

能量密度对 SLM 制备 SiC 增强钛基复合材料成形质量及力学性能影响

李鑫阳¹ 李欣珂¹ 赵而团^{1,2}

(1. 山东理工大学机械工程学院, 淄博 255012; 2. 山东省精密制造与特种加工重点实验室, 淄博 255012)

摘要 利用选区激光熔化(SLM)技术在不同能量密度下制备了 SiC/Ti-6Al-4V 复合材料, 使用 XRD、SEM、纳米压痕与室温压缩等方法研究了复合材料的成形质量、显微组织、硬度与压缩性能。结果表明, 过高的能量密度会导致试样翘曲变形; 当能量密度为 83 J/mm³ 时, SiC 与 Ti 反应不完全, 存在残余 SiC 颗粒, 导致复合材料压缩性能降低; 随着能量密度提高, 反应生成的增强相含量增加, α 与 β 相逐渐长大, 复合材料抗压强度上升; 能量密度为 167 J/mm³ 时, 复合材料孔隙率较低, 压缩性能最佳。当能量密度提高至 278 J/mm³ 后, 材料孔隙率与残余应力的增加以及增强相的聚集降低了材料的压缩性能。

关键词 选区激光熔化; 能量密度; 钛基复合材料; SiC; 纳米压痕

中图分类号 TB331; TG665

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20240110

Effects of Energy Density on Forming Quality and Mechanical Properties of SLM SiC/Ti-6Al-4V Composites

LI Xinyang¹, LI Xinke¹, ZHAO Ertuan^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255012; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Precision Manufacturing and Non-traditional Machining, Zibo 255012)

Abstract: SiC/Ti-6Al-4V composites were prepared by selective laser melting (SLM) with different energy densities. The forming quality, microstructure, hardness and compression properties of SiC/Ti-6Al-4V composites were investigated by XRD, SEM, nanoindentation and room temperature compression. The results indicate that excessive energy density leads to warping deformation of specimens. With energy density of 83 J/mm³, the reaction between SiC and Ti is incomplete with residual SiC particles, resulting in the reduction of compressive properties. With the increase of energy density, α and β phases are grown and the compressive strength is gradually increased. The porosity of composite is lower and the compression performance is desirable under energy density of 167 J/mm³, while porosity and residual stress are enhanced and reinforcement phase is aggregated with energy density increasing to 278 J/mm³, reducing the compressive properties.

Key Words: Selective Laser Melting, Energy Density, Titanium Matrix Composites, SiC, Nanoindentation

钛基复合材料具有高比强度、良好的耐腐蚀性以及优异的耐磨性与高温性能, 满足了航空航天领域对材料耐蚀、耐高温性能的需求^[1]。在制备工艺方面, 传统铸造与冶金工艺存在增强体颗粒分布不均与材料浪费的问题, 而采用激光增材制造生产的复合材料增强相分布较为均匀^[2], 工艺设计灵活, 有利于复杂零件的生产, 在制备高性能钛基复合材料方面具有很大的潜力^[3]。

SLM 制备钛基复合材料的过程中, 能量密度提高

往往会促进增强体与基体的反应, 但过高的能量密度则会导致材料孔隙率上升。ATTAR H 等^[4]研究了不同能量密度对 TiB 增强钛基复合材料致密度的影响, 发现在能量密度由 120 J/mm³ 提升至 140 J/mm³ 的过程中, 复合材料致密度逐渐降低。GU D D 等^[5]在不同能量密度下制备了纳米 TiC 增强钛基复合材料, 在能量密度由 90 J/mm³ 提升至 360 J/mm³ 的过程中, 组织内部增强相由片状 TiC 逐渐转变为树枝状 TiC。HU Y B 等^[6]将能

收稿日期: 2024-03-18; 修订日期: 2024-05-19

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2022ME210); 山东省精密制造与特种加工重点实验室基金资助项目(9001/5322009)

第一作者简介: 李鑫阳, 男, 1996 年出生, 硕士研究生, E-mail: 986641724@qq.com

通信作者: 赵而团, 男, 1976 年出生, 副教授, E-mail: etzhao@sdut.edu.cn

引用格式: 李鑫阳, 李欣珂, 赵而团. 能量密度对 SLM 制备 SiC 增强钛基复合材料成形质量及力学性能影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2025, 45(5): 685-691.

LI X Y, LI X K, ZHAO E T. Effects of energy density on forming quality and mechanical properties of SLM SiC/Ti-6Al-4V composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(5): 685-691.

量密度从 71 J/mm^3 提升到 113 J/mm^3 后, TiB 增强钛基复合材料组织中随机分布的 TiB 增强相继续析出, 形成超细连续网状结构。SU Y 等^[7] 利用 SLM 技术制备了 TiB 增强钛基复合材料, 通过提高扫描速度的方式将能量密度由 416.67 J/mm^3 降低至 104.17 J/mm^3 , 在此过程中 TiB 由针状转变为颗粒状, 且由于熔池冷却过程的加快, 组织内柱状晶被细化并逐渐转变为胞状枝晶。

钛基复合材料的增强体多以 TiB、TiC 与 SiC 等陶瓷材料为主, 本身硬度较高, 在反应不完全的情况下残余在基体组织中会造成应力集中, 影响复合材料的服役性能。因此, 设计工艺参数时需要重点考虑增强体与基体的反应程度。SHALNOVA S 等^[8] 使用 SiC 作为增强体, 研究了不同能量密度下不同 SiC 体积分数 (1%、3%、5%、7%) 钛基复合材料的性能变化, 发现打印过程中 SiC 与钛基体发生原位反应, 生成 Ti_5Si_3 与 TiC 两种增强相。但随 SiC 含量提高, 组织内 SiC 残余颗粒增加, 复合材料抗拉强度不断降低。这是由于 SiC 颗粒本身熔点高达 2800°C , 在打印过程中难以反应完全, 因此残余 SiC 颗粒分布于基体中导致应力集中, 从而影响材料的力学性能。能量密度提高会促进陶瓷颗粒与基体之间的反应, 有利于复合材料性能的提升。但能量输入提高带来的致密度下降与残余应力提升等负面影响同样不容忽视。

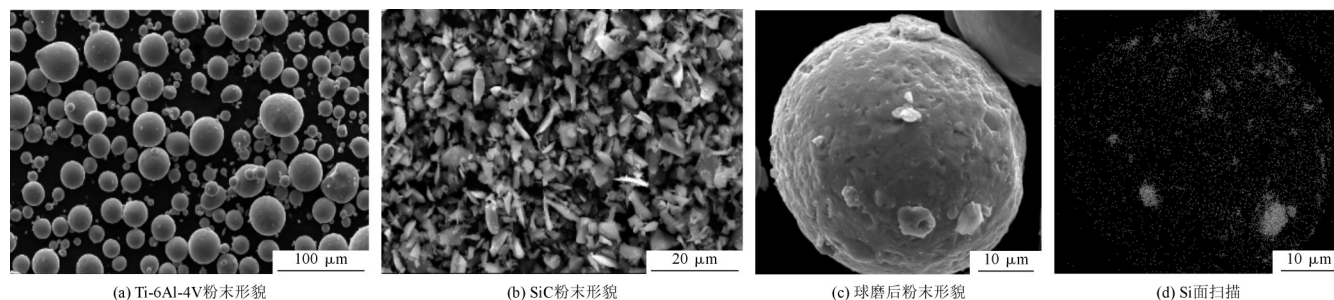


图1 原始粉末和球磨后混粉形貌

Fig.1 Morphologies of raw powders and mixture powders after milling

1.2 参数设计

能量密度 E 是影响打印试样组织性能的重要因素, 计算公式为^[9]:

$$E = \frac{P}{vht} \quad (1)$$

式中, P 为扫描功率; v 为扫描速度; h 为扫描过程中两道扫描路径之间的间距; t 为铺粉厚度。

本试验使用 SLM 125 增材制造打印机, 试样尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。此外, 还进行了与试样同参数下的单道单层打印试验, 观察在不同线能量密度 ($\epsilon = \frac{P}{v}$) 下熔池的变化。在扫描间距为 $120 \mu\text{m}$ 与 $60 \mu\text{m}$ 的条件下, 扫描速度为 500 mm/s , 分别于 150 W

综上, 适宜的能量密度对 SLM 制备原位自生反应钛基复合材料的组织性能至关重要。目前, 仍缺乏对 SiC 颗粒反应的最优能量密度的研究, 且关于能量密度对宏观成形的影响的研究尚不充分。本研究以 SiC 颗粒作为增强体, 使用 SLM 工艺在不同能量密度下制备 SiC/Ti-6Al-4V 复合材料, 通过表征能量密度变化对材料成形与力学性能的影响, 分析 SiC 颗粒与基体反应的最佳能量密度, 旨在为相关研究提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

使用 QXQM-8 型行星式球磨机将球状 Ti-6Al-4V 粉末 ($15 \sim 53 \mu\text{m}$) 与 SiC 粉末 ($1 \sim 5 \mu\text{m}$) 混合进行球磨, Ti-6Al-4V 与 SiC 质量比为 $98.91:1.09$, 生成体积分数为 5% 的 ($\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiC}$), 球料比为 $2:1$, 转速为 250 r/min , 球磨时间为 6 h 。粉末原始形貌和球磨后混粉形貌见图 1。可以看到, Ti-6Al-4V 粉末球形度良好 (见图 1a), 而 SiC 粉末呈带棱角的多面体状 (见图 1b)。对球磨后的混合粉末 (见图 1c) 进行 EDS 面扫描, 可以看到 SiC 颗粒已嵌入 Ti-6Al-4V 粉末球表面, 而基体粉末仍然保持了较好的球形度, 促进两者充分反应的同时也保证了粉体的流动性。

和 250 W 功率下进行打印。各组参数及相对应的能量密度见表 1。打印过程中 Ti-6Al-4V 基板预热温度为 150°C , 在 Ar 气氛下进行打印。粉末层厚为 $30 \mu\text{m}$, 打印过程中每两层之间激光扫描路径旋转 67° 。

表 1 各组工艺参数下的能量密度

Tab.1 Energy density under different group of process parameters

激光功率/W	能量密度/($\text{J} \cdot \text{mm}^{-3}$)	
	扫描间距= $120 \mu\text{m}$	扫描间距= $60 \mu\text{m}$
150	83	167
250	139	278

1.3 分析方法及试验设备

将试样横截面磨抛处理后, 使用 XD30M 型金相显

显微镜对横截面进行观察,并利用 ImageJ 软件统计试样孔隙情况。选择 Kroll 溶液(3% 的 HF+7% 的 HNO₃+90% 的 H₂O,体积分数)对截面进行腐蚀,使用 YM-00 超声清洗机进行清洗后,在 Quanta 250 场发射环境扫描电镜下对腐蚀后的试样组织进行观察。使用 X 射线衍射仪对试样的物相组成进行分析,Cu 靶扫描角度为 30°~80°,步长为 0.02°。采用维氏硬度计(HV-1000Z)进行硬度测试,沿试样横截面测试两列共 20 个试验点,载荷为 1 N,加载时间为 10 s。在 MTS E45.105 型电子万能试验机上进行室温压缩试验,压缩试样尺寸为 $\phi 4\text{ mm}\times 6\text{ mm}$,应变速率为 0.000 s^{-1} 。选择 NanoTest Vantage Alpha 纳米压痕设备对试样进行测试,载荷为 0.1 N。在试验区域中,两处压痕位于 SiC 颗粒聚集区,另两处压痕位于非聚集区。

2 试验结果与讨论

2.1 打印成形质量

不同能量密度下试样的成形状况见图 2。可以看出,在能量密度为 83、139 和 167 J/mm³ 的条件下,试样成形均较为平整,但当能量密度提升至 278 J/mm³ 后,试

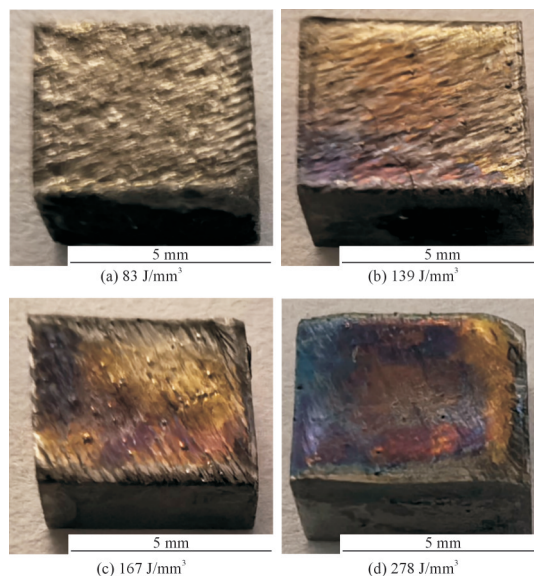


图 2 不同能量密度下试样成形状况

Fig.2 Forming status of specimens at different energy densities
 样表面出现明显的翘曲。这是由于激光扫描间距从 120 μm 减小至 60 μm 后,两熔池间重叠区增大,单位面积内能量输入增加,使打印过程中的熔池边缘温度梯度增加,从而产生大量残余应力^[10],导致试样产生变形。

图 3 为不同能量密度下的试样横截面形貌,对 10 处区域各自的孔隙率进行计算,取平均值后统计结果见

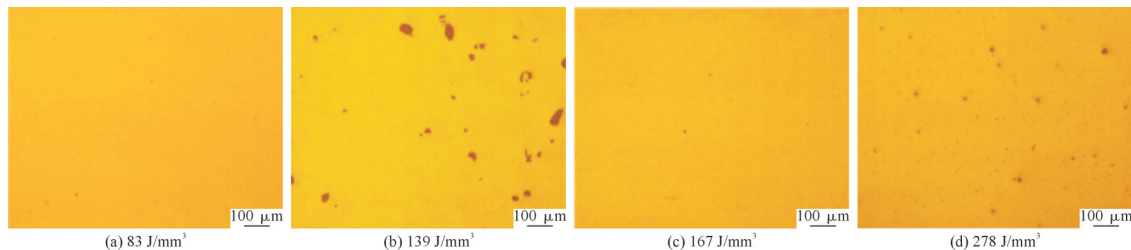


图 3 不同能量密度下试样的横截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of specimens at different energy densities

图 4。可以看到,随着扫描间距缩短至 60 μm ,0.3 J/mm 线能量密度下试样孔隙率由 0.32% 降低至 0.20%,0.5 J/mm 线能量密度下试样孔隙率由 3.72% 降低至 0.45%。图 5 为两种线能量密度所对应的熔池形貌,0.3 J/mm 对应工艺参数为 150 W、500 mm/s;0.5 J/mm 对应工艺参数为 250 W、500 mm/s。可以看到,熔池的

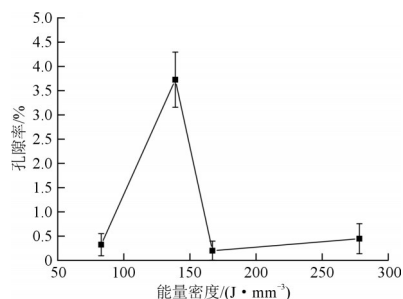


图 4 不同能量密度下的试样孔隙率

Fig.4 Porosity of specimens at different energy densities

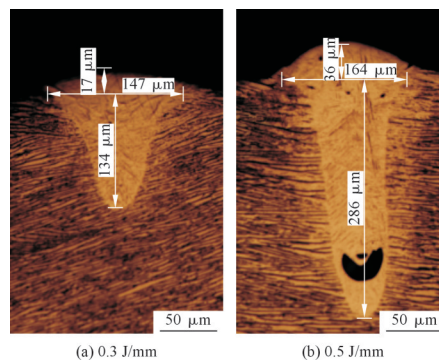


图 5 两种线能量密度下试样的单道熔池形貌

Fig.5 Morphologies of single-pass molten pool under different linear energy densities

线能量密度由 0.3 J/mm 提升至 0.5 J/mm 后,由于单位面积内能量输入增加,粉末层中热影响区扩大,熔池的宽度与深度增加,且底部出现匙形孔。原因为能量密度过高使金属蒸发剧烈,熔池加深,熔体在运动中坍

塌,蒸气来不及逸出而困于熔池中形成孔隙^[11]。而扫描间距的缩小除提高能量输入增强了马兰戈尼效应外^[12],也扩大了熔池之间的重熔区域,因此熔体的冷却速度降低、流动性提高,层间熔合更为充分,使孔隙率降低。

2.2 XRD 分析

图 6 为不同能量密度下试样的 XRD 分析结果。可以看到,衍射峰以 α -Ti 为主, β -Ti 衍射峰较少,其中在低能量密度下只有钛基体的衍射峰较为明显,而随能量密度的上升, Ti_5Si_3 与 TiC 两种相的衍射峰逐渐显现。

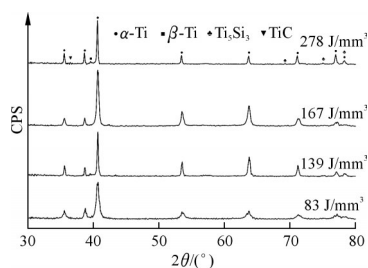
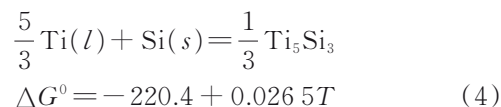
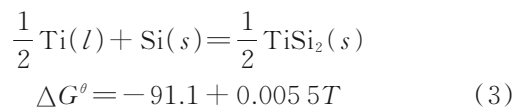
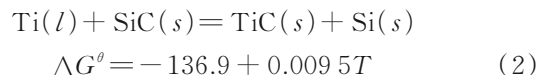


图 6 不同能量密度下的试样 XRD 分析结果

Fig.6 XRD results of specimens at different energy densities

结合相关文献,分析打印过程中 Ti 元素与 SiC 之间可能发生的反应为^[13]:



式中, G^θ 为吉布斯自由能, T 为热力学温度。根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可以看到,各反应焐值均为负,说明从热力学角度上,各反应均可自发进行,而 XRD 结果中并未发现 TiSi_2 衍射峰,结合 Ti-Si-C 三元相图与反应焐值可得出 Ti 与 Si 的反应过程为: $\text{TiSi}_2 \rightarrow \text{TiSi} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_4 \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$, Ti 与 C 元素结合生成 TiC。

2.3 微观组织观察

图 7 为不同能量密度下试样显微组织形貌。可以

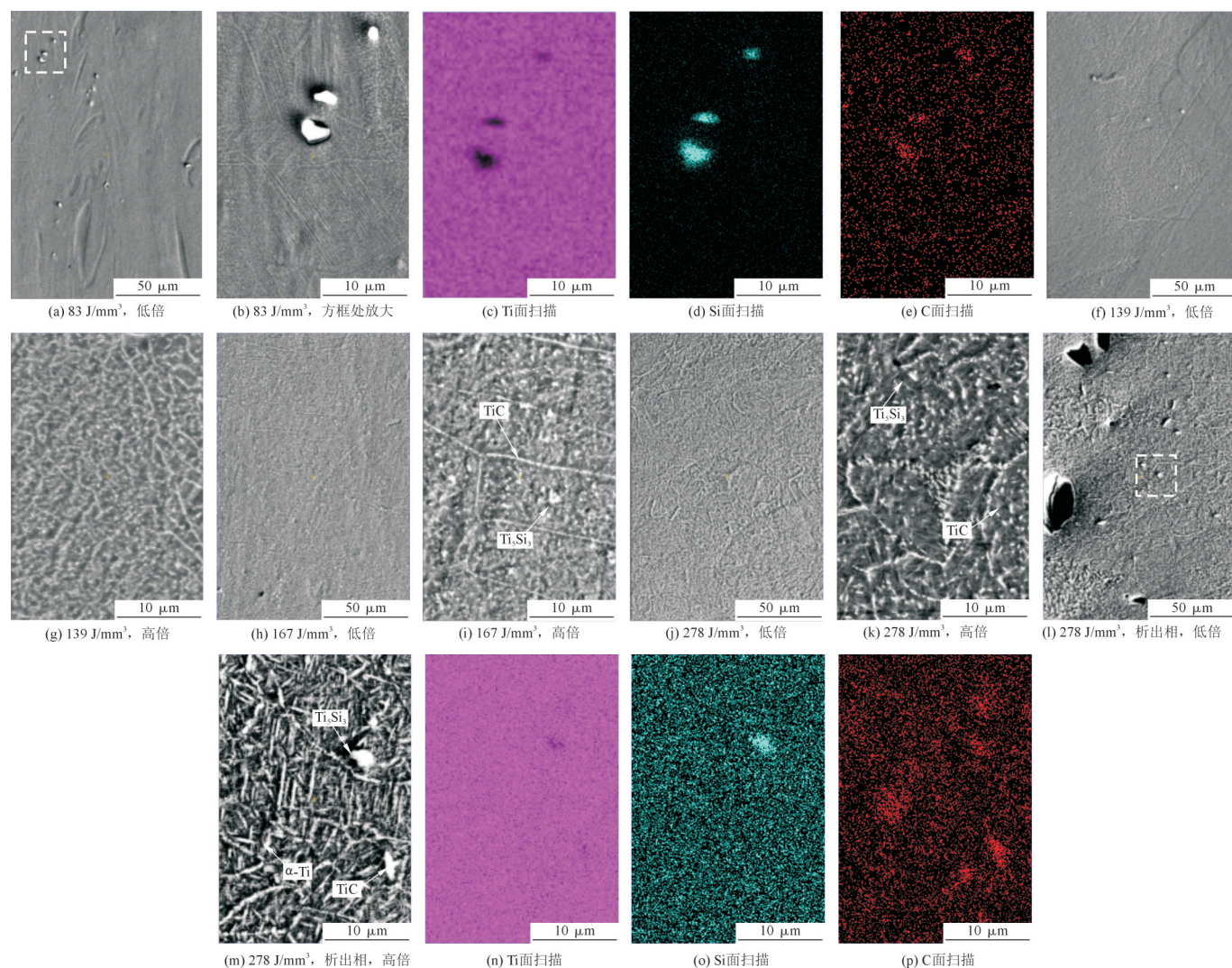


图 7 不同能量密度下试样显微组织形貌

Fig.7 Microstructure of specimens at different energy densities

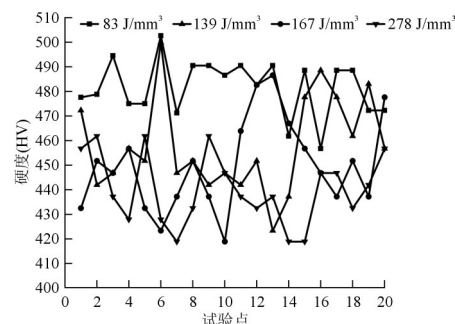
看到,基体相主要由初生 β 晶粒与晶内的针状 α 相组成。其中 β 晶粒的尺寸随能量密度增加逐渐增大,83、139、167和278 J/mm³下的晶粒尺寸分别为7.48、10.50、14.33和30.94 μm ; α 相长径比也增加,分别为4.63、6.22、7.61与8.61。在能量密度为83 J/mm³与139 J/mm³时,组织内的晶粒较为细小;而能量密度提高至167 J/mm³后,组织内出现大尺寸的柱状晶(见图7h),这是由于能量输入的提高使熔池深度增加,熔体的冷却速度降低,从而促进了柱状晶沿构建方向的生长;同时,随能量密度提高,复合材料组织内的晶界逐渐清晰。当能量密度为278 J/mm³时,晶界处增强相析出量的增加阻碍了柱状晶沿构建方向的生长^[14],使柱状晶向等轴晶方向转变(见图7k)。

基体组织中存在着大量的第二相颗粒。对83 J/mm³条件下方框内的尺寸为1~5 μm 的颗粒进行EDS面扫描分析,结果见图7c~图7e。可以看出,颗粒位置有明显的Si与C元素的富集,说明该颗粒为反应残余的SiC颗粒。当能量密度为83 J/mm³时,SiC残余量为1.86%;能量密度提升至139 J/mm³与167 J/mm³后,SiC残余量分别为0.26%与0.01%;继续提高能量密度至278 J/mm³后,组织内未观察到SiC颗粒。而随能量密度提高,反应生成增强相($\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiC}$)的占比分别为2.91%、4.18%、4.59%与4.71%,平均尺寸为0.07、0.13、0.17和0.34 μm ,说明能量输入的提高促进了SiC与钛基体反应的进行。而当能量密度达到278 J/mm³后,析出相尺寸继续增加,且可以观察到反应生成增强相在组织中出现聚集。其中Ti与C的亲合度高于Ti与Si,且TiC的熔点更高,因此在熔体冷却过程中TiC先于 Ti_5Si_3 析出,多沿晶界分布,主要形态为条状,能量密度较低时为小颗粒状; Ti_5Si_3 为不规则的颗粒状,分布较为均匀,见图7m。

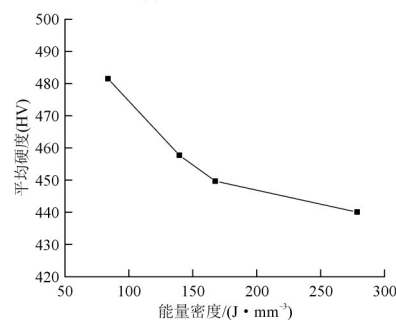
2.4 力学性能测试

图8为不同能量密度下试样硬度。可以看出,当能量密度为83 J/mm³时,试样的硬度分布较为均匀,曲线稳定,平均硬度(HV)为(481.8 $\pm$ 11.2);当能量密度提高至139 J/mm³时,试样表面硬度分布的均匀度下降,硬度分布曲线有明显起伏,平均硬度(HV)为(457.8 $\pm$ 19.0),相较于前者降低了5.0%。而在能量输入上升至278 J/mm³后,试样的硬度分布曲线更为稳定,说明表面硬度再次均匀化,但试样的平均硬度(HV)进一步降低至(440.1 $\pm$ 14.1)。

图9为不同能量密度下复合材料的室温应力-应变曲线,力学性能数据见表2。可以看出,在83 J/mm³条件下,由于试样本身内部反应不充分,组织内存在较多的SiC颗粒,应力集中现象严重,试样在应力达到



(a) 试样表面的硬度分布



(b) 试样的平均硬度

图8 不同能量密度下试样的维氏硬度

Fig.8 Vickers hardness of specimens at different energy densities

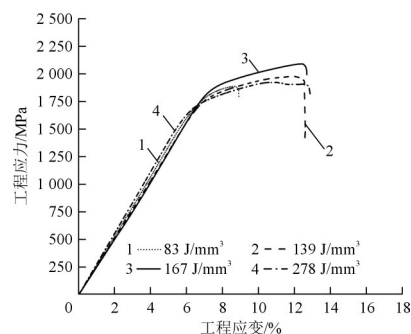


图9 不同能量密度下复合材料的室温工程应力-应变曲线

Fig.9 Engineering stress-strain curves of specimens at different energy densities

表2 不同能量密度下SiC/Ti-6Al-4V复合材料的屈服强度与压缩应变

Tab.2 Yield strength and compressive strain of SiC/Ti-6Al-4V composites at different energy densities

能量密度/(J·mm ⁻³)	屈服强度/MPa	压缩应变/%
83	1 740	8.9
139	1 756	12.6
167	1 863	12.7
278	1 665	12.9

1 740 MPa时进入屈服阶段。当能量密度为139 J/mm³时, SiC与钛基体反应更为充分, 试样屈服强度上升至1 756 MPa。167 J/mm³条件下材料孔隙率仅为0.20%, 同时组织内增强相析出量增加, 且分布较为均匀, 起到弥散强化作用, 使试样屈服强度提高至1 863 MPa。而当能量密度提高至278 J/mm³后, 试样内部残余应力增加, 且组织中开始出现增强相的聚集, 增强相分布不均, 导致屈服强度降低至1 665 MPa, 即

复合材料的压缩性能并未因 SiC 与 Ti 基体反应的继续进行而提高。

为深入分析 SiC 颗粒与反应生成增强相对基体性能的影响,对 83 J/mm^3 (I 区)与 167 J/mm^3 (II 区)两种能量密度下的试样进行纳米压痕测试。试验区域 (I、II 区)的 BSE 图像与压痕对应的载荷-位移曲线见图 10。可以看到,部分压痕所处位置的载荷-位移曲线上出现“台阶”现象。SHAHEDI A M 等^[15]发现在低载荷下曲线出现的“台阶”现象主要是由位错运动所主导,而高载荷下的“台阶”现象往往归因于材料的开裂与局部失效。各压痕位置所对应的硬度与弹性模量见表 3。

由图 10a 可以看到,4 号压痕位于残余 SiC 颗粒聚集区,压痕边缘处存在较多 SiC 颗粒,而 SiC 颗粒本身对组织内的位错运动起阻碍作用^[16],因此该处硬度值

表 3 两种能量密度下压痕处的硬度及弹性模量

Tab.3 Hardness and elastic modulus at the indentation under different process parameters

压痕编号	硬度/GPa		弹性模量/GPa	
	I	II	I	II
1	4.48	4.20	255.30	251.57
2	4.03	3.77	246.99	244.79
3	3.96	3.30	243.10	221.90
4	4.88	4.13	270.44	247.50

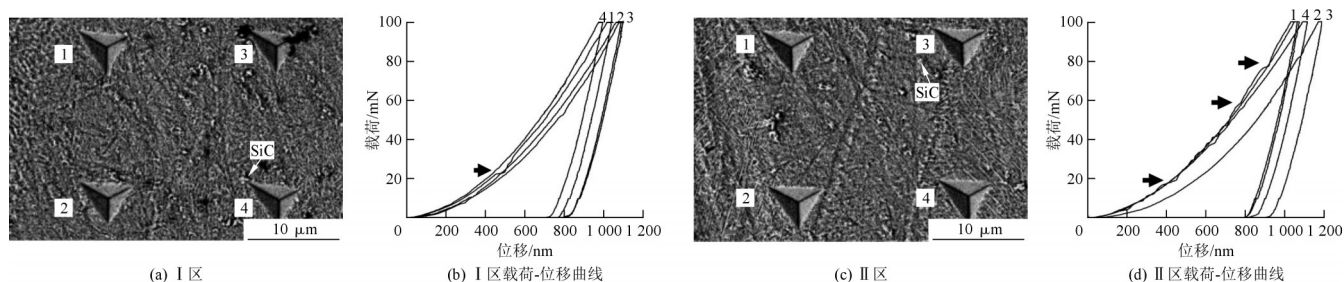


图 10 试验区域的 BSE 图像与载荷-位移曲线

Fig.10 BSE images and load-displacement curves of experimental regions

3 结 论

(1)相同线能量密度下,扫描间距由 $120 \mu\text{m}$ 缩短至 $60 \mu\text{m}$ 会促进 SiC 增强钛基复合材料的熔合,降低孔隙率。当扫描间距为 $60 \mu\text{m}$ 、能量密度为 167 J/mm^3 时,可以保证试样在孔隙率较低的前提下反应成形良好。

(2)能量密度提高会促进 β 晶粒与 α 相的生长,并推动 SiC 与钛基体之间的反应, $(\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiC})$ 增强相的析出量与尺寸增加。但当能量密度达到 278 J/mm^3 后, $(\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiC})$ 增强相开始在组织内聚集。

(3)随 $(\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiC})$ 增强相析出量的增加,复合材料的屈服强度逐渐上升。当能量密度为 167 J/mm^3 , SiC 反应较为充分,试样孔隙率较低,屈服强度达到 1863 MPa 。继续提高能量密度至 278 J/mm^3 后,孔隙

达到 4.88 GPa ,超过该试验区域平均值 (4.3 GPa),弹性模量为 270.44 GPa 。1 号压痕周边不存在明显的残余 SiC 颗粒,而是均匀分布着反应生成的增强相,见图 10b,其载荷-位移曲线在外加载荷到达 23 mN 后便出现明显的“台阶”现象,说明反应生成增强相阻碍位错运动的效果弱于 SiC 颗粒,而能量密度为 83 J/mm^3 与 167 J/mm^3 条件下的试样表面维氏硬度的分布不均匀是由部分残余 SiC 颗粒所致。由图 10c 可以看到,II 区中 1 号、3 号压痕与 SiC 颗粒之间的距离相近,但 3 号压痕附近的 SiC 颗粒尺寸较小,对周边基体的强化作用减弱,因此 3 号压痕处硬度较低,这一结果与能量密度提高导致材料硬度平均值下降的试验现象一致。

综上,过量残余 SiC 颗粒的存在会严重损害复合材料的压缩性能,使材料更快破坏。随着能量密度提高, SiC 颗粒与钛基体反应程度提高, SiC 颗粒减少,析出相增加,在弥散强化作用下,材料压缩性能逐渐提高。当能量密度为 167 J/mm^3 时,试样孔隙率较低,增强相分布均匀,屈服强度达到 1863 MPa 。继续提高能量密度至 278 J/mm^3 ,残余应力的增加以及增强相的分布不均匀对材料的压缩性能产生了负面影响,使材料屈服强度下降至 1665 MPa 。

率与残余应力的增加以及增强相的聚集使复合材料的屈服强度下降至 1665 MPa 。

参 考 文 献

- [1] 胡开元,戚继球,孟庆坤,等. 热处理态 TiC/Ti 复合材料组织特征、力学性能和断裂行为[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(9): 1125-1129.
- [2] 杨光,王冰钰,赵朔,等. 选区激光熔化 3D 打印钛基复合材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(7): 2641-2651.
- [3] 汪洋冰,郭朦. 基于增材制造的飞机辅助动力端轴流涡轮设计与验证[J]. 特种铸造及有色合金, 2024, 44(2): 257-262.
- [4] 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, 76:13-23.
- [5] GU D D, HAGEDORN Y, MEINERS W, et al. Nanocrystalline TiC reinforced Ti matrix bulk-form nanocomposites by selective laser melting (SLM): Densification, growth mechanism and wear behavior[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(13): 1612-1620.