

选区激光熔化制备钛铝合金研究进展

李康安¹, 万杰^{1,2}, 唐斌^{1,2}, 薛祥义¹, 李金山^{1,2}, 陈彪^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 西北工业大学 重庆科创中心, 重庆 401135)

摘要: 钛铝合金具有密度小、比强度高、耐高温、抗蠕变、抗氧化等优点, 可以很好地满足航空发动机涡轮叶片的高温应用环境, 是近年新金属材料研究的一大热点。然而钛铝合金冷热加工成形困难, 严重限制着其规模化应用。选区激光熔化 (SLM) 具有加工速度快、成形精度高、近净成形等优点, 有望用以实现高性能钛铝合金的一体化成形制备, 进而推动钛铝合金的规模化应用。本文综述了近年来国内外关于 SLM 钛铝合金制备技术的研究进展, 系统评述了粉末成分及形貌、成形工艺参数和成形后热处理对 SLM 钛铝合金的缺陷、相组成、微观组织和力学性能的影响, 并展望了 SLM 钛铝合金的未来发展方向。

关键词: 选区激光熔化; 钛铝合金; 组织演变; 裂纹机制; 孔隙

中图分类号: TG146.23; TG665

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3526-13

航空工业的快速发展对材料性能提出了日渐严苛的要求, 其中燃气轮机的进气口温度每升高 10 °C 其运行效率将提高 1% 以上, 此外降低零部件质量则可以大大节省燃料, 因此轻量化和耐高温是当下航空材料的两大研究方向。目前服役的材料主要为镍基高温合金, 已接近其使用温度极限, 因此为满足航空航天飞行器的进一步发展需求, 新型轻质高强耐高温金属材料的研制迫在眉睫。

钛铝 (TiAl) 合金是一种主要由钛 (Ti) 元素和铝 (Al) 元素所构成、辅以微量其他元素的金属间化合物结构材料, 具有低密度、高比强度、抗蠕变、抗氧化等优良性能。常见的 TiAl 合金主要包括 3 种: γ -TiAl 合金、 α_2 -Ti₃Al 合金及 TiAl₃ 合金。 γ -TiAl 合金由于其良好的强塑性匹配, 相比其他 2 种钛铝合金具有更加广泛的应用价值, 现已应用于高温服役领域的部分结构件, 例如航空航天飞行器发动机的第六、七级涡轮叶片^[1]。相比镍基高温合金, 钛铝合金的密度约为其一半, 同时可以在更高温度下维持其强度、塑性等力学特性, 如图 1 所示^[2], 是镍基高温合金的潜在替代材料。

目前 TiAl 合金已发展到第 3 代。第 1 代 TiAl 合金的典型代表为 Ti-48Al-1V-0.3C, 实现了航空发动机约 16% 的减重。第 2 代合金则通过添加少量 V、Cr、Nb 元素来提高合金延展性^[3-4], 代表性成分为 Ti-48Al-2Cr-2Nb,

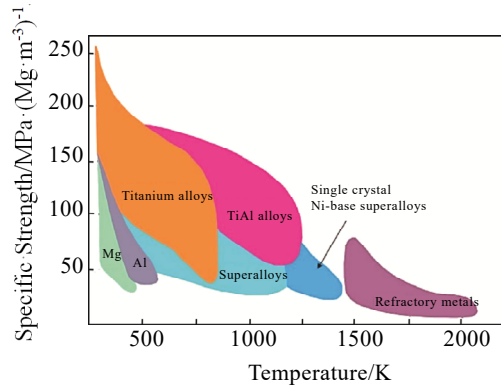


图 1 TiAl 金属间化合物与商用高温合金的比强度及服役温度对比

Fig.1 Comparison of specific strength and service temperature between TiAl alloys and commercial high-temperature alloys

即 4822 合金。第 3 代 TiAl 合金则包括高 Nb 含量 TiAl 合金、 β 凝固 TiAl 合金和块状转变合金, 均使材料塑性和强度得到了提高。

尽管发展历史悠久, 但目前的 TiAl 合金室温塑性仍然极差 (~2%), 而且其微观结构固有的脆性特征导致热加工难度极大。目前 TiAl 合金的主要制备方法包括铸锭冶金和粉末冶金、精密铸造等^[5-7], 其中铸锭冶金会导致

收稿日期: 2023-12-19

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFB3702605); 国家自然科学基金 (52274367); 重庆市自然科学基金杰出青年项目 (cstc2021jcyj-jqX0032)

作者简介: 李康安, 男, 1999 年生, 硕士生, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, E-mail: 0618@mail.nwpu.edu.cn

合金成分偏析,引起组织不均匀,粉末冶金法制备的样品韧性、抗裂纹扩展性能和高温蠕变较差,而精密铸造对造型材料要求较高,综合成本较高^[8]。

选区激光熔化(SLM)是目前主流金属增材制造技术之一。该技术从选择性激光烧结(SLS)技术发展而来^[9]。它以激光为能量源,采用粉床铺粉的方式进行逐层扫描并形成打印件。该工艺技术可用于批量生产复杂结构件,还可将剩余材料回收再利用,以此降低成本,同时利用激光逐层打印时快速凝固的特点,可以获得精细化的显微组织^[10-11]。利用 SLM 有望制备成本低廉、微观组织细小、力学性能优异的 TiAl 合金。

本文通过对 SLM 增材制造 TiAl 合金相关领域近百余篇文献进行调研,综述了 SLM 制备 TiAl 合金从原材料粉末到打印工艺调控再到后热处理这一全流程的研究现状,总结并探讨了 SLM-TiAl 合金未来研究趋势。

1 选区激光熔化原材料

1.1 粉末成分

SLM 制备 TiAl 合金的原材料为金属粉末,而粉末成分从很大程度上决定了材料的显微组织与性能。随着 Al 元素含量的提高,TiAl 合金的室温塑性和抗氧化性升高、强度降低。其他合金化元素根据元素周期表中的位置可以分为 3 类^[12],如图 2 所示。第 1 类是位于 Ti 元素右方的 V、Cr、Mn 等元素,可以提高合金塑性,其中 V 可以提高合金中温塑性;Mn 可以提高合金孪晶变形能力;Cr 可以降低 γ 相晶胞 c/a 比,减弱共价键放方向性,减少 α_2 -Ti₃Al 相体积分数,细化晶粒,提高塑性^[13]。第 2 类合金化元素是位于 Ti 右下方的难熔金属 Nb、Mo、Ta、W 等,具有稳定 β 的作用,可以提高合金高温性能,但过量添加会增加 β_0/β 相,对室温塑性不利^[14]。第 3 类合金化元素是位于周期表右上方的 B、C、Si、O 等。Bryant 等^[15]发现将 TiB₂ 加入铸造 γ -TiAl 合金中具有细化晶粒的效果,但机制较为复杂,与其他合金元素有关^[16-17]。C 会降低 γ -TiAl 合金室温塑性,提高其抗温蠕变性能。Si 会形成 Ti₅Si₃ 相,该硅化物和 γ -TiAl 具有共格关系,可以阻碍动态再结晶,增强显微组织稳定性^[18-19]。O 在 γ 相中的溶解度为 0.03at%,可产生固溶强化和析出 (Al₂O₃) 强化作用。

不同合金化元素的选择需要综合考虑制备工艺和实际需求。选区激光熔化过程中,金属液体的冷却速度极快,可达 10⁶ K/s,故而 TiAl 合金的相变反应来不及发生,导致获得室温塑性极差的 α_2 -Ti₃Al 相、B2 相等,造成局部热应力过高,形成开裂。因此,在设

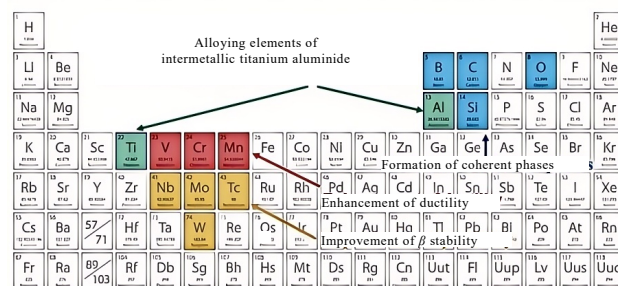


图 2 元素周期表中 TiAl 合金的常用合金化元素

Fig.2 Common alloying elements for TiAl alloys in the periodic table

计粉末成分时,一般考虑加入 β 稳定化元素,通过引入室温塑性好的 bcc 结构 β 相,降低材料开裂倾向。SLM 制备的 TiAl 合金显微组织以柱状晶为主,研究人员也通过加入促进形核的元素来实现组织精细化和等轴化。

SLM 制备 TiAl 合金大多使用预合金粉末,当前相关研究所用的合金成分大多沿用传统 TiAl 合金成分,例如 4822 和 TNM 等。然而 SLM 冷却快的特点会影响材料组织演化过程,SLM 制备 TiAl 合金过程中使用传统合金成分会获得与铸态组织完全不同的显微组织,若对关键参数未进行仔细调控,则会产生大量裂纹、孔隙等缺陷,严重影响材料性能,因而需要调整合金成分以适应快速冷却带来的影响。

目前 SLM-TiAl 的合金成分调整主要有提高 Nb 元素含量、降低 Cr 及 Al 元素含量、加入稀土元素等,如表 1 所示^[20-37]。Wang 等人^[20]发现,采用 SLM 制备 4822 合金时会产生大量裂纹区,而通过将 Nb 含量从 2at%提高至 8at%可以有效降低裂纹区含量,从而制备出了致密度达 99.23%的 TiAl 合金。Shi 等^[21]和 Löber 等^[22]分别采用 Ti-47Al-2Nb-2Cr 和 TNM 成分研究了 TiAl 合金的 SLM 单轨熔池筛选,获得了光滑稳定熔池,并通过进一步实验获得了低裂纹含量的打印工艺参数。Gao 等人^[23]采用稀土化 TiAl 合金成分,通过调控 SLM 制备过程中的凝固时间并诱导非均匀形核,获得了高致密度、低裂纹含量的 TiAl 合金,其抗压缩性能优于铸态 TNM 合金。

1.2 粉末粒径与显微特征

SLM-TiAl 合金的成型质量与粉末形貌密切相关。粒径成正态分布的球形粉末^[38]可保证适当数量的小颗粒填充在大颗粒间隙,具有较高的松装密度和激光吸收率,有利于增材制造的高质量成形。金属粉末制备方法主要有雾化法、机械粉碎法、化学法和电解法,其中最普遍的是雾化法^[39],发展较成熟的

表 1 SLM 制备 TiAl 合金成分

Table 1 Composition of TiAl alloy fabricated by SLM (at%)

Alloy grade	Al	Nb	Cr	Mo	Y	V	B	Ti	Ref.
4822	48	2	2	-	-	-	-	Bal.	[20,24]
4822-high Nb	48	8	2	-	-	-	-	Bal.	[20]
4822-high Cr	47	2	2	-	-	-	-	Bal.	[21,25-27]
4822-high Nb-low Al	45	5	2	-	-	-	-	Bal.	[28-31]
4822-rare earth modification	46.5	2	2.5	-	0.5	-	-	Bal.	[32-33]
TNM	43.5	4	-	1	-	-	0.1	Bal.	[22]
TNM-high Nb	44.8	6	-	1	-	-	0.1	Bal.	[34-37]
TiAl alloy-rare earth modification	40	-	-	-	0.5	9	-	Bal.	[23,33]

有电极感应熔化雾化法 (electrode inert gas atomization, EIGA)、等离子体熔化雾化法 (plasma inert gas atomization, PIGA) 和等离子旋转电极雾化法 (plasma rotating electrode process, PREP)。

EIGA 法是将预合金棒材在惰性气氛中被感应线圈熔化并在气流作用下粉碎成小颗粒的过程, 在制备过程中雾化压力和熔体过热度分别影响生成粉末的粒径和形貌^[40]。制粉过程中的伞效应^[41]会导致粉末粒度分布较宽, 且由于熔滴凝固收缩和过高气体流速^[42]而会形成空心球和卫星球从而降低流动性。PIGA 法与

EIGA 方法类似, 制备的粉末孔隙率更低^[43], 图 3a~3d 给出 PIGA 和 EIGA 方法分别制备含 Nb 的 TiAl(TNB) 合金粉末的示意图和粉末截面形貌。

PREP 法是将预合金作为电极并在惰性气氛中旋转, 采用等离子弧使其熔化, 使熔化的液滴在离心力作用下凝固形成粉末的过程, 可以通过调控预合金棒的尺寸及转速来调整粉末相组成及微观形貌^[41]。这种方法成型的粉末粒径分布窄, 而且由于离心力作用使得空心球和卫星球含量更低, 从而获得更高的流动性, 但是粉末粒径大、收得率低, 生产低粒径的金属粉末的成本较大。

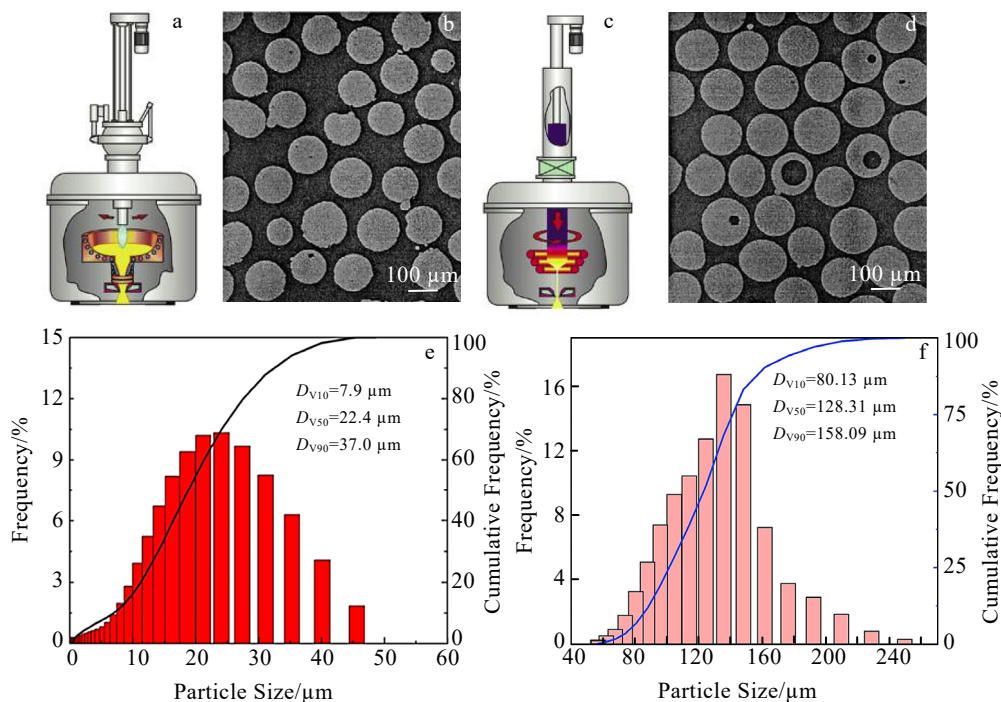


图 3 PIGA 和 EIGA 方法制备 TNB 合金示意图与粉末形貌, GA 法与 PREP 法制备粉末粒径分布对比

Fig.3 Schematic diagrams (a, c) and morphologies (b, d) of TNB alloy prepared by PIGA (a-b) and EIGA (c-d) methods; comparisons of particle size distribution of powder prepared by GA (e) and PREP (f) methods^[32,40-44]

虽然 PREP 法相比 GA 法制备的粉末具有内部孔隙少、粉末球形度好等优势,但是 PREP 法制备的粉末粒径普遍较大,约 150 μm ,而 GA 法制备的粒径低于 75 μm 的粉末含量更高,如图 3e~3f 所示^[32,44],更适合进行 SLM 工艺。

2 SLM-TiAl 合金显微组织与缺陷

TiAl 合金在常规凝固过程中的相变反应与其成分有关。钛铝合金中的 Al 元素含量(原子分数)一般为 42%~49%,当 Al 含量较低(42%~45%)时合金主要进行 β 凝固,当 Al 含量较高(45%~49%)时合金主要进行包晶凝固,如图 4 所示。其中 β 凝固 TiAl 合金凝固过程中存在共析反应($\alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \gamma$),而包晶凝固 TiAl 合金在凝固过程中除共析反应外还存在包晶反应($L + \beta \rightarrow \alpha$),与铸造等常规凝固技术相比,SLM 具有极高的冷却速度($10^4 \sim 10^6 \text{ K/s}$),会促使部分高温相不经相变直接室温有序化,即 $\beta \rightarrow \text{B2}$ 和 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 。除相变反应外,合金元素和工艺参数也会对合金相组成和显微组织造成影响。

2.1 相组成

SLM 制备的 TiAl 合金相组成主要包括 α_2 、B2 和 γ ,其中 α_2 为基体,其他几种相分布在其中^[20,45-46]。此外,

少量 B2 相还会转变成 B19 相,并进而转变为 B33 相,即 $\text{B2}(\text{Pm}\bar{3}\text{m}) \rightarrow \text{B19}(\text{Pmma}) \rightarrow \text{B33}(\text{Cmcm})$ ^[47]。表 2 给出 SLM 制备 TiAl 合金常见相及其晶体结构^[48]。

由 TiAl 合金相图(图 3)可知,Al 含量直接影响合金相变及相组成。由于 Al 熔点较低(660 $^\circ\text{C}$),SLM 能量输入过高时会导致熔池温度过高,引起 Al 蒸发,并随通风系统排入空气,进而导致合金凝固路线在相图中向着 Al 成分降低的一侧偏移。除一次能量输入外,重熔^[49-50]、预热温度过高^[34,36]均会导致 Al 元素不同程度的损失,从而影响相组成。

值得注意的是,Nb 虽是 β 稳定元素,但 SLM 制备 TiAl 合金中 Nb 元素反而可以促进包晶反应,进而降低了 β 相含量,并降低由其有序化产生的室温硬脆 B2 相含量。Wang 等^[20]分别采用 4822 和高铌 4822(Ti-48Al-2Cr-8Nb)成分制备了 SLM-TiAl 合金,发现与传统 4822 相比,额外的铌元素添加可以消除 SLM-TiAl 合金中的 B2 相,获得 97.3% α_2 相和 γ 相组成的 TiAl 合金。

2.2 微观组织

与铸造 TiAl 合金的近片层组织^[51]不同,SLM-TiAl 合金的微观组织主要由熔池中心的柱状晶和熔池边界的等轴晶构成,这是由于边缘和中心 2 个

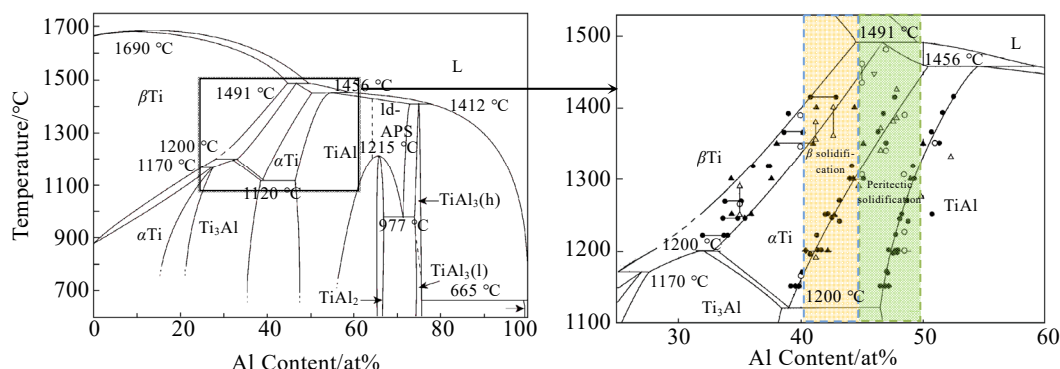


图 4 TiAl 合金平衡相图

Fig.4 Equilibrium phase diagram of TiAl alloy

表 2 SLM 制备 TiAl 合金常见微观相成分及其晶体结构

Table 2 Microstructural phases and crystal structures in TiAl alloy fabricated by SLM

Type	Pearson symbol	Space group	Crystal structure
$\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al})$	hp8	P6 ₃ /mmm	D0 ₁₉
$\gamma(\text{TiAl})$	tp4	P4/mmm	L1 ₀
B2/ β_0	cl2	Pm3m	B2
B19	op4	Pmma	B19
B33	oc8	Cmcm	B33

区域冷速不同导致的。同时需要指出的是,添加合金化元素、调控工艺参数均会对 TiAl 合金或 TiAl 基复合材料的晶粒特征、组织演变和相变机制产生不同影响^[24, 28, 30-33, 45, 52-57]。

稀土元素在传统铸造材料中一般用作变质剂,用以阻碍基体晶粒长大。Gao 等^[23]通过添加稀土元素制备了 SLM-Ti-40Al-9V-0.5Y 合金,获得了精细的 α_2 相和 B2 相。

图 5 为 Ti-45Al-2Cr-5Nb 合金在不同体能量密度 E_v 下样品沉积面 EBSD 分析,包括 3 种能量密度下的

晶粒取向分布、 $\{0001\}$ 极图和晶界取向差角度图^[32]。可以看出,随着能量密度从 250 J/mm^3 增加至 350 J/mm^3 ,合金的晶粒大小、晶体取向、晶界取向差均发生改变:晶粒尺寸提高、取向由 $\{0001\}$ 逐渐变为 $\{01\bar{1}1\}$ 和 $\{1\bar{2}11\}$ 、大角度晶界 ($>15^\circ$) 含量逐渐提高。从熔池中心到两侧晶粒尺寸从细晶区 (F zone) 向粗晶区 (C zone) 延伸。

扫描策略是指激光在不同层间的扫描路径图形,与残余应力^[53]、组织织构^[54]、裂纹密度^[55, 58]等有关,常见扫描策略如图 6 所示。有学者^[59]通过研究增材制造 IN738LC 高温合金中不同扫描策略对裂纹敏感性的影响,发现不同扫描策略会导致一种特殊的织构变化,当扫描策略从 90° 旋转交替变为 67° 旋转交替再

变为棋盘型扫描策略时,竖直面的柱状晶颗粒围绕构造方向产生了不同程度旋转,当旋转程度过大会造成织构弱化,并产生大量易开裂的高角度晶界,从而使材料裂纹含量更高,如图 7 所示。这一研究结果对 TiAl 合金的增材制造同样具有指导意义:TiAl 合金具有更加脆硬的室温相结构,可以据此设计材料的显微织构,进而调控裂纹的含量。

在激光熔化粉末过程中,当激光偏离焦平面时会造成离焦现象,进而影响材料内部显微组织的形貌。控制离焦距离可以通过改变冷却速度,进而调控合金显微组织^[33]。建造平面偏离焦平面会降低温度梯度,利于枝晶生长,获得较大的柱状晶^[52],如图 8 所示。

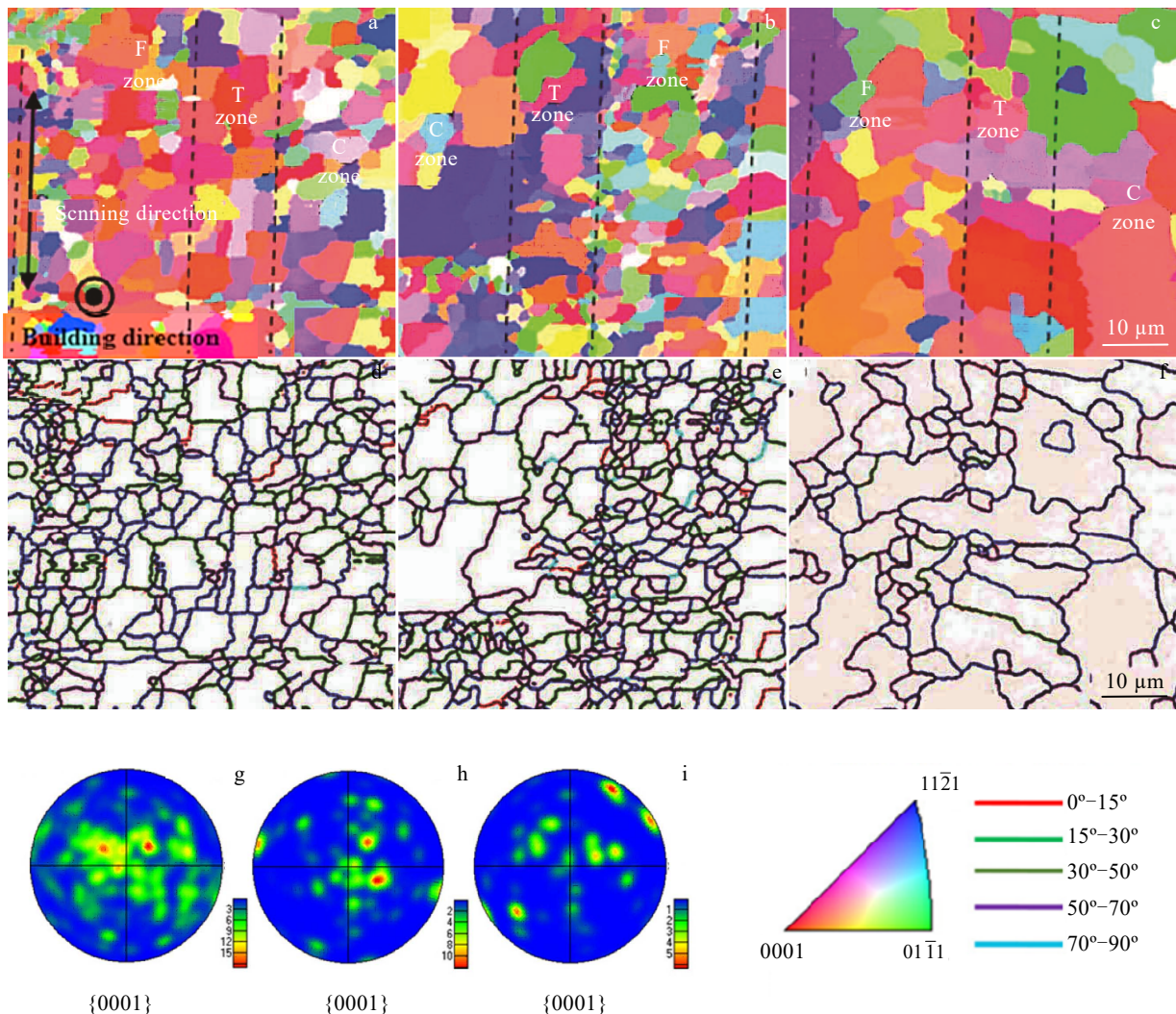


图 5 SLM-Ti-45Al-2Cr-5Nb 合金沉积面 EBSD 分析

Fig.5 EBSD analysis results of SLM-Ti-45Al-2Cr-5Nb alloy deposition surface: (a–c) EBSD orientation maps at 250, 300, and 350 J/mm^3 , respectively; (d–f) grain boundary misorientation angles corresponding to Fig.5a–5c, respectively; (g–i) $\{0001\}$ direction pole figures corresponding to Fig.5a–5c, respectively^[32]

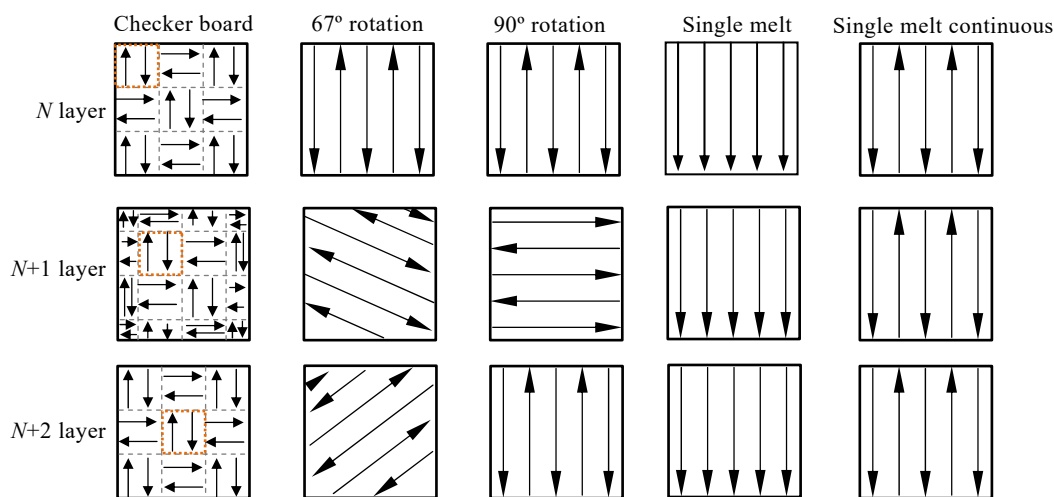


图 6 常见扫描策略对晶体取向的影响

Fig.6 Influence of common scanning strategies on crystal orientation

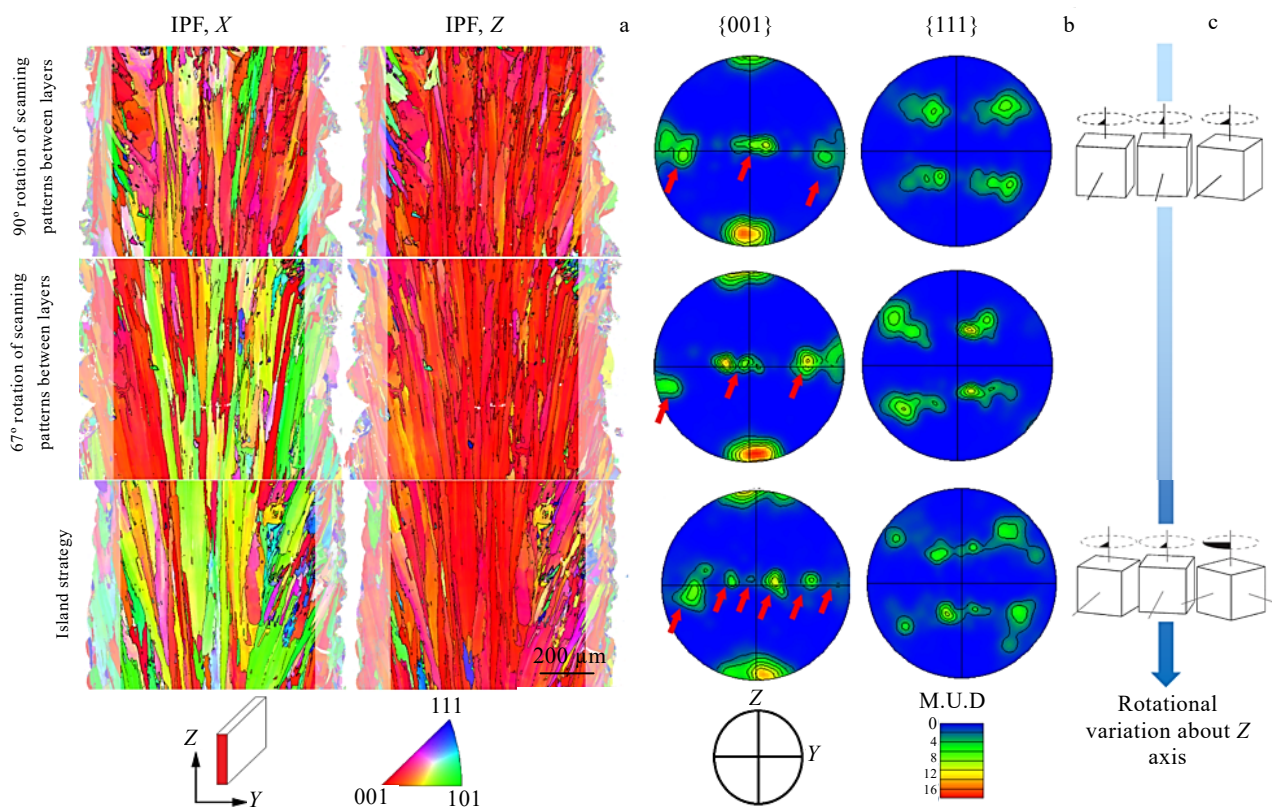


图 7 不同扫描策略对晶体取向的影响

Fig.7 Influence of different scanning strategies on crystal orientation: (a) EBSD analysis of samples fabricated with different scanning strategies; (b) pole figure analysis of samples; (c) trend of crystal orientation changes^[59]

2.3 缺陷控制

SLM 制备 TiAl 合金的关键在于抑制缺陷的形成。在 SLM 过程中,材料的凝固速率可达 104~106 K/s,在这一过程中材料内部产生的热应力常常过高,以至于制备的样品内部含有较多裂纹。同时激光聚焦在材料

上时容易造成低熔点 Al 元素的蒸发现象,在材料内部形成匙孔。各种缺陷的产生均会严重影响材料力学性能及服役寿命。

2.3.1 匙孔缺陷

SLM 制造的零件的性能在很大程度上取决于单轨

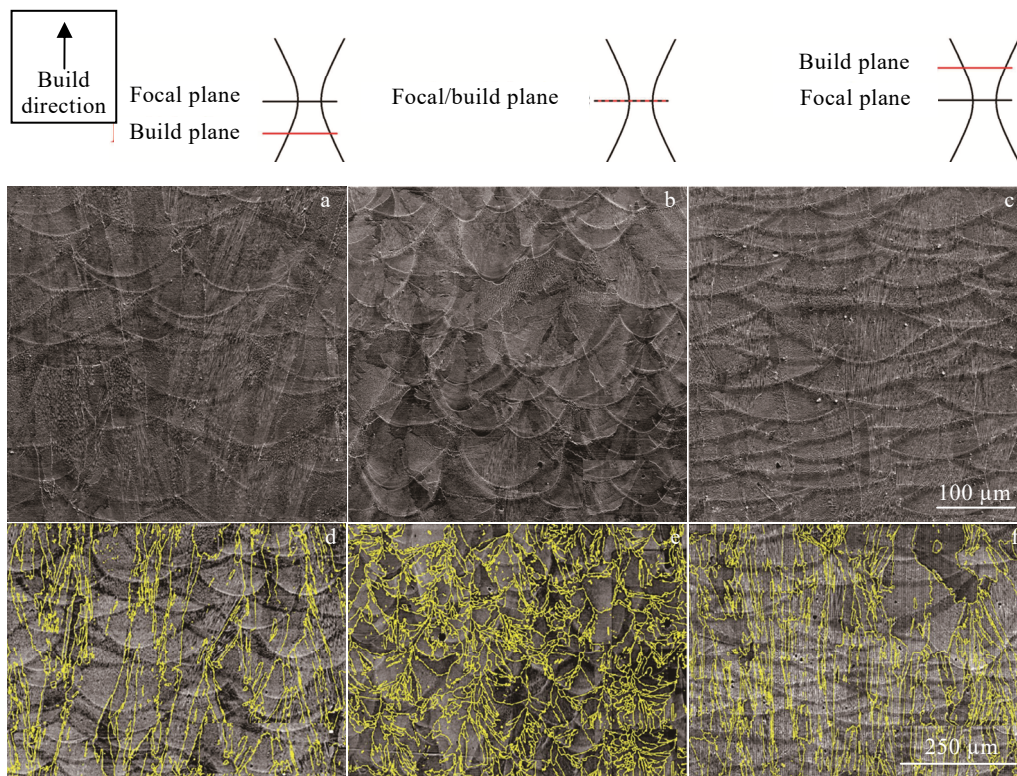


图 8 焦平面与构建平面的偏差形成的等轴晶和柱状晶

Fig.8 Formation of equiaxed and columnar grains due to deviation between focal plane and build plane: (a, d) microstructure and grain boundary distribution formed when the laser focal plane is above the material build plane; (b, e) microstructure and grain boundary distribution formed when the laser focal plane coincides with the material build plane; (c, f) microstructure and grain boundary distribution formed when the laser focal plane is below the material build plane^[52]

的性能。通过评估扫描轨迹特征,如表面形态和几何特征,可以获得有关工艺参数选择的重要信息,如熔池形状、稳定性和润湿性。为了形成粘结良好、致密且无裂纹的最佳熔化层,单轨熔池的微观形貌应表现为连续、稳定且表面光滑^[60-63]。单轨的熔池形貌根据能量输入从低到高的区别可以分为未熔合、较好熔合、过熔合 3 种。未熔合主要表现为球化或垂直熔池方向开裂,较好熔合会形成平稳连续的熔池,过熔合会导致熔滴飞溅,进而导致熔池形貌不稳定,熔池表面粗糙。

图 9 为选区激光熔化制备 TNM-B1 合金的 6 种熔池俯视特征^[22]。线能量密度由低到高可以分别产生球化^[22]或裂纹、稳定熔池轨迹、粗糙熔池轨迹^[64]。值得注意的是当熔池轨迹稳定时,功率与扫描速度参数也需保持在一定的范围。因为当功率过高时,熔池合金中的低熔点成分会由于高能量输入而蒸发,在熔体池中形成匙孔,并导致飞溅或液滴喷出。

SLM 熔池除了需要保证致密、稳定、无裂纹,还需要具有良好的截面特征。熔池截面形貌仅取决于线能量密度,而层厚对其几乎无影响^[65-66]。稳定熔池截

面主要分为匙孔模式和传导模式 2 种形貌,并据此分成 2 种传热方式,判据由 Hann 等^[67]给出。除该判据外还有经验法则,即将熔池纵横比达 0.5 作为传导模式和匙孔模式的临界点^[68]。匙孔模式通常伴随匙孔坍塌^[69]缺陷,而传导模式下的熔池孔隙含量一般较少^[33],如图 10 所示^[70]。

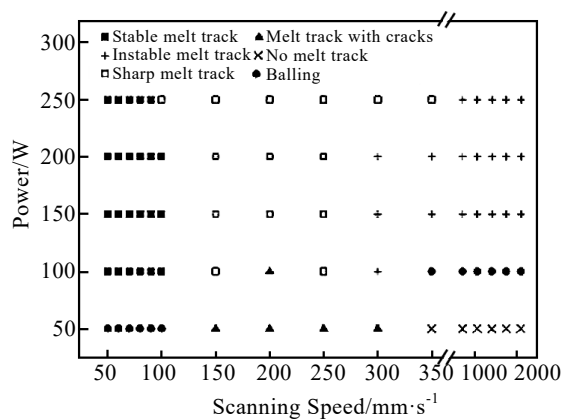


图 9 线能量密度对熔池稳定性的影响

Fig.9 Influence of line energy density on melt pool stability^[22]

2.3.2 开裂缺陷

在打印前进行基板预热可以通过降低凝固速度的方式降低残余应力,进而降低零件开裂倾向^[21,34,71]。包晶凝固 TiAl 合金凝固过程中主要发承包晶反应、共析反应和快速冷却来不及相变的有序化反应 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 和 $\beta \rightarrow \text{B2}$ 。 β 相是高温稳定相,预热会导致 β 稳定性增高,从而抑制包晶反应,进而降低 α 相以及有序化 α_2 相含量。同时由于共析反应程度与冷却速度有较大关系^[72],预热导致的低冷却速率会抑制共析反应,从而进一步降低 α_2 相含量^[71]。故最终样品中室温硬脆的 α_2 相含量大幅降低,并以 B2 相、 γ 相为主,可以形成致密且少裂纹的样品。值得注意的是,虽然诸多研究^[28,34]均指出基板预热可以大幅提高材料的致密度,但是受控于设备设计等因素,商用 SLM 设备的基板预热温度一般不会高于

200 °C,若要提高基板预热温度则需对设备进行改装,将会大幅提高研究难度。

通过调控打印参数可以调控晶粒取向,进而降低裂纹含量。扫描速度降低时传热模式会在某一临界值下发生突变,低于此临界扫描速率,将会大幅降低材料凝固速率,导致大量 β 相不再因快速冷却直接有序化为柱状 B2 相,而是参与相变并使组织细化,促进微观组织由柱状晶向等轴晶的转变^[23],同时降低热裂和冷裂趋势,如图 11 所示。也有学者通过调控能量输入,使高温亚稳 β 相不进行室温有序化为 B2 相,而是在室温下保留其 bcc 的 A2 结构^[73],这一晶体结构的对称性好,独立滑移系多。通过在 TiAl 合金中引入这一结构,大幅降低了材料开裂程度,如图 12 所示。

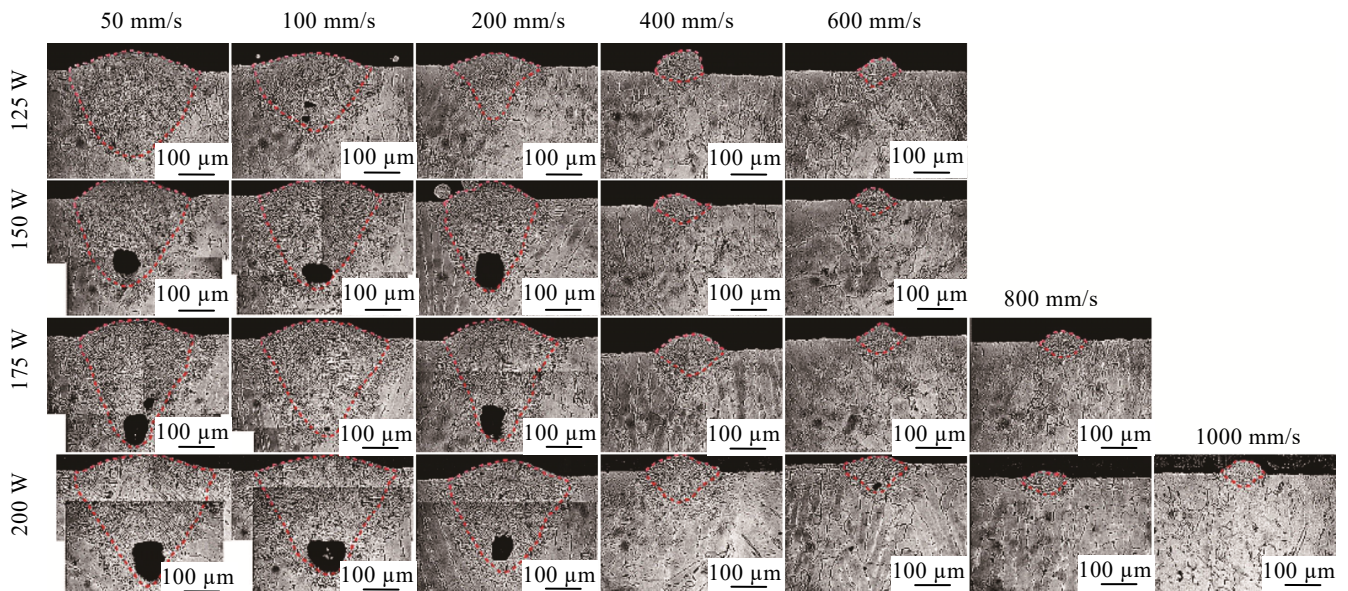


图 10 熔池截面形貌

Fig.10 Cross-sectional morphologies of the melt pool^[70]

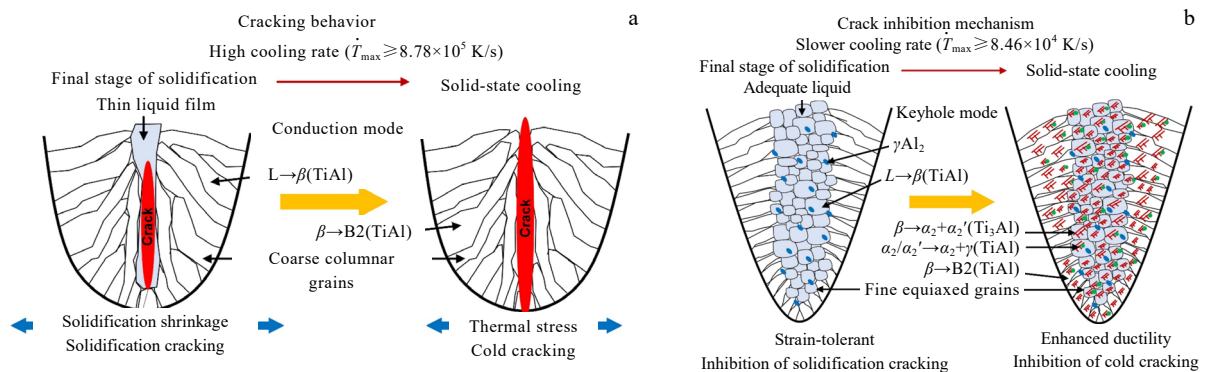


图 11 不同冷却速度下的热裂与冷裂机制

Fig.11 Mechanisms of hot cracking and cold cracking at high cooling rate (a) and low cooling rate (b)^[23]

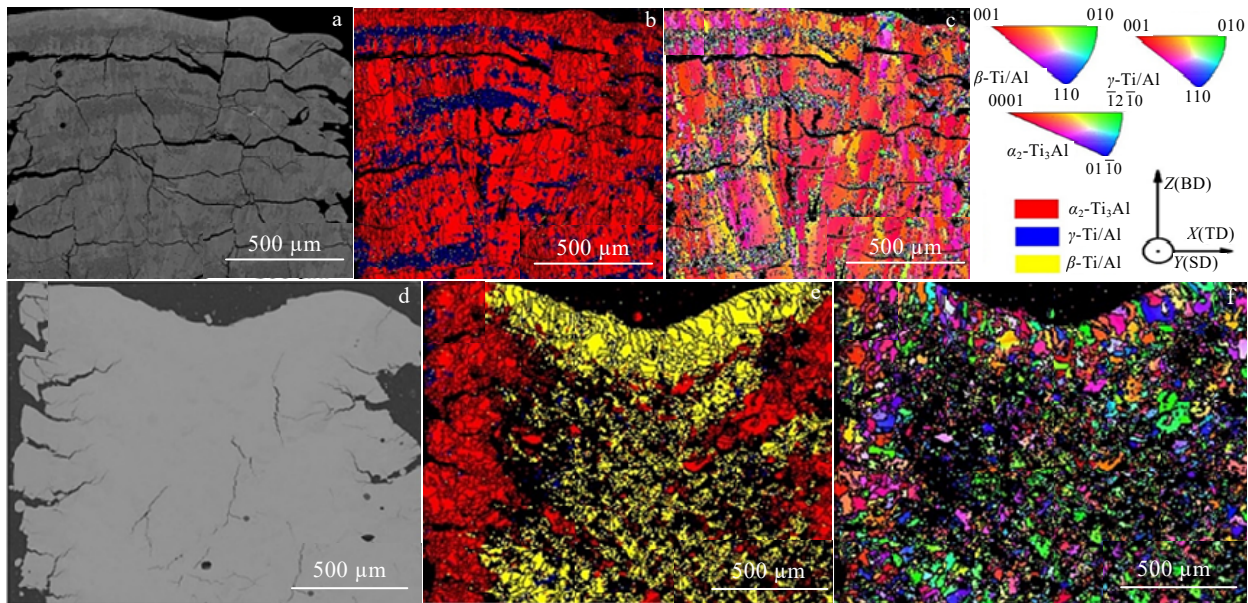


图 12 通过调控能量输入引入块状 β 相进而抑制材料开裂

Fig.12 Introducing β phase to suppress material cracking by modulating energy input: (a) severe material cracking under high energy input; (b-c) phase composition and IPF map of Fig.12a, respectively; (d) cracking under low energy input; (e-f) phase composition and IPF map of Fig.12d, respectively^[73]

3 打印后处理

TiAl 合金在 Ti-Al 相图不同相区进行热处理, 会得到 4 种微观组织。如图 13a 所示, 在略高于 T_α 温度下进行 T4 热处理, 可以获得全片层两相组织。在 $\alpha+\gamma$ 两相区内略低于 T_α 温度进行 T3 热处理可获得近片层组织, 在略高于 T_{cu} 温度进行 T1 热处理可

获得近 γ 组织, 在中间温度区域进行 T2 热处理可获得双态组织。

SLM 制备 TiAl 合金的后处理选择大多会参考上述分类, 然而 SLM 过程会产生非平衡相 B2 相和 α_2 相, 这 2 种相均为室温硬脆相, 对材料的高温性能不利。SLM 过程还会产生部分孔隙, 后处理时需考虑合理处理方法。

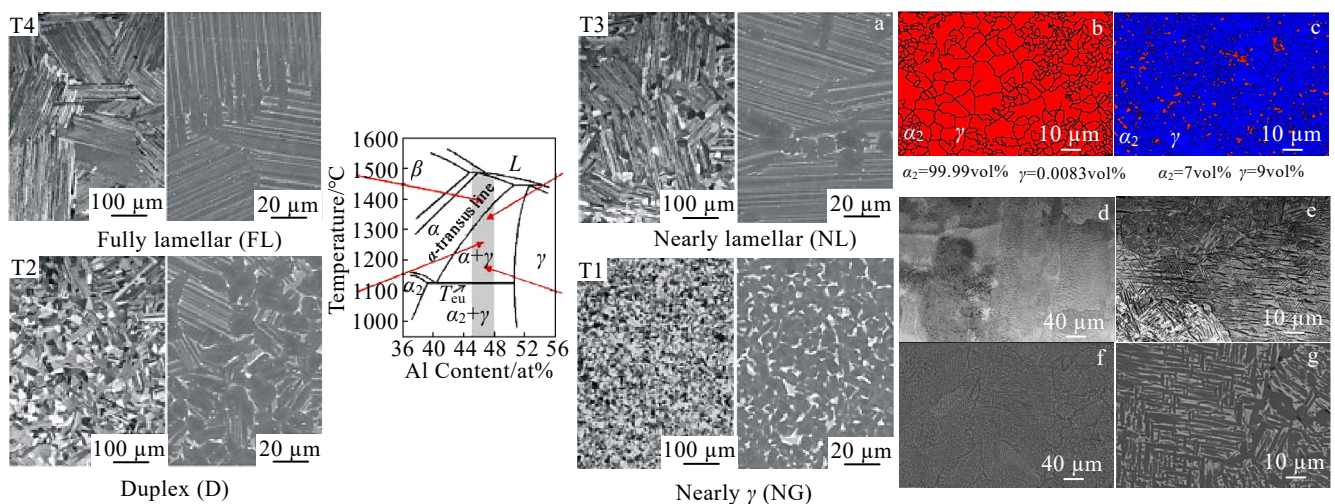


图 13 TiAl 合金不同热处理后与 SLM-TiAl 后处理工艺后的微观组织及相组成

Fig.13 Microstructures of TiAl alloy after heat treatment and SLM-TiAl alloy after post-processing^[22,24,48]: (a) heat treatment regimen for TiAl alloy; (b) phase composition of SLM-TiAl alloy; (c) phase composition of SLM-TiAl alloy samples after HIP processing; (d-e) microstructures of SLM-TiAl alloy samples; (f-g) microstructure of SLM-TiAl alloy samples after heat treatment

选区激光熔化制备 TiAl 合金后处理工艺的目的一般分为 2 类,一类是为了降低缺陷含量及提高显微组织均匀性的高温高压热处理;另一类是以调控显微组织形貌为目的的高温热处理。针对前者一般采用的后处理工艺为热等静压处理^[24,34,74-75],通过高温高压处理降低材料缺陷含量。Yang 等^[24]将打印态样品经热等静压(hot isostatic pressing, HIP)处理后晶粒大小和相含量均发生了改变,如图 13b、13c 所示,这归因于 HIP 工艺促进了 γ 相的析出、提高了高角度晶界含量,同时减少了室温硬脆 α_2 相含量,此处理有利于样品塑性提升。Gussone 等^[34]采用 1200 °C、200 MPa 持续 4 h 热等静压处理打印样品,层状 α_2/γ 组织变为球状结构。针对高温热处理,常用的后处理方法为 2 步热处理法^[22,48],其中第 1 步为使 B2 相全部转变为 α 相($\beta \rightarrow \alpha$),第 2 步为 γ 相的析出。该方法通过提高塑性较好的 γ 相含量,降低硬脆的 B2 相和 α_2 相含量,从而获得组织稳定、精细^[24]且性能均匀的样品,如图 13d~13f 所示。Vilaro 等^[26]采用两步热处理法,获得了晶粒尺寸约 200 μm 的完全层状 α_2/γ 组织,热处理后的微观结构均匀、孔隙率降低且组织精细。Li 等^[30]则系统研究了不同退火温度对组织特征及组织演变,规律及相变机制。

SLM-TiAl 合金的后处理工艺参数不能简单参考传统 TiAl 合金热处理工艺参数,SLM 过程中材料内部会产生孔隙和裂纹,在后处理工艺中需从缺陷产生原理入手制定合适的后处理工艺,以获得缺陷含量低、力学性能好的 TiAl 合金材料。

4 力学性能

TiAl 合金在室温下主要由 B2 相、 α_2 相以及 γ 相构成,这些相的硬度由高到低依次为 $B2 > \alpha_2 > \gamma$ ^[32,77-79]。由于 SLM-TiAl 合金内部 B2 相含量更高,所以比铸造 TiAl 合金硬度更高。同时高冷速导致的高残余应力、高位错密度也会提高材料硬度^[28,80]。在此基础上,改变预热参数可以通过调控相成分进一步获得高硬度的钛铝合金^[28]。

SLM-TiAl 合金比铸造 TiAl 合金的晶粒更为细小,由 Hall-Patch 公式可知,SLM-TiAl 合金的强度和塑性应比铸态 TiAl 合金高,但是由于该工艺处在探索阶段,尚未有成熟的成型工艺窗口,故制备的样品均含有孔隙、裂纹等缺陷,严重降低了材料的力学性能。图 14 给出了采用常规铸造与 SLM 技术所制备 TiAl 合金及其复合材料的压缩性能对比^[20-23,29,30,32,34,45,80-84]。由于裂纹对材料压缩性能影响较小,SLM-TiAl 合金压缩强度可以接近或超过部分铸造 TiAl 合金。此外,也有学者通

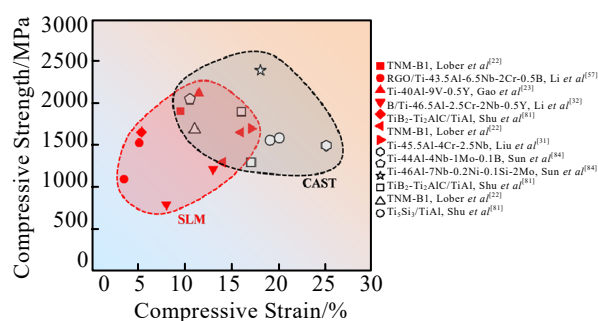


图 14 采用常规铸造与 SLM 技术所制备 TiAl 合金及其复合材料的抗压缩性能对比

Fig.14 Comparison of compressive performance of TiAl alloy and its composites fabricated by casting and SLM

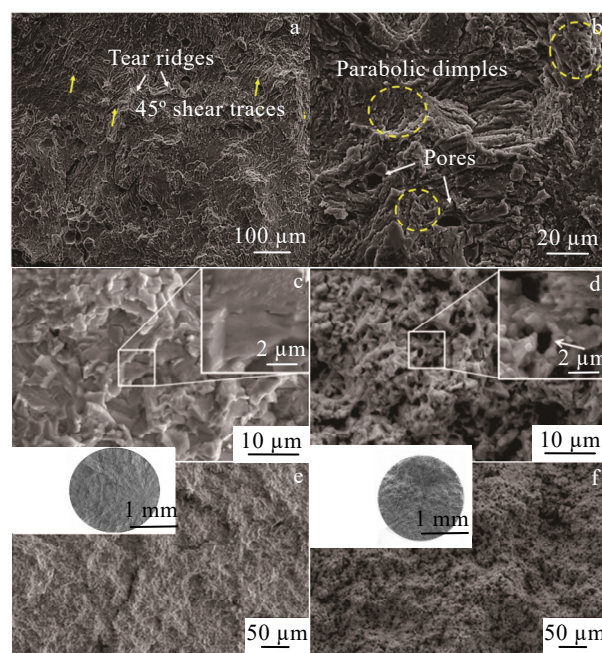


图 15 采用常规铸造与 SLM 技术所制备 TiAl 合金及其复合材料的抗压缩性能对比

Fig.15 Comparative compressive performance of TiAl alloy and its composites fabricated by conventional casting and SLM techniques: (a) low-magnification tensile fracture surface^[23]; (b) high-magnification tensile fracture surface^[23]; (c, e) room-temperature compressive fracture surface^[29]; (d, f) compressive fracture surface at 850 °C^[29]

过引入增强相来制备 TiAl 合金复合材料例如 B/TiAl^[32]、TiB₂/TiAl^[15]、Ti₃Si₃/TiAl^[81]、TiB₂-Ti₂AlC/TiAl^[82]、TiC-Ti₂AlC/TiAl^[85]、RGO/TiAl^[57, 83, 86]、LaB₆/TiAl^[84]、ODS/TiAl^[58]、Ti₂AlN/TiAl^[87]。

大多打印态的 TiAl 合金由于内部缺陷较多,拉伸性能极差,仅有少数研究有报道 SLM-TiAl 合金的拉伸性能。在拉伸断口中,可以发现明显的 45° 剪切带、

撕裂棱和撕裂脊,同时在高倍下可以发现抛物线状的韧窝以及微小孔隙,总体表现出明显的准解理断裂特征如图 15a 所示^[23]。在压缩断口中,室温压缩材料的断口显示出明显的解理面,如图 15c 所示^[29],而 850 °C 高温压缩断口表现出由塑性变形引起的粗糙表面,同时可以在韧窝表面观察到微小的高温氧化物附着,如图 15d 所示^[29]。

5 结 语

本文从原材料粉末、SLM 成形工艺、打印后处理等方面对 SLM-TiAl 合金进行了全面总结与分析。现阶段 SLM-TiAl 的原始粉末成分仍大多沿用传统的 TiAl 合金牌号,而针对 SLM 超高冷速特设计特定 TiAl 合金粉末成分的研究很少。SLM-TiAl 合金由于其独特的凝固特性,可能会使部分合金化元素产生与其在铸造 TiAl 合金中相反的效果。由于 SLM-TiAl 合金成形工艺窗口狭窄,除线/体能量密度外,关于扫描策略、偏焦、重熔等的研究较少。TiAl 合金的打印后处理的主要目的为降低孔隙率、组织精细化、减少室温硬脆性相 α_2 及 B2 含量。目前采用的打印后处理工艺大多沿用传统 TiAl 合金所用的热等静压工艺和热处理工艺,针对 SLM-TiAl 合金特有的裂纹与孔隙所设计的后处理工艺研究较少。

针对 SLM-TiAl 合金的研究瓶颈在于裂纹与孔隙的机理和抑制,未来研究可以从以下几个方面展开:

1) 从原始粉末成分入手,综合考虑 TiAl 合金的中各元素作用特点,研制全新的适合 SLM 工艺的 TiAl 牌号。

2) 从成形工艺入手,通过材料基因工程、高通量实验、机器学习等更加系统化地研究 SLM 成形工艺,缩短 SLM-TiAl 合金的工艺更新周期,以建立合适的加工工艺体系。

3) 从裂纹和孔隙的形成机理入手,探究通过调控工艺参数来调控显微组织特点,进而抑制裂纹和孔隙的产生,以获得高致密度、高力学性能的 TiAl 合金。

4) 从打印后处理方面入手,通过建立适当的打印后材料的后处理工艺制度,在此过程中进一步减少裂纹含量。

参考文献 References

[1] Blackburn M J, Smith M P. *R&D on Composition and Processing of Titanium Aluminum Alloys for Turbine Engines* [R]. Florida: United Technologies Corporation, 1982
[2] Dimiduk D M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 263(2): 281

[3] Kelly T J, Juhas M C, Huang S C. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 29(11): 1409
[4] Huang S C. *Structural Intermetallics*[M]. Warrendale, PA: TMS, 1993: 299
[5] Imayev R M, Imayev V M, Oehring M et al. *Intermetallics*[J], 2007, 15(4): 451
[6] Clemens H, Bartels A, Bystrzanowski S et al. *Intermetallics*[J], 2006, 14(12): 1380
[7] Dai J J, Zhu J Y, Chen C Z et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 784
[8] He J, Zhou H, Zhu W Q et al. *Materials Science and Engineering*[J], 2014, 28(15): 7
[9] Fiocchi J, Tuissi A, Bassani P et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 3402
[10] Guang M, Bin J I, Han H A N et al. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2019, 32(1): 133
[11] Shi G H, Guan C G, Quan D L et al. *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2020, 33(4): 1252
[12] Rui Y. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2015, 51(2): 129
[13] Huang S C, Hall E L. *Metallurgical and Materials Transactions*[J], 1991, 22(11): 2619
[14] Sun F S, Cao C X, Yan M G et al. *Metallurgical and Materials Transactions*[J], 2001, 32(7): 1573
[15] Bryant J D, Christodoulou L, Maisano J R. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1990, 24(1): 33
[16] Loretto M H, Wu Z, Chu M Q et al. *MRS Online Proceedings Library*[J], 2011, 1295(1): 85
[17] Hu D. *Intermetallics*[J], 2001, 9(12): 1037
[18] Tsuyama S, Mitao S, Minakawa K N. *Materials Science and Engineering A*[J], 1992, 153(1-2): 451
[19] Noda T, Okabe M, Isobe S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 192-193(1): 774
[20] Wang M S, Liu E W, Du Y L et al. *Scripta Materialia*[J], 2021, 204: 114151
[21] Shi X Z, Wang H X, Feng W W et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 91: 105241
[22] Löber L, Schimansky F P, Kühn U et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214(9): 1852
[23] Gao P, Huang W P, Yang H H et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 39(4): 144
[24] Yang X, Zhao Z, Bai P et al. *Materials Letters*[J], 2022, 309: 131334.1
[25] Shi X, Ma S, Liu C et al. *Optics & Laser Technology*[J], 2017, 90: 71
[26] Vilario T, Kottman-Rexerodt V, Thomas M et al. *Advanced*

- Materials Research*[J], 2010, 89-91: 586
- [27] Qingsong W E I, Wei L I, Mingzhu D *et al. Journal of Mechanical Engineering*[J], 2020, 56(3): 181
- [28] Li W, Liu J, Zhou Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 118: 13
- [29] Li W, Liu J, Zhou Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 688: 626
- [30] Li W, Liu J, Zhou Y *et al. Intermetallics*[J], 2017, 85: 130
- [31] Li W L, Jie W, Wei S F *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 113: 125
- [32] Li W, Li M, Yang Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 731: 209
- [33] Gao P, Wang Z, Zeng X. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*[J], 2019, 2(4): 355
- [34] Gussone J, Hagedorn Y C, Gherekhloo H *et al. Intermetallics*[J], 2015, 66: 133
- [35] Gao P, Wang Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 854: 157172
- [36] Gussone J, Garces G, Haubrich J *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 130: 110
- [37] Joachim, Gussone, Yves-Christian *et al. Intermetallics*[J], 2015
- [38] Cheng Y, Guan H, Li B *et al. Materials Reports*[J], 2017, 31(1): 4
- [39] Geng Jiangjiang(耿江江). *A Study on Process Principles of Hybrid Atomization of Metal Powders and 3D Printing Formability*(金属粉末的组合雾化过程规律与3D打印成形性研究)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018
- [40] Liu W S, Peng F, Ma Y Z *et al. Chinese Journal of Nonferrous Metals*[J], 2009, 19(6): 1074
- [41] Zhang Y W, Zhang Y, Chen S D *et al. Powder Metallurgy Technology*[J], 2001, 19(1): 4
- [42] Huang Y, Wang Y, Fan H *et al. Intermetallics*[J], 2012, 31: 202
- [43] Wegmann G, Gerling R, Schimansky F P. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(3): 741
- [44] Niu J J, Dai G Q, Guo Y H *et al. Composites Part B: Engineering*[J], 2021, 216: 108854
- [45] Li M, Wu X, Yang Y *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 143: 197
- [46] Zhang X, Yuan G, Zhang K *et al. Foundry Technologies*[J], 2022, 43(2): 131
- [47] Yoo M H, Zou J, Fu C L. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 192-193: 14
- [48] Appel F, Clemens H, Fischer F D. *Progress in Materials Science*[J], 2016, 81: 55
- [49] Zhou J, Zhou B, Li H X *et al. Electromachining & Mould*[J], 2018, (4): 5
- [50] Jzab C, Hlab C, Yyab C *et al. Intermetallics*[J], 2019, 113: 106575
- [51] Tang B, Cheng L, Kou H *et al. Intermetallics*[J], 2015, 58: 7
- [52] McLouth T D, Bean G E, Witkin D B *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 149: 205
- [53] Zhang L C, Attar H, Calin M *et al. Materials Technology*[J], 2016, 31(2): 66
- [54] Prashanth K G, Scudino S, Eckert J. *Acta Materialia*[J], 2017, 126: 25
- [55] Lam M C, Lim S C V, Song H *et al. Additive Manufacturing*[J], 2022, 52:
- [56] Yang Y, Wen S F, Wei Q S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 803
- [57] Li W, Li M, Liu J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 743: 217
- [58] Kenel C, Dasargyri G, Bauer T *et al. Materials Design*[J], 2017, 134: 81
- [59] Lam M C, Lim S C V, Song H *et al. Additive Manufacturing* [J], 2022, 52: 102660
- [60] Yadroitsev I, Yadroitsava I, Bertrand P *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2012, 18(3): 201
- [61] Campanelli S L, Casalino G, Contuzzi N *et al. Procedia Cirp*[J], 2013, 12: 462
- [62] Barekat M, Razavi R S, Ghasemi A. *Optics and Laser Technology*[J], 2016, 80: 145
- [63] Sun Y W, Hao M Z. *Optics and Lasers in Engineering*[J], 2012, 50(7): 985
- [64] Gusarov A V, Yadroitsev I, Bertrand P *et al. Applied Surface Science*[J], 2007, 254(4): 975
- [65] Gao P, Wang Z M, Zeng X Y. *International Journal of Lightweight Materials & Manufacture*[J], 2019, 2(4): 355
- [66] Yang J J, Han J, Yu H C *et al. Materials & Design*[J], 2016, 110: 558
- [67] Hann D B, Iammi J, Folkes J. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2011, 44(44): 445401
- [68] King W E, Barth H D, Castillo V M *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214(12): 2915
- [69] Madison J D, Aagesen L K. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(9): 783
- [70] Wei K W, Wang Z M, Zeng X Y. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2017, 244: 73

- [71] Yang Y, Dang M Z, Li W *et al. Journal of Mechanical Engineering*[J], 2020, 56(3): 8
- [72] Gao G H, Russell A M, Oertel C G *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 98: 103
- [73] Li K, Wang X, Brodusch N *et al. Materials Characterization* [J], 2023, 196: 112558
- [74] Yan X C, Lupoi R, Wu H J *et al. Materials Letters*[J], 2019, 255: 126537
- [75] Etter T, Kunze K, Geiger F *et al. IOP Conference*[J], 2015, 82: 012097
- [76] Clemens H, Wallgram W, Kremmer S *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10: 707
- [77] Liu G H, Wang Z D, Fu T L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 650: 45
- [78] Schloffer M, Rashkova B, Schöberl T *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 64: 241
- [79] Schloffer M, Iqbal F, Gabrisch H *et al. Intermetallics*[J], 2012, 22: 231
- [80] Mohammad A, Al-Ahmari A M, Alfaiy A *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2017, 23(3): 474
- [81] Shu S, Xing B, Qiu F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 560: 596
- [82] Shu S, Qiu F, Lin Y Y *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2013, 551: 88
- [83] Hwang J, Yoon T, Jin S *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(46): 6724
- [84] Huang D N, Tan Q Y, Zhou Y H *et al. Additive Manufacturing* [J], 2021, 46: 102172
- [85] Chen R R, Fang H Z, Chen X Y *et al. Intermetallics*[J], 2017, 81: 9
- [86] Xu Z S, Shi X L, Zhai W Z *et al. Carbon*[J], 2014, 67: 168
- [87] Zhou Y, Sun D L, Jiang D P *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 80: 28

Research Progress of Selective Laser Melting Titanium Aluminide Alloy

Li Kang'an¹, Wan Jie^{1,2}, Tang Bin^{1,2}, Xue Xiangyi¹, Li Jinshan^{1,2}, Chen Biao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Chongqing Innovation Center, Northwestern Polytechnical University, Chongqing 401135, China)

Abstract: Owing to its high specific strength, creep resistance, oxidation resistance and low density, titanium aluminide (TiAl) alloy is regarded as an ideal candidate material to replace nickel-based superalloys for the fabrication of engine turbine blades used in aerospace applications. However, its application is restricted by poor plasticity at room temperature and difficulties in hot shaping. Compared with conventional subtractive manufacturing process, selective laser melting possesses some unique advantages such as short lead time, high processing resolution, near-net shape forming. Therefore, it can be used to remedy the deficiency of conventional subtractive manufacturing process and accelerate the application of TiAl. The research progress of titanium aluminide manufactured by selective laser melting were summarized. The effect of chemical composition, powder morphology, printing parameters and post-printing heat treatment on the printing defects, phase constitutes, microstructure and mechanical properties was reviewed. Finally, the future developing directions of SLM TiAl were prospected.

Key words: selective laser melting; titanium aluminide alloy; microstructure evolution; crack mechanism; pore

Corresponding author: Wan Jie, Ph. D., Associate Professor, State key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: wan@nwpu.edu.cn; Chen Biao, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: chen@nwpu.edu.cn