

成形气氛中氧含量对激光沉积 TA15 钛合金组织及力学性能的影响

杨 光, 冯志国, 钦兰云, 李长富, 任宇航, 王 维

(沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136)

摘 要: 采用激光沉积制造技术制备了 TA15 钛合金厚壁件, 通过光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 及拉伸试验对其显微组织、断口及力学性能进行分析, 研究成形气氛中氧含量对激光沉积 TA15 钛合金组织及力学性能的影响。结果表明: 随着气氛中氧含量增加, 沉积态和退火态试样的显微组织均为典型网篮组织无明显变化。沉积态试样的室温抗拉强度提高而塑性下降, 氧含量保持在 5×10^{-5} 以下能获得较好的综合力学性能。退火态试样的显微硬度低于沉积态且两者均随氧含量增加逐渐提高。室温拉伸断口的断裂机制随着氧含量增加由韧性断裂变为半解理半韧性断裂。

关键词: 氧含量; 激光沉积制造; TA15 钛合金; 力学性能; 显微组织

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1650-06

TA15 (Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V) 钛合金属于高 Al 当量的近 α 型钛合金, 不仅具有 α 型钛合金良好的热强性和可焊性以及接近于 α - β 型钛合金的工艺塑性, 还具有中等的室温和高温强度以及良好的热稳定性。已被广泛用于航空、航天、化工、石油、冶金、舰艇和日常生活器具等工业生产中, 并且主要被用来制造 500 °C 以下长时间工作的飞机、发动机零件和焊接承力零部件^[1-5]。由于钛具有非常强的吸氧能力, 空气中钛在 250 °C 开始吸氢, 500 °C 开始吸氧, 600 °C 开始吸氮, 并且随着温度上升钛吸收气体的能力进一步增强^[6]。钛合金中的杂质元素含量对钛合金的力学性能影响很大, 在激光沉积制造 TA15 钛合金试件过程中, 确保加工过程中试件不被氧化是保证试样性能的关键。目前激光沉积制造 (laser deposition manufacturing, LDM) 过程是在整体惰性气体保护箱内进行的, 对于尺寸较大、运输不便和需要现场修复的待修复零件无法完成修复工作, 此时需要便携移动式修复系统来实现, 而惰性气氛保护是其实现的关键问题。因此惰性气氛中氧含量对修复件性能影响的研究是实现便携移动式修复的前提。F. Perdrix 等^[7]研究了氧原子对 Ti-48Al 微观组织和力学性能的影响, 结果表明氧有利于片层组织形成, 使材料强度升高, 延性降低。Y. G. Li 等^[8]研究了碳和氧对 Ti-25V-15Cr-2Al 合金微观组织和力学性能的影响, 认为合金中形成的碳化物吸收了固

溶氧原子, 抑制合金中 α 相的形成。张捷频等^[9]研究了杂质元素 N、O、Fe 对 TA15 钛合金性能和组织的影响, 结果表明, 随着杂质元素含量的增加, TA15 钛合金的室温拉伸性能得到提高。刘宏宇等^[10]就气体元素对 ZTC4 铸造钛合金力学性能的影响进行了研究, 发现氢、氮、氧在一定范围内能够提高合金的强度。Qianqian Wei^[11]研究了氧含量对 TiNbTaZr 合金微观组织与力学性能的影响, 结果表明, 随着氧含量增加, 合金的极限抗拉强度提高、伸长率降低, 并且发现氧含量为 1.0% 时, 合金的综合力学性能明显改善。侯琦等^[12]研究了保护气氛对 TA15 钛合金潜弧焊接头性能的影响, 发现微量杂质气体在焊接接头内部形成氧化物及氮化物杂质颗粒, 且弥散分布在焊接接头的熔化区, 这些化合物的形成在一定程度上降低了焊接接头的整体性能。陈静等^[13]研究了成形气氛中氧含量对 TC4 钛合金激光快速成形工艺的影响, 研究表明, 成形气氛中的氧含量对成形工艺包括成形表面质量、粉末利用率、熔覆层是否开裂等具有显著影响。

目前有关成形气氛中氧含量对激光沉积钛合金试样力学性能影响的研究较少。因此本实验在氧含量体积分数分别为 $< 5 \times 10^{-5}$ 、 $(5 \sim 9) \times 10^{-5}$ 、 $9 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ 和 $(1.3 \sim 1.9) \times 10^{-4}$ 4 种不同气氛下激光沉积制备 TA15 钛合金试样, 然后研究其组织和力学性能的变化, 以实现惰性气氛保护下便携移动式激光沉积修

收稿日期: 2016-05-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51505301, 51305280, 51375316); 辽宁省自然科学基金 (2015020118)

作者简介: 杨 光, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 沈阳航空航天大学航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89723852, E-mail: yangguang@sau.edu.cn

复, 拓宽激光沉积修复技术使用范围, 不受限于零件尺寸和工作环境。

1 实 验

激光沉积制造 TA15 钛合金厚壁件实验在激光沉积制造系统上完成, 该系统组成主要包括 6 kW 光纤激光器、三轴激光数控加工平台、四路同轴送粉头、送粉器、惰性气体保护箱和在线氧分析仪。工艺参数为: 激光功率 2000 W; 扫描速度 5 mm/s; 扫描间距 2 mm; 光斑直径 2 mm; 每层层厚 0.4 mm; 送粉速率 4 g/min。基材采用 TA15 钛合金锻件(100 mm×20 mm×30 mm), 所用粉末 TA15 球形粉末, 粒度分布为 47~165 μm, 其化学成分(质量分数)如表 1 所示。

为防止粉末和基材表面吸附水分和周围大气中的氧影响实验结果, 实验前将粉末进行真空烘干处理, 基材表面进行打磨, 丙酮清洗后干燥处理。通过循环系统和在线氧分析仪控制惰性气氛保护箱内的氧含量(体积分数), 在不同成形气氛中采用激光沉积方法制备了 4 块尺寸为 80 mm×15 mm×50 mm 的试件(如图 1 所示)。

将制备的钛合金厚壁件进行线切割, 每个试样制成 3 个棒状试件(取样方式如图 2 所示)。经双重退火(800 °C/2 h, AC; 600 °C/1 h, AC) 处理后加工成标准的拉伸试样(尺寸如图 3)。采用 INSTRON5982 电子万能材料试验机测试试样室温拉伸性能, 拉伸时采用位

移控制, 加载速率取 2 mm/min。金相试样经镶嵌、预磨和抛光后采用 Kroll 腐蚀剂(HF-HNO₃-H₂O 体积比为 1:6:7) 进行腐蚀。采用 OLYMPUS GX51 型光学显微镜和 ZEISS Sigma300/VP 场发射扫描电镜对显微组织和断口进行观察。通过 Nano Measurer 软件对显微组织进行定量分析。利用 HVS-1000A 型显微硬度计测定试样的显微硬度, 加载载荷为 4.9 N, 加载时间为 5 s。在 OLYMPUS EPOCH600 超声波探伤仪上进行无损检测, 经检测试样内部无缺陷。

2 结果与讨论

2.1 表面颜色与氧化程度

如图 1 所示, 随着氧含量增加, 沉积试样表面的颜色逐渐发生变化。氧含量在 5×10⁻⁵ 以下时沉积试件表面呈现出银白色和草黄色, 说明氧化程度小; 随着氧含量增加到(5~9)×10⁻⁵ 时沉积试件表面颜色变为深草黄色和紫色, 氧化情况加重; 氧含量在 9×10⁻⁵~1.3×10⁻⁴ 时氧化进一步加重, 试样表面呈紫色和绿色; 氧含量在(1.3~1.9)×10⁻⁴ 时试样氧化更加恶化, 表面呈灰绿色。这是由于钛合金在高温环境下与气氛中的氧发生反应, 在表面会形成一层致密的氧化层, 氧化程度不同导致氧化层显示出的颜色不同。

2.2 显微组织

图 4 为氧含量在 5×10⁻⁵ 以下时激光沉积制造 TA15 钛合金沉积态的显微组织。宏观组织为贯穿多个

表 1 TA15 合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of TA15 titanium alloy powder (ω/%)

Al	Zr	Mo	V	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
6.530	1.780	1.530	1.470	0.130	0.033	0.012	0.014	0.005	0.110	Bal.

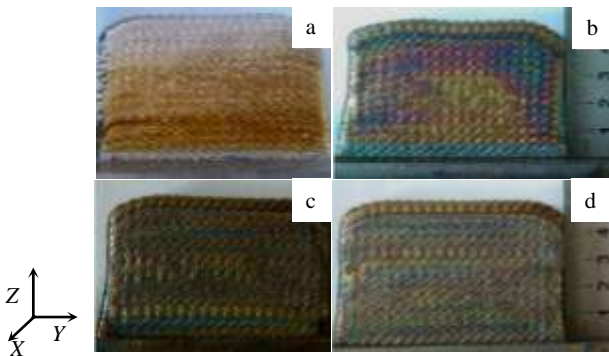


图 1 不同氧含量下激光沉积 TA15 钛合金试样照片

Fig.1 Specimens photographs of LDMed TA15 titanium alloy with different oxygen contents: (a) 5×10^{-5}, (b) $(5 \sim 9) \times 10^{-5}$, (c) $9 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$, and (d) $(1.3 \sim 1.9) \times 10^{-4}$

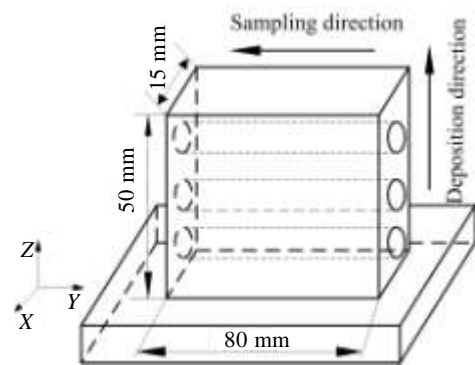


图 2 棒状试件取样方式示意图

Fig.2 Schematic diagram of sampling for tensile specimens

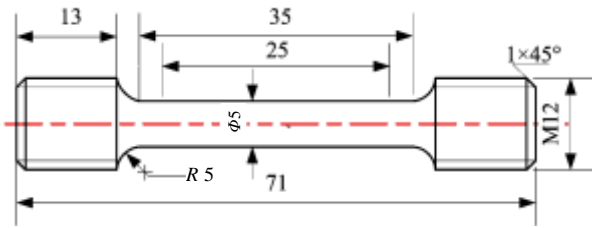


图 3 激光沉积 TA15 钛合金棒状标准拉伸试件尺寸

Fig.3 Size of LDMed TA15 titanium alloy rod standard tensile specimen

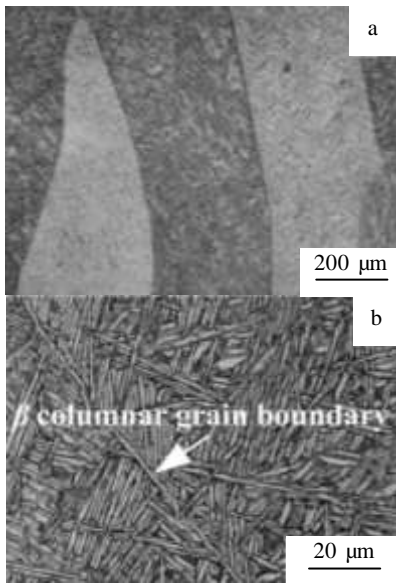


图 4 低氧含量 $< 5 \times 10^{-5}$ 时激光沉积 TA15 钛合金沉积态的显微组织

Fig.4 OM micrographs of LDMed TA15 titanium alloy as-deposited with low oxygen content $< 5 \times 10^{-5}$: (a) macrostructure and (b) microstructure

沉积层外延生长的粗大 β 柱状晶 (图 4a), 晶粒宽度约 300 μm 。此外, 柱状晶呈现出明暗不同的特征, 主要是因为各晶粒的晶体学取向不同所致。在图 4b 中, 柱状晶晶界处分布着大量 α 相团束且晶界清晰可见。主要原因是由于凝固偏析导致晶界处具有较高的 α 稳定元素含量, α 相在晶界处首先形核析出并沿晶界向晶内同一取向生长形成 α 相团束。

图 5 为不同氧含量下沉积态和退火态试样的显微组织。其中图 5a~5d 为沉积态试样的显微组织, 可见 α 片层随气氛中氧含量的增加而细化, 其平均宽度由 2.7 μm 下降到 1.5 μm , 长宽比由 9.8 提高到 22.9。这是因为氧属于间隙元素且固溶于钛合金晶格中, 间隙

溶质原子与位错和晶界存在交互作用使之倾向于在位错及晶界处偏聚, 对位错的滑移和晶界的迁移起着阻碍作用从而不利于组织长大。图 5e~5h 为经过退火处理试样的显微组织, 随着氧含量增加组织无明显变化。与图 5a~5d 相比, 相同氧含量下, 退火态组织比沉积态粗大。由图 5 可见, 沉积态和退火态试样显微组织均为由片层初生 α 相和片层 α 相间 β 相所组成的网篮组织, 可见氧含量的增加对沉积态和退火态试样显微组织的影响有限。

2.3 力学性能分析

2.3.1 室温拉伸性能

图 6 为不同氧含量下沉积制备的钛合金试样室温拉伸应力-应变曲线。随着气氛中氧含量的增加, 应力-应变曲线出现了明显的变化, 屈服强度和抗拉强度逐渐提高, 伸长率和断面收缩率整体呈下降趋势。表 2 为不同氧含量下激光沉积 TA15 钛合金试样的室温拉伸性能数据。氧含量在 5×10^{-5} 以下时抗拉强度达到 965 MPa, 伸长率达到 11.6%, 断面收缩率达到 28.8%。当氧含量增加到 $(1.3 \sim 1.9) \times 10^{-4}$ 时, 抗拉强度达到 1017 MPa, 比氧含量 5×10^{-5} 以下时提高 50 MPa, 伸长率下降到 8.0%, 相比下降了 25.7%, 断面收缩率下降到 16.4%, 下降了 42.9%; 伸长率达到了工业锻造件水平, 抗拉强度相比工业锻造件水平提高了 77 MPa。值得指出的是抗拉强度在氧含量为 $< 5 \times 10^{-5}$ (1#) 时低于其他 3 种气氛环境, 但塑性接近其他 3 种气氛环境下的 2 倍, 可见氧含量保持在 5×10^{-5} 以下可获得较好的综合力学性能。

随着气氛中氧含量的增加试样强度提高而塑性降低, 这主要是因为吸收的氧在钛合金中形成间隙式固溶体造成的。氧在钛中有较大的溶解度, 溶解的氧原子与材料内部间隙形成 Cottrell 气团阻碍滑移位错的运动, 塑性变形过程中滑移阻力 σ_f 因而可分解成 2 个不同的作用于位错上的应力分量^[14,15]: 有效应力分量 σ^* 和内应力分量 σ_i , 即:

$$\sigma_f = \sigma^* + \sigma_i \quad (1)$$

式中, 有效应力 σ^* 主要是由于氧等间隙元素气团对位错钉扎形成的短程应力; 而内应力 σ_i 是位错与其他位错及亚晶界之间存在的长程交互作用力。氧在钛合金中属于间隙元素, 气体原子将存在于钛合金晶格的间隙位置, 氧原子一般占据于密排六方 (hcp) 金属钛中八面体的间隙位置, 氧原子半径大于八面体间隙的球半径, 当氧原子溶入时会将其周围的钛原子挤压而偏离其平衡位置, 因而在氧原子周围会改变材料的原始晶格排列造成一定的晶格畸变 (如图 7 所示)。

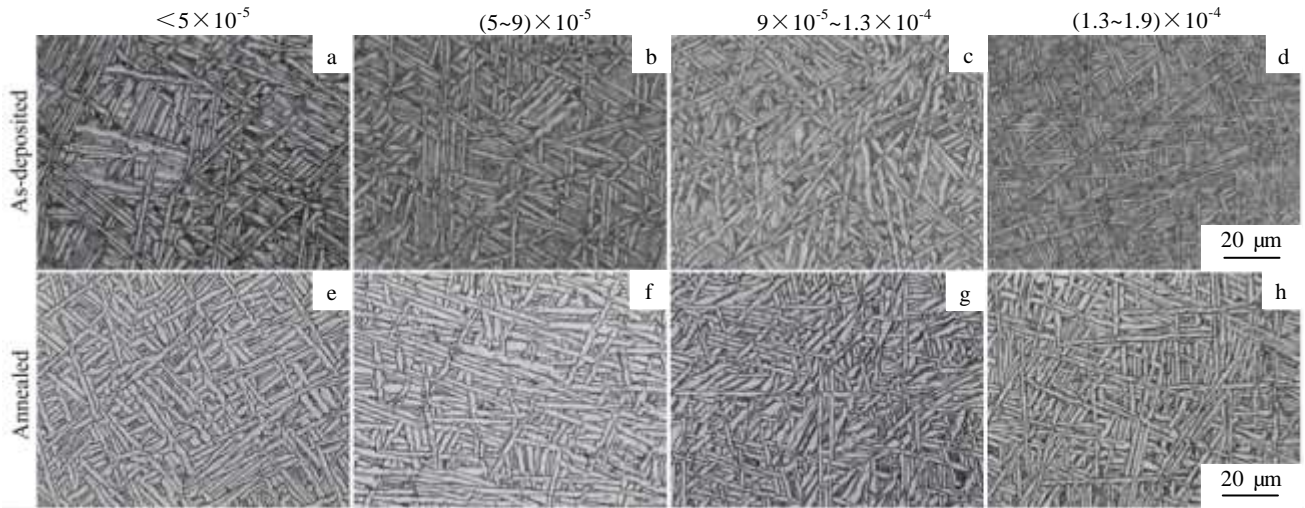


图 5 不同氧含量下激光沉积 TA15 钛合金沉积态和退火态显微组织

Fig.5 OM micrographs of as-deposited and annealed LDMed TA15 titanium alloy with different oxygen contents

表 2 不同氧含量下激光沉积制造 TA15 钛合金室温拉伸性能

Table 2 Room temperature tensile properties of LDMed TA15 titanium alloy with different oxygen contents

Sample	Oxygen content / $\times 10^{-6}$	Yield strength, $\sigma_{0.2}$ /MPa	Tensile strength, σ_b /MPa	Elongation, δ /%	Reduction of area, ψ /%
1#	<50	920	965	11.6	28.8
2#	50~90	950	973	9.5	19.4
3#	90~130	970	992	6.0	15.4
4#	130~190	1000	1017	8.0	16.4
GB/T 3621-2007		-	930~1130	8~10	20

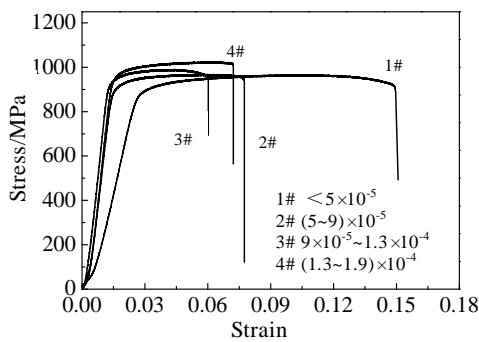


图 6 不同氧含量下激光沉积 TA15 钛合金拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of LDMed TA15 titanium alloy with different oxygen contents

随着氧含量的增加，晶格畸变加剧，界面能随之增加，使位错穿过晶界的阻力增加，因此大量运动到晶界的位错会被钉扎在晶界聚集形成了高密度位错。

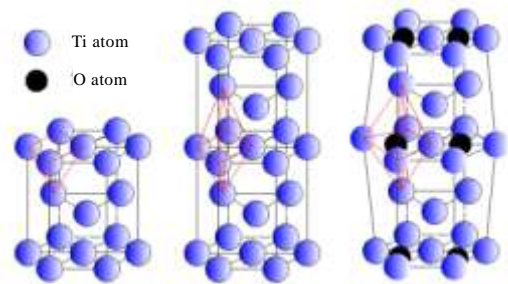


图 7 晶格畸变变形机制示意图

Fig.7 Schematic diagram of lattice distortion deformation mechanism

随着塑性变形的进行位错的密度将不断增加，因此位错运动时的相互交割加剧，产生位错塞集群、割阶、缠结网等障碍来阻碍位错的进一步运动，从而对位错的钉扎作用加强。因此滑移阻力中有效应力部分 σ_i 因氧原子添加对滑移位错的钉扎作用加强而增大，使 TA15 钛合金抗拉强度随氧含量增加而提高。合金塑性

变形主要通过位错滑移实现，氧元素的增加使得位错滑移受阻，且位错的钉扎产生应力集中，拉伸时易萌生裂纹，合金塑性随氧含量增加而下降。

2.3.2 显微硬度

图 8 为不同氧含量下激光沉积制造 TA15 钛合金沉积态和退火态试样的显微硬度。试样显微硬度 $HV_{0.1}$ 处于 3.4~3.8 GPa 范围变化。退火态试样的硬度比沉积态低，这是因为退火处理后组织长大的原因。随着氧含量增加，退火态和沉积态试样的硬度均逐渐提高。高氧含量（4#）和低氧含量（1#）相比，退火态试样的硬度 $HV_{0.1}$ 提高 0.32 GPa 左右，沉积态提高约 0.30 GPa。由于氧原子占据于钛晶格的间隙之中，发生晶格畸变引起变形抗力增加，导致固溶强化使合金的硬度提高。

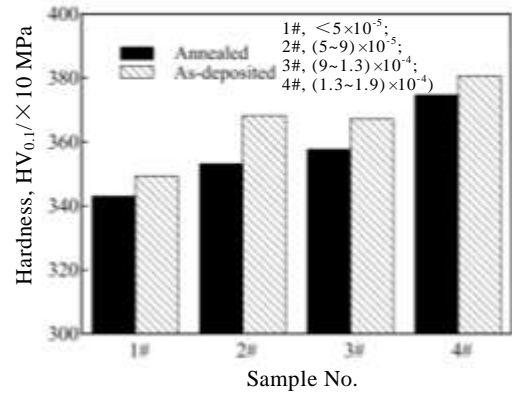


图 8 不同氧含量下激光沉积 TA15 钛合金试样的显微硬度
Fig.8 Microhardness of LDMed TA15 alloy with different oxygen contents

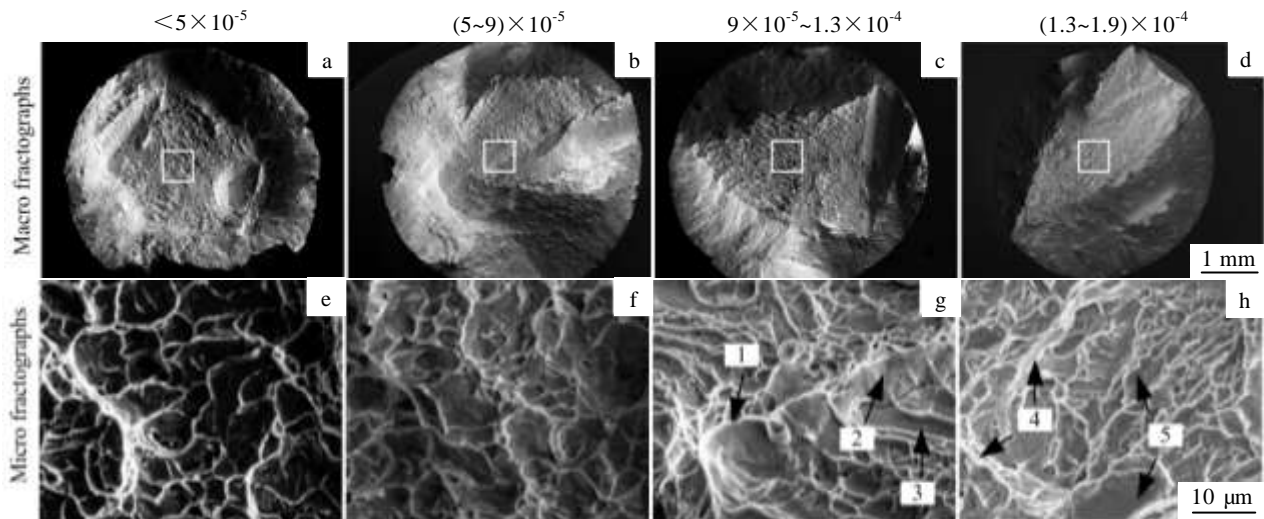


图 9 不同氧含量下激光沉积制造 TA15 钛合金的 SEM 断口形貌
Fig.9 SEM tensile fractographs of LDMed TA15 titanium alloy with different oxygen contents

2.3.3 断口分析

对不同氧含量下 LDM TA15 钛合金室温拉伸试样的断口形貌进行 SEM 观察，图 9a~9d 为断口宏观形貌，图 9e~9h 为宏观断口中心区域处的微观形貌。可见随氧含量变化钛合金拉伸试样的断口形貌差异明显。氧含量在 5×10^{-5} 以下，断口宏观形貌边缘呈喇叭状剪切唇，有明显的径缩。微观形貌存在大量较深的韧窝并在断口上大面积网状相连，具有典型的穿晶断裂特征，断裂机制为韧性断裂，说明试样的塑性较好。氧含量在 $(5-9) \times 10^{-5}$ 时宏观断口有部分剪切唇，断口微观形貌以较浅的韧窝为主，韧窝密度减小。氧含量在

$9 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ 时试样断口形貌较复杂，断口微观形貌有明显的变形滑移特征，并带有失稳断裂时的撕裂棱（图 9g 箭头 1），同时出现了断裂台阶和解理面（箭头 2、3），台阶上同时存在韧窝，说明断裂机制为半解理半韧性断裂，合金的塑性低。氧含量在 $(1.3-1.9) \times 10^{-4}$ 时微观形貌呈现出河流花样，有明显的撕裂棱和大量解理面（图 9h 箭头 4、5），试样的塑性较差。可见随着氧含量增加，合金的塑性呈下降趋势。

3 结 论

1) 随着氧含量的增加，试样氧化程度逐渐加强；试样宏观组织为外延生长宽度约 300 μm 的粗大原始 β

柱状晶, 微观组织呈现出典型的网篮组织, 氧含量的增加对试样显微组织的影响有限。

2) 随着氧含量增加, 试样的强度提高而塑性下降, 高氧含量(4#)相比低氧含量(1#)试样抗拉强度提高约 50 MPa; 断口的断裂机制由韧性断裂转变为半解理半韧性断裂; 退火态和沉积态试样的显微硬度 $HV_{0.1}$ 均提高 0.3 GPa 左右, 且相同气氛下前者比后者略低。

3) 氧在钛合金中形成间隙固溶体使原始晶格畸变、界面能增加并在晶界形成高密度位错, 对滑移位错的钉扎作用加强导致塑性变形抗力增加是试样强度提高而塑性降低的主要原因。

参考文献 References

- [1] Wu Huan(吴欢), Zhao Yongqing(赵永庆), Ge Peng(葛鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 805
- [2] Zhang Xiaohong(张小红), Lin Xin(林鑫), Chen Jing(陈静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 142
- [3] Qian Jiuhong(钱九红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(3): 218
- [4] Xi Mingzhe(席明哲), Gao Shiyong(高士友), Liu Bo(刘博) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(2): 445
- [5] Wang Wei(王维), Liu Qi(刘奇), Yang Guang(杨光) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 194
- [6] Liu Xin(刘昕), Zhao Xiujuan(赵秀娟), Gong Shuili(巩水利) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(10): 1004
- [7] Perdrix F, Trihet M F, Bonnetien J L *et al. Intermetallics*[J], 2001, 9: 147
- [8] Li Y G, Blenkinsop P A, Loretto M H *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47: 2889
- [9] Zhang Jiepin(张捷频), Min Xinhua(闵新华). *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2013(4):1003
- [10] Liu Hongyu(刘宏宇), Zhao Jun(赵军), Xie Huasheng(谢华生) *et al. Foundry*(铸造)[J], 2012, 9(9): 1006
- [11] Wei Qianqian, Wang Liqiang, Fu Yuanfei *et al. Materials and Design*[J], 2011, 32: 2934
- [12] Hou Qi(侯琦), Ni Jiaqiang(倪家强), Guan Feng(关锋) *et al. Welding & Joining*(焊接)[J], 2015, 8(5): 49
- [13] Chen Jing(陈静), Huang Weidong(黄卫东), Yang Haiou(杨海鸥) *et al. Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2003, 22(3): 23
- [14] Dickson J I, Handfield L, Esperance G L *et al. Materials Science Engineering*[J], 1983, 13: 60
- [15] Wang Hang(王航), Xu Yanling(徐燕灵), Sun Qiaoyan(孙巧艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1545

Effects of Oxygen Content in the Argon Shielding Gas on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Deposition Manufactured TA15 Titanium Alloy

Yang Guang, Feng Zhiguo, Qin Lanyun, Li Changfu, Ren Yuhang, Wang Wei

(Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: TA15 titanium alloy specimens were prepared by laser deposition manufacturing. The effects of oxygen content in the argon shielding gas on microstructure, fracture surface and mechanical properties of laser deposition manufactured TA15 titanium alloy have been investigated by optical microstructure (OM), scanning electron microscopy (SEM) and tensile testing. The results show that both as-deposited and annealed specimens microstructure are typically basket-weave microstructure without dramatic changes with the increasing of the oxygen content of the atmosphere. The tensile strength at room temperature of the deposited alloy gradually rises while the ductility decreases. Samples with the oxygen content of $<5 \times 10^{-5}$ have the best comprehensive mechanical properties. Microhardness of the annealed samples is lower than that of the as-deposited, and they are gradually enhanced with the increasing of oxygen content. Room temperature tensile fracture mechanism changes from ductile fracture to semi-cleavage and semi-ductile fracture with the increasing of oxygen content.

Key words: oxygen content; laser deposition manufacturing; TA15 titanium alloy; mechanical properties; microstructure

Corresponding author: Yang Guang, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Fundamental Science for National Defense of

Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89723852,
E-mail: yangguang@sau.edu.cn