

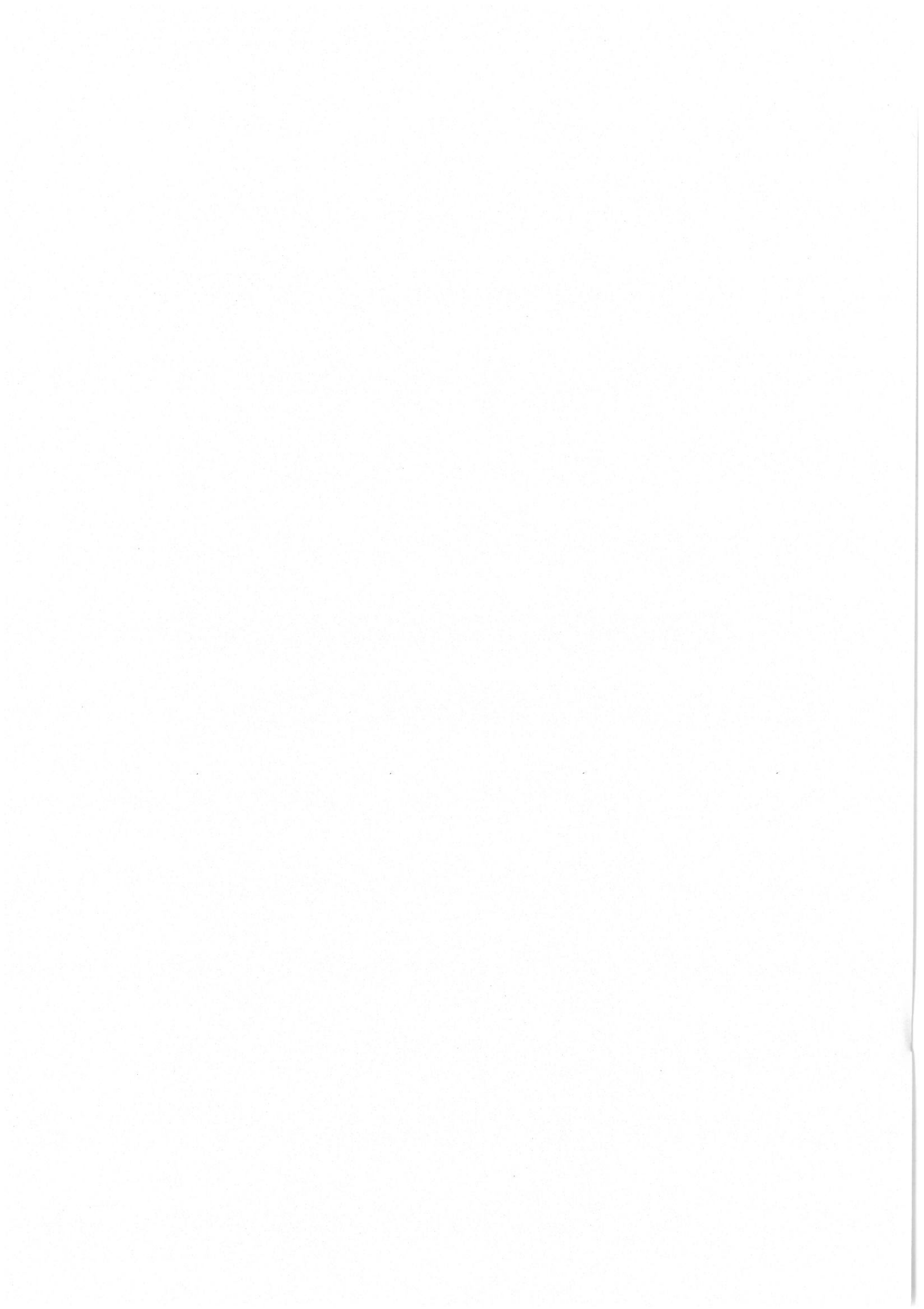
中图分类号: TG113

论文编号: 10006SY0501325

北京航空航天大学
硕士学位论文

激光熔化沉积Ti60高温钛合金
组织及高温持久性能

作者姓名	王 彬
学科专业	材料加工工程
指导教师	王华明 教授
培养院系	材料科学与工程学院



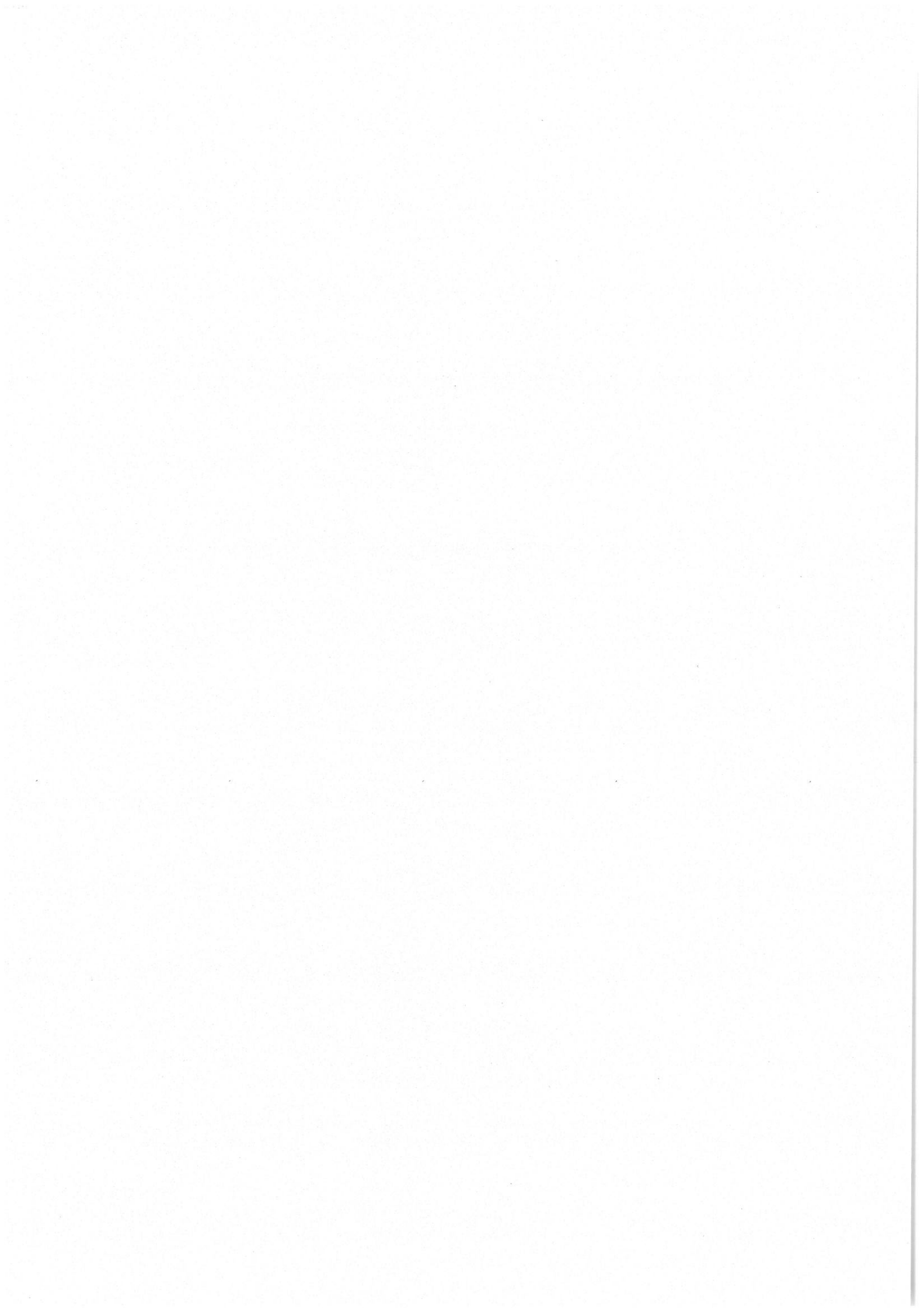
**Microstructure and Elevated-temperature Stress Rupture
Property of High-temperature Titanium Alloy Ti60
Fabricated by Laser Melting Deposition**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

Candidate: Wang Bin

Supervisor: Prof. Wang Huaming

School of Material Science & Engineering
Beihang University, Beijing, China



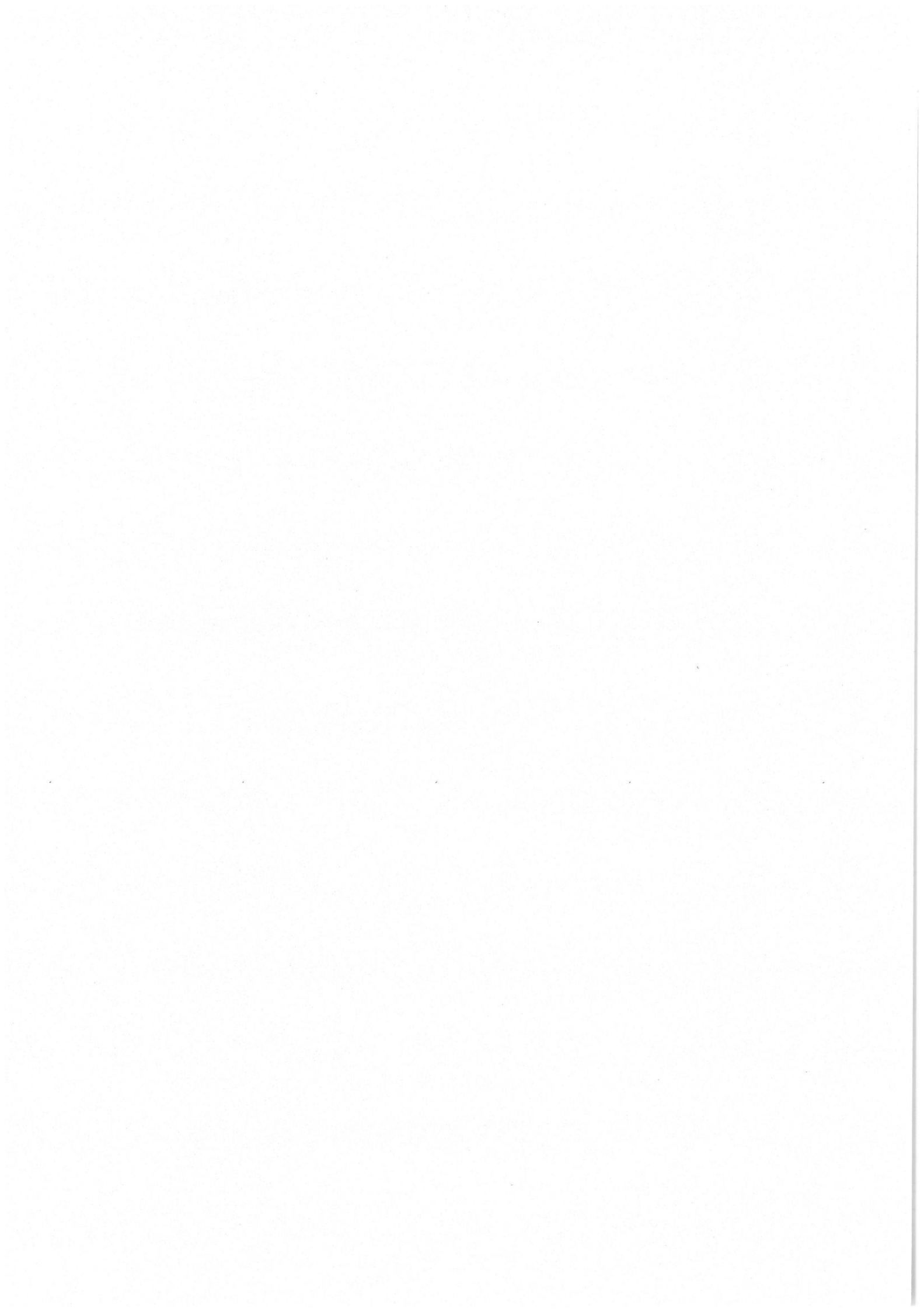
中图分类号: TG113

论文编号: 10006SY0501325

硕士学位论文

激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金组织及高温持久性能

作者姓名	王林	申请学位级别	工学硕士
指导教师姓名	王华明	职 称	教授
学科专业	材料加工工程	研究方向	
学习时间自	2005年 9 月 15 日	起至	2008 年 1 月 18 日止
论文提交日期	2007年 12 月	日	论文答辩日期 2007年 12 月 19 日
学位授予单位	北京航空航天大学	学位授予日期	年 月 日



关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得北京航空航天大学或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 王林

日期：2007年12月24日

学位论文使用授权书

本人完全同意北京航空航天大学有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

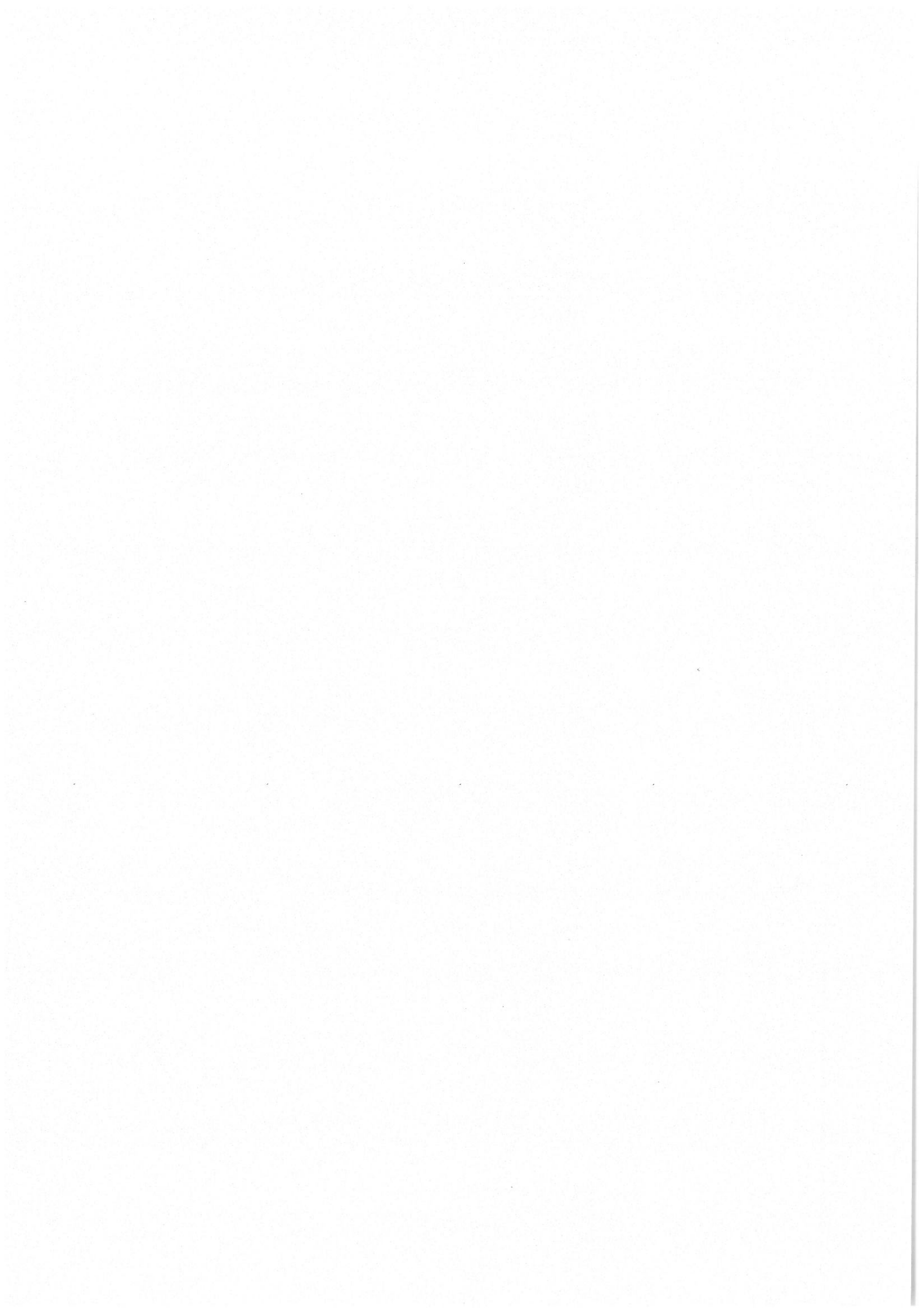
保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名： 王林

日期：2007年12月24日

指导教师签名： 王林

日期：2007年12月24日



摘 要

本文以使用温度达到 600℃的航空发动机零部件材料——近 α 型高温钛合金 Ti60 为研究对象, 采用激光熔化沉积快速成形技术, 以高温钛合金 Ti60 真空超声氩气雾化粉末为原材料, 制备出高温钛合金 Ti60 激光连续熔化沉积棒材和激光多道搭接逐层熔化沉积板材试样, 并对棒材 Ti60 合金进行退火热处理, 同时测试了激光熔化沉积 Ti60 棒材成形态和优化热处理态试样的高温持久性能。采用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、电子探针 (EPMA)、X 射线等测试技术分析激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 显微组织及稀土复合物形貌特征, 研究了凝固组织形成机理, 建立了稀土复合物析出行为模型, 同时对棒材 Ti60 合金退火热处理工艺及其对合金组织性能的影响, 以及高温持久断口断裂行为方式进行了理论分析。结果表明:

1. 激光原位提升连续熔化沉积高温钛合金 Ti60 棒材主体凝固组织由以棒材轴心呈微“八”字形对称分布的定向生长柱状晶构成, 柱状晶内部为近乎无侧向分枝的胞状晶组织, 其胞晶间距约 45~50 μm , 凝固后室温组织为层片状魏氏组织; 棒材顶端组织由最顶端的细小等轴晶区、无侧向分枝高速端细胞晶区以及胞状树枝晶区构成;

2. 激光多道搭接逐层熔化沉积板材高温钛合金 Ti60 具有细小均匀的完全无侧向分枝“之”字形交替生长超细胞晶快速定向凝固组织, 其超细胞晶间距约 5~9 μm , 凝固后室温组织为编织状网篮组织; 在基材 TA15 与激光熔化沉积 Ti60 合金的连接过渡区存在 TA15 基材固态相转变区, 且激光熔化沉积 Ti60 合金以 TA15 基材完全重结晶 β 晶粒为异质形核基底进行沿<100>方向的外延定向凝固生长;

3. 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 中稀土复合物颗粒尺寸细小, 其在晶界及晶内均有分布, 其中棒材晶界处稀土复合物呈椭圆状, 尺寸约 0.8~1.6 μm , 晶粒内颗粒稍大些, 多呈圆球状, 尺寸约为 1.2~2.0 μm ; 板材稀土复合物细小密集得多, 其晶粒内部和晶界处稀土复合物颗粒形状均近似圆球状, 且尺寸相当, 约为 0.2~0.8 μm ; 激光熔化沉积快速成形 Ti60 棒材和板材中稀土复合物均富含 Nd、Sn 和 O 三种元素, 并以稀土金属间化合物和稀土氧化物共存形式存在, 其在液态下形核析出, 沿胞壁均匀分布, 构成亚结构轮廓;

4. 激光熔化沉积 Ti60 合金进行 $\alpha+\beta$ 两相区内空冷退火热处理, 获得条状初生 α 相 + β 转变组织的混合双态组织, 且随着两相区退火热处理温度的升高, 初生 α 相体积分数不断减少, 但其片层厚度呈现两种尺寸形态: 在 $\alpha+\beta$ 两相区较低温处, 所占体积分数

极多，且数量很大，但片层厚度较小；而在 $\alpha+\beta$ 两相区中上部，初生 α 相的数量减少，但片层厚度较大，且其随温度变化趋势较小；

5. 激光熔化沉积 Ti60 合金中稀土复合物在退火热处理过程中，无论退火温度、保温时间和冷却方式如何变换，稀土复合物保持良好的高温稳定性，其颗粒尺寸、形貌特征、分布状态基本保持不变，且所占合金基体的体积分数基本稳定；

6. 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒材具有优异的高温持久性能，其在 $600^{\circ}\text{C}/310\text{MPa}$ 平均持久寿命较同实验条件下轧制 Ti60 合金的提高 7 倍以上，达到 354.44h；其高温持久断口宏观上呈现沿晶、穿晶混合断裂特征，实质为微孔聚集型韧性断裂，且其微观等轴韧窝断口形貌以及断口亚表面片层组织的大塑性变形特征表明该合金也具有较好的高温韧性。激光熔化沉积 Ti60 热处理态棒材高温持久寿命达到 254.57h，且高温持久塑性因初生 α 相的存在而得到明显改善。

关键词：激光熔化沉积，高温钛合金 Ti60，稀土复合物，快速凝固组织，退火热处理工艺，高温持久性能

Abstract

In this thesis, the bar-like and plate-like specimens were fabricated by the laser melting deposition manufacturing process using vacuum argon atomized Ti60 powders as the raw materials. The former was formed by laser continuous melting deposition and the latter by multi-track-overlap layer-by-layer laser melting deposition. Annealing heat-treatment of bar-like Ti60 alloy was also conducted, followed by water quenching and air cooling, respectively. Meanwhile, the elevated-temperature stress rupture properties of the as-deposited and annealed bar-like Ti60 alloy were tested. The rapid directional solidification microstructure and precipitation behavior of rare earth-rich phases in the laser melting deposited Ti60 alloy were investigated by OM, SEM, TEM, XRD and EPMA. Meanwhile, Influence of annealing heat-treatment on bar-like Ti60 alloy's microstructure and mechanical property, and morphologies of fracture surface and subsurface of elevated-temperature endurance bar samples were also analyzed. The experimental results indicate that:

1. The main microstructure of laser continuous melting deposited Ti60 bar sample was composed of directionally solidified "splayed" columnar grains with bar specimen's axes as its symmetry axes. The inner of columnar had fine and uniform directional rapidly solidified full cellular structure, with a cellular arm spacing of 45~50 μm . The room-temperature phase transformation microstructure was typical lamellar Widmanstätten microstructure. Microstructure on top of bar specimen included the uppermost tiny equiaxed grain, the finer full cellular crystal with a 20~25 μm arm spacing and the cellular dendritic crystal.

2. The laser multiple-track-overlap layer-by-layer melting deposited Ti60 plate-like specimen had uniform and ultra-fine directional rapidly solidified "zig-zag" alternate growth full cellular structure, with a cell spacing as low as 5~9 μm . The microstructure of room-temperature phase transformation was acicular basket-woven microstructure. The TA15 heat-affected solid-state phase transformation zone was located in the transition zone between TA15 substrate and as-deposited Ti60, and laser melting deposited Ti60 alloy grew epitaxially in the $\langle 100 \rangle$ direction by TA15 completely recrystallization β -grain as heterogeneously nucleated base.

3. The rare earth-rich phases in laser melting deposited Ti60 alloy were extremely fine, and distributed within the grains and along the grain boundaries. The particles of bar sample

had two morphologies: the intergranular particles were ellipsoidal, with size of $0.8\sim 1.6\mu\text{m}$ in diameter; the intragranular were a little larger ($1.2\sim 2.0\mu\text{m}$ in diameter), which were mostly spheroidal. The rare earth-rich phases in the plate-like Ti60 specimen were much finer and denser. The intergranular and intragranular particles were similar in morphology and size to each other, with spherical in shape and $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ in diameter. Analyses of rare earth-rich phases in the as-deposited bar-like and plate-like Ti60 alloy showed that Nd, Sn, O were enriched in the particles, in form of Nd-Sn intermetallics and Nd-oxide mixture. The rare earth-rich phases nucleated, precipitated in the liquid state, and uniformly distributed along the intercellular grain boundaries.

4. Results of laser melting deposited bar Ti60 alloy air cooling annealing heat-treatment in $\alpha+\beta$ field indicated that a mixed duplex microstructure with stripe-shaped primary α and lamellar β -transformed was produced. Volume fraction of the primary α decreased with the increasing temperature. But the width of the primary α appeared two morphologies: in the lower $\alpha+\beta$ field, the width was thin; while in the middle and upper field, the width was a little thick, and was almost invariable as increasing temperature.

5. During the annealing heat-treatment, rare earth-rich phases had good thermal stability in different temperature, different time and different cooling mode. The size, shape, and volume fraction nearly kept invariability.

6. The laser melting deposition manufacturing bar-like Ti60 alloy had outstanding elevated-temperature mechanical property. The average elevated-temperature endurance rupture life under 600°C , 310MPa of as-deposited bar sample was 354.44h , 7 times more than that of wrought Ti60 alloy. The macrostructure was characterized by intercrystalline and transcrystalline fracture and essentially microstructure was microporous aggregation ductile rupture. The equiaxed dimples indicated it had good high-temperature ductility. The average elevated-temperature stress rupture life of annealed bar-like Ti60 alloy was 254.57h , and high-temperature ductility was significantly improved due to the existence of stripe-shaped primary α .

Key words: Laser melting deposition, High-temperature titanium alloy Ti60, Rare earth-rich phase, Rapidly solidification microstructure, Annealing heat-treatment, Elevated-temperature stress rupture property

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 高温钛合金	2
1.2.1 高温钛合金发展简介	3
1.2.2 高温钛合金组织和性能特点	5
1.2.2.1 高温钛合金热处理加工组织特征	5
1.2.2.2 高温钛合金组织特征对性能影响	6
1.2.3 高温钛合金存在主要问题	8
1.2.4 高温钛合金中的稀土元素	10
1.2.5 600℃近 α 型高温钛合金——Ti60	11
1.3 钛合金的常见热处理工艺	14
1.3.1 退火热处理	14
1.3.2 强化热处理	15
1.4 钛合金传统成形加工工艺	15
1.5 钛合金激光熔化沉积快速成形技术	17
1.5.1 激光熔化沉积快速成形技术基本原理	17
1.5.2 激光熔化沉积快速成形技术工艺参数	18
1.5.3 激光熔化沉积快速成形技术发展应用	18
1.6 研究目的及主要研究内容	22
第二章 实验方法	23
2.1 实验材料	23
2.2 激光熔化沉积快速成形凝固实验	24
2.3 热处理工艺实验	25
2.4 试样制备及分析测试	25
2.4.1 分析试样制备	25
2.4.2 分析测试	26
2.4.2.1 显微组织分析	26
2.4.2.2 DSC 测试分析	27
2.4.2.3 显微硬度测试	27
2.4.2.4 高温持久力学性能测试	27
第三章 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金快速凝固组织	29
3.1 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒状及板状试样制备	29

3.2 激光连续熔化沉积成形态 Ti60 棒状试样显微组织及形成机理	31
3.2.1 激光连续熔化沉积成形态 Ti60 棒状试样主体凝固成形组织	31
3.2.2 激光连续熔化沉积成形态 Ti60 棒状试样顶端快速凝固组织	34
3.3 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 板状试样显微组织及形成机理	36
3.3.1 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 板状试样主体快速凝固组织	36
3.3.2 激光熔化沉积 Ti60 板状试样与 TA15 基体连接区显微组织	41
第四章 激光熔化沉积快速成形高温钛合金 Ti60 中稀土复合物	46
4.1 稀土复合物的形貌特征和分布形态	46
4.2 稀土复合物的成分组成和析出行为模型	49
4.2.1 稀土复合物的成分组成	49
4.2.2 稀土复合物的析出行为	55
第五章 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金退火热处理工艺	59
5.1 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金相变点的测定	59
5.2 退火温度和冷却速度对激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金显微组织影响	61
5.2.1 高温钛合金 Ti60 基体组织随热处理工艺的变化规律	61
5.2.2 高温钛合金 Ti60 中稀土复合物随热处理工艺的变化趋势	64
5.2.3 高温钛合金 Ti60 硬度值受热处理工艺的影响趋势	67
第六章 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒材高温持久性能	69
6.1 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金原始棒材高温持久性能	69
6.2 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金热处理态棒材高温持久性能	75
结 论	77
参考文献	79
攻读硕士学位期间取得的学术成果	84
致 谢	85

第一章 绪论

1.1 研究背景

钛是 20 世纪 50 年代发展起来的一种重要结构金属, 钛合金因具有密度低、比强度高、屈强比(屈服强度/抗拉强度)高、耐腐蚀性好、耐热性高及高温力学性能优异等突出特点而成为一种优良结构材料^[1]。世界上许多国家都认识到钛合金材料的重要性, 相继对其进行研究开发, 使其广泛应用于众多领域, 尤其成为先进飞机、高推重比航空发动机、飞船、卫星、运载火箭、船舶等国防装备中具有决定性影响的关键结构件^[2]。先进航空发动机中钛的使用有利于提高发动机的推重比, 提高飞机的机动性能, 发动机越先进, 使用钛的比例就越高(例如, 装备 A320/A321 空中客车的 V2500 发动机, 用钛量占结构质量的 31%, 装备 F15 战斗机的 F100 发动机, 用钛量为 36%, 装备美国第四代战斗机 F22 的 F119 发动机, 用钛量为 41%)^[3]。

以上这些先进航空装备与高性能钛合金的发展密不可分, 其中尤以轻质、高强、耐高温的高温钛合金的发展最为重要, 而更高使用温度下的 Ti-Al-Sn-Zr-Mo(Nb)-Si 系近 α 型高温钛合金也一直是在先进航空发动机苛刻要求(具备良好的室温性能和高温强度, 并在蠕变性能、热稳定性、疲劳性能和断裂韧性等方面具有良好的匹配)下不断发展的。目前所发展的高温钛合金的使用温度已经达到了 600℃, 典型的代表有美国的 Ti-1100、英国的 IMI834 以及国内的 Ti600 和 Ti60 等。国外的 600℃ 使用的 Ti-1100 和 IMI834 已经得到了较为成熟的开发和应用, 而我国虽在研制方面引发了一阵热潮, 但在实际应用方面却存在明显差距, 这主要是受制于我国先进高温钛合金的攻关研究还不成熟精深, 其中存在两个主要问题: 一是长时间服役条件下的蠕变与热稳定性的矛盾与匹配以及热强性与热稳定性的矛盾; 二是钛合金由于其熔点高、熔融态活性高、变形抗力大等特点使其在传统成形工艺过程中出现了一些难于解决的问题, 尤其是对于大型或复杂钛合金零件, 国内的制造工业设施不能充分满足其要求。

针对组织性能问题, 人们发现除了采用传统的合金化、热机械加工和热处理手段外, 某些稀土元素的加入可以达到同样的目的。我国在高温钛合金的研发过程中加入了微量的稀土元素, 试图通过所形成的稀土相使其综合性能得到良好的改善, 目前已取得了一定研究成果, 如细化晶粒强韧化, 净化基体抑制脆性相产生提高热稳定性, 使硅化物细小均匀析出提高蠕变性能等。

而针对钛合金传统成形加工工艺困难问题,高性能金属近净成形复杂零部件激光快速成形技术在钛合金成形工艺中的应用为钛合金在航空航天领域的发展带来了又一次飞跃。该技术以快速凝固激光材料制备加工技术为核心,利用快速原型制造技术在无需任何模具和工装条件下快速成型任意形状零件的基本原理,在金属零件 CAD 实体模型离散切片数据计算机数控系统驱动下,以快速凝固激光熔覆材料制备技术为手段,通过金属材料的激光熔化—快速凝固逐层沉积,直接制备并成形出组织细小致密、成分均匀、性能优异的快速凝固高性能金属材料及其近净成形零件,是一种材料技术与制造技术有机融为一体的“新材料设计、新材料制备与近净成形高性能复杂零件快速成形一体化”新技术^[4]。

但目前国内外所研制开发的激光快速成形钛合金多为飞机机身结构件,如美国 AeroMet 公司生产 Ti-6Al-4V 激光快速成形零件,以及我国研制的 TA15 飞机复杂结构件和飞行器 TC4 舱体框、飞机 TA15 支座等关键结构件样件。对于航空发动机用的 600℃ 高温钛合金的激光快速成形零件的开发未见更多详细报道。国内已制造出定向生长柱晶高温钛合金及其发动机压气机叶片零件样件,且与锻造相比高温持久寿命最大提高幅度达到 10 倍以上^[2],这为高温钛合金的使用温度、使用性能及其发展应用开辟了一条新的道路。

重点发展更高温度的高温钛合金零件的激光快速成形技术,并对其组织演变规律及高温性能进行系统机理性的研究,可望解决我国在航空航天领域应用高温钛合金的困难,为研制开发适合国内安全用于航空发动机的更高温度的近 α 型高温钛合金奠定理论基础和依据,从而大大提高航空发动机综合性能,推动我国先进航空航天事业的发展。

据此,本文运用激光熔化沉积快速成形技术制备出 600℃ 近 α 型高温钛合金 Ti60 棒材和板材试样,并对其进行相应的实验研究。通过不同的热处理制度,使激光快速成形 Ti60 合金组织得到优化,并分析快速凝固组织和热处理工艺对合金组织性能的影响,从而揭示激光快速成形 Ti60 合金的组织形成机理,探索其优化热处理工艺制度,提高材料的综合性能,为研制开发适合国内安全用于航空发动机 600℃ 近 α 型高温钛合金奠定理论基础和实验依据。

1.2 高温钛合金

钛合金的分类形式很多,较为科学合理的分类是根据亚稳定状态相组成情况进行划分: α 型钛合金,近 α 型钛合金,马氏体 $\alpha+\beta$ 型钛合金,近亚稳定 β 型钛合金,亚稳定

β 型钛合金和稳定 β 型钛合金。此外, 还可以根据钛合金的机械性能和使用特点划分为高温钛合金 (又称热强钛合金或耐热钛合金)、结构钛合金、耐蚀钛合金、低温钛合金、功能钛合金和生物工程钛合金^[5]。

其中, 高温钛合金的研制开发一直是在先进航空发动机需求的牵引下进行的, 其作为先进航空发动机重要部件 (压气机盘、叶片和机闸等) 的原材料, 受到各国钛合金研究者的高度重视, 已成为钛合金领域最为活跃、最为重要的一个分支。

1.2.1 高温钛合金发展简介

高温钛合金作为航空发动机重要部件材料, 对其综合性能要求是非常苛刻的, 必需具有室温性能、高温强度、蠕变性能、热稳定性、疲劳性能和断裂韧性的良好匹配。由于这些性能指标对材料的成分与微观组织要求往往是相互矛盾的, 因此高温钛合金的发展较为艰辛。

1954年美国最早研制开发出350℃使用的高温钛合金Ti-6Al-4V, 这种合金具有较好的综合力学性能, 应用十分广泛, 但其使用温度因其有限的拉伸和蠕变强度而只限于350℃以下使用。随后, 1956年英国帝国金属工业公司又推出了400℃以上使用的IMI550合金, 这种合金强度显著提高, 且首次通过加入微量Si明显改善了蠕变强度。研究认为, Si在高温下将在位错上沉淀析出, 从而有效地阻碍了位错攀移, 同时也阻碍了变形的进行。此后, 所有新型高温钛合金中都加入了0.2%~0.5%的硅来进行合金化, 而各国也竞相开发出一些列的高温钛合金, 如IMI679、IMI685、Ti6242、Ti6242S和IMI829等。其中, 上世纪70年代, 人们曾把1000°F (538℃) 认为是钛合金的“热障”。但英国于1976年研制成功使用温度在550℃的IMI829, 成为高温钛合金发展史上的重大突破。该合金主要应用于航空发动机的压气机盘和叶片。到20世纪80年代, 美英两国又相继开发出使用温度可达600℃的高温钛合金IMI834和Ti-1100。

IMI834 是英国 IMI 钛公司和 Roll-Royce 公司在 IMI829 基础上联合研制成功的使用温度近 600℃的高温钛合金, 其取代了欧洲喷气式发动机中使用的 IMI685 和 IMI829。这种合金典型的组织为双态组织, 即少量初生 α 与 β 转变组织的混合组织, 一般初生相的体积分数控制在 7%~15%, 且初生 α 相的体积分数为 15%的双态结构是这种特殊用途钛合金的最佳显微组织^[6]。与 IMI829 合金相比, IMI834 合金除主要合金元素进行了适当调整外, 还添加了 0.06%C。由于 C 是稳定元素, 微量 C 的加入能使合金具有较宽的 $\alpha+\beta$ 热处理窗口, 能较容易获得一定数量的 α 相, 而 β 转变组织仍保持细小的晶粒

尺寸。该合金不仅具有优良的室温性能,而且其蠕变性能、疲劳性能、热稳定性能良好,是当今世界最成熟的近 600℃ 高温钛合金之一。该合金还具有良好的加工性能,除容易加工成棒、饼、环材外,还可加工成箔材,并进行了超塑成型加工。该合金主要用于发动机的压气机盘和叶片。目前,已用于 Trent600-800, EJ200 和 PW350 等发动机,并用作 Rolls-Royce Trent 系列商用喷气式发动机中压压缩机的最后两级涡轮盘和高压压缩机的前四级涡轮材料^[7]。

Ti-1100 因其最高使用温度可达 1100°F (593℃) 而得名,是美国钛金属公司在 Ti6242S 基础上研制成功的,该合金具有与 IMI834 合金相近的化学成分(名义成分为 Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si)。但由于采用 β 锻造和 β 固溶处理,其组织由 α 片层和少量残余 β 相组成。具有这种组织的 Ti-1100 合金在蠕变性能、断裂韧性及抗疲劳裂纹扩展方面有着很大的优势,是继 IMI834 之后,又一个使用温度近 600℃ 的新型近 α 高温钛合金。但是粗大的原始 β 晶粒使得这种合金在拉伸性能、疲劳性能和稳定性方面有所下降。目前利用热机械加工、热处理和加入少量稀土元素的方法来达到减小原始 β 晶粒尺寸的目的,已取得了显著成效。Proske 等人提出将 Ti-1100 合金在 β 区锻造后直接进行时效,可以显著提高屈服强度、拉伸强度、低周疲劳强度,同时又不降低塑性、断裂韧性和蠕变性能^[8]。而 Weinem 等人则发现将 Ti-1100 合金在硅化物溶解温度以下的 β 相区进行固溶处理,同时增加固溶处理后的冷却速度,可以得到细晶的 β 组织,并由此使合金在屈服强度和拉伸塑性方面得到明显改善^[9]。目前 Ti-1100 合金已应用于莱康明公司的 T55-712 改型发动机。

与国外相比,我国高温钛合金的发展相对较晚,且存在一定差距。起初,采取纯仿制的方法,先后研制出多种使用温度达到 400~500℃ 的高温钛合金,如 TC6、TC9、Ti679 等,并投入工业生产,随后均在国产 WP-7、WP-13、WS9 (斯贝 MK202) 等发动机上得到应用。进入 80 年代后,我国采取了创制相结合的研制方法,相继开发出 Ti-55、Ti-663G、Ti-53311S 等使用温度 550℃ 左右的新型高温钛合金;90 年代后,我国研制的 600℃ 高温钛合金相继问世, Ti-600、Ti-60、7715D 和 Ti65-Nd,其中 7715D 合金成功用于 DFH-3 卫星的 FY-25 型远地点发动机喷射器。尽管我国多数高温钛合金已完成试制应用工作,但在实际应用方面仍与国外存在较大差距,还需进一步开发研究。表 1 给出了各国高温钛合金的发展历程^[10]。

表 1 各国高温钛合金的发展历程^[10]

研制 国家	合金 牌号	最高使用 温度/℃	化 学 成 分/%							
			Al	Sn	Zr	Mo	Nb	Si	其 它	
美 国	Ti64	300	6							4V
	Ti811	425	8				1			IV
	Ti6246	450	6	2	4	6				
	Ti6242	450	6	2	4	2				
	Ti6242S	520	6	2	4	2		0.1		
	Ti1100	600	6	2.7	4	0.4		0.45		
英 国	IMI550	425	6	2		4		0.5		
	IMI679	450	2	11	5	1		0.2		
	IMI685	520	6		5	0.5		0.25		
	IMI829	580	5.5	3.5	3	0.3	1	0.3		
	IMI834	600	5.5	4	4	0.3	1	0.5	0.06C	
俄罗斯	BT3-1	400~450	6.5			2.5		0.3	1.5Cr, 0.5Fe	
	BT8	500	6.5			3.5		0.2		
	BT9	500~550	6.5	2		3.5		0.3		
	BT18	550~600	8.0		8	0.6	1	0.22	0.15Fe	
	BT18Y	550~600	6.5	2.5	4	0.7	1	0.25	0.7W	
	BT25	500~550	6.8	2	1.7	2		0.2		
	BT25Y	500~550	6.5	2	4	4		0.2	1.0W	
	BT36	600	6.2	2	3.6	0.7		0.15	5.0W	
中 国	TC4	300~400	6							4V
	TC6	450	6			2.5		0.3	1.5Cr, 0.5Fe	
	Ti811	425	8			1				IV
	TC9	500	6.5	2.5		3.5		0.3		
	TC11	500	6.5		1.5	3.5		0.3		
	Ti55	550	5	4	2	1		0.25	1Nd	
	Ti633G	550	5.5	3.5	3	0.3	1	0.3	0.2Gd	
	Ti53311S	550	5.5	3.5	3	1	1	0.3		
	Ti60	600	5.8	4.8	2	1		0.35	0.85Nd	
	Ti600	600	6	2.8	4	0.5		0.4	0.1Y	

1.2.2 高温钛合金组织和性能特点

1.2.2.1 高温钛合金热处理加工组织特征

高温钛合金按照热处理加工方式不同可分为四种典型的组织形态,即魏氏组织、网篮组织、双态组织和等轴组织^[11],如图 1 所示。1) 魏氏组织 又称片状组织,是在 β 相区加热后未变形或变形量不大的情况下,较慢地从 β 相区冷却下来而得到的条状组织。其基本特征是具有粗大的原始 β 晶粒和完整的晶界 α 网,在原始 β 晶粒内形成一些为数不多和尺寸较大的“集束”,同一集束内有较多的 α 片彼此平行,成同一取向;2) 网篮组织 当变形始于 β 相区,但在 $(\alpha+\beta)$ 区终止变形,变形量达 50% 左右或更大,使原始晶粒及晶界 α 基本破碎,冷却过程形成的 α 集束的尺寸变小, α 片变短,且各 α 集束交

错排列，宛如编织网篮的形状；3) 等轴组织 变形加工和热处理全部在 $(\alpha+\beta)$ 相区或 α 相区进行，且加热温度均低于 β 相变点较多时，一般可获得等轴组织（以等轴初生 α 为主的显微组织）；4) 双态组织 两相钛合金变形或热处理的加热温度低于 β 相变点较少时，一般可获得双态组织（等轴初生 α +片状 β 转变组织，以后者为主），其中 β 转变组织是由条状 α 加 β 组成。

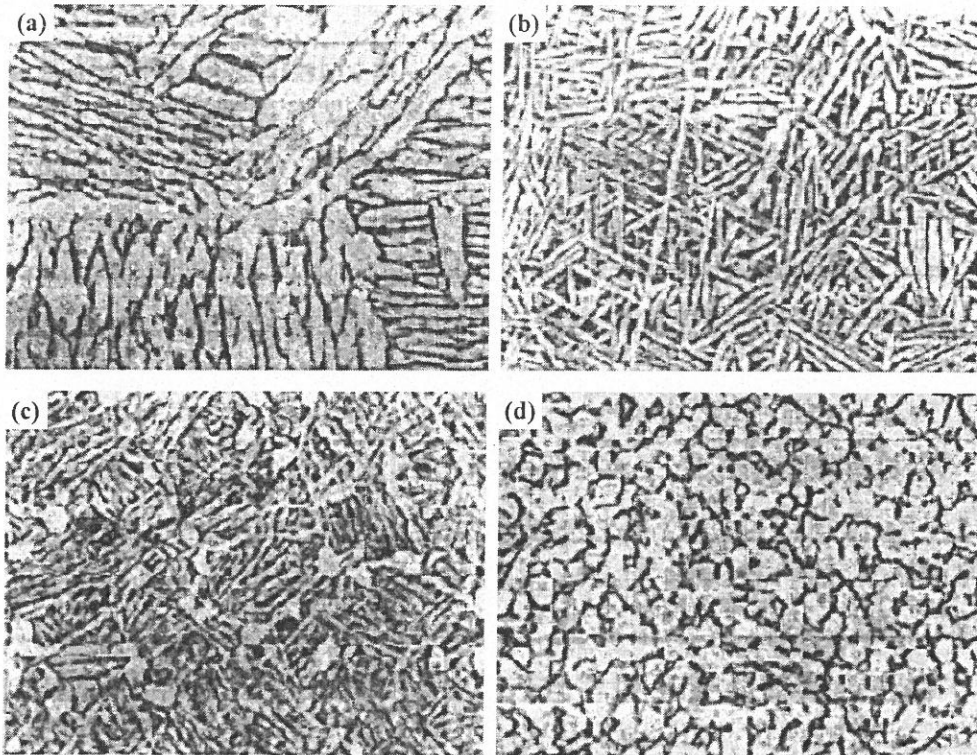


图 1 钛合金典型显微组织^[12]

(a) 魏氏组织；(b) 网篮状组织；(c) 混合双态组织；(d) 等轴 α 组织

其热加工或热处理主要有两种方式^[13]，一种是在转变点以上进行，称为 β 处理，所得组织为粗大原始 β 晶粒内部析出一定取向的 α 片，也就是上文提到过的魏氏组织，如 IMI685 合金就是在 1100°C 左右的 β 相区进行的热处理；另一种是在 $\alpha+\beta$ 两相区进行，也称为 $\alpha+\beta$ 处理，所得组织为等轴初生 α 相，分布在转变 β 相（次生 α 相）基体中，也就是等轴组织。如果其选择 $\alpha+\beta$ 相区是在接近 β 相变点处，其所得的组织就为上文所提到的双态组织。

1.2.2.2 高温钛合金组织特征对性能影响

航空航天工业对高温钛合金（热强钛合金）提出的主要要求是高水平的热强性、热稳定性、断裂韧性、疲劳性能、抗氧化和抗腐蚀性能。

典型魏氏组织的拉伸塑性和疲劳性能均非常低；网篮状组织的拉伸塑性比魏氏组织要强一些，但不充分；混合组织具有较好的拉伸塑性和疲劳强度；等轴组织具有最好的拉伸塑性和疲劳强度。与等轴组织相比，混合组织和网篮状组织的疲劳性能虽然稍差，但却有着更高的持久和蠕变强度。对于在较高温度下使用的长期受拉应力的情况，混合组织，甚至网篮组织更具优势。对于双态组织，拉伸塑性，特别是断面收缩率与初生 α 相含量有密切的关系。从拉伸塑性的角度来看，初生 α 相含量应控制在 20% 以上。然而，持久和蠕变强度随初生 α 相含量的增加明显降低。此外，疲劳极限随初生 α 相含量的增加而提高，同时，初生 α 相颗粒尺寸越小，疲劳极限强度越高。低周疲劳裂纹的形成主要发生在 α 相颗粒内部的滑移带上，某些裂纹也会在 α 和转变 β 相的界面上形成。表 2 给出了钛合金组织类型与其性能的关系。

表 2 钛合金性能与组织类型的关系^[5]

性能	魏氏组织	网篮组织	双态组织	等轴组织
拉伸强度 ($\sigma_b, \sigma_{0.2}$)	高	较高	较高	稍低
拉伸塑性 (δ, ψ)	低	良	好	优
冲击韧性 (σ_k)	低	优	好	较好
疲劳强度 (σ_{-1})	低	较好	好	优
断裂韧性 (K_{IC})	高	较好	较好	低
蠕变抗力	高	较好	较好	低

在近 α 及 $\alpha+\beta$ 钛合金中，通过在 β 转变温度以上进行热处理或加工可提高蠕变强度，冷却后，形成片层 α 组织；相反地，当在 $\alpha+\beta$ 两相区进行热加工及热处理将形成由片状 α (β 转变组织) 和球状 α (等轴 α) 所组成的双态混合组织，导致蠕变阻力下降。对于在 β 相区加工的钛合金，其蠕变强度依赖于 α 片层组织的形貌，而不是 β 晶粒的尺寸。 β 加工导致的 α 片层组织也是提高断裂韧性和疲劳阻力的理想组织。等轴 α 的优点在于提高低周疲劳(LCF)强度。而 LCF 强度和蠕变强度均是高温钛合金性能设计的重要判据。 $\alpha+\beta$ 型钛合金在相变温度以下加热时，显微组织的变化主要表现在初生 α 和转变 β 相的相对含量的变化。在两相区的热处理通常不改变在 $\alpha+\beta$ 相区变形时形成的组织特征，只有当加热温度非常接近于相转变温度时，才发生组织类型的明显变化。

为了获得良好的综合性能，双态组织——包含大约 25~30% 的等轴 α 和 70~75% 的片层 α ——被认为是理想的组织。由于组织中大部分为 α 片层，蠕变强度可以保证，

而等轴 α 的存在, 将达到比完全 α 片层组织更好的低周疲劳性能^[14]。

600℃高温钛合金主要应用于高推比航空发动机的压气机轮盘和叶片, 在设计上要求材料具有较高的蠕变抗力。蠕变抗力与合金中 β 转变组织(或称片层组织)的体积分数有密切关系(初生 α 的体积分数+ β 转变组织的体积分数=1), 片层组织越多, 蠕变性能越好。为了获得高蠕变抗力, 一般要选择 100% β 转变组织(采用 β 锻造或 β 热处理均可), 但是, 完全 β 转变组织的热稳定性和高周疲劳性能较差。从相结构来看, 针状 α 或网篮状组织有好的蠕变性能, 而含大量等轴 α 的组织一般有最大的疲劳抗力, 两种组织优缺点互补。理想的组织是细匀的 β 晶粒内有大量的 β 转变组织, 并且有一定量的初生 α 相, 英国的 IMI834 钛合金就是采用了这种组织^[15]。高温钛合金一般属于近 α 型钛合金, 其 α + β 相变过程的温度区间很窄, 在工业化条件下进行近 β 热处理存在一定难度。IMI834 钛合金中加入 C, 加大了 α + β 热处理的温区宽度, 从而可以更好地控制热处理获得上述理想的组织, 使合金的使用温度从 550℃提高到 600℃。此外, 为了获得较好的综合性能, IMI834 合金还采用近 β 热处理, 将合金的组织控制为: 15%初生 α +85% β 转变组织, 这种双态组织既可以保证较高的蠕变抗力, 也具有较好的热稳定性和高周疲劳性能。Ti60 是国内研制的 600℃高温钛合金, 采用了 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 合金系, 并加入了 1%左右的稀土元素 Nd。作为一种近 α 型钛合金, Ti60 实现近 β 热处理的温度窗口仅为 5~10℃左右, 郝孟一等人同样采用加入间隙元素 C 的办法使 Ti60-C 钛合金的 α + β 相变过程的温度区间明显加宽, 从而使 Ti60-C 近 β 热处理的工业化应用成为可能^[16]。

1.2.3 高温钛合金存在主要问题

热强性和热稳定性是高温钛合金最重要的性能指标。各国在高温钛合金的研制过程中所面对的主要研究目标为: 通过合金化设计、热加工及热处理使合金达到所要求的热强性和热稳定性^[15]。目前的高温钛合金, 其室温强度和高温强度均较高, 热强性(高温蠕变强度或持久强度)也基本能够达到要求, 但这类合金在高温使用过程中普遍存在着热稳定性问题^[17]: 1) 合金组织结构发生变化而使合金变脆, 即组织稳定性问题; 2) 表面氧化形成富氧层而使合金变脆, 即表面稳定性问题。

热稳定性是高温钛合金的一个重要使用性能。它是指合金在一定温度下经应力或非应力状态热暴露后, 保持室温或低温塑性和韧性的能力。热稳定性通常以热暴露前后室温断面收缩率 ψ 或断裂韧度 K_{Ic} 的变化来衡量, 后者能较为敏感地反映微观组织的变化。

经一定时间（一般为 500h）高温暴露后的室温断面收缩率如大于未暴露时的 50%，则认为热稳定的，否则就是不稳定的^[11]。

显微组织对于热稳定性的影响较为突出，它主要包括两个方面：一是合金初始组织的影响；二是热暴露过程中显微组织变化的影响。而热暴露过程中的组织的变化对于热稳定性的影响为主要表现因素。众多研究者研究发现，高温钛合金在热暴露或长期时效过程中组织明显变化，尤其是 α_2 相和硅化物的析出更直接导致了热稳定性的下降。A.Madsen 等^[18]研究发现，Ti1100 合金长期时效将导致硅化物在 α 板条晶界不断析出聚集，且 Ti_3Al 在基体中形成，这将对冶金稳定性产生影响；C.Ramachandra 等^[19]对 IMI834 合金研究发现，将 IMI834 合金分别在 β 相区和 $\alpha+\beta$ 相区进行固溶时效处理，均发现硅化物主要在马氏体板条相界面处聚集；Christoph Leyens 等人和 Madsen, A 等人分别针对 Ti1100 合金和 IMI834 合金长期时效过程中的拉伸性能和疲劳性能进行了研究^[20,21]。

从文献资料中总结影响高温钛合金热稳定性的因素主要有以下几个方面^[12-14]：

1) β 相的分解：在近 α 或 $\alpha+\beta$ 高温钛合金中， β 相主要存在于 α 板条之间，与 α 板条、界面相形成一种“三明治”结构，但在时效、热暴露或高温服役过程中， β 相会发生不同程度分解，使得残余 β 基体阻碍裂纹成核和传播的阻力降低，韧性下降；

2) α_2 有序相的形成：近 α 高温合金合金主要用于航空发动机部件，服役温度一般超过 500℃，使用过程中不可避免发生时效过程。元素 Al, Ga, Sn, Zr 的加入，与 Ti 形成 Ti_3Al , Ti_3Ga , Ti_3Sn 等化合物，即 α_2 有序相，可提高合金强度，尤其高温强度，但其含量超过一定范围后，其含量越高，热暴露后断面收缩率降低得越多，主要原因是变形时运动位错切过 α_2 相，造成位错堆积，产生应力集中，严重降低合金室温塑性和断裂韧性；

3) 硅化物的析出：Si 能有效地强化固溶体，它在 β 钛中的溶解度大大超过在 α 钛中的溶解度，并且，硅在 α 钛中的溶解度随温度的升高而提高。所以，在 β 相区或 $\alpha+\beta$ 相区的上部进行处理使硅固溶，然后在 500~600℃ 时效，可获得细小、弥散的硅化物，强化晶界和相界。硅化物的弥散强化是提高蠕变抗力的有效途径。但是，在高温长期暴露下，过量的硅能导致硅化物在晶界和相界上的继续析出并不断积聚，从而影响热稳定性。硅化物对热稳定性的影响主要表现在两方面：一是硅化物本身降低的塑性；二是硅化物增强了 α_2 相的析出，即增强了有序化的程度。

4) 表面稳定性：高温钛合金在使用温度下长期热暴露产生的氧化层对性能有重要的影响。当热暴露温度较低时，合金表面氧化速率较小，其内部冶金组织不稳定性比较

突出。但当热暴露温度在 450℃ 以上时，表面氧化的影响明显增加，表面氧化膜常常是整个试样断裂的起源处。

近十年来，高温钛合金的发展处于低潮阶段，传统高温钛合金发展似乎已经达到了它的极限温度 600℃，这正是钛合金在高温长时间暴露后存在的热稳定性问题所引起的。由于热稳定性问题至今未得到根本解决，从而在相当程度上限制了高温钛合金使用温度的提高。国外也曾经片面强调高温蠕变强度，而忽视了合金的热稳定性，以致造成不少合金不能得到真正使用。所以，热强性与热稳定性是高温钛合金的一对主要矛盾。强调热强性而忽视热稳定性或强调热稳定性而忽视热强性，均不能使合金真正满足设计要求而获得真正使用。从目前看来，合金热强性可以达标，所以较突出的是合金的热稳定性问题。因此，研制开发新型高温钛合金，从材料热稳定性角度出发，提高其使用温度，对我国航空航天事业的发展具有较深远的现实意义^[22]。

1.2.4 高温钛合金中的稀土元素

随着现代航空工业的不断发展，对高温钛合金的使用温度和综合性能提出了愈来愈高的要求。人们注意到除了采用传统的合金化、热机械加工和热处理等手段来改善合金性能外，某些稀土元素的加入也可以达到同样的目的。表 3 列出了我国所研制的使用温度达到 540℃ 以上的高温钛合金，从表中可以看到，除了 Ti53311S 未添加稀土元素，其余合金无一例外均添加了 0.1%~1.0% 的稀土元素 Ge、Y、Nd 和 Ce。我国是盛产稀土矿产的大国，稀土元素的添加无疑为高温钛合金的发展开辟了一条新途径。

表 3 国内 540℃ 以上使用的高温钛合金^[23]

序号	合金牌号	使用温度/℃	稀土元素	研制单位
1	Ti-633G	550	Gd	西北有色金属研究院
2	Ti-53311S	550	—	西北有色金属研究院
3	Ti-55	550	Nd	中科院金属研究所
4	7715C	540	Ce	上海钢铁研究所
5	Ti-600	600	Y	西北有色金属研究院
6	Ti-60	600	Nd	中科院金属研究所
7	7715D	600	Ce	上海钢铁研究所
8	Ti65-Nd	600	Nd	北京有色金属研究总院

经研究表明，稀土元素在高温钛合金中主要有以下有益作用：1) 细化晶粒，起到

强韧化目的；2) 通过内氧化形成稀土氧化物或其他稀土化合物，使合金中氧浓度降低，同时转移合金中部分 Sn 元素，净化基体，降低铝当量，有效抑制 α_2 (Ti_3Al) 相的析出和长大，提高冶金稳定性；3) 改善合金表面氧化膜的相结构，细化表面氧化物的晶粒，改善氧化膜与基体的结合力，提高表面稳定性；4) 使硅化物细小均匀析出，提高蠕变性能。总之，稀土元素的加入，可细化高温钛合金的组织，提高其室温和高温强度、疲劳强度和蠕变抗力，同时对合金的热稳定性也有改善。

前文所提到的美国研制的 600℃ 使用的 Ti1100 高温钛合金合金由于热处理温度窗口较窄，而需在 β 相区进行固溶处理，这难免会使得原始 β 晶粒组织粗大，从而损害合金的拉伸性能和疲劳强度，为此有研究者在加入稀土元素细化 β 晶粒组织方面进行了一定的研究，国内崔文芳^[24]等人在通过在 Ti1100 合金中加入了 0.1%Y 的方法，使原始 β 晶粒得到细化，并抑制了 α_2 相在热暴露中的析出和长大，明显改善了合金热稳定性，此外该合金蠕变后位错数量较少，固溶在 α 基体中的 Si 原子阻碍位错的滑移和攀移，抑制回复过程的产生，减小蠕变变形，同时稀土氧化物在基体中具有阻碍位错运动的作用，这些均有利于提高合金的抗蠕变性能。表 4 同样给出了我国研制开发的 600℃ 使用的添加稀土元素的高温钛合金 Ti600 和 Ti60 与国外同温度使用的高温钛合金的主要力学性能对比^[23]，结果表明，Ti600 和 Ti60 的室温、高温力学性能与国外同温度未添加稀土元素的高温钛合金性能相当，甚至更为优异。

表 4 五种 600℃ 高温钛合金主要力学性能^[23]

合金	室温拉伸				600℃ 拉伸				600℃ 蠕变		
	σ_s/MPa	σ_b/MPa	$\delta/\%$	$\psi/\%$	σ_b/MPa	σ_s/MPa	$\delta/\%$	$\psi/\%$	σ/MPa	t/h	$\epsilon_p/\%$
Ti-600	1062	979	12	18	745	615	16	31	150	100	0.03
Ti-60	1100	1030	11	18	700	580	14	27	150	100	≤ 0.1
IM1834	1070	960	14	20	680	550	15	50	150	100	≤ 0.1
Ti-1100	960	860	11	18	630	530	14	30	165	40	≤ 0.2
BT36	1080	---	10	15	640	---	---	---	147	100	≤ 0.2

1.2.5 600℃ 近 α 型高温钛合金——Ti60

Ti60 合金（名义成分为 Ti-5.8Al-4.8Sn-2.0Zr-1.0Mo-0.35Si-0.85Nd）是我国自行设计的一种使用温度可达 600℃ 的近 α 型高温钛合金，它是由中科院金属研究所在 Ti55 合金基础上改型设计、宝鸡有色金属加工厂参与研制的^[10]。此合金成分设计的特点之一是合金中加入了近 1% 的 Nd，通过内氧化方式形成富含 Nd、Sn 和 O 的稀土相，降低基

体中的氧含量，从而起到净化基体并改善合金热稳定性的作用。与 Ti55 合金相比，Ti60 主要增加了 Al、Si、Sn 等合金元素含量，以进一步提高合金的热强性，使得该合金具有较好的综合性能。目前已完成了全面性能测试工作，并已进行了工业性试制和应用研究工作，但相比国外 600℃使用的 IMI834 和 Ti1100，国内的 Ti60 在实际应用上存在较大差距。

高温钛合金 Ti60 是为航空发动机 600℃使用的压气机盘和叶片而设计的近 α 型合金。发动机对高温钛合金要求非常严格，它要求材料具有综合的室温性能、高温性能、蠕变性能、热稳定性和热疲劳性能，尤其 600℃温度下要求高的蠕变抗力和疲劳强度。为使某一性能达到最佳，其组织结构往往是互相矛盾的。等轴和双态组织的拉伸塑性和疲劳强度高，层片组织的特征有良好的蠕变性能，但容易产生疲劳裂纹源及高温长期服役引起热稳定性下降和力学性能的变化。近年来研究了组织对高温钛合金 Ti60 性能的影响，并提出了具有满意疲劳性能、蠕变性能和热稳定性的最佳组织结构，即具有初生 α 相和 β 转变组织组成的双态结构。提高高温钛合金的蠕变抗力，一般增加 α 稳定元素，但同时带来两相区热处理范围变窄，Ti60 合金初生 α 相变化对固溶处理温度较敏感^[25]。

试验研究发现，Ti60 合金组织状态为含有 5~15%的初生 α 和 β 转变组织组成的双态结构时具有良好的综合力学性能。为了获得含有 5~15%的初生 α 的混合双态组织，合金的终锻温度和热处理温度选择在 $\alpha+\beta$ 相区。Ti60 合金在 990℃轧制成棒材，经过 1005~1015℃热处理，合金性能如表 5。

表 5 Ti60 合金的力学性能^[26]

$\alpha_{\text{初}}$ (%)	室温拉伸				600℃拉伸				600℃蠕变 (150MPa, 100h) ϵ (%)
	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	Ψ (%)	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	Ψ (%)	
4	1031	957	9.1	13.5	672	553	13.6	23.9	0.102
	1006	938	10.8	16.1	680	560	13.2	23.3	0.055
9	1026	964	15.3	22.9	674	555	18.0	39.5	0.186
	1006	931	13.7	19.7	670	556	18.1	40	0.082
14	1003	937	15.4	26.4	666	536	16.6	39	0.176

同时研究发现 Ti60 合金要求含有 5~15%的初生 α 的双态组织，其热处理温度必须选择在高 $\alpha+\beta$ 相区，即进行近 β 热处理。但该合金实现近 β 热处理的温度窗口较窄，仅为 5~10℃左右，热处理时不易控制组织，使合金的性能变化较大。这也是 600℃使用高温钛合金普遍存在的一个问题。在随后的半工业规模试验中，有人对合金成分进行了

微调，效仿英国的 IMI834 合金加入少量的间隙元素 C，扩大了合金的高 $\alpha+\beta$ 相区，稳定了合金的性能，见表 6。郝孟一等人同样采用加入间隙元素 C 的办法使 Ti60-C 钛合金的 $\alpha+\beta$ 相变过程的温度区间明显加宽，确保了该合金在较宽范围内进行固溶处理时初生 α 相体积将分数保持相对稳定，同时也确保了合金具有稳定的高温蠕变抗力，从而使 Ti60-C 近 β 热处理的工业化应用成为可能^[16]。

表 6 Ti60-C 合金的力学性能^[26]

α_{β} (%)	室温拉伸				600℃ 拉伸				600℃ 蠕变 (150MPa, 100h) ϵ (%)
	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	Ψ (%)	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	Ψ (%)	
8	1020	1020	13	29	710	580	18.0	45	0.112
10	1090	1020	12	22	710	575	20	46	0.114
	1100	1025	12	24	705	590	19	44	0.116

对 Ti60 合金中稀土相的研究，可以参考借鉴国内 550℃ 使用的 Ti55 高温钛合金，其在稀土元素 Nd 所形成的稀土相颗粒形貌、成分、结构等方面已经有了较为全面深入的研究。研究发现^[27-29]，Ti-Nd 属于彼此强烈排斥的体系，必然导致 Nd 与 Ti 液相分离及 Nd 在 Ti 液中相当低的固溶度。在凝固过程中由于 Nd 在钛合金中的固溶度很小，使其以内氧化方式析出，形成富 Nd 稀土相。此稀土相与基体具有完全不同的晶体结构和热膨胀系数等物理化学参数，使其与基体非共格。稀土相是由 Nd_3Sn 纳米晶“基体”及分布在“基体”上的黑色 SnO 颗粒组成^[30]。虽然基体中有足够 Sn 原子向稀土相中传输，但稀土相中 Nd 与 Sn 是以原子比例较严格的金属间化合物形式存在，Sn 难以进入稀土相来改变稀土相的稳定结构。

快冷态下，稀土相与基体的点阵常数差别较大，基体与稀土相非共格，这种相界面依靠原子的扩散过程向母相中移动，并保持最小界面能，第二相易于成颗粒状，其尺寸细小（4~34nm）。晶内稀土相呈圆球状，并均匀、弥散分布于晶内。比较晶内稀土相，晶界上稀土相呈椭球状，其长、短轴比约 2:1，其长轴平行于晶界，紧密排列在晶界上。随 Nd 含量增加，尺寸增大，稀土相逐渐聚集，部分颗粒长大重叠在一起。铸态下，稀土相的形状不论晶内、晶界均呈椭球状、棒状及不规则状。铸态稀土相的尺寸为微米级，其平均尺寸 3.25~3.50 μm ，比快冷态稀土相尺寸高 3 个数量级，而且铸态稀土相颗粒尺寸分布较分散，快冷态稀土则相对集中^[31]。

前期研究发现，稀土元素钕在 Ti60 合金中同样以稀土相（由 Nd, Sn, O 组成）的

形式存在,它能在不降低合金热稳定性的前提下提高热强性。合金凝固过程中,钕与氧和锡形成稀土相,使基体的氧和锡含量降低,由于氧和锡价电子数较高,对 Ti_3X 析出有较大作用,因此它们在基体中含量的降低,可减弱 Ti_3X 析出的倾向。稀土钕对合金组织的细化、稀土相颗粒周边位错亚结构的强化和屏蔽作用,可使合金的热强性增加。锻造加热及固溶时,稀土第二相的存在必将导致与再结晶晶界发生交互作用,并细化晶粒,细晶粒对拓宽高温钛合金热加工工艺窗口是非常有利的,同时也利于提高室温强度及疲劳强度。李阁平等^[32]通过对 Ti60 合金在 β 单相区热处理研究时发现,稀土相颗粒因对晶界具有阻碍作用而抑制晶粒的长大,从而具有细化晶粒的作用。稀土相与晶界交互作用机制研究对 Ti60 合金热加工工艺确定与优化至关重要,对稀土元素在钛合金中的推广具有长远意义。

1.3 钛合金的常见热处理工艺

钛合金在实际工程应用前大多需要进行热处理工艺来对其进行组织优化,从而得到良好的综合使用性能以满足相应的工程需要。钛合金的热处理工艺类型很多,常用形式可分为以下三类:基本热处理(退火、固溶、时效等)、化学热处理和形变热处理。下面将对钛合金基本热处理的几种常用工艺进行介绍^[3]。

1.3.1 退火热处理

钛合金热处理时应用最多的是各种方式的退火热处理。其目的在于使其在成形加工过程中的产生的内应力和加工硬化得到完全消除,从而获得组织稳定并具有最大塑性及其他综合性能的材料。按工艺特征分为:去应力退火、普通退火、再结晶退火、双重退火以及等温退火等多种形式。

去应力退火是钛合金加工工件在应用过程中为防止发生应力腐蚀开裂最低保证,其不能完全消除内应力,但保温时间越长其效果越明显,退火温度一般低于合金的再结晶温度,在 $450\sim 650^{\circ}\text{C}$ 之间;而普通退火能够基本消除应力,且能保证较高的强度和适当的塑性,其温度与再结晶温度相当或略低。

再结晶退火顾名思义将发生再结晶行为,一般选用完全退火,温度介于再结晶温度和相变温度之间。对于 α 型和低合金化的 $\alpha+\beta$ 型合金,温度选在 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$,冷却方式为空冷;对于合金化程度高的 $\alpha+\beta$ 型合金,退火后的冷却方式将强烈影响 β 相的转变方式,从而进一步影响其机械性能,控制其冷却速度是其优化组织、改善性能的关键。

对于再结晶处理过的合金强度将低于普通退火合金，但塑性得到大大提高。

双重退火可以使合金的塑性、断裂韧性和组织稳定性得到很好的改善，退火后组织近于平衡状态组织。耐热钛合金为保证高温及长期应力作用常采用此种退火方式。第一阶段采用高温退火，使再结晶进行充分，并控制初生 α 相的体积分数，空冷后组织不够稳定，从而进行第二阶段的低温退火，使高温退火得到的亚稳 β 相充分分解，产生一定的时效强化作用，以保工件在长期使用过程中组织稳定；等温退火适用于 β 稳定元素含量较高的两相钛合金，可获得最好的塑性和热稳定性。

1.3.2 强化热处理

淬火时效是钛合金强化热处理的主要方式，通过相变产生的强化效果来使合金得到强化处理。这种热处理方式主要应用于 $\alpha+\beta$ 型钛合金和 β 型钛合金，一些近 α 型钛合金也采用此种方式。

首先要对钛合金进行固溶处理以获得可以产生时效强化的亚稳定 β 相，即将 β 固溶体以过饱和的状态保留到室温。由于钛合金淬火时得到的马氏体硬度不高，其强化效果不明显，只能通过回火时马氏体分解产生的弥散硬化使其达到强化效果。两相钛合金在高温淬火快冷，得到马氏体组织或亚稳 β 组织；随后进行钛合金的时效处理，以促进固溶处理产生的亚稳定 β 相发生分解，产生强化效果。时效过程取决于时效温度和时效时间，应以获得最好的综合性能为原则来选择合金的时效温度和时效时间。

一般淬火温度越高，时效强化效果越显著，但当高于 β 转变点进行淬火时，易因组织过分粗大而导致脆性，因此除 β 型钛合金外，均采用 $\alpha+\beta$ 两相区加热后淬火。通常选用淬火温度在临界温度和 β 相变点之间，对于 β 稳定元素含量低的合金，因淬火保持下来的亚稳 β 相过少可选择较高的淬火温度，以获得较多的 β 转变的马氏体，从而依靠马氏体时效分解得到较高的强化效果；对于 β 稳定元素含量高的合金，因其低温淬火可得到较多的亚稳 β 相，故可采取较低的淬火温度。

1.4 钛合金传统成形加工工艺

目前钛合金的传统成形技术主要包括热机械处理、粉末冶金和铸造^[33]。

热机械处理是以铸锭冶金为基础，把利用各种熔炼方法熔炼并直接凝固的铸锭加热到一定的温度(一般大于 1000°C)施加外力，以一定的变形速率使其发生形变，在高温下经历再结晶，达到改善组织、提高性能的目的，并可制造形状简单的毛坯。由于钛合金

的高化学活性，几乎与所有常用的耐火材料发生化学反应，传统熔炼和铸造成形难度很大，因而钛和钛合金刚开始使用时都是使用这种变形结构件。但是钛合金即使经历大变形的热机械处理，仍然存在经历变形程度低的晶粒，组织严重不均匀，热机械处理的另一缺点是在 1000℃ 以上进行热加工，很难避免环境对合金的污染，这给合金的回收利用带来困难。另外，由于钛的提炼生产过程非常复杂，成本很高，因而钛和钛合金是比较昂贵的材料，随着钛合金变形件用量的增多，应用范围的扩大，发现由于钛合金变形件的利用率很低^[34]（只有 20~50%），机械加工量很大，造成钛合金材料的严重浪费。有些形状复杂的零件，采用锻造或其他变形工艺制造不仅难度大，而且是非常不合理的。

粉末冶金方法可以达到使微观组织和成分均匀，且细化晶粒的目的。按制粉工艺不同可分为：机械粉碎+机械合金化；单元素粉末或部分预合金粉末的反应合成；合金的直接雾化。按固结成形工艺可分为：冷压+热等静压；冷挤压+烧结；自蔓延。尽管粉末冶金制备的材料具有许多优点，但由于该技术对钛粉末性能要求苛刻，且易带入夹杂，其中最重要的一个因素是间隙元素对钛合金（元素）粉末的污染，同时产品的尺寸和形状复杂性受较大限制，产品的致密性和疲劳强度较低，使其应用受到一定限制。尽管通过热等静压可改善钛粉条件的致密性和疲劳强度，但 HIP 设备复杂，生产成本低，只在特殊情况下使用^[5]。

近年来利用精密铸造方法生产钛合金构件受到重视，钛合金精铸技术的发展适应了飞机及发动机减轻重量的要求，同时原材料利用率高，加工成本低，制造周期短，钛合金铸件在发动机中的用量比例明显增加，美国、德国、日本在钛合金精密铸造技术方面研究较多，例如美国精密铸件公司（PCC）用钛合金精密铸造技术为 RB-199-34R 发动机制造的中间机匣，外环尺寸 800mm，壁厚 1.5mm，材料利用率比原来提高 4 倍，机械加工工时由原来的 170h，减少到 45h，加工设备减少一半，美国 P&W2037 发动机的精铸钛合金机匣的最终零件价格，只有原来锻造焊接组合件的五分之一。随着铸造技术的不断发展，铸造技术被认为是锻造和机加工技术的替代者。但是常规的精铸技术也具有缺陷，如铸造组织和晶粒粗大，内部疏松缩孔较多，组织不致密，可铸造的铸件尺寸受限制，特别是不适合铸造多环、多加强筋整体结构的大型结构件，而且铸件必须进行后续的热等静压处理，对一些尺寸较大铸件而言，很难找到合适的热等静压设备^[35]。

综上所述可以看出，钛合金传统成形工艺过程中，由于钛合金本身所具有的熔点高、熔融态活性（化学活性）高、组织结构敏感性高、变形抗力大以及变形温度范围狭窄使其在提取、熔炼、制备成形、加工过程中出现了一些难于解决的问题，如制造成本高、准

备周期长,零件机械切削加工量大,材料利用率低,且对于航空航天应用中所需要的大型复杂整体钛合金结构件,国内目前匮乏大型与超大型工业设施及其配套设施与技术水平。此外,航空航天领域对于研制轻质耐高温 600℃ 高温钛合金存在难点,主要是高温蠕变性能及热稳定性能对各种因素十分敏感,如合金成分的波动、杂质含量及加工工艺等。以上因素使得钛合金成品的生产成本一直居高不下,成为阻碍钛工业发展的主要障碍。近年来,为了节约时间和成本,寻找高效、快速、短周期、低成本的钛合金成形方法是解决钛合金制造发展的重要途径。

1.5 钛合金激光熔化沉积快速成形技术

激光熔化沉积制造技术 (laser melting deposition manufacturing) 是一种“新材料设计、新材料制备与近净成形高性能复杂零件快速成形一体化”高新制造技术^[4]。该技术利用快速原型技术“离散+堆积”的全新成形思想,将快速原型技术自由成形的优点与激光熔覆技术能够获得优越熔凝组织的特点相结合,从而实现高性能复杂结构、致密金属零件的无模具、快速、直接近终成形,具有高柔性、短周期、低成本、市场响应快等特点,该技术适用材料广泛,成形零件性能优良、对成形件的形状和结构复杂程度基本没有限制,并在航空、航天、汽车等高新技术领域展示出广阔的发展前景,近年来逐渐成为国内外激光加工和先进制造领域的研究热点。

激光熔化沉积快速成形技术同样也是一种全新的钛合金成形工艺技术,该技术通过计算机模型,利用激光对钛合金的熔化沉积技术和先进的快速原形制造技术,获得的组织和晶粒细小,疏松缩孔非常少,组织致密,成型时无需硬模,省时又省钱,既可以制造简单零件,又可以制造出各种大型或复杂的近净型或净型的钛合金结构件。目前已经制造出纯 Ti、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si、Ti-6Al-2Sn-2Cr-2Mo-0.25Si 和 Ti-5Al-2.5Sn 等合金构件,如多加强筋结构件、气缸、多环相连的构件等。此技术相对于锻造而后数控加工的方法来说,极大地提高材料利用率,另外成形不受零件的形状和尺寸大小的限制,同时可以提高成形件的性能。与传统成形工艺相比,该工艺制造的合金构件成本可降低 15~30%,制造周期缩短 50~75%,材料利用率远高于传统成形工艺。

1.5.1 激光熔化沉积快速成形技术基本原理

该技术利用快速原型制造技术在无需任何模具和工装条件下快速成形任意形状零件的基本原理,在金属零件 CAD 实体模型离散切片数据计算机数控系统驱动下,以快速

凝固激光熔覆材料制备技术为手段,通过金属材料的激光熔化—快速凝固逐层沉积,直接制备并成形出具有快速凝固组织特征的高性能“近净形”金属零件^[36]。首先在计算机中生成零件的三维CAD模型,然后将该模型按一定的厚度分层“切片”,即将零件的三维数据信息转换成一系列的二维轮廓信息,然后将分层后的数据进行一定的处理,加入加工参数,产生数控代码;微机控制下以此控制激光束的扫描方向和速度,采用粘结、熔结、聚合或化学反应等手段逐层有选择地加工原材料,从而快速堆积制作出最终三维实体零件或需进行少量加工的毛坯。该技术将仅在零件表面和局部区域获得的优越的激光熔凝组织通过多层熔覆扩展到整个三维实体零件,从而能够实现具有高性能复杂结构致密金属零件的快速、无模具、近终成形。

由于激光快速成形技术的成形思路与RP技术增材制造成形零件的原理一致。因此,它具有一些与RP技术相同的特点,如柔性好(无需专用工具和夹具)、高度集成、加工速度快、对零件的复杂程度基本没有限制等。此外,该技术还具有快速原型技术所不具备的一些优点:1) 全面提高材料的力学和耐腐蚀性能;2) 制造速度快、节省材料、降低成本;3) 可在零件不同部位形成不同的成分和组织,合理控制零件的性能;4) 可以很方便地加工一些熔点高、难加工的材料。

1.5.2 激光熔化沉积快速成形技术工艺参数

激光快速成形工艺对成形件微观组织、表面粗糙度、残余应力开裂等的影响决定了成形件的完整性和机械性能。其工艺参数主要分为两类:一是材料参数,包括基体材料的热物理性能、几何性能及力学性能,熔覆材料的同步送进,金属粉末形貌、粒度、杂质元素的含量、热物理性能等;二是激光加工参数,包括激光器输出功率、光束模式、光斑形状及尺寸、光束扫描速度、粉末的送进、送粉量、成形气氛等。其中,激光功率、光斑直径、扫描速度、送粉速度都是关键的影响因素^[37,38]。

1.5.3 激光熔化沉积快速成形技术发展应用

激光快速成形技术始于20世纪70年代末期关于激光多层熔覆的研究。1979年美国联合技术公司(United Technologies Corporation)的D.B.Snow等人在海军部(The Department of the Navy)相关项目的资助下,采用激光多层熔覆的方法制造径向对称镍基高温合金零件的研究,并取得了相关专利。20世纪90年代开始,随着计算机技术迅速发展以及RP技术逐渐成熟,激光快速成形技术在西方发达国家逐渐成为材料加工领域研究的热点,并迅速进入了高速发展阶段。在这一时期,国际上众多的研究机构或研究者对激光快速

成形技术展开了研究,如美国Los Alamos国家实验室、Sandia国家实验室、宾西法尼亚州立大学、AeroMet公司、GE公司、英国利物浦大学等。先后发展了如激光近形制造(Laser Engineered Net Shaping, LENS)、激光金属成形(Laser Metal Forming, LMF)、直接金属沉积(Direct Metal Deposition, DMD)、分层沉积技术(Layer Deposition Technique, LDT)、形状沉积制造(Shape Deposition Manufacturing, SDM)等快速成形技术。

从激光快速成形的实验角度来讲,美国Sandia国家实验室和Los Alamos国家实验室针对镍基高温合金、不锈钢、工具钢、钛合金、钨等金属材料进行了大量的激光快速成形研究,所制造的金属零件不仅形状复杂,而且力学性能接近甚至超过传统锻造技术制造的零件^[39],图2为美国Sandia国家实验室LENSTM技术^[40,41]的制造过程与产品;瑞士洛桑理工学院W Kurz教授的研究组对激光快速成形工艺参数对成形过程稳定性的影响,成形零件的精度控制,材料的显微组织以及性能等进行了深入的研究,他们通过对金属激光成形凝固显微组织的系统的研究,结合柱状晶向等轴晶转变理论,建立了不同工艺参数下,凝固显微组织选择图谱,并将该技术应用于单晶叶片的修复^[42]。

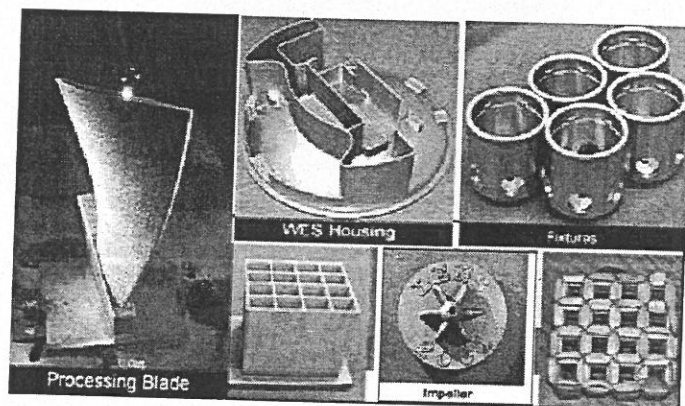


图2 美国 Sandia 国家实验室 LENSTM 制造过程与产品^[43]

从激光快速成形技术商业化应用的角度来看,美国AeroMet公司在短短几年就使钛合金(Ti-6Al-4V)激光快速成形技术达到了实用阶段。该公司发展的LasformSM技术^[44]是基于宾州大学、约翰·霍普金斯大学和MTS公司共同进行的“钛合金的柔性制造”研究。AeroMet公司的研究主要集中在钛合金(Ti-6Al-4V)的激光快速成形制造,其努力的方向是实现具有高性能较大体积钛合金零件的制造,尤其是大型整体带筋加强结构钛合金零件的快速成形。

该公司更关注于成形效率,采用了大功率的CO₂激光器(14kW和18kW),所采用的惰性气氛加工室的尺寸3×3×1.2m³,也达到了能够制造实用零件的程度。为了进一步提高

沉积速率,从而使该技术在制造成本方面的优越性更加突出,该公司在2000年度安装了第二套LasformSM加工系统,这套系统所采用的CO₂激光器功率达到30kW,加工室的尺寸达到3.65×3.65×1.2m³。AeroMet公司激光快速成形Ti-6Al-4V的沉积速率达到2~15pounds/h (0.9072~6.804Kg/h),由于堆积速率的大幅提高,使该公司进行较大体积零件的制造成为可能,该公司所制造的零件尺寸可达2400×225×100mm³,如图3所示。当然,由于粉末堆积速率的提高,特别是单层厚度和单道宽度的增大,必然降低了零件的成形精度,因此该公司所制造的零件通常是需要进行一定后续机械加工的近形件^[45]。

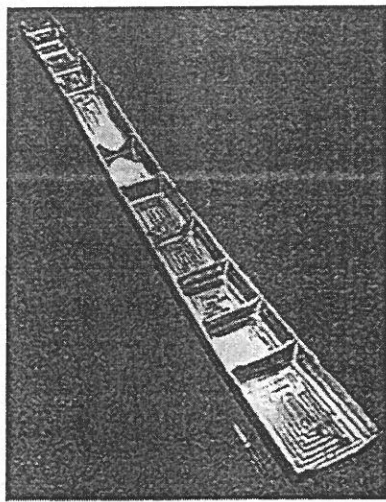


图3 AeroMet公司制造的Ti-6Al-4V成形件^[46]

目前,AeroMet公司生产的三个Ti-6Al-4V激光快速成形零件已经获准在实际飞机上使用。这三个零件分别是F-22上的一个接头件、F/A-18E/F的机翼翼根吊环以及F/A-18E/F上的一个用于降落连接杆。据报道,F-22上的两个全尺寸接头满足疲劳寿命谱的两倍要求,F/A-18E/F的翼根吊环满足疲劳寿命4倍要求,随后静力加载到225%也不破坏,而降落用的连接杆满足飞行试验要求,寿命超出要求30%。这些经激光快速成形技术加工的钛合金零件不仅性能超出传统工艺制造的零件,同时由于材料及切削加工的节省,其制造成本降低20~40%,生产周期也缩短80%。

相比国外,国内激光成形技术起步时间并不是很晚,但由于投入上的巨大差距,在实际应用上还是存在一定差距的。1995年西北工业大学黄卫东教授在快速原型技术基础上进行了前期探索性研究工作,于1997年和北京航空工艺研究院合作,对金属粉末的激光熔凝规律和力学性能开展了较为系统的研究工作。从1998年开始,北京航空航天大学(王华明教授课题组)、西北工业大学(黄卫东教授课题组)、清华大学(钟敏霖教授课

课题组)和北京有色金属研究总院(石力开教授课题组)等单位开始对金属零件的激光快速成形技术方面进行较为系统全面的研究。目前,北京航空航天大学、西北工业大学、北京有色金属研究总院已建立专用激光快速成形装备,可直接成形具有较复杂外形不锈钢、镍基高温合金、钛及钛合金零件,并对成形工艺、熔凝组织及力学性能进行了研究。

值得一提的是北京航空航天大学王华明教授带领的激光材料制备与成形实验室,已经进行了钛合金、高温合金及金属间化合物等高性能金属结构材料复杂零部件激光快速成形技术的研究,完成了工业纯钛,TC4, BT20(TA15), BT22, 等钛合金复杂形状试件及零件的激光快速成形,快速凝固激光成形钛合金完全致密、组织均匀、力学性能达到甚至超过锻造钛合金水平,并采用该技术试制出了钛合金机身结构件,同时还试制出了发动机钛合金叶片模型样件、具有快速凝固径向定向微细柱状晶组织的镍基高温合金盘形零件试验样件,并利用激光成形制造出了Ti/TA15, TA15/TiAl, TC4/TA15/BT22等多种梯度材料钛合金及TiAl金属间化合物零件样件^[2],成功实现了激光熔化沉积快速成形飞机钛合金次承力结构件的装机应用,使我国成为继美国之后世界上第二个实现激光熔化沉积钛合金结构件在飞机上装机应用的国家,图4为激光快速成形飞机机身TA15钛合金结构件及发动机叶片样件。

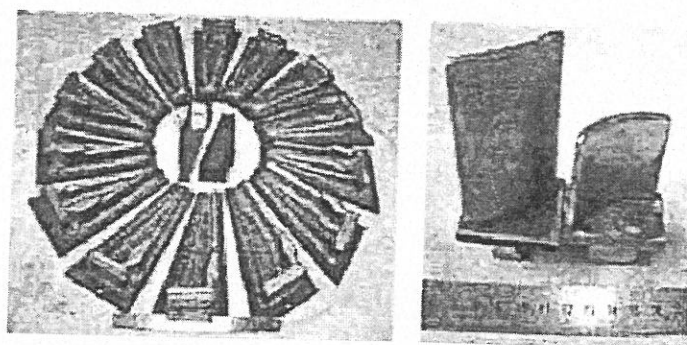


图4 激光快速成形飞机机身TA15钛合金结构件及发动机叶片样件^[4]

另外,西北工业大学凝固技术国家重点实验室针对航空发动机热端部件上的SS316L/Rene88DT、Ti/Rene88DT和Ti6Al4V/Rene88DT梯度材料的梯度结构设计,工艺控制和相及组织演化规律进行了研究;清华大学在激光快速成形同轴送粉系统的研制及沉积高度的检测与控制方面取得了研究进展,并对硬质合金和镍基高温合金的激光快速成形进行了研究;北京工业大学侧重于微机械零件的激光快速成形研究;北京有色金属研究总院则对部分梯度复合材料激光快速成形的工艺技术和内部的应力应变控制进行了初步研究。

1.6 研究目的及主要研究内容

本课题运用激光熔化沉积快速成形技术制备出 600℃ 近 α 型高温钛合金 Ti60 棒材和板材试样，并对其进行相应的实验研究。通过不同的热处理制度，使激光快速成形 Ti60 合金的组织得到优化，并分析凝固显微组织和热处理工艺对合金组织性能的影响，从而揭示激光熔化沉积快速成形 Ti60 合金凝固组织形成机理及稀土复合物析出行为，探索其优化热处理工艺制度，提高材料的综合性能，为研制开发适合国内安全用于航空发动机 600℃ 近 α 型高温钛合金奠定理论基础和实验依据。

本文主要研究内容为：

1. 激光熔化沉积快速成形 Ti60 合金显微组织

采用激光熔化沉积快速定向凝固技术成形出原位连续提升棒材和多道搭接逐层沉积板材，研究其快速凝固基体组织，揭示其形成机理，并对稀土复合物第二相粒子进行研究，建立其析出行为模型；

2. 激光连续熔化沉积 Ti60 棒材退火热处理工艺

分别进行水淬和空冷退火热处理实验，研究不同热处理制度下激光成形态 Ti60 合金的组织变化以及稀土复合物的尺寸、形貌、分布状态变化，探索其优化热处理制度；

3. 激光连续熔化沉积 Ti60 棒材成形态与优化组织热处理态试样高温持久性能测试

在 600℃（高温钛合金 Ti60 使用温度）/310MPa 条件下进行性能测试，并与轧制态 Ti60 合金进行对比，分析高温持久断口形貌及亚表面组织，研究其高温持久断裂方式。

本文的技术路线见图 5。

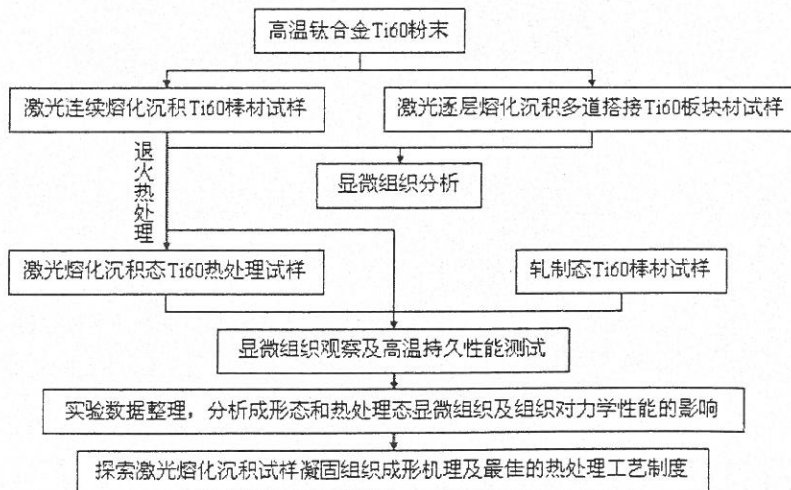


图 5 本文技术路线图

第二章 实验方法

2.1 实验材料

本实验采用粒度为 $40\sim 300\mu\text{m}$ 的高温钛合金 Ti60 真空超声氩气雾化粉末作为实验材料, 其名义成分为 Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.85Nd (质量分数, %), 粉末形貌如图 6 所示, 从图 6a 中可以看到, 整体高温钛合金 Ti60 真空超声氩气雾化粉末颗粒圆整度、表面光洁度较好, 但也存在少数形状不规则粉末颗粒, 通过颗粒高倍 (图 6b、c) 组织观察发现, 颗粒表面为胞状晶横断面形貌, 且胞状晶平均尺寸约为 $3\sim 9\mu\text{m}$, 观察还发现 (图 6d), 胞状晶内部组织为极其细小的交错马氏体针。

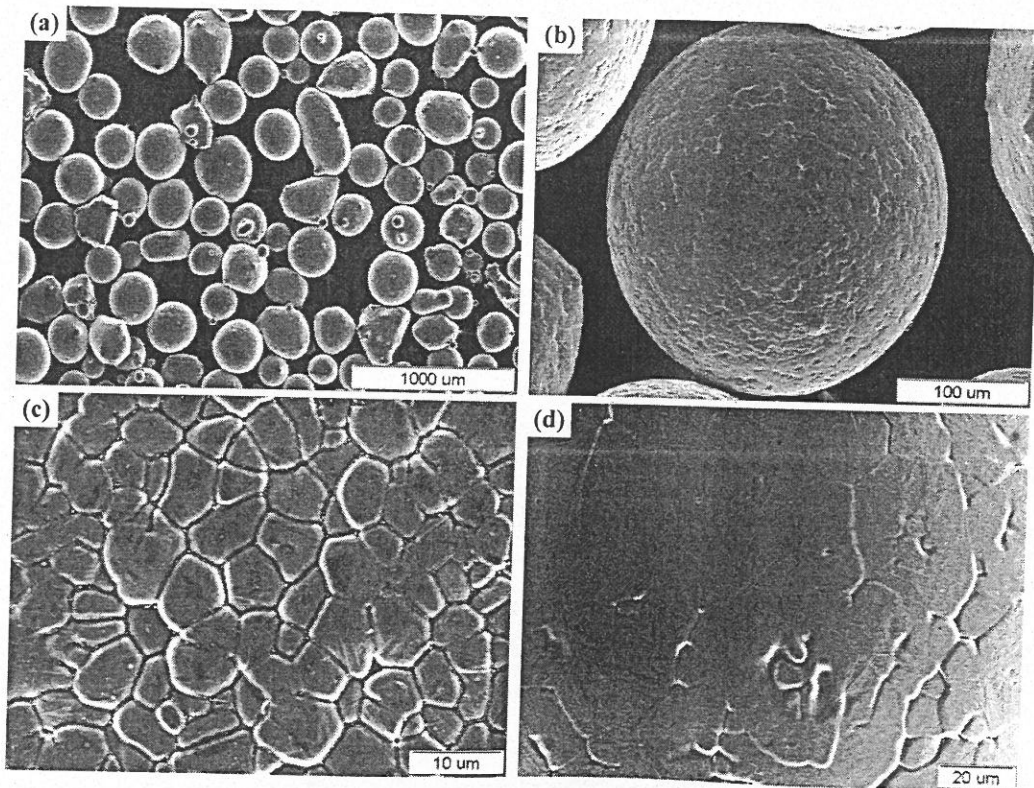


图 6 高温钛合金 Ti60 真空超声氩气雾化粉末形貌

实验基材选用具有混合双态组织的热轧退火 TA15 钛合金板材 (名义成分为 Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V), 其组织形貌如图 7 所示, 该合金由大量等轴初生 α 晶粒 (白色区域) 和极少量晶间 β 转变组织 (黑色区域) 构成, 等轴初生 α 相由于受到轧制变形而沿轧制方向伸长。

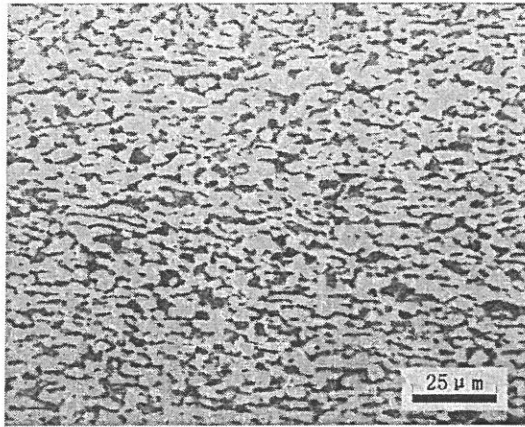


图7 轧制 TA15 板材基材沿轧制方向显微组织

2.2 激光熔化沉积快速成形凝固实验

高温钛合金 Ti60 激光熔化沉积快速成形实验在北京航空航天大学激光材料制备与成形实验室配备三轴联动四座标数控激光加工机床的 GS-TFL-8000 型 8kW 横流连续 CO₂ 激光快速成形成套设备上上进行 (如图 8), 整个成形实验在充高纯 Ar 保护气氛的成形腔中完成, 腔内保护气氛氧含量小于 80ppm, 并采用北京博方公司生产的 BSF-2 型送粉器。

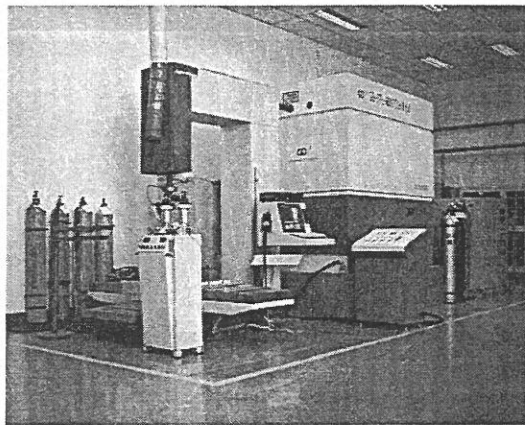


图8 GS-TFL-8000 型 8kW 横流连续 CO₂ 激光材料加工成套系统

利用聚焦高能激光束作为热源, 将同轴输送的高温钛合金 Ti60 粉末激光熔化沉积于普通轧制 TA15 钛合金基材上制得连续熔化沉积棒状试样和逐层熔化沉积多道搭接板状试样, 其激光熔化沉积成形工艺参数如表 7 所示。

表 7 高温钛合金 Ti60 激光熔化沉积试验工艺参数

工艺参数	激光功率 (W)	光斑直径 (mm)	扫描速度 (mm/min)	单层沉积高 度(mm)	沉积速度 (mm/min)	送粉量 (g/min)
棒材	3500	~4	---	---	3	3.5
板材	3000	3.5	300	~0.6	---	---

2.3 热处理工艺实验

本文所进行的热处理实验是基于研究高温钛合金优化组织形态的退火热处理实验,由文献[26]可知,高温钛合金 Ti60 理想的组织形态为含有 5~15%的初生 α 和 β 转变组织组成的双态结构,且此时合金具有良好的综合力学性能。由于采用激光熔化沉积凝固方式所得到的 Ti60 合金是从 β 相区直接冷却所得,故其组织由 β 转变组织构成,结合相图分析可知,要想得到一定数量的初生 α 相,必须将合金进行一定的 $\alpha+\beta$ 两相区热处理。因此,本文分别制定了测量相变点温度的试淬法热处理工艺以及用于优化组织形态的空冷退火热处理工艺,具体工艺制度如表 8 所示,其中,水淬热处理实验在 SX2-4-10 型箱式电阻炉(马弗炉)中进行,空冷热处理实验在 SX2-10-12 型箱式电阻炉中进行。

表 8 高温钛合金 Ti60 激光连续熔化沉积棒材热处理工艺制度

试样编号	热处理工艺	试样编号	热处理工艺
A1	1000°C/1h, WQ	B1	950°C/2h, AC
A2	1010°C/1h, WQ	B2	970°C/2h, AC
A3	1020°C/1h, WQ	B3	990°C/2h, AC
A4	1030°C/1h, WQ	B4	1000°C/2h, AC
A5	1035°C/1h, WQ	B5	1010°C/2h, AC
A6	1040°C/1h, WQ	B6	1020°C/2h, AC
A7	1045°C/1h, WQ	B7	1035°C/2h, AC

附注 1: 编号 A 代表水淬热处理试样; 编号 B 代表空冷热处理试样。

2.4 试样制备及分析测试

2.4.1 分析试样制备

运用电火花线切割技术对成形试样进行切割: 激光连续熔化沉积棒材试样切取横、

纵截面，激光多道搭接逐层熔化沉积板状试样切取横截面（XOY）、纵截面（XOZ）、纵剖面（YOZ）以及倾斜纵截面（AOB），其中 YOZ 面需进行多次切取，以获得较为理想的单道多层沉积面的单道中心剖取面（图 9），为了获得较为准确的 YOZ 面和 AOB 面，需将试样进行磨制、抛光和腐蚀，以确认具体的切取位置线。

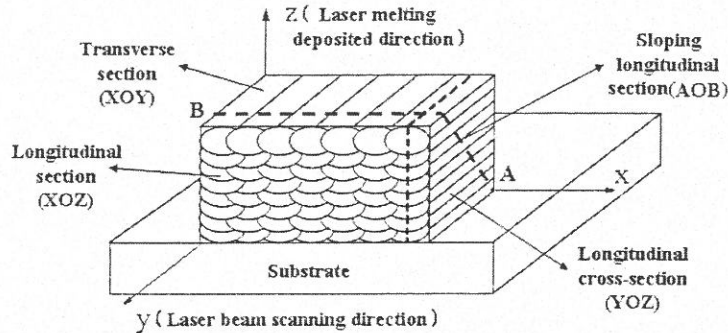


图 9 激光快速成形逐层熔化沉积多道搭接板材 Ti60 试样切取示意图

将电火花线切割小块样品运用 XQ-2B 型镶样机进行热镶嵌，对于较薄的金属样品为避免遇热变形弯曲采用环氧树脂+固化剂的方式进行冷镶嵌，而后进行砂纸的逐次打磨（经 150#、360#、500#、1000#、1500#、2000#及 5000#）及抛光液（ $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CrO}_3$ 悬浊液）的抛光处理，最后用侵蚀剂（ $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:6:7$ ）进行侵蚀处理，以备金相光学显微镜和扫描电镜观察。对于进行硬度测试和运用背散射图像分析的试样只进行砂纸磨制和抛光处理。

为细致研究高温钛合金 Ti60 激光熔化沉积成形态中稀土复合物的形貌、分布状态、成分等，将分别对激光连续熔化沉积棒材和激光多道搭接逐层熔化沉积板材 Ti60 合金进行透射电镜分析，故需分别对两种成形状态合金进行金属薄膜样品的制备，首先运用电火花线切割技术切取厚度约 0.20~0.30mm 的薄片；而后进行机械研磨减薄（用金相砂纸研磨至 100 μm 左右，不可太薄防止损伤贯穿薄片）及 $\phi 3\text{mm}$ 圆片的冲制；最后进行电解双喷减薄，电解液采用 25% 甲醇+70% 正丁醇+5% 高氯酸，电压 20~30V，电流 50~80mA，电解温度 -10 $^{\circ}\text{C}$ ~-20 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4.2 分析测试

2.4.2.1 显微组织分析

本文运用 Olympus BX51M 型光学金相显微镜，JSM-5800 型和 S-5300 型扫描电镜

以及 JXA-8100 型电子探针微分析仪对高温钛合金 Ti60 激光熔化沉积成形各截面凝固组织及热处理态试样进行组织形貌、结构、成分等观察分析。采用 RigakuD/max2200pc 自动 X 射线衍射仪进行两种激光熔化沉积成形态及热处理态试样的物相鉴定。运用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜进行激光熔化沉积成形态中稀土复合物的形态、成分及结构分析。对于显微组织的尺寸定量分析（晶粒尺寸，稀土复合物尺寸和分布，热处理态初生 α 体积分数、片层厚度等）将使用 SISC-IAS V8.0 金相图象分析系统中分析软件进行测定。

2.4.2.2 DSC 测试分析

本实验运用 DSC 测试技术对高温钛合金 Ti60 可能出现的相变温度进行测量，差示扫描量热法（DSC）是热分析技术的一种，它是指在程序控制温度下测量输给样品和参照物的热量与温度关系的一种技术，通过把热量输给样品或参比物以保持样品温度与参比物的温度相等，并记录保持这些等温条件所需的热量随时间或温度的变化关系。根据测量方法，分为两种基本类型：功率补偿式 DSC 和热流式 DSC。

由于不同的成形方式、不同的成形状态使所制备的试样相变温度会有所不同，故将对激光连续熔化沉积棒材和激光多道搭接逐层熔化沉积板材分别进行 DSC 测试分析，利用电火花线切割技术分别切取 $2 \times 2 \times 2\text{mm}^3$ 的 DSC 测试试样，并用砂纸打磨表面切割痕迹，且磨至测试试样所要求的 20mg 左右或以下，打磨后称得棒材和板材 DSC 试样质量分别为 19.8mg 和 20.7mg。整个 DSC 测试实验在 DSC 404C Pegasus® 高温型差示扫描量热仪中进行，DSC 试样升温、降温速率为 20 K/min，温度测量范围为 20~1300 °C，由于钛合金高温下易氧化且试样尺寸极小，故整个 DSC 测试在需真空状态下进行。

DSC 测试后将冷却后的测试试样进行金相组织分析：砂纸磨制，抛光液（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3$ 悬浊液）抛光，侵蚀剂（ $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:6:7$ ）浸蚀，并进行 DSC 测试前后显微组织对比。

2.4.2.3 显微硬度测试

本文硬度测试采用 HXS-1000A 和 HXZ-1000 型数字式智能显微硬度计对试样平均硬度进行测量。测试载荷分别采用 500g 和 1000g，加载时间为 15s，每一试样每一载荷测取三次硬度值，并取其平均值，并根据计算后的平均硬度结果绘制硬度分布曲线图。

2.4.2.4 高温持久力学性能测试

本文的高温持久性能测试使用钢研院和北京航空航天大学 GWT304 型高温蠕变持久性能测试试验机，分别进行高温钛合金 Ti60 激光连续熔化沉积成形态和热处理态

棒材试样的高温持久拉伸试验，试验棒状试样沿成形棒材的轴向进行加工，其几何尺寸分别见图 10 和图 11。

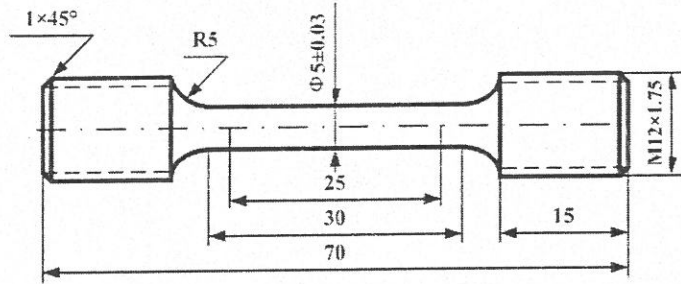


图 10 高温钛合金 Ti60 激光熔化沉积成形态原始棒材高温持久拉伸试样尺寸图

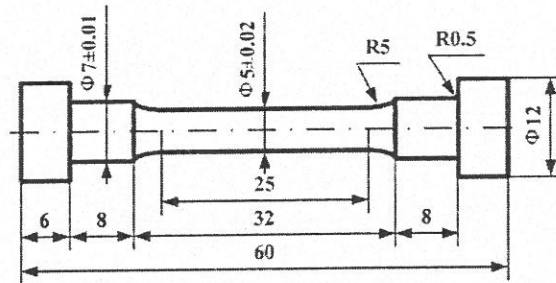


图 11 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 热处理态棒材高温持久拉伸试样尺寸图

第三章 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金快速凝固组织

高温钛合金作为航空发动机的重要部件材料,其综合使用性能受到钛合金组织类型的重要影响,其中凝固成形组织作为后续压力加工及热处理工艺的基础,其研究具有一定基础意义。正如前文所述,由于钛合金化学活性很强,使得高温钛合金在传统铸造凝固过程中异质核心极少,形核率低,易形成组织粗大的等轴 β 晶粒铸造组织,且因钛合金的变形抗力大,导热性差,使其在机械加工过程中出现因局部变形温度高引起晶粒长大从而导致的变形钛合金工件组织不均匀。激光熔化沉积快速成形技术是一种全新的金属零部件快速成形工艺技术,可以实现具有高性能复杂结构致密金属零件的快速、无模具的近净成形,获得晶粒细小,缩松缩孔极少,组织致密的大型或复杂的钛合金结构件。

本文采用激光熔化沉积快速成形技术对高温钛合金 Ti60 进行成形制备,制得激光连续熔化沉积棒状试样和激光多道搭接逐层熔化沉积板状试样,分析了两种成形状态试样的快速凝固组织,对凝固组织的成形机理进行了较为细致、深入的探索。

3.1 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒状及板状试样制备

为研究高温钛合金 Ti60 激光熔化沉积快速凝固成形组织,本实验在北京航空航天大学激光材料成形制造实验室配有三轴联动四坐标数控加工机床的 GS-TFL-8000 型 8kW 横流连续 CO₂ 激光快速成形成套设备上分别进行了 Ti60 合金激光熔化沉积两种成形态试样的制备。选用高温钛合金 Ti60 真空超声氩气雾化粉末作为实验材料,利用激光束的高能束流将同步输送的 Ti60 雾化粉末沉积于普通的 TA15 钛合金板状基材上。

棒状 Ti60 合金试样采用激光连续熔化沉积的方式,即高能激光束连同同轴送粉器原位提拉上升进行自约束成形,由于激光快速成形技术采用无模具成形,其通过高能激光束熔化后的熔融态合金将在充高纯氩气保护气氛的成形腔中完成凝固成形,无需依靠任何模具和支撑体,为了能得到形态较为笔直平整的试样,首先成形尺寸为 $\phi 9\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的 Ti60 合金短棒材试样,而后通过调整工艺参数又成形出数根 $\phi 15\text{mm}\times (300\sim 400)\text{mm}$ 的 Ti60 合金长棒材试样,图 12 激光连续熔化沉积棒材实物图,其尺寸为 $\phi 15\text{mm}\times 350\text{mm}$ 。从图中可以看到,激光连续熔化沉积 Ti60 棒材试样笔直平整度非常好,且其表面较为光洁,不存在裂纹孔洞等缺陷,只存在轻微的激光熔池原位提升的沉积纹路。

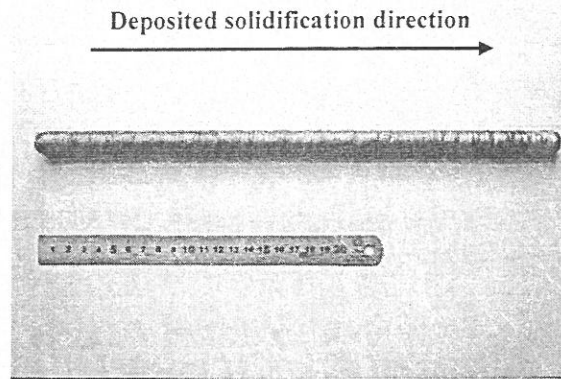


图 12 激光连续熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒状试样实物图

板状 Ti60 合金试样采用激光多道搭接逐层熔化沉积方式成形，其同一沉积层面道与道之间采取往复扫描方式，激光熔池提升后多道搭接面的沉积层与层之间采用双向扫描方式（见图 13b，其中 \odot 代表激光扫描方向指向纸外， \otimes 代表指向纸内，数字代表双向扫描顺序），同时，沿沉积增高方向同一道面的层与层之间同样采取往复扫描方式（见图 13c），其整体成形示意图见图 13a。

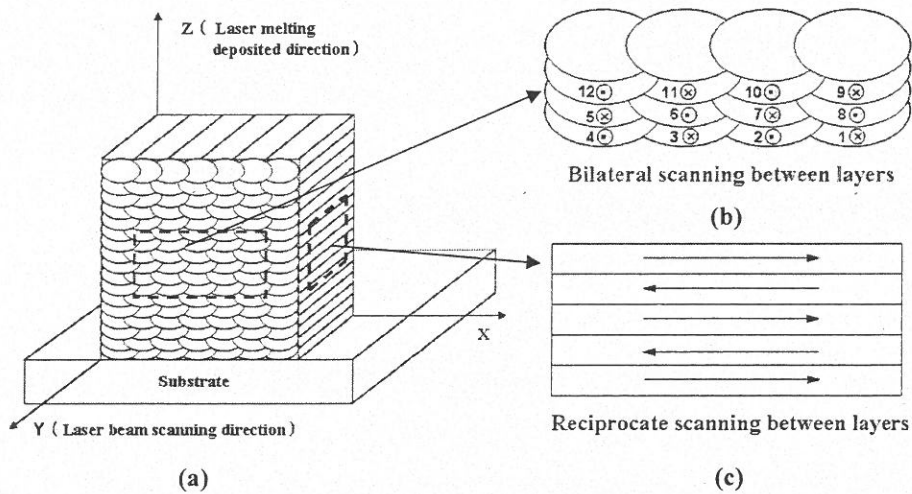


图 13 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 高温钛合金板状试样成形示意图

图 14 为高温钛合金 Ti60 板状试样实物图，成形件最终尺寸为 20mm 高×22mm 宽，整个激光多道搭接逐层熔化沉积板状试样共沉积 30 层，搭接 9 道。从试样形成形态表面看，其光洁平整度较好，表面也只留下轻微的逐层沉积纹路和最顶层的多道搭接纹路。经过磨制、抛光、腐蚀后，其内部组织无裂纹、孔洞等缺陷，组织致密性较好。

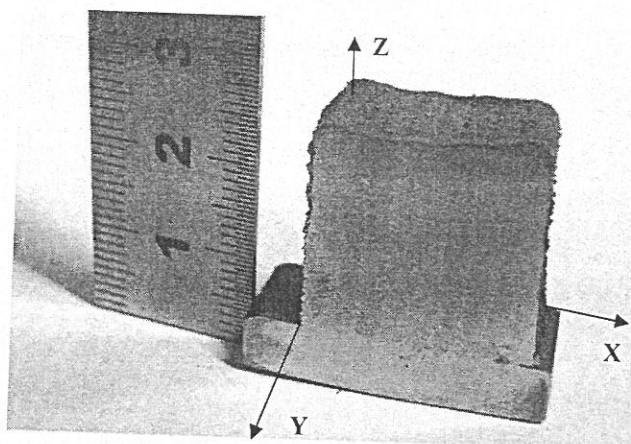


图 14 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 高温钛合金板状试样实物图

3.2 激光连续熔化沉积成型 Ti60 棒状试样显微组织及形成机理

3.2.1 激光连续熔化沉积成型 Ti60 棒状试样主体凝固成形组织

本实验中高温钛合金 Ti60 棒材采用原位自约束激光连续熔化沉积方式进行成形，激光熔池原位连续提升，通过控制激光成形工艺参数，可实现金属熔体的定向凝固成形，在凝固金属和未凝固金属熔体中建立起特定方向的温度梯度，从而使熔体沿着与热流相反的方向凝固，最终得到具有特定取向的柱状晶。

图 15a 为高温钛合金 Ti60 激光成型棒状试样纵截面宏观组织形貌，可以看到，棒材主体由大量一定长度的柱状晶构成，且柱状晶以棒材轴心呈微“八”字形对称分布，越靠近轴心的柱状晶生长方向越接近棒材轴心方向，在轴心处 $\sim 2\text{mm}$ 范围内柱状晶可以达到几乎绝对的轴向生长，从横截面（图 15b）组织中也可看到，从棒材周边至中心柱状晶横断面直径迅速减小，这也正反映了越接近轴心生长的柱状晶，其生长方向偏离轴向程度越小的这一生长现象。

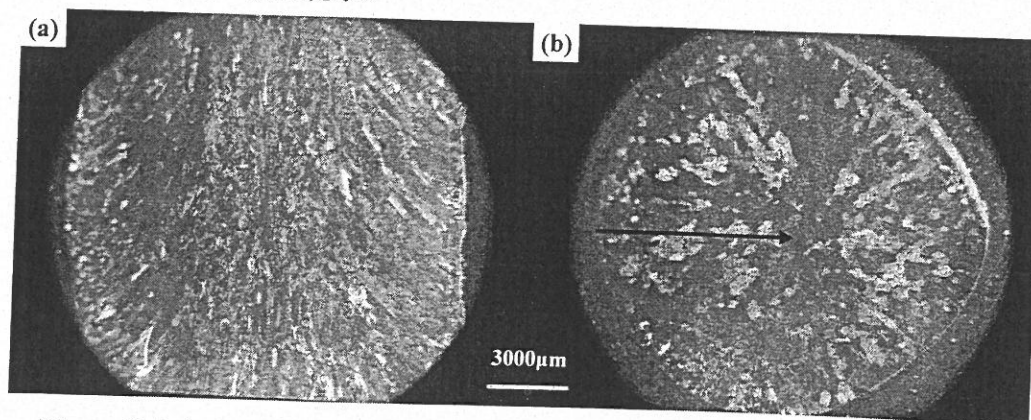


图 15 激光连续熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒状试样宏观组织，(a)纵截面；(b)横截面

运用 SISC-IAS V8.0 金相图象分析系统中测试软件,对棒材微观组织(图 16)进行了定量分析。分析表明,柱状晶长度约 0.6~1.8mm 不等,直径约 0.13~0.24mm,且柱状晶偏离轴向角度范围在 $0^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 左右。

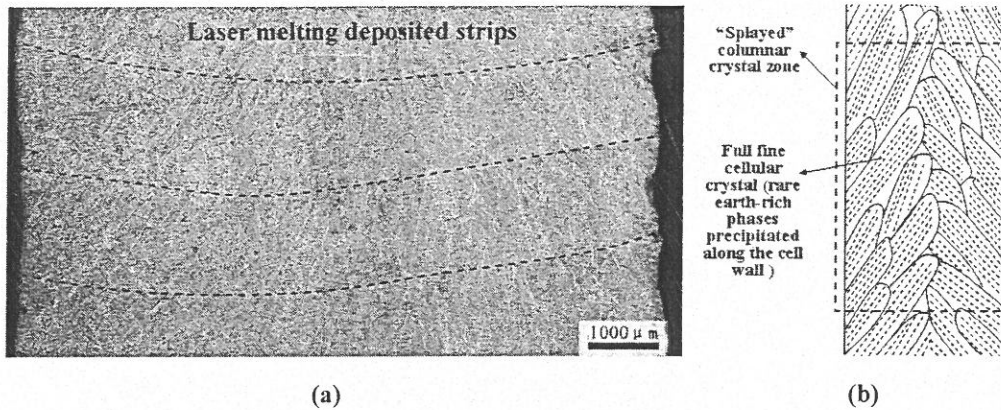


图 16 激光连续熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒状试样低倍金相组织及示意图

由定向凝固理论可知,定向凝固过程中晶体生长方向受热流方向控制,其生长方向与热流方向平行且相反,并与固液界面垂直。凝固过程中,宏观上固液界面的形状是影响凝固组织形态的关键因素之一,定向凝固中非平直的固液界面会导致晶体生长方向偏离轴向,且固液界面凹凸得愈严重,晶体生长方向偏离轴向的程度就愈明显。

根据成分过冷理论可知^[47],要使单相合金在定向凝固过程中得到平界面凝固组织,主要取决于合金的性质和凝固工艺参数。当合金成分确定时,要靠工艺参数的调整来控制凝固组织,其中定向凝固过程中径向上的温度梯度的大小对固液界面形状的影响较为直接。为了得到与轴向完全平行的柱状晶组织,最为理想的固液界面形状为绝对的平直状态,即固液界面径向上的温度梯度为零。

传统的定向凝固工艺中所采用的定向凝固装置均需使用零件模壳,使得熔融金属液通过模具接触散热,调整工艺参数来满足型壁散热条件是控制固液界面在径向方向上的温度梯度的一个主要方法,而激光熔化沉积快速成形工艺中,无需模具成形使得熔融态金属液处在保护气氛中进行无模具接触散热的凝固成形,只需调整激光束功率、光斑直径、送粉量等激光加工参数来实现近平直界面的成形,因此可以推测通过进一步调整激光工艺参数有望获得更大范围内的几近绝对轴向生长的柱状晶。

结合钛合金相图分析,高温钛合金 Ti60 在凝固成形过程中首先从液态向固态转变,结晶成具有体心立方结构的 β 相晶粒。在定向凝固过程中,由于晶体生长方向总是沿着散热最快的方向进行且倾向于沿着特定的晶体方向,立方晶体中其特定晶体方向为

$\langle 100 \rangle$ 方向, 故具有体心立方结构的 β 相沿 $\langle 100 \rangle$ 方向选择生长, 加之棒材成形时激光熔池宏观上的近平直的微凹型固液界面形状, 使得 Ti60 钛合金 β 柱状晶生长方向稍偏离轴向而成微“八”字形排列。通过高倍组织 (图 17) 观察发现, 柱状晶内部存在亚结构, 每一柱状晶内部实际上是由几乎无侧向分枝的胞状晶组成, 图 17c 显示出柱状晶内部较细小的几乎无侧向分枝胞状晶的横断面, 经测量其胞晶间距约为 $45 \sim 50 \mu\text{m}$, 从图 17a 中同样可以看到棒材轴心处几近绝对轴向生长的柱状晶组织。其主体组织凝固成形示意图如图 16b 所示。

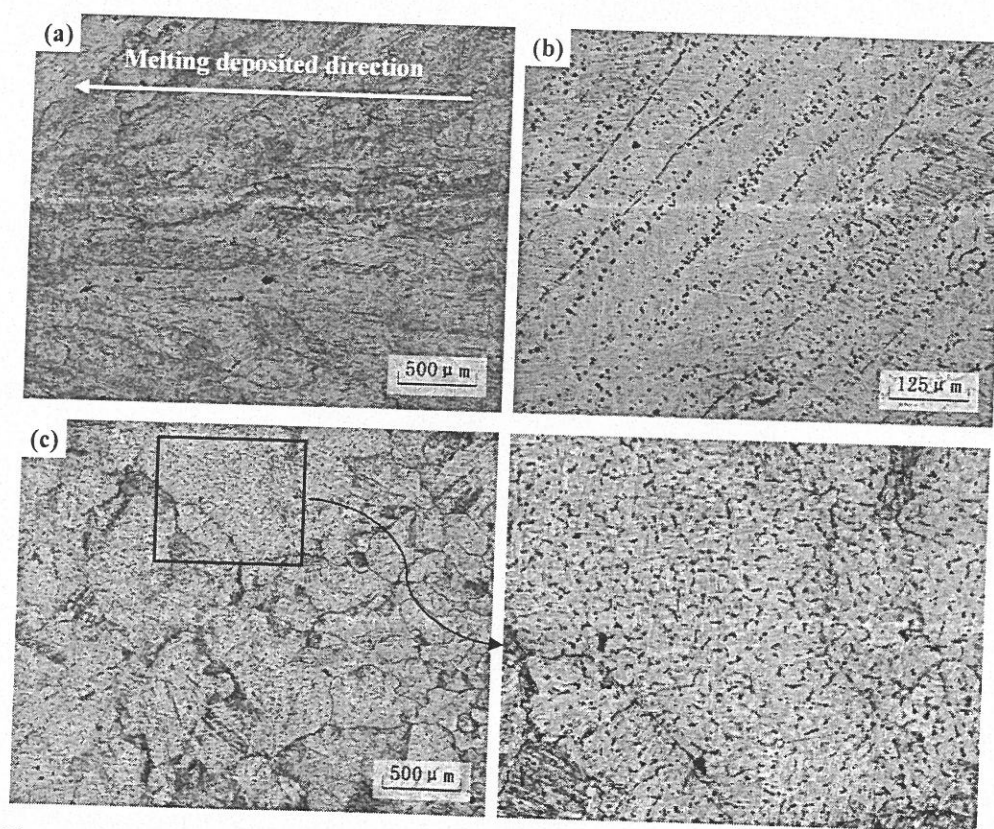


图 17 激光连续熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒材高倍金相组织, (a)(b)纵截面; (c)横截面

通过观察柱状晶内部组织 (图 18) 发现, 柱状晶内部为典型的 β 转变组织, 其内部由大量的魏氏 α 板条组成, 即保持原始的 β 晶界, 其中镶以板条状 α 相, α 条间夹有少量 β 组织, 位相相同的条状 $(\alpha+\beta)$ 构成 α 丛, 并在原始 β 晶粒边界处可以看到 α 片丛集束, 对于有些狭长的柱状晶其 α 片丛集束甚至可以贯穿整个 β 晶粒 (图 18c)。

尽管激光熔化沉积快速成形技术的凝固成形速度很快, 但 Ti60 棒状试样的原位自约束连续熔化沉积方式, 是激光熔化沉积技术中凝固冷却速度最低的一种方法, 即试样不是即刻快速冷却, 而是原位提升的激光熔池凝固散发的热量持续向下传播, 使棒材成

形过程中始终处于持续加热传热状态,故其凝固成形过程中温度梯度和凝固冷却速度不是非常高,因此当冷却到 β 转变点以下时,将发生类似 β (体心立方) $\rightarrow\alpha$ (密排六方)的同素异构转变, β 相分解形成与 β 相严格遵循 Burgers 位向关系的 α 片状组织,即 α 片密排面(0001)与 β 相(110)面相互平行的混合魏氏组织,由平直 α 片丛集束(图 7a)和编织物状的 α 针丛集束(图 18b)共同组成。

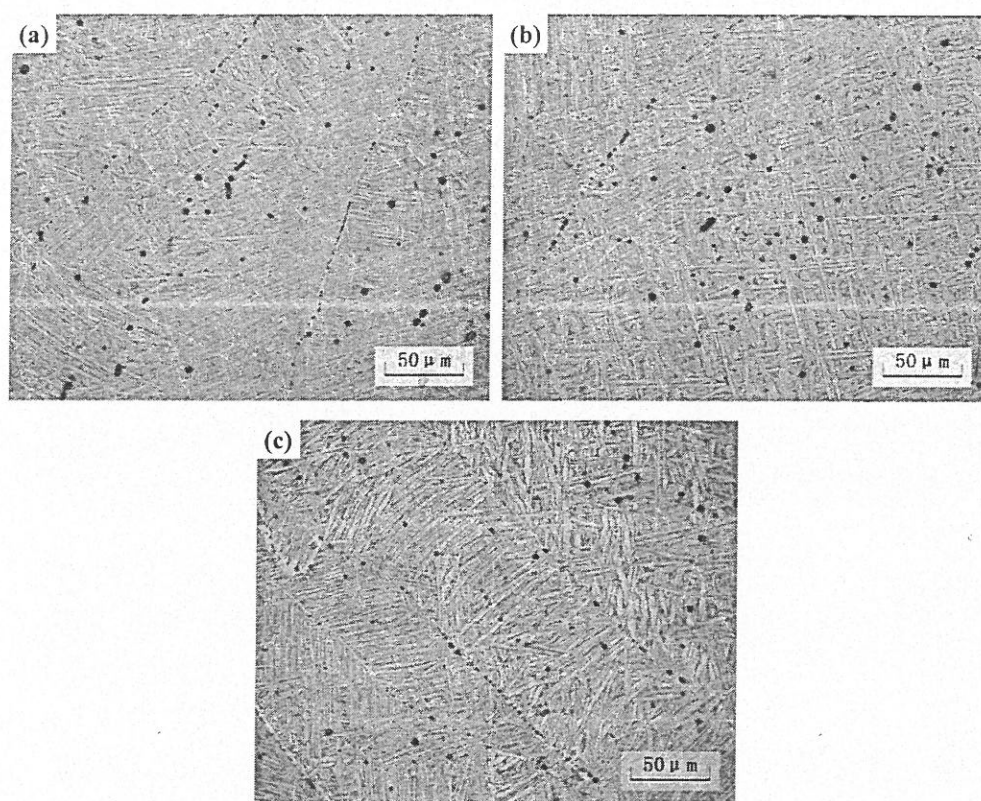


图 18 激光连续熔化沉积 Ti60 棒材主体柱状晶内部魏氏组织

3.2.2 激光连续熔化沉积成形态 Ti60 棒状试样顶端快速凝固组织

高温钛合金 Ti60 棒材顶端最后凝固组织与棒材主体组织有所不同,其主要分为三个区域,从激光熔池顶部到底部顺次为最顶端的细小等轴晶区(图 19a)、无侧向分枝细胞晶区(图 19b)及胞状树枝晶区(图 19d)。经测定,棒材顶端最后凝固组织尺寸范围约 5mm(沿沉积增高方向),其中等轴晶区范围极小,大约在 300 μm 范围内,且等轴晶尺寸约为 20~30 μm ,无侧向分枝细胞晶区存在范围大约为 700 μm ,范围也不是很大,其细胞晶间距约为 20~25 μm ,剩下范围均为胞状树枝晶区。

在定向凝固过程中,单相合金在正温度梯度下,随着凝固生长速率的增加,其固液

界面形态将经历从低速生长的平面晶→胞晶→枝晶→细枝晶→细胞晶→准平面晶→高速生长的绝对稳定平面晶的转变^[48,49]。其中低速生长的平面晶固液界面稳定性用成分过冷理论来判定, 高速生长的平面晶固液界面稳定性用绝对稳定性理论来判定, 而凝固界面从胞晶向枝晶再到胞晶的变化可用公式(3.1)来表示^[50], 下限速率称为平面失稳临界生长速率, 上限称为绝对稳定性生长速率, 在此凝固生长速率范围内, 凝固形态由溶质扩散过程和界面张力共同决定, 低速端的胞晶和枝晶生长, 溶质扩散引起的成分过冷起主要作用, 高速端下, 界面张力所引起的曲率效应变成控制因素。

$$\frac{GD}{\Delta T_0} \leq R \leq \frac{D\Delta T_0}{K\Gamma} \quad (3.1)$$

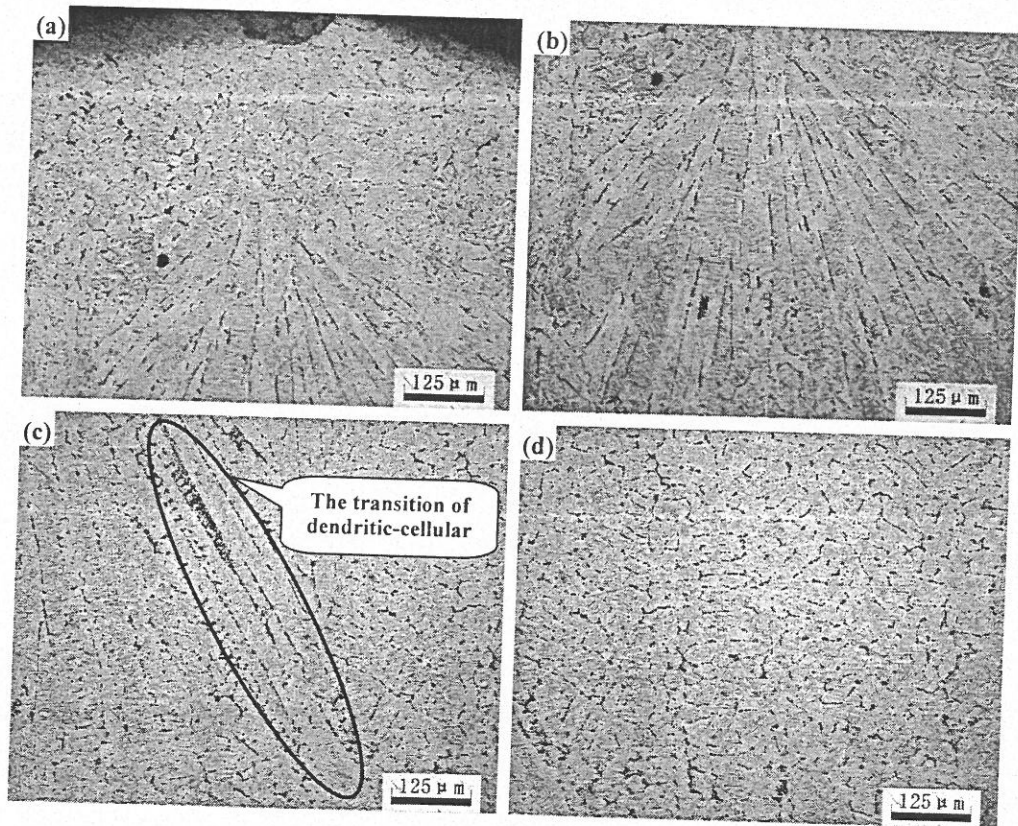


图 19 激光连续熔化沉积 Ti60 棒材顶端快速凝固组织

本实验中 Ti60 棒材顶端组织属于激光熔池原位静止即刻停光快速凝固区域, 其组织因凝固前沿冷却速度的瞬间增大而突然变细, 且随凝固生长速度的变化而出现几种不同形态的组织区域。从激光熔池底部到顶部, 其凝固生长速度是逐渐增大的, 故观察到的无侧向分枝细胞晶 (图 19b) 生长速度大于胞状树枝晶 (图 19d) 生长速度。观察还发现, 存在胞状树枝晶向无侧向分枝细胞晶转变生长的过渡区域 (图 19c), 这说明无

侧向分枝细胞晶为上述晶体生长方式中细枝晶向细胞晶的转变,属于平面失稳临界生长速率与绝对稳定性生长速率之间的高速端范围内的转变。在此范围内的高速端下,枝晶尖端及间距均减小,界面张力引起的曲率效应起主导作用,细小的枝晶尖端加之较高温度梯度场将导致狭窄的液固共存区,就有可能限制其侧向二次分枝产生和发展,从而过渡到细胞晶的形成和生长,形成高速生长范围内的细胞晶区域(图 19b)。

对于棒材最顶端细小等轴晶(20~30 μm)的形成,主要是由于凝固末期,激光关闭,热源突然消失,最顶端处的熔融态金属液通过与成形腔中保护气的迅速接触散热,很快冷却到其熔点以下,并充分达到临界形核过冷度,而后迅速开始形核并长大形成极小范围内的全部等轴晶细晶粒。

对比棒材顶端无侧向分枝细胞晶间距(20~25 μm)和棒材主体柱状晶内部几乎无侧向分枝胞状晶间距(45~50 μm),可以看到,前者的亚晶结构更为细小,约为后者的1/2,可见激光熔池即刻停光冷却速度要快得多,使其温度梯度更高、凝固生长速度更快,从而实现更为精细组织的成形,可将这一结果用于钛合金激光熔池逐层提升快速成形研究中,对钛合金快速凝固组织细化具有一定探索性意义。

3.3 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 板状试样显微组织及形成机理

高温钛合金 Ti60 板状试样采用激光多道搭接逐层熔化沉积方式进行成形,此种成形方式的激光熔池呈现三维运动状态移动,凝固冷却速度更快,成形温度梯度更高,可得到更为细小均匀的凝固组织。前文所采用激光连续熔化沉积原位提升定向凝固方式只能得到具有一定直径尺寸的棒状材料,其应用受到零件形状尺寸的限制,而采用激光多道搭接逐层熔化沉积方式,可将激光熔化沉积三维实体成形技术与定向凝固技术相结合,并根据零部件形状、组织、性能要求制得具有某一方向定向生长组织的板状材料。

3.3.1 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 板状试样主体快速凝固组织

激光熔化沉积过程中,激光熔池中的熔融态金属处于运动状态中,其所形成的组织形态与激光熔池运动行为密切相关。随着聚焦高能激光束的移动,激光熔池与热源同步运动,在激光熔池头部,金属不断熔化,而在激光熔池尾部,液态金属不断以动态过程进行凝固,成形晶体形态主要受到激光熔池形状以及激光熔池运动速度的影响,从宏观上看激光熔池呈现出半个椭球形^[51](图 20),整个运动熔池将存在三个方向上的温度梯度和凝固冷却速度,包括激光扫描方向,沉积增高方向和垂直于激光熔池轴线方向,因

此激光熔池不同部位处的液态金属的温度梯度和凝固冷却速度将综合以上三个方向,使得热流方向从激光熔池近椭球形球心沿径向向球面发散,固液界面以近椭球形球面形状呈现,故成形组织生长方向与热流方向相反,并指向激光熔池近椭球形球心进行生长。

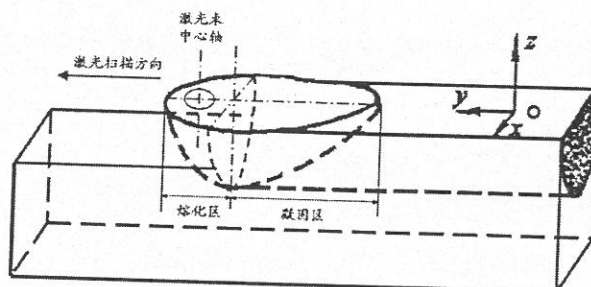


图 20 激光熔池沉积熔化凝固示意图^[51]

前文提到过,分析激光逐层沉积多道搭接试样的 YOZ 面组织时,最为理想且能准确反应组织形态的 YOZ 截取面应为单道多层沉积面的单道中心剖面,如图 9 中切取线所示,这是由于采取此剖面时,上文所提到的垂直于激光熔池轴线方向的温度梯度和凝固冷却速度为零,此时组织生长方向只综合激光扫描方向和沉积增高方向,所成形的组织形态更为直观,便于分析。在实际操作时,尽管采用精准的电火花切割技术,且在试样切取前进行了切取线准确定位(试样磨制、抛光和腐蚀),但由于激光沉积搭接单道宽度仅为 $\sim 2\text{mm}$ (图 21),且成形组织极其细小,准确切割出中心剖面较为困难,故对板状试样进行了多次切取分析。

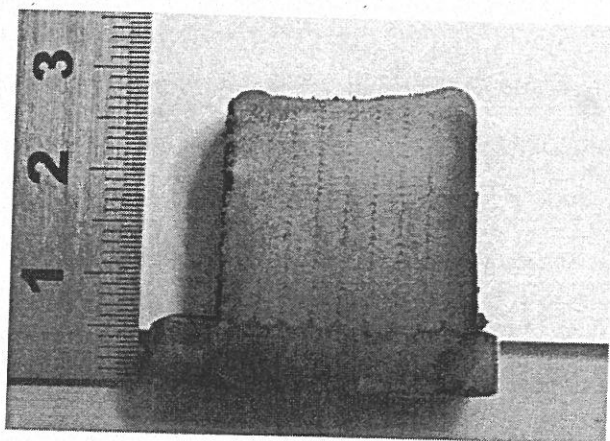


图 21 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 高温钛合金板状试样宏观组织

图 22 为板状 Ti60 合金的 YOZ 面(单道多层沉积中心剖面)低倍金相组织图,可以看到,同一道次沉积层与层之间的往复扫描方式形成了组织的“之”字外延生长形态

(图 22a、b)，且每一沉积层是由沿 $\langle 100 \rangle$ 方向定向生长的 β 柱状晶构成(图 22d)，从图 22c 中可看到激光往复扫描金属熔池凝固后所留下的熔池线痕迹，其 β 柱状晶正是垂直于此熔池固液界面线生长，其生长方向如图 22d 中标识所示。

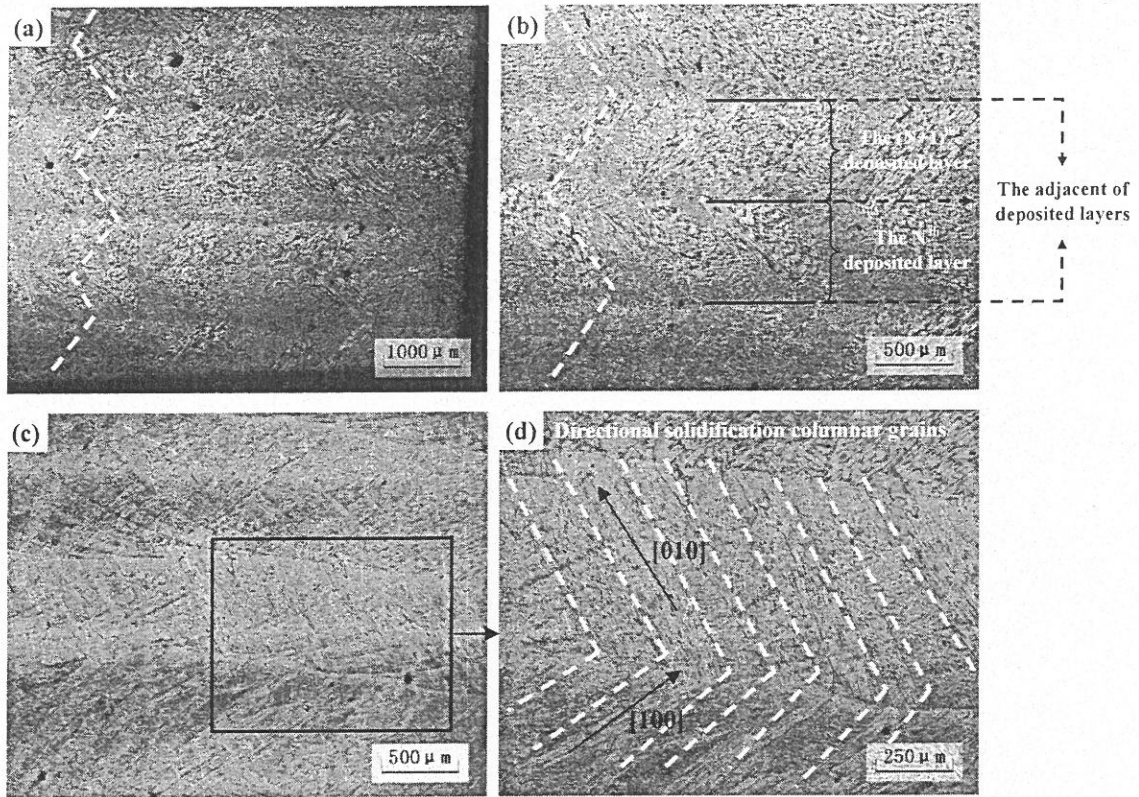


图 22 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 板状试样 YOZ 面低倍金相组织

图 23 分别给出了激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 板状试样 XOY 面和 YOZ 面高倍金相组织形貌。通过高倍组织观察发现，宏观上定向生长的 β 柱状晶内部存在更为细小的亚晶结构结晶形态，为了使组织结构的显现较为突出，进行了组织的深腐蚀形貌(图 23a、b)摄取，可以看到柱状晶内部的亚结构为细密的胞状晶，且细胞晶沉积层与层之间同样出现了“之”字型外延生长现象，但由于采取深腐蚀手段，细小的稀土复合物大部分脱落，只留下残留的空洞痕迹(图 23c、d)。图 23e、f 为试样的 XOY 面和 YOZ 面高倍浅腐蚀金相组织形貌，从图中可以清楚地看到，柱状晶内部超细胞晶的横断面和纵截面组织形态，且稀土复合物得到较好的保留。与棒材成形组织相似地，Ti60 合金以 β 柱状晶凝固后，当温度冷却至 β 转变点以下时， β 相将向 α 相转变，观察到凝固后室温组织为细小编织状网篮组织(图 23f)。

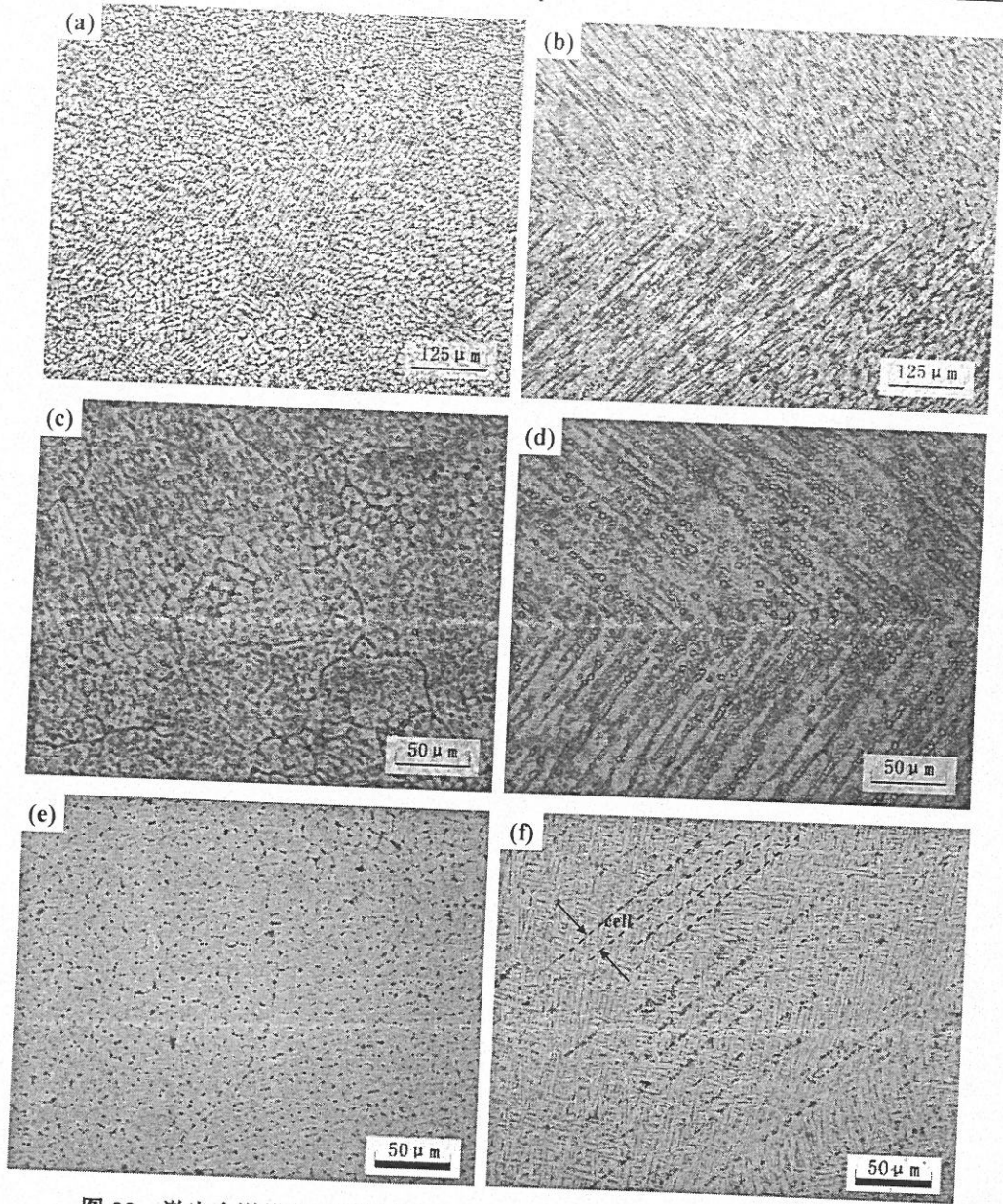


图 23 激光多道搭接逐层熔化沉积 Ti60 板状试样深浅腐蚀高倍金相组织
(a)(c)(e) XOY 面; (b)(d)(f) YOZ 面

为进一步证明其三维组织形态, 选择能更好显示晶粒生长方向的 AOB 倾斜纵截面 (图 24), 由于沉积层与层之间采取往复扫描方式, 所得组织应为超细胞状柱状晶横、纵断面的层与层交替组织。经测定, 宏观上原始 β 柱状晶直径约 $80\sim 130\mu\text{m}$, 微观上柱状晶内部无侧向分枝超细胞晶间距约 $5\sim 9\mu\text{m}$ 。

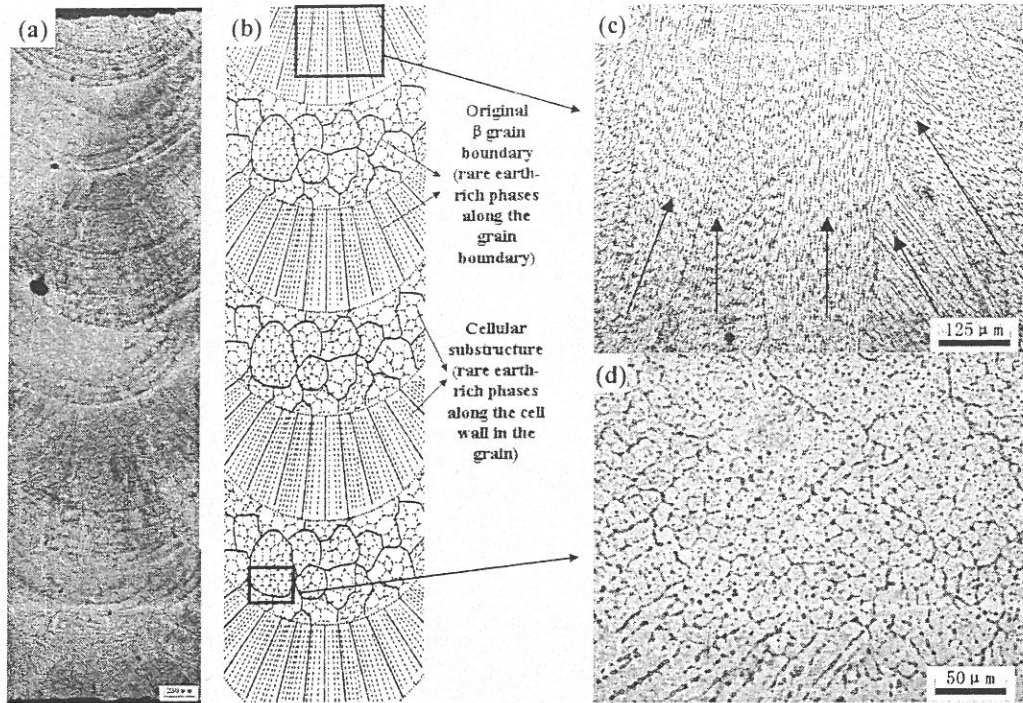


图 24 激光熔化沉积 Ti60 板材倾斜纵截面 (AOB 面) 层与层交替组织

前一节棒状 Ti60 试样顶端快速凝固组织分析中, 激光熔池即刻停光快速凝固顶端区域存在高速端生长的无侧向分枝细胞晶组织, 并测得细胞晶间距为 $20\sim 25\mu\text{m}$, 而本节中板状试样运动激光熔池所得到的无侧向分枝细胞晶间距仅为 $5\sim 9\mu\text{m}$, 板材 Ti60 合金细胞晶间距高度细化。

这是由于板材成形采用激光逐层扫描熔化沉积多道搭接方式, 激光熔池呈现三维运动状态, 已成形组织热量散失较快, 故其温度梯度受前一层已成形组织热量影响较小, 即属于高温梯度凝固范围。而棒材成形采用原位自约束连续提升方式, 激光熔池呈现一维运动状态, 使棒材成形始终处于持续加热传热状态下, 故即使是最后成形的熔池凝固范围, 其温度梯度也不是非常高。文献表明^[50,52], 温度梯度的增大会缩小枝晶形态存在的速度范围, 降低枝晶转变点的生长速度。且当温度梯度大到一定值时, 在整个结晶速率范围内晶体都将以无侧向分枝的胞状晶形态生长。板材激光熔池处于高温梯度范围内, 且未观察到胞状树枝晶, 可认为板材温度梯度已大到一定值, 故在激光熔池底部到顶部的柱状晶凝固生长速度范围内, 宏观上 β 柱状晶内部都是以无侧向分枝超细胞晶形态生长的。且由于板材温度梯度和凝固生长速度均比棒材高得多, 故其细胞晶间距高度细化。

前文观察分析中, 棒材顶端胞状树枝晶区要比无侧向分枝细胞晶区范围大得多, 这

也正是由于棒材顶端因原位提升成形使得激光熔池温度梯度未大到所谓的一定值,其枝胞转变点速率会因温度梯度并非极高而增大,使其树枝晶存在速度范围变宽,从而棒材胞状树枝晶较多而无侧向分枝细胞晶存在极少。

激光逐层熔化沉积快速成形 Ti60 板材凝固过程是激光熔池以先一层柱状晶 β 晶粒组织为非均质形核衬底外延生长,逐层提升形成“之”字形交替超细胞晶组织的过程。在激光熔池极快凝固生长速度下,枝晶间距及枝晶尖端半径均减小,曲率效应将变成组织形态的控制因素,高速率生长,高度细化的枝晶端部过冷以及激光熔池极高温梯度所导致的 Ti60 实际结晶温度区间狭窄,将导致实际糊状区宽度被压缩,严重限制其侧向分枝的形成与发展,从而形成了无侧向分枝的超细胞晶组织。

3.3.2 激光熔化沉积 Ti60 板状试样与 TA15 基体连接区显微组织

本实验中高温钛合金 Ti60 板材试样以 TA15 轧制板材作为基材进行成形,图 25 给出了 Ti60 合金与 TA15 基材的连接区低倍组织形貌。从图中可以看出,高温钛合金 Ti60 与 TA15 基材连接区衔接性较好,组织均匀致密,无缺陷孔洞。

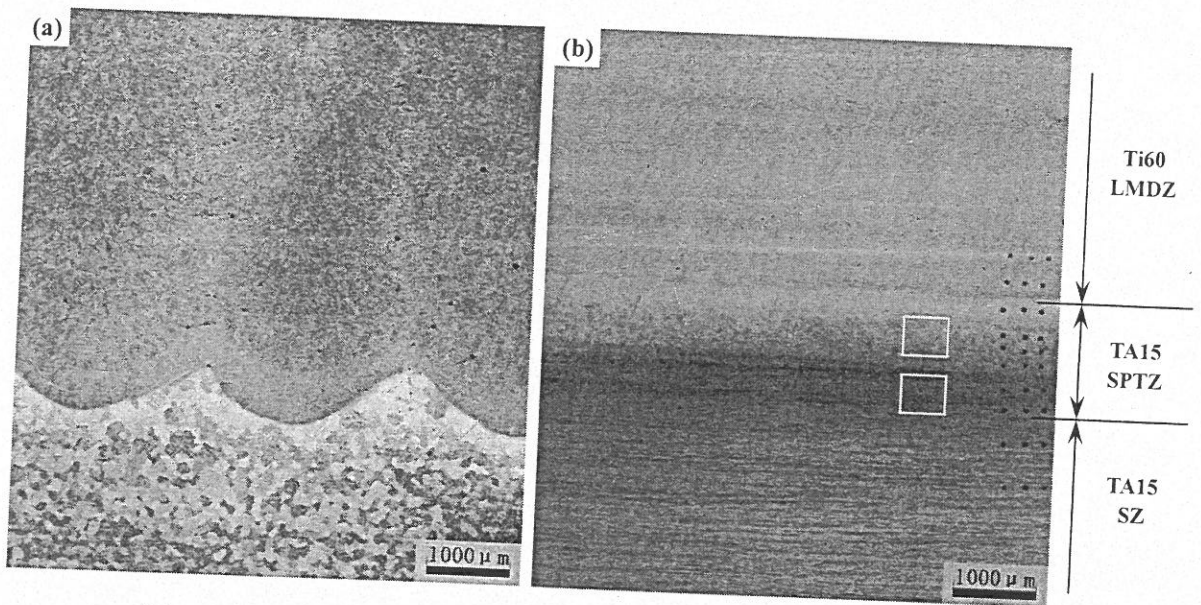


图 25 激光熔化沉积 Ti60 沉积层与 TA15 基体连接区低倍金相组织

从图 25b 纵剖面 (YOZ) 图中可以看到组织大致分为四种形貌状态: 高温钛合金 Ti60 外延定向生长柱状晶, TA15 稍粗等轴晶, TA15 较细等轴晶 (黑色条带状区域) 和 TA15 未受热影响基材组织 (其原始 β 晶粒边界并不明显), 通过高倍组织观察, 其中 TA15 稍大等轴晶区 (图 26a) 和较细等轴晶区 (图 26b) 均为 TA15 固态相变区组织,

只因其固态相转变程度不同而使侵蚀后的金相组织呈现不同状态。分别将各个区域定义为：高温钛合金 Ti60 沉积层 (Ti60 Laser Melting Deposited Zone, Ti60-LMDZ)，TA15 固态相变区 (TA15 Solid-state Phase Transformation Zone, TA15-SPTZ) 和 TA15 基材区 (TA15 Substrate Zone, TA15-SZ)。

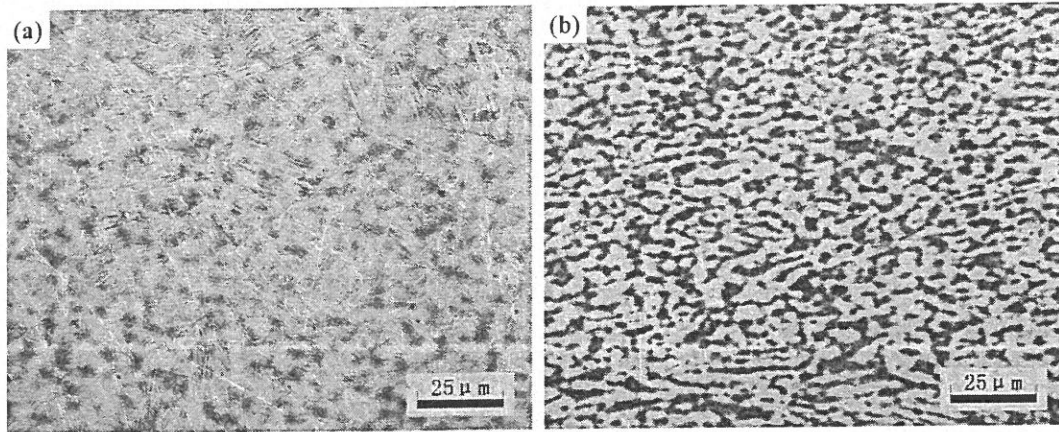


图 26 TA15 基体固态相变区 (TA15-SPTZ) 高倍金相组织

图 27 给出了激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 沉积层与 TA15 基体连接区显微硬度值分布情况，可以看到整体合金显微硬度在 300~370HV 范围内，且在不同组织区域内其硬度水平是较稳定的，从 TA15 基材区至 TA15 固态相变区再到 Ti60 熔化沉积层，其平均硬度值逐渐上升：未受热影响的 TA15 基材平均硬度最低，仅为 310HV 左右；TA15 固态相变区内硬度值稍高些，约 338HV，且在此区域内，接近基材区的硬度值较接近 Ti60 沉积层区的硬度值略高一点；而激光熔化沉积 Ti60 合金的显微硬度值最高，在 365HV 左右的水平上，且沿沉积增高方向各沉积层硬度值变化不大。

分析原因，主要是由于未受热影响 TA15 基材区组织由大量初生 α (白色变形等轴 α) + 极少量 β 转变组织 (黑色区域) 组成 (图 28a)，其硬度值主要由钛合金 α 固溶体硬度值来决定；而 TA15 与沉积层相连的基材因受到激光熔化第一沉积层热源的作用，发生显著的组织变化，构成 TA15 固态相变区，其中接近未受热影响基材区的组织 (图 28b) 因距离激光热源较远，温度未到达 β 相变点，只发生了部分 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相转变过程，构成了不完全重结晶区，得到细小的 TA15 等轴 β 晶粒，晶粒尺寸约为 20~40 μm ，内部存在较多未发生固态相变的变形等轴初生 α 相，且由于此处合金距离传热基材最近而使随后的冷却速度最快，得到少量的 $\beta \rightarrow \alpha'$ 转变的针状马氏体，从而使硬度高于 TA15 基材组织；