

# 混合焓对激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金 凝固组织的影响 \*

张凤英

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064)

谭华 陈静 林鑫 黄卫东

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要** 分别以预合金粉末和混合元素粉末为原料进行激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金, 采用 XRD 研究了预合金粉末、混合元素粉末和沉积试样的相组成, 采用金相显微镜研究了沉积试样的凝固组织. 结果表明, 预合金法激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织由外延生长的柱状晶组成, 且随激光功率的提高, 合金凝固组织倾向于由柱状晶转变为等轴晶; 随着激光功率由 1600 W 增加至 2700 W, 混合元素法激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织则由粗大等轴晶逐渐转变为外延生长的柱状晶. 扫描速率对合金凝固组织的影响较小. 对混合焓对合金凝固组织的影响进行了讨论.

**关键词** 激光多层沉积, 混合元素粉末, Ti-6Al-4V, 混合焓, 凝固组织

中图分类号 TG146.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2012)02-0159-05

## INFLUENCE OF MIXING ENTHALPY ON THE MICROSTRUCTURE OF LASER MULTI- LAYER DEPOSITED Ti-6Al-4V ALLOY

ZHANG Fengying

School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064

TAN Hua, CHEN Jing, LIN Xin, HUANG Weidong

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: ZHANG Fengying, Tel: (029)82337340, E-mail: zhangfengying@chd.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51105311), China Postdoctoral Science Foundation (No.201104679) and State Key Laboratory of Solidification Processing in NWP (No.SKLS201102)

Manuscript received 2011-06-02, in revised form 2011-07-11

**ABSTRACT** XRD and OM were used to study the phase constitution and solidified structure of the Ti-6Al-4V alloys prepared by laser multi-layer deposited pre-alloyed powder and blended elemental powder. It was found that the deposited layer obtained by using the pre-alloyed powder consists mainly of the epitaxial columnar grains, and the solidified structures change from the columnar grains to the equiaxed grains with increasing laser power. Meanwhile, the solidified structures of the deposited layer obtained by using the blended elemental powders change from large equiaxed grains to epitaxial columnar grains with increasing laser power from 1600 W to 2700 W. Laser scanning velocity has little effect on the morphology of the prior grains in the deposited layer obtained by using the blended elemental powders. The influence of mixing enthalpy on the structures of Ti-6Al-4V alloy was discussed also.

**KEY WORDS** laser multilayer deposited, blended elemental powder, Ti-6Al-4V, mixing enthalpy, solidified structure

\* 国家自然科学基金项目 501105311, 中国博士后科学基金项目 201104679 和西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题项目 SKLS201102 资助

收到初稿日期: 2011-06-02, 收到修改稿日期: 2011-07-11

作者简介: 张凤英, 女, 1980 年生, 讲师, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00351

同步送粉激光多层沉积技术是近十几年迅速发展起来的一项先进制造技术, 通过将金属粉末实时送入运动的激光熔池, 逐点逐层沉积, 能够实现高性能复杂结构致密金属零件的自由立体成形以及受损零件的修复<sup>[1]</sup>. 同时, 同步送粉方式还赋予激光多层沉积一种新的技术可能性, 即将构成合金的各元素粉末, 或某些元素粉末和中间合金

粉末混合送入激光熔池,在熔池中合金化,进而通过多层激光熔覆沉积制备出成分均匀或梯度分布的合金材料.混合元素法激光多层沉积能够实现合金成分的柔性化设计,为实现材料设计-制备成形-组织性能一体化控制创造了可能<sup>[1]</sup>.

文献[2—6]中报道了以混合元素粉末为原料,激光多层沉积 Ti-xV, Ti-xMo, Ti-xTa 和 Ti-8Al-xV( $0 < x \leq 25$ )合金的成分、组织及相分布特征, Ti-TiB 和 Ti-6Al-4V-TiB 复合材料中 TiB 沉淀相的结构特征以及 Ti-Nb-Zr-Ta 合金的成分、组织和性能之间的关系.许小静等<sup>[7-8]</sup>以元素粉末为原料,研究了激光多层沉积 Ti-20Ni 和 Ti-80Ni 合金的显微组织及力学性能.

混合元素法激光多层沉积过程实质上是在短时存在的运动小熔池中各元素的合金化过程,这个过程中产生的热力学混合焓会对成形过程产生重要影响. Fraser 等<sup>[9]</sup>通过混合元素粉末 Ti-10%Cr 和 Ti-10%Nb 的激光沉积实验,研究了热力学混合焓对沉积试样成分均匀性及成形所需临界能量密度的影响.结果表明,混合焓为负(即元素粉末的合金化过程为放热过程)时有利于使试样成分均匀,相应成形所需临界能量密度较低;混合焓为正(即元素粉末的合金化过程为吸热过程)时则相反.研究<sup>[10]</sup>发现,混合元素法激光多层沉积 Ti-6Al-4V 时,所获得的沉积层凝固组织特征与采用预合金粉末时有所不同,分析表明,这与激光熔池内合金化过程产生的混合焓有关.可见,混合元素法激光多层沉积过程中,混合焓的产生不仅会影响沉积试样的成分均匀性,同样可能会对沉积层的凝固组织特征产生重要影响,研究其影响规律并揭示影响机理,对于控制混合元素法激光多层沉积钛合金的凝固组织特征具有重要意义.

本文以 Ti-6Al-4V 合金为研究对象,在相同工艺条件下采用预合金粉末和混合元素粉末为原料进行激光多层沉积,对比研究激光沉积工艺参数对合金凝固组织特征的影响规律,结合多元合金混合焓的计算、多元合金凝固柱状晶/等轴晶转变(columnar to equiaxed transition, CET)模型以及激光熔池区域温度测量,讨论激光熔池内合金化过程对激光多层沉积 Ti-6Al-4V 凝固组织特征的影响.

## 1 实验方法

实验用 Ti-6Al-4V 预合金粉末的粒径约 150  $\mu\text{m}$ , O 含量为(质量分数,下同)0.13%;混合元素粉末由纯 Ti 粉(粒径 65.4  $\mu\text{m}$ , O 含量 0.069%)、纯 Al 粉(粒径 83.5  $\mu\text{m}$ , O 含量 0.071%)和纯 V 粉(粒径 56.8  $\mu\text{m}$ , O 含量 0.085%)按合金成分配制后经球磨混合 2 h 制成,球磨使用行星球磨机在 Ar 保护下进行.

激光多层沉积实验在西北工业大学凝固技术国家重点实验室的激光立体成形系统上完成,该系统由 RS-850

型 5 kW CO<sub>2</sub> 激光器、LPM-408 四轴联动数控工作台、GTV PF2/2 型高精度送粉器、同轴送粉喷嘴和惰性气氛加工室等组成.以纯 Ti 为基底进行激光多层沉积实验,制备 50 mm×(8—12)mm×3 mm 尺寸的 Ti-6Al-4V 合金薄板试样,成形过程在充满 Ar 的惰性气氛加工室内进行,实验参数为:激光功率 1250—2700 W,激光光斑直径 3.0 mm,送粉速率 4.5 g/min,载气流量 3 L/min,激光扫描速率 2.5—7.5 mm/s.沉积过程中采用熔池温度监测系统<sup>[11]</sup>对激光熔池温度进行实时监测,以获得稳态熔池表面的温度分布.温度监测系统由光纤式比色测温仪和实时测温软件组成,测温时采样频率为 100 Hz,光学探头的视场直径为 2 mm.

将不同工艺条件下获得的激光沉积试样沿激光扫描方向对称剖开,依次用 400, 600, 800, 1000 和 1200 号砂纸对剖面进行研磨后抛光,利用 Kroll 试剂(5 mL HF+15 mL HNO<sub>3</sub>+100 ml H<sub>2</sub>O)对试样抛光表面进行腐蚀后,采用 OLYMPUS PMG-3 金相显微镜(OM)对沉积试样的凝固组织进行观察.

采用 X'Pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)对预合金粉末、经球磨后的混合元素粉末及沉积试样的物相组成进行分析.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 预合金法激光多层沉积 Ti-6Al-4V 凝固组织

图 1 示出了不同激光功率条件下采用预合金粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织.可以看出,在  $v=7.5$  mm/s 时,不同激光功率条件下获得合金凝固组织均为外延生长的柱状晶;随着激光功率的提高,柱状晶的宽度略有增大,宽度由激光功率为 1250 W 时的 500—800  $\mu\text{m}$  增加到 2700 W 时的 800—1000  $\mu\text{m}$ ;在较低的激光功率条件下(1250 和 1600 W),柱状晶呈现出较好的外延生长特性,贯穿多层沉积层,长度达数毫米(图 1a 和 b);激光功率较高(2700 W)条件下,柱状晶的长宽比明显减小,且沉积试样顶部存在一层很薄的等轴晶区,等轴晶晶粒尺寸约 200  $\mu\text{m}$ (图 1c).

### 2.2 混合元素法激光多层沉积 Ti-6Al-4V 凝固组织

图 2 示出了不同激光功率条件下采用混合元素粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织.可以看出,随着激光功率的提高,合金凝固组织逐渐由粗大等轴晶转变为外延生长的柱状晶;在激光功率为 1600 W 时,沉积的合金凝固组织主要由粗大等轴晶组成,等轴晶晶粒尺寸分布范围为 500—1000  $\mu\text{m}$ ,且形状不规则,同时需要注意的是,试样顶部呈现出一定的外延生长特性(图 2a);激光功率增大至 1850 W 时,沉积层中下部仍由粗大且形状不规则的等轴晶粒组成,而沉积层中上部则转化为外延生长的柱状晶,且柱状晶晶粒尺寸显著大于中下部的等轴晶晶粒尺寸,柱状晶宽度达到 1000—1500  $\mu\text{m}$ (图 2b);

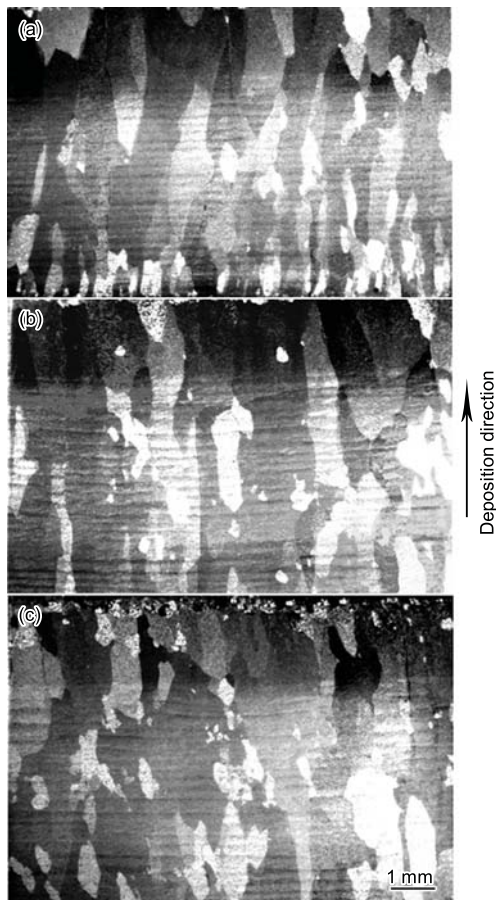


图 1 不同激光功率条件下采用预合金粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织  
**Fig.1** Microstructures of laser multi-layer deposited Ti-6Al-4V from pre-alloyed powder at laser powers 1250 W (a), 1600 W (b) and 2700 W (c) (scanning rate 7.5 mm/s)

光功率达到 2700 W 时,除试样顶部存在一层很薄的等轴晶区外,沉积层的凝固组织均由外延生长特性较好的柱状晶组成,柱状晶粒宽 1000—1500  $\mu\text{m}$ ,长度达数毫米,贯穿多层沉积层(图 2c)。

图 3 示出了不同的扫描速率条件下采用混合元素粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织。可以看出,所有试样的中下部均由粗大不规则等轴晶粒组成,而中上部由外延生长的柱状晶组成,合金凝固组织特征十分相似,只是随着扫描速率的增大,等轴晶晶粒和柱状晶晶粒尺寸均有所减小,说明激光扫描速率对合金凝固组织的影响较小。

### 2.3 XRD 分析

为了解原料粉末和沉积试样的物相变化,对预合金粉末、混合元素粉末及沉积试样进行了 XRD 分析,结果如图 4 所示。可见,预合金粉末和沉积试样均为  $\alpha$ -Ti(Al, V) 固溶体(衍射峰相比纯 Ti 衍射峰的  $2\theta$  值略大),混合元素粉末由  $\alpha$ -Ti, Al 和 V 组成,球磨混合过程中并未发生合金化。

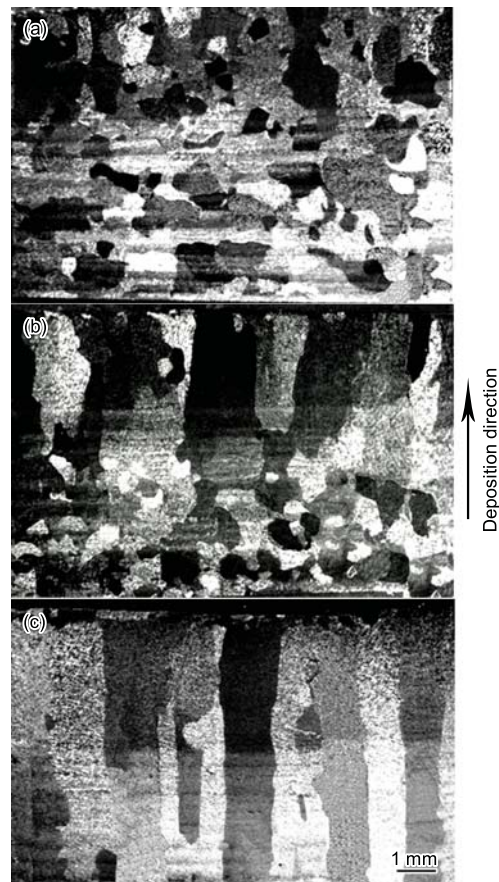


图 2 不同激光功率条件下采用混合元素粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织  
**Fig.2** Microstructures of laser multi-layer deposited Ti-6Al-4V from blended elemental powder at laser powers 1600 W (a), 1850 W (b) and 2700 W (c) (scanning rate 7.5 mm/s)

### 3 分析讨论

在激光多层沉积过程中,从激光熔池底部到顶部,温度梯度逐渐降低,而凝固速率逐渐增大,采用文献 [12] 中的柱状晶/等轴晶转变 (columnar to equiaxed transition, CET) 模型计算可知,在本文的激光多层沉积条件下,熔池中大部分区域符合柱状晶生长条件,仅在熔池顶部存在 CET 转变的可能;在激光功率较低、温度梯度较大的条件下,后一层沉积时往往会使前一层顶部形成的等轴晶发生重熔,因此,原始的柱状晶粒将沿着沉积方向连续外延生长;随激光功率的提高,激光熔池变宽变深,温度梯度逐渐降低,顶部的等轴晶层有所增厚,在下一层的重熔过程中等轴晶粒容易发生残留,切断柱状晶外延生长的连续性,使得柱状晶生长长度变短、长宽比减小。分析图 1 和 2 可知,采用预合金粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织与理论预测结果一致;而采用混合元素法激光多层沉积 Ti-6Al-4V 时,较低激光功率 (1600 W) 条件下所获得的合金凝固组织主要是粗大的等轴晶(图 2a),与 CET 模型预测结果不同,分析可能是因为混合元素粉

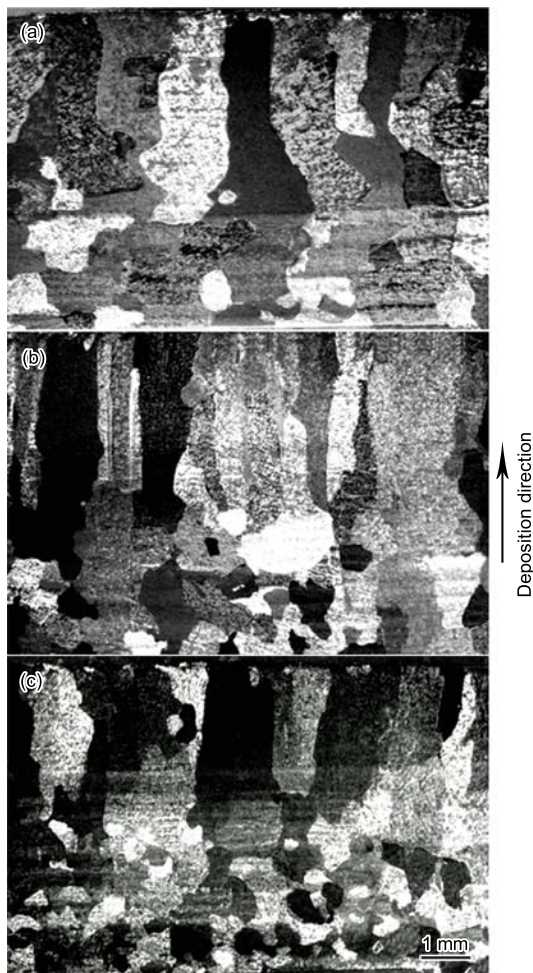


图 3 不同激光扫描速率条件下采用混合元素粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 的凝固组织

Fig.3 Microstructures of laser multi-layer deposited Ti-6Al-4V from blended elemental powder with laser scanning rates of 2.5 mm/s (a), 5 mm/s (b) and 7.5 mm/s (c) (laser power 1850 W)

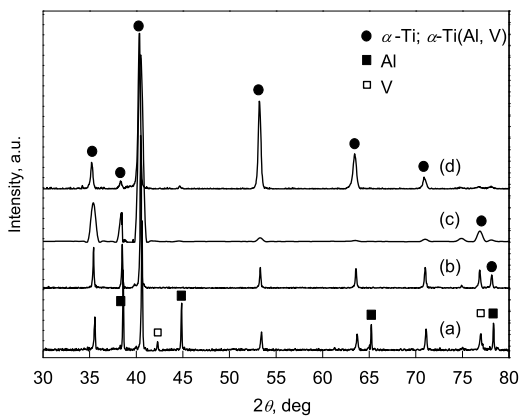


图 4 混合元素粉末、预合金粉末及分别采用预合金粉末和混合元素粉末沉积的 Ti-6Al-4V 合金的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of blended elemental powder (a), pre-alloyed powder (b) and the Ti-6Al-4V alloy deposited by pre-alloyed powder (c) and blended elemental powder (d)

末在激光熔池中存在合金化过程产生的热效应所致。

采用 Miedema 生成热计算模型, 结合 Toop 几何模型<sup>[13,14]</sup>对 Ti-6Al-4V 合金的混合焓进行计算, 结果表明, Ti-6Al-4V 合金的混合焓为  $-11.35$  kJ/mol, 即合金化过程为放热过程, 其对合金凝固过程的影响将体现在以下 2 方面:

(1) 将混合焓的产生作为一个整体热源考虑, 相同工艺条件下激光多层沉积 Ti-6Al-4V 时, 采用混合元素粉末与采用预合金粉末相比, 由于增加了一个附加的热源, 导致熔池平均温度的升高以及整体温度梯度的降低, 因而更易于发生 CET 转变. 采用定点测温实验<sup>[11]</sup>对相同工艺条件下采用混合元素粉末和预合金粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金第 5 层时熔池表面中心温度进行了实时测量, 结果如图 5 所示. 可以看出, 激光功率为 1850 W, 扫描速率为 7.5 mm/s 时, 熔池温度达到稳态后, 混合元素粉末获得的熔池平均温度比预合金粉末时约高 50 K. 由于凝固速率等于扫描速率, 估算出混合元素粉末和预合金粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金时熔池表面处的温度梯度分别为  $2.91 \times 10^5$  和  $3.58 \times 10^5$  K/m, 说明合金化过程产生的混合焓使得熔池平均温度升高、温度梯度降低. 计算出不同激光功率和扫描速率为 7.5 mm/s 时的熔池表面温度梯度, 采用 CET 模型分析, 结果发现, 在激光功率为 1600—1850 W 时, 混合元素粉末沉积所获得的合金凝固组织仍全部为柱状晶; 激光功率为 2700 W 时, 沉积层顶部会产生很薄的等轴晶层. 以上结果说明温度梯度的降低并不是导致产生本文沉积试样中粗大等轴晶的原因.

(2) 将混合焓作为局部热源考虑, 在沉积下一层时, 局部的混合焓会导致固/液界面前沿热流方向的改变, 进而引起列状晶生长方向的改变, 同时, 由于不同晶粒之间的竞争生长, 必然导致某些列状晶的生长被阻断, 从而宏观上呈现出粗大等轴晶粒形态, 即热流的扰动阻断了柱状

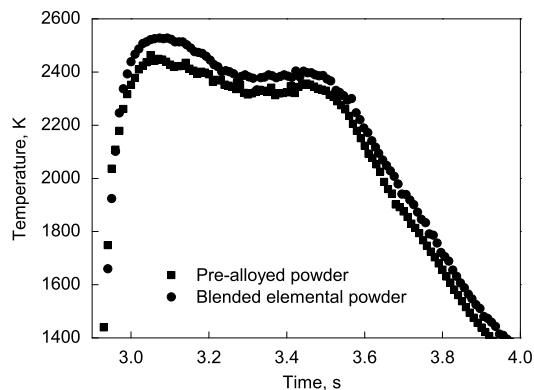


图 5 采用混合元素粉末和预合金粉末激光多层沉积时, 熔池表面中心温度的变化

Fig.5 Variations of the temperature at molten pool surface center during laser multi-layer depositing from blended elemental powder and pre-alloy powder (laser power 1850 W, scanning rate 7.5 mm/s)

晶的外延生长, 导致了粗大等轴晶粒的形成, 因此凝固组织中的等轴晶粒形貌不规则、尺寸不均匀。

激光扫描速率一定时, 提高激光功率可使熔池变宽变深, 熔池内的对流更加强烈, 温度场分布逐渐接近理想状态, 局部热源的扰动作用减弱, 因此, 随激光功率的提高, 合金凝固组织逐渐与 CET 模型预测结果趋于一致。比较图 2a, b 和 c 可知, 扫描速率为 7.5 mm/s 条件下, 激光功率为 1850 W 时, 由于基材的冷却作用, 沉积前几层时的激光熔池较浅较窄, 熔池温度较低, 因此合金凝固组织与 1600 W 时的一致; 随着沉积层数的增加, 激光熔池逐渐变宽变深, 熔池温度逐渐升高达到稳态, 因此获得的合金凝固组织逐渐转变为外延生长的柱状晶, 与高功率条件下的实验结果以及 CET 模型预测结果一致。激光功率和送粉速率一定时, 如果不考虑传热过程的影响, 则单位质量原料粉末分配所得能量一致, 因此改变激光扫描速率对合金的凝固组织影响不大。

#### 4 结论

采用预合金粉末为原料, 激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织由外延生长的柱状晶组成, 随激光功率的提高, 合金凝固组织有由柱状晶转化为等轴晶的趋势; 在激光功率较低时, 采用混合元素粉末激光多层沉积 Ti-6Al-4V 合金的凝固组织由粗大等轴晶组成, 随着激光功率的提高, 粗大等轴晶转变为外延生长的柱状晶。Ti-6Al-4V 的合金化过程为放热过程, 混合焓的扰动作用导致固/液界面前沿热流方向的改变, 进而阻断了柱状晶的外延生长, 导致了低功率条件下粗大等轴晶粒的形成; 随着激光功率的提高, 热流的扰动作用逐渐减弱, 因此合金凝固组织逐渐转变为外延生长的柱状晶。

#### 参考文献

[1] Huang W D, Lin X, Chen J, Liu Z X, Li Y M. *Laser Solid Forming Technology*. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007: 1

- (黄卫东, 林鑫, 陈静, 刘振侠, 李延民. 激光立体成形. 西安: 西北工业大学出版社, 2007: 1)
- [2] Collins P C, Banerjee R, Banerjee S, Fraser H L. *Mater Sci Eng*, 2003; A352: 118
- [3] Banerjee R, Collins P C, Bhattacharyya D, Banerjee S, Fraser H L. *Acta Mater*, 2003; 51: 3277
- [4] Banerjee R, Bhattacharyya D, Collins P C, Viswanathan G B, Fraser H L. *Acta Mater*, 2004; 52: 377
- [5] Genc A, Banerjee R, Hill D, Fraser H L. *Mater Lett*, 2006; 60: 859
- [6] Nag S, Banerjee R, Fraser H L. *Acta Biomater*, 2007; 3: 369
- [7] Xu X J, Lin X, Huang W D, Wang L. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 1081  
(许小静, 林鑫, 黄卫东, 王亮. 金属学报, 2010; 46: 1081)
- [8] Xu X J, Lin X, Yang M C, Chen J, Huang W D. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1013  
(许小静, 林鑫, 杨模聪, 陈静, 黄卫东. 金属学报, 2008; 44: 1013)
- [10] Tan H, Chen J, Zhang F Y, Lin X, Huang W D. *Rare Met Mater Eng*, 2009; 38: 574  
(谭华, 陈静, 张凤英, 林鑫, 黄卫东. 稀有金属材料与工程, 2009; 38: 574)
- [11] Tan H, Chen J, Lin X, Zhang F Y, Huang W D. *J Mater Process Technol*, 2008; 198: 454
- [12] Lin X, Li Y M, Wang M, Feng L P, Chen J, Huang W D. *Sci China*, 2003; 33E: 577  
(林鑫, 李延民, 王猛, 冯莉萍, 陈静, 黄卫东. 中国科学, 2003; 33E: 577)
- [13] Zhang B W, Hu W Y, Shu X L. *Theory of Embedded Atom Method and Its Application to Materials Science: Atomic Scale Materials Design Theory*. Changsha: Hunan University Press, 2003: 1  
(张邦维, 胡望宇, 舒小林. 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用: 原子尺度材料设计理论. 长沙: 湖南大学出版社, 2003: 1)
- [14] Guo J J, Su Y Q. *Analysis of Thermodynamics and Kinetics in Melting Process of Titanium Alloy*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998: 46  
(郭景杰, 苏彦庆. 钛合金 ISM 熔炼过程热力学与动力学分析. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998: 46)