

# TC4/ZrO<sub>2</sub> 复合材料激光近净成形微观组织分析

沈 忱, 马广义, 闫 帅, 牛方勇, 吴东江

(大连理工大学 精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘 要:** 采用激光近净成形系统成形了不同 ZrO<sub>2</sub> 掺入量的 TC4/ZrO<sub>2</sub> 薄壁, 研究了扫描速率对金属基陶瓷材料成形热应力的影响, 利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线能量色散谱仪(EDS)对薄壁样件进行相组成分析、微观组织观察以及元素分布检测。研究表明, 相对较低的扫描速度可以减小薄壁件的残余应力, 抑制样件的宏观裂纹; XRD 结果显示当 ZrO<sub>2</sub> 含量达到 30%以上时, 生成了 TiO<sub>3/25</sub> 的 Ti 的非化学计量氧化物; TC4 基体的微观组织随着 ZrO<sub>2</sub> 掺入量的增多晶粒逐渐从针状过渡到板条状、块状; EDS 结果显示当 Ti 晶粒为板条状, 晶界间有 ZrO<sub>2</sub> 富集; 随着 ZrO<sub>2</sub> 含量增多, Ti 固溶体中固溶的 Zr 增多。本研究为最终成形 TC4/ZrO<sub>2</sub> 梯度材料提供了可靠的技术支持。

**关键词:** 激光近净成形; TC4/ZrO<sub>2</sub> 复合材料; 掺杂比例; 微观组织; 元素分布

**中图分类号:** TB333

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)08-2465-07

钛合金是一种优良的结构材料, 具有比强度高、屈强比高、耐腐蚀性好等突出特点, 广泛应用于航空航天、海洋、化学工业、生物医疗器械等领域<sup>[1]</sup>。然而, 钛合金也存在着诸如硬度低、耐磨性差<sup>[2]</sup>、高温抗氧化性能差等缺点<sup>[3]</sup>, 越来越难以适应日益复杂的使役条件。为了解决这个问题, 国内外很多学者研究了在 TC4 表面熔覆陶瓷涂层。然而, 虽然陶瓷涂层的高耐磨性、良好的耐高温性能确实能改善以上问题, 但由于 TC4 与陶瓷材料的热物性参数不同, 使涂层容易因内应力而开裂。金属/陶瓷功能梯度材料不仅具备了陶瓷高硬度、耐磨损和耐高温等优点, 且兼顾了金属材料高韧性等特征, 因此可以在工业领域的多元化环境中得到广泛应用, 特别是在航空航天、核能以及国防领域等极度恶劣的多元化环境中具有十分重要的应用价值。

现阶段制备金属/陶瓷梯度材料涂层的主要方法包括: 粉末冶金、自蔓延燃烧高温合成、等离子束喷涂、离心铸造、气相沉积、激光近净成形等。粉末冶金法设备简单, 易于操作, 但缺点是难以成形复杂的结构样件, 且致密度难以得到保证。气相沉积法工艺灵活, 但此工艺仅能生成较薄的梯度涂层, 无法实现复杂结构梯度材料制备。相比于以上制备方法, 激光近净成形金属陶瓷功能梯度材料可实现复杂的成形样件制备, 且成形厚度可较大, 成形样件结构更加致密, 梯度成分容易控制。因此, 利用激光近净成形方法制

备金属陶瓷功能梯度材料有着其独特的优势。目前, 关于激光近净成形金属陶瓷功能梯度材料的研究很少, Lehigh 大学的 Liu 和 DuPont<sup>[4]</sup>采用激光近净成形 (LENS<sup>TM</sup>) 技术成形了 TiC/Ti 梯度材料, 研究了材料组织结构、硬度分布以及裂纹的形成情况。英国 Birmingham 大学的 Wu<sup>[5,6]</sup>等采用 Direct laser fabrication 技术制备了 TC4/TiC、TC4/TiB 梯度材料, 研究了材料的微观组织和耐磨性。Johannesburg 大学的 Mahamood<sup>[7]</sup>等采用 Laser metal deposition 技术制备了 TC4/TiC 梯度材料, 提出了变工艺参数的方法成形样件。国内北京科技大学的李平等<sup>[8,9]</sup>研究了在 TC4 表面成形 ZrO<sub>2</sub> 涂层梯度过渡区的微观组织与相组成, 取得了很好的进展, 为功能梯度样件过渡提供良好基础。通过对以上研究的总结发现, 对于金属陶瓷功能梯度材料激光近净成形的研究, 金属材料大部分为钛及其合金, 陶瓷材料大部分集中在 TiC、TiB 等碳化物、硼化物陶瓷材料, 而 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷作为一种常用的耐热、耐高温材料, 其与 TC4 组成功能梯度材料有着很大的应用价值。对两者进行激光成形的研究多集中在涂层领域, 功能梯度材料研究很少。为了成形最终的功能梯度金属陶瓷材料, 研究不同比例下激光成形样件工艺参数以及微观组织和元素分布是十分必要的。

本工作主要研究激光近净成形技术成形不同 ZrO<sub>2</sub> 掺入量下 TC4/ZrO<sub>2</sub> 薄壁样件表面质量, 分析不同成分

收稿日期: 2017-08-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51402037); 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2015CB057305)

作者简介: 沈 忱, 男, 1991 年生, 硕士, 大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024, E-mail: shenc1991@foxmail.com

下成形样件的微观组织、元素分布与相组成，系统总结不同比例 TC4/ZrO<sub>2</sub> 激光成形复合材料的显微特征。

## 1 实验

实验原理图如图 1，实验设备采用 JK1002 型 Nd:YAG 连续激光器，配备 DPSF-D3 型三筒送粉器。粉末通过同轴喷嘴吹送，开始成形时使粉末流焦点位于基板上。粉末流焦点在距喷嘴 9 mm 处，此处激光光斑直径为 2 mm。成形过程中，使用高纯氩气作为保护气体和送粉气体。

实验采用 TC4 基板，尺寸为 100 mm×100 mm×9 mm。使用前用 SiC 砂纸进行粗磨，增加表面对激光的吸收率，然后用丙酮以及乙醇清洗表面的杂质。采用球形的 TC4 与 ZrO<sub>2</sub> 粉末，粉末直径均为 40~90 μm。2 种粉末的化学成分如表 1 所示。实验前用烘干箱在 120 °C 下将粉末烘干 4 h 以充分除去粉末中的水气，防止成形过程粉末凝聚，造成成形组织不均匀甚至堵塞送粉喷嘴。制备样件长度 25 mm，成形的沉积层数为 30 层。通过不同工艺下成形样件的对比分析之后，采用如表 2 所示工艺参数进行不同 ZrO<sub>2</sub> 掺入量的成形实验，得到各成分下无宏观裂纹、表面质量较好的薄壁样件。

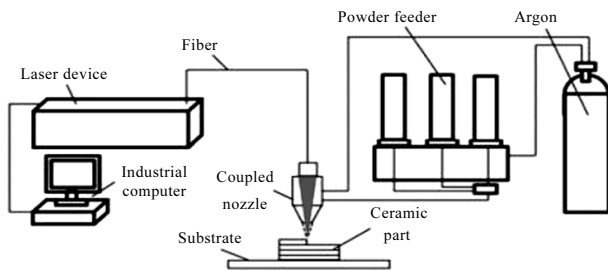


图 1 激光近净成形工作原理

Fig.1 Principle of operation of LENS™

表 1 粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of powders (wt%)

YSZ				TC4			
ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Ti	Al	V	C
>90.3	7.8~8.0	1.8~2.0	<0.01	Bal.	6.4	3.9	0.02

表 2 不同成分样件的成形参数

Table 2 Forming parameters of samples of different composition

ZrO <sub>2</sub> content, wt%	p/W	v/mm·min <sup>-1</sup>
0	435	300
10	435	300
20	435	300
30	272	150
40	272	150
50	272	150

送粉量  $q$  为 1.5 g/min。成形薄壁结构采用连续单道多层的 Z 字形扫描路径，单层成形高度提升量为 0.2 mm。之后，对成形样品横截面用砂纸进行研磨、抛光，并且用 Kroll 腐蚀剂进行腐蚀后，利用 Olympus 光学显微镜以及 FEI (Q45)扫描电子显微镜(SEM)观察样件的微观组织，利用 EDS 进行元素分布检测，利用 Empryan X 射线衍射仪(XRD)对样件进行物相检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同 ZrO<sub>2</sub> 掺入量成形工艺参数

当所有成分均采用成形 TC4 样件的参数  $p=435$  W、 $v=300$  mm/min 进行不同成分 TC4+ZrO<sub>2</sub> 混合粉末成形时，样件的表面形貌差异显著。随着 ZrO<sub>2</sub> 的掺入量增多，样件上表面平整性变差，并且在 ZrO<sub>2</sub> 掺入量达到 20%时开始出现裂纹，表明在不同的 ZrO<sub>2</sub> 掺入量下用同一工艺参数是不可行的。快速加热/冷却过程产生很高的残余应力（热应力，相变应力，拘束应力）是激光成形金属陶瓷样件产生裂纹的根本原因<sup>[10,11]</sup>。样件的裂纹均为沿着沉积方向的纵向裂纹，分析认为随着陶瓷含量的增高，样件脆性增大，难以承受由于激光束往复扫描带来的垂直沉积方向的热应力，造成了沿沉积方向的裂纹。另一方面，由于陶瓷硬质相的增加，从脆硬相处萌生的微裂纹数目增多，微裂纹的扩展和延伸造成了宏观裂纹的产生。吴新伟等<sup>[12]</sup>针对 Ni 基 WC 金属陶瓷激光熔覆时涂层易开裂的情况做了实验研究，结果表明，在一定的条件下，增加扫描速度，会较大地影响材料表面的开裂程度。为了消除裂纹，本研究采用了减小扫描速度的方法，降低了温度梯度，减小垂直沉积方向的热应力。由于扫描速度降低，相应的减少激光功率值，使线能量密度保持不变。图 2 为 ZrO<sub>2</sub> 含量为 30%的情况下激光功率为 272 W，送粉量为 1.5 g/min，扫描速度分别为 200 和 150 mm/min 的条件下的成形样件表面形貌。图 2a 样件有一条明显的宏观纵向裂纹，并且与基底接触处粘粉比较严重。通过降低扫描速度到 150 mm/min，减小横向内应力，消除了裂纹，并且减轻了表面粘粉现象。

### 2.2 微观组织分析

图 3a 中分别为 ZrO<sub>2</sub> 掺入量为 0%，10%和 20%的 XRD 图谱，此时由于激光成形高热急冷的特点，样件温度迅速降低到马氏体转变点以下，TC4 中的高温  $\beta$  相发生非扩散转变，转变为密排六方的马氏体相  $\alpha'$ 。而图 3a 中当 ZrO<sub>2</sub> 的掺入量为 20%时检测到了 TC4 中  $\beta$  相的存在，主要原因是 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的熔点较高而热导率较低，随着 ZrO<sub>2</sub> 含量增多，冷却速度逐渐变慢，类似于热处理中的缓冷处理，此时相的组成为  $\alpha$ -Ti 相与

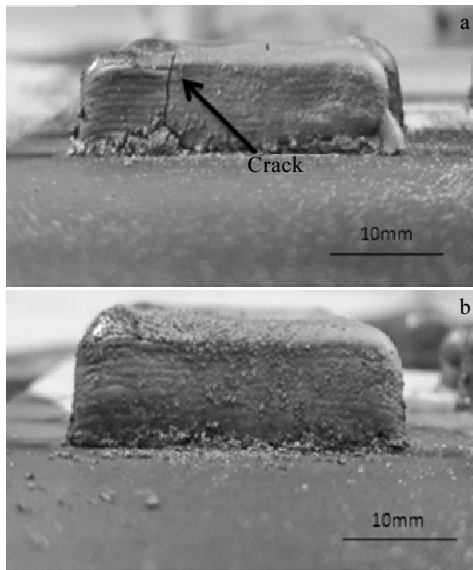


图 2 ZrO<sub>2</sub> 比例为 30% 时不同扫描速度下的成形样件形貌  
Fig.2 Morphologies of forming samples with 30% ZrO<sub>2</sub> under different scanning velocity: (a) 200 mm/min and (b) 150 mm/min

$\beta$ -Ti 相。图 3b 中分别为 ZrO<sub>2</sub> 掺杂量为 30%、40% 和 50% 时的 XRD 图谱, 主要含有 t-ZrO<sub>2</sub> 四方相以及 TiO<sub>3.25</sub> 相。由于 ZrO<sub>2</sub> 粉末中含有稳定剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 并没有发生由四方相(t)到单斜相(m)的马氏体相变<sup>[13]</sup>。

TiO<sub>3.25</sub> 是一种非化学计量化合物, 此种形态的化合物是由于负离子缺位, 使金属离子过剩而产生的, 可看作是 Ti 的高低氧化态与 Ti 的固溶体组合而成。TiO<sub>3.25</sub> 中的氧元素主要来源于 ZrO<sub>2</sub> 高温下的分解, 因为反应环境中的氧含量不充足, 故得到了 Ti 的非化学计量化合物。反应的整体过程如下:



Ti 元素与 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷分解释放出来的 O 元素发生反应生成了稳定的 TiO<sub>x</sub>:



尽管从热力学上, ZrO<sub>2</sub> 与 Ti 不能发生反应, 因为不同的 Ti 氧化物的生成吉布斯自由能都是  $\Delta G > 0$ 。但是成形过程熔池内温度很高, 反应较为复杂。Liu 等<sup>[14]</sup> 研究 TC4 与 ZrO<sub>2</sub> 的非晶钎料钎焊连接检测到了 TiO 成分。Cao 等<sup>[15]</sup> 在进行用 NiCrSiB 焊丝在 1000 °C 钎焊 TC4 与 ZrO<sub>2</sub> 材料时同样检测到了 TiO 反应层。钛的氧化物与 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的润湿性好于 TC4, 生成此化合物可以有效增进其与陶瓷的结合性能。

图 4 为不同 ZrO<sub>2</sub> 掺入比例下的样件的光学显微照片。根据其所展现的特征, 可将其分为 3 类情况: 第 1, ZrO<sub>2</sub> 掺入量为 0% 与 10%, 在此 2 种成分下样件

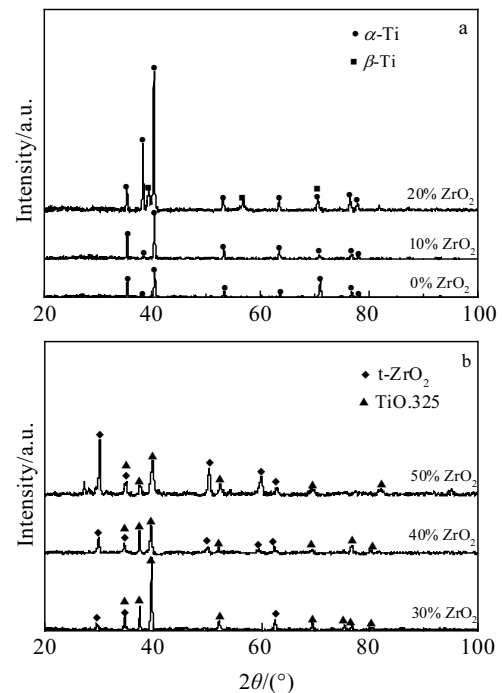


图 3 不同 ZrO<sub>2</sub> 比例下样件的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of samples with different proportion of ZrO<sub>2</sub>: (a) 0%, 10%, 20% and (b) 30%, 40%, 50%

以 Ti 为基体成分, 由于 ZrO<sub>2</sub> 的掺入量较少, 在 10% ZrO<sub>2</sub> 掺入量的情况下仅观察到个别黑色小颗粒即为 ZrO<sub>2</sub>, 由于冷却凝固时间较短, ZrO<sub>2</sub> 晶体形核后未充分生长, 同时 TC4 中  $\beta$  相发生了马氏体相变转变成  $\alpha'$  (如图 4a, 4b 所示); 第 2, ZrO<sub>2</sub> 掺入量为 20% 与 30%, 此 2 种成分下由于 ZrO<sub>2</sub> 掺入量的增多, 可以明显看出 ZrO<sub>2</sub> 晶体 (图 4c, 4d 中黑色小颗粒), 但基体仍是以 Ti 为主, 并观察到  $\alpha$ -Ti 晶粒由针状变为板条状。分析其原因是随着 ZrO<sub>2</sub> 掺入量的增多, 成形时熔池整体温度较高, 而 ZrO<sub>2</sub> 热导率较低, 导致熔池凝固时散热较慢, 增大了晶粒生长时间, 造成了  $\alpha$ -Ti 晶粒的粗化 (如图 4c, 4d 所示); 第 3, ZrO<sub>2</sub> 掺入量为 40% 与 50%, 此时由于 ZrO<sub>2</sub> 含量的增多, 基体中 Ti 与 ZrO<sub>2</sub> 分布较为均匀, 凝固时温度较高, 过冷度较低, ZrO<sub>2</sub> 形核后能充分生长, 形成枝晶 (如图 4e, 4f 所示)。总结起来, 随 ZrO<sub>2</sub> 含量的逐渐增多, 样件的微观组织组成成分 3 部分: 第 1,  $\alpha$  相; 第 2,  $\alpha$ -Ti、 $\beta$ -Ti 相, t-ZrO<sub>2</sub> 颗粒; 第 3, TiO<sub>3.25</sub>、t-ZrO<sub>2</sub> 枝晶。

图 5 为 ZrO<sub>2</sub> 比例为 10%、30%、50% 的样件的 SEM 图像。可以看出当 ZrO<sub>2</sub> 含量为 10% 时, 微观组织中的针状马氏体相 Ti 较多, 观察不到 ZrO<sub>2</sub> 析出, 原因是 ZrO<sub>2</sub> 含量较低, 而且冷却速度快, ZrO<sub>2</sub> 熔化在 Ti 基体中, 不足以形核长大; 而当 ZrO<sub>2</sub> 含量为 30% 时, 针

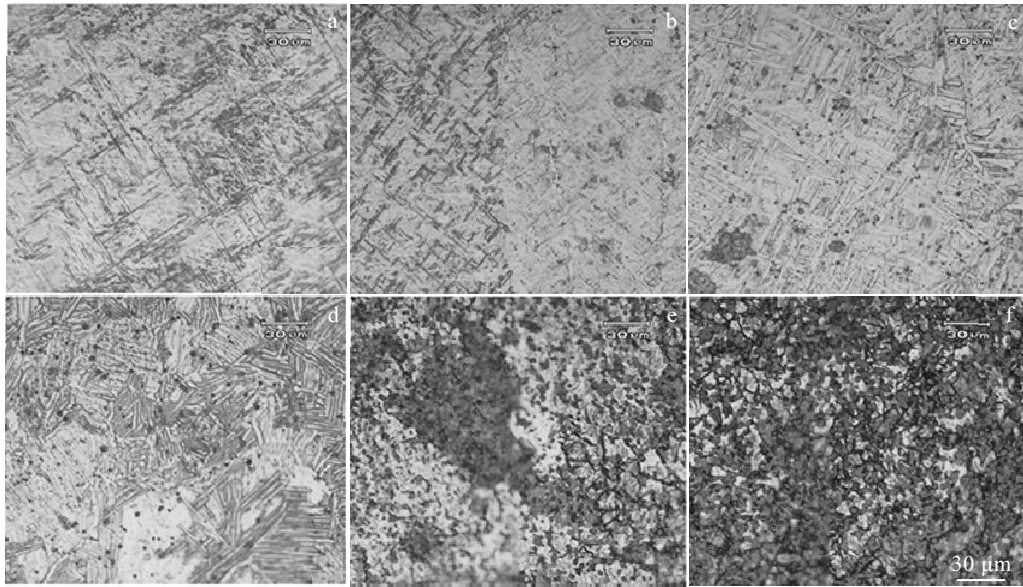


图 4 不同 ZrO<sub>2</sub> 比例下样件的微观组织

Fig.4 Microstructures of samples with different proportion of ZrO<sub>2</sub>: (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%, and (f) 50%

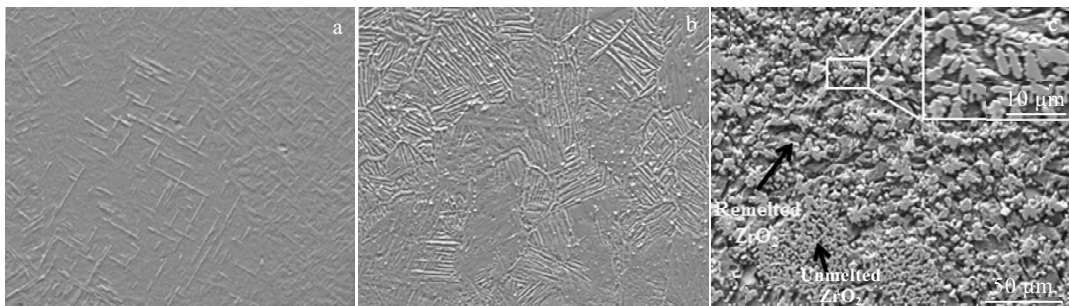


图 5 不同 ZrO<sub>2</sub> 比例下样件的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of samples with different proportion of ZrO<sub>2</sub>: (a) 10%, (b) 30%, and (c) 50%

状的 Ti 变成板条状，而且晶粒表面分布着很多直径几微米的 ZrO<sub>2</sub> 小颗粒；当 ZrO<sub>2</sub> 含量为 50% 时，此时陶瓷含量较多，可以观察到样件中存在未熔的 ZrO<sub>2</sub> 球形颗粒，直径在 50 μm 左右，尤其在样件的底层及顶部较多，原因是由于熔池的玛尔格尼对流效应，未熔解的 ZrO<sub>2</sub> 颗粒大部分集中在熔池边缘部分<sup>[16]</sup>。底部与上部产生未熔颗粒的原因是底部靠近基底，散热快，而顶层由于重熔层数减少，同样导致未熔颗粒的增多；重熔的 ZrO<sub>2</sub> 颗粒以树枝晶方式生长，如图 5c，可以观察到几十微米长度的枝晶以及二次枝晶。

### 2.3 元素分析

图 6 为不同 ZrO<sub>2</sub> 比例下样件的微观组织背散射电子图片。结合元素分析，可知白色部分 Zr 含量较高，而灰色部分 Ti 含量较高。随着 ZrO<sub>2</sub> 含量的增多，不仅 ZrO<sub>2</sub> 结晶晶粒尺寸越来越大，而且 TC4 的晶粒形

态也发生了变化。从 ZrO<sub>2</sub> 含量较低时的针状马氏体逐渐过渡到板条状以及块状。并且观察发现 20%，30% TC4 含量的情况下板条 Ti 晶粒的晶界为白色条纹状，分析晶界内有 Zr 元素的富集。

图 7a~7c 分别为 ZrO<sub>2</sub> 含量为 30% 时的 SEM 背散射电子、二次电子照片以及元素的 EDS 线扫描分布情况，对比发现二次电子图像中晶粒内部被腐蚀形成凹陷。图 7c 的 EDS 线扫描结果显示扫描经过晶界时 Zr 元素的含量有一定的提升，分析认为此处有 ZrO<sub>2</sub> 的富集，另外，也有 Zr 元素的偏析。ZrO<sub>2</sub> 产生的原因是形核后未充分长大，而 Ti 固溶体和 Ti 的氧化物形核生长使 ZrO<sub>2</sub> 进入晶界之中。部分未进入晶界的 ZrO<sub>2</sub> 生长成为星状颗粒。

图 8 为 ZrO<sub>2</sub> 掺杂比例为 50% 样件的 EDS 面扫描结果，由图很清晰地看出 Ti、Zr 2 种主要元素的分布。

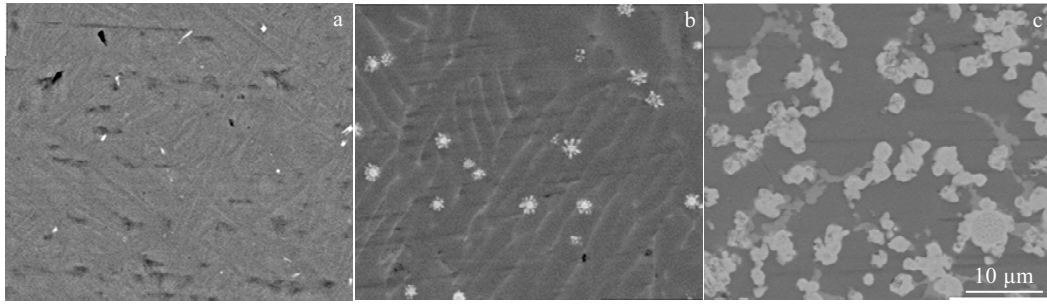


图 6 不同 ZrO<sub>2</sub> 比例下样件的 SEM 背散射电子图像

Fig.6 SEM backscatter electron images of samples with different proportion of ZrO<sub>2</sub>: (a) 10%, (b) 30%, and (c) 50%

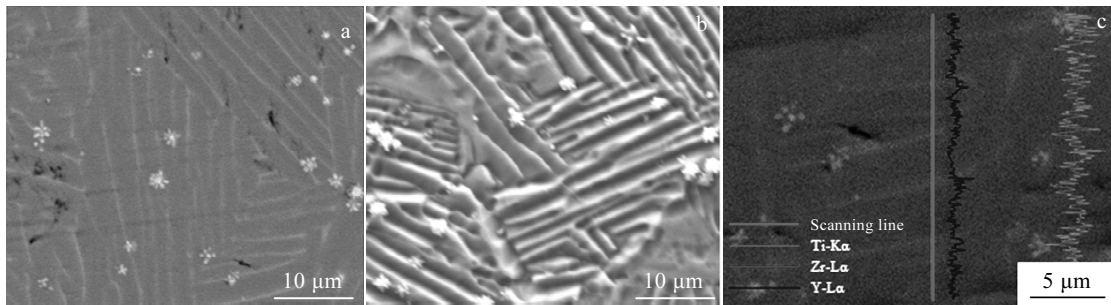


图 7 ZrO<sub>2</sub> 掺杂比例为 30% 时的样品微观照片

Fig.7 Micrographs of samples with 30% ZrO<sub>2</sub>: (a) secondary electron image, (b) backscatter electron image, and (c) EDS line scanning

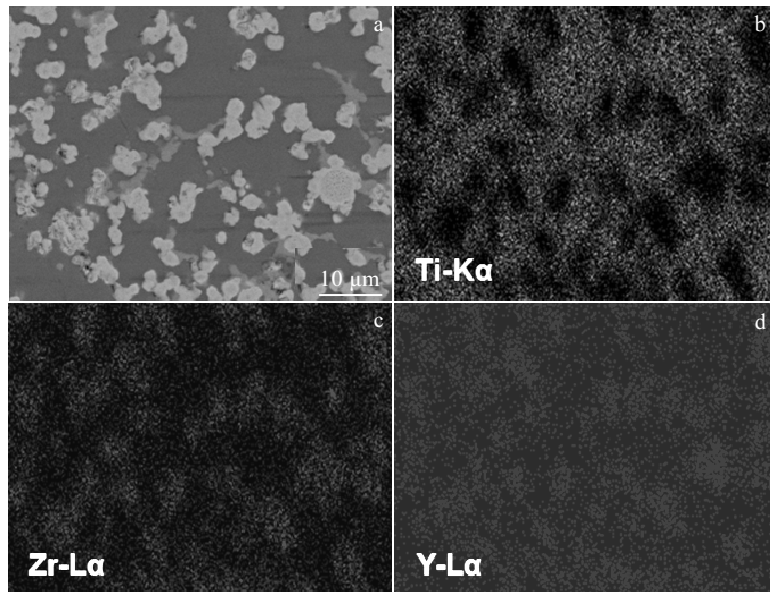


图 8 50% ZrO<sub>2</sub> 掺杂薄壁件的元素面扫描分析

Fig.8 Element plane scanning of sample with 50% ZrO<sub>2</sub>: (a) backscatter electron image, (b) Ti, (c) Zr, and (d) Y

白色相主要含有 Zr 元素, 灰色相中 Ti 元素含量较高。XRD 结果显示, 此成分下主要有 t-ZrO<sub>2</sub> 相和 TiO<sub>3/2</sub> 相。另外看出有 Zr 元素扩散进入 Ti 基体中, 而 ZrO<sub>2</sub> 中 Ti 元素几乎检测不到, 证明了 ZrO<sub>2</sub> 产生了解析,

有 Zr 扩散入 Ti 的氧化物中形成固溶体。Y 元素的分布几乎与 Zr 相同, 证明了其稳定剂的作用。

在不同比例 ZrO<sub>2</sub> 掺入量的样件的 Ti 固溶体上进行 EDS 点分析, 位置如图 9 所示, 所得 Zr, Ti 元素

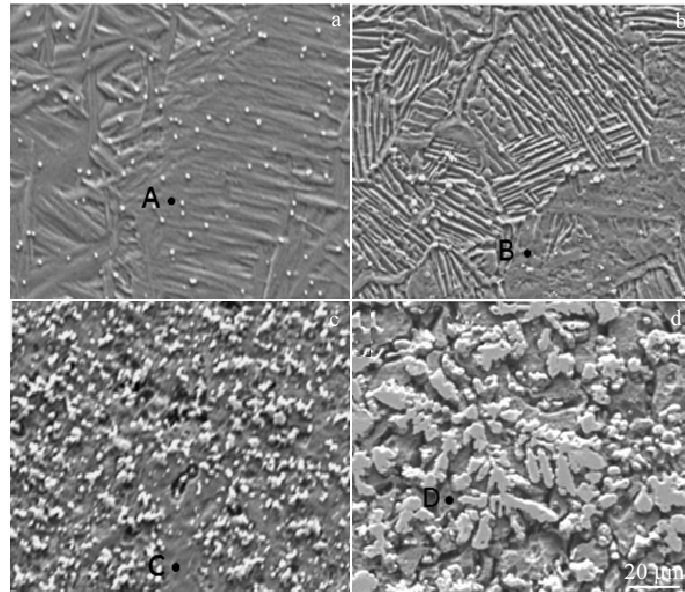


图 9 不同 ZrO<sub>2</sub> 比例下 Ti 固溶体化学元素检测位置

Fig.9 Chemical elements' detection positions of Ti solid solution with different proportion of ZrO<sub>2</sub>:  
(a) 20%, (b) 30%, (c) 40%, and (d) 50%

表 3 图 9 中不同 ZrO<sub>2</sub> 比例下 Ti 固溶体中的元素含量  
Table 3 Element content of Ti solid solution with different proportion of ZrO<sub>2</sub> in Fig.9

Area	ZrO <sub>2</sub> content/%	Zr content, ω/%	Ti content, ω/%
A	20	3.56	78.46
B	30	8.00	73.98
C	40	11.04	65.96
D	50	11.07	69.40

含量如表 3 所示。Zr 与 Ti 在元素周期表同属第 IVB 族，与 α-Ti 相与 β-Ti 相均能形成无限固溶体。ZrO<sub>2</sub> 分解后 Zr 原子扩散进入 Ti 固溶体中形成置换固溶体，随着 ZrO<sub>2</sub> 掺入量的增多，Zr 元素的含量增多，TiZr 合金的形成可以显著增强 Ti 的耐腐蚀性，以及得到更高的强度和更好的硬度<sup>[17-20]</sup>。

### 3 结 论

1) 利用激光近净成形系统成功制备出无宏观裂纹，表面形貌良好的不同 ZrO<sub>2</sub> 掺入量下的 TC4 结构样件。

2) 当材料的成分不同时，采用变化的工艺参数来进行成形抑制其裂纹以及保证表面形貌的良好，ZrO<sub>2</sub> 含量越高，扫描速度相应降低减少垂直沉积方向热应力，从而抑制裂纹的产生。

3) 当 ZrO<sub>2</sub> 含量较少时，样件中检测不到 β-Ti 相以及 ZrO<sub>2</sub> 相的存在，微观组织主要是 TC4 马氏体相。

当 ZrO<sub>2</sub> 比例升高，可以检测到样件中的四方 ZrO<sub>2</sub> 相，以及 TiO<sub>3</sub>.325 相，能提高与陶瓷连结的润湿性。由于稳定剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在抑制了 ZrO<sub>2</sub> 由四方相(t)到单斜相(m)的马氏体相变。TiO<sub>3</sub>.325 相是由于反应环境氧含量不足而得到的产物。随着 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷含量的升高，样件中 Ti 的微观形貌由针状逐渐过渡到板条状、块状，ZrO<sub>2</sub> 陶瓷则从 2 μm 大小的小颗粒逐渐团聚生长直至出现二次枝状晶。

4) 随 ZrO<sub>2</sub> 含量的增多，ZrO<sub>2</sub> 晶体的尺寸逐渐增大。而且，ZrO<sub>2</sub> 在板条状 α-Ti 晶粒的晶界处产生富集。随 ZrO<sub>2</sub> 含量增多，Ti 固溶体中固溶的 Zr 含量增多，有利于钛合金性能提升。

### 参考文献 References

[1] Weng F, Chen C Z, Yu H J. *Materials & Design*[J], 2014, 58: 412  
 [2] Zhang Jianbing(张建斌), Yu Dongmei(余冬梅). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 247  
 [3] Liu H X, Zhang X W, Jiang Y H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 670: 268  
 [4] Liu W P, DuPont J N. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48: 1337  
 [5] Wang F, Mei J, Wu X H. *Materials and Design*[J], 2007, 28(7): 2040  
 [6] Wang F, Mei J, Wu X H. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 195(1-3): 321

- [7] Mahamood R M, Akinlabi E T. *Materials & Design*[J], 2015, 84: 402
- [8] Li Ping(李 平), Deng Yongrui(邓永瑞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(4): 19
- [9] Li Ping(李 平), Deng Yongrui(邓永瑞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(5): 17
- [10] Chen Jing(陈 静), Yang Hai'ou(杨海欧), Li Yanmin(李延民). *Applied Laser*(应用激光)[J], 2002, 22(3): 300
- [11] Zhang Weiping(张维平), Liu Shuo(刘 硕). *Acta Materialia Composita Sinica*(复合材料学报)[J], 2005, 22(3): 98
- [12] Wu Xinwei(吴新伟), Zeng Xiaoyan(曾晓雁), Zhu Beidi(朱蓓蒂) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 1997, 24(6): 570
- [13] Wu Dongjiang(吴东江), Zhang Yaolei(张垚磊), Niu Fangyong(牛方勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2814
- [14] Liu Y H, Hu J D, Shen P *et al. Materials & Design*[J], 2013, 47: 281
- [15] Cao J, Song X G, Li C *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 81: 85
- [16] Farayibi P K, Folkes J A, Clare A T. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2013, 28(5): 514
- [17] Ho W F, Chen W K, Wu S C *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2008, 19(10): 3179
- [18] Ho W F, Cheng C H, Chen W K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 471(1-2): 185
- [19] Hsu H C, Wu S C, Sung Y C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 488(1): 279
- [20] Correa D R N, Vicente F B, Donato T A G *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2014, 34: 354

## Microstructure Analysis of TC4/ZrO<sub>2</sub> Composites Formed by Laser Engineered Net Shaping

Shen Chen, Ma Guangyi, Yan Shuai, Niu Fangyong, Wu Dongjiang

(Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** TC4/ZrO<sub>2</sub> composite thin-wall samples with adding different proportion of ZrO<sub>2</sub> were produced by laser engineered net shaping. The influence of scanning speed on thermal stress in forming process was studied. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used for the sample phase composition analyses, microstructure observation and element distribution testing, respectively. Results indicate that lower scanning speed can reduce the residual stress of the thin-wall samples and inhibit cracking. The result of XRD shows that when the proportion of ZrO<sub>2</sub> is higher than 30%, nonstoichiometric compound, TiO<sub>3</sub>25, is formed; the grain morphology of TC4 matrix changes from acicular, lamellar to bulk grain with the increasing of proportion of ZrO<sub>2</sub>. The result of EDS shows a segregation of ZrO<sub>2</sub> at lamellar Ti grain boundaries; the content of Zr in Ti solid solution increases with the content of ZrO<sub>2</sub> increasing. A reliable technical support is provided by this study to finally form TC4/ZrO<sub>2</sub> graded materials.

**Key words:** laser engineered net shaping; TC4/ZrO<sub>2</sub> composites; adding proportion; microstructure; elements distribution

---

Corresponding author: Wu Dongjiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Precision and Non-traditional Machining Technology of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84707625, E-mail: djwudut@dlut.edu.cn