激光熔化沉积 Ti60 合金和 TiC_P/Ti60 复合材料的 显微组织及高温拉伸性能

孙景超¹ 张永忠¹ 黄 灿¹ 李 岩¹ 李国伟² (¹北京有色金属研究总院复合材料中心,北京 100088) ²南通出入境检验检疫局,南通 226005</sup>

摘要 通过激光熔化沉积工艺制备出 Ti60 合金和 TiC_P(质量分数为5%)/Ti60 复合材料薄壁材料,分析了两种材料的显微组织及 600 ℃下的高温拉伸性能。结果表明,激光熔化沉积 Ti60 合金具有典型的魏氏组织特征,在亚晶界处和 α/β界面处存在球形富钕稀土相;TiC_P/Ti60 复合材料中存在少量未完全熔化的 TiC 颗粒,熔化析出的 TiC 相呈断续链状,均匀分布于基体中,TiC 与钛合金基体的界面结合良好。在 600 ℃下,TiC_P/Ti60 复合材料的拉伸强度比 Ti60 合金提高了 65 MPa,而延伸率明显降低。Ti60 合金在高温下发生韧性断裂,而 TiC_P/Ti60 复合材料的时口特征比较复杂,既有沿晶断裂和准解理断裂也有局部的韧性断裂。

关键词 激光技术;激光熔化沉积;Ti60 合金;TiC_P/Ti60 复合材料;高温拉伸性能 中图分类号 TN249;TF124 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0303004

Microstructure and High Temperature Tensile Properties of Laser Direct Deposited Ti60 Alloy and $TiC_P/Ti60$ Composites

Sun Jingchao¹ Zhang Yongzhong¹ Huang Can¹ Li Yan¹ Li Guowei² (¹ Center for Composites, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China (² Nantong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nantong, Jiangsu 226005, China

Abstract Wall-like Ti60 alloy and TiC_P (mass fraction 5%)/Ti60 titanium matrix composites are fabricated by laser direct deposition process. Their microstructure and tensile properties under 600 °C are investigated. The results indicate that the deposited Ti60 alloy presents a widmanstatten structure with some spherical rare earth phases distributing along the sub-grain boundaries and the α/β interface. For the deposited TiC_P/Ti60 composites, there are some un-melted TiC particles and re-solidified TiC particles appear as discontinuous chain-like. The TiC particles distribute uniformly within the matrix with good interface bonding. Under 600 °C, the ultimate tensile strength (UTS) of TiC_P/Ti60 composites is 65 MPa higher than that of Ti60 alloy, following with decreased elongation. Ti60 alloy exhibit ductile fracture characteristics, while TiC_P/Ti60 composite exhibit some complicated fracture characteristics including intergranular fracture, quasi-cleavage crack and local ductile rupture.

Key words laser technique; laser direct deposition; Ti60 alloy; $TiC_P/Ti60$ composites; high-temperature tensile properties

OCIS codes 140.3590; 310.1860; 350.3390

1 引

高温钛合金是随着航空工业的发展而发展起来

的,特别是近年来高推比航空发动机的研发对钛合 金的使用温度提出了更高的要求。最早研制出的高

收稿日期: 2010-08-26; 收到修改稿日期: 2010-11-03

基金项目:国家 973 计划(2011CB606305)和国家自然科学基金(50871023)资助课题。

作者简介:孙景超(1985—),男,硕士研究生,主要从事激光熔化沉积钛基复合材料方面的研究。

E-mail: sunjingchao5@gmail.com

言

导师简介:张永忠(1970—),男,博士,教授级高工,主要从事高性能金属零件及梯度复合材料的激光熔化沉积成形等方面的研究。E-mail: yyzhang@grinm.com

温钛合金是 Ti-6Al-4V 合金,使用温度是 300 ℃~ 350 ℃。目前国外已经开发出多种高温钛合金并成 功应用于航空发动机上,如英国的 IMI834,美国的 Ti1100,俄罗斯的 BT18Y 等,但这些合金的使用温 度都在 600 ℃以下,目前业内普遍认为 600 ℃已经 是钛合金发展的"热障"温度。钛基复合材料有望突 破这一极限温度,其中非连续增强钛基复合材料由 于具有优异的强度、各向同性以及容易制备成形等 特点而备受关注。

近年来钛基复合材料的近净成形技术得到较快 发展,如粉末冶金^[1]、精密铸造^[2]、定向凝固^[3]和激 光熔化沉积[4,5]等。激光熔化沉积是结合快速成型 技术及激光熔覆技术而发展起来的一种快速成形技 术[6,7],通过高功率激光熔化同步输送的原料粉末, 逐层熔化堆积出具有致密组织和良好性能的近终形 零件。采用这种方法制备非连续增强钛基复合材 料,一方面可以实现增强体和基体的良好界面结合, 另一方面可以解决该类材料难以成形加工的问题。 R. Banerjee 等^[8,9]利用激光熔池中 B 与 Ti 的原位 反应,通过激光熔化沉积工艺制备出 TiB/Ti6Al4V 复合材料,相比于传统的铸造工艺,TiB 析出相得到 显著细化;F. Wang 等采用激光熔化沉积方法制备 出 TiC/Ti6Al4V^[10]和 TiB/Ti6Al4V^[11]复合材料, 沉积态下(体积分数为8%)TiC/Ti6Al4V复合材料 的室温拉伸强度达 1075 MPa,材料几乎没有塑性, 加入质量分数为 5% TiB₂ 得到的 TiB/Ti6Al4V 复 合材料的室温拉伸强度为1094 MPa,且具有较好的 塑性,对沉积材料进行热等静压处理可改善材料的 塑性;D. Liu 等采用激光熔化沉积方法制备了体积 分数为10%TiC/TA15复合材料,材料中存在少量未 熔化的 TiC 颗粒,600 ℃下的抗拉强度为 625 MPa^[12],高温下的蠕变抗力较基体合金有明显的 提高[13]。

本文尝试采用激光熔化沉积的方法制备 Ti60 合金及 TiC_P/Ti60 复合材料,着重分析所沉积材料 的微观组织及 600 ℃下的高温力学性能。

2 实验过程

实验中使用的原料是 Ti60 合金粉和 TiC 粉。 Ti60 合金粉采用等离子体旋转电极雾化法制备,粒 径在 38~164 μm 之间,其名义成分为 Ti-5.8Al-4.8 Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.85Nd(质量分数),TiC粉的 粒度为 28~44 µm 之间。

采用激光熔化沉积方法分别制备 Ti60 合金和 $TiC_P/Ti60$ 复合材料薄壁样品, $TiC_P/Ti60$ 代表沉 积时在 Ti60 合金粉中加入质量分数为 5%的 TiC 粉。激光熔化沉积在配有 5 kW CO₂ 横流激光器的 专用系统上进行,采用焦长为 200 mm 的透射聚焦 镜聚焦激光束,光斑直径约为2 mm。制备过程如 图1所示,随着运动平台的运动,熔池向相反的方向 移动快速凝固成形,通过多层往复扫描沉积制备出 一定高度的薄壁。所制备薄壁的尺寸为 55 mm× 45 mm×3 mm,沉积结束后将薄壁在 650 ℃下保温 2h后随炉冷却。沉积 TiC_P/Ti60 复合材料时采用 双筒送粉器分别输送 Ti60 合金粉及 TiC 粉,两者 在粉末通路中实现混合并输送至同轴送粉喷头, Ti60 合金的送粉速率为 3.0 r/min(5.58 g/min), TiC 送粉速率为 0.5 r/min(0.3 g/min), 氩气作为 送粉载气,气流量为 2.5 L/min。激光熔化沉积在 氯气保护气氛下进行,氧体积分数小于10⁻⁴。激光 功率洗用1.5 kW,扫描速度为6 mm/s,每层沉积的 高度为 0.4 mm。基板选用 TA15 钛合金板,表面经 砂纸打磨,丙酮清洗。







沿薄壁高度方向截面切取样品制成金相试样,沿 薄壁高度及水平方向加工出拉伸试样,尺寸如图 2所 示。采用 Axiovert 200MAT 光学显微镜(OM)及 S-4800 扫描电镜(SEM)观察其显微组织及断口形貌, 通过 D/max-2200 PC X 射线衍射仪(XRD)分析相组 成,在 AG-G 电子万能试验机上测试高温(600 °C)拉 伸性能,拉伸头的移动速率为 0.5 mm/min。



图 2 拉伸试样 Fig. 2 Specimen for tensile tests

3 结果分析

3.1 显微结构

图 3 为激光熔化沉积 Ti60 合金的微观组织。 经浅腐蚀后[图 3(a)和(b)],可清晰看出,Ti60 合金 中原始β-Ti 晶粒为等轴状,其平均尺寸为 75 μm 左 右,并且在亚晶界处有大量的球形富钕稀土相析出 (图中小黑点)。这是因为 Nd 在 β-Ti 中的溶解度很 小,当液相中有 β-Ti 相析出时,富钕稀土相聚集到 固液界面前沿,当合金以近似等轴晶生长时,稀土相 偏聚到亚晶界处,在激光熔化沉积过程的快速凝固 作用下,有部分富钕稀土相固溶于原始 β-Ti 晶 粒内。

从 Ti60 合金的深腐蚀组织形貌[图 3(c)]可以 看到, Ti60 钛合金具有典型的魏氏组织特征 [图 3(d)],原始β晶粒内由不同取向的α-Ti板条束 及板条间少量的β-Ti组成,其中α-Ti板条宽度约为 1.5 μ m,这些板条状组织是在凝固过程中发生固态 相变由β-Ti转变为α-Ti形成的。在魏氏组织形成 过程中由于Nd在α-Ti中的溶解度明显小于在β-Ti 中的溶解度,因此在β-Ti向α-Ti转变时,富钕稀土 相在α/β界面处大量析出[图 3(d)]。在材料变形 时,这些细小弥散分布的富钕稀土相对位错有钉扎 作用,增加了位错的运动阻力,使滑移抗力增大,从 而提高材料的强度。



图 3 激光熔化沉积 Ti60 合金的微观组织。(a),(b)浅腐蚀后;(c),(d)深腐蚀后 Fig. 3 Optical microscopy (OM) microstructure of laser direct deposited Ti60 alloy. (a), (b) weakly etched; (c), (d) deeply etched

图 4 为所沉积的 TiC_P/Ti60 复合材料的 SEM 照片。可以看出,在激光熔化沉积时,进入熔池的 TiC 颗粒发生了熔解,并重新析出呈短棒状或断续 链状的初生 TiC 相,均匀分布于基体中,TiC 与钛合 金基体的界面结合良好。图 3(d)中的板条状 α -Ti 尺寸大约为 5 μ m,而图 4(b)中板条状 α -Ti 尺寸大 约为 2 μ m,说明初生 TiC 相的析出使得基体组织变 得更加细小。同时,所沉积的 TiC_P/Ti60 复合材料 中存在少量未完全熔化的 TiC 颗粒[图 4(a)中的黑 色块状颗粒]。原料粉末中碳的原子数分数为 4.5%,远高于 C-Ti 二元相图中共晶成分(原子数 分数为 0.6%),因此当熔池温度下降到液相线温度 时,首先从熔池中析出初生 TiC 相,并在随后的凝 固过程中发生长大。当温度下降到 1923 K 时发生 共晶反应,β-Ti 和 TiC 两相在液相中交替长大成共 晶组织,随温度的降低 β-Ti 转变为板条状 α-Ti,其 中有小量的 β-Ti 留在板条 α-Ti 之间形成典型的魏 氏体组织。

3500

3000

2500

1500

1000

500

0 20

3.2 力学性能及断口分析

30 405060 7080 90

 $2\theta/(^{\circ})$

图 5 激光熔化沉积 TiC_P/Ti60 的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the laser direct

deposited TiC_P/Ti60 composites

Intensity /s⁻¹ 2000

图 5 给出了激光熔化沉积 TiC_P/Ti60 复合材料



• α–Ti

∘β–Ti ∎TiC

的 X 射线 衍射图谱,可以看出,激光熔化沉积的 TiC_P/Ti60 复合材料由 α-Ti,β-Ti 和 TiC 组成。





HRC 46.7, TiC 增强相的加入显著提高了材料的 硬度。

表1中给出了所沉积 Ti60 合金和 TiC_P/Ti60 复合材料在600 ℃下的拉伸性能数据。拉伸试样的 取向为平行和垂直于激光扫描方向,通过比较发现 两个方向的力学性能几乎相同,这说明所沉积材料 具有各向同性的特征。比较表中数据可以发现高温 下TiC_P/Ti60复合材料的最大拉伸强度要高于 Ti60 合金,说明 TiC 的加入有利于增加材料的高温 抗拉强度,但延伸率明显减低。TiC_P/Ti60复合材 料中 TiC 增强相的强化作用使得高温下具有更高 的抗拉强度。由表中数据可以看出,激光熔化沉积 的 TiC_P/Ti60 复合材料和 Ti60 合金的高温拉伸强 经测试,激光熔化沉积 Ti60 合金及 TiC_P/Ti60 度要明显优于铸态 BT20JI 合金、锻态 TA15 合金及 复合材料的硬度分别为洛氏硬度HRC42.2和 英国的 IMI834 合金。

表 1 激光熔化沉积态 Ti60 合金和 TiC_P/Ti60 复合材料的高温拉伸性能

Table 1	High	temperature	tensile	properties	of	as-deposited	Ti60	alloy	and	TiC _P /	Ti60	composites
---------	------	-------------	---------	------------	----	--------------	------	-------	-----	--------------------	------	------------

Sample	Layer orientation with respect to tensile direction	Test condition /K	Tensile strength $\sigma_{\rm b}/{ m MPa}$	Elongation $\delta_5 / \%$
As dependented Tife	parallel	873	717	13.0
As-deposited 1160	perpendicular	873	708	13.2
As deposited TiC (Tico	parallel	873	765	4.3
As-deposited TIC _P /TIO	Perpendicular	873	790	4.3
Cast BT20JI ^[14]		773	549	12
$IMI834^{[15]}$		873	635	14.5
Forged TA15 ^[16]		823	622	29.8

激光熔化沉积 Ti60 合金在 600 ℃下的平均拉 伸强度为 713 MPa,明显高于其他几种高温钛合金, 一方面,Ti60 合金中含有钕元素,合金中形成大量 富钕稀土相,这种富钕稀土相具有很强的富氧作用, 起到净化材料内部的作用;另一方面,Ti60 合金中 弥散细小分布的稀土相和硅化物析出[17]能够阻碍 位错的移动,起到沉淀强化的作用,并且 Ti60 合金 中一部分 Si 固溶到基体中形成间隙固溶体[18],产 生柯氏气团效应。在位错应力场范围内,气团对位 错的移动起到强烈的钉扎作用,产生了强烈的固溶 强化效应。

激光熔化沉积 TiC_P/Ti60 复合材料在 600 ℃下 平均拉伸强度为 778 MPa,较基体 Ti60 合金提高了 65 MPa,这主要是由于析出的 TiC 增强相与基体合 金具有很高的界面结合强度,可以阻碍位错运动,起 到沉淀强化的作用。此外在低的应变速率下,TiC 增强体在基体塑性流动过程中能够产生高的应变硬 化速率。在试样拉伸过程中,最初是基体发生塑性 变形,随着塑性变形的增大,应力由基体转移到增强 体上,由于 TiC 增强相具有很高的强度,因此可以 起到明显的强化作用。Liu 等^[18]通过观察断口处及 断口侧面得出结论,这种 TiC 颗粒增强复合材料的 断裂主要取决于 TiC 增强相的强度。在断裂开始 阶段基体发生塑性变形,随后应力由基体转移到增 强体上,此时在增强体处发生应力集中,而 TiC 又 为脆性相,因而更容易发生脆性断裂。在增强体断 裂后应力又释放到基体中,随应变的增大,基体应力 强化能力达到极限而发生塑性破坏,此时应力又继 续转移到相邻的增强体上,如此循环发展,最终导致 材料的完全失效。

Ti60 合金高温断口[图 6(a)和(b)]中可以看到 明显的韧窝,从图 6(b)中又可以看到明显的蛇形滑 动特征(图中箭头所示),这些都是韧性断口的微观 特征。蛇形滑移都分布在拉长韧窝或者其他形状较 大韧窝的壁上,因此可以断定 Ti60 合金在 600 ℃的



拉伸过程中发生了韧性断裂。

而 $TiC_P/Ti60$ 复合材料的高温断口 [图 6(c)和 (d)]特征比较复杂, 既有沿晶断裂和准解理断裂也 有小范围内的韧性断裂。图 6(c)可以看出明显沿 晶断裂特征(图中箭头所示),这是因为在晶界处析 出了很多硅化物[17]、富钕稀土相等,这些在晶界析 出的沉淀相在高温下的硬度比基体高很多,在拉伸 过程中沉淀相不容易发生变形,容易从基体上脱落 导致裂纹的萌生,从而有利于晶间裂纹的扩展。由 于裂纹尖端处于三相应力状态,因此显微空洞会在 晶界上形成,出现沿晶韧窝断口。从图 6(d)可以看 到准解理断裂特征(图中箭头所示),如大量高密度 的撕裂棱、二次裂纹等,准解理裂纹源往往是在晶粒 内部夹杂物、硬质点,图中看到的发生脆性断裂的 TiC 颗粒可能为裂纹源,从粒径大小上可以判断是 未完全熔化的 TiC 颗粒。从未熔 TiC 平滑的脆性 断口处可以清晰地看到二次裂纹,这也是准解理断 裂的特征之一。准解理小平面的位向不同于基体的 解理面,这是因为基体中均匀分布的碳化物颗粒影 响了裂纹的扩展,使裂纹在晶粒中扩展时难于严格 地沿一定的晶体学平面进行。



图 6 Ti60 合金(a),(b);TiC_P/Ti60 复合材料(c),(d)在 600 ℃下拉伸断口的扫描电镜照片 Fig. 6 SEM images showing tensile rupture surface of the Ti60 alloy (a), (b); TiC_P/Ti60 composite (c), (d) tested at 600 ℃

实验过程中发现激光熔化沉积的 TiC_P/Ti60 复合材料中有未熔化的 TiC 颗粒。由于未熔化的 TiC 颗粒本身可能就含有较多的缺陷,因此这些颗 粒的存在会大大削弱材料的力学性能,尤其是材料 的延伸率。后期可以通过优化增强体的体积分数、 选用合适粒度的原料粉末和工艺参数的完善,制备 出具有良好组织和性能的复合材料。

4 结 论

1)采用激光熔化沉积的方法成功地制备出具有

致密组织的 Ti60 合金及 TiC_P/Ti60 复合材料。

2)Ti60 合金中富钕稀土相集聚分布于原始 β 晶界和 α/β 界面处。TiC_P/Ti60 复合材料中初生 TiC 相呈断续链状,均匀分布于具有魏氏组织特征的基体 中,TiC 增强相与钛合金基体的界面结合良好。

3)由于 TiC 增强相的强化作用,使得 600 ℃下 TiC_P/Ti60 复合材料的拉伸强度显著高于 Ti60 合金,但延伸率明显减低。

4)Ti60 合金在 600 ℃下的拉伸断口为典型的 韧性断裂,而TiC_P/Ti60 复合材料的高温断口却比 较复杂,既有沿晶断裂和准解理断裂,也有小范围内 的韧性断裂。

参考文献

- 1 L. M. Hsiung, T. G. Nieh. Microstructure and properties of powder metallurgy TiAl alloys[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, 364(1-2): 1~10
- 2 M. T. Jovanovic, B. Dimcic, I. Bobic. Microstructure and mechanical properties of precision cast TiAl turbocharger wheel [J]. J. Mater. Proc. Technol., 2005, 167(1): 14~21
- 3 Fu Hengzhi, Ding Hongsheng, Chen Ruirun et al.. Directional solidification technology based on electromagnetic cold crucible to prepare TiAl intermetallics[J]. Rare Metal Mater Eng., 2008, 37(4): 565~570

傅恒志,丁宏升,陈瑞润等. 钛铝合金电磁冷坩埚定向凝固技术的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2008,37(4):565~570

- 4 W. P. Liu, J. N. DuPont. Fabrication of carbide-particlereinforced titanium aluminide-matrix composites by laser engineered net shaping[J]. *Matal. & Mater. Trans. A*, 2004, 35(3): 1133~1140
- 5 H. P. Qu, H. M. Wang. Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited TiAl intermetallic alloys[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, **466**(1-2): 187~194
- 6 Zhang Yongzhong, Huang Can, Wu Fuyao et al.. Microstructure and properties of laser direct deposited TA12 titanium alloy[J]. Chinese J. Lasers, 2009, 36(12): 3215~3219

张永忠,黄 灿,吴复尧等.激光熔化沉积 TA12 钛合金的组织 及性能[J].中国激光,2009,**36**(12):3215~3219

7 Wang Huaming, Zhang Shuquan, Wang Xiangming. Progress and challenges of laser direct manufacturing of large titanium struttural components [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3204~3209

王华明,张述泉,王向明.大型钛合金结构件激光直接制造的进展与挑战[J].中国激光,2009,**36**(12):3204~3209

- 8 R. Banerjee, D. Hill, H. L. Fraser. Structure of TiB precipitates in laser deposited in situ Ti6Al4V-TiB composites [J]. Mater. Lett., 2006, 60(7): 859~863
- 9 R. Banerjee, A. Genc, P. C. Collins. Nanoscale TiB precipitates in laser deposited Ti-matrix composites[J]. Scripta Mater., 2005, 53(12): 1433~1437
- 10 F. Wang, J. Mei, H. Jiang *et al.*. Laser fabrication of Ti6Al4V/TiC composites using simultaneous powder and wire feed[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, **445-446**: 461~466
- 11 F. Wang, J. Mei, X. Wu. Direct laser fabrication of Ti6Al4V/ TiB [J]. J. Mater. Process. Technol., 2008, 195 (1-3): 321~326
- 12 D. Liu, S. Q. Zhang, A. Li *et al.*. High temperature mechanical properties of a laser melting deposited TiC/TA15 titanium matrix composite [J]. *J. Alloys Compd.*, 2010, **496**(1-2): 189~195
- 13 D. Liu, S. Q. Zhang, A. Li*et al.*. Creep rupture behaviors of a laser melting deposited TiC/TA15 in situ titanium matrix composite[J]. *Mater. Design*, 2010, **31**(6): 3127~3133
- 14 Zhou Yanbang. Introduction to Titanium Alloy Casting [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2000. 56~61 周彦邦. 钛合金铸造概论[M]. 北京: 航空工业出版社, 2000. 56~61
- 15 R. Boyer, E. W. Collings, G. Welsch. Materials Properties Handbook[M]. Ohio: Materials Park, 1994. 337~354
- 16 Huang Baiyun, Li Chenggong, Shi Likai. Chinese Materials Engineering Encyclopaedia: Non-Ferrous Materials Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 568~569 黄伯云,李成功,石力开. 中国材料工程大典(第4卷)有色金属 材料工程[M]. 北京:化学工业出版社, 2006. 568~569
- 17 Shi Weimin, Wang Qingjiang, Liu Jianrong. Microstructure and mechanical properties of Ti60 alloy ring material[J]. *Titanium Industry Progress*, 2010, 27(1): 32~35 石卫民,王青江,刘建荣. Ti60 高温钛合金环材组织与性能的研 究[J]. 钛工业进展, 2010, 27(1): 32~35
- 18 D. Liu, S. Q. Zhang, A. Li *et al.*. Microstructure and tensile properties of laser melting deposited TiC/TA15 titanium matrix composites[J]. J. Alloys Compd., 2009, 485(1-2): 156~162