

# 微束等离子弧熔化沉积 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的组织与相变

蔡雨升, 刘仁慈, 刘冬, 崔玉友, 杨锐

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 采用微束等离子弧焊接技术熔化沉积 Ti<sub>2</sub>AlNb 合金丝材, 在 TiAl 基合金环状试样上制备出 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金梯度材料。利用金相显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 方法及显微硬度测试, 对沉积态 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的显微组织、相组成和显微硬度进行了分析。结果表明: 微束等离子弧焊接技术熔化沉积的 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金组织由  $\beta$  相、O 相和  $\alpha_2$  相组成, 并且沿着沉积方向, 梯度材料呈现出  $\gamma+\alpha_2/\gamma\rightarrow\beta$  (固溶体)+O $\rightarrow\beta_2+O+\alpha_2$  (魏氏组织) $\rightarrow\beta$  (固溶体)+O 的相变趋势。梯度材料的硬度呈现出波浪式的分布。并且结合各元素对组织稳定性的影响, 以及微束等离子弧焊接技术所具有的特殊热循环和热积累效应, 对梯度材料在微束等离子弧焊接沉积过程中的相变规律进行了解释。

**关键词:** Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金; 微束等离子; 显微组织; 显微硬度

**中图分类号:** TG146.2\*3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)S1-015-05

TiAl 基合金具有高弹性模量、高比强度、良好的抗蠕变性能和抗氧化性能, 可在 800 °C 左右长期工作, 是一种具有良好发展前景的轻质耐高温结构材料, 在航空航天领域有着广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。国外已将 TiAl 基合金应用于制造发动机高温部件, 且地面车效果理想。随着 TiAl 基合金在许多工业领域的应用, 必然要涉及到焊接问题, 包括 TiAl 基合金的同材焊接及 TiAl 基合金与其他材料的焊接, 例如与 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金的焊接。Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金是 20 世纪 90 年代初研发的一类新型轻质高温结构材料, 具有密度低、弹性模量高、高温强度高、断裂韧性高、蠕变抗力高、热膨胀系数低、无磁性和阻燃性能好等优点, 在航空航天领域具有广阔的应用前景<sup>[2-5]</sup>。但是, Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金的密度明显高于 TiAl 基合金, 若将整体部件采用 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金制造, 将使整体部件的重量增大。由于航空航天领域的大部分热端部件并非在恒定温度下使用, 即使是同一部件, 不同部位所承受的温度和要求的力学性能也并不相同, 若能根据部件及服役环境的性能要求, 采用 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料 (functionally gradient material), 则可以在不降低飞行器性能的情况下, 进一步减轻部件重量, 同时还可以降低制造成本。等离子弧焊接是一种高能量密度的焊接方法<sup>[6]</sup>, 具有温度高 (可达 50 000 K)、能量密度大 (可达 105~106 W/cm<sup>2</sup>)、

束流温度可控制等优点<sup>[7]</sup>。焊缝的成形精度高、焊接缺陷少、外形美观, 特别适用于薄壁件的堆焊<sup>[8]</sup>。焊接电流在 0.1~15 A 范围内称为微束等离子焊接, 主要用于焊接超薄金属零件。

本实验采用微束等离子弧焊接技术制备了 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料, 研究了合金化对梯度材料显微组织的影响, 测试了梯度材料的显微硬度, 为采用微束等离子弧焊接技术制备 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料奠定基础。

## 1 实验

基于连接组装 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度结构部件之目的, 进行了在 TiAl 基合金环形件上堆焊 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金层的实验。TiAl 和 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金成分如表 1 所示。TiAl 基合金环的直径为 42 mm, 高 15 mm, 壁厚 2 mm。采用微束等离子弧焊接工艺和 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金焊丝进行堆焊实验, 堆焊结果如图 1 所示。堆焊层高度为 5 mm。内外侧修磨后经过渗透着色检测, 环件无裂纹等缺陷。采用线切割沿梯度材料高度方向切取金相试样, 并经 150#SiC 砂纸粗磨 $\rightarrow$ 2000# SiC 砂纸精磨 $\rightarrow$ 手动抛光, 抛光液为 SiO<sub>2</sub> 溶液。采用配比为 1HF:1HNO<sub>3</sub>:50H<sub>2</sub>O (体积比) 的腐蚀剂进行金相腐蚀, 通过 Zeiss Axiovert 200 MAT 光学显微镜对试样的金相组织进行观察。采用岛津 SSX-550 钨丝扫描电子显微镜 (SEM) 及附带的能

收稿日期: 2016-12-30

作者简介: 蔡雨升, 男, 1987 年生, 博士, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-83970951, E-mail: yscail4b@imr.ac.cn

表 1 实验材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of experimental material (at%)

Alloy	Al	Nb	B	Ti
TiAl	44	5	0.4	Bal.
Ti <sub>2</sub> AlNb	22	25		Bal.

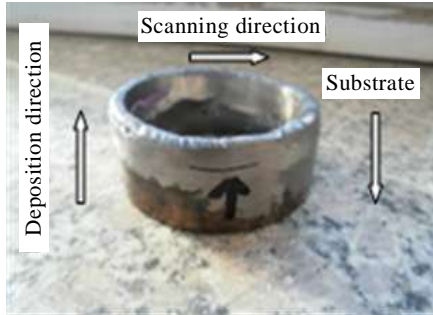


图 1 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金梯度材料成形件

Fig.1 Appearance of micro-beam plasma melting deposited TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb gradient sample

谱分析仪 (EDS) 对试样的显微组织和成分进行测定。采用 D8 discover X 射线衍射仪 (XRD) 对试样进行物相分析。利用 FM-700e 数显显微硬度仪对梯度材料的显微硬度进行测试, 硬度取值间隔为 1 mm, 每点硬度值为 10 次测量的平均值, 载荷 2 N, 加载时间为 10 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的成分分布

图 2 为 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料沿堆积高度方向的 EDS 成分分布结果, 取值间距为 1 mm。从图 2 可以看出, Ti、Al 和 Nb 元素分布均匀。这说明采用微束等离子弧焊接获得的沉积层成分均匀。从图 2 中也可以看出, 元素的分布呈现出 5 个不同的区域: 分别为 0~7 mm、8~12 mm、13~15 mm、15~16 mm 以及 16~17 mm。但是在局部 (0~4 mm 和 13~15 mm) 区间 Ti、Al 元素存在波动。其原因一方面与 EDS 测试技术本身的误差有关; 另一方面, 在沉积过程中功率可能发生波动, 导致熔池的尺寸发生变化, 使得沉积层的重熔深度发生波动, 因而造成成分的波动。这两个因素可能是造成个别区间成分出现偏差的原因。但是从整体来看, 局部区间的成分波动不会对梯度材料的成分造成影响<sup>[9]</sup>。

### 2.2 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的显微组织

图 3 为沉积态 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料沿扫描纵截面的显微组织。从图中可以清楚地看到, TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料分为明显的 5 个区域。各区域内组织致密, 无裂纹、气孔等缺陷。

图 4 为微束等离子弧熔化沉积 Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金沿堆积方向截面的光学组织照片。在图 4 中可以看到,

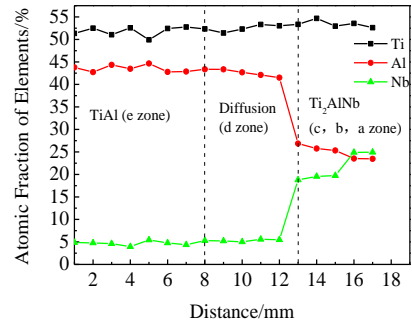


图 2 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的成分分布

Fig.2 Compositional distribution in the TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb gradient material along deposited direction measured by EDS

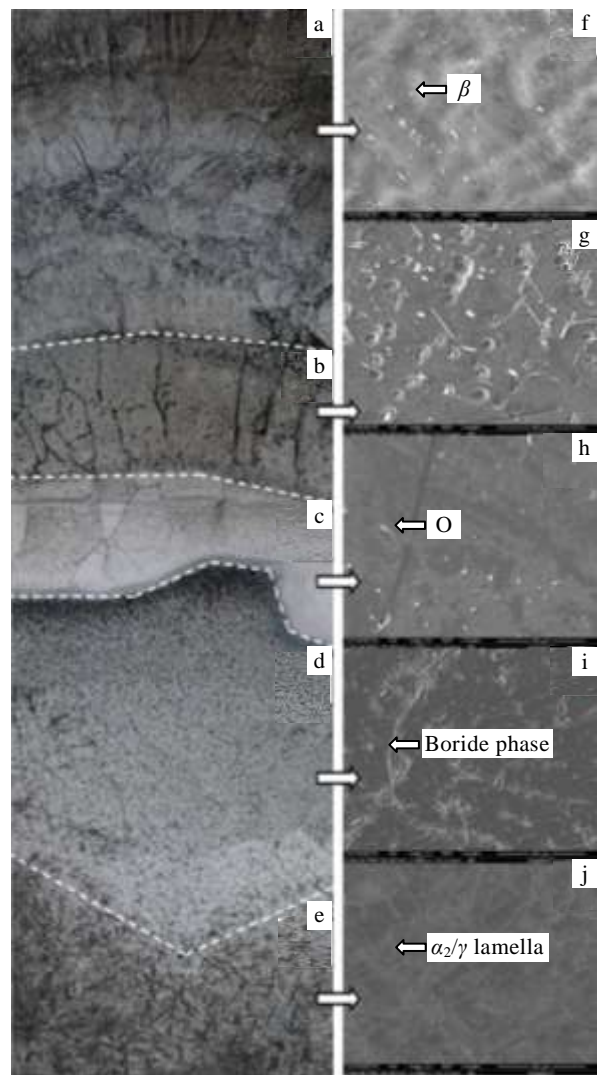


图 3 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的 OM 和 SEM 照片

Fig.3 OM (a-e) and SEM (f-j) microstructures of TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb gradient material

有粗大的  $\beta_2$  晶粒存在, 这是由于在沉积过程中, 已经凝固的沉积层在较高的温度下停留时间长且冷却速度

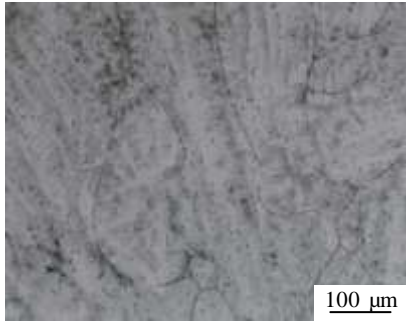


图 4 微束等离子弧热态焊 Ti<sub>2</sub>AlNb 基金沿堆积方向截面的 OM 组织照片

Fig.4 OM structure of cross-section along deposition direction for micro-beam plasma melting deposited Ti<sub>2</sub>AlNb-based alloy

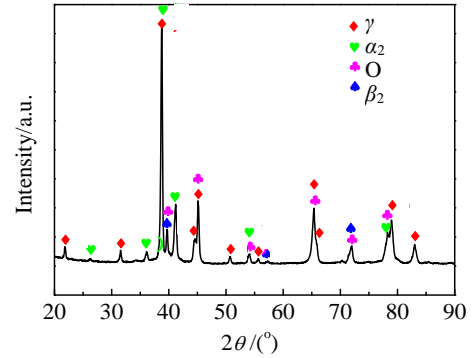


图 5 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 合金梯度材料纵截面的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of cross-section for TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb alloy gradient material

缓慢，从而使得  $\beta_2$  晶粒长大。在沉积过程中，热量散失的方向主要沿沉积的高度方向且与 TiAl 基金合金基体垂直，从而产生较高的温度梯度，使  $\beta_2$  晶粒沿高度方向生长，其轴向平行于高度方向。

图 5 为沉积态 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的 X 射线衍射图谱，X 射线衍射面与 SEM 观察面相同。由图谱可知，梯度材料组织由  $\beta_2$ 、 $\alpha_2$ 、O 相和  $\gamma$  相组成。其中  $\gamma$  相为 TiAl 基金合金的母材相，梯度材料侧趋向于形成  $\beta_2$ 、 $\alpha_2$  和 O 相。但是，不同相所对应的衍射峰的强度存在差别，这是由于 TiAl 基金合金和 Ti<sub>2</sub>AlNb 基金合金两种材料所占的比例不同，且各个组织中晶粒的大小不一，从而当 X 射线横扫过各个衍射环时，所测得衍射强度大小不一，所以衍射峰强度存在波动。另外，由于在沉积过程中存在较大的温度梯度，所以组织存在一定的择优取向，使得衍射峰的强度与标准强度有所差别<sup>[10]</sup>。

在沉积的过程中，图 3 中的 a、c 两个区域趋向于形成  $\beta_2$  相和少量的 O 相，这是因为微束等离子弧焊接具有急速加热急速冷却的特点。Kumpfert 和 Leyens 研究了 Ti-22Al-25Nb 合金的相变过程，并得到了时间-温度-转变曲线 (TTT)<sup>[11]</sup>如图 6 所示。从图 6 中可以看出，以 120 K/s 的冷却速度冷却可以使高温的  $\beta_2/\beta_0$  保存到较低的温度。而沉积过程中，梯度材料与冷基体 TiAl 基金合金的接触相当于淬火的过程，熔池具有极高的冷却速度，可达到  $10^2 \sim 10^5$  K/s<sup>[12,13]</sup>。另外，合金的相组成与其化学成分也有着密切的关系。对于 Ti<sub>2</sub>AlNb 基金合金来说，Nb 元素是  $\beta$  相稳定元素，不但可以减缓大块材料的扩散过程，还可以减慢  $\beta_2$  相析出 O 相的过程。因此高 Nb 的 Ti-22Al-25Nb 基金合金，即使以 10 K/min 的较低冷速缓慢冷却也可能将  $\beta_2$  相完全保留下来<sup>[14]</sup>。这也就是图 3 中 c 区趋向于形成  $\beta$  相的原因。而图 3 中 a 区形成单一的  $\beta_2$  相主要是由于沉

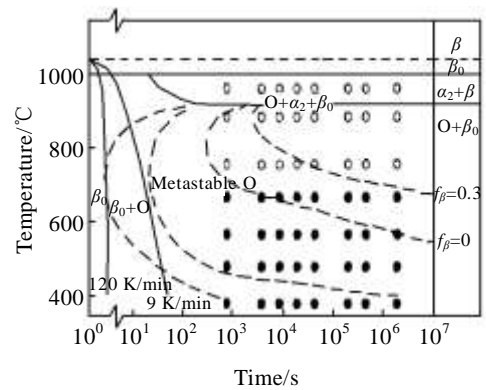


图 6 Ti-22Al-25Nb 合金的时间-温度-转变曲线

Fig.6 Time-Temperature-Transformation (TTT) curves of Ti-22Al-25Nb alloy<sup>[11]</sup>

积过程中  $\beta_2$  过饱和固溶体较稳定，因此其发生相变所需要的温度升高，析出的时间也变长，即相变所需要的驱动力增大，需要的热量积累增多。当接近样品顶部时，热循环所积累的热量不足以使  $\beta_2$  相发生相变，因此在 a 区得到了  $\beta_2$  相。而 a、c 两区析出少量 O 相则主要是受样品本身尺寸的影响，其形成的机理与 b 区 O 相的形成过程一致。由于样品的尺寸较小，a、c 两区中已形成的单相  $\beta_2$  晶粒受到 b 区形成时热循环的影响，从而析出少量的 O 相。

图 3 中的 b 区主要是由 O+ $\beta_2$ + $\alpha_2$  相组成。其高倍图片如图 7 所示，其中黑色等轴状的是  $\alpha_2$  相，条状的是 O 相，基体为  $\beta$  相。且少量 O 相与  $\alpha_2$  相形成了镶嵌组织，共同形成了  $\alpha_2$ /O 颗粒。O+ $\beta_2$  相组织的形成与沉积过程中的热循环过程有关。在高能束的作用下，梯度材料逐层堆积，已经形成的堆积层在后续层的形成过程中不断地经历不均匀的加热和冷却，并且随着该过程的进行，冷却速度逐渐降低，热量积累逐渐增

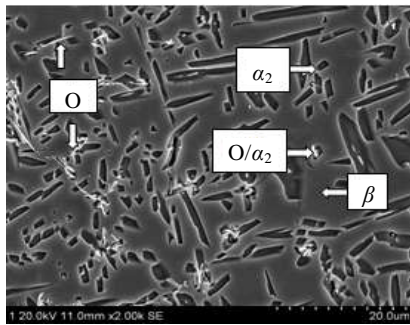


图 7 图 3 中 b 区的高倍 SEM 照片

Fig.7 SEM microstructure of b zone in Fig.3

多<sup>[15,16]</sup>。因此高温保留下来的 $\beta_2$ 相会经历自时效处理,使得之前保留下来的 $\beta_2$ 相发生失稳分解,从而使得 O 相析出。由于母材化学成分的差异, O 相的析出将以两种不同的形式发生<sup>[17]</sup>。当合金成分接近(Ti, Al)<sub>3</sub>Nb 时, O 相通过六方有序 D019 结构有序化形成;当合金成分接近 Ti<sub>2</sub>AlNb 时, O 相以 $\beta_2$ 结构的基体 $\beta_0$ 相通过 B19 结构的中间过度相(O')向 O 相转变。本实验材料的成分接近于 Ti<sub>2</sub>AlNb 成分(如表 1 所示),因此认为, O 相的形成是通过第二种途径形成的。与此同时,当梯度材料经历自时效时, $\alpha_2$ 相会在晶界和亚晶界处优先析出。但是 $\alpha_2$ 相的含量和尺寸,由于动力学的原因将保持不变<sup>[18]</sup>。因此, b 区的最终组织是由 O+ $\beta_2$ + $\alpha_2$ 三相组成的魏氏组织。

图 3 中的 d、e 两区主要成分为 TiAl 基合金,从 e 区的 SEM 照片可以看出, TiAl 基合金的组织由 $\alpha_2/\gamma$ 片层组织和少量分布在层片晶团间的等轴 $\gamma$ 晶粒组成。由于 $\gamma$ 相的含量较少,所以对 $\alpha$ 相长大的阻碍作用较弱,因此产生的 $\alpha_2/\gamma$ 片层组织较为粗大。此外,在组织中还发现条状的析出相,根据此相的形态并结合相关文献的介绍认为,此条状物为原位初生的硼化物相<sup>[19,20]</sup>。由于硼化物相具有一定的亮度,说明此硼化物相中固溶了 Nb 元素<sup>[21]</sup>。与 e 区相比, d 区在成分上与 e 区差别不大,两者的主要区别在于 e 区为原始 TiAl 基合金组织,而 d 区虽然在成分上与 e 区相同,但是 d 区在沉积过程中经历了多次热循环过程。从而造成 d 区晶粒尺寸要小于 e 区的晶粒尺寸,这是因为 d 区在沉积的过程中受到多次热循环的影响,热量逐渐积累使晶界具有较高的能量,易于满足形核的能量条件,所以 $\alpha$ 相在晶界处首先形核,同时由于加热速度快, $\alpha_2/\gamma$ 片层组织转变成为较前一次热处理更小的 $\alpha$ 相,在降温后得到尺寸和间距更小的 $\alpha_2/\gamma$ 片层组织和更多的晶界。如此反复,使片层组织的平均尺寸大大减小<sup>[22]</sup>。图 3i 中的白色条状物也是硼化物相。

### 2.3 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的显微硬度

梯度材料的显微硬度变化情况如图 8 所示。13~18 mm 区间为梯度材料的沉积层,其 HV 硬度值在 4.295~6.092 GPa 间变化,呈“山脊”形状分布。由于 17~18 mm 和 13~14 mm 区间对应于图 3 中的 a、c 两个区域,这两个区域是由 $\beta$ 相和少量的 O 相组成,因此这两个区域的硬度值主要是 $\beta$ 相的硬度。15~16 mm 区间对应于图 3 中的 b 区,该区的硬度明显高于 a、c 两区,这是因为与 a、c 两区相比, b 区析出了大量的 O 相以及少量的 $\alpha_2$ 相,对 $\beta$ 基体产生了第二相强化的作用,所以沉积层的硬度 b 区最高, a、c 区硬度差别不大。1~7 mm 和 8~12 mm 区间分别对应于图 3 中的 e、d 两区, e 区是 TiAl 基合金母材区,其 HV 硬度值在 5.36~5.567 GPa 间变化。而 d 区的硬度明显高于 e 区,其范围在 6.032~6.326 GPa 间浮动。造成这一现象的原因主要有以下两点:首先, d 区的组织由于经历了多次热循环的作用,因此其晶粒的尺寸要小于 e 区的晶粒尺寸;其次, d 区成分中的 Nb 元素要高于 e 区中 Nb 元素的含量,因此随着 Nb 含量的提高,固溶强化的效应也随之增强。综上所述,两种原因共同造成了 d 区的硬度值远高于 e 区。

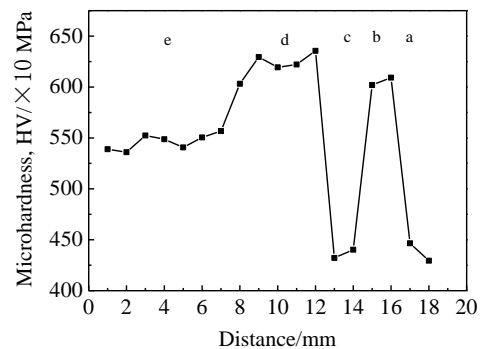


图 8 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料的显微硬度分布

Fig.8 Microhardness distribution of the TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb gradient material along the deposited direction

## 3 结 论

1) 采用微束等离子弧热态焊的方法可以制备 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 梯度材料环形件,环形件经过渗透着色检测,无裂纹等缺陷。

2) 随着距离基体母材 TiAl 基合金距离的增加,梯度材料的相演变表现为: $\gamma+\alpha_2/\gamma\rightarrow\beta$ (固溶体)+O $\rightarrow\beta_2$ +O+ $\alpha_2$ (魏氏组织) $\rightarrow\beta$ (固溶体)+O。

3) 梯度材料的硬度呈现出波浪式的分布。在 TiAl 基合金侧最大峰值为 6.326 GPa, Ti<sub>2</sub>AlNb 基合金侧最



大峰值为 6.092 GPa。在样品顶端和 TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb 交界处, 显微硬度值最低, 只有 4.295 GPa。

#### 参考文献 References

- [1] Chen Bo(陈波), Xiong Huaping(熊华平), Mao Wei(毛唯) *et al. Aerospace Welding International Forum*(航空航天焊接国际论坛)[C]. Beijing: China Machine Press, 2004: 375
- [2] Banejee D, Gofia A K, Nandi T K *et al. Acta Metallurgica*[J], 1988, 36(4): 871
- [3] Gogia A K, Nandy T K, Banerjee D. *Intermetallics*[J], 1998, 6(7/8): 741
- [4] Chu F, Mitchell T E, Majumdar B *et al. Intermetallics*[J], 1997, 5(2): 147
- [5] Si Yufeng(司玉峰), Meng Lihua(孟丽华), Chen Yuyong(陈玉勇). *Aerospace Materials and Technology*(宇航材料工艺)[J], 2006, 3: 10
- [6] Welding Teaching and Research Section, Shenyang Institute of Mechanical and Electrical (沈阳机电学院焊接教研室). *Plasma Arc and Weld*(等离子弧与焊接)[M]. Beijing: Science Press, 1978
- [7] Jiang Huanzhuong(姜焕中). *Arc Welding and Electroslag Welding*(电弧焊与电渣焊)[M]. Beijing: China Machine Press, 1980
- [8] Foest R, Schmidt M, Becher K. *International Journal of Mass Spectrometry*[J], 2006, 248(3): 87
- [9] Yang Mocong(杨模聪), Lin Xin(林鑫), Xu Xiaojing(许小静) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(6): 729
- [10] Liu Yantao(刘彦涛), Gong Xinyong(宫新勇), Liu Mingkun(刘铭坤) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2014, 41(1): 1030051
- [11] Leyens C, Prters M: Translated by Chen Zhenhua(陈振华) *et al. Titanium and Titanium Alloys*(钛与钛合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 52
- [12] Jia Wenpeng(贾文鹏), Lin Xin(林鑫), Chen Jing(陈静) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2007, 34(9): 1308
- [13] Xi Mingzhe(席明哲), Yu Gang(虞钢). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2004, 31(12): 1527
- [14] Wu Bo(吴波). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2002
- [15] Li Yanmin(李延民), Liu Zhenxia(刘振侠), Yang Hai'ou(杨海鸥) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(5): 521
- [16] Griffith M L, Schlienger M E, Harwell L D *et al. Materials and Design* [J], 1999, 20: 107
- [17] Zhang Yonggang(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Chen Guoliang(陈国良) *et al. Structural Materials of Intermetallic Compound*(金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001
- [18] Boehlert C J, Majumdar B S, Seetharaman V *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30(9): 2305
- [19] Hu D. *Intermetallics* [J], 2002, 10(9): 851
- [20] Beschliesser M, Chatterjee A, Lorich A. *Materials Science and Engineering A* [J], 2002, 329-331: 124
- [21] Huang Jinsong(黄劲松), Huang Lan(黄岚), Zhang Yonghong(张永红) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2006, 27(6): 78
- [22] Sun Tao(孙涛), Wang Qing(王清), Geng Ming(耿明) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2009, 30(2): 96

## Microstructure and Phase Evolution in TiAl-Ti<sub>2</sub>AlNb Gradient Material Prepared by Micro-beam Plasma Melting Deposition

Cai Yusheng, Liu Renci, Liu Dong, Cui Yuyou, Yang Rui

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** A Ti<sub>2</sub>AlNb-base alloy was deposited on a TiAl-base alloy by micro-beam plasma melting deposition. Optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffraction (XRD) and microhardness testing methods were used to investigate the typical microstructure evolution, phase transformation and the corresponding hardness evolution. Results show that micro-beam plasma melting deposited Ti<sub>2</sub>AlNb-base alloy are mainly composed of  $\beta$ , O and  $\alpha_2$  phases. With the increase of distance from TiAl-base alloy, a series of phase evolutions along the compositional gradient occurs:  $\gamma+\alpha_2/\gamma\rightarrow\beta(\text{solid solution})+\text{O}\rightarrow\beta_2+\text{O}+\alpha_2(\text{widmannstatten structure})\rightarrow\beta(\text{solid solution})+\text{O}$ . The microhardness of gradient material shows a wave-like distribution. The phase morphological evolution during forming of micro-beam plasma melting deposition gradient materials was explained based on the effect of the various elements on the phase stability in TiAl/ Ti<sub>2</sub>AlNb-base alloy combining with the effects of special thermal cycle and heat accumulation in micro-beam plasma melting deposition forming.

**Key words:** Ti<sub>2</sub>AlNb-base alloy; micro-beam plasma; microstructure; microhardness