

特约专栏

梯度复合材料激光熔化沉积成形的研究进展

张永忠, 石力开

(北京有色金属研究总院复合材料中心, 北京 100088)

摘要: 高性能梯度复合材料是为克服现有单一均质材料无法满足某些特殊性能要求或为充分发挥不同材料的性能潜力而发展的一类新型复合材料, 其显著特征是材料的组分、结构及物性参数根据需要呈连续或梯度变化。激光熔化沉积成形技术采用逐点连续添加材料成形, 赋予了该技术在材料组成、凝固组织、外形尺寸等控制上的极大柔性, 是未来发展集材料设计、制备、成形及组织性能控制于一体的材料智能制备与成形技术的重要方向。着重介绍采用激光熔化沉积成形技术制备镍系、钛系梯度复合材料方面取得的最新研究进展, 通过分析存在的问题和面临的挑战, 指出了未来工作的主要方向。

关键词: 梯度复合材料; 激光熔化沉积; 柔性控制; 界面

中图分类号: TB39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)11-0021-05

Research Progress on Laser Direct Deposition of Gradient Composites

ZHANG Yongzhong, SHI Likai

(Center for Composites, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Advanced high performance gradient composites are one kind of new composites, which are developed to overcome the property limitation of homogeneous structure or expound the property potential of different materials. Their prominent characteristics represent as composition, microstructure and physical properties changing continuously or gradually as required. Laser melting deposition is a new additive manufacturing process. It provides great flexibility in control of materials composition, solidified microstructure, shape and dimensions and becomes an important development trend in integration and intelligent control which combines materials design, fabrication, forming, as well as microstructure and properties tailoring. In this paper, recent advances on gradient composites from Ni and Ti alloys prepared by laser direct deposition are introduced. Finally, some considerations for future research work are pointed out based on analysis of related problems and challenges.

Key words: gradient composites; laser melting deposition; flexible control; interface

1 前言

梯度复合材料及多材料复合结构是结合零件不同部位的不同性能需要而发展的由两种及以上不同材料组成的一种新型材料/结构, 其显著特点是材料和结构的不同部位具有不同的使用性能, 为减缓不同材料之间由于热物理性能的不同而产生的应力, 在两种材料之间往往采用成分连续梯度的方式进行过渡。梯度复合材料/结构的应用可实现结构及材料的优化, 显著提高系统和结构的整体性能以及材料的使用效率, 在航空航天等领域具有重要的发展应用前景^[1]。

根据不同的结构形式及材料组成特点, 发展了多种

制备梯度复合材料及涂层的方法和技术, 如粉末冶金、等离子喷涂、激光熔覆、气相沉积、自蔓延高温合成、放电等离子烧结、复合电镀、离心铸造等^[2-4], 其中等离子喷涂、激光熔覆、气相沉积及复合电镀方法可用于制备功能梯度涂层, 粉末冶金及放电等离子烧结目前仅限于简单形状材料的制备, 自蔓延高温合成技术在材料体系的选择上存在较多限制。随着航空航天等高科技领域的发展, 对高性能梯度复合材料及其零件的成形提出了更高的要求, 需要寻求发展新的制备成形技术。

激光熔化沉积是一种先进的计算机辅助添加材料成形技术, 该技术结合了快速原型制造及激光熔覆的特点, 通过高功率激光熔化同步输送的粉末材料、逐层堆积成形, 可直接由 CAD 模型得到具有致密组织和良好综合性能的近终形零件, 已成功应用于高性能复杂零件的直接成形^[5-8]以及高价值零件的高质量修复^[8-9]。由于该技术通过逐点连续添加材料成形的特点, 赋予了该

技术在材料组成、凝固组织、外形尺寸等的控制上具有极大柔性,是未来发展集材料设计、制备、成形及组织性能控制于一体的智能化制备与成形的重要研究方向^[10-12]。本文着重介绍近年来国内外研究者采用该技术制备新型合金及原位复合材料、梯度复合材料、以及梯度合金涂层方面取得的最新研究结果,通过分析存在的问题和困难,指出了未来工作的主要方向。

2 研究现状

2.1 新型合金及原位复合材料的制备

利用激光熔池内的原位合金化及原位反应过程,可以方便地进行新型合金、梯度合金及原位复合材料的制备。Fraser 教授等在 LENS 系统上用元素混合粉开展了激光合成 Ti-10% Nb^[13], Ni-25% Mo^[14] (原子分数) 及 Ti-Nb-Zr-Ta^[15], Ti-V 和 Ti-Mo^[16] 系梯度合金的研究,研究表明,由于 Ni 与 Mo 之间负的混合焓及沉积时高的凝固速率,可促进 Ni 与 Mo 的均匀混合和过饱和固溶体的形成,而 Ti-Nb 系合金具有正的混合焓,导致沉积时存在未熔的富 Nb 颗粒及成分的不均匀,通过调整 Ti-Nb-Zr-Ta 的成分及热处理调控可以改变 β -Ti 基体中 α -Ti 的体积分数和分布,通过激光熔化沉积元素混合粉的方法快速制备出 Ti 到 Ti-25V 及 Ti-25Mo 材料,为新型合金材料的研制提供了极大的便利。为发展新一代高性能涡轮叶片及其高效制备技术,Ohio State University 的研究人员采用元素混合粉末进行 Nb-Si 化物基复合材料的激光熔化沉积研究,相比于熔炼铸造合金其凝固组织明显得到细化,当合金中 Si 含量高时材料容易开裂^[17]。Vilar 教授等基于 Fe-Cr-C 系合金,通过计算机控制送粉激光熔覆,对耐磨铁基合金的组成进行了快速优化设计^[18]。基于含 Laves 相 TiCr₂ 材料在新型高温结构材料方面的开发潜力,通过激光微沉积方法制备出由 Ti 到 Ti-60Cr 的连续梯度材料(共沉积 130 层),图 1 给出了所制备梯度材料的组织,可以看出,所沉积材料为一整体,不存在层界面,随着 Cr 含量的增加,合金逐渐由 α -Ti 向亚稳 β -Ti 转变, TiCr₂ 含量及合金的硬度、弹性模量增加^[19]。基于此研究,可以通过在钛合金表面激光熔化沉积具有良好韧性的 Ti-25Cr(由亚稳 β -Ti 组成)材料,然后沉积具有高硬度、高温强度和阻燃性能的 Ti-60Cr 材料(由 Laves 相 TiCr₂ 组成),从而显著提高钛合金的高温使用性能。

为进一步提高高温钛合金的使用温度,人们积极发展非连续增强钛基复合材料。采用激光熔化沉积技术制备非连续增强钛基复合材料,可在保证增强体颗粒与基体合金高强度界面结合的同时,实现此类难加工材料的近终成形。Banerjee R 等^[20-21]利用激光熔池中 B 与 Ti 的原位反应,通过激光熔化沉积工艺制备出 TiB/Ti6Al4V 复合材料,相比于传统的铸造工艺, TiB 析出

相得到显著细化;通过激光熔化沉积 TA15 与 B₄C 的混合粉,制备出不同 TiB+TiC 含量的原位复合材料,结果表明,增强相体积分数约 9% 的复合材料表现出较好的综合力学性能^[22],当增强体含量较高时,材料的力学性能反而变差。Liu 等通过将 TC4 基体预热至 500℃,避免了激光快速成形 Ti-48Al-2Cr-2Nb+TiC 复合材料时开裂的发生^[23]。我们采用激光熔化沉积同步输送的 Ti60 合金粉和 TiC 粉,制备出具有致密组织和良好性能的 5% TiC_p/Ti60 钛基复合材料,其微观组织如图 2 所示,在激光熔化沉积时,进入熔池的 TiC 颗粒发生了熔解,并重新析出呈短棒状或断续链状的 TiC 相, TiC 相均匀分布于基体中,且与钛合金基体的界面结合良好,所制备材料在 600℃ 下的极限拉伸强度达 775 MPa,较 Ti60 合金提高了 60 MPa,延伸率为 4.3%,显示出良好的发展前景^[24]。

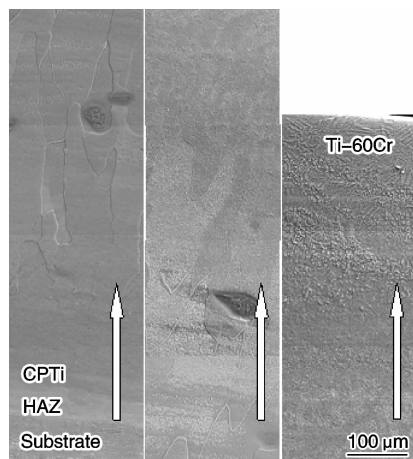


图 1 激光微沉积 Ti 到 Ti-60Cr 梯度合金的微观组织

Fig. 1 Microstructure of laser micro-deposited Ti to Ti-60% Cr compositional gradient thin wall

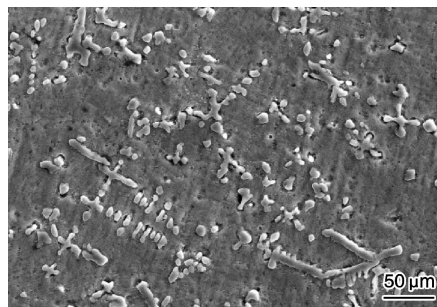


图 2 激光熔化沉积 5% TiCp/Ti60 复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph of laser melting deposited 5% TiCp/Ti60 composite

2.2 梯度复合材料/结构的一体化制备

梯度复合材料及多材料复合结构可以充分发挥不同材料的性能特点,显著提高结构的综合性能和材料使用效率。例如,为了提高航空发动机的推重比,发动机涡

轮前温度不断提高，导致涡轮盘轮缘工作温度也随之升高，而在涡轮盘的心部，由于冷却通道的存在，其工作温度较低，为满足盘缘及盘心的不同使用环境及性能要求，出现了双性能的涡轮盘。通过不同的热力加工工艺结合热处理工艺，可获得由细晶结构的盘心及粗晶结构的盘缘组成的单合金双性能涡轮盘^[25]。如果在盘缘和盘心采用具有不同性能特点的材料将得到双合金双性能涡轮盘，从而具有更佳的综合性能^[26]。

近年来，采用激光熔化沉积成形技术发展新型的梯度复合材料和多材料复合结构正引起研究者的广泛关注。Shin 等^[27]通过激光熔化沉积方法制备了由纯 Cu 过渡到纯 Ni 的梯度合金，显示出该技术在制备非均质结构上的优势；我们通过在激光熔化沉积成形过程中连续改变材料的组成并调整沉积工艺，已成功制备出 Ti→Ti + TiC^[28]，316L 不锈钢→Stellite 31 合金^[29]，316L 不锈

钢→Ni625→Ti6Al4V^[30]，GH163/Rene95^[31]，TA12/γ-TiAl^[32]等梯度复合材料及双合金材料，并直接制备出由两种镍基合金组成的梯度盘(图 3a)，从盘芯到盘缘的组织如图 3b 所示，可见，沿梯度盘直径方向，盘芯的镍基合金 1 为较为细小的等轴枝晶组织，盘缘的镍基合金 2 为发达的定向枝晶结构，两者的中间过渡区域由于合金化元素更为复杂，沿大角度晶界容易形成微裂纹(如图 3b 中箭头所示)。为此，尝试采用直接过渡的方式，成功制备出 GH163/Rene95 镍基双合金材料，所沉积材料内部组织致密，沿高度方向呈定向凝固组织特征，双合金界面不明显，两者的界面结合强度高于所沉积 GH163 合金的强度^[31]，在此基础上，进行了由多种镍基合金组成的复杂形状样件的一体化制备研究，图 4 为采用激光熔化沉积成形的 1Cr11Ni2W2MoV-2[#] 镍基合金→GH742 合金多材料复合样件的照片。

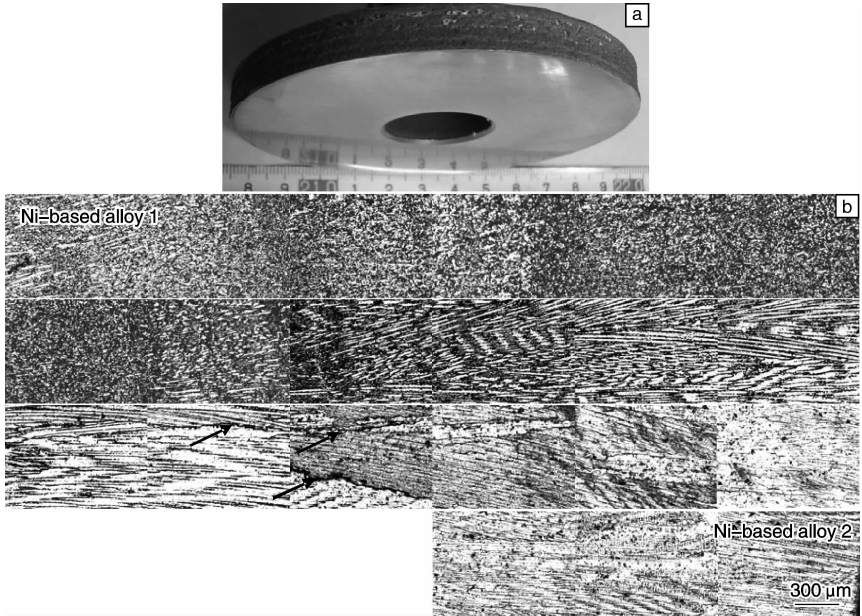


图 3 激光熔化沉积的镍基合金梯度复合盘(a)及沿径向的组织(b)

Fig. 3 Gradient disk prepared by laser melting deposition (a) and its microstructure along the radial direction (b)

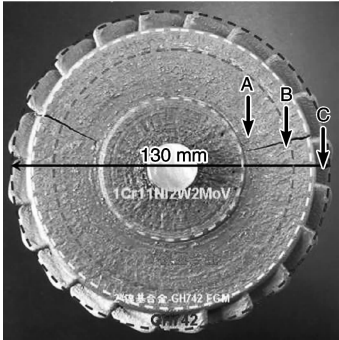


图 4 激光熔化沉积成形的多材料复合样件

Fig. 4 Laser melting deposited multi-materials composite sample

图 5 是相应于图 4 中位置 A, B, C 的显微组织，其中不同材料之间采用了直接过渡及梯度过渡两种方式，最终在沉积 GH742 镍基合金叶片时由于局部较高热应力的存在，导致了开裂的发生。镍基高温合金在激光熔化沉积时，通过在钛合金表面预先沉积一定高度的 TA12 钛合金，可以解决激光熔化沉积 TiAl 合金时的开裂问题^[32]，可应用于具有复合性能的钛基材料零件的直接成形，(我们已就此申请了有关专利^[33])。通过合理设计 TiAl 合金与钛合金之间过渡区的成份及工艺控制，可以保证两者之间可靠的界面结合强度，充分发挥各自的性能优势，实现零件综合性能的提高。

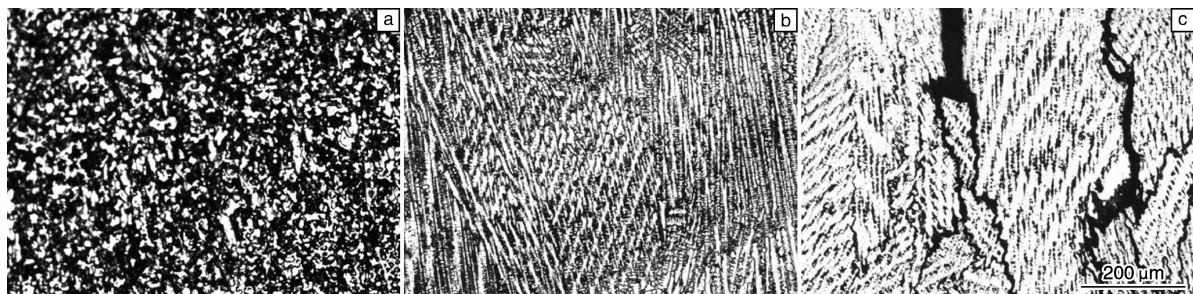


图5 激光熔化沉积成形的多材料复合样件的微观组织: a, b, c 相应于图4中位置A, B, C

Fig. 5 Micrographs of laser melting deposited multi-materials composite sample, a, b, c corresponding to position A, B, C in Figure 4

2.3 存在的主要问题

激光熔化沉积成形是一个连续的分散熔化和凝固沉积材料的短时物理冶金过程, 涉及激光作用下合金粉末的熔化、已沉积材料的表面部分重熔、熔池内原位反应及合金元素的扩散、凝固组织及析出相的控制等过程, 成形时高的温度梯度及复杂的热作用过程将在零件内部形成复杂的热应力、组织应力及外加约束力, 容易导致零件的变形及开裂, 因此, 需要进一步研究复杂材料体系激光熔化沉积成形过程凝固组织的形成与控制规律, 通过合理的成分及工艺控制, 消除所沉积材料的内部组织缺陷和变形开裂问题; 同时, 激光熔化沉积成形通过移动熔池的不断形成及随后的凝固来完成, 所沉积材料的凝固组织及内部质量与工艺过程及外部环境条件有密切关系, 如何实现对成形过程中关键参量的智能化精确控制, 是获得具有均匀组织和一致性能的重要保证; 另外, 为发展新型梯度复合材料, 需要着重解决过渡区的成分优化设计及组织性能控制、避免有害相的生成, 解决不同材料之间的性能失配问题; 为发展具有良好性能的及新型合金和原位复合材料, 需要合理选择材料体系, 加强对熔池的温度、反应过程的控制, 实现对增强体的形态、大小及分布等的控制, 同时需要解决成形开裂及不同材料界面过渡区的质量和组织稳定性的控制难题。

3 结 语

激光熔化沉积成形通过添加材料成形的柔性制造技术特点, 赋予了该技术在新型梯度复合材料及结构的一体化制备方面所具有独特的优势, 显示出良好的发展应用前景。如何结合未来材料技术的发展和航空航天等领域的应用需要, 研究解决梯度复合材料激光熔化沉积成形过程中变形开裂、内部质量及成分过渡区组织性能控制等关键技术, 实现对成形过程的一体化智能精确控制, 开发出有重要应用价值的新型梯度复合材料和结构, 开展相关的应用基础研究等, 是该领域今后研究发

展的重点。

参考文献 References

- [1] Noor A K, Venneri S L, Paul D B, *et al.* Structures Technology for Future Aerospace Systems [J]. *Computers & Structures*, 2000, 74: 507 – 519.
- [2] Zhao Z Y, Fang J C, Li H Y. Plasma Spray Forming of Functionally Graded Materials Mould [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2005, 15: 427 – 431.
- [3] Kieback B, Neubrand A, Riedel H. Processing Techniques for Functionally Graded Materials [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 362: 81 – 105.
- [4] Browne D J, Scanlan M, Bates A. Functionally Gradient Materials via a Casting Process Involving Partial Solidification [J]. *Solid State Phenomena*, 2008, 141 – 143: 349 – 354.
- [5] Wang Huaming (王华明), Zhang Shuquan (张述泉), Wang Xiangming (王向明). 大型钛合金结构件激光直接制造的进展与挑战 [J]. *Chinese Journal of Lasers* (中国激光), 2009, 36: 3 205 – 3 209.
- [6] Arcella F G, Froes F H. Producing Titanium Aerospace Components from Powder using Laser Forming [J]. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 2000, 52(5): 28 – 30.
- [7] Xue L J. Direct Manufacturing of Net – Shape Functional Components by Laser Consolidation Process [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36: 3179 – 3191.
- [8] Zhang Yongzhong (张永忠), Shi Likai (石力开). 高性能金属零件激光快速成形技术研究进展 [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology* (航空制造技术), 2010 (8): 47 – 50.
- [9] Qi H, Azer M, Singh P. Adaptive Toolpath Deposition Method for Laser Net Shape Manufacturing and Repair of Turbine Compressor Airfoils [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2010, 48: 121 – 131.
- [10] Wei Zengmin (魏增敏), Zhang Yongzhong (张永忠), Gao Shiyong (高士友), *et al.* 激光快速成形技术的发展及其在梯度功能材料制备上的应用 [J]. *Materials Review* (材料导报), 2005, 19(5): 77 – 80.
- [11] Qu H P, Li P, Zhang S Q. Microstructure and Mechanical Prop-

- erty of Laser Melting Deposition (LMD) Ti/TiAl Structural Gradient Material [J]. *Materials & Design*, 2010, 31: 574 – 582.
- [12] Yadroitsev I, Bertrand Ph. Laget B, *et al.* Application of Laser Assisted Technologies for Fabrication of Functionally Graded Coatings and Objects for the International Thermonuclear Experimental Reactor Components [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 362: 189 – 196.
- [13] Schwendner K I, Banerjee R, Collins P C, *et al.* Direct Laser Deposition of Alloys from Elemental Powder Blends [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45: 1 123 – 1 129.
- [14] Banerjee R, Brice C A, Banerjee S, *et al.* Microstructural Evolution in Laser Deposited Ni – 25at. % Mo Alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 347: 1 – 4.
- [15] Banerjee R, Nag S, Fraser H L. A Novel Combinatorial Approach to the Development of Beta Titanium Alloys for Orthopaedic Implants [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2005, 25: 282 – 289.
- [16] Collins P C, Banerjee R, Banerjee S, *et al.* Laser Deposition of Compositionally Graded Titanium – Vanadium and Titanium – Molybdenum Alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 352: 118 – 128.
- [17] Dehoff R R, Sarosi P M, Collins P C, *et al.* Microstructural Evaluation of LENSTM Eeposited Nb – Ti – Si – Cr Alloys [J]. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 2003, 753: 77 – 82.
- [18] Vilar R, Colaca R. Laser – Assisted Combinatorial Methods for Rapid Design of Wear Resistant Iron Alloys [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203: 2878 – 2885.
- [19] Zhang Y Z, Meacock C, Vilar R. Laser Powder Micro – Deposition of Compositional Gradient Ti – Cr Alloy [J]. *Materials and Design*, 2010, 31: 3891 – 3895
- [20] Banerjee R, Hill D, Fraser H L. Structure of TiB Precipitates in Laser Deposited in Situ Ti6Al4V – TiB Composites [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 859 – 863.
- [21] Banerjee R, Genc A, Collins P C. Nanoscale TiB Precipitates in Laser Deposited Ti – Matrix Composites [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53: 1433 – 1437.
- [22] Yu Xiangtian(于翔天), Wang Huaming(王华明). 激光熔化沉积 (TiB + TiC)/TA15 原位钛基复合材料的显微组织与力学性能 [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2008, 25(4): 113 – 118
- [23] Liu W P, DuPont J N. Fabrication of Carbide – Particle – Reinforced Titanium Aluminide – Matrix Composites by Laser Engineered Net-Shaping [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35: 1 133 – 1 140.
- [24] Sun Jingchao(孙景超), Zhang Yongzhong(张永忠), Huang Can(黄 灿), *et al.* 激光熔化沉积 Ti60 合金、TiCP/Ti60 复合材料的显微组织及高温拉伸性能 [J]. *Chinese Journal of Lasers*(中国激光), in press.
- [25] John G, David F. Dual – Microstructure Heat Treatment [J]. *Advanced Materials & Processes*, 2003, 161(7): 36.
- [26] Krueger D D, Sauby M E, Jain S C, *et al.* Method of Manufacturing Dual Alloy Turbine Disks; US 5100050 [P]. 1992 – 03 – 31.
- [27] Shin K H, Natsu H, Dutta D, *et al.* A Method for the Design and Fabrication of Heterogeneous Objects [J]. *Materials & Design*, 2003, 24: 339 – 353.
- [28] Yongzhong Zhang, Zengmin Wei, Likai Shi, *et al.* Characterization of Laser Powder Deposited Ti – TiC Composites and Functional Gradient Materials [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 206, 438 – 444.
- [29] Zhang Yongzhong(张永忠), Xi Mingzhe(席明哲), Shi Likai(石力开). 激光熔覆沉积制备多层 316L 不锈钢 – Stellite31 合金梯度功能材料 [J]. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理), 2007, 32(9): 45 – 47.
- [30] Xi Mingzhe(席明哲), Zhang Yongzhong(张永忠), Tu Yi(涂义), *et al.* 激光快速成形 316L 不锈钢/镍基合金/Ti6Al4V 梯度材料 [J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2008, 44(7): 826 – 830.
- [31] Jin Jutao(金具涛), Zhang Yongzhong(张永忠), Huang Can(黄灿), *et al.* 激光熔化沉积 GH163/Rene95 镍基双合金材料研究 [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术), 2010, (9): 94 – 97.
- [32] Zhang Yongzhong(张永忠), Huang Can(黄 灿), Wu Fuyao(吴复尧), *et al.* 激光熔化沉积 γ – TiAl 合金的组织及性能 [J]. *Chinese Journal of Lasers*(中国激光), 2010, 待发表.
- [33] Zhang Yongzhong(张永忠), Shi Likai(石力开), Xi Mingzhe(席明哲), *et al.* 一种具有复合性能的钛合金整体叶片盘及其制造方法: CN200810114342.0[P]. 2009 – 12 – 09.