

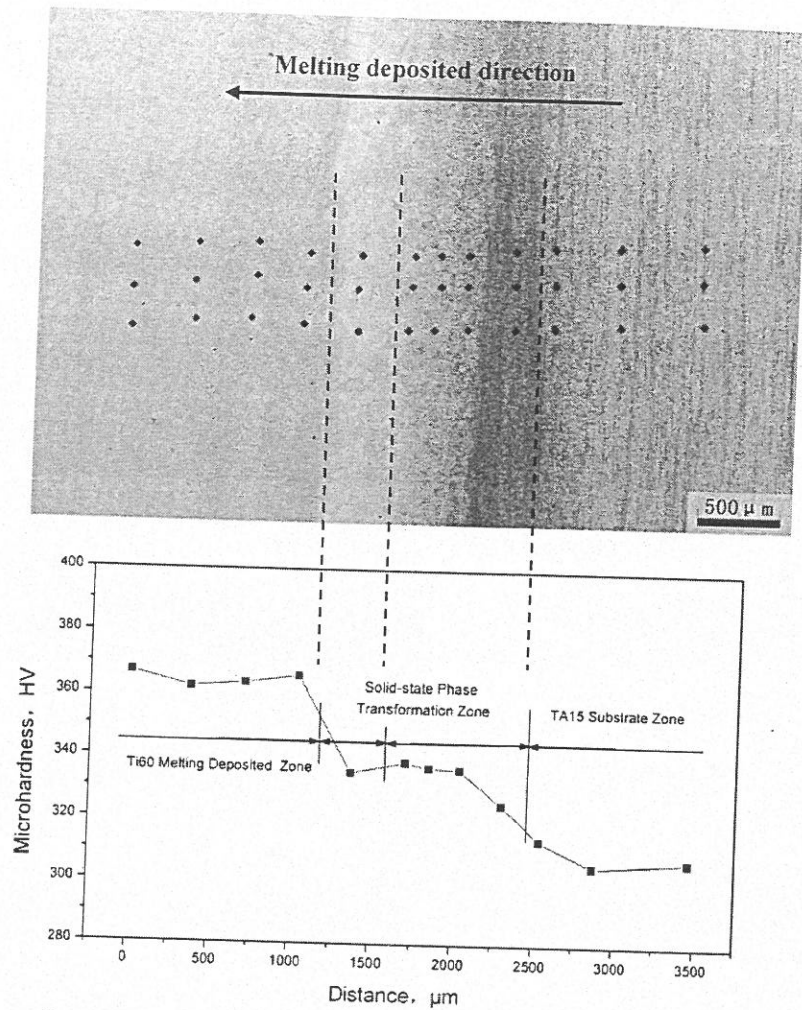


图 27 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 沉积层与 TA15 基体连接区显微硬度分布

随着接近激光热源距离的增加, TA15 固态转变区内组织受到的加热温度越来越高, 此时 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相转变程度将不断加大 (图 28c), 等轴 β 晶粒尺寸也略有增加, 约为 30~50 μm , 随后同样通过与基材的迅速传热而得到大量硬度较高马氏体 α' 针使合金硬度值增高; 当组织最接近激光热源时, 由于加热温度极高, 其温度达到 β 相变点以上, 发生相变完全重结晶, $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变过程非常彻底 (图 28d), 完全不存在原始 TA15 基材中的变形等轴初生 α 相, 且所形成的等轴 β 晶粒因过热而有所长大, 约为 60~120 μm , 由于距离传热基材最远, 其冷却速度有所降低, 故随后马氏体 α' 转变程度略有减弱, 其硬度值略低; 当组织进入 Ti60 沉积层区时, Ti60 合金以激光熔池边界部分熔化的 TA15 β 晶核表面作为异质形核基底进行定向外延生长 (图 29), 且 Ti60 合金由极高温熔融态金属液通过与传热基材迅速散热凝固得到细小均匀具有超细胞晶 (5~9 μm) 的“之”字

形外延交替定向生长柱状晶组织,极快速的冷却速度以及细小致密的稀土复合物都会对组织起到大大的细化增强作用,从而得到较高的硬度值。且由于激光熔池无自生形核外延生长的凝固特点使得所形成的激光熔化沉积 Ti60 定向外延生长 β 柱状晶尺寸与激光熔池边界处半熔化完全重结晶 TA15 β 晶粒尺寸相当,约为 $60\sim 120\mu\text{m}$ 。

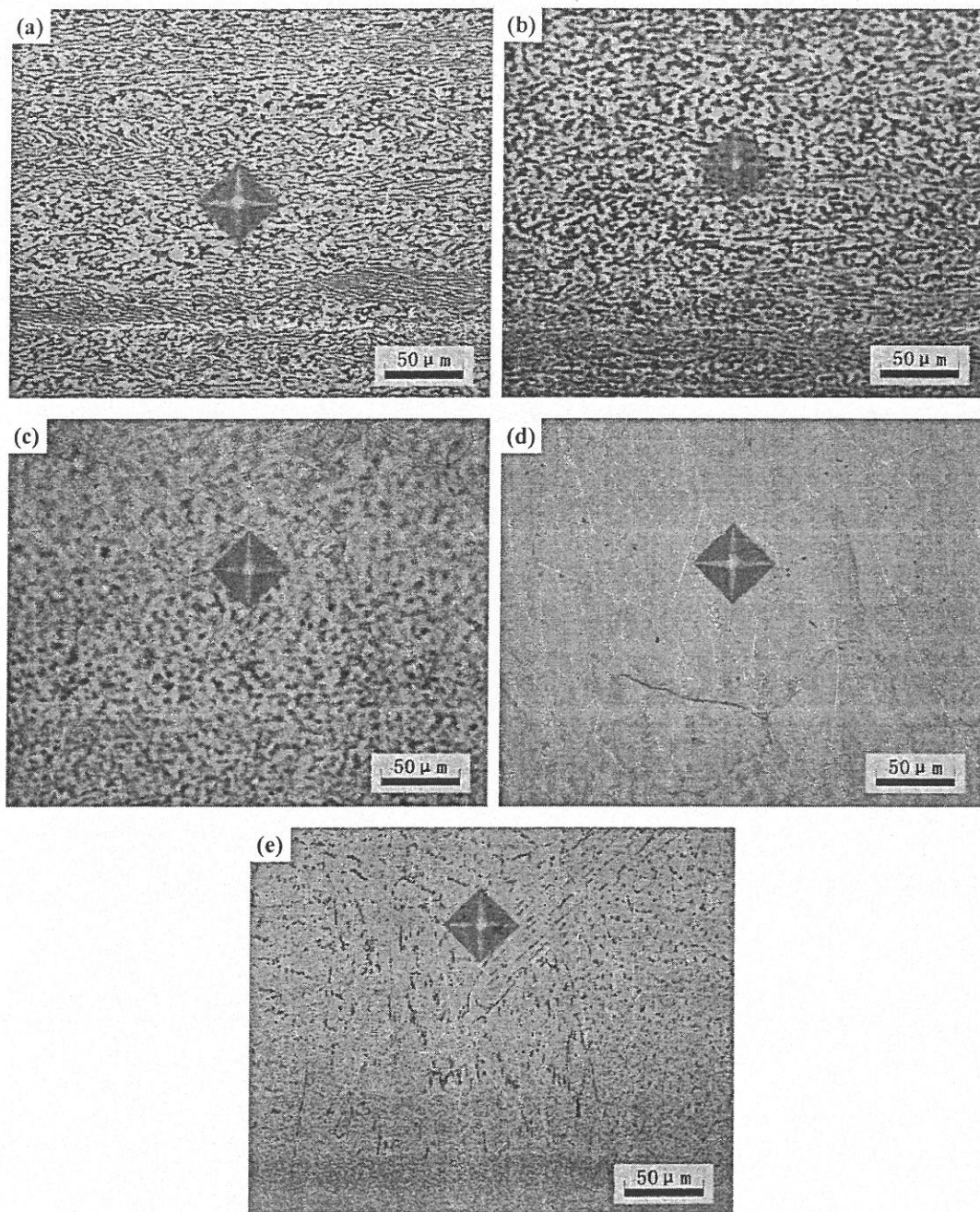


图 28 激光熔化沉积 Ti60 沉积层与 TA15 基体连接区内高倍金相组织

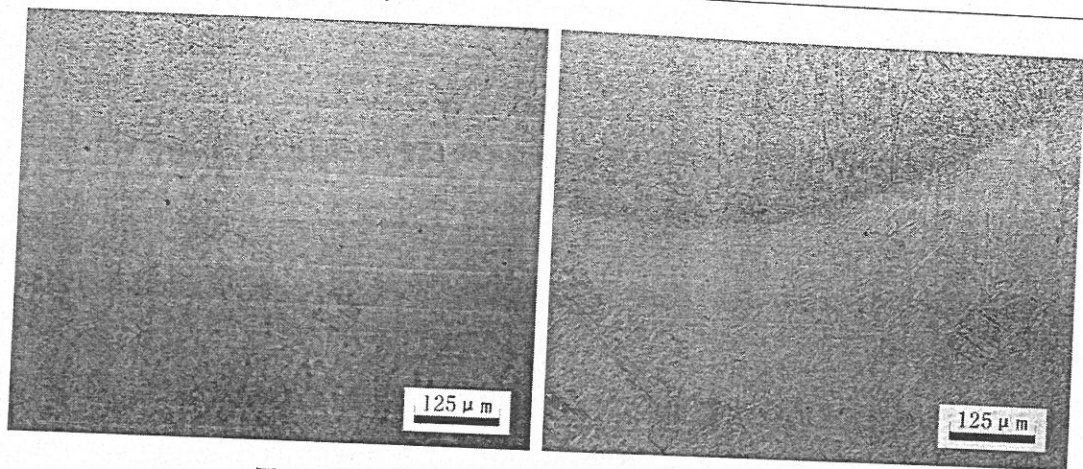


图 29 激光熔化沉积 Ti60 合金外延生长金相组织

另外,本课题组刘彬^[53]在对 TA15 钛合金激光重熔快速凝固组织研究中曾得出采用激光表面重熔快速凝固技术不能细化 TA15 钛合金重熔区晶粒组织,而是得到“异常粗化”的柱状晶组织的结论,而本实验中采用同样的 TA15 轧制板材作为基材进行熔化沉积实验,得到的首层激光熔化沉积外延生长的柱状晶组织并没有“异常粗化”,而是略有长大。对于这一结果,可以推测是由于高温钛合金 Ti60 中稀土复合物对组织生长的阻碍作用,可以达到细化晶粒的目的。从激光熔化沉积 Ti60 和 TA15 基材连接区内各组织区域的显微硬度压痕(图 28)可以看出,各硬度压痕方正度极好,且均无裂纹,表明连接区内合金具有良好的塑性指标。

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

随着现代航空工业的不断发展,对钛合金的使用温度和综合性能提出了愈来愈高的要求。研究发现,除采用合金化、热机械加工和热处理等手段来改善合金性能外,在钛合金中添加稀土元素同样可以明显改善合金的综合使用性能。近半个世纪以来,国内外学者运用常规熔炼工艺和快速凝固技术,对含有稀土元素钛合金进行了一系列研究。研究表明,在常规熔炼工艺中,添加少量稀土元素可通过内氧化方式形成尺寸达到几个微米左右的弥散相,使钛合金粗晶组织得到细化并使合金综合性能得到一定改善,但颗粒尺寸较大也在一定程度上影响了其有益作用的发挥;采用急冷快速凝固技术可以得到尺寸极其细小(可达 $50\sim 70\text{nm}$ 以下)的稀土氧化物 RE_2O_3 ^[54-56],但研究中所采用的快速凝固技术大多只限于生产出粉末、薄膜和线材等低维的含稀土复合物钛合金产品,对于运用快速凝固技术制得的具有一定三维尺寸的含稀土复合物钛合金材料研究较少。

本文采用激光熔化沉积技术制备具有一定三维尺寸 600°C 的近 α 稀土型高温钛合金 Ti60 棒状和板状试样,对其中稀土复合物的形貌尺寸、分布形态、成分结构等做出了较为深入的分析,并建立了激光熔化沉积快速凝固成形中稀土复合物的析出行为模型。

4.1 稀土复合物的形貌特征和分布形态

高温钛合金 Ti60 成分设计特点之一是加入了近 1% 的 Nd,并通过内氧化方式形成富含 Nd 的稀土复合物。传统加工工艺(如轧制、锻造)制备出的 Ti60 合金具有由等轴初生 α 和片层状 β 转变组织构成的双态组织,图 30 为轧制 Ti60 合金典型双态组织,其中含 Nd 稀土复合物弥散分布在基体上,尺寸约为 $2.5\sim 8.5\mu\text{m}$ 。

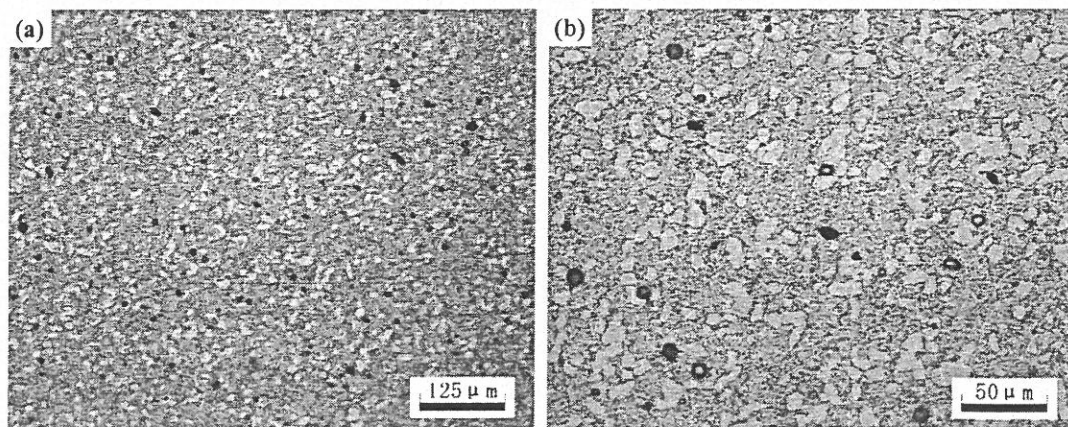


图 30 轧制高温钛合金 Ti60 双态组织, (a)低倍; (b)高倍

本实验采用激光熔化沉积快速成形方式制备 Ti60 合金, 得到棒状和板状试样中稀土复合物尺寸和分布形态与轧制 Ti60 合金中稀土复合物有所不同, 其分布形态与激光熔化沉积快速凝固成形行为密切相关, 且无论是激光连续熔化沉积棒状试样, 还是激光多道搭接逐层熔化沉积板状试样, 其中稀土复合物在原始 β 晶粒内部和晶界处均有分布。

图 31 给出了激光连续熔化沉积棒状 Ti60 合金中稀土复合物分布状态图, 前文分析得出棒材主体凝固组织是由沿 $\langle 100 \rangle$ 方向择优生长的内部几乎无侧向分枝胞状晶的 β 柱状晶构成, 从图中可以看到, 稀土复合物构成了原始 β 柱状晶的晶界轮廓 (图 31a), 且晶粒内部稀土复合物沿几乎无侧向分枝的胞状晶亚晶界分布, 仔细观察发现, 晶粒内部沿亚晶界分布的稀土复合物排列较断续, 而原始 β 晶界处稀土复合物分布较连续 (图 31b)。采用 SISC-IAS V8.0 金相图象分析系统中分析软件进行稀土复合物尺寸定量分析, 将试样选择在 1000 倍光学显微镜下, 并随机摄取多个视场图片, 通过大量的数据统计结果得出, 位于晶界处的稀土复合物呈椭圆状, 尺寸约 $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$, 晶粒内稀土复合物颗粒稍大些, 多呈圆球状, 尺寸约为 $1.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。

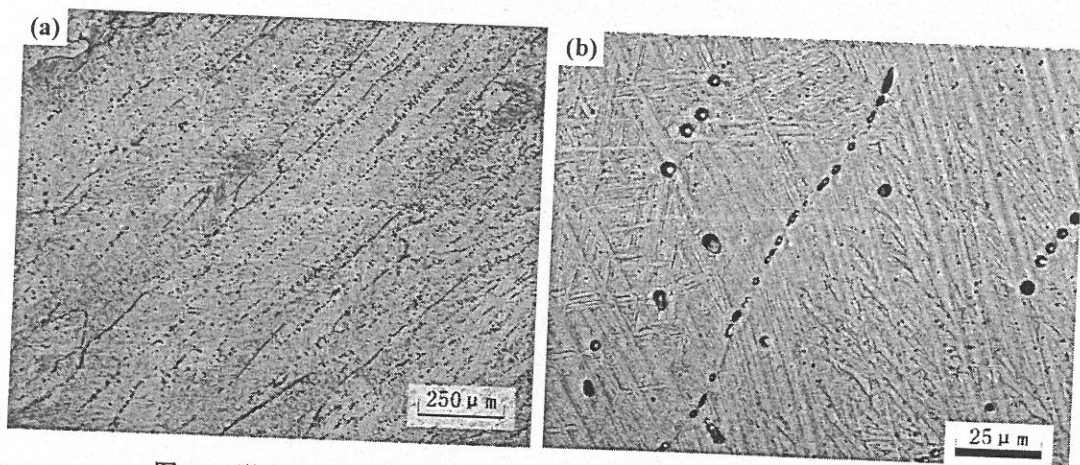


图 31 激光连续熔化沉积棒材高温钛合金 Ti60 稀土复合物分布形态

激光连续熔化沉积多道搭接板状 Ti60 试样中稀土复合物分布状态与棒材试样中的相似 (图 32), 其在板材 Ti60 合金中沿“之”字形外延生长逐层交替 β 柱状晶晶界连续分布, β 柱状晶内部稀土复合物同样沿亚晶界析出, 构成内部超细胞晶轮廓, 通过大量观察统计分析, 板材中稀土复合物要比棒材细小密集得多, 其晶粒内部 (图 32c) 和晶界处 (图 32d) 稀土复合物颗粒形状均近似圆球状, 且尺寸相当, 约为 $0.2 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 。

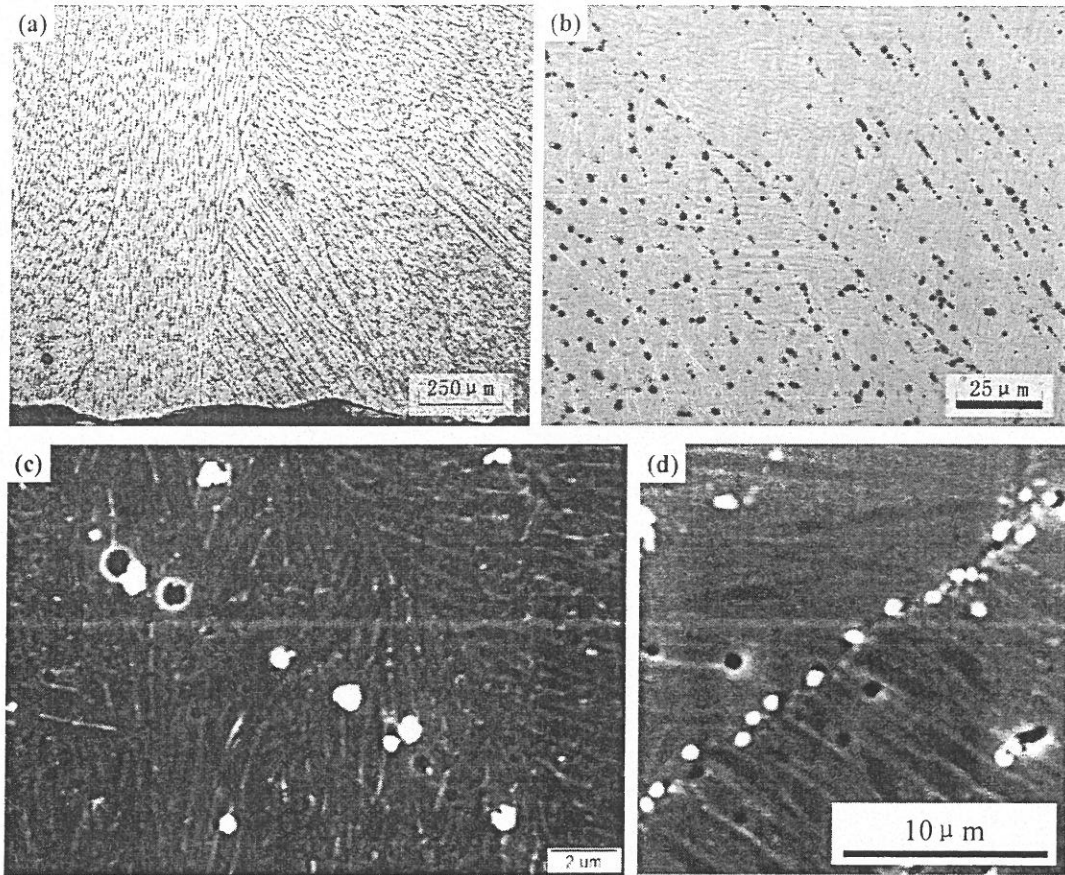


图 32 激光多道搭接逐层熔化沉积板材高温钛合金 Ti60 稀土复合物分布形态

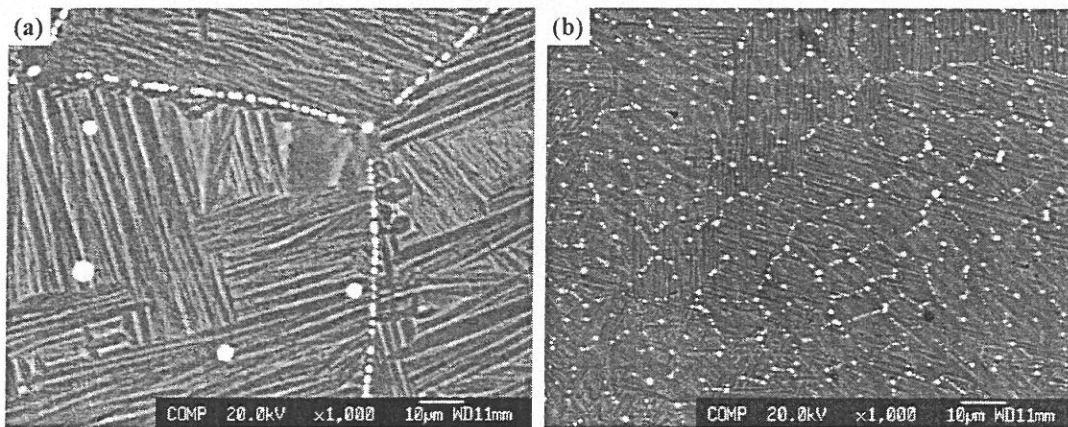


图 33 激光熔化沉积 Ti60 合金稀土复合物背散射形貌图, (a)棒材; (b)板材

本实验采用激光熔化沉积快速凝固方式进行成形, 稀土复合物的颗粒尺寸比起轧制 Ti60 合金中稀土复合物小约一个数量级, 可见激光快速凝固方式使得稀土复合物更加弥散析出。图 33 分别给出了激光熔化沉积 Ti60 合金棒材和板材试样的横截面形貌图, 由于稀土复合物在腐刻时极易脱落, 所摄取形貌为试样磨制、抛光后并未腐蚀的背散射形

貌,明显看出,板材中稀土复合物颗粒尺寸小于棒材中的,图 7b 还充分显示出板材 Ti60 合金 β 柱状晶内部稀土复合物沿超细胞晶分布的横断面形貌。

4.2 稀土复合物的成分组成和析出行为模型

早期人们尝试在常规熔炼铸锭中添加稀土元素,但研究发现,其极易形成粗大的沉淀相且会降低合金的延性和韧性。随后,快速凝固技术的兴起为添加稀土元素钛合金的研究发展提供了新途径,研究表明^[57-60],快速凝固技术能明显提高稀土元素的固溶度,形成过饱和固熔体,使其在随后时效过程中形成细小弥散的沉淀相,或在快速凝固过程中直接形成细小的第二相粒子,从而起到细化组织,改善性能的有益作用。

大量研究显示^[61-62,54,55],快速凝固钛合金中稀土元素主要以两种形式析出,一种是稀土氧化物,另一种为稀土金属间化合物。到目前为止,研究中所加入的稀土元素主要有: Ce、Y、Er、Gd、La、Nd 等。对于添加 Er、Gd、La、Y 等元素的钛合金快速凝固研究中,其大多是以 RE_2O_3 稀土氧化物形式存在;而对于在含有 Al、Sn 等元素的钛合金中添加 La、Y 等稀土元素时,其极易形成 $RE_xSn(Al)_y$ 稀土金属间化合物;更有研究表明^[63],在快速凝固的 Ti-5Al-2.5Sn-3Ce 合金中,稀土氧化物 Ce_2O_3 和 Al_xCe_y 共存,且随稀土元素 Ce 浓度的变化,其会实现 Ce_2O_3 与 Al_xCe_y 之间的过渡转变。

尽管以上研究中稀土第二相粒子呈现出多种显微结构的变化,但其在钛合金中的有益作用是毋庸置疑的。本文同样采用快速凝固技术对含有稀土元素的钛合金进行成形,但所成形的钛合金体材料的三维尺寸比起以往研究中的快冷态钛合金大得多,故对其中稀土第二相颗粒的成分组成和析出行为进行研究将会产生更为深远的工程应用意义。

4.2.1 稀土复合物的成分组成

图 34 给出了激光连续熔化沉积棒材 Ti60 合金中稀土复合物的面扫描成分定性分析,实验结果表明,无论是晶界处细小连续分布的稀土复合物,还是晶粒内部尺寸稍大的稀土复合物,其均富集 Nd、Sn 和 O 三种元素,且 Nd 元素分布斑点最亮,密度最大,其次是 Sn 和 O。比较基体和稀土复合物的面元素分布斑点,Nd 在稀土复合物内的密度远高于基体中的,所以合金中 Nd 主要集中在稀土复合物内,从背散射像中也可以看出,稀土复合物处极亮,这是正是由于重元素 Nd 在此处富集的结果,而 Sn 和 O 虽在稀土复合物中分布较多,但在基体中也有一定含量,尤其是 Sn 元素。Ti 和 Al 在稀土复合物和基体中的元素斑点密度与 Nd、Sn、O 相反,基体中 Ti、Al 含量远高于稀土

复合物中的, 尤其是 Ti 元素。

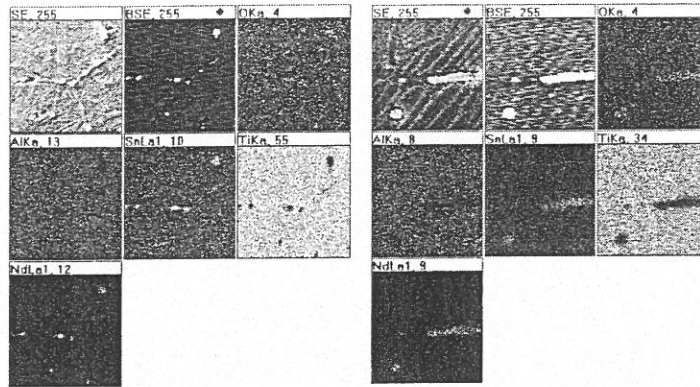


图 34 激光熔化沉积棒材 Ti60 合金中稀土复合物扫描电镜面成分分布

由于板材 Ti60 合金中稀土复合物极其细小, 采用面扫描成分分析时, 元素采集点信息较为微弱, 故对其改用扫描电镜线扫描成分定性分析 (图 35)。从线成分分析中可以看到, 板材中稀土复合物同样富含 Nd、Sn、O 三种元素, 从峰的平缓程度也可以看出, 同样是 Nd 的含量最高, 其次为 Sn 元素, O 含量最低, 对于最为细小的稀土复合物颗粒, O 含量峰十分微弱, 无法与背底区分开来。

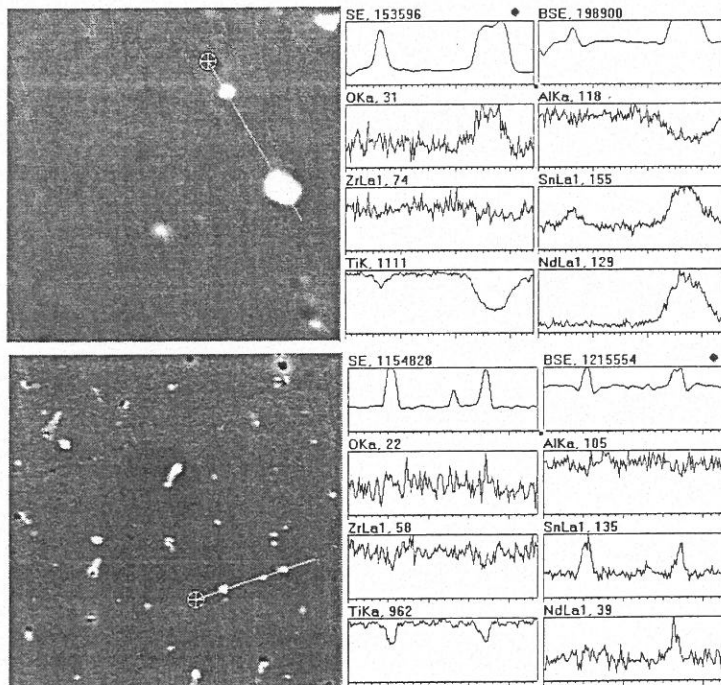


图 35 激光熔化沉积板状 Ti60 合金中稀土复合物扫描电镜线成分分布

对于激光熔化沉积 Ti60 合金中稀土复合物的结构分析, 首先试图采用 X 射线衍射技术分别对两种成形态 Ti60 合金进行物相鉴定分析, 但根据与标准 X 射线图谱比对分析表明, 两种成形态 Ti60 合金中绝大多数衍射峰为 α -Ti 峰, 且在板材 X 射线图中得到少量的 β -Ti 峰值信息, 而对于含有 Nd 的稀土复合物相结构信息从 X 射线图谱中并未得到, 如图 36 所示。分析原因, 有可能是由于快速凝固 Ti60 合金中 Nd 元素含量较少, 进行 X 射线物相鉴定时, 所能摄取到的峰值信息与强烈的 α -Ti、 β -Ti 峰值相比极其微弱, 从而使其峰值信息被覆盖掉。

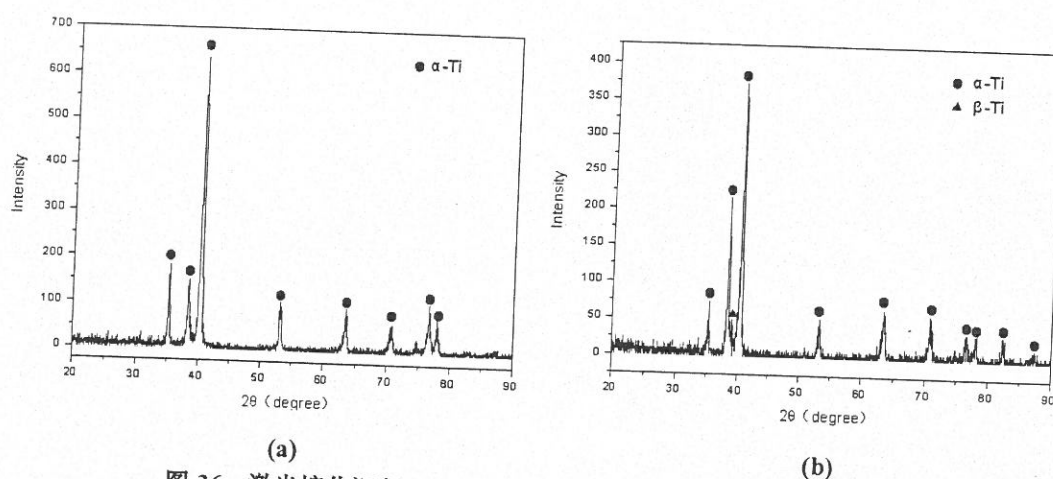


图 36 激光熔化沉积 Ti60 合金 X 射线衍射图, (a)棒材; (b)板材

有文献表明^[30], 快冷态 Ti55 合金 (Ti60 合金是在 Ti55 合金基础上增加合金元素含量得到的) 中稀土复合物的高分辨相分析得出, 其在合金凝固后存在无规则晶格条纹, 呈现非晶态特征。这样的话, X 射线衍射分析中将得不到有关非晶态体的信息, 从而无法通过 X 射线衍射技术得到其相结构信息。早期孙福生等人^[64]通过向 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系合金中添加不同含量的稀土元素 Nd 进行研究, 分别对含有几种百分比含量 Nd 的钛合金锻棒的热处理试样进行 X 射线衍射分析, 且得到了较强的富 Nd 第二相颗粒衍射峰值。综合以上, 可以猜测稀土复合物在凝固期间可能是以非完全晶态特征出现, 通过 X 射线衍射技术获取其晶体物相信息十分困难, 当采取适当的热机械处理工艺时, 稀土复合物有可能发生非晶态向晶态转变的晶化反应过程, 继而得到较强的完全晶化稀土第二相颗粒晶体 X 射线衍射峰值。

而本文所采用的激光熔化沉积快速凝固方式, 合金未得到任何形式的大变形量变形, 即使采用热处理工艺, 稀土复合物的非完全晶态特征也无法完全晶化, 故通过 X 射线衍射技术所得到的极其微弱非完全晶态特征峰值信息与强烈的 α -Ti、 β -Ti 峰值相比

难以显现出来。

为进一步研究稀土复合物的精确成分组成,即 Nd、Sn、O 三种元素是以何种形式组合的,将采用透射电镜技术对其进行检测分析。图 37 为板材 Ti60 合金透射电镜明场像,从图中可以看到互相交错的板条状 α 相,且 α 相间夹有少量的 β 组织(图 37a),图 37c、d 分别给出了板材 Ti60 合金中原始 β 晶界处以及 β 晶粒内部沿超细胞晶亚晶界分布的稀土复合物颗粒,从形貌上看,板材稀土复合物在两种位置上的颗粒尺寸是相当的,且均呈近似圆球状,这与前文金相组织分析所得到的结果是一致的,图中所摄取到的稀土复合物颗粒尺寸只有 200~300nm(图 37b),极为细小。

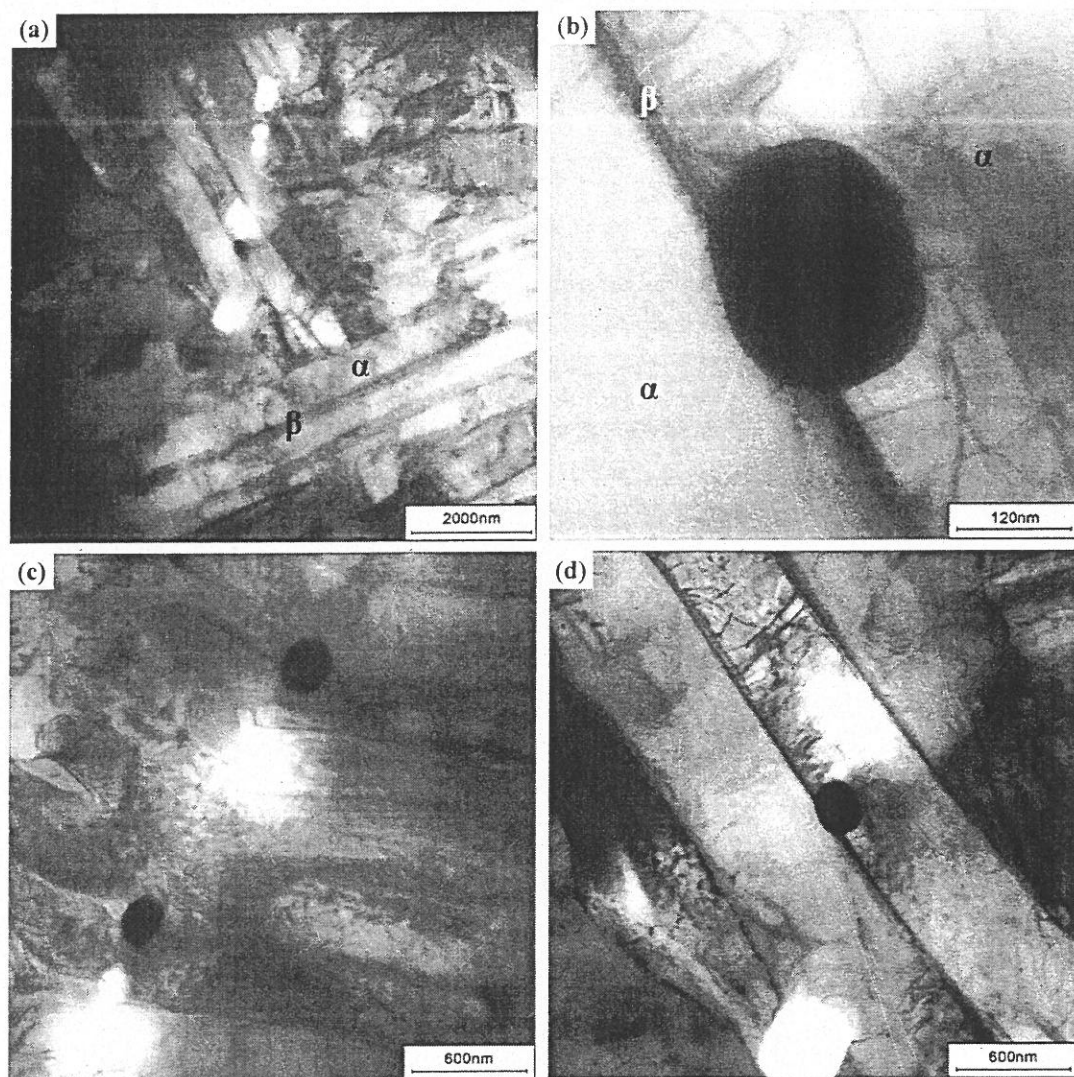


图 37 激光连续熔化沉积多道搭接板材 Ti60 合金透射电镜明场像

由于本文采用电解双喷方式制取透射电镜样品,对于尺寸较大的棒材 Ti60 合金中

稀土复合物颗粒，其在电解双喷过程中，均被电解液腐蚀掉，只留下一连串连续孔洞。从图 37a 中也可以看到，板材 Ti60 合金中沿亚晶界析出的稀土复合物颗粒条带，大部分位置处也为连续孔洞，只有尺寸极其细小的颗粒才能保留。

使用透射电镜配带的能谱仪测定稀土复合物的成分，图 38a 为板材 Ti60 合金中稀土复合物点成分能谱分析结果，通过检测，得到 Nd、Sn、Ti、Al、O、Cu 等元素的能谱峰。但与前文扫描电镜面、线定性成分分析对比，多出了 Cu、Ti、Al 峰，对于 Ti60 合金中未含有的 Cu 元素干扰峰的出现主要是由于电镜能谱仪 Si (Li) 探测器在探测试样表面分析点所发射的 X 射线时，也接收到了样品室中由黄铜材料制成的零部件因散射电子和荧光效应所产生的 X 射线所致。而对于轻元素 O 能谱峰的测定，也因 Si (Li) 探测器的铍窗口限制了超轻元素 X 射线的测量，而使得原子序数小于 11 的 O 元素点成分定量测定是不准的。

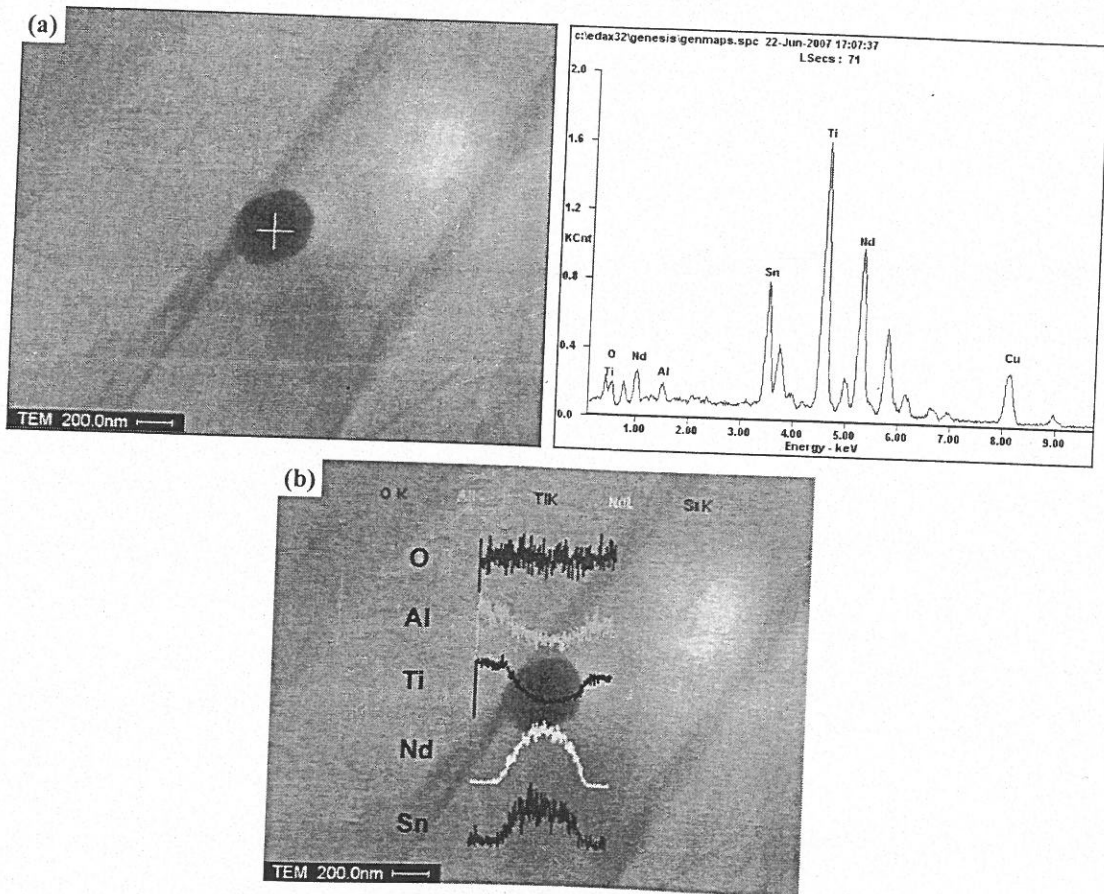


图 38 激光连续熔化沉积多道搭接板材 Ti60 合金稀土复合物透射电镜能谱成分

图 38b 给出了稀土复合物的 Ti、Al、Nd、Sn、O 元素的线成分定性分析，其中 Ti、

Al 元素在稀土复合物处是呈负偏析的, 故能谱峰图中所出现的 Ti、Al 峰是出于基体的干扰, 从能谱的线分析得出稀土复合物肯定含有 Nd 和 Sn 两种元素, 且 Nd 峰强于 Sn 峰, 而对于 O 元素其在稀土复合物和基体中的分布并无区别, 与此同时, 试图采用电子探针中的波谱仪对稀土复合物中的 O 元素进行测定, 但终因稀土复合物颗粒尺寸太小, 波谱仪也无法探测到, 对于这一点是否可以猜测颗粒尺寸极小的稀土复合物中 O 含量极少甚至并不含有, 从而极其细小稀土复合物只是由 Nd 和 Sn 构成的稀土金属间化合物?

表 9 给出了数个稀土复合物能谱点成分数据。由于 O 元素精确含量不可测, 故并未给出, 结果表明, 稀土复合物中 Nd 和 Sn 的原子比约为 4。

表 9 高温钛合金 Ti60 稀土复合物透射电镜点成分结果

Element content	At%		Wt%	
	Nd	Sn	Nd	Sn
1	36.58	09.10	60.26	12.34
2	44.48	11.07	65.51	13.42
3	36.25	09.51	58.91	12.72
4	24.15	06.88	45.01	10.55

如果稀土复合物中所有的 Nd 和 Sn 仅是以金属间化合物形式组成, 那么其分子式形式应为 Nd_4Sn , 但通过文献^[65]查找得知 (图 39), Nd 与 Sn 可能形成的金属间化合物有 Nd_3Sn , Nd_5Sn_3 , Nd_5Sn_4 , $\text{Nd}_{11}\text{Sn}_{10}$ 和 NdSn_3 , 且运用 Binary Diagram 软件制得的 Nd-Sn 二元相图 (图 40) 中 Nd 与 Sn 所形成的金属间化合物中 Nd 和 Sn 的最大原子比为 5:3, 均未有原子比大于 4 的 Nd 与 Sn 的金属间化合物出现, 那么可以断定 Nd 与 Sn 形成金属间化合物后, 稀土复合物中的稀土元素 Nd 是有剩余的, 可以猜测 Nd 会与未测量到的 O 元素形成稀土氧化物, 这与前文扫描电镜面、线扫描成分定性分析中稀土复合物富集 O 的结论是一致的, 从而构成了由稀土金属间化合物 Nd_xSn_y 和稀土氧化物 Nd_xO_y 共同组成的稀土复合物, 这表明激光熔化沉积快速凝固 Ti60 合金中稀土复合物是以金属间化合物和稀土氧化物共存形式存在。而对于稀土复合物的结构特征, 曾试图通过透射电镜的选区电子衍射技术进行分析, 但由于电解双喷透射试样制备过程中只留下极其细小的稀土复合物, 其所成形的电子衍射花样非常微弱, 无法与较强的 α 基体衍射花样区分, 而未得到其结构信息。故对于稀土复合物中 Nd、Sn 金属间化合物的分子形式以及稀土复合物中 Nd_xSn_y 和 Nd_xO_y 的定量比例关系有待进一步研究。

COMP	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Structure type
✓ R_2Sn																	$\square$ $AuCu_3$
R_2Sn																	$\square$ Ni_2In
✓ R_3Sn_3																	$\square$ Mn_5Si_3 $\square$ Cr_5B_3
R_4Sn_3																	$\square$ Th_3P_4
✓ R_5Sn_4																	$\square$ Sm_5Ge_4 $\square$ Gd_5Si_4
✓ R_7Sn_6																	$\square$ Ho_7Ge_{10}
R_8Sn																	$\square$ CrB $\square$ $AuCu$
R_9Sn_2																	$\square$ $ZrSi_2$
✓ R_9Sn_3																	$\square$ $AuCu_3$

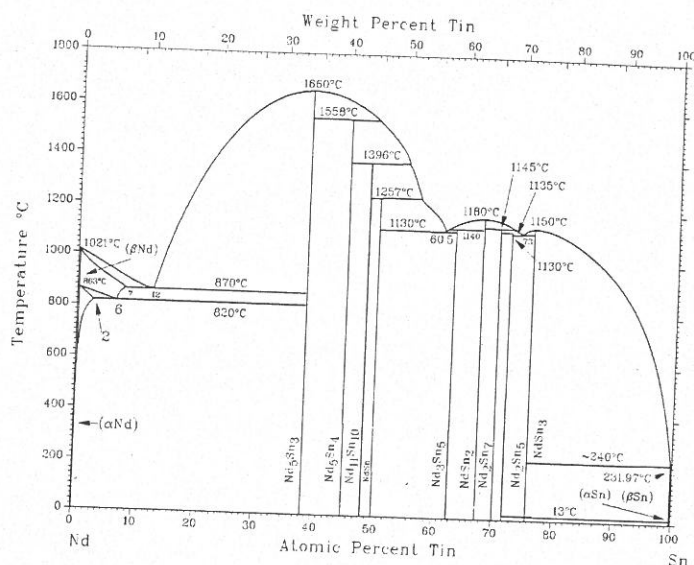
图 39 稀土元素 RE 与 Sn 形成的金属间化合物^[65]

图 40 Nd 与 Sn 的二元相图

4.2.2 稀土复合物的析出行为

在 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si-Nd 合金系中, 运用 Meidema 理论公式(4.1)和准化学近似方法(交互作用能)公式(4.2)计算分析稀土复合物在 Ti60 合金中的形成^[66]。Meidema 理论是描述二元合金系统形成热, 可将各种不同金属元素的二元合金系统形成热的正负区域分开, 形成热 $\Delta H > 0$ 表示不混溶或相互固溶度极小; $\Delta H < 0$ 表示可形成相或化合物, 且 ΔH 越负表示热力学越稳定; 反之, 越不稳定; 准化学近似方法可以用于解释非金属元素 O 与合金元素的交互作用。

$$\Delta H^{for} = \frac{2PV_A^{2/3}}{(n_{ox})_A^{-1/3} + (n_{ox})_B^{-1/3}} \cdot \left[-(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q}{P}(\Delta n_{ox}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (4.1)$$

$$\omega = 96.5(\varphi_A - \varphi_B)^2 \quad (4.2)$$

从根据以上公式计算得出的数据表 10 中可以看出, 以 Ti 作为溶剂, 计算所得 Ti 与 Nd 的混合热最正, 表明 Ti-Nd 属于彼此强烈排斥的体系, 导致 Nd 与 Ti 的液相分离, 而以 Nd 作为溶剂, 计算所得 Nd 与 Sn 的混合热最负, 表明 Nd 与 Sn 结合是热力学上最为稳定的, 说明稀土复合物中 Nd 与 Sn 的强烈结合, 且通过公式(4.2)计算得出 O 与 Nd 的交互作用能最大, 表明稀土复合物中二者具有较大的亲和力。那么 Nd、Sn、O 三种元素在稀土复合物中是如何组成的呢?

表 10 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si-Nd 合金系中元素间的形成热数据^[66]

Element	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	Si	Nd
Ti	0	-119	-101	-1	-14	-190	+80
Nd	+55.13	-130	-198.3	+37.23	+87.6	-183	0
O	348.4	323.2	211.4	429.6	158.1	228.9	442.0

有文献表明^[67], 当分别选择 Ti-5Al-1.5Nd 和 Ti-5Al-4Sn-1.5Nd 合金进行锤砧法快速凝固, 对其稀土第二相粒子进行能谱分析并结合热处理后试样稀土相的电子衍射花样, 得到两种合金的稀土相分别是 Nd_2O_3 和 Nd_5Sn_4 。这表明, 当合金中不存在 Sn 元素时, Nd 将与 O 强烈结合, 形成稀土氧化物; 而当合金中存在 Sn 时, Nd 将与 Sn 结合, 形成稀土金属间化合物。这说明 Sn 元素的存在将强烈影响 Nd 与 O 的交互作用能, 使得 Nd 优先与 Sn 元素结合。

李阁平等^[30]通过对常规熔炼 Ti55 合金研究表明, 稀土第二相颗粒是由 Nd_3Sn 纳米晶“基体”及分布在“基体”上的黑色 SnO 颗粒组成, 其所得出的能谱定量分析中稀土第二相颗粒中的 Sn 元素原子百分比含量远远高于 Nd, 且通过衍射斑点确定得出其中含有 SnO。而本实验透射能谱点成分分析中稀土复合物的 Nd 原子含量高于 Sn, 并超出了其所能形成的金属间化合物比例含量, 因此本实验激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 中 Nd、Sn、O 所形成的稀土复合物有别于传统成形 Ti55 合金中稀土第二相粒子的组成结构。

在 Ti60 合金激光熔化沉积快速凝固过程中, Nd 由于与 Ti 的极不混溶性而被排斥到凝固界面前沿液相中, 随着溶质元素偏析的进行, 被排斥的 Nd 首先与 Sn 强烈结合, 而后由于 O 原子在高温下活性较强, 剩余较高含量的 Nd 会同时吸附基体中的 O 形成稀土氧化物从而共同形成稀土复合物在液态下生成而分散在固液界面前沿中 (图 41a),

当合金以枝晶或胞晶生长时, 稀土复合物进入枝晶或胞晶间的液相中, 随着枝晶胞晶的继续生长而偏聚在亚晶界处, 沿胞壁分布 (图 41b)。

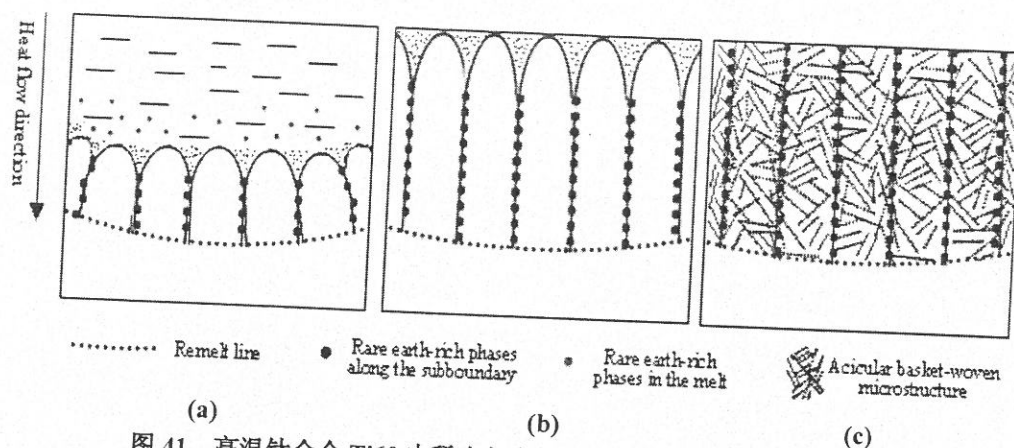


图 41 高温钛合金 Ti60 中稀土复合物沿亚晶界析出组织演变示意图

稀土复合物的析出同时还是一个形核长大的过程, 观察发现, 板材中稀土复合物较棒材细小得多 (图 33), 正是由于板材的凝固冷却速度要大得多, 稀土复合物形核后来不及长得很大就被极快速凝固界面组织所阻止, 且由于 Ti60 合金中 Nd 含量为定值, 故板材细小稀土相排列较密集。

图 42 为激光熔化沉积 Ti60 棒材 DSC 测试曲线, 其温度测试范围为 0~1300℃。可以看到, 升温曲线和降温曲线均只有一个峰值, 其值大约在 1020℃左右, 与文献 Ti60 相变点温度相吻合。

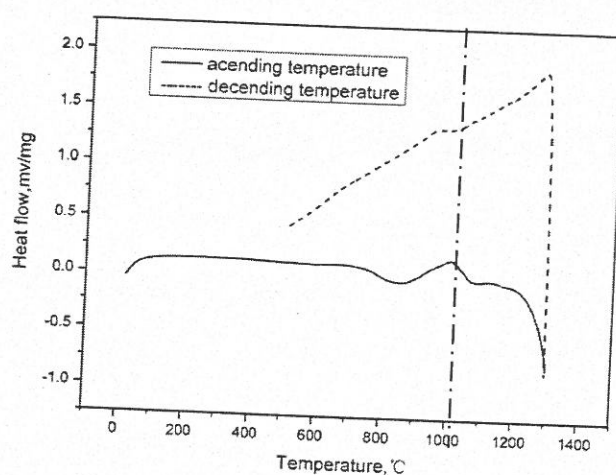


图 42 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金 DSC 测试曲线

通过 DSC 测试前后组织 (图 43) 对比发现, DSC 测试后晶界处稀土复合物仍陷留

在原位置处, 而 α 片层组织却发生明显变化, 说明在 DSC 测试温度范围内, Ti60 合金发生了固态相变, 峰值即为相转变点温度, 而 DSC 测试后稀土复合物的线成分分析(图 44) 也表明稀土复合物并未熔解, 其析出温度要高于相变点且超出了测试温度范围, 即合金在凝固成形过程中, 稀土复合物的析出要先于固态相变。

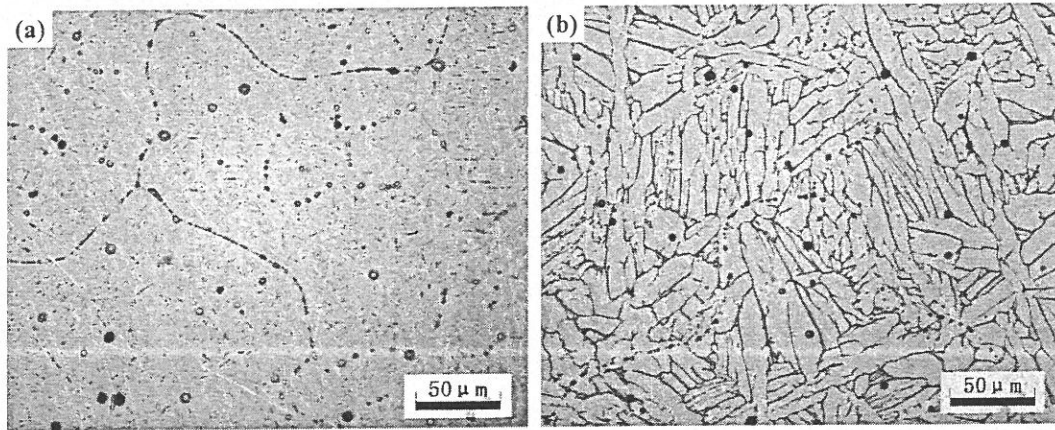


图 43 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金 DSC 测试前后金相组织

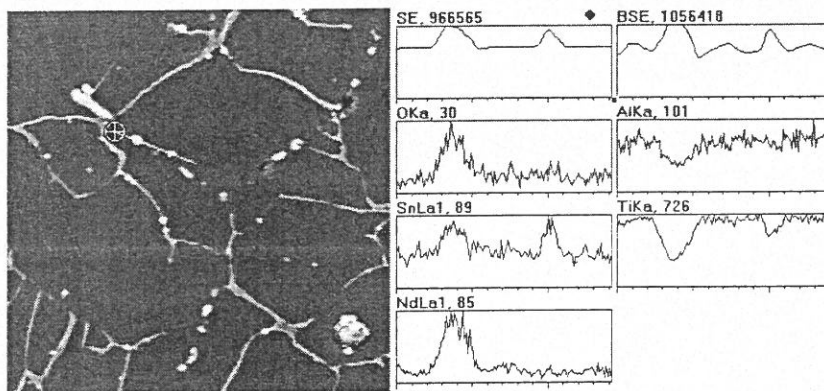


图 44 DSC 测试后稀土复合物元素线成分分布

当 Ti60 合金 β 晶粒形成后, 在随后冷却过程中将发生固态相变, 由于同一 β 晶粒内部枝晶胞晶亚结构是由同一个晶核长大形成的, 其晶格取向基本相同, 且由于稀土复合物析出先于固态相变, 故所形成的 β 转变组织取向与稀土复合物分布状态无关, 相变结束后稀土复合物仍保留在亚晶胞壁处, 其排列分布可穿过 α 片层组织(图 41c)。

经过分析表明, 本实验采用激光熔化沉积快速凝固方式成形, 其所得到的稀土复合物析出状态与传统成形的弥散析出状态有所不同, 且稀土复合物更加细小密集, 推测这一特征可为改善高温钛合金组织, 提高其综合性能提创造更为有利的条件。

第五章 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金退火热处理工艺

传统加工成型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组织进行优化处理,从而达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种类很多,可根据需要对其实施相应的热处理手段,其中退火是钛合金热处理工艺中最常用的一种,其可应用于各种钛合金,主要目的是消除内应力,提高塑性和稳定组织。由于 α 型钛合金以及含有少量 β 相的近 α 型和 $\alpha+\beta$ 型合金不能进行热处理强化,因此退火热处理工艺成为这类合金的唯一热处理方式。

高温钛合金 Ti60 是典型的 600℃ 使用的近 α 型钛合金,退火热处理成为其改善组织、优化性能的唯一方式,传统轧制和锻造 Ti60 合金退火热处理所得到的组织与其变形晶粒的再结晶行为有关,且研究表明变形 Ti60 合金的优化组织为含有 5~15% 的等轴初生 α 相的混合双态组织,故其终锻温度和热处理温度应选择在高 $\alpha+\beta$ 相区,即进行近 β 热处理。本文 Ti60 高温钛合金采用激光熔化沉积快速成形方式,其在成形过程中并未进行变形处理工艺,故在退火热处理时不会发生再结晶行为,所得到的初生 α 组织形态也会有所不同,但可以通过控制 $\beta\rightarrow\alpha$ 的相变行为过程来获得满足合金性能要求的优化组织状态,包括初生 α 相和 β 转变组织的组成,形态,数量和尺寸等。

5.1 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金相变点的测定

为获得高温钛合金 Ti60 优化的热处理组织,测定 $\beta\rightarrow\alpha$ 的转变温度是确定最佳退火热处理工艺制度的基础。尽管 Ti60 合金的名义成分相同,但由于合金化的不均匀引起的实际成分上的波动,以及成形状态上的差异会引起 β 相变点不同,文献中出现过众多数据,如 1020~1025℃^[16], 1035~1040℃^[68], 1010~1015℃^[32]等。

本实验首先通过试淬金相法对其进行测定,这种方法是在 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 转变区内连续提高淬火加热温度并将合金组织记录下来,随着淬火温度接近 T_β ,组织中的初生 α 相量会逐渐减少,当到达 β 相区淬火后,初生 α 相消失,组织由 β 晶粒构成,晶内为淬火马氏体针状组织。

参考文献中 Ti60 合金的相变点数据,将试淬法的加热温度区间选择在 1000℃~1045℃之间,且每经 5℃~10℃进行一次淬火处理,分别选取了 1000℃, 1010℃, 1020℃, 1030℃, 1035℃, 1040℃和 1045℃七个温度进行试样热透后的保温 1h 的淬火热处理,图 45 分别给出了不同淬火温度下的低倍金相组织。

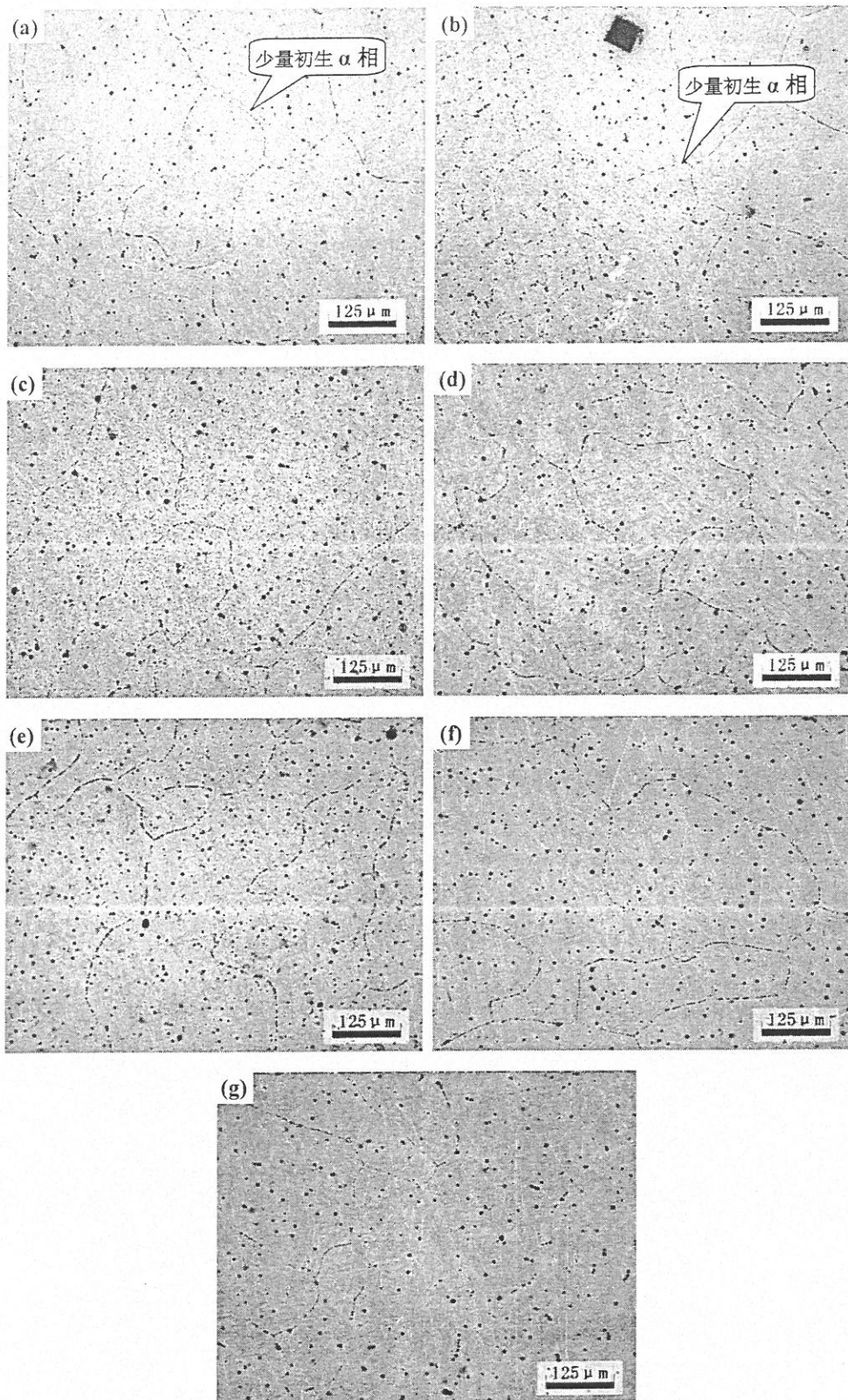


图 45 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 不同温度保温 1h 淬火热处理低倍金相组织, (a)1000℃; (b) 1010℃; (c) 1020℃; (d) 1030℃; (e) 1035℃; (f) 1040℃; (g) 1045℃

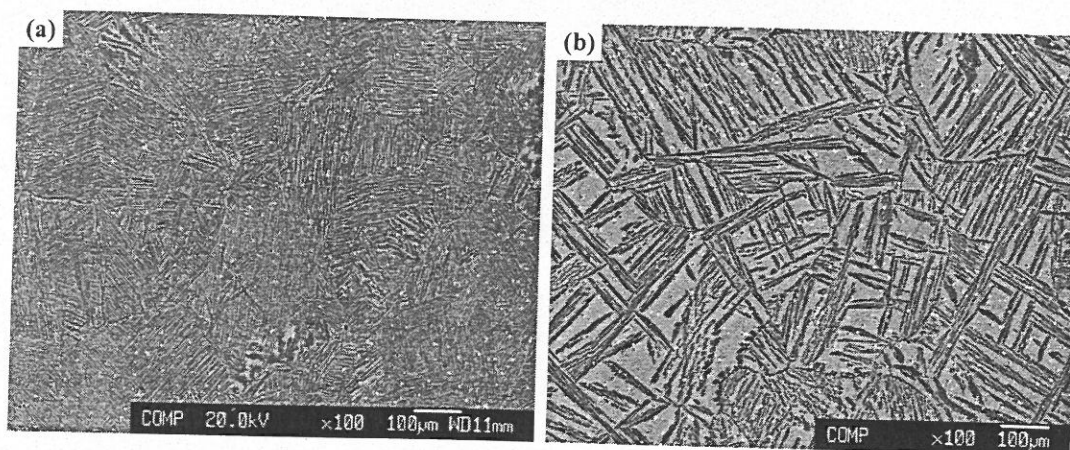
从图中可以看出,七个淬火温度下,只有 1000℃ 和 1010℃ 出现了明显的初生 α 相,其余温度下均未发现,故可粗略判定相变点在 1010℃~1020℃。但由于本实验采用激光熔化沉积方式成形,并不会出现因热变形处理所得到的等轴状初生 α 相,而只得到由魏氏组织内 α 相连续转变长大的板条状初生 α 。由于试样随后采用淬火方式处理, β 晶粒内部得到极细的编织马氏体针,当存在极少量的初生 α 相时,其极快的冷却速度使初生 α 相难以明显长大,从而无法将其与细小淬火马氏体针区分,给利用试淬法准确测定相变点温度带来一定困难。

前文分析中曾通过使用差热分析法对 Ti60 合金中可能出现的相变温度进行定性分析,所测得的 DSC 测试曲线如图 42 所示,从图中的升降温曲线中可以看到,试样在加热范围内均只出现了 1000℃~1030℃ 范围内的一个峰值,且与文献中 Ti60 相变点位置较吻合,故综合以上分析可将相变点温度暂且定值在 ~1020℃。

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

5.2.1 高温钛合金 Ti60 基体组织随热处理工艺的变化规律

为得到高温钛合金 Ti60 含有一定数量初生 α 相的混合双态组织,根据前文测定的相变点温度分别对激光熔化沉积 Ti60 合金棒材和板材试样进行了 $\alpha+\beta$ 两相区的退火热处理,选取 950℃, 970℃, 990℃, 1000℃, 1010℃, 1020℃, 1035℃ 七个温度保温 2h, 空冷。图 46 为激光连续熔化沉积棒材 Ti60 合金不同温度热处理低倍组织。



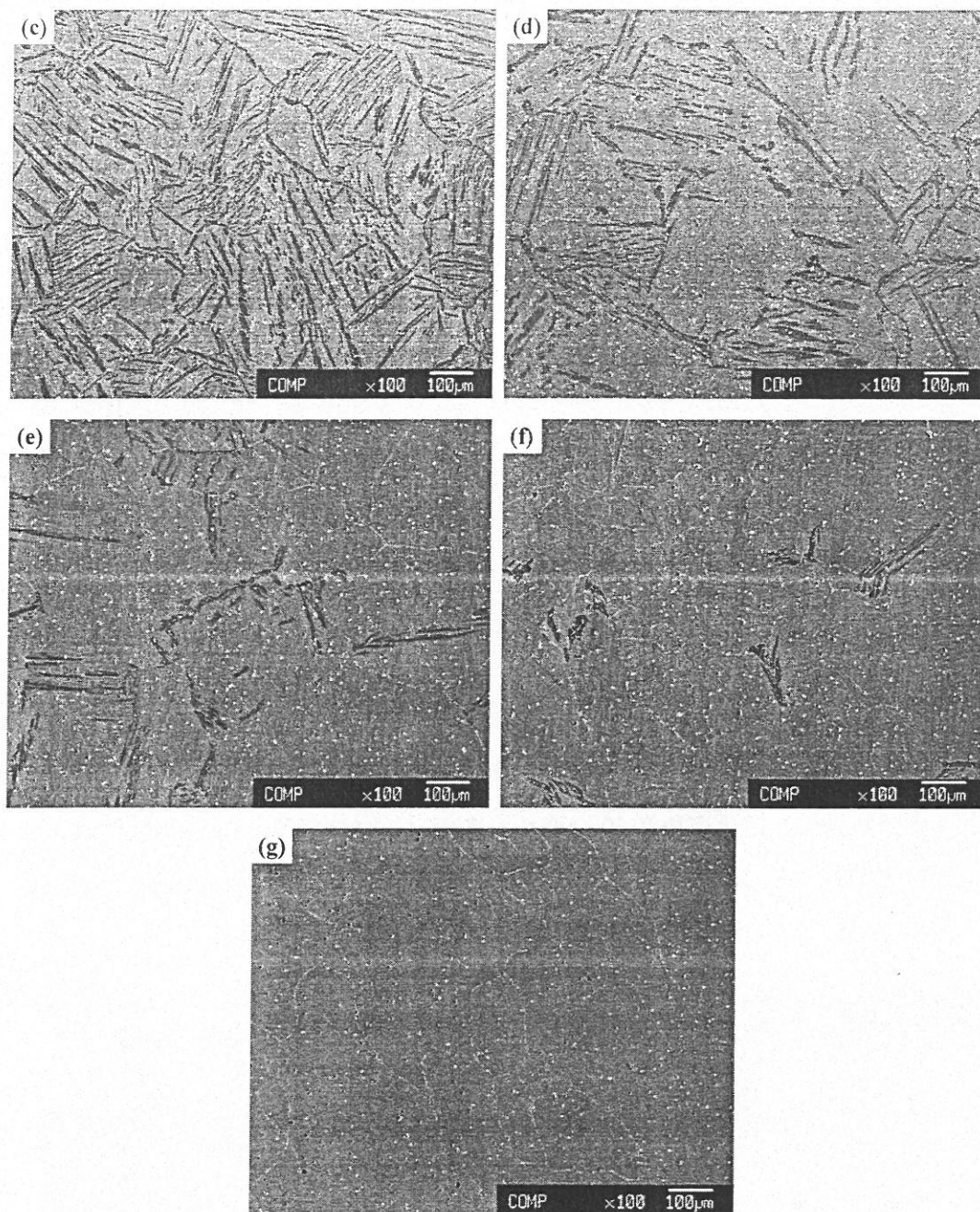


图 46 激光连续熔化沉积 Ti60 合金不同温度保温 2h 空冷退火热处理组织
(a) 950℃; (b) 970℃; (c) 990℃; (d) 1000℃; (e) 1010℃; (f) 1020℃; (g) 1035℃

从图中可以看到, 退火热处理得到条状初生 α 相+ β 转变组织的混合双态组织, 且随着两相区温度的升高, 初生 α 相体积分数不断减少。当到达 1020℃ 时, 初生 α 相所占体积极少, 仅沿原始 β 晶界析出少量初生 α 相 (图 46f), 温度升至 1035℃ 时, 组织由完全的魏氏组织组成, 初生 α 相体积分数为零 (图 46g), 表明此温度已超过两相区。同时还观察到, 初生 α 相在此温度区间内呈现两种尺寸形态, 在 α + β 两相区较低温 950

℃处，其初生 α 相所占体积分数极多，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 相的数量随温度升高而降低，且片层厚度较大，但厚度随温度变化趋势较小。图 47 给出了不同退火温度对初生 α 相体积分数及片层厚度的影响趋势。

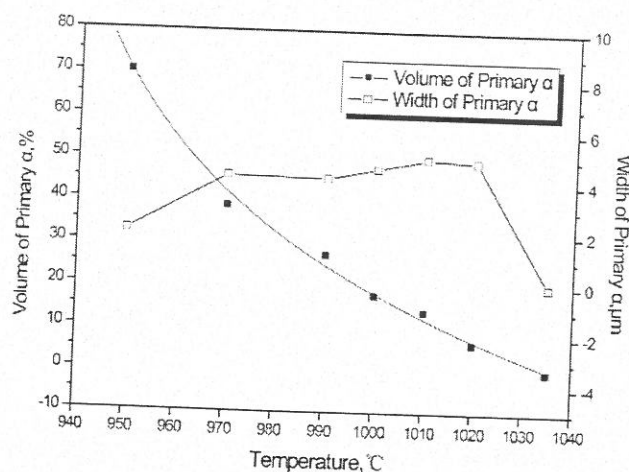


图 47 不同退火温度对初生 α 相体积分数和片层厚度的影响

根据钛与 β 稳定元素相图可知，在两相区保温所得到的平衡组织中，初生 α 相体积分数随温度的升高而减少，而冷却至室温时初生 α 相的数量，形态，尺寸受到保温温度，冷却速度及变形工艺的综合影响。本实验中 Ti60 合金未进行任何变形处理，故初生 α 相最终状态仅与恒温平衡组织中初生 α 相长大形成状态以及空冷过程中初生 α 相的长大行为有关。

激光熔化沉积 Ti60 棒材原始组织为片层状魏氏组织，当进行两相区的恒温处理时，初生 α 相的形成将依靠魏氏组织中 α 相在恒温转变和高温处理过程中的聚集长大来实现。依据高温钛合金 Ti60 多元相图二维示意图（图 48），950℃属于两相区较低温区，此位置处的初生 α 相体积分数极高，但由于 α 相在较低温环境下聚集长大速度较小，故最终所得初生 α 相体积分数只能依靠初生 α 相极大的数量分数来实现，因此 950℃/2h, AC 的退火组织中初生 α 相尺寸厚度较小，但体积数量较大（图 46a）；而在两相区较高温区，温度越高初生 α 相体积分数越少，但 α 相的聚集长大速度是越来越大的，为了得到体积分数较少的初生 α 相，只能依靠减少初生 α 相的聚集长大位置来实现，故最终所得到的初生 α 相体积数量较少，而尺寸厚度较大（图 46c、d、e）。有文献表明，稀土第二相颗粒细化组织的作用不只表现在抑制原始 β 晶界的迁移，阻碍原始 β 晶粒的长大，其对 α 集束以及 α 片层均具有钉扎阻碍作用。从两相区中上部组织图中可以看到，随着温度的升高，尽管初生 α 相的数量分数不断减小，但其尺寸厚度几乎不变，可见高温退

火热处理过程中, 初生片状 α 相的聚集长大受到了稀土复合物的钉扎阻碍作用, 限制了其在更高温度下的尺寸厚度方面的聚集长大。第四章细小稀土复合物透射明场像中, 其在 α 片层间位错钉扎位置处同样表明其对 α 相长大具有阻碍作用。

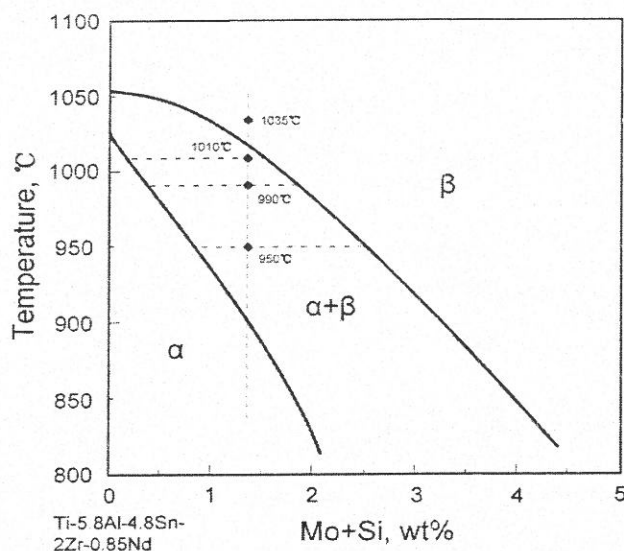


图 48 高温钛合金 Ti60 (Ti-5.8Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.35Si-0.85Nd) 多元相图 (二维示意图)

前节相变点测定分析中, 采用水淬方式对不同退火温度试样进行冷却, 所得到的基体组织形态有所不同。首先初生 α 相较为短薄 (图 45b), 并没有同温度空冷状态得到的初生 α 相粗大 (图 46e), 尤其在 1020°C 水淬时, 组织中未见明显初生 α 相 (图 45c), 而此节中 1020°C 空冷得到组织中含有少量沿晶界析出初生 α 相 (图 46f); 其次 β 转变组织中, 水淬得到极细马氏体 α' 针+相间 β 组织, 而空冷得到较细 α 针+相间 β 组织。可见冷却速度对初生 α 相的生长行为以及 β 组织的相变行为影响还是较大的, 如在 1020°C 冷却时, 尽管两相高温区初生 α 生长速度很快, 但极快的水冷速度使聚集长大受到强烈抑制, 无法使其明显显现, 而空冷速度稍慢, 少量的初生 α 相可以得到一定的生长, 从 1020°C/2h, AC 组织图 (图 46f) 中还可以看到, 初生 α 相倾向于首先在原始 β 晶界处析出, 而后随保温温度的降低不断向晶内聚集长大。

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

图 49 和图 50 分别给出了 950°C~1035°C/2h, AC 和 1000°C~1045°C/1h, WQ 稀土复合物形貌组织图, 从图中可以看到, 稀土复合物的颗粒尺寸, 形貌特征, 分布状态在整个退火热处理保温时间、温度范围内变化很小。

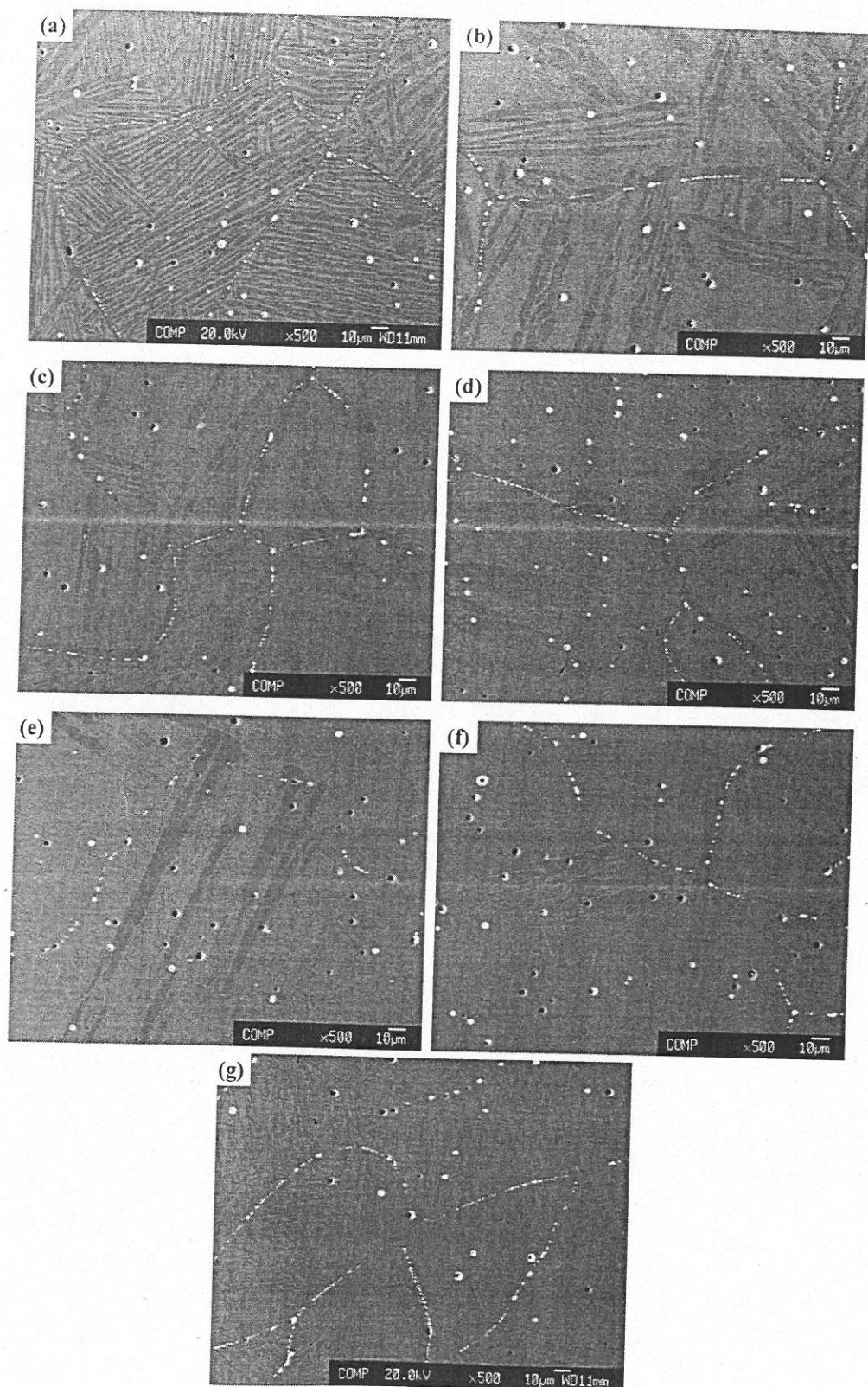


图 49 不同退火温度空冷热处理稀土复合物组织形貌
(a) 950℃; (b) 970℃; (c) 990℃; (d) 1000℃; (e) 1010℃; (f) 1020℃; (g) 1035℃

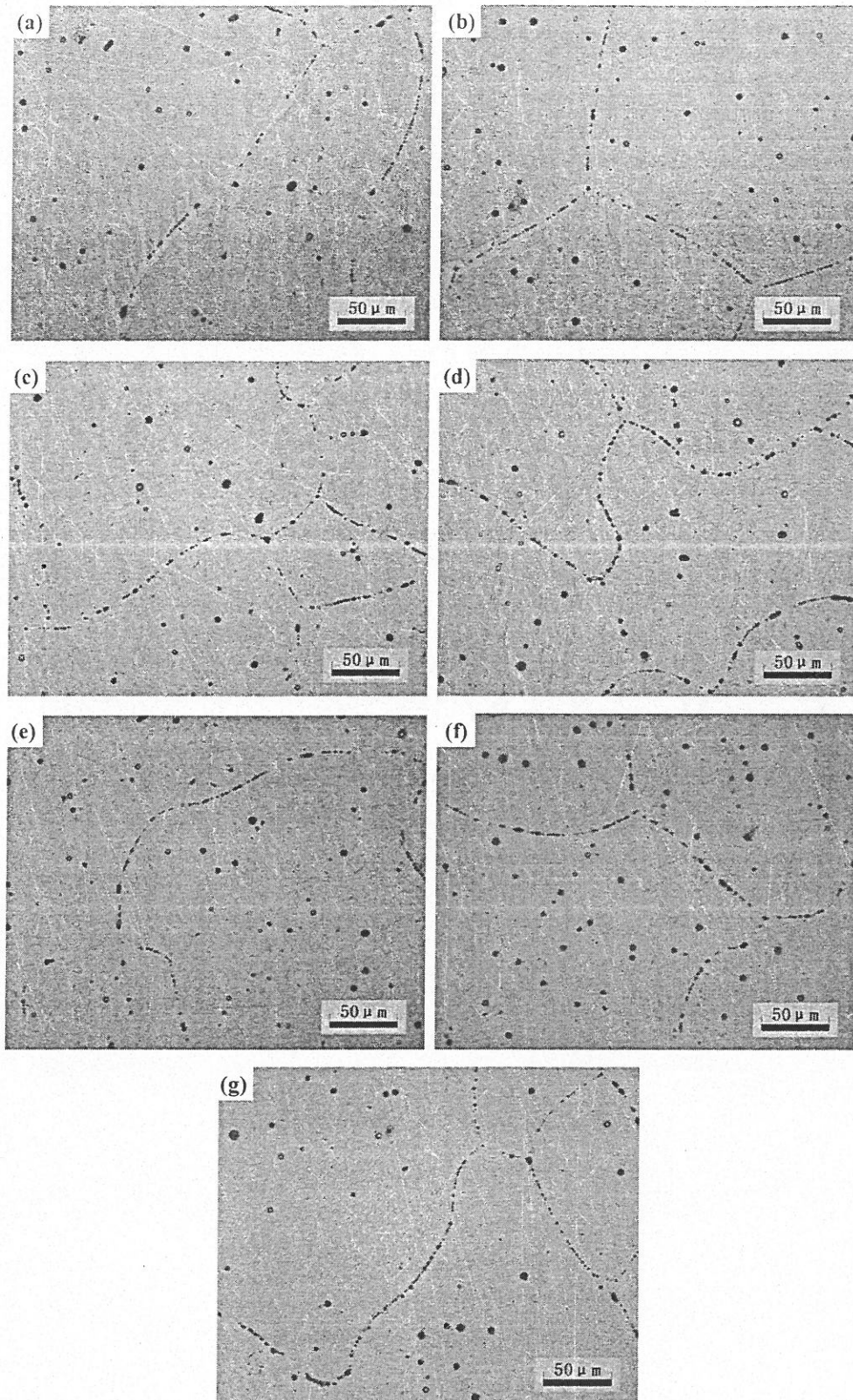


图 50 不同退火温度水淬热处理稀土复合物组织形貌

(a)1000℃; (b) 1010℃; (c) 1020℃; (d) 1030℃; (e) 1035℃; (f) 1040℃; (g) 1045℃

从数据统计结果表 11 中也可以看到, 无论加温温度、保温时间和冷却方式如何变换, 稀土复合物所占合金基体的体积分数基本稳定, 保持在 1.55%~1.77% 范围内, 且颗粒尺寸形状仍然呈现出晶粒内与晶界上的不同状态, 其尺寸范围基本不变, 表明其在 Ti60 合金高温两相区内及以上的退火热处理过程中的热稳定性能极好。

表 11 不同退火热处理制度下稀土复合物尺寸及分布统计结果

Temperature/°C	Heating Time/h		Size/ μm		Volume/%
	WQ	AC	Intracrystalline	Intergranular	
950	—	2	1.37~2.35	0.92~1.58	1.69
970	—	2	1.26~2.52	0.83~1.49	1.63
990	—	2	1.31~2.67	0.77~1.61	1.56
1000	1	—	1.32~2.32	0.76~1.48	1.62
	—	2	1.23~2.78	0.86~1.68	1.64
1010	1	—	1.25~2.27	0.68~1.38	1.65
	—	2	1.24~2.46	0.63~1.48	1.55
1020	1	—	1.21~2.19	0.73~1.57	1.61
	—	2	1.35~2.53	0.73~1.57	1.73
1030	1	—	1.30~2.21	0.65~1.49	1.69
1035	1	—	1.23~2.15	0.72~1.54	1.77
	—	2	1.17~2.26	0.68~1.59	1.60
1040	1	—	1.23~2.16	0.64~1.53	1.58
1045	1	—	1.23~2.22	0.63~1.48	1.60

5.2.3 高温钛合金 Ti60 硬度值受热处理工艺的影响趋势

图 51 显示了激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金相同冷却方式 (空冷), 不同退火加热温度对其硬度值影响的变化趋势。

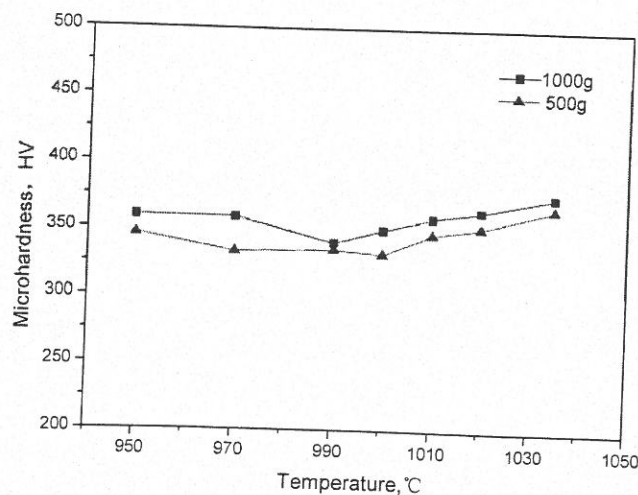


图 51 不同退火温度空冷对激光熔化沉积 Ti60 合金硬度值的影响

由图可见, 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金平均硬度受退火温度影响不大, 其平均硬度值在 HV350 左右。分别采用 1000gf, 500gf 的载荷对合金施力, 1000gf 力施加在无稀土复合物的组织处, 而 500gf 力施加在晶界处有稀土复合物组织处, 可见含有稀土复合物处组织的硬度值稍小于无稀土复合物的组织, 由此可见稀土复合物正如文献所述是强度不高的脆性相, 其硬度值低于基体组织, 但由于稀土复合物较为细小, 其对整体合金的硬度值影响并不大, 其值也在 HV350 左右。

本章热处理工艺制度中分别采用水淬 (WQ) 和空冷 (AC) 两种冷却方式对不同退火温度保温组织进行随后的冷却处理, 其所形成的组织形态不同, 因此可能造成合金的硬度值有所变化。

由图 52 可见, 水淬得到的合金平均硬度值随不同保温温度的变化趋势不大, 基本保持在 375HV 左右, 对比空冷所得的平均硬度, 其值稍微高一点, 这主要是由于 Ti60 合金快冷 (水淬) 状态下, β 相可转变为针状马氏体 α' , 尽管其不会像钢的马氏体那样显著提高合金的强度和硬度, 但其硬度值还是略高于空冷得到的片状 α 固溶体的, 对合金多少会起到较小的强化作用, 因此水淬硬度值略高于空冷组织硬度值。

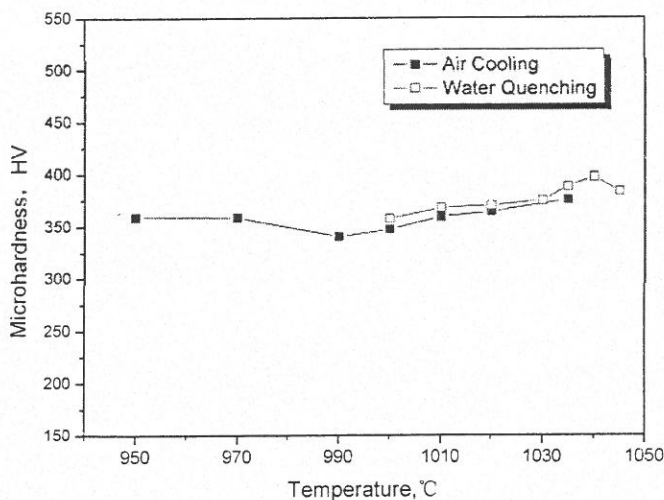


图 52 不同冷却方式对激光熔化沉积 Ti60 合金硬度值的影响

第六章 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒材高温持久性能

高温钛合金 Ti60 的使用温度可达 600℃, 已达到高温钛合金发展的极限温度, 评测其在高温状态下的力学性能, 是其高温应用的理论基础。高温钛合金主要应用于飞机发动机的压气盘、叶片和机闸等部件中, 它要求合金具有良好的室温和高温性能的综合匹配, 其中高温持久性能是衡量高温使用性能的一个重要指标, 许多在高温下工作的零件要求其在使用期内不发生断裂, 在这种情况下, 需以合金抵抗蠕变断裂的能力, 即高温持久强度作为评价材料, 设计零件的主要依据。一般情况下, 高温持久性能以持久强度作为评价指标。而本实验中采用较为直观的持久性能评测指标——高温持久寿命, 即在给定温度 T 下, 并承受规定应力 σ 作用后发生断裂的最大工作时间, 同时还测量试样在断裂后的伸长率及断面收缩率, 以反映 Ti60 合金材料在高温下的持久塑性。本章分别选取激光熔化沉积 Ti60 合金原始成形棒材和退火热处理后 Ti60 合金棒材进行高温持久性能测试, 并选用具有双态组织的轧制 Ti60 棒材合金作为对比材料。

6.1 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金原始棒材高温持久性能

表 12 给出了 600℃/310MPa 条件下高温钛合金 Ti60 高温持久性能测试结果。从表可见, 激光熔化沉积 Ti60 原始棒材 600℃/310MPa 平均持久寿命达到 354.44h, 而传统轧制 Ti60 棒材的平均持久寿命仅为 48.36h, 前者持久寿命较后者提高 7 倍以上, 表现出优异的高温持久性能。但从高温持久断裂后的伸长率和断面收缩率来看, 激光熔化沉积 Ti60 合金比起轧制合金要差一些, 表明其高温持久塑性并没有轧制 Ti60 合金优越, 从图 53 中也可以看到, 激光熔化沉积 Ti60 合金并没有产生明显的颈缩, 而轧制 Ti60 合金颈缩现象非常明显, 最后断裂时颈缩几乎达到了一点, 可见其高温塑性非常优异。

表 12 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒材高温持久性能

Processing condition	SRL, h	$\overline{SRL}, h$	$\varphi, \%$	$\delta_{25}, \%$
Laser melting deposited	400.08	354.44	23.4	7.2
	306.10			
	357.13			
Wrought	47.67	48.36	69.8	33.6
	51.42			
	46.00			

附注 1: SRL 代表 Stress Rupture Life, 即持久寿命。

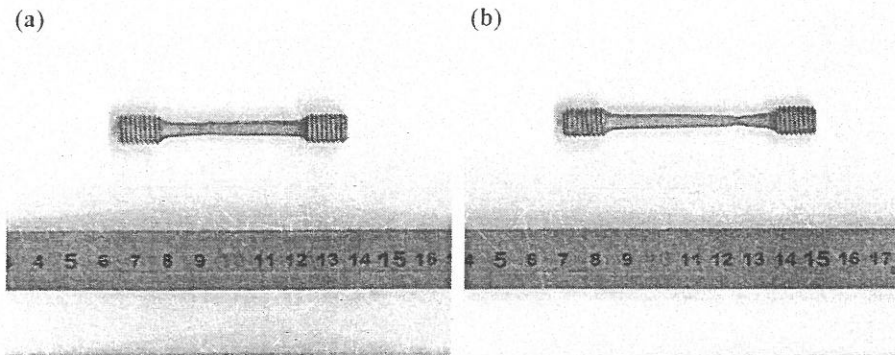


图 53 高温钛合金 Ti60 试样持久测试后实物图, (a) 激光熔化沉积态; (b) 轧制态

图 54 为高温钛合金 Ti60 高温持久断口宏观形貌图, 两种成形状态合金断口形貌完全不同, 激光熔化沉积 Ti60 合金宏观断口呈现沿晶、穿晶混合断裂特征, 且在沿晶断裂处存在大量二次沿晶裂纹, 同时在断口左上部区域存在剪切撕裂终断区, 从断口侧表面 (图 54b) 看, 其存在许多垂直于拉伸轴向的横向裂纹, 且断面总体与试样横截面呈约 30° 角倾斜。而轧制 Ti60 合金呈现出典型韧性断裂特征, 其宏观断口较为平坦, 主要由纤维区和剪切唇区组成, 并不存在明显的放射区。

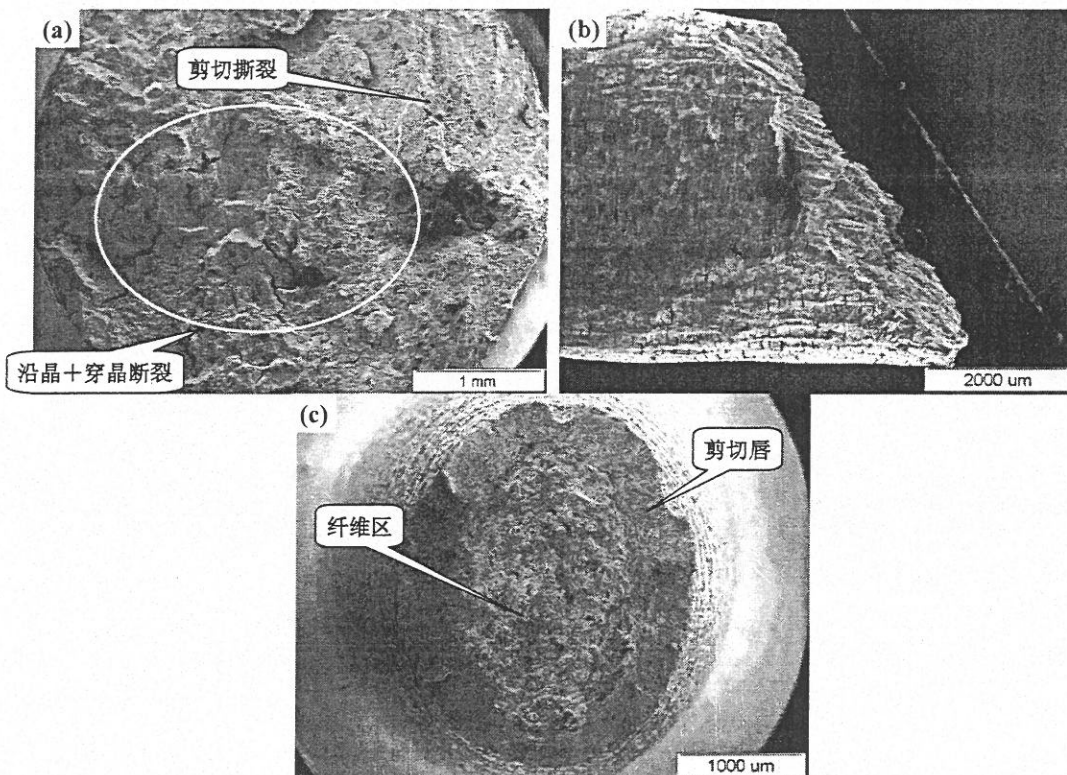


图 54 高温钛合金 Ti60 高温持久断口宏观形貌, (a)(b) 激光熔化沉积态; (c) 轧制态

从激光熔化沉积 Ti60 合金微观断口形貌 (图 55) 可以看出, 尽管宏观形貌呈现典型的沿晶蠕变断口, 但高倍观察, 其主裂纹和沿晶二次裂纹面均由大量的等轴韧窝组成, 表现出韧性沿晶断裂特征, 且多数韧窝内部含有球状颗粒相, 能谱成分分析 (图 56) 表明球状颗粒相为富含 Nd 的稀土复合物 (其中所探测出的 Ti、Al 峰为基体的干扰峰)。

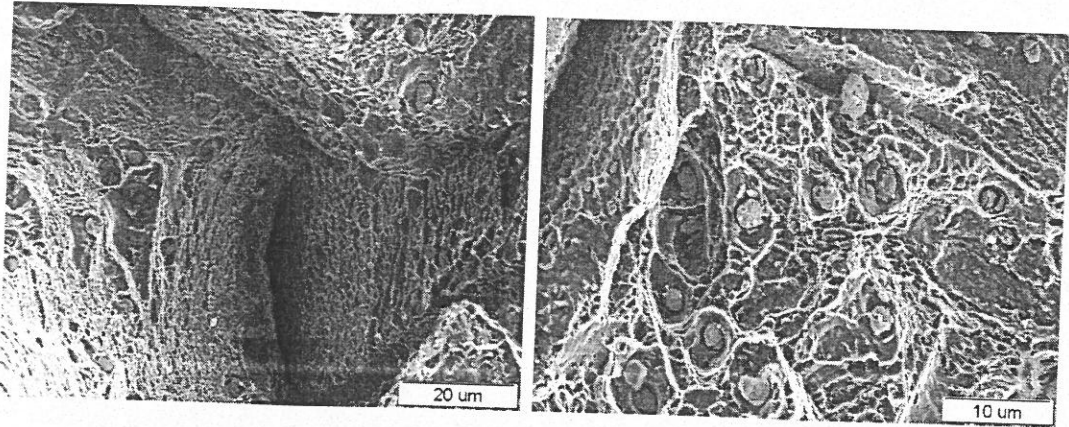


图 55 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 棒材高温持久拉伸试样断口微观形貌

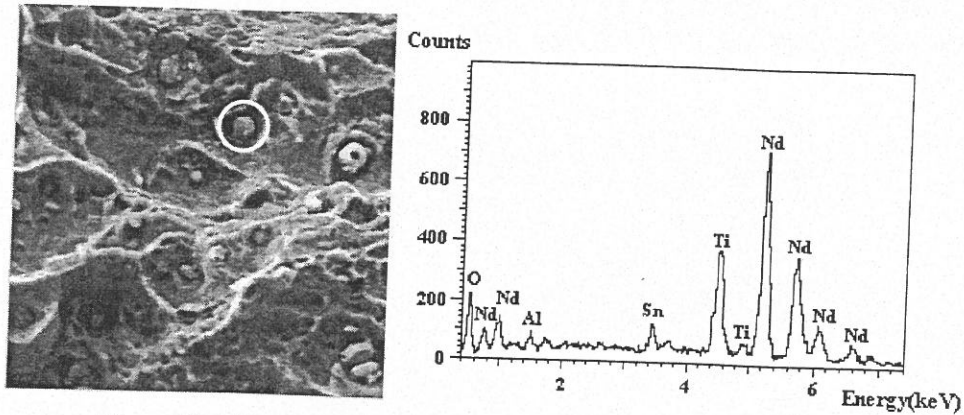


图 56 激光熔化沉积 Ti60 高温持久断口韧窝处球状颗粒相能谱分析

进一步地, 对持久断口处的稀土复合物进行分析, 前文组织分析中表明, 试样经过腐蚀剂腐蚀后稀土复合物极易脱落, 并伴随有碎裂现象 (图 57a), 且在断口韧窝内观察到大量脆裂且与基体界面分离的稀土复合物 (图 57b), 这说明富 Nd 稀土复合物确为强度不高的脆性相。

由此推断, 断口处裂纹萌生极可能源于稀土复合物的脆性断裂以及其与基体界面聚力减弱造成的初生显微空洞的形成。当空洞在开裂的稀土复合物处形成后, 将由于滑移作用而逐渐长大并与其他空洞连接在一起, 如图 58 所示, 其中白色颗粒为已与基体界面分离的碎裂稀土复合物; 在拉应力的继续作用下, 由于基体钛合金韧性要比脆性稀

土复合物高得多，稀土复合物的脆性裂纹并不会向韧性基体内扩展，而是依靠空洞之间的基体内颈缩和滑移面的剪切断开来完成，直至最后的断裂。激光熔化沉积 Ti60 合金中的稀土复合物颗粒尺寸并不均等，在较大颗粒所形成的空洞之间势必存在较小的稀土复合物颗粒，此时这些大空洞还可以通过次级韧窝的滑移剪切方式实现连接，从而导致断裂，形成等轴韧窝断口形貌。综上所述，激光熔化沉积 Ti60 棒材高温持久拉伸断口并非脆性沿晶断裂，实质上是微孔聚集型韧性沿晶断裂。

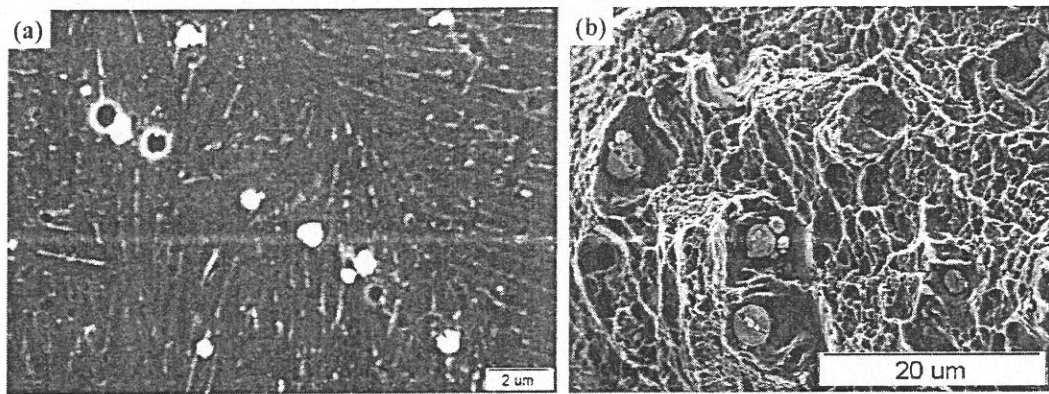


图 57 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 稀土复合物，(a) 腐蚀剂腐蚀 (b) 高温持久断口

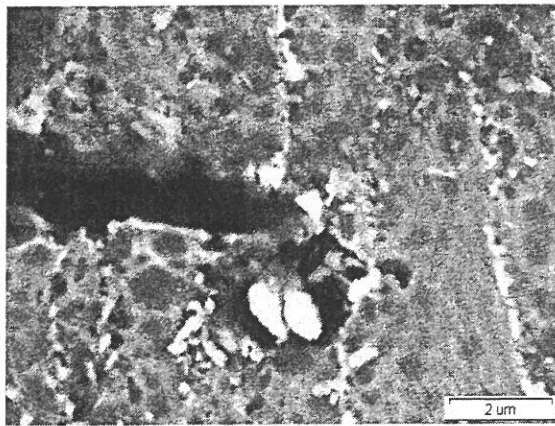


图 58 激光熔化沉积 Ti60 合金高温持久拉伸断口亚表面组织裂纹形貌

图 59 给出了激光熔化沉积 Ti60 合金高温持久断口亚表面金相组织。从图中同样可以看出，其断口主要由沿晶断裂构成，并伴随有少量的穿晶特征，断口处片层状魏氏组织因长时经受应力作用而严重塑性变形，弯曲程度较大，同时看到二次裂纹以及组织内部裂纹的产生绝大部分沿晶界进行。尽管实验数据显示激光熔化沉积 Ti60 合金断裂后的伸长率和断面收缩率较低，不如轧制 Ti60 的高温塑性优异，但其微观的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。

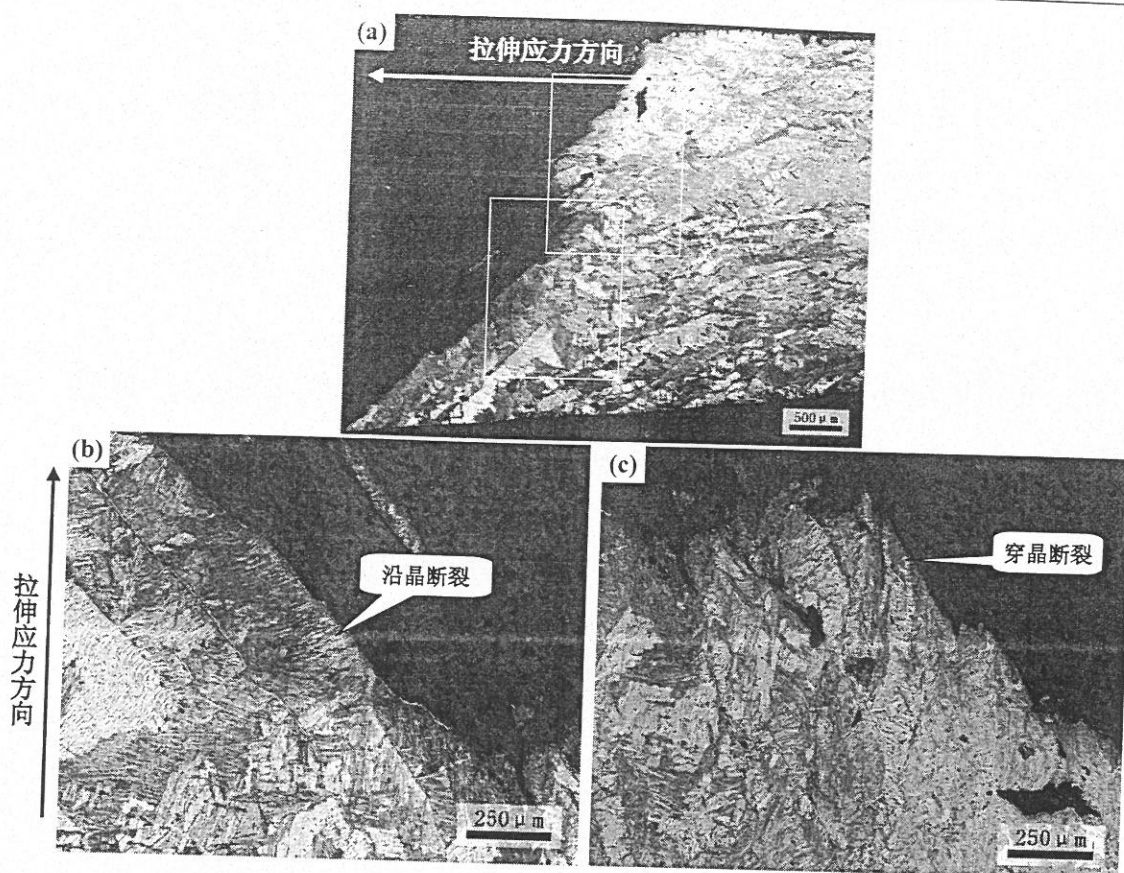


图 59 激光熔化沉积 Ti60 合金高温持久断口亚表面组织形貌

对于以上实验结果，可作出如下几点讨论解释：

(1) 钛合金不同组织类型对蠕变行为影响较大。从合金的组织形态（图 60）来看，激光熔化沉积 Ti60 合金为片状魏氏组织，而轧制 Ti60 合金为含有一定数量等轴初生 α 相的双态组织。一般而言，等轴组织由于晶粒细小，界面增多，其蠕变性能较差，而层片状组织因相界面体积分数较少而使得抗蠕变性能更为优异。

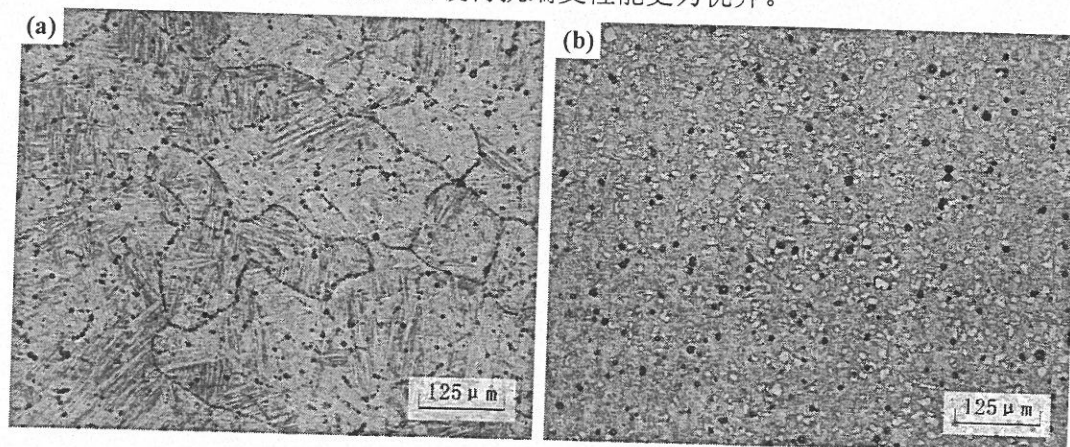


图 60 高温钛合金 Ti60 棒材组织形貌，(a) 激光熔化沉积态；(b) 轧制态

蠕变断裂主要容易发生在晶界或相界,在蠕变初期,由晶界滑动所造成的高应力集中若能被晶界迁移或晶内变形使畸变回复的方式所松弛,则不易在 α/β 界面形成裂纹,而细小等轴组织因界面增多,蠕变易于沿相界面产生开裂,故具有片层状魏氏组织的激光熔化沉积 Ti60 要比具有少量等轴组织的轧制 Ti60 的抗蠕变能力强。

另外,晶界在蠕变性能方面同样起着重要的作用。主要是由于蠕变断裂中裂纹优先在与应力方向垂直的晶界上生核,一般含有较少或是完全不含垂直于主应力方向晶界的合金组织,其蠕变性能大大优于等轴多晶组织。近年来多采用定向凝固的方法获得受力方向平行于晶粒生长方向的粗大柱状晶以提高其抗蠕变和抗断裂的能力。本文激光熔化沉积 Ti60 合金棒材组织由大量以棒材轴心为对称轴成微“八”字形排列的定向柱状晶构成,其棒材轴心附近处的柱状晶几乎绝对轴向生长,而所制取的激光熔化沉积 Ti60 高温持久拉伸试样其受力部位组织正好为几乎垂直定向生长的柱状晶,故合金组织中所存在的绝大部分原始 β 晶界为平行于拉伸应力方向的纵向晶界,横向晶界面积有效减少,这对蠕变拉伸性能是非常有利的;

(2) 钛合金中细小弥散的稀土复合物能够明显改善合金的蠕变性能^[69,70],且受其尺寸影响,尺寸越细小对其作用越明显,能够强烈阻碍位错运动的变形,对位错蠕变作出贡献。前文分析,激光熔化沉积 Ti60 合金中稀土复合物尺寸要比轧制 Ti60 合金中尺寸小约 1~2 倍,且激光熔化沉积 Ti60 晶界处稀土复合物尺寸更为细小,故前者蠕变性能强于后者。Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系近 α 型高温钛合金中加入 1.0wt%左右的稀土元素 Nd 所形成的稀土复合物属于脆性第二相颗粒,且其显微硬度明显低于合金基体^[71],故合金在拉伸变形过程中,富 Nd 稀土复合物将发生早期脆性断裂成为断口裂纹萌生源头,由于轧制 Ti60 合金中稀土复合物颗粒尺寸较大,这将使其蠕变行为较激光熔化沉积 Ti60 合金过早出现蠕变断裂的空洞聚集裂纹萌生阶段,显著降低其高温持久寿命。

(3) 钛合金拉伸塑性同样受到组织类型的重要影响。研究表明,等轴组织具有最好的拉伸塑性,而典型的魏氏组织的拉伸塑性非常低,并且晶界 α 相的存在会使断裂特性由晶间断裂改变为晶内断裂,从而显著提高合金的断裂韧性。轧制 Ti60 合金中等轴初生 α 相的存在对其优异的高温持久塑性产生积极的促进作用。前文分析表明, Ti60 合金高温持久断裂裂纹萌生于硬度不高的稀土复合物的脆性断裂以及其与基体界面聚合力减弱造成的初生显微空洞的形成,轧制 Ti60 合金同样表现出此断裂特征(图 61),随着拉伸变形程度的增加,这些空洞的连接需依靠穿过基体进行,当合金内部存在等轴 α 相时,裂纹扩展线路主要沿着等轴 α 相和 β 转变组织的相界面或是细小片层状 α 集束

边界生长, 初生 α 相颗粒将对空洞长大起阻碍作用, 初生 α 相颗粒越多, 平均自由路程越短, 空洞长大过程中遇到的障碍就越多, 裂纹扩展路线更为曲折, 因此试样在断裂前产生的变形会更大, 从而得到优异的拉伸塑性。

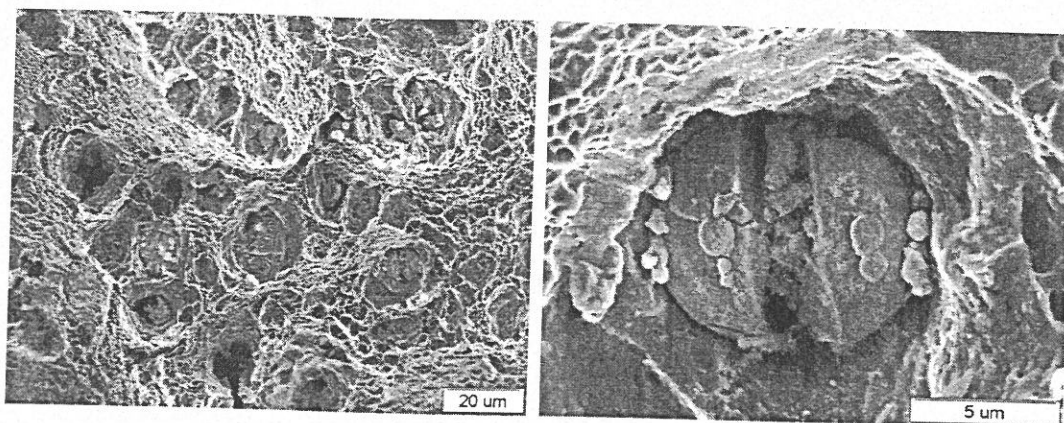


图 61 轧制高温钛合金 Ti60 高温持久断口微观形貌

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

鉴于以上分析, 为使激光熔化沉积高温 Ti60 合金获得更为优异的综合使用性能, 通过退火热处理工艺使其组织得到优化, 获得具有 $\sim 15\%$ 的初生 α 相的混合双态组织, 并测试其在 $600^\circ\text{C}/310\text{MPa}$ 下的高温持久性能, 实验结果见表 13。

表 13 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金热处理棒材高温持久性能

Processing condition	SRL, h	$\overline{SRL}, h$	$\varphi, \%$	$\delta_{25}, \%$
Annealed ($1010^\circ\text{C}/2h, AC$)	271.52	254.57	50.9	27.2
	256.47			
	235.72			

从表中数据可见, 退火热处理后棒材 Ti60 合金的平均高温持久寿命为 $254.57h$, 且高温持久断裂后的伸长率和断面收缩率分别达到 50.9% 和 27.2% 。对比前文激光熔化沉积成形态 Ti60 合金的高温持久性能可以看出, 尽管其持久寿命有所下降, 但与传统加工成形 Ti60 相比仍提高 5 倍以上, 且其断后伸长率和断面收缩率得到明显改善, 得到了较好的综合使用性能。从断后宏观图 62 中也可看出其产生了较为明显的颈缩现象, 表明其高温塑性得到了提高, 分析其原因主要是由于热处理后试样组织中存在一定量的初生 α 相, 且由于初生 α 相倾向于先从晶界处生长, 而晶界 α 相的存在会使断裂特性由晶间断裂改变为晶内断裂, 从而显著提高合金的断裂韧性。

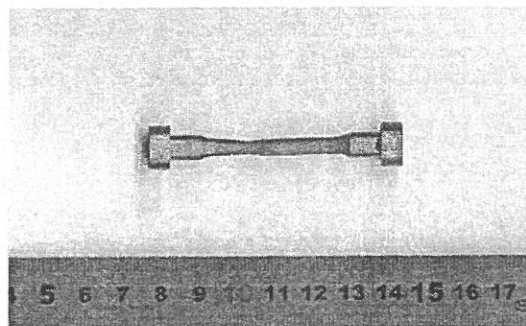


图 62 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 热处理态试样持久测试后实物图

图 63 为热处理态高温钛合金 Ti60 高温持久断口形貌，可以看到断口主要以穿晶断裂为主，且其断口较为平坦（图 63a），沿晶断裂和沿晶二次裂纹很少（图 63b），微观上其断口同样是由大量韧窝构成，且部分韧窝中存在稀土复合物（图 63c），从图 62d 中发现了晶界处初生 α 相对沿晶断裂的阻碍作用，从而使其断裂过程中裂纹扩展曲折度增加，在断裂前产生较大量变形，使其高温塑性得到良好改善。

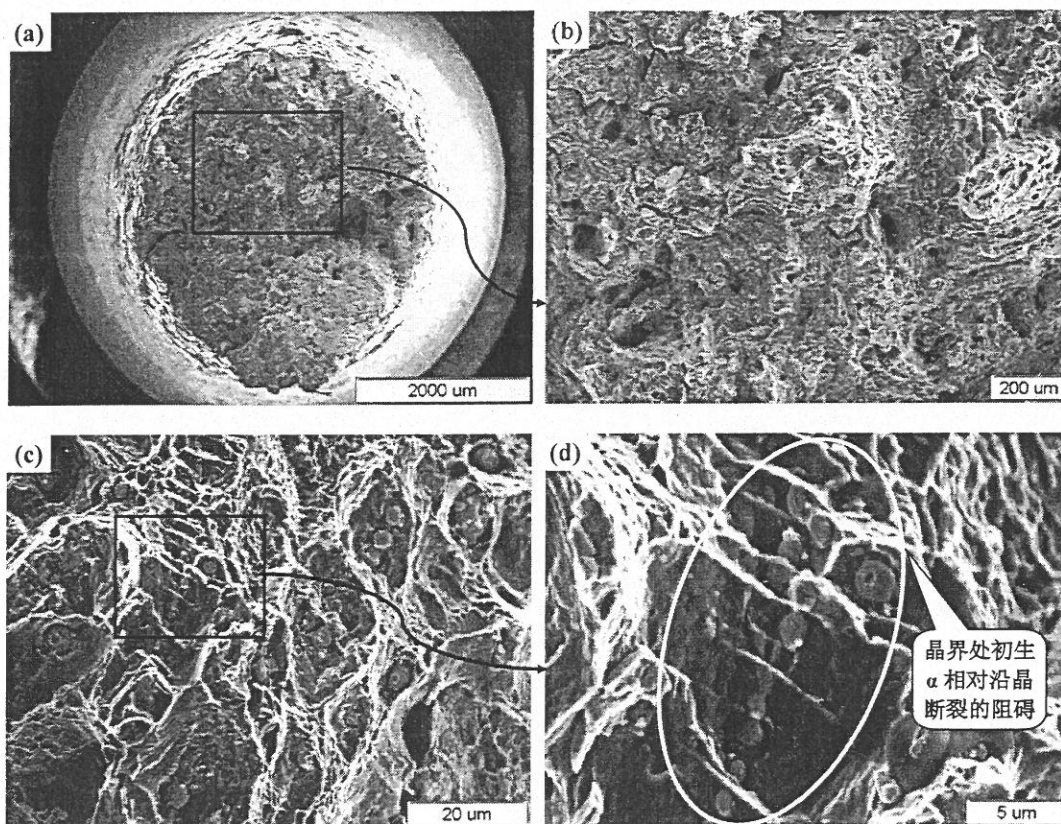


图 63 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 热处理态高温持久断口形貌

结 论

本文运用激光熔化沉积快速成形技术,以使用温度达到 600℃ 的近 α 型高温钛合金 Ti60 为研究对象,分别采用激光原位提升连续熔化沉积和激光多道搭接逐层熔化沉积方式以轧制 TA15 板材为基材进行棒状试样和板状试样的成形,实现了高温钛合金 Ti60 合金的定向快速凝固生长,研究了两种成形态试样的显微组织,包括快速凝固生长组织形态,室温稳定后转变组织以及合金内稀土复合物的析出行为等,分析了其成形机理;并对激光熔化沉积态 Ti60 合金进行了退火热处理工艺的研究,得到理想的优化组织形态;同时还对激光熔化沉积 Ti60 合金的成形态试样和热处理态试样进行了高温持久力学性能的测试,并与轧制态 Ti60 合金性能进行对比分析。通过实验和理论分析得出以下几点结论:

1. 激光原位提升连续熔化沉积快速成形高温钛合金 Ti60 棒材主体凝固组织由以棒材轴心为对称轴成微“八”字形排列的定向生长柱状晶构成,且柱状晶内部为近乎无侧向分枝的胞状晶,其胞晶间距约 45~50 μm ,凝固后室温组织为层片状魏氏组织,这是由激光熔池微凹型固液界面以及较高温度梯度和较快凝固冷却速度造成的;棒材顶端组织由最顶端的细小等轴晶区、无侧向分枝细胞晶区以及胞状树枝晶区构成,激光束即刻停光,凝固冷却速度极快是造成这种组织形态的主要原因,且在顶端发现随凝固生长速度增加,胞状树枝晶向无侧向分枝细胞晶转变生长的过渡区域,此处的组织形态是由界面张力所引起的曲率效应成控制因素的高速端生长区域;
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,且板材试样因其激光熔池凝固时极高的温度梯度而使凝固组织比棒材高度细化;在基材 TA15 与沉积合金 Ti60 的连接过渡区发现 TA15 基材因受到激光沉积的热影响而出现的固态相转变区,且从底部向上固态相变程度加深以致发生完全重结晶转变构成具有完整晶界的等轴状 β 晶粒,而后激光熔化沉积 Ti60 合金以此 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 $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$;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,并不受 $\beta\rightarrow\alpha$ 相转变过程的影响,其排列分布可任意穿过 α 片层组织;

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,但其厚度尺寸呈现两种尺寸形态,在 $\alpha+\beta$ 两相区较低温 950°C 处,其初生 α 相所占体积分数极多,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 相的数量随温度升高而降低,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。尽管其高温持久塑性没有轧制 Ti60 优异,但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。

参考文献

- [1] Boyer R. R.. An Overview on the Use of Titanium in the Aerospace Industry[J]. Materials Science & Engineering A, 1996, A213: 103-114
- [2] 王华明. 航空高性能金属结构件激光快速成形研究进展[J]. 航空制造技术, 2005, (12): 26-28
- [3] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 145-146
- [4] 王华明, 张凌云, 李安, 等. 先进材料与高性能零件快速凝固激光加工研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2004, 26(3): 27-31
- [5] 师昌绪, 李恒德, 周廉. 材料科学与工程手册(上卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 210-225
- [6] Pototzky P., Maier H.J., Christ H.J.. Thermomechanical Fatigue Behavior of the High-Temperature Titanium Alloy IM1834[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29A: 2995-3004
- [7] 莱茵斯 C., 皮特尔斯 M. 编, 陈振华等译. 钛与钛合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 300-301
- [8] Proske G., Terlinde G., Fisher G., et al. Influence of Thermomechanical Processing on Mechanical of Ti-1100 Compressor Disks[A]. Proceedings of the Eighth World Conference on Titanium[C]. London: The Institute of Materials, 1996: 1654-1668
- [9] Weinem D., Kumpfart J., Peters M., et al. Mechanical Properties of the Near-alpha Titanium Alloy Timetal 1100 with Fine β -grain Size[A]. Proceedings of the Eighth World Conference on Titanium[C]. London: Institute of Materials, 1996: 1042-1057
- [10] 赵永年. 高温钛合金研究[J]. 钛工业发展, 2001, (1): 33-39
- [11] 陶春虎, 曹春晓, 张卫方, 等. 航空用钛合金的失效及其预防[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 11-13
- [12] 王金友, 葛志明, 周彦邦. 航空用钛合金[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 208-209
- [13] Flower H.M.. Microstructural Development in Relation to Hot Working of Titanium Alloys[J]. Materials Science and Technology, 1990, 6: 1082-1092
- [14] 张钧. 近 α 钛合金中 α_2 有序相的析出规律及机制[D]. 西安: 西北工业大学, 2002
- [15] Neal D.F.. Optimisation of Creep and Fatigue Resistance in High Temperature Ti Alloys

- IMI829 and IMI834[A]. Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium[C]. Munich, 1984, V4: 2419-2432
- [16]郝孟一, 蔡建明, 杜娟, 等. C 元素对 600℃高温钛合金热处理温度窗口的影响[J]. 材料工程, 2003, (7): 20-22
- [17]Blenkinsop P.A.. Development in High Temperature Alloys[A]. Proceedings of the Fifth International Conference on Titanium[C], Munich, 1984: 2323-2338
- [18]Madsen A., Andrieu E., Ghonem H.. Microstructural Changes during Aging of a Near- α Titanium Alloy[J]. Materials Science & Engineering, 1993, A171: 191-197
- [19]Ramachandra C., Singh A.K., KSarma G.M.. Microstructural Characterisation of Near- α Titanium Alloy Ti-6Al-4Sn-4Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.4Si[J]. Metallurgical Transactions A, 1993, 24A: 1273-1280
- [20]Leyens C., Peter M., Weinem D., et al. Influence of Long-term Annealing on Tensile Properties and Fracture of Near- α Titanium Alloy Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27A: 1709-1717
- [21]Madsen A., Ghonem H.. Effects of Aging on the Tensile and Fatigue Behavior of the Near-alpha Ti-1100 at Room Temperature and 593℃[J]. Materials Science & Engineering. A, 1994, A177(1-2): 63-73
- [22]惠松晓, 萧今声, 袁冠森. 高温钛合金热稳定性研究进展[J]. 稀有金属, 1999, (2): 125-130
- [23]杨冠军, 赵永庆, 邓炬, 等. 高温钛合金研究现状与发展趋势[J]. 先进高温金属基结构材料, 1998: 1897-1092
- [24]Cui W.F., Zhou L., Luo G.Z., et al. Effect of Yttrium on Mechanical Properties, Thermal Stability and Creep Resistance of High Temperature Titanium Alloy Ti-1100[J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(1): 38-41
- [25]张尚洲, 王青江, 李阁平, 等. 高温钛合金 Ti-60 热处理窗口与性能的关系[J]. 金属学报, 2002, z38: 70-73
- [26]张尚洲. 碳对 Ti-60 高温钛合金组织演变的影响[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2004
- [27]李阁平, 李东, 刘羽寅, 等. 缓冷和快冷条件下 Ti-55 合金中稀土相的凝固特征[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 683-687
- [28]孙福生, 曹春晓. 一种含 Nd 耐热钛合金强化机制的研究[J]. 金属学报, 1994, 30(1):

11-19

- [29]刘羽寅, 李阁平, 李东, 等. 高温钛合金中稀土相的热稳定性[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(2): 162-165
- [30]Li G.P., Li D., Liu Y.Y., et al. Microstructure of Second-phase Particles in Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd Alloy[J]. Metall. Mater. Trans., 1997, 28A: 1595-1605
- [31]李阁平, 王青江, 关少轩, 等. 快冷态与铸态 Ti-55 合金稀土相的研究[J]. 航空材料学报, 1994, 14(3): 19-26
- [32]李阁平, 李东, 刘羽寅, 等. 稀土相对 Ti-5.6Al-4.8Sn-2Zr-1Mo-0.32Si-1Nd 钛合金晶粒长大的阻碍作用[J]. 中国稀土学报, 2000, 18(4): 341-343
- [33]郭景杰, 苏彦庆. 钛合金 ISM 熔炼过程热力学与动力学分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版, 1998: 12-13
- [34]谢成木. 钛及钛合金铸造[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004: 1-3
- [35]南海, 谢成木. 国外铸造钛合金及其铸件的应用与发展[J]. 中国铸造装备与技术, 2003, (6): 1-3
- [36]王华明, 张凌云, 李安, 等. 金属材料快速凝固激光加工与成形[J]. 北京航空航天大学学报, 2004, 30(10): 962-967
- [37]陈静, 杨海欧, 杨健, 等. TC4 钛合金的激光成形特性及熔凝组织[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(4): 33-37
- [38]钟敏霖, 宁国庆, 刘文今. 激光熔覆快速制造金属零件研究与发展[J]. 激光技术, 2002, 26(5): 388-391
- [39]Griffith M.L., Harwell L.D., Romero J.A., et al. Multi-material Processing by LENS[A]. Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium[C]. Austin, TX: University of Texas at Austin Publishers, 1997: 387-393
- [40]Griffith M.L., Harwell L.D., Oliver M.S., et al. Understanding Thermal Behavior in the LENS Process[J]. Materials & Design, 1999, 20(2-3): 107-113
- [41]Susan D.F., Puskar J.D., Brooks J.A., et al. Quantitative Characterization of Porosity in Stainless Steel LENS Powders and Deposits[J]. Materials Characterization, 2006, 57(1): 36-43
- [42]Gaumann M., Henry S., Cleton F., et al. Epitaxial Laser Metal Forming: Analysis of Microstructure Formation[J]. Materials Science & Engineering A, 1999, A271(1-2): 232-241

- [43]姬生钦. 激光熔覆直接制造不锈钢零件的工艺与性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学硕士论文, 2005
- [44]Abbott D.H.. AeroMet Implementing Novel Ti Process[J]. Metal Powder Report, 1998, 53(2): 24-26
- [45]Abbott D., Arcella F.. Laser Forming Titanium Components[J]. Advanced Materials & Processes, 1998: 29-31
- [46]杨海鸥. Rene95 合金激光立体成形显微组织与力学性能研究[D]. 西安: 西北工业大学硕士论文, 2002
- [47]谢建新, 等. 材料加工新技术与新工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 72-88
- [48]王自东, 胡汉起. 单相合金凝固界面形态稳定非线性动力学理论[J]. 中国科学, 1997, 27(2): 102-107
- [49]常国威, 王建中. 金属凝固过程中的晶体生长与控制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 108-109
- [50]Trivedi R., Kurz W.. Dendritic Growth[J]. International Materials Reviews, 1994, 39(2): 49-74
- [51]陈光, 傅恒志. 非平衡凝固新型金属材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 64-67
- [52]毛协民, 李建国, 傅恒志, 等. 时空条件对枝胞转变的影响—高速凝固时柱晶侧枝消失机制的探讨[J]. 自然科学进展, 1993, 3(1): 35-41
- [53]刘彬. TA15 钛合金激光表面重熔快速凝固组织研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2002
- [54]Konitzer D.G., Muddle B.C., Fraser H.L.. A Comparison of the Microstructures of As-Cast and Laser Surface Melted Ti-8Al-4Y[J]. Metall. Trans., 1983, 14A: 1979-1988
- [55]Konitzer D.G., Muddle B.C., Fraser H.L.. Formation and Thermal Stability of an Oxide Dispersion in a Rapidly Solidified Ti-Er Alloy[J]. Scripta Metall., 1983, 17: 963-966
- [56]Bowden D.M., Sastry S.M.L.. Weldability of Novel Titanium Rare-earth Alloys Produced by Rapid Solidification Processing[J]. Titanium Science and Technology, 1984, 2: 783-790
- [57]程天一, 章守华. 快速凝固技术与新型合金[M]. 北京: 宇航出版社, 1990: 220-223
- [58]Sastry S.M.L., Peng T.C, Meschter P.J., et al.. Rapid Solidification Processing of Ti Alloy[J]. Journal of Metals, 1983, 35: 21-28
- [59]Sastry S.M.L., Meschter P.J., O'Neal J.E.. Structure and Properties of Rapidly Solidified

- Dispersion-strengthened Titanium Alloys: Part I Characterization of Dispersoid Distribution, Structure, and Chemistry[J]. Metall. Trans. A, 1984, 15A: 1451-1643
- [60] Sastry S.M.L., Peng T.C., Beckerman L.P.. Structure and Properties of Rapidly Solidified Dispersion-strengthened Titanium Alloys: Part II Tensile and Creep Properties[J]. Metall. Trans. A, 1984, 15A: 1465-1474
- [61] Konitzer D.G., Stanley J.T., Loretto M.H., et al.. The Nature of Dispersed Phases in Ti-0.7at%Er Prepared by Rapid Solidification Processing[J]. Acta Metallurgica, 1986, 34: 1269-1277
- [62] Whang S.H.. Rapidly Solidified Ti Alloys Containing Novel Additives[J]. Journal of Metals, 1984, 36: 34-40
- [63] Suryanarayana C., Froes F.H., Rowe R.G.. Rapid Solidification Processing of Titanium Alloys[J]. International Materials Reviews, 1991, 36: 85-123
- [64] 孙福生, 曹春晓. 钕在 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si-Nd 耐热钛合金中的存在形态[J]. 材料工程, 1991, (3): 28-56
- [65] Gschneidner K.A., Jr., LeRoy Eyring. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths-Volume2: Alloys and Intermetallics[M]. North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1979, 2: 16
- [66] Li G.P., Li D., Hu Z.Q.. Rare Earth-enriched Phase Precipitation in Ti-5.3Al-4.2Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd High-temperature Alloy[J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(8): 680-682
- [67] 颜莹, 韩东, 曹名洲. 快凝钛合金中富 Nd 弥散相的析出及其长大规律[J]. 金属学报, 1996, 32(7): 711-717
- [68] 林莺莺. Ti60 钛合金的氢处理研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2005
- [69] Cui W.F., Zhou L., Luo G.Z., et al.. Effect of Yttrium on Mechanical Properties, Thermal Stability and Creep Resistance of High Temperature Titanium Alloy Ti-1100[J]. Journal of Rare Earths, 1999, 171: 38-41
- [70] 孙福生, 曹春晓. 钕对 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si-Nd 耐热钛合金蠕变性能的影响[J]. 航空材料学报 (增刊), 1990, 10: 29-34
- [71] 雷家峰. Ti-55 高温钛合金疲劳裂纹萌生、高温蠕变和疲劳/蠕变行为[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1997

攻读硕士学位期间取得的学术成果

王彬, 张述泉, 王华明. 激光熔化沉积高温钛合金 Ti60 快速凝固组织. 材料热处学报, (已录用)

王彬, 张述泉, 王华明. 激光熔化沉积 Ti60 高温钛合金棒材组织及高温持久性能. 航材料及工艺研究所建所五十周年科技论坛论文集, 2007

致 谢

本文是在导师王华明教授的悉心指导下完成的，在课题选定、实验研究以及论文撰写过程中得到了导师精心的指导和细致的评阅修改。在整个硕士课题研究期间，导师言传身教，以身作则，其严谨的学风、广博的知识、务实求新的精神使我获益匪浅。

在激光熔化沉积快速成形制造过程中得到了北航激光材料制备与成形实验室的张凌云老师、李安老师、李鹏老师、汤海波老师、方艳丽老师、刘虎潜师傅、吴述龙师傅、和李金铎师傅、张述泉师兄、田象军师兄的大力帮助，在试样制备和组织分析中得到了北航材料学院于荣莉老师、苏梅老师、陈赤因老师、吴红丽老师的大力协助，在此对各位老师的全力配合表示深深的感谢。

此外，感谢课题组博士生刘栋、袁源、陆晓峰、董李欣、高飞、贵永亮、李佳臻、袁蕾、王玉岱及硕士生董翠、盛伟、谢旭霞、于翔天、王远、李佳、吴朝骞、武宁、崔少杰、胡坤在实验研究和论文完成过程中提供的建议帮助和给予的大力支持。再次对所有关心和帮助过我的老师和同学表示衷心的感谢！

最后诚挚感谢为评阅本论文而付出辛勤劳动的各位专家和学者。

