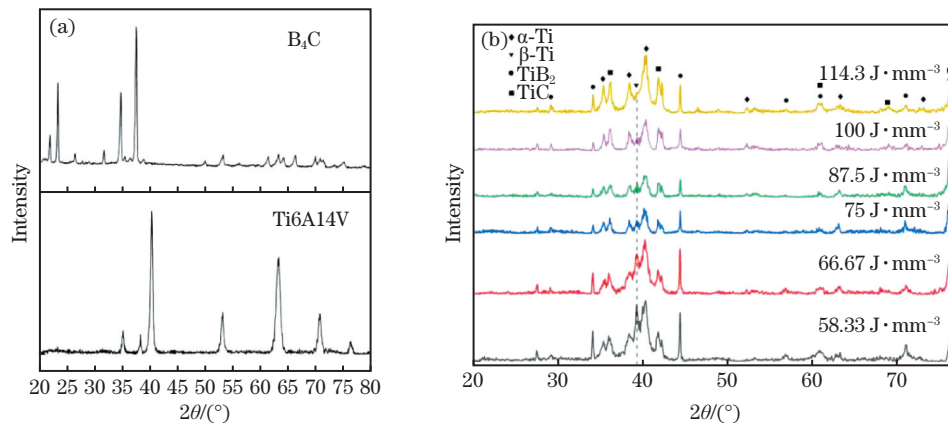


图 6 X 射线衍射图。(a) B<sub>4</sub>C 与 Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料

Fig. 6 X-ray diffraction patterns. (a) B<sub>4</sub>C and Ti6Al4V; (b) Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composite material

图 7 为 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的 SEM 微观形貌图。分析后可以发现 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复

合材料中原位生成的 TiB<sub>2</sub> 与 TiC 主要以联生形式存在,且联生组织主要为结构致密的团簇状 TiB<sub>2</sub>-TiC

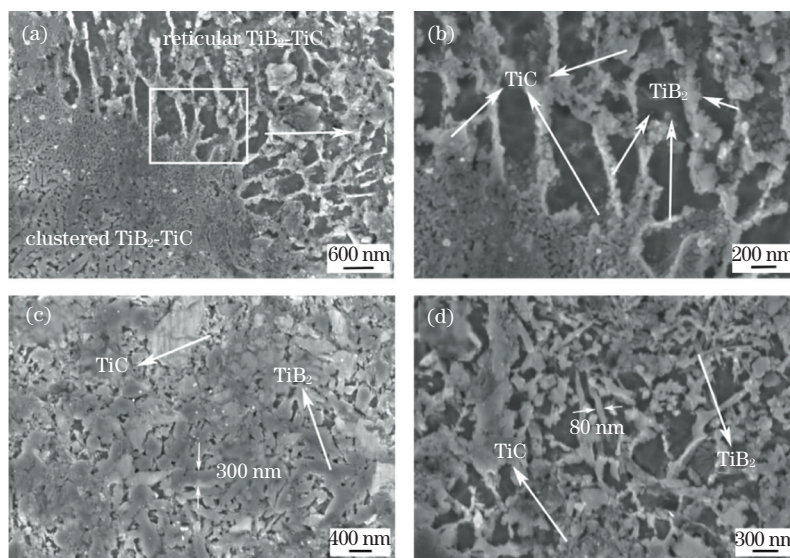


图 7 Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C 复合材料的微观形貌。(a)(b)团簇状与网状 TiB<sub>2</sub>-TiC;(c)团簇状 TiB<sub>2</sub>-TiC;(d)网状 TiB<sub>2</sub>-TiC

Fig. 7 Morphologies of Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composite material. (a)(b) Clustered and reticular TiB<sub>2</sub>-TiC;

(c) clustered TiB<sub>2</sub>-TiC; (d) reticular TiB<sub>2</sub>-TiC

联生组织以及网状  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  联生组织。有研究表明<sup>[11]</sup>,  $\text{B}_4\text{C}$  与 Ti 原位生成的  $\text{TiB}_2$  主要为板片状和针状, 而  $\text{TiC}$  主要为颗粒状和块状。由图 7(b) 可知, 由于  $\text{TiC}$  与  $\text{TiB}_2$  之间具有很小的晶格错配度 (仅为 1.6%), 因此复合材料中的  $\text{TiC}$  和  $\text{TiB}_2$  在结晶过程中相互依附生长, 形成典型的  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  联生组织。由图 7(c) 可知, 原位生成的  $\text{TiB}_2$  以及  $\text{TiC}$  含量较高时,  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  联生组织粗化明显,  $\text{TiB}_2$  粒径范围为 150~350 nm, 形貌为板条状,  $\text{TiC}$  主要以块状形式存在, 两者交叠生长形成团簇状  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  联生组织。由图 7(d) 可以看出, 当  $\text{TiB}_2$  及  $\text{TiC}$  含量较低时,  $\text{TiB}_2$  与  $\text{TiC}$  晶粒都不会长大,  $\text{TiB}_2$  的长径比显著增加, 主要呈针状形貌, 粒径范围为 50~150 nm, 而  $\text{TiC}$  主要以细小的颗粒状存在, 两者交替生长形

成了网状  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  联生组织。

对  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  复合材料以及 SLM 制备的纯  $\text{Ti6Al4V}$  试样进行 EBSD 分析对比, 结果如图 8 所示。当加入  $\text{B}_4\text{C}$  后,  $\alpha$ -Ti 的晶粒尺寸明显细化, 逐渐由板条状向针状转变。这主要是因为: 1) 在 SLM 成形  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  复合材料过程中, Ti 与  $\text{B}_4\text{C}$  原位反应生成的  $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiC}$  可以为 Ti 晶粒提供形核点, 从而细化晶粒; 2)  $\text{Ti6Al4V-xB}_4\text{C}$  复合材料中存在的团簇状、网状  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  联生组织具有“钉扎作用”, 会抑制 Ti 晶粒的生长, 导致在熔体凝固过程中, 晶体生长的驱动力减弱, 相应地, 形核速率增加, 从而使得基体中的晶粒得到了细化; 3) 当  $\text{B}_4\text{C}$  在激光熔池中熔化后, 微量 B 元素扩散到  $\text{Ti6Al4V}$  基体中, 而微量的 B 元素具有细化 Ti 晶粒的作用<sup>[9]</sup>。

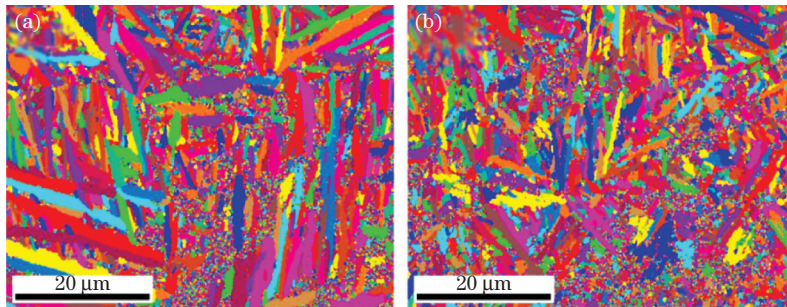


图 8 纯  $\text{Ti6Al4V}$  试样与  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  复合材料的 EBSD 对比。(a)  $\text{Ti6Al4V}$ ; (b)  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  复合材料

Fig. 8 Comparison of EBSD results between  $\text{Ti6Al4V}$  sample and  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  composite.

(a)  $\text{Ti6Al4V}$ ; (b)  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  composite material

### 3.4 $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$ 复合材料的显微硬度测试

图 9 所示为  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  复合材料的显微硬度图。分析后可知, SLM 成形的  $\text{Ti6Al4V}$  钛合金的显微硬度为 359 HV, 复合材料的显微硬度与之相比明显提高, 说明  $\text{B}_4\text{C}$  与 Ti 发生原位反应生成的增强相可以显著提升钛合金基体的硬度。当激光体能量密度达到  $114.3 \text{ J/mm}^3$  时, 复合材料的

平均显微硬度值为 790 HV, 显微硬度最高值可达到 910 HV (相比钛合金基体提升了 153.5%)。

## 4 结 论

本文研究了 SLM 工艺参数对  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  复合材料的影响, 通过对不同激光体能量密度下成形的复合材料进行成形面粗糙度、致密度计算, 以及对复合材料的微观组织与显微硬度进行分析, 得出以下结论:

1) 激光体能量密度对  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  复合材料成形面粗糙度以及致密度的影响较大, 复合材料成形面粗糙度会直接影响下一层的铺粉效果, 从而影响复合材料的致密化; 过高或过低的能量密度都会导致成形面出现明显的球化现象, 进而导致复合材料的致密性差; 当激光体能量密度为  $66.67 \text{ J/mm}^3$  时, 复合材料成形面的粗糙度最小, 致密度达到最高值 95.55%。

2) 在 SLM 成形  $\text{Ti6Al4V-10\%B}_4\text{C}$  复合材料过程中, 6 组复合材料试样中的 Ti 与  $\text{B}_4\text{C}$  均发生了

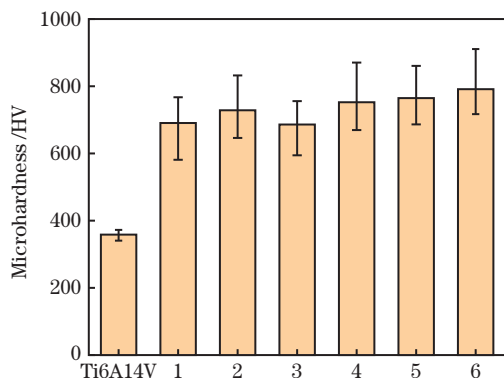


图 9 6 组复合材料试样与  $\text{Ti6Al4V}$  的显微硬度对比图

Fig. 9 Comparison of microhardness of 6 groups of composite material samples and  $\text{Ti6Al4V}$

原位反应,反应物为  $TiB_2$  与  $TiC$ ,且它们主要以团簇状  $TiB_2$ - $TiC$  联生组织以及网状  $TiB_2$ - $TiC$  联生组织的形式存在,原位生成的增强相对  $Ti$  晶粒有明显的细化效果。

3)  $Ti6Al4V$ -10% $B_4C$  复合材料的显微硬度相比于纯  $Ti6Al4V$  钛合金材料显著提高,最高值达到 910 HV,相比钛合金基体提升了 153.5%。

### 参 考 文 献

- [1] Hao Y J, Liu J X, Li J C, et al. Rapid preparation of  $TiC$  reinforced  $Ti6Al4V$  based composites by carburizing method through spark plasma sintering technique[J]. *Materials & Design*, 2015, 65: 94-97.
- [2] Jin J B, Zhao Y, Zhao S Z, et al. Effect of  $TiN$  content on microstructure and wear resistance of  $Ti$ -based composites produced by selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(11): 1102013.  
金剑波, 赵宇, 赵淑珍, 等.  $TiN$  含量对激光选区熔化成形钛基复合材料微结构与耐磨性能的影响[J]. *中国激光*, 2019, 46(11): 1102013.
- [3] Zhou F, Zhu T, He L H. *In-situ* synthesized  $TiC$ - $TiB_2$  composite coatings prepared by laser cladding[J]. *China Surface Engineering*, 2013, 26(6): 29-34.  
周芳, 朱涛, 何良华. 激光熔覆原位合成  $TiC$ - $TiB_2$  复合涂层[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(6): 29-34.
- [4] Katakam S, Asiamah N, Santhanakrishnan S, et al. Laser *in situ* synthesis of  $TiB_2$ - $Al$  composite coating for improved wear performance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 236: 200-206.
- [5] Yang Q, Lu Z L, Huang F X, et al. Research on status and development trend of laser additive manufacturing [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2016, 59(12): 26-31.  
杨强, 鲁中良, 黄福享, 等. 激光增材制造技术的研究现状及发展趋势[J]. *航空制造技术*, 2016, 59(12): 26-31.
- [6] Hu Z H, Song C H, Liu L Q, et al. Research progress of selective laser melting of nitinol [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(12): 1202005.  
胡泽华, 宋长辉, 刘林青, 等. 镍钛合金激光选区熔化成形技术研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(12): 1202005.
- [7] Leuders S, Thöne M, Riemer A, et al. On the mechanical behaviour of titanium alloy  $TiAl6V4$  manufactured by selective laser melting: fatigue resistance and crack growth performance [J]. *International Journal of Fatigue*, 2013, 48: 300-307.
- [8] Meng G B, Gu D D, Li C, et al. Forming process and properties of  $TiC/Ti$  bulk-form nanocomposites prepared by selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(6): 0603024.  
孟广斌, 顾冬冬, 李闯, 等. 选区激光熔化制备块体  $TiC/Ti$  纳米复合材料的成形工艺及性能[J]. *中国激光*, 2011, 38(6): 0603024.
- [9] Qi Z J, Zhang X X, Wang Y Y, et al. Effect of B on microstructure and tensile properties of laser additive manufactured TC4 alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(6): 0602002.  
齐振佳, 张晓星, 王豫跃, 等. 硼对激光增材制造 TC4 微观组织及力学性能的影响[J]. *中国激光*, 2020, 47(6): 0602002.
- [10] Qu H W. The research of microstructures and mechanical properties of high volume fraction titanium matrix composites prepared by *in situ* synthesized method[D]. Beijing: Central Academy of Mechanical Sciences, 2018: 35-55.  
曲赫威. 原位自生高体积分数钛基复合材料制备及组织性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2018: 35-55.
- [11] Zhang N L, Wang B, Zhang H X, et al. Research on microstructure and wear resistance of self-lubricating ceramic coatings on titanium alloy [J]. *Surface Technology*, 2018, 47(12): 173-180.  
张年龙, 王波, 张红霞, 等. 钛合金表面自润滑陶瓷涂层的组织及耐磨性能研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(12): 173-180.
- [12] Liverani E, Toschi S, Ceschini L, et al. Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 249: 255-263.
- [13] Barriobero-Vila P, Artzt K, Stark A, et al. Mapping the geometry of  $Ti-6Al-4V$ : from martensite decomposition to localized spheroidization during selective laser melting[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 182: 48-52.
- [14] Zhang W, Yang Y Q, Zhao G M, et al. Interfacial reaction studies of  $B_4C$ -coated and  $C$ -coated  $SiC$  fiber reinforced  $Ti-43Al-9V$  composites[J]. *Intermetallics*, 2014, 50: 14-19.
- [15] He K, Chen N F, Wang C J, et al. Method for determining crystal grain size by X-ray diffraction[J]. *Crystal Research and Technology*, 2018, 53(2): 1700157.

# Effect of Processing Parameters on Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C Composite Material Prepared Using Selective Laser Melting

Gao Xianpeng<sup>1,2</sup>, Xu Junqiang<sup>1,2</sup>, Zhou Qi<sup>1,2\*</sup>, Qian Xusheng<sup>1</sup>,  
Lin Zixiong<sup>3</sup>, Zhang Minglang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Controlled Arc Intelligent Additive Technology, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China;

<sup>3</sup>Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, Fujian 361000, China

## Abstract

**Objective** The Ti6Al4V titanium alloy exhibits specific advantages such as low density, high specific strength, good corrosion resistance, and strong biocompatibility. Its potential applications cover a wide range of technological fields, including aerospace, automobile manufacturing, shipbuilding, biomedicine, national defense, and military industry. However, its poor wear resistance and low hardness have restricted its application in industry. In recent years, particle-reinforced titanium-based composite materials have been fabricated by introducing second-phase particles into the titanium and titanium alloy matrix. These materials are expected to improve the hardness and overall performance of the matrix. Ceramic-reinforced titanium-based composite materials are one of the particle-reinforced titanium-based composite materials. Compared with traditional titanium alloy materials, the hardness, wear resistance, and some mechanical properties of the ceramic-reinforced titanium-based composite materials can be improved by adding reinforcing phases. Among all ceramic materials, B and C in B<sub>4</sub>C have a strong affinity for Ti. During the laser high-energy-density melting process, *in situ* reaction between Ti and B<sub>4</sub>C may occur, resulting in the production of TiB, TiB<sub>2</sub>, TiC, and other high-hardness, high-thermal stability compounds. Compared with other forming methods, the selective laser melting technology, which is an additive-type method, is applied to directly shape metal components after laying a powder bed. The advantage of this technology is the laser high-energy density, which can promote generation of an *in situ* reaction between powders. Using this technology, shape control and the control of complex structural parts can be achieved.

**Methods** Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composites were prepared using selective laser melting technology. First, the surface roughness and relative density of the composites were investigated by applying different laser energy densities (58.33, 66.67, 75, 87.5, 100, and 114.3 J/mm<sup>3</sup>). Then, the degree of the *in situ* reaction between Ti and B<sub>4</sub>C and the composition of the reactants were investigated. The form of existence of the reinforcing phase in the composite materials and its effect on the microstructure of Ti6Al4V titanium alloy matrix were also analyzed. In addition, the microhardness of the Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composites was tested and the effect of the B<sub>4</sub>C addition on the hardness of the Ti6Al4V titanium alloy matrix was analyzed.

**Results and Discussions** During the forming process of the Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composites, an *in situ* formation reaction between Ti and B<sub>4</sub>C occurred, and the reactants were TiB<sub>2</sub> and TiC. These reactants can be considered reinforcing phases that refine the Ti6Al4V titanium alloy matrix grain and considerably improve the hardness of the Ti6Al4V titanium alloy matrix. The surface roughness and relative density of the Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composites prepared under different laser energy densities were compared. When the laser energy was too high or too low, the forming surface of the composite material exhibited an apparent spheroidization, resulting in an increase in the surface roughness of the composite material. High surface roughness indicates bad forming quality of the next layer, which results in a decrease in the density of the composite material (Fig. 4). An analysis of the phase composition and microstructure morphology of the composite material revealed that the phase compositions of the composite material were mainly  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, TiB<sub>2</sub> and TiC, indicating that an *in situ* formation reaction occurred between Ti and B<sub>4</sub>C. The TiB<sub>2</sub> and TiC existed in the Ti6Al4V titanium alloy matrix mainly in clustered or reticular associated organization (Fig. 7), which significantly refined the Ti6Al4V titanium alloy grain (Fig. 8). Microhardness testing of the Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composites showed that the addition of B<sub>4</sub>C could significantly improve the hardness of the Ti6Al4V titanium alloy. For laser energy density of 114.3 J/mm<sup>3</sup>, the microhardness of the composite material could



reach up to 910 HV (Fig. 9). This is a 153.5% enhancement compared with pure Ti6Al4V titanium alloy matrix.

**Conclusions** In the present study, Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composites were successfully prepared using selective laser melting technology. TiB<sub>2</sub> and TiC were generated *in situ* from Ti and B<sub>4</sub>C. These enhanced phases significantly refined the grains of the Ti6Al4V matrix and enhanced its microhardness. A comparison of the forming surface roughness and the relative density of the Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composite materials prepared under different laser energy densities revealed that for a laser energy density of 66.67 J/mm<sup>3</sup>, the surface roughness of the composites exhibited its lowest value, the value of  $R_a$  was 37.2 μm, the value of  $R_z$  was 216 μm, and the relative density reached its highest value (95.55%). During the preparation of the Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composite via selective laser melting, an *in situ* formation reaction occurred between Ti and B<sub>4</sub>C, and the reactants were TiB<sub>2</sub> and TiC. The grain size of TiB<sub>2</sub> approached the nanometer level. The TiB<sub>2</sub> and TiC reactants exhibited clustered or reticular associated TiB<sub>2</sub>-TiC organization. The microhardness of the Ti6Al4V-10%B<sub>4</sub>C composite material was significantly higher than that of a pure Ti6Al4V titanium alloy material and its highest microhardness value was 910 HV, which is 153.5% enhancement compared with the titanium alloy matrix.

**Key words** laser technique; selective laser melting; Ti6Al4V-B<sub>4</sub>C composite material; energy density; relative density; microhardness

**OCIS codes** 140.3510; 160.3900