

Nb 对激光定向能量沉积 Ti-Zr 直熔点合金组织与性能的影响

刘宁夏, 王存山*, 梁彦鹏, 张静涛

大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024

摘要 利用团簇结构模型设计了五种不同 Nb 含量的 Ti-Zr-Nb 合金,并在纯钛基板上进行了激光定向能量沉积试验。系统分析了 Nb 含量对沉积态合金凝固组织和性能的影响规律。结果表明,不同成分沉积态合金均由单相的 β -Ti 近等轴晶组成。但随着 Nb 含量的增加,其在 β -Ti 中的固溶量增加,合金成分过冷度增大,因此 β -Ti 晶格畸变增大,晶粒细化。受组织演化的影响,沉积态合金的力学、摩擦磨损和耐蚀性能随 Nb 含量的增加呈现出递增的变化趋势,而成形性呈现出递减的变化趋势。因此,应将 Nb 含量(原子数分数)限制为 3.75%~5.00%,以使合金的力学、摩擦学、化学与成形性能之间实现良好的平衡。

关键词 激光技术; 激光定向能量沉积; 钛合金; Ti-Zr 合金体系; 组织; 性能

中图分类号 TG410

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.2202016

1 引言

钛合金因具有高的比强度、优异的耐蚀性和良好的断裂韧性等综合性能,在航空航天、生物医学和核能等领域中有着重要的应用^[1-3]。但由于受传统制造技术原理性的制约,高性能钛合金复杂结构的制备遇到诸多瓶颈性难题^[4]。激光定向能量沉积合金的组织、性能与成形具有一体化控制的特点,这为突破传统制造技术对结构复杂程度的限制开辟了变革性途径^[5]。因此,近些年激光定向能量沉积钛合金得到了广泛关注,但相关研究主要是以传统的钛合金为主^[6-8]。这些合金是基于传统的铸造或锻造工艺设计而成的,并未结合激光定向能量沉积独特的冶金优势,瞬时小尺寸熔池超高温梯度快速凝固过程极易诱发择优生长树枝晶或柱状晶的形成,使力学性能呈现出明显的各向异性;受合金稳定性的影响,在逐层沉积反复热循环作用下,局部区域易发生固态相变,形成亚稳相,从而对力学性能的各向同性和稳定性控制带来很大困扰,使激光定向能量沉积高性能钛合金潜在的优势无法得到充分发挥^[9]。因此,激光定向能量沉积过程中钛合金的组织形态和稳定性控制显得至关重要。

为了实现激光定向能量沉积过程中组织形态和稳定性的有效控制,要求钛合金应具有高的熔体流动性与固态相容性^[10]。从结构的本质来看,这种特性体现在凝固过程中化学近程序结构的高稳定性,其直接主

导合金组织的遗传性和凝固行为^[11]。典型事例是直熔点合金体系,其凝固过程是在恒温下发生的,这点与纯金属相似,具有极高的组织稳定性,且高的过冷度可以在一定程度上抵消激光定向能量沉积高的温度梯度对组织产生的不良影响。这在先期激光定向能量沉积 Ti-Zr 直熔点合金试验研究中得到了充分证明^[12],但同时也说明单一合金化元素在提高合金力学性能方面的局限性。

固溶强化是提高钛合金力学性能的有效方法之一,其物理本质是受位错与溶质原子交互作用的影响^[13]。这需要以合金化的元素属性为出发点,优先考虑可以与位错发生强交互作用的元素,通过合金化改善性能,提升合金力学性能。与此同时,合金化元素应具有保持或改善合金结构稳定性的作用,并兼顾液固凝固区间扩大问题,以避免合金可焊性的劣化。综上所述,Nb 元素能够充分满足以上要求^[14-16]。因此,本文以 Ti-Zr 直熔合金为基础,将 Nb 作为合金化元素,利用团簇结构模型构建了 Ti-Zr-Nb 合金一般团簇成分式,系统分析了激光定向能量沉积非平衡凝固条件下合金组织和性能随成分变化的规律,以期对激光定向能量沉积合金选取与设计提供参考。

2 合金成分设计

固溶体在宏观尺度上有着长程周期性,而在近程序上则存在反映溶质与溶剂原子交互作用的化学近程

收稿日期: 2021-12-24; 修回日期: 2022-02-06; 录用日期: 2022-04-02

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB1100103)、国家自然科学基金(51371041)

通信作者: *Laser@dlut.edu.cn

序结构单元,其与构成化学物质的分子结构单元相类似,赋予合金成分的特殊性^[17]。研究者基于此提出了用于描述化学近程序结构的“团簇+连接原子”模型^[18-19]。在此模型中,团簇是以某种溶质原子为中心的第一近邻配位多面体,其结构通常为密堆排列,而与溶剂原子有较弱相互作用的溶质原子则占据次近邻的连接原子位置,以此可将该模型表述为:[团簇](连接原子)_x,其中 x 为连接原子个数。优质的合金通常具有共同的成分源头,因此需要利用“团簇+连接原子”模型对其化学近程序进行表征和优化,并在此基础上进行多元合金成分设计。具体到 Ti-Zr 二元直熔点合金,其液相结构中存在以 Ti 为核心的 CN₁₄ [Ti-Ti₈Zr₆] 化学近程序结构单元。基于理论计算,当该结构单元和连接原子 Ti 的原子个数比为 1:1 时,所构成的团簇排列最密堆、结构最稳定^[20]。由此获得团簇成分表达式为 [Ti-Ti₈Zr₆]Ti。采用 Nb 对该直熔点合金进行合金化处理,Nb 是 β -Ti 的同晶和稳定元素,且二者混合焓为 2 kJ/mol。根据团簇密堆原则,Nb 将取代连接原子位置的 Ti 原子,以此所获得的合金化团簇成分表达式为 [Ti-Ti₈Zr₆](Ti_{1-x}Nb_x)。基于此团簇成分式设计了 5 种 Ti-Zr-Nb 合金,其具体成分如表 1 所示,其中第三列元素右下角的数字为对应元素的原子数分数,单位为 %。

表 1 所设计合金的团簇成分式和化学成分

Table 1 Cluster formulas and compositions of designed alloys

Atomic fraction of Nb addition / %	Cluster formula	Composition
1.25	[Ti-Ti ₈ Zr ₆](Ti _{0.8} Nb _{0.2})	Ti _{61.25} Zr _{37.50} Nb _{1.25}
2.50	[Ti-Ti ₈ Zr ₆](Ti _{0.6} Nb _{0.4})	Ti _{60.00} Zr _{37.50} Nb _{2.50}
3.75	[Ti-Ti ₈ Zr ₆](Ti _{0.4} Nb _{0.6})	Ti _{58.75} Zr _{37.50} Nb _{3.75}
5.00	[Ti-Ti ₈ Zr ₆](Ti _{0.2} Nb _{0.8})	Ti _{57.50} Zr _{37.50} Nb _{5.00}
6.25	[Ti-Ti ₈ Zr ₆]Nb ₁	Ti _{56.25} Zr _{37.50} Nb _{6.25}

3 试验材料与方法

选用质量分数为 99.90%、平均粒度为 115 μm 的 Ti、Zr 和 Nb 气雾化粉为原料,按照表 1 所示的化学成分,采用电子天平进行精确称重与配比,然后将其置于真空球磨机中,在 100 r/m 转速下球磨 8 h,获得的成分均匀分布的混合粉末如图 1 所示,其中 SEM 为扫描电子显微镜。

激光定向能量沉积试验是在 5 kW 横流 CO₂ 增材制造系统上进行的,激光波长为 10.6 μm 。首先将表面磨制清洗后的纯钛基板置于氩气保护箱中,然后采用同轴送粉法在基板上按照交叉扫描路径逐层沉积合金。基于工艺优化,所采用的沉积参数为:激光功率 2.2 kW,光斑直径 2 mm,扫描速度 5 mm/s,搭接率 50%,送粉率 3 g/min,氩气流量 7 L/min。通过线切

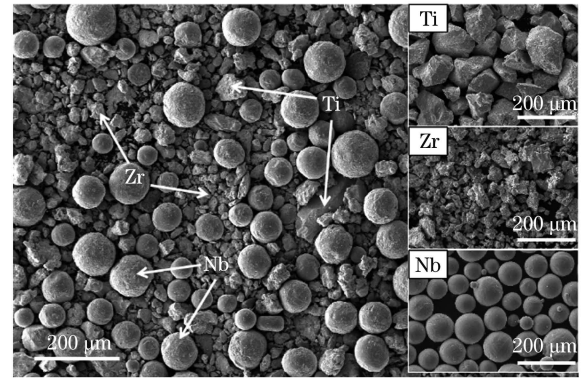


图 1 混合粉末 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of mixed powders

割沿激光沉积方向切取合金试样,然后进行磨制、抛光及腐蚀以制备用于组织观察的试样,化学腐蚀液的配比是体积分数为 7% 的 HF + 体积分数为 20% 的 H₂O₂ + 体积分数为 73% 的 HNO₃。然后采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和电子探针分别对沉积合金的物相、组织形貌和微区成分进行分析。采用显微硬度计测试沉积合金的显微硬度,载荷为 4.9 N,加载时间为 15 s,每个试样沿井字形路径测试 30 个不同点,取其算术平均值。室温单向压缩试验是在万能试验机上进行的,压缩试样尺寸为 $\phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$,应变速率为 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。采用往复式磨损试验机测试沉积合金的摩擦磨损性能。磨损试样尺寸为 $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$,选取直径为 5.96 mm、硬度为 1500 HV 的 Si₃N₄ 陶瓷球为摩擦副,法向载荷为 5 N,单向滑移距离为 5 mm,滑移速度为 1 mm/s,磨损时间为 30 min。采用电化学工作站对沉积合金表面的耐腐蚀性能进行研究。测试时,分别以尺寸为 $\phi 3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的沉积合金、饱和甘汞和铂片为工作电极、参比电极和辅助电极,扫描速度为 1 mV/s,腐蚀介质为浓度为 1 mol/L 的 HCl 溶液。采用激光共聚焦显微镜测量沉积合金的表面粗糙度。

4 试验结果与分析

4.1 微观组织

图 2 为经归一化处理后的沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的 X 射线衍射图谱。与由 β -Ti 和 α -Ti 两相组成的直熔点 Ti-Zr 合金不同,仅有 β -Ti 衍射峰出现在不同 Nb 含量沉积态合金衍射谱中,且随着 Nb 含量的增加,原子半径较大的 Nb 在 β -Ti 中的固溶量增加,增大了固溶体的点阵畸变,致使衍射峰逐渐向低布拉格角方向偏移。基于线对法计算所得的 β -Ti 固溶体晶格常数如表 2 所示。

图 3 为沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的典型 SEM 形貌。为了直观比较沉积态合金凝固组织随成分变化的特征,图 3 中各组织皆取自第 10 沉积层的中间部位。由图 3(a)可

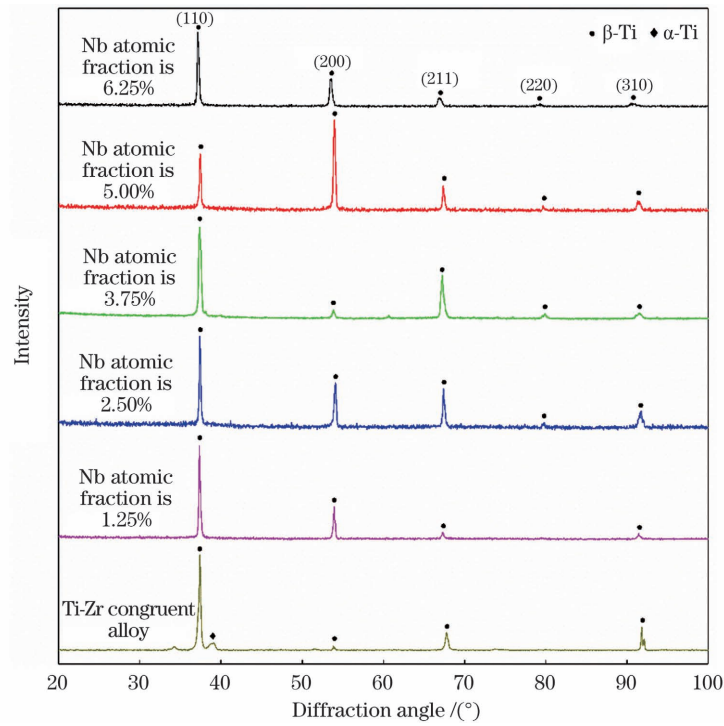


图 2 不同 Nb 含量沉积态合金的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of as-deposited alloys with different Nb contents

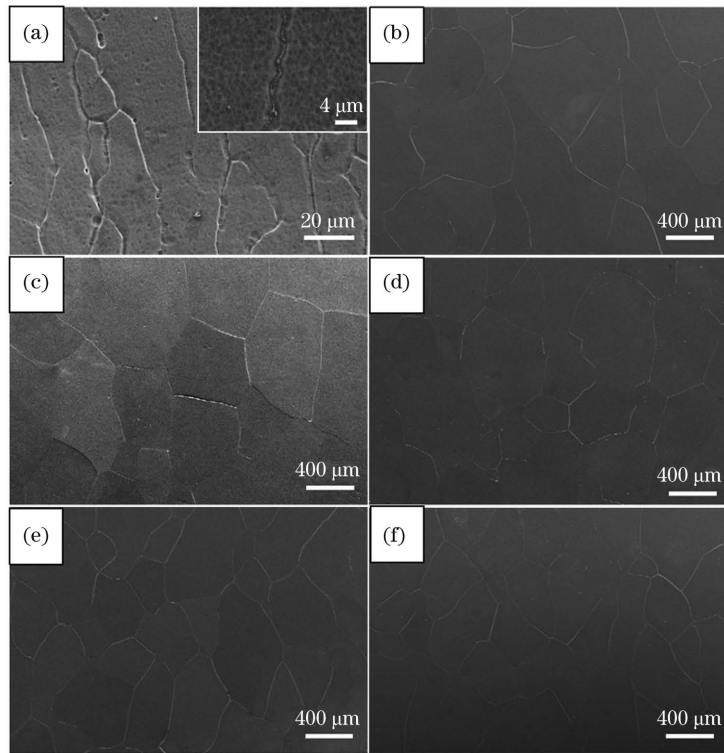


图 3 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金典型 SEM 形貌。(a)沉积态 Ti-Zr 直熔点合金；(b)Nb 原子数分数为 1.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金；(c)Nb 原子数分数为 2.50% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金；(d)Nb 原子数分数为 3.75% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金；(e)Nb 原子数分数为 5.00% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金；(f)Nb 原子数分数为 6.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金

Fig. 3 Typical SEM morphologies of as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloys with different Nb contents. (a) As-deposited Ti-Zr congruent alloy; (b) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%; (c) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%; (d) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%; (e) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%; (f) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%

表 2 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的晶格常数

Table 2 Lattice constants of as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloys with different Nb contents

Alloy	Lattice constant /nm	Error of lattice constant /nm
As-deposited Ti-Zr congruent alloy	0.3320	0.0001
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%	0.3325	0.0001
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%	0.3351	0.0002
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%	0.3384	0.0001
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%	0.3426	0.0001
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%	0.3433	0.0002

见,沉积态 Ti-Zr 直熔点合金主要是由外延生长的 β -Ti 柱状晶组成。在高倍视场下,尚可发现沿柱状晶晶界不连续分布的细小 α -Ti 颗粒[图 3(a)插图]。当在直熔点合金中添加 Nb 元素后,该合金化元素对 β -Ti 的稳定作用有效抑制了 α -Ti 晶间析出,致使不同 Nb 含量沉积态合金呈现出单相组织构成特征。与此同时, β -Ti 固溶体的生长形态发生明显变化,由柱状晶演化为近等轴晶,且随着 Nb 含量的增加,晶粒尺寸逐渐减小[图 3(b)~(f)]。电子探针显微分析(EPMA)结果表明,Ti-Zr 直熔点合金中 Zr 的平衡分配系数低于 1,致使该元素在 β -Ti 中产生明显负偏析,从而诱发 α -Ti 固溶体晶间析出。其结果是 β -Ti 中 Zr 元素含量较原始成分有所降低。当采用 Nb 元素对直熔点合金进行合金化处理时,因 Nb 原子主要取代连接原子位

置的 Ti 原子,且在高温下可与 β -Ti 无限互溶,故其在 β -Ti 固溶体中的含量随着 Nb 的添加而逐渐增多。与此同时,Nb 原子半径较大,可有效阻碍 Zr 元素的扩散,降低其负偏析,使 Zr 在 β -Ti 固溶体中的含量几乎保持不变(表 3)。合金化元素含量的上述变化进一步诠释了为什么 Nb 固溶体的晶格常数会随 Nb 的不断添加而逐渐增大。由表 3 可以看出,各沉积态合金的平均化学成分与其设计的成分十分相近,这表明在优化的激光定向能量沉积参数下合金元素的耗损是微乎其微的。多视场微区成分统计分析结果表明,受原始粉末混合均匀性、激光熔池强对流搅拌和相对窄的凝固区间的共同作用,各沉积合金中的元素分布也是十分均匀的,未发现明显的微观偏析发生。

表 3 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金中 β -Ti 的平均化学成分Table 3 Average compositions of β -Ti in as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloys with different Nb contents

Alloy	Atomic fraction /%		
	Ti	Zr	Nb
As-deposited Ti-Zr congruent alloy	61.98	38.02	-
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%	61.67	37.12	1.21
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%	59.84	37.64	2.52
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%	58.97	37.34	3.69
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%	57.58	37.28	5.14
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%	55.90	37.78	6.32

激光定向能量沉积是一个复杂的物理冶金过程。在这一过程中,激光、粉末和基体(先沉积层)相互作用形成熔池,金属熔体在熔池表面张力和浮力耦合作用下发生非稳态的传热、传质和动量传输,在边界条件不断运动变化下熔池内的金属熔体发生非平衡凝固。与常规铸造过程相比,熔池的尺寸更小、凝固速率更快、温度梯度更大,熔池驻留时间更短,这极易导致同一熔池内的凝固组织因结晶参数的不同而有所不同。与此同时,在激光定向能量逐层堆积过程中,已沉积层将经历多周期、变循环和强约束的重熔或微热处理过程,且热积累随着热循环次数的变化而变化,这同样会导致沉积态合金内部组织的不均匀性。但在 SEM 下通过

大量视场观察发现,因 Nb 对 β -Ti 的稳定作用和合金高的生长限制因子,沉积态合金内部组织并未随位置发生明显变化,由顶层至底层皆是近等轴的 β -Ti 固溶体,只是热积累的逐渐增高导致晶粒略有粗化(其变化幅度为 5%~8%),显示出所设计合金具有高的结构和形态稳定性。

基于合金凝固学理论,晶体的生长形态和晶粒大小主要取决于合金的热过冷度和成分过冷度。因此,采用 JMatPro 热力学模拟软件计算了合金的液固凝固温度转变点,其结果如图 4 所示。可见,合金液固凝固区间随着 Nb 含量的增加而逐渐扩大。液固凝固区间越大,晶体凝固时间越长,则越有利于晶体的生长,

从而导致晶粒的粗化。这显然与试验事实是相悖的。因此,可以合理地推断,成分过冷将对合金的凝固行为起到更为的重要作用。为了定量分析合金的成分过冷,引入用于表述成分过冷发展速率的生长限制因子^[21-22]。对于多元合金体系,可将生长限制因子 Q 表达为 $Q = \sum m_i c_{i_0} (k_i - 1)$, 其中 m_i 为液相线斜率, c_{i_0} 为溶质浓度(质量分数), k_i 为溶质分配系数, i 为元素类别编号。计算结果表明,合金的 Q 值随着 Nb 含量的增加而逐渐增大,其值为 17.52~19.53 K(图 5),远高于形核所需的热过冷度。足够高的成分过冷度可在一定程度上抵消激光增材制造过程中高的温度梯度所产生的负面影响,在成分过冷区诱发非均质形核,从而有利于近等轴晶的形成。与此同时,基于生长限制因子与晶粒尺寸间的反比关系可知^[6],生长限制因子的增大将有利于晶粒的细化。这很好诠释了为什么晶粒会随着 Nb 含量的增加而逐渐细化。对于直熔点合金,尽管其是在恒温下凝固的,但生长限制因子仅为 8.23 K,因而 β -Ti 生长形态主要受控于激光定向能量沉积过程中的热过冷度。高的温度梯度和凝固速率比导致柱状晶的形成。

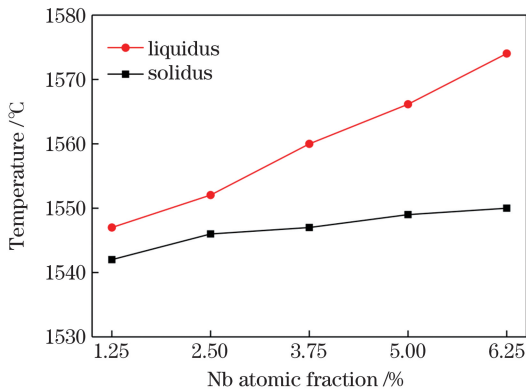


图 4 不同 Nb 含量沉积态合金的液固温度曲线

Fig. 4 Solidus and liquidus temperature curves of as-deposited alloys with different Nb contents

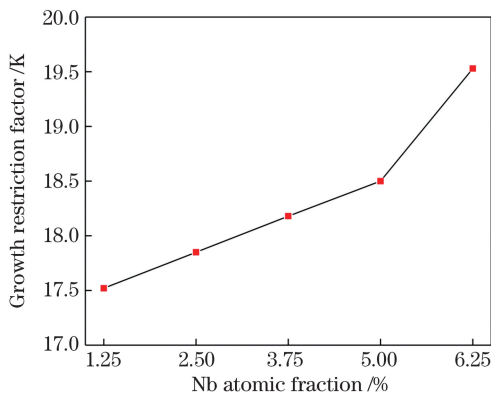


图 5 不同 Nb 含量沉积态合金的生长限制因子

Fig. 5 Growth restriction factors of as-deposited alloys with different Nb contents

4.2 力学性能

图 6 显示了不同 Nb 含量沉积态合金平均显微硬

度的变化曲线。为了便于比较,沉积态 Ti-Zr 直熔点合金的显微硬度也显示在图 6 中。直熔点 Ti-Zr 合金的强化主要依赖于单一合金化元素的固溶强化作用,其平均显微硬度仅为 440 HV。而在直熔点合金中添加 Nb 元素后,沉积态合金的显微硬度得到有效提高,且随着 Nb 含量的增加,由于增强的固溶强化效果和晶粒的逐渐细化,沉积态合金的硬度值由 582.9 HV 逐渐增加至 647.8 HV。

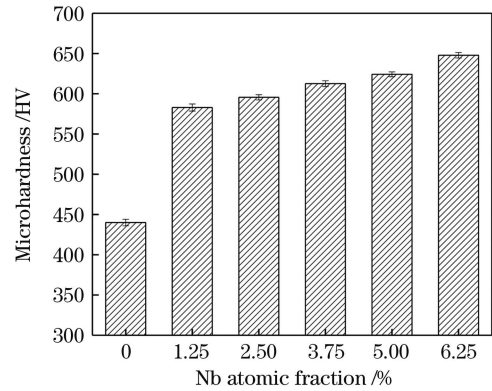


图 6 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的平均显微硬度

Fig. 6 Average microhardness of as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloys with different Nb contents

不同 Nb 含量沉积态合金的室温压缩应力-应变曲线如图 7 所示。可见,不同 Nb 含量沉积态合金皆经历弹性变形、塑性变形和断裂三个阶段。基于上述曲线读取的力学性能指标如表 4 所示,沉积态 Ti-Zr 直熔点合金数据也被列入其中。可见,沉积态合金的屈服强度、最大压缩强度和相对压缩率均随 Nb 含量的增加而逐渐增加,且不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的屈服强度和最大压缩强度均比沉积态 Ti-Zr 直熔点合金高,但塑性却有不同程度的降低。

对压缩试验后的断口进行观察发现,不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金均是在正应力和剪切应力的共同作用下发生断裂,即垂直于压缩断裂表面的矢量

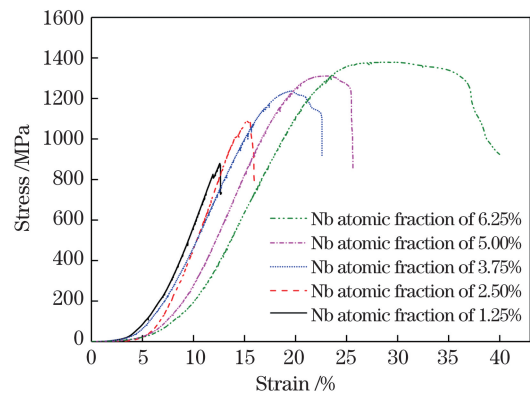


图 7 不同 Nb 含量沉积态合金的室温压缩应力-应变曲线

Fig. 7 Room temperature compressive stress-strain curves of as-deposited alloys with different Nb contents

表 4 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的压缩强度和塑性

Table 4 Compressive strength and plasticity of as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloys with different Nb contents

Alloy	Yield strength / MPa	Ultimate compressive strength /MPa	Relative compressibility /%
As-deposited Ti-Zr congruent alloy	830.2	870.0	57.0
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%	847.5	875.6	12.6
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%	1008.1	1090.5	15.5
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%	1069.0	1236.6	22.6
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%	1136.9	1310.6	25.5
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%	1201.5	1378.9	37.2

相对加载方向发生 $90^\circ \sim 45^\circ$ 的倾斜。在高倍电镜下观察发现,与相对压缩率变化趋势相对应,随着 Nb 含量的增加,沉积态合金的断裂模式逐渐由解离断裂转化为准解离断裂[图 8(a)~(c)]。但当 Nb 含量(原子数分数)增至到 5.0% 时,沉积态合金断口出现复合型断裂形貌特征[图 8(d)]。随着 Nb 含量的进一步增加,在断口局部区域甚至出现了表征韧性断裂特征的细小韧窝[图 8(e)]。由于沉积态合金是由单相 β -Ti 固溶体组成,其强度主要依赖于固溶强化和晶粒细化。基于相关文献^[23] 报道,多组元 β -Ti 固溶强化可表达为

$\sigma_{ss} = (\sum B_j^{3/2} X_j)^{2/3}$, 其中 B_j 为与溶质和溶剂晶格匹配相关的强化系数, X_j 为 j 溶质的原子分数。随着 Nb 含量的增加,由于 Zr 元素含量近似保持不变,因此 σ_{ss} 的值主要取决于 Nb 的含量,即 Nb 的含量越高,其固溶强化作用越强。固溶强化源于位错与溶质原子的交互作用,而交互作用程度则与晶格畸变密切相关。由表 2 可知,随着 Nb 含量的增加, β -Ti 固溶体的晶格畸变逐渐增大,这势必会增强溶质周围的应力场,使位错运动阻力增大,从而增强固溶强化作用,导致沉积态合金强度的增加。与此同时, β -Ti 固溶体晶粒逐渐细

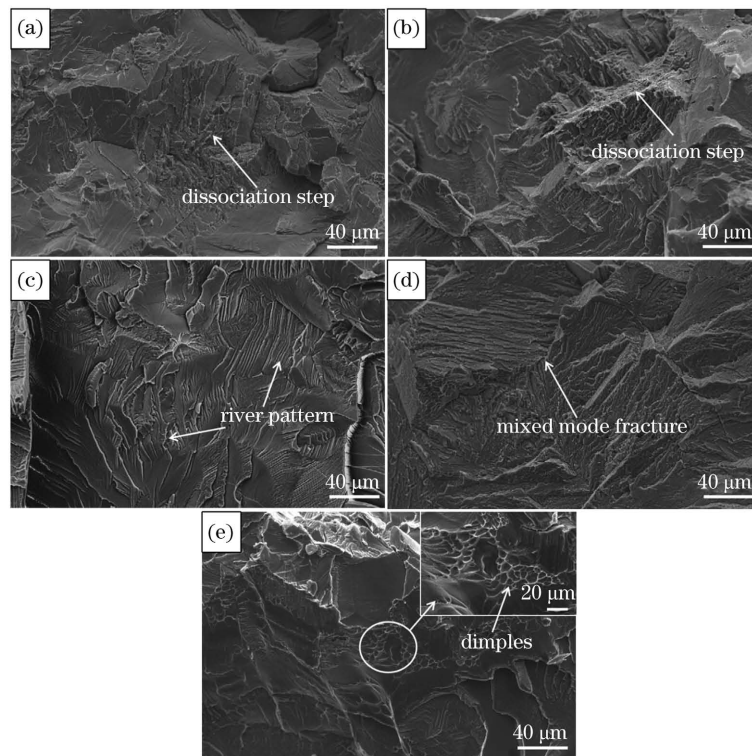


图 8 不同 Nb 含量沉积态合金的断口形貌。(a) Nb 原子数分数为 1.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(b) Nb 原子数分数为 2.50% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(c) Nb 原子数分数为 3.75% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(d) Nb 原子数分数为 5.00% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(e) Nb 原子数分数为 6.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金

Fig. 8 Fracture morphologies of as-deposited alloys with different Nb contents. (a) As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%; (b) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%; (c) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%; (d) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%; (e) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%

化,根据 Hall-Petch 关系,强度与平均晶粒尺寸呈反比关系。晶粒的细化会导致晶界总长度增加,将会使裂纹在扩展过程中损耗更多的能量,其同样对增强沉积态合金的强度起到积极作用。对于沉积态直熔点 Ti-Zr 合金,其强化主要依赖于 Zr 元素的固溶强化作用,强度处于较低水平。但晶界处 α -Ti 的存在导致位错塞积,使相界面产生很大的应力集中,从而诱发 β -Ti 发生二次滑移,这可能是沉积态直熔点 Ti-Zr 合金塑性比沉积态 Ti-Zr-Nb 合金塑性高的原因。

4.3 摩擦磨损性能

传统钛合金面临的一个不可避免的问题是其摩擦磨损性能较差,在摩擦工况下使用时,合金表面很容易发生摩擦损伤,这极大限制了其使用性和应用范围。因此,有必要对沉积态合金的摩擦学性能进行分析。

图 9 所示为干摩擦磨损条件下沉积态合金的摩擦系数和磨损体积随 Nb 含量的变化曲线。为了便于比较,沉积态 Ti-Zr 直熔点合金的摩擦系数和磨损体积也显示在图 9 中。可见,沉积态合金的摩擦系数和磨损体积随着 Nb 含量的增加而逐渐降低,且均比沉积态 Ti-Zr 直熔点合金低。这表明增加 Nb 的含量将增加沉积态合金的减摩性和耐磨性。图 10 为通过 SEM 观察到的沉积态合金的摩擦磨损表面形貌。

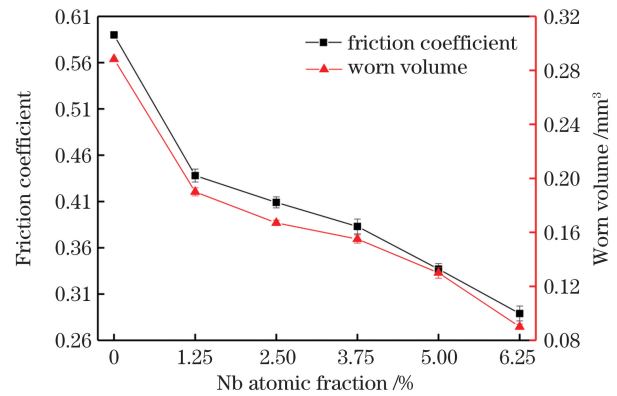


图 9 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的摩擦系数和磨损体积

Fig. 9 Friction coefficients and worn volumes of as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloys with different Nb contents

貌。与先期研究的沉积态 Ti-Zr 直熔点合金的摩擦磨损表面类似,不同 Nb 含量沉积态合金的摩擦磨损表面也出现了表征磨粒磨损特征的犁沟,以及一些细小颗粒状磨损碎片。但随着 Nb 含量的增加,犁沟逐渐变窄而浅[图 10(a)~(e)],这表明沉积态合金抗磨粒磨损的能力逐渐增强。基于摩擦学理论,磨粒磨损是对磨表面上硬突起或粗糙峰在摩擦过程中对软材料表

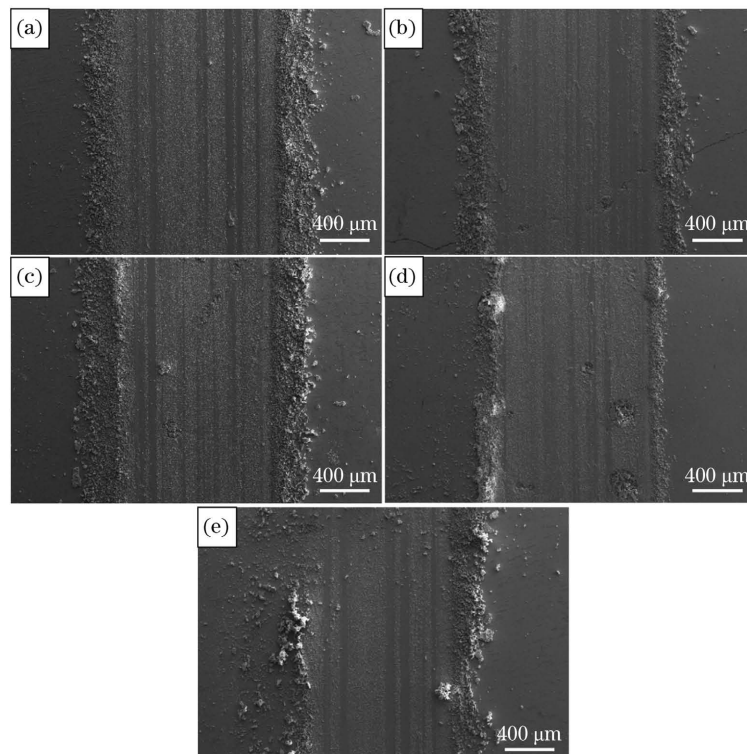


图 10 不同 Nb 含量沉积态合金的磨损表面形貌。(a)Nb 原子数分数为 1.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(b)Nb 原子数分数为 2.50% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(c)Nb 原子数分数为 3.75% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(d)Nb 原子数分数为 5.00% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(e)Nb 原子数分数为 6.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金

Fig. 10 Worn surface morphologies of as-deposited alloys with different Nb contents. (a) As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%; (b) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%; (c) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%; (d) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%; (e) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%

面产生的微切削现象。在当前试验中,由于 Si_3N_4 摩擦副的硬度高于沉积态合金硬度,因此在接触压力作用下, Si_3N_4 表面的微突起将会压入沉积态合金中,并在相对滑动过程中对其产生微切削,造成擦伤和犁沟等痕迹。而由此所产生的沉积态合金的磨损体积则与其硬度密切相关,即沉积态合金的硬度越高,其抗磨粒磨损能力越强,相应的磨损体积也就越小。这很好地解释了为什么沉积态合金的耐磨性随着 Nb 含量的增加而逐渐增强,且比沉积态 Ti-Zr 直熔点合金高。

4.4 耐腐蚀性能

图 11 为沉积态合金在 HCl 溶液中的动电位极化曲线。可见,沉积态合金均经历了活化溶解、稳定钝化、过钝化和二次钝化四个阶段。即在腐蚀初始阶段,因沉积态合金表面发生活化溶解,腐蚀电流密度急速增加。而后因在沉积态合金表面上逐渐形成了钝化膜,腐蚀电流密度开始趋于稳定,腐蚀随之进入稳定钝化阶段。但随着腐蚀的进一步进行,发生了钝化膜相变,腐蚀电流密度再次增加,产生明显过钝化现象,随后开始进入二次钝化阶段。根据塔菲尔直线外推法,拟合求得的不同成分沉积态合金的自腐蚀电位(E_{corr})和自腐蚀电流密度(I_{corr})如表 5 所示。为了比较,前期研究的沉积态 Ti-Zr 直熔点合金的电化学性能也列

表 5 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的电化学性能

Table 5 Electrochemical properties of as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloys with different Nb contents

Alloy	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
As-deposited Ti-Zr congruent alloy	-0.3000	9.2578×10^{-7}
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%	-0.2785	8.2657×10^{-7}
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%	-0.2629	6.0722×10^{-7}
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%	-0.2458	4.6813×10^{-7}
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%	-0.2320	1.7429×10^{-7}
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%	-0.2143	1.5812×10^{-7}

图 12 为在 SEM 下观察到的沉积态合金的腐蚀表面形貌。由于单相组成的特点,不同 Nb 含量沉积态合金在 HCl 溶液中均发生均匀腐蚀,其表面上所形成的钝化膜致密均匀,且无明显的点蚀坑。在均匀腐蚀条件下,合金成分将对合金腐蚀行为起着至关重要的作用,因为其直接决定了腐蚀产物的种类和数量,进而影响到合金的腐蚀性和钝化膜的稳定性。因此,采用 EPMA 对沉积态合金腐蚀表面进行分析。结果表明,沉积态合金表面的钝化膜主要由 Ti、Zr、Nb 和 O 元素组成,且随着 Nb 含量的增加,Nb 逐渐取代合金中的 Ti,致使钝化膜中 Nb 含量增加、Ti 含量降低,而 Zr 含量几乎保持不变(表 6)。基于钝化膜组成元素的原子比,可以推断钝化膜主要由 TiO_2 、 ZrO_2 和 Nb_2O_5 组成。相关研究^[24]表明, Nb^{5+} 离子可以通过降低 Ti 氧化时所产生的阴离子空穴浓度来改善钝化

于表 5 中。可见:随着 Nb 含量的增加, E_{corr} 值逐渐增大,其范围为 $-0.2785 \sim -0.2143 \text{ V}$,高于沉积态 Ti-Zr 直熔点合金的 E_{corr} (-0.3000 V);而 I_{corr} 值则逐渐减小,其范围为 $8.2657 \times 10^{-7} \sim 1.5812 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,低于沉积态 Ti-Zr 直熔点合金的 I_{corr} ($9.2578 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$)。这意味着沉积态合金的耐蚀性是随着 Nb 含量的增加而逐渐增强的,且皆优于沉积态 Ti-Zr 直熔点合金的耐蚀性。

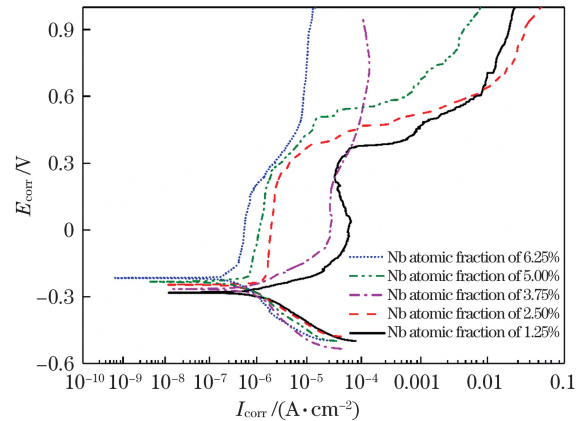


图 11 沉积态合金在 HCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 11 Potentiodynamic polarization curves of as-deposited alloys in HCl solution

膜的钝化效果。同时,因 Nb 和 Ti 均具有体心立方(BCC)结构,Nb 离子取代 Ti 离子后,钝化膜的稳定性得到提高。因此,随着 Nb 含量的增加,钝化膜中的 Nb_2O_5 含量增加,这有利于提高沉积态合金的耐蚀性能。对于沉积态 Ti-Zr 直熔点合金,其钝化膜主要由 TiO_2 和 ZrO_2 组成,晶界处 $\beta\text{-Ti}$ 与 $\alpha\text{-Ti}$ 所构成的原电池导致腐蚀坑产生,这在一定程度上弱化了其耐腐蚀性能。

4.5 表面粗糙度

作为激光定向能量沉积合金,其不仅有优异力学、化学和摩擦磨损性能,还具有良好的成形性。而表面粗糙度是评价合金成形性的重要指标之一。因此,采用激光共聚焦显微镜对沉积态合金表面粗糙度(R_a)进行了测试。图 13 所示为沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的宏观形貌和

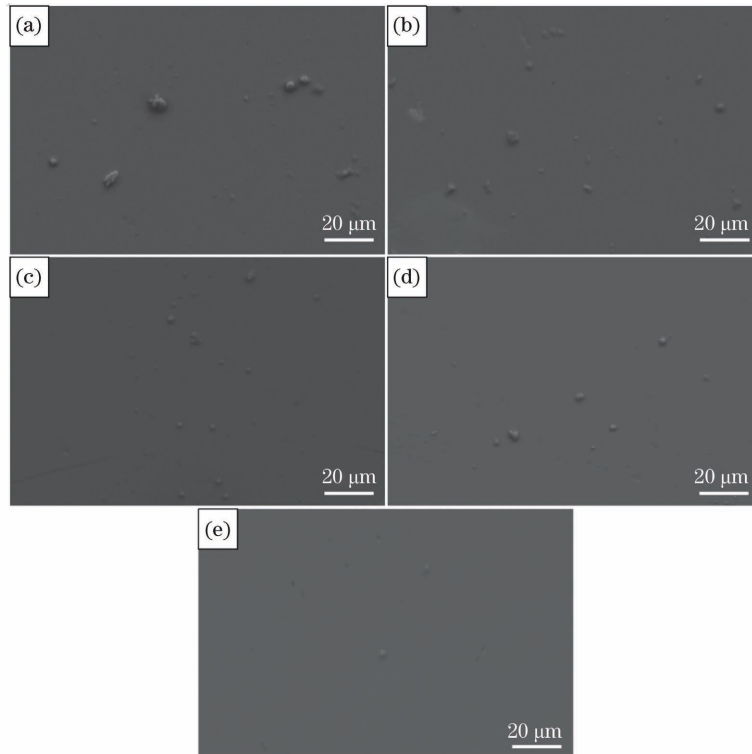


图 12 沉积态合金的腐蚀表面形貌。(a)Nb 原子数分数为 1.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(b)Nb 原子数分数为 2.50% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(c)Nb 原子数分数为 3.75% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(d)Nb 原子数分数为 5.00% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(e)Nb 原子数分数为 6.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金

Fig. 12 Corroded surface morphologies of as-deposited alloys. (a) As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%; (b) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%; (c) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%; (d) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%; (e) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%

表 6 沉积态合金腐蚀表面化学成分

Table 6 Chemical compositions of corroded surface of as-deposited alloys

Alloy	Atomic fraction / %			
	Ti	Zr	Nb	O
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%	58.91	25.45	1.22	13.42
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%	56.78	26.99	1.69	14.54
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%	54.90	27.62	2.53	14.95
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%	54.11	26.68	3.94	15.27
As-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%	53.43	27.00	4.60	15.97

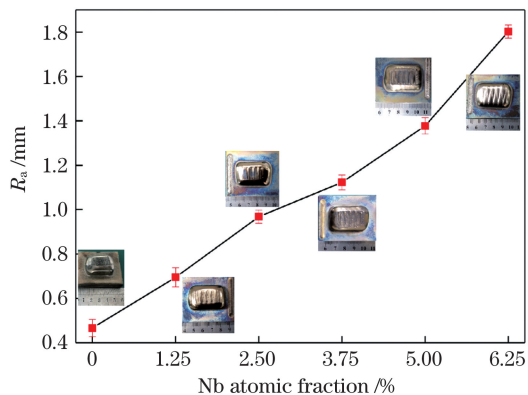


图 13 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的宏观形貌和表面粗糙度

Fig. 13 Macro-morphologies and surface roughnesses of as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloys with different Nb contents

表面粗糙度。可见,沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的 R_a 值随着 Nb 含量的增加呈单调递增趋势,且均比沉积态 Ti-Zr 直熔点合金的表面粗糙度高,这表明 Nb 的添加会降低沉积态合金的成形性。

在激光定向能量沉积特定的工艺参数下,合金成分对沉积合金的表面粗糙度有着重要的影响,因为其直接关联合金的液态流动性和铺展行为,进而影响沉积合金的表面质量。基于金属凝固学原理,熔体的流动性与液固凝固区间密切相关。一般来说,液固凝固区间越小,熔体流动性越好。由图 4 模拟结果可知,合金液固凝固区间随着 Nb 含量的增加而逐渐扩大,这将降低合金的液态流动性,从而增大沉积合金的表面粗糙度。与此同时,合金的熔点相应增高,增加了熔覆层表面的球化几率,这对熔覆层表面质量也将产生负

面影响。除了合金的液态流动性外,表面粗糙度还与激光定向能量沉积逐层搭接所产生的阶梯效应有关。而阶梯效应产生的粗糙度又取决于单道熔覆层的铺展角^[25],即铺展角越小,阶梯效应越弱,表面粗糙度越低。因此,在与合金沉积成形相同的工艺参数下进行了单道激光熔覆试验。图 14 为 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的单道激光熔覆层横截面及其对应的铺展角。可见,随着 Nb 含量的增加,单道熔覆层的铺展角逐渐增加,这表明合金的液态铺展性将随之变差。上述因素的结合影响致使沉积

合金表面粗糙度随着 Nb 含量的增加而逐渐增大,表面质量变差。值得一提的是,尽管增加 Nb 的含量有利于增强沉积态合金的力学、摩擦学和化学性能,但先期研究表明,过高 Nb 的添加将会导致低熔点的共晶组织出现在 β -Ti 晶界处,在反复的热循环过程中极易形成液相裂纹,从而劣化沉积态合金的成形性,进而导致力学性能的降低。因此,基于以上性能的综合分析,应将 Nb 含量(原子数分数)控制在 3.75%~5.00% 范围内,以实现合金的力学、摩擦学和化学性能与成形性之间良好的平衡关系。

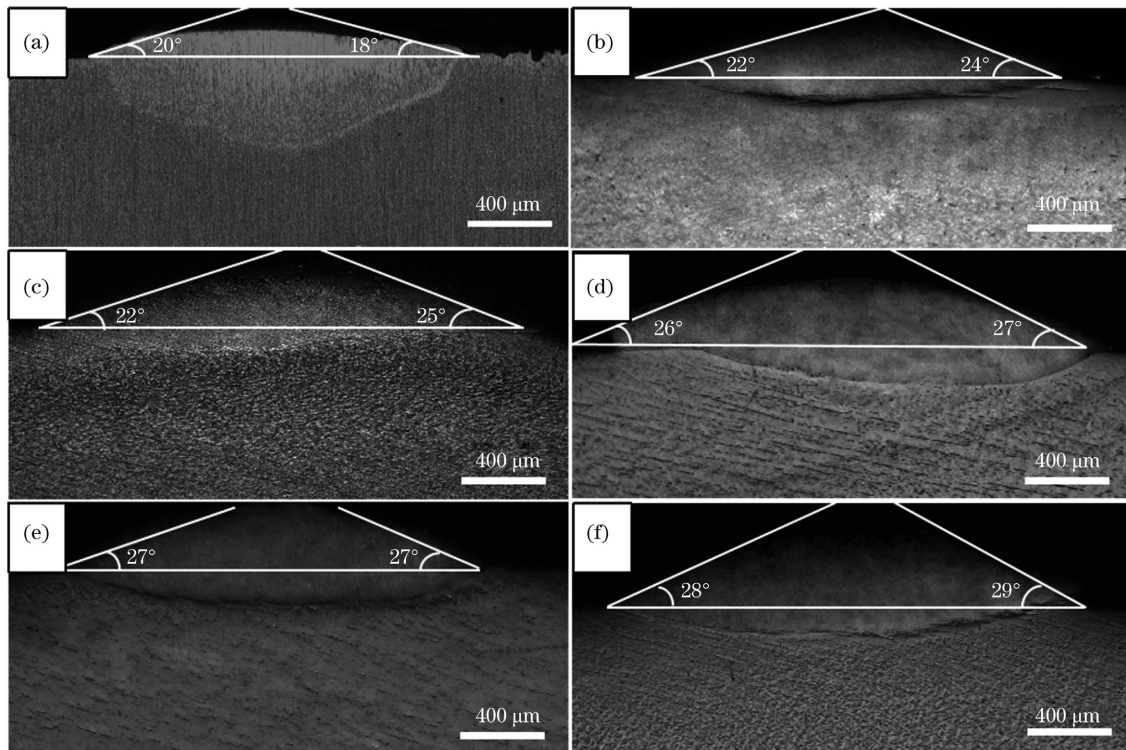


图 14 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金和不同 Nb 含量沉积态 Ti-Zr-Nb 合金的单道熔覆层横截面和铺展角。(a) 沉积态 Ti-Zr 直熔点合金;(b) Nb 原子数分数为 1.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(c) Nb 原子数分数为 2.50% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(d) Nb 原子数分数为 3.75% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(e) Nb 原子数分数为 5.00% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金;(f) Nb 原子数分数为 6.25% 的沉积态 Ti-Zr-Nb 合金

Fig. 14 Cross sections and spreading angles of single-track laser cladding layers for as-deposited Ti-Zr congruent alloy and as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with different Nb contents. (a) As-deposited Ti-Zr congruent alloy; (b) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 1.25%; (c) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 2.50%; (d) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 3.75%; (e) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 5.00%; (f) as-deposited Ti-Zr-Nb alloy with Nb atomic fraction of 6.25%

5 结 论

不同 Nb 含量沉积态合金组织皆是由单相的 β -Ti 近等轴晶组成。随着 Nb 含量的增加, β -Ti 晶格常数增大,其晶粒逐渐细化。固溶强化的增强和晶粒的细化致使沉积态合金的力学和摩擦磨损性能随着 Nb 含量的增加而逐渐增强。沉积态合金在 HCl 溶液中主要发生均匀腐蚀,由于 Nb 对腐蚀表面钝化膜的稳定作用,增加 Nb 的含量将有利于提高沉积合金的耐蚀性,但因合金液态流动性和铺展性的降低,沉积合金的表面粗糙度却有所降低。为了平衡沉积合金力学、摩

擦学、化学与成形性之间的关系,Nb 含量(原子数分数)应限制为 3.75%~5.00%,在不显著降低 Ti-Zr 直熔点合金成形性的同时,综合提高其力学、摩擦学和化学性能。

参 考 文 献

- [1] Mu J X, Wang H Y, Qin B H, et al. Improved wear and corrosion resistance of biological compatible TiZrNb films on biomedical Ti_6Al_4V substrates by optimizing sputtering power [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 428: 127866.
- [2] Gu J, Liu Z, Xu Y, et al. Titanium alloy and its laser processing technology in aviation manufacturing [J]. Applied Laser, 2020, 40(3): 547-555.

- [3] Kapustyanyan A Y, Ovchinnikov A V, Yanko T B. Sintered titanium alloys for nuclear industry [J]. *Problems of Atomic Science and Technology*, 2018, 113(1): 134-141.
- [4] Ansari M, Jabari E, Toyserkani E. Opportunities and challenges in additive manufacturing of functionally graded metallic materials via powder-fed laser directed energy deposition: a review [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 294: 117117.
- [5] 顾冬冬, 张红梅, 陈洪宇, 等. 航空航天高性能金属材料构件激光增材制造 [J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0500002.
Gu D D, Zhang H M, Chen H Y, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace components [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0500002.
- [6] Bermingham M J, StJohn D H, Krynen J, et al. Promoting the columnar to equiaxed transition and grain refinement of titanium alloys during additive manufacturing [J]. *Acta Materialia*, 2019, 168: 261-274.
- [7] Ren X P, Li H Q, Guo H, et al. A comparative study on mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy processed by additive manufacturing vs. traditional processing [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 817: 141384.
- [8] 周庆军, 严振宇, 韩旭, 等. 激光熔化沉积 TC11 钛合金的组织与力学性能 [J]. *中国激光*, 2018, 45(11): 1102005.
Zhou Q J, Yan Z Y, Han X, et al. Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited TC11 titanium alloys [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(11): 1102005.
- [9] Liu S C, Lei P F, Liu M, et al. Additive manufactured Ti-6Al-4V alloy with graded micro-structure by selective laser melting [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(10): 3543-3549.
- [10] 葛禄成, 赵紫松, 刘宁夏, 等. 铝含量对激光增材制造 TC4 合金组织及性能的调控 [J]. *中国激光*, 2021, 48(14): 1402004.
Ge L C, Zhao Z S, Liu N X, et al. Adjusting of Al additions on microstructures and properties of TC4 alloys fabricated by laser additive manufacturing [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(14): 1402004.
- [11] 王存山, 赵紫松, 张静涛, 等. 一种新型的激光增材制造用 Ti-Zr-V-Nb 合金: CN112176221A [P]. 2021-01-05.
Wang C S, Zhao Z S, Zhang J T, et al. Novel Ti-Zr-V-Nb alloy for laser additive manufacturing: CN112176221A [P]. 2021-01-05.
- [12] Yu Q, Wang C S, Wang D, et al. Microstructure and properties of Ti-Zr congruent alloy fabricated by laser additive manufacturing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155087.
- [13] 葛鹏, 赵永庆, 周廉. β 钛合金的强化机理 [J]. *材料导报*, 2005, 19(12): 52-55, 63.
Ge P, Zhao Y Q, Zhou L. Strengthening mechanism of beta titanium alloys [J]. *Materials Review*, 2005, 19(12): 52-55, 63.
- [14] Bao X T, Maimaitijuma T, Yu B X, et al. Ti-Zr-Nb based BCC solid solution alloy containing trace Cu and Ag with low modulus and excellent antibacterial properties [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 31: 103180.
- [15] Wen Z H, Wang Y, Chen W M, et al. Investigation of mechanical and diffusion properties in bcc Ti-Nb-Zr-Sn alloys via a high-throughput method [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(11): 3405-3415.
- [16] Hsu H C, Wong K K, Wu S C, et al. Metastable dual-phase Ti-Nb-Sn-Zr and Ti-Nb-Sn-Fe alloys with high strength-to-modulus ratio [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 30: 103168.
- [17] Ma Y, Wang Q, Li C L, et al. Chemical short-range orders and the induced structural transition in high-entropy alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 144: 64-68.
- [18] Dong C, Wang Q, Qiang J B, et al. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2007, 40(15): 273-291.
- [19] 董闯, 董丹丹, 王清. 固溶体中的化学结构单元与合金成分设计 [J]. *金属学报*, 2018, 54(2): 293-300.
Dong C, Dong D D, Wang Q. Chemical units in solid solutions and alloy composition design [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(2): 293-300.
- [20] 郝传璞, 王清, 马仁涛, 等. 体心立方固溶体合金中的“团簇+连接原子”结构模型 [J]. *物理学报*, 2011, 60(11): 116101.
Hao C P, Wang Q, Ma R T, et al. Cluster-plus-gluon-atom model in bcc solid solution alloys [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(11): 116101.
- [21] Zhang D Y, Qiu D, Gibson M A, et al. Author correction: additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys [J]. *Nature*, 2020, 582(7811): E5.
- [22] Li Q, Yang Z D, Xia C Q, et al. Effects of Y addition on microstructure and mechanical properties of Ti-25Zr alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 748: 236-243.
- [23] Toda-Caraballo I, Rivera-Diaz-del-Castillo P E J. Modelling solid solution hardening in high entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2015, 85: 14-23.
- [24] 王革, 程祥荣. 钛及其合金表面钝化膜的特点及其形成机理 [J]. *中国口腔种植学杂志*, 2000, 5(1): 37-39.
Wang G, Cheng X R. Characteristics and formation mechanism of passivated films on titanium and its alloys [J]. *Chinese Journal of Oral Implantology*, 2000, 5(1): 37-39.
- [25] Rahmati S, Vahabli E. Evaluation of analytical modeling for improvement of surface roughness of FDM test part using measurement results [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, 79(5/6/7/8): 823-829.

Influence of Nb on Microstructure and Properties of Ti-Zr Congruent Alloy Fabricated Using Laser Directed Energy Deposition

Liu Ningxia, Wang Cunshan^{*}, Liang Yanpeng, Zhang Jingtao

Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China

Abstract

Objective In recent years, the laser-directed energy deposition (L-DED) of titanium alloys has attracted extensive attention. However, most relevant research is focused on traditional titanium alloys. These alloys are developed by traditional casting or forging technologies without taking into account the metallurgical properties of L-DED. The intrinsic high cooling rate and high thermal gradient of the L-DED process often lead to a tendency toward almost exclusively columnar or dendritic grains, making anisotropic mechanical properties, and being, therefore, undesirable. Attempts to

optimize the L-DED processing parameters reveals that it is difficult to change the conditions to promote equiaxed growth of titanium grains, limiting L-DED potential advantage in the fabrication of high-performance titanium alloys.

L-DED titanium alloys have good compatibility between melt and solid structure to effectively control the structure, as it directly dominates the microstructure formation and property control throughout the forming process. The Ti-Zr congruent alloy is a good candidate in this regard because it has a single melting temperature, which gives it high structural stability. But a considerable disadvantage of this alloy is its insufficient strength (747 MPa). Alloying is a promising potential in resolving the problem associated with the congruent alloy. The basic structure in this study is Ti-Zr congruent alloy, the alloying component is Nb with effective strengthening, and the cluster formula of Ti-Zr-Nb alloys is constructed using the cluster model. The as-fabricated alloys' microstructure and properties are thoroughly investigated.

Methods The alloys are designed using a cluster model and then fabricated by the laser additive manufacturing on a pure titanium plate. An X-ray diffractometer is used to identify constituent phases. The microstructure and composition are studied using the scanning electron microscopy in conjunction with an energy dispersive spectrometer microprobe system. A digital microhardness tester is used to assess the microhardness. A room-temperature compressive test is performed on a universal tester. The dry sliding friction and wear properties are evaluated by a wear tester. An electrochemical workstation is used to measure the electrochemical properties in the HCl solution with concentration of 1 mol/L. Finally, using a laser confocal microscope, the surface roughness is determined.

Results and Discussions All as-deposited alloys are made up of a single β -Ti solid solution with near-equiaxed crystal morphology. The difference is that the lattice constant of β -Ti increases and its grain refines as Nb content increases (Fig. 3), which results from increased Nb in β -Ti and an expanded growth-limiting factor, respectively. Owing to the combined effects of solid solution strengthening and grain refinement, the hardness (Fig. 6), strength, and plasticity (Table 4) of the as-deposited alloys monotonously increase with the increase in Nb content. Increasing Nb content improves the antifriction and wear resistance of as-deposited alloys (Fig. 9) because increased hardness improves the antiabrasion ability of as-deposited alloys. Because Nb_2O_5 improves passive film passivation by reducing anion vacancy concentrations, and because Nb ions can replace Ti cations to increase passive film stability, the corrosion resistance of the as-deposited alloys gradually improves with increasing Nb content (Fig. 11). As the Nb content increases, the surface roughness of the as-deposited alloys decreases due to the fluidity and spreadability of the melt (Fig. 13).

Conclusions The microstructure of all as-deposited alloys consists of single β -Ti near-equiaxed crystals. As the Nb content increases, the phase lattice constant increases, and its grains refine, resulting in a monotonous increase in hardness, strength, wear, and corrosion resistance that are superior to those of as-deposited Ti-Zr congruent alloy. However, the formability changes in the opposite direction. To balance the relationships between formability and other properties, the Nb content(atomic fraction) should be limited to 3.75%–5.00%.

Key words laser techniques; laser directed energy deposition; Ti alloy; Ti-Zr alloy system; microstructure; property