

文章编号: 0258-7025(2010)02-0593-06

# 激光立体成形 $Ti_2AlNb$ 基合金的组织 and 相结构

陈 静 姜国政 林 鑫 黄卫东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要** 采用以 5 kW  $CO_2$  激光器为光源的激光立体成形(LSF)系统制备了两种成分的  $Ti_2AlNb$  基合金,借助金相显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)、X 射线衍射(XRD)方法及显微硬度测试,对合金的组织形貌、相组成以及硬度进行了分析。结果表明,原子数分数为 Ti-20% Al-27% Nb(以下简称  $A_1$ )时,沉积态合金的显微组织和相组成沿沉积方向呈现出 B2(固溶体)→B2+O(魏氏组织)→B2(固溶体)的变化特征;原子数分数为 Ti-22% Al-27% Nb(以下简称  $A_2$ )时,沉积态合金由枝晶  $\beta(TiNb)$  和枝晶间的 B2+O 两相组成。在沿沉积高度增加方向上枝晶一次臂长度变化比较明显,从试样底部的 25  $\mu m$  左右变化到试样顶部的 80  $\mu m$  左右。 $A_1$  合金的显微硬度从试样底部至顶部呈现低→高→低的变化趋势; $A_2$  合金整体的显微硬度变化不大。

**关键词** 激光技术;  $Ti_2AlNb$  基合金; 组织特征; 相结构; 显微硬度

中图分类号 TN249; TG156.99 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103702.0593

## Microstructure and Phase Structure of Laser Solid Forming $Ti_2AlNb$ -Based Alloy

Chen Jing Jiang Guozheng Lin Xin Huang Weidong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China)

**Abstract**  $Ti_2AlNb$ -based alloys of two different compositions were deposited using a 5 kW  $CO_2$  laser. Optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD) and microhardness testing method, were used to investigate the typical microstructure evolution, phase transformation and the corresponding hardness evolution. Experimental results show that for Ti-20% Al-27% Nb (atomic fraction) ( $A_1$ ), the phase transformation occurs: B2→B2+O→B2 along the laser deposition direction. While Ti-22% Al-27% Nb ( $A_2$ ) is mainly composed of  $\beta(TiNb)$  dendritic and B2+O in the interdendritic. The primary dendrite trunk spacing changes from 25  $\mu m$  to 80  $\mu m$  along the deposition direction. For the two different compositions  $Ti_2AlNb$ -based alloys, the microhardness variation of  $A_1$  alloy along the deposition direction is low→high→low, which agrees well with the corresponding microstructure and phase transformation. The microhardness of  $A_2$  alloy distributes uniformly except the local region of the dendritic.

**Key words** laser technique;  $Ti_2AlNb$ -based alloy; microstructure; phase structure; microhardness

### 1 引 言

激光立体成形(LSF)技术将激光熔覆技术与传统快速成形技术相结合,以“离散+堆积”的增材制造成形原理为基础,可以进行任意复杂形状或复杂组分的金属零件制备。而且对于高熔点、难加工的铌、钼、钒等材料具有其他技术无可比拟的优点<sup>[1]</sup>。 $Ti_2AlNb$  基合金是指 Nb 的原子数分数在 25% 左右

的 Ti-Al-Nb 系合金,与含铌量较低的  $Ti_3AlNb$  基 Ti-Al-Nb 系合金相比,具有更好的机械化性能<sup>[2,3]</sup>。以 O 相为主要相组成的  $Ti_2AlNb$  基合金具有较高的比强度、室温塑性、断裂韧性和蠕变抗力,同时合金具有较好的抗氧化性、无磁性等优点<sup>[4,5]</sup>。作为一种高性能航空发动机用高温结构材料, $Ti_2AlNb$  基合金以其良好的综合力学性能,可与传统的近  $\alpha$ -

收稿日期:2009-05-22; 收到修改稿日期:2009-07-10

基金项目:国家自然科学基金(50871089)资助项目。

作者简介:陈 静(1970—),女,博士,副教授,主要从事激光加工制造与再制造方面的研究。

E-mail: phd2003cj@nwpu.edu.cn

Ti 合金、正在发展的  $\gamma$ -TiAl 合金以及所有高温钛合金和镍基材料相竞争<sup>[6]</sup>。对于元素混合法激光立体成形而言,由于  $Ti_2AlNb$  基合金各元素之间的物理化学性质差别较大,若控制不好,将容易对成形件成分的均匀性以及组织和相形成造成很大影响。本文通过改变  $Ti_2AlNb$  基合金中的 Al, Nb 元素含量比例,研究单层多层薄板状成形件的组织、相结构和硬度分布规律,旨在为  $Ti_2AlNb$  基合金的激光立体成形工艺研究提供科学基础。

## 2 实验材料及方法

$Ti_2AlNb$  基合金的激光立体成形实验是在自制的以 5 kW  $CO_2$  激光器为光源的 LSF-I 设备上完成的。以纯 Ti 粉(质量分数为 99.99%, 粒度为 -90 目), Al+Nb 中间合金粉[质量比为  $m(Al):m(Nb) = 22:75$ , 粒度为 -100 目]和纯铌粉(-100 目)的混合粉为原料,进行元素混合法激光立体成形,原料配比如表 1 所示。激光立体成形工艺参数为:激光功率 2.4 kW, 光斑直径  $\phi 3$  mm, 送粉量为 3.8~4.5 g/min, 扫描速度 3 mm/s, z 轴单层抬升量为 0.35~0.4 mm, 整个成形过程在氩气保护气氛中完成。

表 1 激光立体成形制备  $Ti_2AlNb$  基合金的化学成分(原子数分数, %)

Table 1 Chemical compositions of  $Ti_2AlNb$ -based alloys for the LSF process (atomic fraction, %)

Alloy	Al	Nb	Ti
Ti-20%Al-27%Nb ( $A_1$ )	20	27	Bal.
Ti-22%Al-27%Nb ( $A_2$ )	22	27	Bal.

使用 D/max2400 型 X 射线衍射(XRD)仪(Cu 靶, 40 kV), JEM-200CX 型透射电子显微镜(TEM)进行物相分析;用 JSM-6460 型扫描电镜(SEM)进行显微组织观察并用其附带的能谱仪(EDS)进行成分测量。腐蚀剂是体积比为  $V(HF):V(HNO_3):V(H_2O_2):V(H_2O) = 2:1:7:20$  的 Kroll 侵蚀剂。透射电镜样品采用离子减薄制样。采用 HBV-30A 型数显显微硬度计(维氏压头)测试试样的显微硬度, 载荷为 100 g, 加载时间为 15 s。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 $Ti-20\%Al-27\%Nb(A_1)$ 合金的宏观形貌

图 1 给出了与光束扫描方向平行, 且与宽度方向垂直的  $A_1$  合金沉积态中心截面腐蚀后的宏观光学照片。沿垂直于扫描方向即增材方向, 具有明显

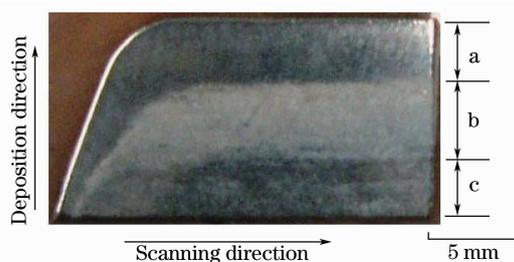


图 1 激光立体成形  $A_1$  合金的宏观形貌

Fig. 1 Macro-pattern of LSF  $A_1$  alloy

的分层特征, 暗区 a, c 的宽度基本相等, 约为 3 mm 左右, 亮区 b 的宽度约为 4 mm 左右。

### 3.2 $A_1$ 合金的相组成和显微组织

分别对  $A_1$  合金的 a, b 和 c 三个区进行 XRD 物相分析, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, a, b 和 c 三区的  $(110)_{B2}$  和  $(211)_{B2}$  峰值较强, b 区除了含 B2 衍射峰以外还含有 O 相的衍射峰。即 a, c 两区为单一的 B2 相, b 区由 O+B2 两相组成。XRD 分析只能确认为 B2 相为体心立方晶体, 图 3 给出了 B2 相的 TEM 衍射花样, 进一步确认为有序的 B2 结构的  $\beta_0$  相。

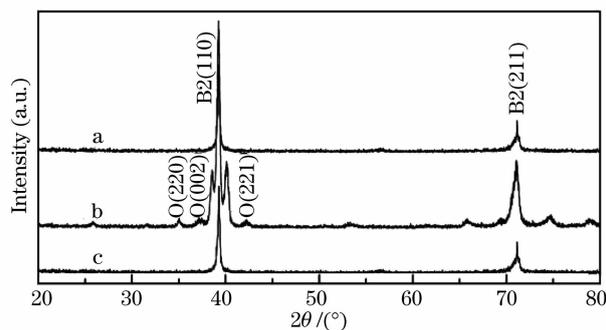


图 2 激光立体成形  $A_1$  合金 a, b, c 区的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD patterns for LSF  $A_1$  alloy at different zones (a, b, c)

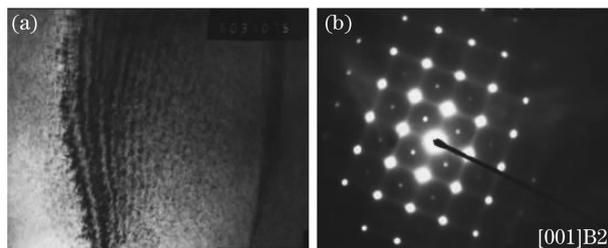


图 3 激光立体成形  $A_1$  合金 a, c 区的典型明场相(a)和 TEM 衍射斑点(b)

Fig. 3 TEM micrograph of a, c zone of LSF  $A_1$  alloy (a) bright field imaging; (b) diffraction spot imaging

a, c 两区能够形成单一的 B2 相, 主要有两个原因: 1)  $A_1$  具有较高的有序化转变温度点。Nb 的原

子数分数在 15% 左右时, Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金的有序化转变温度约在 1100 °C ~ 1130 °C, 当 Nb 的原子数分数超过 20% 时, 转变温度急剧升高, Ti-22% Al-26% Nb 的  $\beta$  至  $\beta_0$  转变温度高于 1600 °C, 有研究者认为  $\beta_0$  的有序化转变温度可能持续至熔点附近<sup>[5]</sup>。

2) 激光立体成形过程具有极高的冷却速度。Kumpfert 和 Leyens 研究了 Ti-22% Al-25% Nb 合金的相变过程, 根据其得到的时间-温度-转变 (TTT) 曲线 (如图 4 所示<sup>[6]</sup>), 高温 B2/ $\beta_0$  相区淬火冷速达到 120 K/s 曲线, 可将 B2/ $\beta_0$  相保存到较低的温度<sup>[7]</sup>。而激光立体成形是一个激冷激热剧烈的熔池冶金过程, 熔池的冷却速度极高, 达到了  $10^2 \sim 10^5$  K/s<sup>[8,9]</sup>。高 Nb 含量的 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金会延迟

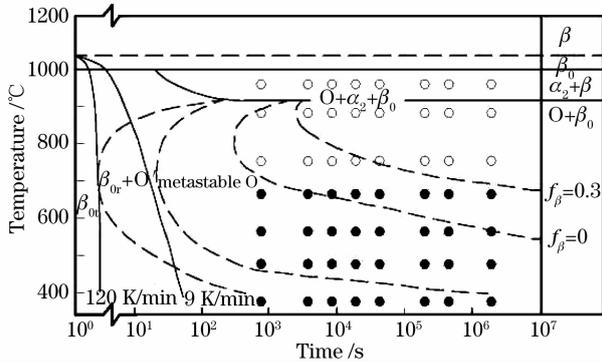


图 4 Ti-22%Al-25%Nb 合金的时间-温度-转变曲线  
Fig. 4 Time-temperature-transform (TTT) curves of Ti-22%Al-25%Nb alloy

相变过程的发生, 以 10 K/min 的较低冷却速度缓慢冷却也足以将高温  $\beta_0$  相完全保留下来<sup>[5]</sup>。这些使得 a, c 两区高温的 B2 相能够保留至室温。

b 区形成 O+B2 双相组织与成形过程中不断变化的温度场密切相关。成形过程是在高能束激光的作用下, 通过粉末不断送入移动的高温熔池逐层堆积而成, 已成形的合金将受后续成形移动熔池反复的不均匀加热和冷却, 呈周期性的加热和冷却循环。而且, 随着成形过程的不断进行, 热积累不断增加, 冷却速度不断降低<sup>[10,11]</sup>。沉积过程中完全保留下来的高温  $\beta_0$  相将在低温时效时析出细小的 O 相板条。根据母相化学成分的差异, O 相可以通过两种不同的方式形成<sup>[7]</sup>。当合金成分接近 (Ti, Al)<sub>3</sub>Nb 时, O 相通过六方有序 D0<sub>19</sub> 结构的一致有序化形成; 当合金成分接近 Ti<sub>2</sub>AlNb 时, O 相以 B2 结构的基体  $\beta_0$  相通过 B19 结构的中间过渡相 (一般称 O') 向 O 相转变。成形件的化学成分接近于 Ti<sub>2</sub>AlNb (如表 1 所示), 分析认为, 在这里 O 相是通过第二种途径形成的。且 O 相与 B2 相之间遵从 Burgers 位向关系<sup>[7]</sup>:  $(001)O \parallel (001)B2, [\bar{1}11]B2 \parallel [1\bar{1}0]O$ 。

从图 5 可以看出, 成形件不同区域均由等轴晶组织组成。晶粒尺寸在 20~400  $\mu\text{m}$  之间。对 b 区实行扫描电镜观察, 结果如图 5(c) 所示。可以看出, 晶粒内部为 O+B2 相的魏氏组织。

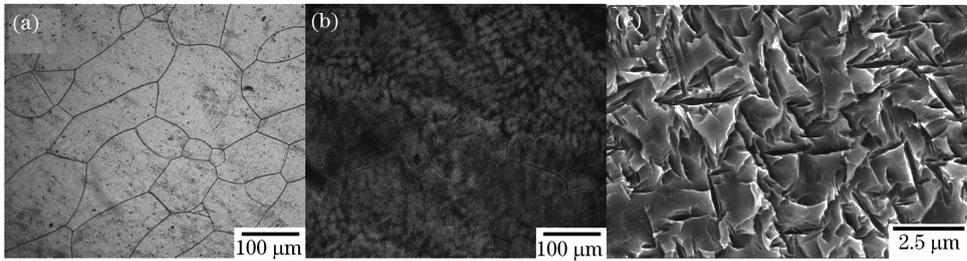


图 5 激光立体成形 A<sub>1</sub> 合金的光学组织和 SEM 组织。(a) a 区和 c 区的典型光学组织;  
(b) b 区的光学组织; (c) b 区的 SEM 组织

Fig. 5 OM and SEM microstructure of LSF A<sub>1</sub> alloy. (a) OM microstructure of a zone and c zone;  
(b) OM microstructure of b zone; (c) SEM microstructure of b zone

### 3.3 Ti-22Al-27Nb(A<sub>2</sub>) 合金的相组成和显微组织

对 A<sub>2</sub> 合金进行面域的 EDS 成分测定, 合金的成分 (原子数分数) 为 Ti-22.46% Al-29.12% Nb, 与合金的设计成分比较接近。结合枝晶、枝晶臂间和基体的定量 EDS 成分分析和 XRD 衍射图谱对 A<sub>2</sub> 合金进行物相标定。图 6 是 EDS 成分测量点位置图, 结果如表 2 所示。XRD 衍射图谱如图 7 所示。分析表明, 基体为 B2+O 相, 枝晶为  $\beta$  相。

表 2 激光立体成形 A<sub>2</sub> 合金的化学成分

Table 2 Chemical compositions of LSF A<sub>2</sub> alloy

Tested point	Mass fraction / %			Atomic fraction / %		
	Al	Ti	Nb	Al	Ti	Nb
1	1.89	81.76	16.34	3.59	87.40	9.01
2	0.73	83.67	15.60	1.39	83.67	8.65
3	3.63	68.63	27.74	7.22	76.78	16.00
4	2.47	74.88	22.65	4.82	82.34	12.84
5	8.09	47.82	44.08	16.92	56.32	26.77
6	7.79	48.46	43.75	16.31	57.11	26.58

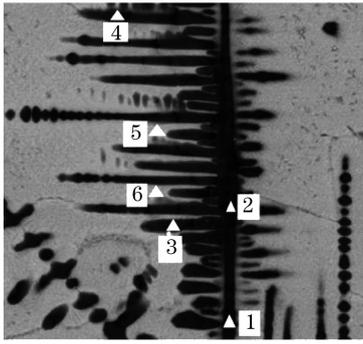


图 6 激光立体成形 A<sub>2</sub> 合金 EDS 成分测定位置  
Fig. 6 Location of EDS composition tested of LSF A<sub>2</sub> alloy

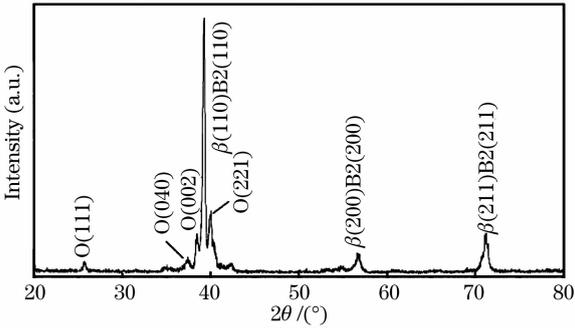


图 7 激光立体成形 A<sub>2</sub> 合金的 X 射线衍射图谱  
Fig. 7 XRD pattern of LSF A<sub>2</sub> alloy

A<sub>2</sub> 合金的组织按在成形件中分布的位置可以分为 I, II 和 III 三区。I 区位于成形件顶部表层位置,厚度约为 80~150 μm 左右。II 区位于成形件的中上部,其余部分为 III 区,如图 8 所示。

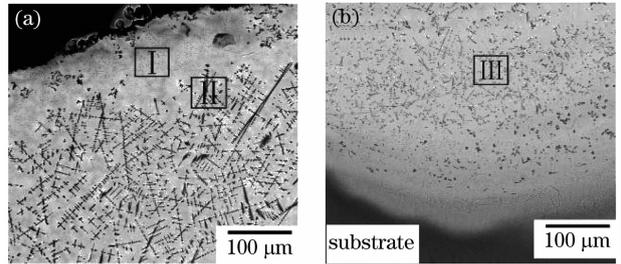


图 8 激光立体成形 A<sub>2</sub> 合金底部(a)和顶部(b)的扫描电镜背散射(BSE)照片

Fig. 8 Back scattered SEM (BSE) microstructure of LSF A<sub>2</sub> alloy. (a) at the bottom; (b) on the top

从 I, II 和 III 区的高倍 BSE 照片[图 9(a)~(c)]和 SEM 照片[图 9(d)~(f)]可以看出, I 区为 50~80 μm 的等轴晶,β-Ti 在晶界和晶内析出,晶粒内部的 β-Ti 以细小的树枝晶形态弥散分布; II 区的树枝晶最为粗大,一次臂连续贯穿多个晶粒; III 区的晶粒大小为 5~40 μm。O 相板条要大于 I 区和 II 区,一次臂也要比 II 区小很多。

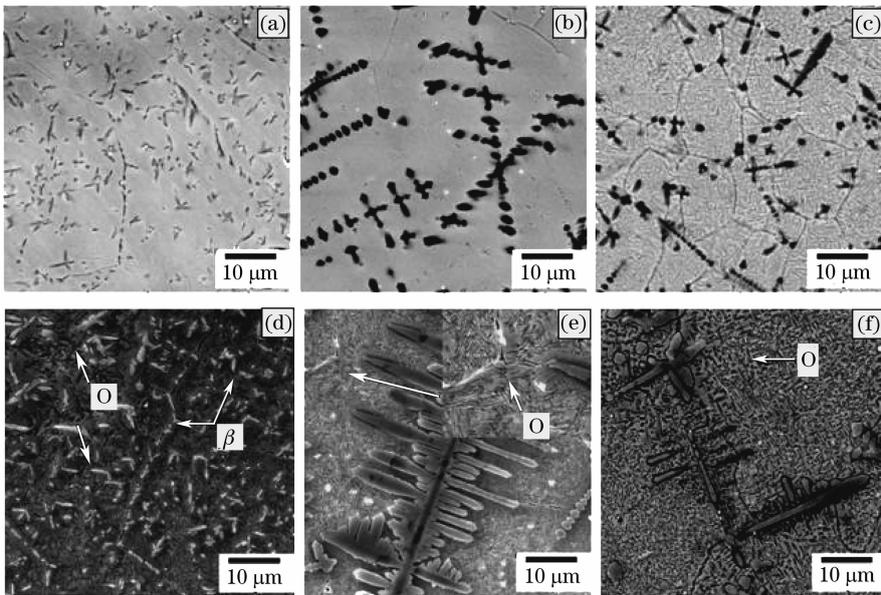
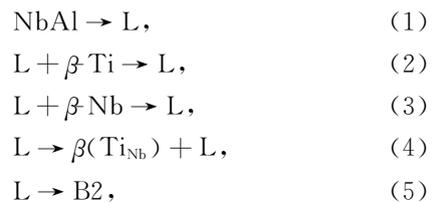


图 9 I [(a),(d)], II [(b),(e)]和 III [(c),(f)]区组织的扫描电镜背散射和扫描电镜照片

Fig. 9 BSE and SEM microstructure of I (a), (d), II (b), (e) and III (c), (f) zone

成形过程中合金组织形态的演化包括两个方面:1) 固体粉末在熔池中熔融并在激光熔池表面张力梯度作用下与液态混合均匀,即粉末在高温熔池中的融解过程;2) 熔池的冷却结晶过程,包括 6 个相变过程,表示为





混合均匀的  $A_2$  合金原料粉末由送粉喷嘴送入熔融态的高温熔池, 并按照各组分的熔点由低至高依次熔化, 在熔池中熔融依次发生(1)~(3)式的反应。NbAl 中间合金的熔点为  $1027\text{ }^\circ\text{C}$ , 钛的熔点为  $1688\text{ }^\circ\text{C}$ , 铌的熔点为  $2465\text{ }^\circ\text{C}$ 。因而粉末由固态到液态按(1)~(3)式的反应进行。热源移走后, 液态的熔池开始冷却, 发生(4)和(5)式反应, 即高温熔池的结晶过程。从表 2 的 EDS 成分分析结果可以看出, 枝晶的成分以 Ti 为主并含有少量的 Nb, 结合 XRD 图谱分析枝晶为  $\beta\text{-Ti}$ 。Nb 在  $\beta\text{-Ti}$  中的固溶度很大, 随着熔池的冷却  $\beta\text{-Ti}$  在液相中形核以树枝晶的形态长大。从图 8 中可以看出, 整个成形件的枝晶排列比较紊乱, 这是由于成形过程中液态的熔池在表面张力的作用下不断搅拌熔池的结果。成形件与基材结合部位的过冷度比较大, 冷却速度快, 高温停留时间比较短, 因而枝晶尺寸比较细小; 随着成形过程的不断进行, 热积累不断增加, 冷却速度降低, 高温停留时间较长, 枝晶长大的时间比较充裕, 形成中上部比较粗大的枝晶形态, 如图 8(a), 图 9(b), (e) 所示。

I 区沉积层是沉积过程的最后一层, 此时再热循环作用消失, 但热积累效应最大。B2 相固溶体在 B2+O 两相区低温时效析出细小的 O 相。

II 区和 III 区成形过程中, 当枝晶形成后, 成分接近  $Ti_2AlNb$  的合金液体在高温下完成  $\beta \rightarrow \beta_0/B2$  的有序无序转变, 以 B2 固溶体相填充在枝晶间, 形成一次结晶态组织。随着沉积过程的连续进行, 不断发生再热循环作用, 一次结晶态组织发生反应(6)式, 细小的 O 相从 B2 相中析出, 发生  $B2 \rightarrow B2 + O$  反应, 原因如前 3.2 节所述。成形件的中下部位经历的热循环次数较多, 因而 O 相的粗化效果比较明显, 如图 9(d)~(f) 所示。

### 3.4 $A_1$ 和 $A_2$ 合金的硬度

图 10 是  $A_1$  合金和  $A_2$  合金的显微硬度分布曲线图。由图知,  $A_2$  合金的硬度分布趋势总体上均高于  $A_1$  合金。沿沉积高度方向上  $A_1$  合金显微硬度的变化趋势为: 低→高→低。从 3.2 节的组织和相分析可知, 硬度较高的部分是 B2+O 双相组织, 硬度较低的部分是单一的 B2 固溶体相。说明时效析出的 O 相是  $A_1$  合金中部硬度值增大的主要原因。对于  $A_2$  合金, 沿沉积高度方向上的硬度除个别点外, 硬度值的大小变化不大。原因在于测量显微硬度时, 两个最大的硬度值的测量点落入枝晶臂所在

位置。可以看出, 枝晶  $\beta\text{-Ti}$  的硬度要明显高于枝晶间的 B2+O 两相组织。

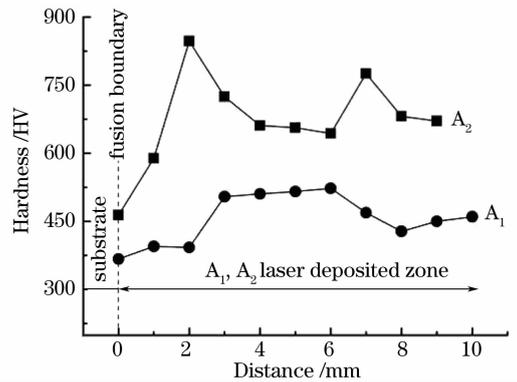


图 10 激光立体成形  $A_1$  合金和  $A_2$  合金的显微硬度曲线图

Fig. 10 Microhardness curves of LSF  $A_1$  alloy and  $A_2$  alloy

## 4 结 论

1)  $A_1$  ( $Ti\text{-}20\%Al\text{-}27\%Nb$ ) 合金激光立体成形件组织由 B2+O 两相组成。成形件相和组织沿沉积高度方向的变化规律为: B2(固溶体)→B2+O(魏氏组织)→B2(固溶体)。

2)  $A_2$  ( $Ti\text{-}22\%Al\text{-}27\%Nb$ ) 合金激光立体成形件组织由枝晶  $\beta_{Nb}$  和基体 B2+O 两相组成。枝晶沿沉积高度方向的变化规律为: 枝晶的一次臂由小到大, 枝晶的分布整体比较紊乱。成形件的高度不断增加, 熔池的温度梯度不断减小, 使得高温停留时间相对延长, 一次臂长大时间比较充裕。熔融的熔池在表面梯度张力的作用下对熔池进行搅拌, 因而枝晶的方向性比较紊乱。

3)  $A_1$  合金的硬度值呈现出低→高→低的变化规律, 硬度的变化规律与显微组织变化相对应;  $A_2$  合金枝晶的硬度要明显高于填充基体的硬度。

4) 激光立体成形  $Ti_2AlNb$  基合金的组织形态与合金成分密切相关。

## 参 考 文 献

- Shang Xiaofeng, Liu Weijun, Wang Tianran *et al.*. Research on coaxial powder-feed of laser engineered net shaping [J]. *Chinese Mechanical Engineering*, 2004, **22**(15):1994~1997  
尚晓峰, 刘伟军, 王天然 等. 激光工程化净成形技术同轴送粉的研究[J]. *中国机械工程*, 2004, **22**(15):1994~1997
- Rowerg, Konitzerdrg, Woodfieldap *et al.*. Tensile and creep behavior of orthorhombic  $Ti_2AlNb$ -based alloys [C]. *Materials Research Society Mat. Ras. Soc. Proc.*, USA, 1991. 213
- Jiang Shihang, Liu Jianhong, Liu Yong. Effect of quenching temperature on the microstructure and thermal fatigue life of

- Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloy [J]. *Journal of Yangzhou University*, 2002, **5**(3):36~38
- 姜世杭,刘剑虹,刘 勇. 淬火温度对 Ti<sub>2</sub>AlNb 基钛铝金组织和热疲劳寿命的影响[J]. *扬州大学学报*, 2002, **5**(3):36~38
- 4 Wu Bo, Shen Jianyun, Zhang Zhu *et al.*. The progress of computer simulation for Ti<sub>2</sub>AlNb based alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2002, **31**(4):241~245
- 吴 波,沈剑韵,张 翥等. Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金的计算机模拟研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2002, **31**(4):241~245
- 5 Wu Bo. Researches on preparation parameters, microstructures and mechanical properties of Ti<sub>2</sub>AlNb based alloy [D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2002
- 吴 波. Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金的制备工艺、组织和力学性能研究 [D]. 北京:北京有色金属研究总院博士学位论文, 2002
- 6 C. Leyens, M. Prters. Titanium and Titanium Alloys[M]. Chen Zhenhua *et al.* transl.. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 52~53
- C. 莱茵斯, M. 皮特尔斯 著. 钛与钛合金[M]. 陈振华等译. 北京:化学工业出版社, 2005. 52~53
- 7 Zhang Yonggang, Han Yafang, Chen Guoliang *et al.*. Structural Materials of Inter metallic Compound[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001
- 张永刚,韩雅芳,陈国良等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2001
- 8 Jia Wenpeng, Lin Xin, Chen Jing *et al.*. Temperature/stress field numerical simulation of hollow blade produced by laser rapid forming [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9):1308~1312
- 贾文鹏,林 鑫,陈 静等. 空心叶片激光快速成形过程的温度/应力场数值模拟[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9):1308~1312
- 9 Xi Mingzhe, Yu Gang. Numerical simulation for the transient temperature field of 3D moving laser molten pool [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(12):1527~1532
- 席明哲,虞 钢. 连续移动三维瞬态激光熔池温度场数值模拟 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(12):1527~1532
- 10 Li Yanmin, Liu Zhenxia, Yang Hai'ou *et al.*. Measurement and simulation of temperature field during multi-layer laser cladding [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, **39**(5):521~525
- 李延民,刘振侠,杨海欧等. 激光多层涂敷过程中的温度场测量与数值模拟[J]. *金属学报*, 2003, **39**(5):521~525
- 11 M. L. Griffith, M. E. Schlienger, L. D. Harwell *et al.*. Understanding thermal behavior in the LENS process [J]. *Materials and Design*, 1999, **20**:107~113