

原位合金化双丝电弧增材制造 γ -TiAl 组织性能研究

刘 齐, 张 萌, 付乐琪, 杨振文, 王 颖, 王东坡

(天津大学 天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300350)

摘 要: 采用双丝电弧增材制造(WAAM)的方法制备了 Ti-48Al 合金, 在此基础上通过原位合金化方法制备了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 金属间化合物, 借助 XRD、OM、SEM、微小力学拉伸以及高温氧化试验表征了 2 种合金的组织与性能。结果表明, 2 种堆积试样成分均匀, 并且均由 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 片层组织组成, 微量合金元素 Cr 和 Nb 的添加不改变合金的相组成。微小力学拉伸结果证实了 Cr 和 Nb 微量元素的添加可以显著提高合金的抗拉强度, 但对塑性没有明显的影响。高温抗氧化性试验结果表明, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金试样比 Ti-48Al 合金具有更优良的抗氧化性能, 试样的最终增重由 5.26 mg/cm² 降低至 1.95 mg/cm²。

关键词: 原位合金化; 双丝电弧增材制造; 微观组织; 力学性能; 抗氧化性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3919-06

钛铝合金具有密度低、比强度高、抗蠕变及高温抗氧化性能优良等特点, 在航空航天关键零部件及汽车制造行业具有潜在的应用价值^[1-5]。例如, 第 2 代钛铝合金 Ti-48Al-2Cr-2Nb (原子分数, %) 应用于制造飞机发动机的低压涡轮叶片^[6]。但是, 钛铝合金在低温下的塑性极低, 造成后续机加工困难限制了钛铝合金的进一步应用^[7]。

增材制造是一种以粉末或丝材为原材料, 通过逐层堆积生产近净成型零件的方法^[8]。与传统的铸造相比, 增材制造具有可生产复杂结构件, 节约原材料及成本的优点^[9-11]。然而, 电弧增材制造(WAAM)受到焊丝种类的限制, 只能堆积商用焊丝。但是钛铝合金室温塑性低, 难以拉拔制成焊丝使用, 因此限制了电弧增材制造的发展。双丝电弧增材制造方法解决了这一难题^[12-15], 该方法将 2 种不同成分的焊丝同时送至电弧熔化, 通过控制 2 种不同焊丝的相对送丝速度实现堆积材料的成分调控。由于熔池在电弧力的作用下是剧烈运动的, 起到了搅拌的作用, 因此熔池冷却后得到的堆积材料的成分不会出现宏观偏析^[16, 17]。

高性能金属材料往往需要添加微量合金元素对组织进行调控。由于焊丝种类的限制, 双丝电弧增材制造无法实现添加或调控微量合金元素的含量, 这又成为了电弧增材制造发展的瓶颈。Wang 等人^[18]尝试使用 TC4 焊丝替代纯钛焊丝的方法在钛铝合金中引入了 V 元素。然而该方法没有从本质上解决电弧增材焊丝

种类的限制, 堆积材料仍然不能实现微量合金元素的自由调控。本试验提出了一种原位合金化双丝电弧增材制造钛铝合金的新方法, 即在原有双丝电弧增材制造钛铝合金的基础上添加少量铬和铌元素堆积了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金, 并探究合金化对组织及力学性能的影响。值得强调的是, 该方法能够实现微量合金元素的控制, 可推广应用于堆积其它合金体系。

1 实 验

试验原材料为纯钛丝和纯铝丝(直径 1.2 mm, 成分如表 1 所示)、纯铌箔(厚度 50 μ m, 纯度 99.9%)和纯铬粉(粒径 50 μ m, 纯度 99.9%)。基板为 4 mm 纯钛板, 试验前, 将基板表面打磨去除氧化膜, 并使用乙醇清洗。

试验堆积了 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb (原子分数, %) 2 种合金, 电弧增材制备(WAAM)工艺参数如表 2 所示。

当堆积 Ti-48Al 合金时, 具体操作步骤如下: 首先根据合金成分计算钛丝和铝丝的送丝速度比, 并根据前期试验确定具体的送丝速度; 启动焊机, 将钛丝

表 1 钛焊丝与铝焊丝成分

Table 1 Chemical composition of Ti and Al wire (wt%)

Element	Ti	Al	Cu	O	N	H	Fe
Ti wire	Bal.	-	-	0.11	0.012	0.02	0.067
Al wire	-	Bal.	0.87	-	-	-	0.154

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51574177)

作者简介: 刘 齐, 男, 1994 年生, 硕士生, 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300350, E-mail: liuqi19940604@163.com

表 2 主要堆积参数

Table 2 Deposition parameters of WAAM				
Flow rate (Argon)/ L·min ⁻¹		Current/ A	Welding speed/ mm·s ⁻¹	Distance of electrode to workpiece/mm
Welding torch	Trailing shield			
10	20	120	2	3

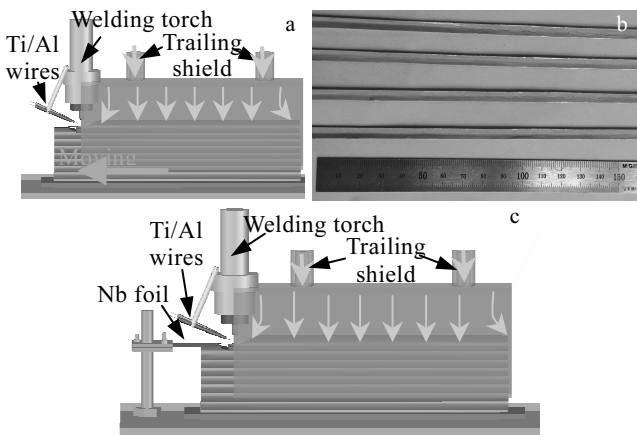


图 1 Ti-48Al 电弧增材制造示意图、涂有 Cr 粉的 Nb 箔及 Ti-48Al-2Cr-2Nb 电弧增材制造示意图
Fig.1 Sketch map of Ti-48Al additive manufacturing (a); Cr powders coated Nb foil (b); sketch map of Ti-48Al-2Cr-2Nb additive manufacturing (c)

和铝丝作为双丝填充材料送入熔池，并随后冷却形成单道堆积层；当堆积完成一层堆积层时，将焊枪高度进行适当提高后在前一道堆积层上继续进行增材制造，最终堆积成单道墙体（如图 1a 所示）。当堆积 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金时，同样根据合金成分计算钛丝和铝丝的送丝速度以及在相应送丝速度下 Nb 和 Cr 的添加量。本试验预先涂敷含铬粉的粘结剂（羟乙基纤维素溶液）于铌箔表面的方法加入 Cr 和 Nb 元素（如图 1b 所示）。为了保证 Cr 元素涂抹均匀，对涂敷有铬粉的铌箔厚度进行测量以减小误差。由于铬粉和铌箔最终熔化进入熔池，因此箔片的厚度不会对成分造成影响；随后将涂覆有铬粉的铌箔置于前一道堆积层表面，后端进行固定（如图 1c 所示）。在电弧热源的作用下，4 种材料共同熔化形成熔池并冷却形成单道堆积层；重复上述过程即得到 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金单道墙体。

图 2 为增材制造钛铝合金墙体构件外形示意图。截取不同位置钛铝合金用于后续组织性能检测。首先使用 X 射线衍射仪对试样的相组成进行分析。使用线切割截取纵向光镜试样后，用砂纸打磨并进行机械抛光，最后使用 Kroll 试剂进行腐蚀。分别对堆积试样

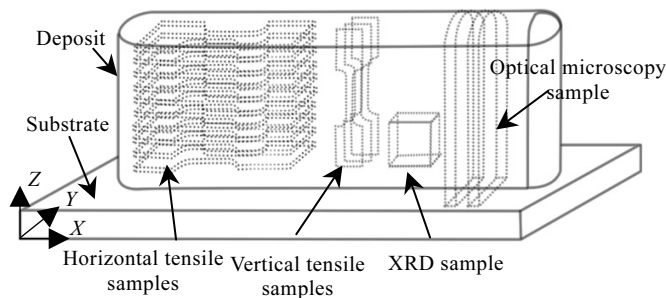


图 2 电弧增材制造试样截取示意图
Fig.2 Schematic diagram of WAAM wall

的底层及中间位置进行组织观察。为了验证堆积试样成分的均匀性，分别对试样的底部，中部和顶部进行了 Z 向 EDS 元素线扫分析（JSM-7800F）。选取横向拉伸试样（X 方向）和纵向拉伸试样（Z 方向）进行了微小力学拉伸测试（Instron Micro Tester 5848），每个方向至少测试 3 个试样，拉伸速率为 0.25 mm/s。对堆积试样进行了高温抗氧化性能测试，测试温度为 800 °C，共进行 5 次高温循环试验，每次保温时间为 20 h，每次高温循环结束后将试样取出称重，记录增重数据得到氧化增重曲线。高温抗氧化性能测试标准参照国标 HB 5258-2000。

2 结果与分析

2.1 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 相组成及组织

采用原位合金化双丝电弧增材制造的 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 堆积试样 XRD 图谱如图 3 所示。2 种成分的合金均由较高含量的 γ -TiAl 和较低含量的 α_2 -Ti₃Al 组成，原位合金化元素 Cr、Nb 的添加没有对合金的相组成造成影响。

在双丝增材制造过程中，由于钛焊丝和铝焊丝单独控制进入熔池熔化，并且 Cr 和 Nb 元素是通过旁路添加的方法进入熔池与钛铝焊丝作用形成合金。因此，有必要对堆积试样的成分均匀性进行验证。图 4 为原位合金化双丝电弧增材制造 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 堆积试样纵向方向的 EDS 元素线扫描分析结果。选取的位置分别为堆积试样靠近基板侧，中间及顶部位置。由图 4a 可知，Ti-48Al 堆积试样靠近基板侧钛元素起始原子分数约为 85%，铝元素起始原子分数约为 15%。由于基板局部熔化会对第 1 层堆积层有稀释作用，Ti-48Al 合金堆积试样第 1 层成分约为 Ti-40Al，因此钛铝含量仍然偏离设计成分。而堆积试样中部和顶部远离基板，因此基板对成分的影响消失，钛和铝元素含量稳定在 Ti-48Al 左右。由图 4b 可知，

Ti-48Al-2Cr-2Nb 堆积试样靠近基板侧的元素分布情况与 Ti-48Al 类似, 试样中部和顶部的元素分布比较均匀, 且与设计成分偏差较小。此外, 由于 Cr 粉和 Nb 箔铺在基板上, 因此距基板表面约 200 μm 深度内也扩散了少量的 Cr 和 Nb 元素。以上研究结果表明, 几种合金虽然单独送给进入熔池, 但是由于熔池剧烈运动, 起到了搅拌作用, 因此熔池内部的成分是均匀的, 最终得到的合金成分也是均匀的。同时, 在厚度方向上, 由于单道堆积墙体由单个熔池冷却凝固形成, 因此在厚度方向上堆积墙体也是均匀的。

图 5 为 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 堆积试样整体及局部位置的光镜组织照片。从组织放大图中可以看出, 2 种堆积试样的组织都是由 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相组成的典型片层组织。图 5c 和图 5f 显示堆积试样靠近基板侧出现微观裂纹, 这是因为靠近基板侧堆积试样成分存在偏差, 由图 4 EDS 元素线扫结果可知, 靠近基板侧成分处于高 α_2 -Ti₃Al 相区。 α_2 -Ti₃Al 相比较脆, 因此出现了大量的微观裂纹。同时可以看到, Cr 和 Nb 元素的添加使堆积试样靠近基板侧裂纹数量减少。但对组织没有明显的影响, 这有可能是微量元素的添加量少造成的。

2.2 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 力学及抗氧化性能

2.2.1 微小力学拉伸试验

图 6 为 Ti-48Al 和 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金堆积试样在不同方向上的微小力学拉伸试验结果。从图中可以看出, Ti-48Al 堆积试样呈现出力学性能的各向异性, 横向拉伸试样的抗拉强度高于纵向拉伸试样的抗拉强度, 其中, 横向拉伸试样的抗拉强度为 380 MPa, 纵向拉伸试样的抗拉强度为 275 MPa。添加微量元素 Cr 和 Nb 以后, 堆积试样在 2 个方向上仍呈现出各向异性, 但堆积材料的抗拉强度与 Ti-48Al 堆积试样相比

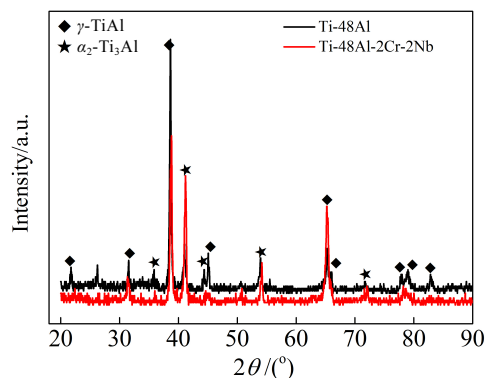


图 3 2 种堆积试样的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of two deposition walls

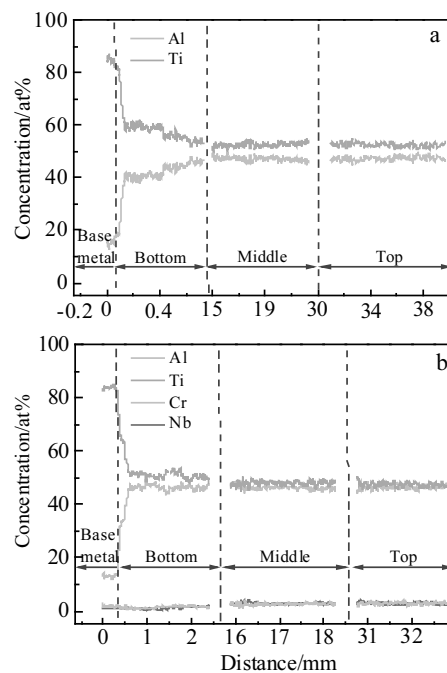


图 4 2 种堆积试样不同位置 EDS 元素线扫描

Fig.4 EDS element line scanning of samples at different positions: (a) Ti-48Al and (b) Ti-48Al-2Cr-2Nb

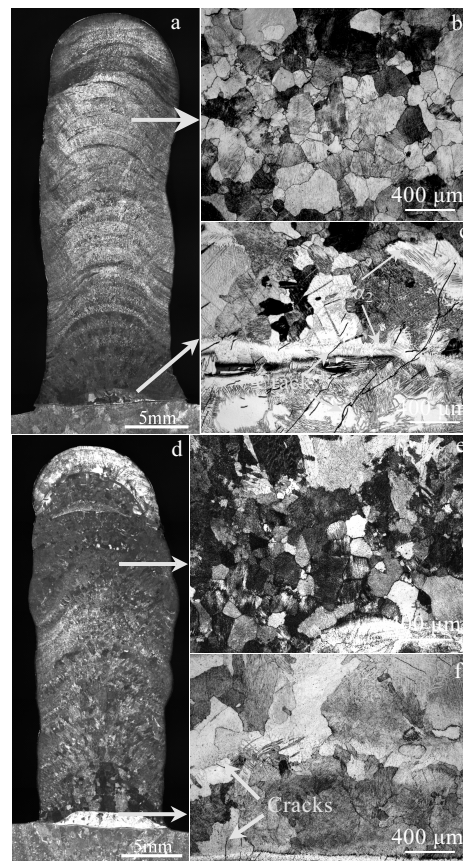


图 5 Ti-48Al 及 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金 OM 组织

Fig.5 OM images of Ti-48Al (a-c) and Ti-48Al-2Cr-2Nb (d-f)

略有提高。其中, 横向拉伸试样的抗拉强度达到 421 MPa, 提高 41 MPa; 纵向拉伸试样的抗拉强度 315 MPa, 提高 40 MPa。这是由于 Cr 和 Nb 元素的添加改善了材料的塑韧性, Ti-48Al-2Cr-2Nb 堆积试样的光镜组织中含有更少的微观裂纹。但是, 从 2 种堆积试样的延伸率上来看, 2 种堆积试样的延伸率都很低。其中, Ti-48Al-2Cr-2Nb 堆积试样横向拉伸试样的塑性最高, 大约为 0.79%, 这说明试样在断裂前几乎没有塑性变形。

图 7 为 2 种堆积试样在不同方向上断裂后的断口形貌图。从图中可以看出, 2 种堆积材料呈现出明显的脆性断裂。其中, Ti-48Al 堆积材料断口出现大量撕裂棱以及解理台阶与光滑面, 为解理断裂与准解理断

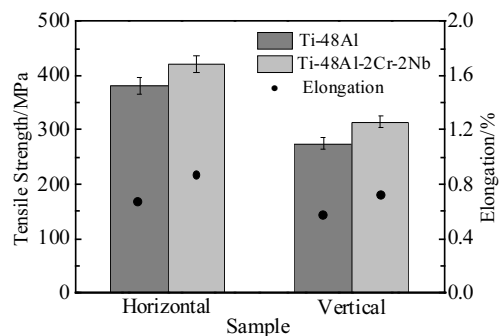


图 6 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 力学性能

Fig.6 Mechanical properties of Ti-48Al and Ti-48Al-2Cr-2Nb

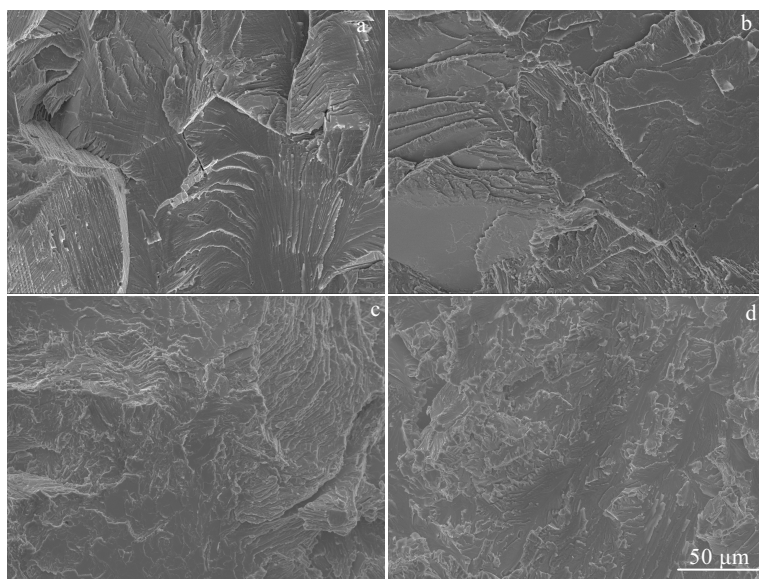


图 7 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of Ti-48Al (a, b) and Ti-48Al-2Cr-2Nb (c, d) in horizontal (a, c) and vertical (b, d) direction

裂的混合断裂方式。而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 则呈现出大量的撕裂棱与晶间断裂。

2.2.2 高温抗氧化试验

图 8 为 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 试样在 800 °C 下氧化时间-增重曲线。从曲线图可以看到, 随着氧化时间的延长, 2 种堆积材料的质量均在不断增加。但是, Ti-48Al 合金试样的增重曲线呈现出近线性的特点, 而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金试样的增重曲线仅在氧化 0~20 h 的时候增重速率比较快, 随着氧化时间的增加, Ti-48Al-2Cr-2Nb 的增重幅度不断减小。两者之间增重之差越来越大。当氧化时间为 100 h 时, Ti-48Al 平均增重 5.26 g/cm², 而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 平均增重仅为 1.95 g/cm²。这说明添加 Cr 和 Nb 元素之后, 材料的抗氧化性有了明显的改善。

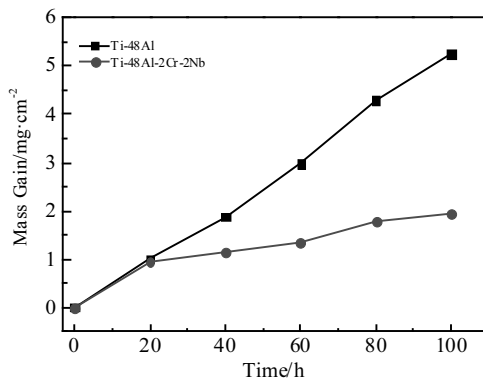


图 8 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 在 800 °C 时的氧化增重曲线

Fig.8 Oxidation test of Ti-48Al and Ti-48Al-2Cr-2Nb at 800 °C

图 9 为 Ti-48Al 与 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金经高温氧化 100 h 后的宏观照片和表皮 XRD 图谱。Ti-48Al 合金在高温氧化过程中表面生成白色氧化皮, 氧化皮呈疏松状, 容易发生脱离基体逐层剥落现象。试样表面 XRD 结果表明, Ti-48Al 合金表面白色氧化皮主要由 TiO_2 和少量的 Al_2O_3 组成; Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金经 100 h 高温氧化试验后试样表面呈灰色, 但没有观察到氧化皮脱落。试样表面 XRD 显示, 氧化层由 TiO_2 和少量的 Al_2O_3 组成, 还检测到基体相 γ -TiAl 的存在, 这表明 Ti-48Al-2Cr-2Nb 表面氧化层极薄。因此, 推测两者出现抗氧化性不同的原因是 Ti-48Al 在氧化过程中氧化皮积累到一定程度便出现脱落, 重新露出未被氧化的基体, 基体受到氧化继续出现白色氧化膜并脱落, 如此反复造成 Ti-48Al 合金抗氧化性能比较差。这也可以解释脱落的白色氧化皮出现分层现象。而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金表面的氧化皮较致密且紧紧附着于合金表面, 没有出现脱落的情况。因此, 在高温氧化过程中能够有效阻止空气穿过氧化皮侵蚀基体, 起到保护基体的作用。所以, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金具有较好的抗氧化性能。

为了探究 2 种合金氧化过程, 使用扫描电镜及能谱对 Ti-48Al 和 Ti-48Al-2Cr-2Nb 氧化层进行了分析, 如图 10 所示。可以看到, Ti-48Al 氧化层厚度约为 28 μm , 而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 氧化层厚度仅 9~10 μm , 这与氧化-增重曲线相符。并且 Ti-48Al 氧化层与基体明显分离, 出现了剥落的现象。而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 氧化层与基体之间连接紧密。应当注意, Ti-48Al 氧化层呈现深灰色相与浅灰色相明暗交替的条纹带, 且 2 种条纹带的数量均为 4 条。而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 氧化层也存在明暗条纹, 但只有 2 条明暗条纹可以观察到。并且可以观察到, Ti-48Al 明暗条纹之间界限明显, 而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 明暗条纹相对界线不明显, 并且有呈

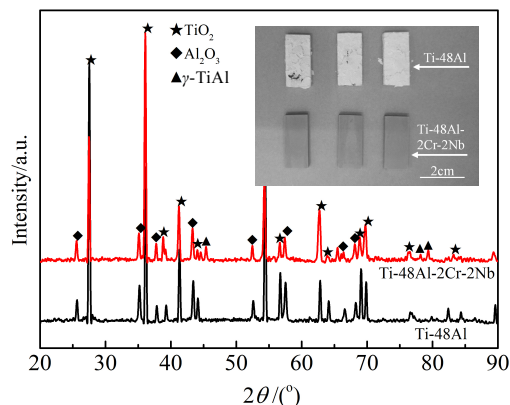


图 9 试样高温氧化后氧化皮的 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of scale cinder for two alloys

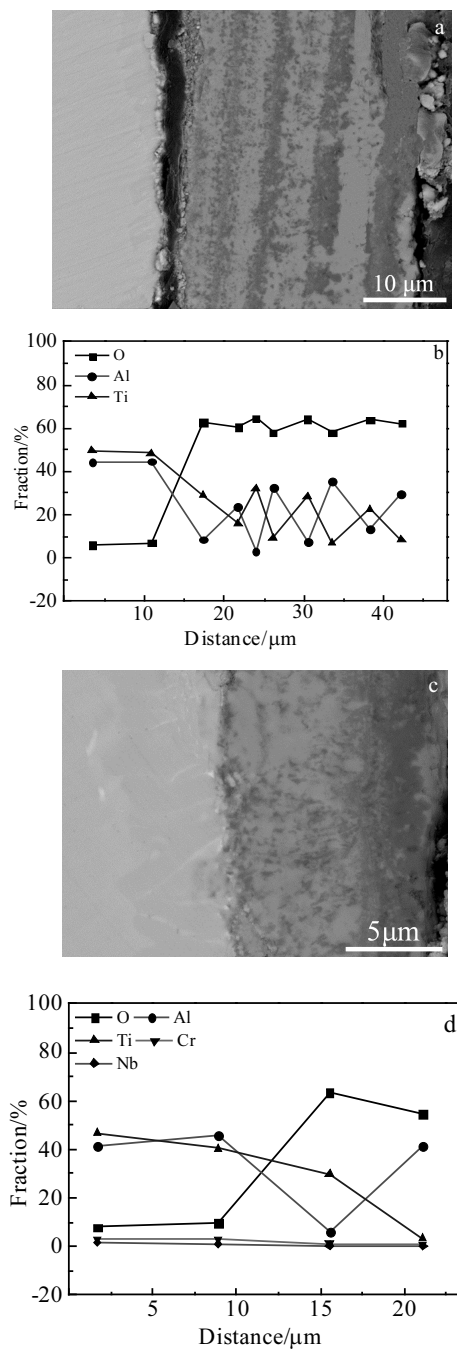


图 10 氧化层界面 SEM 照片及 EDS 元素线扫描

Fig.10 SEM images (a, c) and EDS element line scanning (b, d) of oxidation layer for Ti-48Al (a, b) and Ti-48Al-2Cr-2Nb (c, d)

块状相互渗透的现象。对氧化层不同位置进行能谱测试后得到如图 10b、10d 所示的 EDS 元素线分布。能谱结果表明, 深灰色条纹处存在较高的铝含量, 主要成分为 $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 浅灰色条纹处的钛含量则相对较高, 主要成分为 TiO_2 。这说明在氧化过程中出现了元素自身的扩散。通过比较 2 种合金的氧化层形貌可以看出, Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金氧化层界面分层不明显,

说明元素 Cr、Nb 的添加抑制了合金中 Ti、Al 元素的扩散, 因此 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金具有更加优良的抗氧化性。

3 结 论

1) 采用原位合金化双丝电弧增材制造的方法成功堆积了 Ti-48Al 及 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金。

2) 堆积试样成分均匀, Ti-48Al 和 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金主要由 α_2 -Ti₃Al 和 γ -TiAl 片层组织组成。

3) Ti-48Al-2Cr-2Nb 横向拉伸试样抗拉强度为 421 MPa, 比 Ti-48Al 高 41 MPa, 纵向拉伸试样抗拉强度为 315 MPa, 比 Ti-48Al 高 40 MPa。

4) Ti-48Al 表面形成疏松的氧化皮, 主要成分为 TiO₂ 与 Al₂O₃, 并出现脱落现象。Ti-48Al-2Cr-2Nb 表面仅出现明显氧化现象, 未形成脱落的氧化皮。Ti-48Al 随着氧化时间的增加氧化增重呈线性增加, 而 Ti-48Al-2Cr-2Nb 氧化氧化增重随氧化时间增加逐渐趋于缓和。

参考文献 References

- [1] Appel F, Clemens H, Fischer F D. *Progress in Materials Science*[J], 2016, 81: 55
- [2] Cui N, Wu Q Q, Wang J *et al. Materials*[J], 2019, 12 (8): 1203
- [3] Appel F, Oehring M, Wagner R. *Intermetallics*[J], 2000, 8 (9-11): 1283
- [4] Tian J, Zhang D D, Chen Y Y *et al. Vacuum*[J], 2019, 170: 108779
- [5] Zhang Y, Wang X, Kong F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 795
- [6] Qu S J, Tang S Q, Feng A H *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 148: 300
- [7] Edwards T E J, Gioacchino F D, Goodfellow A J *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 166: 85
- [8] Carroll B E, Palmer T A, Beese A M. *Acta Materialia*[J], 2015, 87: 309
- [9] Feng Y H, Zhan B, He J *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2018, 259: 206
- [10] Yang Guang(杨 光), Peng Huijie(彭晖杰), Li Changfu(李长富) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2020, 44(3): 249
- [11] Loh G H, Pei E, Harrison D *et al. Additive Manufacturing*[J], 2018, 23: 34
- [12] Wang J, Pan Z X, Ma Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 734: 110
- [13] Shen C, Pan Z X, Cuiuri D *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2015, 47(1): 763
- [14] Shen C, Pan Z X, Cuiuri D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 669: 118
- [15] Shen C, Pan Z X, Cuiuri D *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2018, 97(1): 335
- [16] Li Qiang(李 强), Qian Bainian(钱百年), Li Dianzhong(李殿中). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2002, 21(4): 91
- [17] Li Dongjie(李冬杰), Lu Shanping(陆善平), Li Dianzhong(李殿中) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2011, 32(8): 45
- [18] Wang J, Pan Z X, Wei L *et al. Additive Manufacturing*[J], 2019, 27: 236

Microstructure and Properties of γ -TiAl Fabricated by In-situ Alloying Assisted Double-wire Arc Additive Manufacturing

Liu Qi, Zhang Meng, Fu Leqi, Yang Zhenwen, Wang Ying, Wang Dongpo

(Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Ti-48Al and Ti-48Al-2Cr-2Nb alloys were fabricated by in-situ alloying assisted double-wire arc additive manufacturing (WAAM). The microstructures and properties of the two alloys were characterized by XRD, OM, SEM, micro mechanical tensile test and high temperature oxidation test. The results indicate that both of the two deposited alloys show quite uniform components and they are composed of γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al. The additions of trace Cr and Nb show no significant effect on microstructure. Micro tensile testing shows that ultimate strength elevates after the addition of Cr and Nb, while it exerts no significant effect to plasticity. High temperature oxidation resistance test confirms that Ti-48Al-2Cr-2Nb has a good resistance to oxidation compared to Ti-48Al. The final mass gain of the Ti-48Al-2Cr-2Nb sample decreases from 5.26 mg/cm² to 1.95 mg/cm².

Key words: in-situ alloying; double-wire arc additive manufacturing; microstructure; mechanical property; oxidation resistance

Corresponding author: Yang Zhenwen, Ph. D., Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, P. R. China, E-mail: tjuyangzhenwen@163.com