

文章编号: 0258-7025(2007)12-1694-06

激光沉积制备 A15-Nb₃Al/B2 叠层金属间化合物复合材料

钟敏霖, 何金江, 刘文今, 张红军, 郝 倩

(清华大学机械工程系激光加工研究中心 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要 铌基金属间化合物是一种潜在高温结构材料, 室温脆性大。用 Nb-12Ti-22Al 和 Nb-40Ti-15Al 两种混合粉末, 经激光沉积分别合成制备了 A15-Nb₃Al 金属间化合物脆性涂层和韧性 B2 结构合金涂层。通过对制备工艺的研究, 基本实现了每层成分和层厚的控制, 利用韧性相间层层叠加方法用激光制备出不同层厚比的脆韧相间 A15-Nb₃Al/B2 叠层结构金属间化合物基复合材料。叠层复合材料的元素成分、显微组织和显微硬度均呈周期性变化, 界面存在渐变过渡。叠层结构 Nb 基金属间化合物复合材料具有良好的室温和高温强度, 性能呈各向异性。随着脆韧层厚比的增大, 叠层复合材料的强度增加, 在水平、竖直两方向的室温屈服强度最高分别可达 1030 MPa 和 871 MPa, 900 °C 屈服强度最高分别为 301 MPa 和 267 MPa。

关键词 激光技术; 激光沉积; Nb-Ti-Al; 叠层复合材料; 金属间化合物

中图分类号 TG 665 **文献标识码** A

A15-Nb₃Al/B2 Laminated-Structure Intermetallic Composites Produced by Laser Deposition

ZHONG Min-lin, HE Jin-jiang, LIU Wen-jin, ZHANG Hong-jun, HAO Qian

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing, Ministry of Education,
Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Niobium-based intermetallic composite is a kind of potential high temperature structural material. However, it is very brittle at room temperature. Laser deposition was used to synthesize A15-Nb₃Al intermetallic brittle coating and B2 structure tough alloy coating by using Nb-12Ti-22Al and Nb-40Ti-15Al powder blends, respectively. By deposition technique optimization, the composite of the coating and layer thickness can be controlled. An A15-Nb₃Al/B2 laminated-structural intermetallic composite material was then produced via layer by layer deposition method. The element composition, microstructure and microhardness of the laminated intermetallic composite show periodic variation, and gradual change at the interface between two neighboring layers. This material demonstrates good strength at room and elevated temperature. The yield strengths of laminated composites increased with the brittle/ductile layer thickness ratios. The horizontal yield strengths reach up to 1030 MPa and 301 MPa at room temperature and 900 °C, and the vertical yield strengths reach up to 871 MPa and 267 MPa at room temperature and 900 °C.

Key words laser technique; laser deposition; Nb-Ti-Al; laminated materials; intermetallic composite

1 引 言

近些年来, 先进推进技术的发展迫切需要能在 1100 °C 以上高温和复杂负荷条件下保持刚度和强

度的质轻耐久的发动机热端关键部件用材料^[1]。这些材料不仅在高温强度、抗蠕变性能、环境的稳定性以及室温韧性等方面都有更加苛刻的要求, 而且它们的可加工性、密度、成本和材料的可供性等方面也

收稿日期: 2007-06-06; 收到修改稿日期: 2007-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(10477009)资助项目。

作者简介: 钟敏霖(1961—), 男, 浙江人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光快速直接制造和激光制备新材料研究。

E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn

都成为至关重要的条件。由于金属铌所具有的优良综合性能,铌基合金材料受到研究者的重视并被寄予厚望^[1,2]。Nb-Al, Nb-Si 系难熔金属基有序金属间化合物以其高熔点、低密度和优良的高温强度及抗蠕变性能而成为超高温结构材料研究的热点^[2~4]。针对 Nb-Al, Nb-Si 二元系和 Nb-Ti-Al, Nb-Ti-Si, Nb-Ti-Al-Si 等多元系铌基合金的研究表明,单相有序金属间化合物由于在低温下耐损伤性能不足,断裂韧性较低,难以大幅度提高其力学性能,在高推重比发动机上应用的前景有限;通过合金化、复合等技术能够克服单相金属间化合物室温脆性大的缺点,发展出由 β 合金增韧的金属间化合物基复合材料,并通过对显微组织的控制,实现低温耐损伤性、高温强度/抗蠕变性能和环境适应性的均衡^[3~5]。

叠层复合材料是将两种不同材料按一定的层间距及层厚比交互重叠形成的多层材料,一般由基体与增强材料制备而成,材料组分可以是金属、金属间化合物、聚合物或者陶瓷^[6]。作为一种仿生结构材料,叠层材料被证明是金属间化合物和陶瓷材料非常有效的增韧方式。独特的韧脆相间叠层结构可以使硬脆材料克服单体时的脆性,在保持高强度、高抗氧化性的同时,有可能大幅度提高材料的韧性和可靠性。研究表明, Ni-Al, Nb-Al 等金属间化合物通过 Ni, Nb 等韧性金属叠层增韧后,其断裂韧性均有不同程度的提高。除了金属外, Nb-Ti-Al, Nb-Cr 等韧性合金也可以作为韧性层与金属间化合物复合^[6~8]。目前关于金属间化合物的叠层材料的研究正日益丰富,产生了多种多样的组成体系和制备方法。激光沉积制造具有设计柔性、加工快速、精确控制、材料性能优异、原料利用率高等特点^[9,10]。已有的研究表明,采用元素粉末,通过激光沉积逐点原位合成法能够制备出 B2 结构韧性合金和 A15 结构 Nb₃Al 基脆性金属间化合物^[11]。在此基础上,本文应用叠层复合的概念,通过沉积工艺的研究,实现两种材料层与层之间的交互叠加,制备出 A15-Nb₃Al/B2 叠层复合材料,并对复合材料的显微组织和力学性能特征进行了研究分析。

2 实验方法

2.1 实验材料的准备

根据已有 Nb-Ti-Al 合金的研究^[2~4],选择成分为 Nb-40Ti-15Al(原子数分数,下同)的 B2 结构合

金和成分为 Nb-12Ti-22Al 的 A15 结构 Nb₃Al 基金属间化合物分别作为韧性和脆性单体材料。它们的成分标示在 Nb-Ti-Al 三元合金液相投影图中(图 1)^[4]。

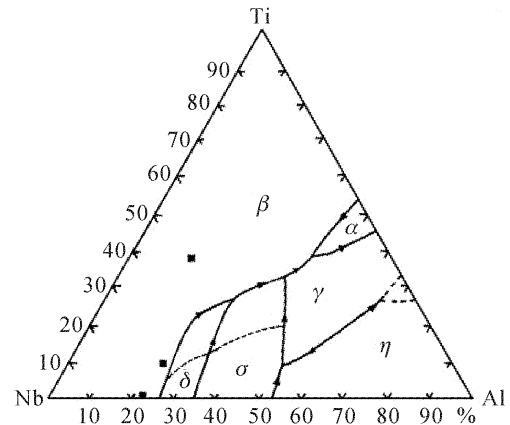


图 1 Nb-Ti-Al 三元合金液相投影图以及合金成分位置
Fig. 1 Liquidus projection for Nb-Ti-Al ternary alloy system and the composition of the two alloys

Nb, Ti, Al 元素粉末(纯度均约为 99.5%(质量分数))的粒度为 $-160 \sim +360$ 目,其中 Al 粉为球形, Nb, Ti 粉为不规则形状。将它们按照 Nb-40Ti-15Al, Nb-12Ti-22Al 两种成分混合配比后,采用机械搅拌混合均匀,再放入真空烘箱中,温度设定为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,烘干后备用。沉积基体为厚度 10 mm 的 Ti-6Al-4V 试块。

2.2 激光沉积制备工艺

实验在自制的保护气氛激光沉积制造系统中进行,选用双头送粉器分别装载两种混合粉末。沉积过程中,高功率激光辐照基体表面形成局部熔池。首先将韧性合金成分的 Nb-40Ti-15Al 粉末送入熔池, Nb, Ti, Al 金属粉末在激光熔池中熔化、反应、凝固,在基体表面形成一层 B2 结构的韧性层。关闭此粉路,打开另一粉路,送入脆性合金成分的 Nb-12Ti-22Al 粉末, Nb, Ti, Al 金属粉末在激光熔池中熔化、反应、凝固,形成 A15 结构的强度高但脆性相对较大的 Nb₃Al 金属间化合物层,如此交替叠加沉积,制备获得层厚为 h_1 的韧性层和层厚为 h_2 的脆性层相间的叠层结构复合材料(图 2)。叠层材料的层厚比定义为单层脆性层厚度与韧性层厚度之比(h_2/h_1)。

2.3 叠层复合材料的显微组织

切取激光沉积制备试块的横截面和部分试块的纵截面制样。经化学浸蚀后,在光学显微镜及扫描

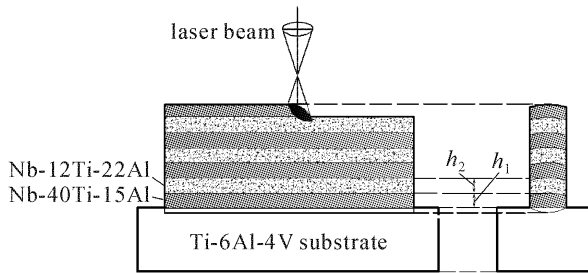


图 2 激光沉积叠层复合材料示意图

Fig. 2 Schematic laminated composites by laser depositing

电子显微镜下观察分析沉积层以及沉积层与基体结合界面的微观组织特征,并用能谱分析仪(EDS)对沉积层进行成分分析,结合X射线衍射(XRD)分析确定沉积层的物相组成和结构特征。

2.4 叠层复合材料的性能

选用HX-200显微硬度计测试叠层复合材料的显微硬度。使用200 g载荷加载,时间15 s,沿着厚度方向测试从沉积层的底部到顶部的显微硬度分布曲线。

在动态热-力学物理模拟实验机Gleeble 1500D上对A15/B2叠层复合材料的室温和900 °C高温下的压缩性能进行研究。试样为4 mm × 4 mm × 7 mm的方形长条。在激光沉积制备的试样中按水平和垂直两个不同方向取样,压缩实验时,分别按水平方向和垂直方向施压(图3)。900 °C压缩时,先抽真空至10⁻² Pa再进行压缩。材料的屈服强度用条件屈服强度($\sigma_{0.2}$)来衡量。

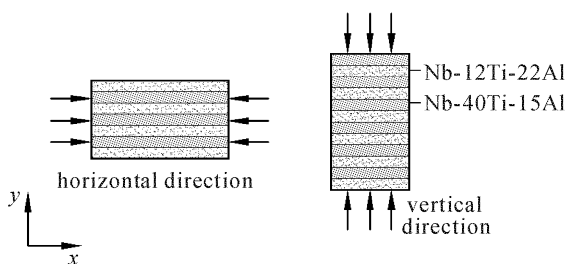


图 3 叠层复合材料结构和受力方式

Fig. 3 Laminated composite structure and compression modes

3 实验结果与讨论

3.1 激光沉积制备叠层材料的工艺

激光沉积制备叠层复合材料的关键在于能够保证送粉的精确性和沉积过程的稳定性,控制每一层的合金成分和厚度大小。

与制备梯度材料完全不同的是,叠层材料的制备要确保沉积过程中两种粉末不能相混合,因而对送粉输送系统的平稳精确提出了更高的要求,需要时刻保持通畅,不发生粘粉和堵粉现象。研究表明,在送粉管路中附接一路高压氩气,在每送一路粉末后,施加高压气流进行管道清洗,能够避免两路合金粉末的交叉混合。

根据送粉沉积过程的质量平衡,有

$$H_d = \frac{\eta_p V_g}{\rho_d W_d V_s}, \quad (1)$$

式中 H_d , W_d , ρ_d 分别为沉积层的厚度、宽度和密度, η_p 为粉末的利用率, V_g , V_s 分别为送粉速率和扫描速度。考虑到 W_d , ρ_d , η_p 等受工艺参数的影响较小,送粉速率 V_g 与扫描速度 V_s 是控制层厚 H_d 的关键因素。在制备叠层材料过程中,层厚的控制主要通过一定范围内调节送粉速率来实现。由于沉积的精度和稀释率的限制,激光沉积的单层厚度难以小于0.1 mm。已有的研究表明^[11],在保证激光沉积过程中难熔金属Nb能够充分溶解,合成制备预期成分比、相结构和显微组织的合金,同时为了防止沉积层中缺陷的产生,每层层厚拟控制在0.4 mm以内。需要实现更大厚度时,可以采取薄层多层沉积,改变每种粉末的连续沉积层数来实现厚度的变化,这样可以减小沉积层的残余应力,并保证粉末的充分熔化。通过改变送粉速率、优化沉积方案,实现了Nb-40Ti-15Al和Nb-12Ti-22Al沉积层厚度比较精确的控制(表1)。

表 1 沉积两种混合粉末的实验结果

Table 1 Experimental results on deposition of two powder blends

Real layer-thickness ratio	Composition	Designed layer thickness /mm	Real average layer thickness /mm
0.46	Nb-12Ti-22Al	0.40	0.38
	Nb-40Ti-15Al	0.80	0.82
0.70	Nb-12Ti-22Al	0.60	0.57
	Nb-40Ti-15Al	0.80	0.81
0.92	Nb-12Ti-22Al	0.60	0.56
	Nb-40Ti-15Al	0.60	0.61
1.21	Nb-12Ti-22Al	0.80	0.75
	Nb-40Ti-15Al	0.60	0.62

3.2 叠层复合材料的显微组织特征

3.2.1 元素的分布特征

Nb-12Ti-22Al/Nb-40Ti-15Al 叠层复合材料

(实际层厚比为0.46)的形貌如图4所示。经能谱分析仪线成分扫描,Nb,Ti,Al元素的成分均呈现周期波动分布特征(图5),这是由于层与层边界相互稀释,存在一定的过渡区,只有在单层的中心部位合金元素能够基本符合预设的成分配比。

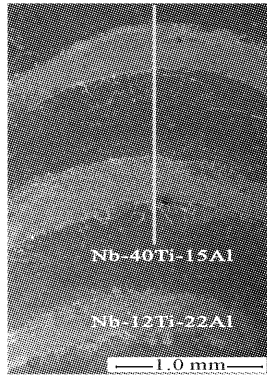


图4 叠层显微组织

Fig.4 Microstructure of laminated composite

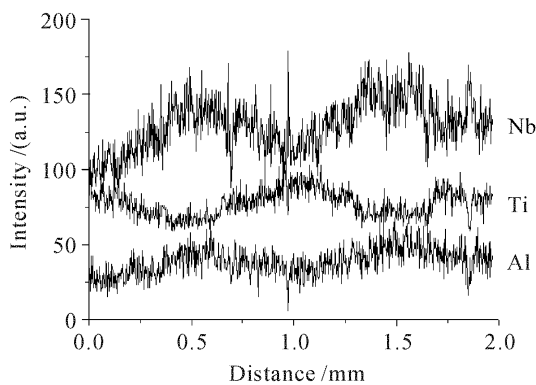


图5 叠层材料中的元素分布

Fig.5 Element distributions of Nb, Ti, Al

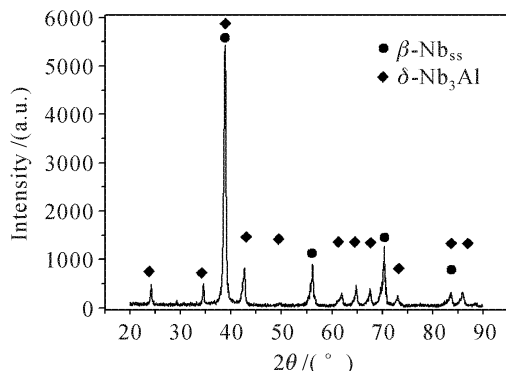


图6 叠层复合材料的X射线衍射分析

Fig.6 XRD profile of laminated composite

3.2.2 叠层复合材料的组织特征

X射线衍射分析证明沉积层主要由 β -Nb_{ss}和 δ -Nb₃Al相组成(图6)。X射线衍射分析和透射电镜分析^[9]证实 β -Nb_{ss}合金为体心立方有序B2结构,因而本文用两种元素混合粉末经激光沉积合成制备了

A15-Nb₃Al/B2叠层结构的金属间化合物基复合材料。图7是Nb-12Ti-22Al/Nb-40Ti-15Al的显微组织变化图,从以Nb₃Al为主的组织(图7(a))转变到B2合金组织(图7(c))。在界面处(图7(b))发生了Widmanstätten转变,这种 β (B2) \rightarrow δ 转变在Al的原子数分数从9.89%~25%的Nb-Al,Nb-Ti-Al合金的铸态和热处理后的组织中经常发现^[4,12,13]。快速凝固条件下界面上的 δ 相在 β (B2)相的晶界上以针状析出并长大,随着Al/Ti含量比的增加,最终B2结构的合金组织完全转变为 δ -Nb₃Al为主的组织。

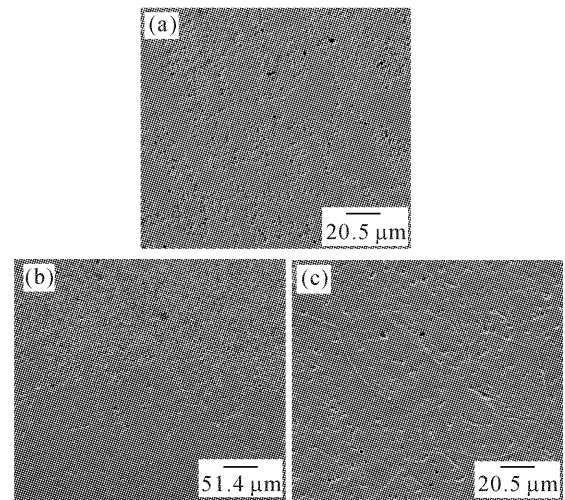


图7 叠层材料的显微组织转变

Fig.7 Microstructure characteristic of laminated composite

3.3 叠层复合材料的力学性能特征

3.3.1 叠层复合材料的显微硬度分布特征

单层合金的硬度测试表明,Nb-40Ti-15Al的显微硬度约为HV_{0.2}460,而Nb-12Ti-22Al的显微硬度能达到HV_{0.2}1020,这是由高硬度的Nb₃Al金属间化合物决定的。叠层材料沿厚度方向的显微硬度(图8)表明沉积层中的硬度是高低交替变化的,在层与层之间显微硬度渐变,这种规律性和Nb-12Ti-22Al/Nb-40Ti-15Al叠层材料的成分交替变化以及在界面处成分梯度分布的特征是一致的。

3.3.2 叠层复合材料的压缩性能特征

图9显示出室温条件下,脆韧层厚比为1.21的叠层材料在水平、竖直方向压缩时的工程应力应变曲线。虽然脆性层所占比例高,在压缩过程中材料均发生了明显的屈服,并没有立刻崩溃(图中水平方向在观察到裂痕后终止了压缩,并不是在约4.8%的时候压溃的)。通常,由铺层方法制备的叠层材料,层间结合强度低是它的一大弱点^[14],而对于激

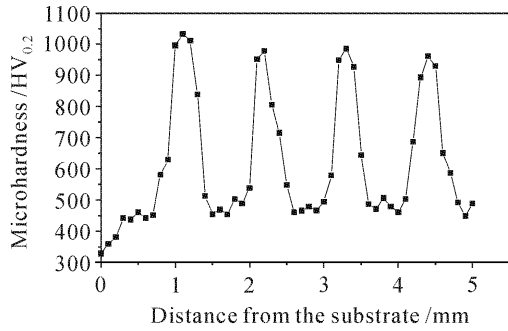


图 8 叠层材料(层厚比为 0.46)的显微硬度分布

Fig. 8 Microhardness distribution of laminated composite

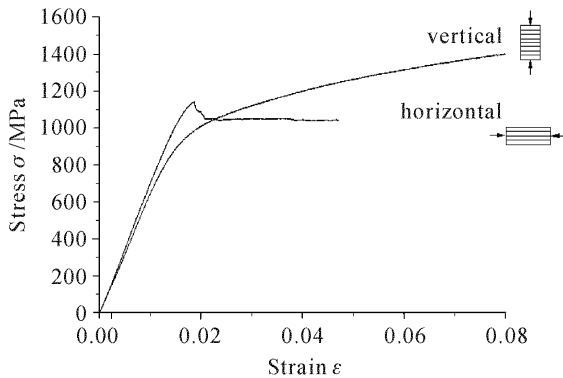


图 9 室温下叠层材料(层厚比为 1.21)水平、竖直方向的应力应变曲线

Fig. 9 Horizontal and vertical stain-stress curves of laminated composite at room temperature

光沉积制备的叠层材料,层与层之间的结合是冶金结合,同时韧性层和脆性层之间能够协调变形,材料的破坏均在屈服之后发生,而且不会快速崩溃,表现出较好的抗损伤能力。

图 10 是室温时不同层厚比的叠层材料沿水平方向和竖直方向的压缩屈服强度变化图。水平方向的压缩强度均高于竖直方向的压缩强度,同时随层厚比的增加,两个方向的压缩强度都逐渐增加,在层厚比为 1.21 时,于水平方向和竖直方向出现最大屈服强度,分别为 1030 MPa 和 871 MPa。

在 900 °C 下,叠层复合材料均体现出很好的韧性特征。不同层厚比的叠层材料的屈服强度变化规律如图 11 所示。与室温下类似,在水平方向的强度均高于竖直方向的强度,同时随着层厚比的增加,叠层材料的压缩强度增大,在层厚比为 1.21 时,于水平方向和竖直方向出现最大屈服强度,分别为 301 MPa 和 267 MPa。

图 10, 11 表明,无论在室温还是高温条件下,叠层复合材料均表现出明显的各向异性。叠层材料的基本构造是两种单向组分的片层,假设单组分是均

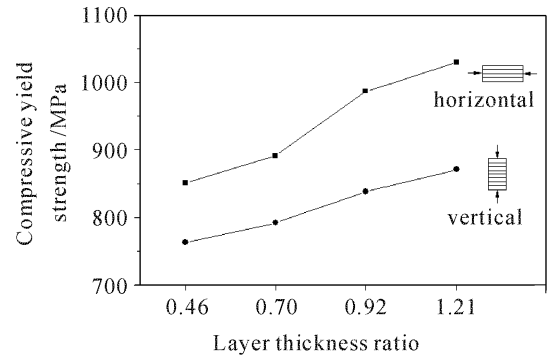


图 10 室温下屈服强度随层厚比的变化

Fig. 10 Compressive yield strengths versus layer thickness ratio at room temperature

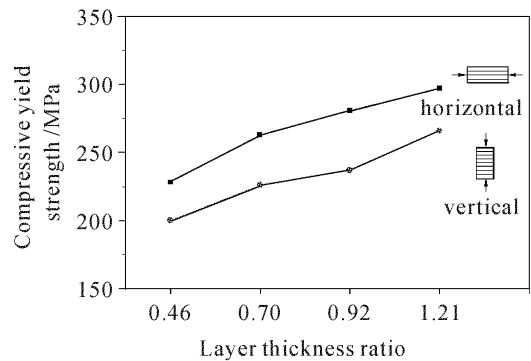


图 11 900 °C 下屈服强度随层厚比的变化

Fig. 11 Compressive yield strengths versus layer thickness ratio at 900 °C

质、线弹性和各向同性的;各层都是连续且相互平行的;不考虑层中的裂纹、气孔等缺陷,并且忽略应力;层与层之间结合完善,在界面处能够协调变形。采用复合材料的细观力学分析方法^[12],在水平、竖直方向的弹性模量可以采用单串、并联力学模型进行预测。通常,复合材料的横向(相当于文中的水平方向)的模量要高于纵向的模量(相当于文中的竖直方向)。虽然弹性模量主要用于线弹性阶段应力的计算,对叠层材料的屈服强度的分析可以借鉴它的规律性。激光沉积制备的叠层复合材料的屈服强度在水平方向的屈服强度要高于竖直方向的,这与理论分析的弹性模量变化趋势相一致。

由于在激光沉积制备叠层材料过程中能够灵活改变材料的成分和层厚比等,根据叠层复合材料的力学性能变化规律,可以进一步设计和优化材料的结构。

4 结 论

1) 用 Nb-12Ti-22Al 和 Nb-40Ti-15Al 两种混

合粉末,经激光沉积合成制备出了不同层厚比的 A15-Nb₃Al/B2 叠层结构金属间化合物基复合材料。通过工艺优化和送粉速率的调节能够实现每一层送粉粉末成分和厚度(几百微米范围内)的控制。

2) 制备的叠层复合材料的宏观元素成分和显微组织呈周期性变化,层与层之间的界面为冶金结合,界面两侧的成分及显微组织具有梯度过渡的特征。

3) 叠层结构 Nb-Ti-Al 复合材料具有良好的室温和高温强度,呈各向异性特征,在水平方向和竖直方向强度差别显著。随着脆韧层厚比的增大,叠层复合材料的强度增加,在水平、竖直两方向的室温屈服强度最高分别可达 1030 MPa 和 871 MPa,900 °C 屈服强度最高分别为 301 MPa 和 267 MPa。

参 考 文 献

- 1 J.-C. Zhao, J. H. Westbrook. Ultrahigh-temperature materials for jet engines [J]. *MRS Bulletin*, 2003, **28**(9):622~627
- 2 C. L. Briant. The use of refractory metals as high temperature structural materials [J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2000, **122**(3):338~341
- 3 B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J. C. Zhao *et al.*. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, **34**(10):2043~2052
- 4 Keith J. Leonard, Joseph C. Mishurda, Vejay K. Vasudevan. Phase equilibria at 1100 °C in the Nb-Ti-Al system [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, **329-331**:282~288
- 5 Tatsuo Tabaru, Shuji Hanada. Microstructure control and compressive strength of 10mol% Ti-bearing Nb₃Al/Nb_{ss} in-situ composites [J]. *Intermetallics*, 1999, **7**(7):807~819
- 6 J. Heathcote, G. R. Odette, G. E. Lucas *et al.*. On the micromechanics of low temperature strength and toughness of intermetallic/metallic microlaminate composites [J]. *Acta Materialia*, 1996, **44**(11):4289~4299
- 7 M. Li, W. O. Soboyejo. An investigation of the effects of ductile-layer thickness on the fracture behavior of nickel-aluminide microlaminates [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, **31**(5):1385~1399
- 8 R. G. Rowe, D. W. Skelly, M. Larsen *et al.*. Microlaminated high temperature intermetallic composites [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, **31**(11):1487~1492
- 9 Zhong Minlin, Yang Lin, Liu Wenjin *et al.*. Laser direct manufacturing W/Ni telescope collimation component [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4):482~486
钟敏霖,杨林,刘文今等. 激光快速直接制造 W/Ni 合金太空望远镜准直器[J]. *中国激光*, 2004, **31**(4):482~486
- 10 Yang Haiou, Lin Xin, Chen Jing *et al.*. Functionally gradient materials prepared with laser rapid forming [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(4):567~570
杨海鸥,林鑫,陈静等. 利用激光快速成形技术制造高温合金-不锈钢梯度材料[J]. *中国激光*, 2005, **32**(4):567~570
- 11 He Jinjiang. Study on Nb-Ti-Al alloys and laminated composites [D]. Beijing: Ph. D. Dissertation of Tsinghua University, 2006. 59~62, 66~69
何金江. 激光沉积制备 Nb-Ti-Al 合金及其叠层材料的研究[D]. 北京:清华大学博士学位论文, 2006. 59~62, 66~69
- 12 Dah-Liang Guan, Charlie R. Brooks, Peter K. Liaw. Microstructure and mechanical properties of as-cast and aged Nb-15at. % Al-10at. % Ti-25at. % Ti, -40at. % Ti alloys [J]. *Intermetallics*, 2002, **10**:441~458
- 13 Keith J. Leonard, Vijay K. Vasudevan. Phase equilibria and solid state transformations in Nb-rich Nb-Ti-Al intermetallic alloys [J]. *Intermetallics*, 2000, **8**(9-11):1257~1268
- 14 Wang Xingye. Mechanical Analysis and Design of Composite Materials [M]. Changsha: National University of Defence Technology Press, 1999. 98~103
王兴业. 复合材料力学分析与设计[M]. 长沙:国防科技大学出版社, 1999. 98~103