

文章编号: 0258-7025(2010)08-2154-06

激光多层熔覆沉积预混合 $Ti-xAl-yV$ 合金粉末在熔池中的熔化与偏析行为

陈 静 张凤英 谭 华 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 研究了混合元素法激光立体成形(LSF)钛合金,结合激光熔池内粉末颗粒熔化时间的计算以及熔池固液界面运动分析,揭示了混合元素法激光立体成形熔覆层内未熔粉末颗粒的形成机理,即元素粉末颗粒进入激光熔池内的“不熔区”是导致合金熔覆层内产生未熔粉末颗粒的根本原因。熔覆材料为球形时,未熔粉末颗粒呈“月牙”形或球形,实验观察结果与理论分析吻合很好。进一步研究了 $Ti-xAl-yV$ 合金熔覆层内成分偏析带的形貌特征及产生条件:元素 V 含量较高时, $Ti-xAl-yV$ 合金熔覆层内易产生规律分布的成分偏析带,这是由于激光熔池内固液界面前沿熔体流动速度过低、合金化不充分而导致的。通过控制粉末输送参数、粉末性质参数和成形工艺条件,能够获得成分均匀的合金熔覆层。

关键词 激光技术;激光立体成形;混合元素粉末;钛合金;熔池;合金化

中图分类号 TN249; TF124 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103708.2154

Alloying Mechanics in Moving Melt Pool during Laser Solid Forming from Blended Elemental Powders

Chen Jing Zhang Fengying Tan Hua Lin Xin Huang Weidong

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

Abstract The laser solid forming (LSF) titanium alloys from blended elemental powders are investigated. By combining the computation of the melting time of powder particles with the motion analysis of the solid-liquid interface of the melt pool, the formation mechanism of the unmelted powder particles during LSF from blended elemental powders is disclosed. That the powder particles inject into the "unmelted zone" is the main reason leading to the formation of the unmelted particles. The morphologies of the unmelted particles are presented as "crescent" or sphere when the spherical elemental powder particles are used as the deposited materials. The theoretical analysis agrees well with the experimental results. The morphology and formation condition of the composition segregation band during LSF $Ti-xAl-yV$ from blended elemental powders are investigated. It is found that the composition segregation band is prone to occur when the V content in the $Ti-xAl-yV$ alloys is near or higher than the critical concentration of element V, and this is caused by the low melt flow velocity near the solid-liquid interface in the melt pool. The uniform composition in the alloying clad layers can be obtained by controlling the powder delivery parameters, powder characteristics, and the processing parameters.

Key words laser technique; laser solid forming; blended elemental powders; titanium alloy; melt pool; alloying

1 引 言

激光立体成形(LSF)技术是 20 世纪 90 年代中期迅速发展起来的一项先进制造技术,能够实现具

有复杂结构零件的无模具、快速、全致密近终成形^[1~3]。该技术通常采用同步送粉方式,这赋予激光立体成形一种新的技术可能性,即将构成合金的

收稿日期: 2009-10-14; 收到修改稿日期: 2009-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(50871089)资助课题。

作者简介: 陈 静(1970—),女,博士,教授,主要从事高性能致密金属零件的激光立体成形、激光成形修复与再制造等方面的研究。E-mail: phd2003cjj@nwpu.edu.cn

各元素粉末,或某些元素粉末和中间合金粉末预混合后送入激光熔池,在运动熔池中合金化,进而通过多层激光熔覆沉积,实现合金的单一成分或梯度成分激光直接沉积。由于整个成形过程及零件设计的高度柔性化,与采用预合金粉末作为熔覆材料相比,采用元素粉末作为熔覆材料将使激光立体成形技术在以下几方面取得突破:1)为合金设计与制备提供一种全新的技术途径;2)为层状材料甚至梯度材料的制备提供一种新工艺、新方法;3)形成一种激光立体成形专用合金粉末研制方法。

混合元素法激光立体成形技术能否得以应用和发展依赖于该技术独有的关键科学问题能否得以解决。其中最核心的是深刻理解元素粉末送进激光运动小熔池后的合金化机理,对这一问题的正确认识和描述是实现激光成形成分均匀性的关键。英国利物浦工程学院激光组的 T. Takeda 等^[4~6]分别采用混合元素法研究了激光熔覆 Fe-Cr-Ni 和激光表面处理 Fe-Co-Al 系合金,其关注的焦点是建立 Fe-Co-Al 系合金硬度及磨损抗力随成分变化的关系图。美国俄亥俄州立大学的 K. I. Schwendner 等^[7~10]针对钛合金体系,较为系统地开展了混合元素法激光立体成形技术研究,但是其研究重点主要

集中在新型钛合金的微观相结构演化规律方面。本文针对混合元素法激光立体成形 Ti-xAl-yV 钛合金开展研究,分析了熔覆层中未熔粉末颗粒和成分偏析带的产生条件及形貌特征,揭示了混合元素法激光立体成形钛合金熔池合金化机理。

2 实验材料及方法

混合元素法激光立体成形 Ti-xAl-yV 钛合金实验在自制的以 5 kW CO₂ 激光器为光源的 LSF-I 设备上完成。激光沉积材料为纯 Ti, Al, V 金属粉末,粉末材料性质如表 1 所示(注:表 1 中粉末粒度的选取是基于混合元素法激光立体成形的粉末输送研究,参见文献[11,12])。将 Ti, Al, V 金属粉末按 Ti-xAl-yV ($2 \leq x \leq 27, 2 \leq y \leq 20$) 的成分比混合后,装入充干燥氩气的混料罐里,并在星型球磨机上机械混合 6 h 后装入送粉器。在尺寸为 60 mm×6 mm×6 mm 的纯 Ti 板上激光沉积尺寸为 50 mm×3 mm×16 mm 的薄板试样。实验前所有元素粉末均按照粉末冶金标准进行真空烘干处理,以去除粉末中所吸附的水分,同时基材表面用砂纸打磨后再用丙酮清洗干净。本文所采用的典型工艺参数如表 2 所示。

表 1 激光沉积粉末材料性质

Table 1 Characteristics of laser deposited powders

Powder material	Particle morphology	Particle size / mesh	Equivalent diameter / μm	Melting temperature / K
Ti	Spherical	100~200	131.40	1940.15
Al	Sphere like	150~200	83.55	933.47
V	Irregular	200~250	56.85	2175.15

表 2 LSF 典型工艺参数

Table 2 Typical processing parameters of the LSF process

Laser power / W	Scanning velocity / (mm / s)	Spot diameter / mm	Powder feed rate / (g/min)	Carrier gas flow / (L/h)	ΔZ / mm
1250~2700	2.5~10	3.0	4.5	180	0.25~0.6

采用线切割沿激光立体成形试样的横(平行光束扫描方向)、纵(垂直光束扫描方向)截面切开后作为金相试样;对获得的试样分别进行研、磨、抛光后,利用 Kroll 试剂(HF, HNO₃, H₂O 的体积分数分别为 1%, 3%, 100%) 腐蚀,制备金相;在光学显微镜、扫描电镜下观察熔覆层显微组织。

3 结果与分析

3.1 预合金粉末颗粒熔化过程

预合金法激光立体成形过程中,如果预合金粉末颗粒熔化时间较长,熔池固液界面运动速度过快,

粉末颗粒来不及熔化即被固液界面所捕获,则形成未熔粉末颗粒。考虑极限情况,假设直径为 d_p 的粉末颗粒“a”进入熔池内固液界面附近,此处熔池温度最低,粉末颗粒熔化时间 t_{mp} 最长,如图 1 所示。同时假设粉末颗粒“a”以均匀速度熔化,即粉末颗粒半径随熔化时间线性变化,则激光熔池内产生未熔粉末颗粒的临界条件为

$$V_s = v \cdot \cos \theta > \frac{d_p}{2t_{mp}}, \quad (1)$$

式中 V_s 为凝固速度, v 为激光扫描速度, θ 为凝固速度与激光扫描速度之间的夹角。由此可见,粉末颗粒能否熔化主要取决于粉末颗粒直径 d_p , 粉末颗粒

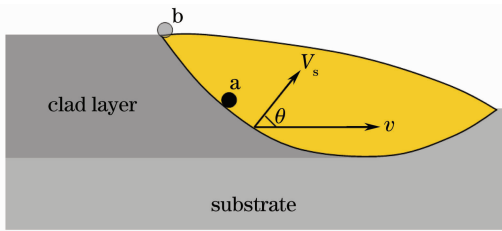


图 1 沿光束扫描方向熔池中心截面示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the central cross-section of the melt pool along laser scanning direction

熔化时间 t_{mp} 以及固液界面移动速度 V_s 。

以预合金 Ti-6Al-4V 粉末颗粒为例,采用 ansys 非线性热传导瞬态模型计算其熔化时间。假设粉末颗粒直径 $d_p = 100 \mu\text{m}$,其周围熔体温度略高于合金固相线温度,为 1972 K,且保持恒定。粉末颗粒中心点的升温曲线计算结果如图 2 所示,可以得到粉末颗粒熔化时间 $t_{mp} \approx 4.06 \times 10^{-4} \text{ s}$ 。将 $t_{mp} = 4.06 \times 10^{-4} \text{ s}$, $d_p = 1 \times 10^{-4} \text{ m}$ 代入(1)式,可得表 2 所示典型成形工艺条件下熔覆层内未熔粉末颗粒产生的临界条件为

$$v > \frac{0.123}{\cos \theta} \quad (\text{m/s}). \quad (2)$$

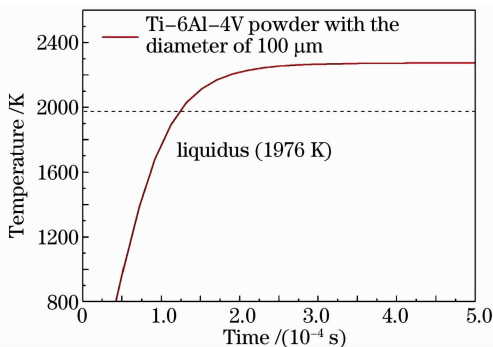


图 2 直径 100 μm 的 Ti-6Al-4V 粉末颗粒中心点升温曲线

Fig. 2 Temperature rise curve of Ti-6Al-4V particle center with the diameter of 100 μm

实际激光立体成形过程中,扫描速度 v 的取值范围通常为 2~10 mm/s,较(2)式所得临界值低约 1~2 个数量级。这表明,相对于粉末颗粒的熔化速度,固液界面的运动速度是极小的,可以忽略不计。针对粉末颗粒熔化问题,固液界面可近似认为是静止的。因此,在以预合金粉末为原材料激光立体成形钛合金时,处于激光熔池内任意区域的粉末颗粒均能够充分熔化。这一分析结果得到了充分的实验验证。前期研究结果表明,在成形工艺参数不匹配的情况下,例如激光能量密度过低,Z 轴单层行程 ΔZ 过大或搭接率选择过小时,会导致熔覆层间和道间的熔合不良缺陷,部分熔合不良区域内夹杂有未

熔粉末颗粒。对于冶金质量好的预合金法激光熔覆层,未发现有未熔粉末颗粒。

3.2 元素粉末颗粒的熔化

3.2.1 混合元素法激光立体成形钛合金熔覆层冶金质量

光学显微镜和扫描电镜下观察混合元素法激光立体成形 Ti-xAl-yV ($2 \leq x \leq 27, 2 \leq y \leq 20$) 熔覆层冶金质量,并采用等离子体发射光谱和能谱测试 (EDS) 成形试样的成分及其分布,结果发现:1) 大部分合金熔覆层内部并未发现未熔粉末颗粒;未熔粉末颗粒仅存在于某些特定成分的合金熔覆层内,包括 Al 含量和 V 含量较高的合金;2) 未熔粉末颗粒多为 Ti 粉,也有少量 V 粉,所有 Ti-xAl-yV 合金熔覆层内均没有发现未熔 Al 粉。

以 Ti-xAl-2V ($x \geq 4$) 合金为例,光学显微镜下观察合金熔覆层形貌。结果发现,在 Al 含量相对较低时,合金熔覆层内均未发现未熔粉末颗粒。Al 的质量分数达到 22% 时,未熔粉末颗粒突然增多,大部分未熔颗粒均呈“月牙”形,且分布规则,所有“月牙”方向基本一致,如图 3(a) 所示。图 3(b) 所示为激光沉积 Ti-27Al-2V 熔覆层形貌,可以看出,当 Al 的质量分数继续增加至 27% 时,合金熔覆层内产生了大量未熔、呈球形的 Ti 粉末颗粒。图 4 所示为 Ti-22Al-2V 合金熔覆层 Ti, Al 元素面分布图和粉末颗粒成分线扫描结果,可以清晰判断出未熔粉末颗粒不是 Al 粉,而是 Ti 粉,并且未熔颗粒均与熔覆层形成冶金结合。

为进一步揭示 Al 含量对 Ti-xAl-2V 合金熔覆层内未熔粉末颗粒的产生及形貌特征的影响,采用热力学计算软件 Thermo-Calc 计算获得的 Ti-xAl-2V 合金固相线温度,如图 5 所示。从中可以看出,当 Al 的质量分数低于 22% 时,合金熔池内不存在 Ti 的“不熔区”,因而并不存在未熔 Ti 粉末颗粒;当 Al 的质量分数达到 22% 时,合金固相线温度已经十分接近纯 Ti 的熔点,可能开始出现 Ti 的“不熔区”,因而未熔 Ti 粉开始增多;当 Al 的质量分数增加至 27% 时,合金固相线温度仅为 1869 K,较纯 Ti 熔点低 72 K。为判断是否会产生球形未熔 Ti 粉末颗粒,针对本文工艺条件下“不熔区”的宽度,即熔池内等温线 1941 K 和合金固相线温度 1869 K 之间的距离进行估算。计算过程采用 Ti-6Al-4V 的热物性参数。结果表明,二者之间的宽度可达到近 100 μm ,这表明整颗 Ti 粉进入“不熔区”而无法熔化的可能性是存在的。

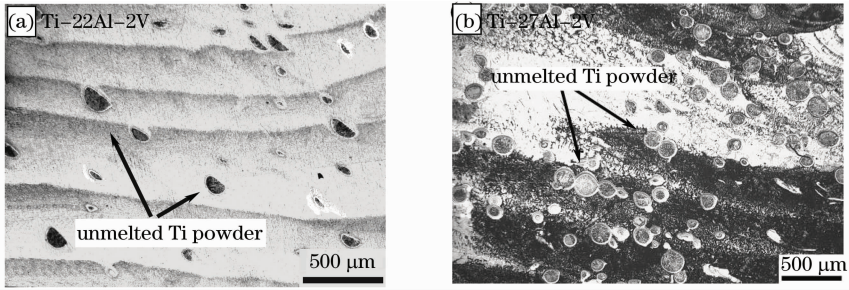


图3 混合元素法 LSF Ti-xAl-2V 熔覆层内未熔粉末颗粒形貌

Fig. 3 Morphologies of the unmelted powder particles in laser deposited Ti-xAl-2V from blended elemental powders

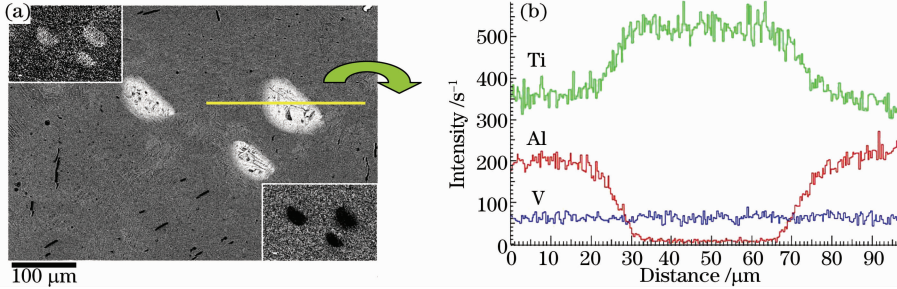


图4 能谱面扫描(a)和线扫描(b)结果

Fig. 4 EDS mapping (a) and line scanning (b) analysis results

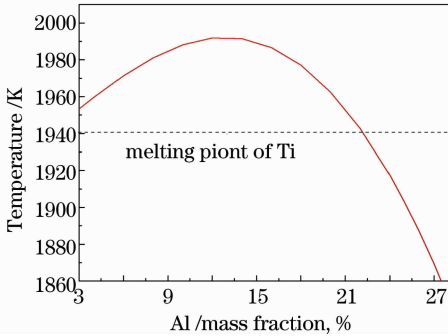


图5 Ti-xAl-2V 固相线温度

Fig. 5 Solidus temperature of Ti-xAl-2V

同理,可根据合金固相线温度随 V 含量的增加来判断 V 含量对合金熔覆层内未熔粉末颗粒产生的影响。图6所示为 Ti-2Al-yV (2 ≤ y ≤ 28) 合金固相线温度的计算结果,可以看出,合金固相线温度随

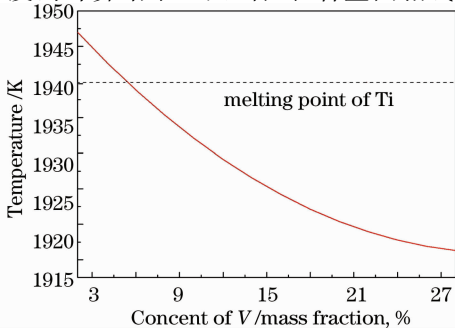


图6 Ti-2Al-yV 固相线温度

Fig. 6 Solidus temperature of Ti-2Al-yV

V 含量的增加而逐渐降低,但变化相对平缓,产生未熔粉末颗粒的几率缓慢增大。图7所示为 Ti-2Al-15V 合金熔覆层内未熔 Ti 粉末颗粒形貌,未熔粉末颗粒呈“月牙形”且分布规则。

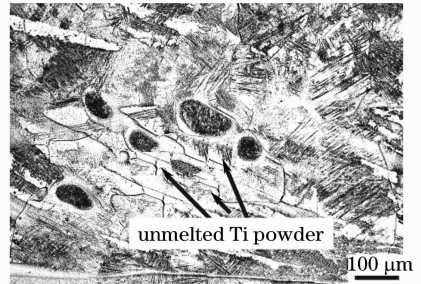


图7 混合元素法 LSF Ti-2Al-15V 熔覆层内未熔粉末颗粒形貌

Fig. 7 Morphologies of unmelted powder particles in laser deposited Ti-2Al-15V from blended elemental powders

3.2.2 元素粉末颗粒熔化过程

相对预合金粉末为原料的激光立体成形过程,混合元素粉末颗粒进入熔池后的熔化过程较为复杂,主要体现在:各元素粉末的熔点、元素合金化所获得的合金的固相线温度各不同。因此,元素粉末颗粒的熔化不仅取决于粉末颗粒的熔化时间以及固液界面的运动速度,还与激光熔池内的温度分布、粉末颗粒进入熔池后的运动速度等密切相关。当各元素粉末颗粒的熔点均低于激光熔池固液界面温度时,元素粉末颗粒的熔化过程与预合金粉末颗粒的

熔化过程本质相同,此处不再赘述,以下重点讨论某些元素粉末的熔点高于合金固相线温度的情况。

对于熔点高于合金固相线温度的元素粉末颗粒来讲,激光熔池内必然存在一个粉末颗粒无法熔化的区域,本文称之为该元素粉末颗粒的“不熔区”。相同成形工艺条件下,各元素粉末颗粒的“不熔区”尺寸不同。图8显示了以混合元素粉末为原材料激光沉积钛合金时,激光熔池内粉末颗粒熔化过程示意图。为分析方便,在不影响问题本质的前提下,将熔池中心截面简化为半圆形,固液界面温度为 T_s ,元素“b”,“c”的熔点温度分别为 T_b , T_c ,且 $T_c > T_b > T_s$,则粉末颗粒“b”的不熔区宽度为 S_b ,”c”的不熔区宽度为 S_c 。如果粉末颗粒“b”进入图示的“1”或“2”位置即可熔化,则熔覆层内不存在“b”元素的未熔颗粒;如果粉末颗粒“b”进入图示“3”位置处,且此时运动速度极小,无法与熔池底部发生强烈碰撞而反弹掉,则粉末颗粒部分发生熔化,同时进入“不熔区”的部分无法熔化,形成未熔粉末颗粒,未熔粉末颗粒呈“月牙形”。

同理,对于图示粉末颗粒“c”来讲,在“4”和“5”

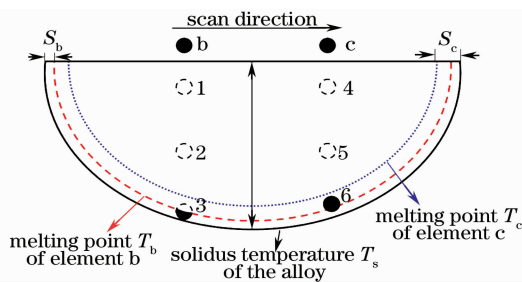


图8 混合元素法 LSF 粉末颗粒熔化过程示意图

Fig. 8 Schematic diagram of the melting process of the elemental powder particles during LSF from blended elemental powders

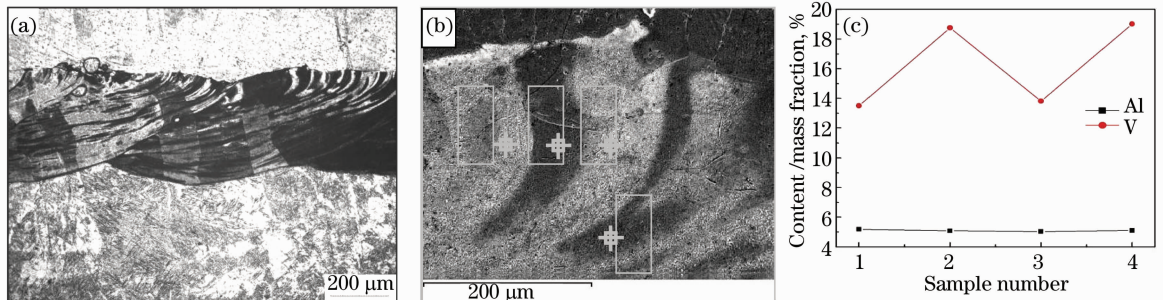


图9 Ti-5Al-15V 合金 LSF 熔覆层。(a)光镜形貌;(b)EDS 分析图片;(c)EDS 分析结果

Fig. 9 Laser deposited Ti-5Al-15V. (a) optical mirror morphology; (b) EDS picture; (c) EDS results

针对 $Ti-xAl-yV$ 合金展开的工艺实验及冶金质量观察结果表明,除某些特定成分的合金熔覆层内易于产生未熔粉末颗粒和对流不充分而导致的成分

位置即完全熔化的条件下,熔覆层内不会产生“c”元素的未熔颗粒;如果粉末颗粒运动速度过快,熔池过浅,粉末颗粒“c”进入位置“6”处尚未发生熔化,则粉末颗粒“c”被完整保留在“6”区域,形成整颗未熔粉末颗粒,形貌为球形。需要指出的是,这里的尚未发生熔化是指粉末颗粒的熔化量极少,未熔粉末颗粒直径和原材料直径几乎相等。实际上,粉末颗粒进入熔池后一直伴随着自外表面至中心的熔化过程,因而即使进入“6”位置的未熔粉末颗粒也能够与熔覆层形成冶金结合。

由以上分析可知,与预合金粉末颗粒的熔化过程不同,即使进入激光熔池的元素粉末颗粒也可能未完全熔化而保留在合金熔覆层内,并与熔覆层形成冶金结合,分析结果与3.2.1小节所述实验结果吻合很好。为避免未熔粉末颗粒的产生,根据以上理论分析,可提出如下措施:1)缩短粉末颗粒熔化时间;2)减小粉末颗粒运动速度;3)增大熔池深度;4)增加重熔深度;5)减小“不熔区”宽度。

3.3 熔体合金化

粉末颗粒熔化后,通过扩散和对流与周围熔体进行合金化。如果熔体流动速度较慢,合金化不充分时将有可能形成偏析带。随着熔池的移动,偏析带被固液界面或温度低于其熔点的“凝固区”所捕获,凝固过程结束后,偏析带即被保留在熔覆层内。

图9(a)所示为光镜下观察所得Ti-5Al-15V合金垂直扫描方向的熔覆层形貌,可以看出,某些熔覆层内凝固后的熔池边界清晰可见,且熔池边界内存在明显的明暗交替的分层现象。采用EDS点扫描对明暗交替区域的成分进行测试,结果表明明暗交替区域的Al的含量基本保持恒定,而V的含量则呈规律性波动,如图9(b)和(c)所示。

偏析带外,大部分合金熔覆层是成分均匀的,这表明大部分合金熔池固液界面前沿熔体的流动速度仍是较高的,能够达到充分合金化的要求。但随着V的

含量的增加,特别是熔池后沿“不熔区”附近 V 的含量增加,合金熔体性质的改变使得相同工艺条件下固液界面前沿熔体的流动速度显著降低,并导致了成分偏析带的形成。

图 10(a)~(c)显示了不同激光功率条件下 Ti-3Al-15V 合金平行扫描方向的熔覆层形貌,从中可以看出,在激光功率 $P=1300\text{ W}$ 时,第 1 层出现了大量的未熔粉末颗粒,随着熔覆层数的增长,未熔粉末颗粒逐渐减少,第 3 层未熔粉末颗粒基本消失,但第 4 层出现了明显的由于熔池内对流不充分而导致的成分偏析。激光功率 $P=1600\text{ W}$ 时,第一层的未

熔颗粒较 1300 W 条件下明显减少,但同样,1,2 和 4 层均出现了因对流不充分而导致的成分偏析带,不过对比图 10(a)可以发现,成分偏析带的最大宽度明显减小,长宽比显著增大,表明激光熔池内对流速度有所增大。激光功率 $P=2000\text{ W}$ 时,成形试样熔覆层形貌为较均匀的亮区(单相 β 晶粒组成),仅少量区域可隐约观察到尺寸十分细小的偏析带,说明成分偏析现象已大大减少。以上研究表明,通过对工艺参数的优化和调整,可以有效减少成分偏析带的产生。

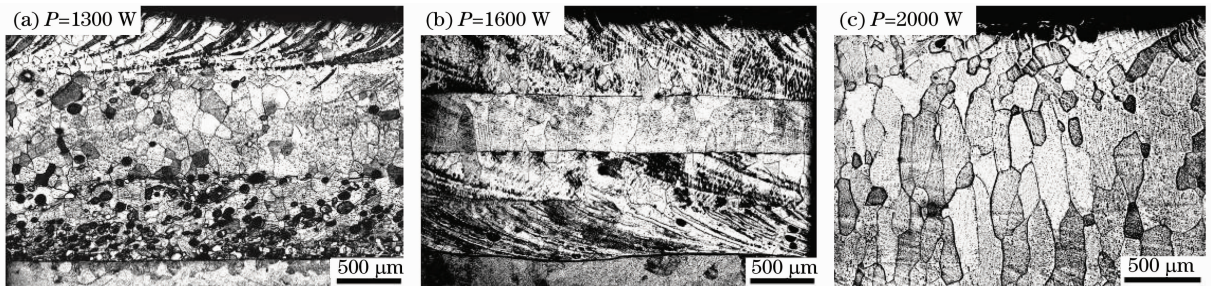


图 10 $v=7\text{ mm/s}$,不同激光功率下获得的 Ti-3Al-15V 熔覆层形貌

Fig. 10 Morphologies of Ti-3Al-15V clad layers at a scanning velocity of 7 mm/s in different laser powers

4 结 论

1)激光熔池内粉末颗粒的熔化速度较固液界面运动速度高约 1~2 个数量级,针对粉末颗粒的熔化问题,固液界面可近似认为静止,因此,对于预合金法激光立体成形,进入熔池的粉末颗粒能够充分熔化。

2)元素粉末颗粒进入激光熔池内的“不熔区”是导致合金熔覆层内产生未熔粉末颗粒的根本原因。随 Al 含量的增加,激光立体成形 Ti-xAl-yV 合金熔覆层内未熔粉末颗粒产生的几率先减小而后急剧增大;随 V 含量的增加,未熔粉末颗粒产生的几率缓慢增大。原材料粉末为球形时,未熔粉末颗粒呈“月牙形”或球形。

3)混合元素法激光立体成形 Ti-xAl-yV 合金时,V 含量较高时由于激光熔池内固液界面前沿熔体流动速度过慢、合金化不充分,导致激光沉积近 β 或 β 钛合金熔覆层内易形成偏析带。

4)提出了消除混合元素法激光立体成形 Ti-xAl-yV 合金熔覆层内未熔粉末颗粒和成分偏析带的措施,通过控制粉末输送参数、粉末性质参数、成形工艺参数,能够获得成分均匀的合金熔覆层。

- Understanding thermal behavior in the LENS process [J]. *Materials and Design*, 1999, **20**(2): 107~113
- 2 F. G. Arcella, F. H. Froes. Producing titanium aerospace components using laser forming [J]. *JOM*, 2000, **52**(5): 28~30
 - 3 J. Mazumder, D. Dutta, N. Kikuchi *et al.*. Closed loop direct metal deposition: Art to part [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2000, **34**(4-6): 397~414
 - 4 T. Takeda, W. M. Steen, D. R. F. West, Laser cladding with mixed powder feed [C]. *ICALEO*, 1984, **44**: 151~158
 - 5 W. M. Steen, R. M. Vilar, K. G. Watkins *et al.*. Alloy system analysis by laser cladding [C]. *ICALEO*, 1992, **52**: 278~287
 - 6 K. G. Watkins, Achieving the potential of direct fabrication with lasers [C]. 3rd International Conference on Laser Assisted Net Shaping, 2001. 25~38
 - 7 K. I. Schwendner, R. Banerjee, P. C. Collins *et al.*. Direct laser deposition of alloys from elemental powder blends [J]. *Scripta Materialia*, 2001, **45**(10): 1123~1129
 - 8 P. C. Collins, R. Banerjee, H. L. Fraser. The influence of the enthalpy of mixing during the laser deposition of complex titanium alloys using elemental blends [J]. *Scripta Materialia*, 2003, **48**(10): 1445~1450
 - 9 S. Nag, R. Banerjee, H. L. Fraser. A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, **3**(3): 369~376
 - 10 R. Banerjee, S. Nag, H. L. Fraser. A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants [J]. *Material Science and Engineering C*, 2005, **25**(3): 282~289
 - 11 Fengying Zhang, Jing Chen, Hua Tan *et al.*. Composition control for laser solid forming from blended elemental powders [J]. *Optics & Laser Technology*, 2009, **41**(5): 601~607
 - 12 Fengying Zhang, Jing Chen, Hua Tan *et al.*. Chemical composition analysis for laser solid forming of titanium alloys from blended elemental powders [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(3): 222~225

参 考 文 献