

环境氧含量对激光定向能量沉积 TC4 合金组织及性能的影响

高 健, 刘奋成, 刘丰刚, 尤启凡, 魏昱涵, 程诗翔

(南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330063)

摘 要:研究了环境气氛氧含量对激光定向能量沉积 TC4 钛合金组织及力学性能的影响,通过 OM、SEM 和 TEM 及硬度试验、拉伸试验对成形试样的显微组织、力学性能和断口进行分析。结果表明:当成形气氛氧含量从 50、500、2000 到 5000 $\mu\text{g/g}$ 逐渐提高,试样表面氧化程度增加,TC4 钛合金试样表面颜色由银白色逐渐过渡到黄色、蓝色和深灰色;XRD 图谱结果表明试块表面氧化物种类增多,氧化层的厚度也逐渐增加;试样显微组织逐渐由网篮状组织转变为针状马氏体 α' 组织,板条粗化,长宽比减小;TC4 钛合金试样的硬度和室温抗拉强度随成形气氛氧含量的增加逐渐提高,受金属晶格畸变及冷却速度的影响,沉积态成形试样的抗拉强度由 920 MPa 增加到 982 MPa,延伸率由 12.4% 减小到 10.9%。

关键词: 氧含量; 激光定向能量沉积; TC4 钛合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.23; TG665

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)11-3881-12

钛合金具有密度小、比强度高、屈强比高、耐腐蚀性好、导热系数小等优点而被广泛应用于航空、航天、航海、汽车、冶金、化工、医学等领域^[1-2]。作为第 1 个被研制成功的 $\alpha+\beta$ 型钛合金,TC4 合金(GB/T 3620 标准)含有 6%的 α 稳定元素 Al 和 4%的 β 稳定元素 V,其不仅拥有 α 型钛合金的热稳定性和 β 型钛合金的高强度,还能通过热处理进行强化,优异的综合性能使其成为钛合金中的“王牌合金”,其使用量占钛合金应用量的 50%以上^[3],TC4 合金主要用于制造飞机机身、机翼零件和发动机叶片等,是目前应用最广泛的钛合金^[4]。

随着我国钛合金工业的不断发展,轻量化、整体化、结构功能一体化成了钛合金零件设计的新需求^[5]。但由于 TC4 钛合金具有熔点高和变形抗力大等特点,采用传统的减材加工具有加工难度大、材料利用率低等缺点,而激光定向能量沉积技术具有生产周期短、生产成本低、材料利用率高及柔性高等优势,能够解决传统铸造或锻造工艺生产周期长、难度大等问题^[6]。目前,TC4 钛合金在航空航天领域有着广泛的应用^[7-11],自 20 世纪 90 年代以来,随着激光定向能量沉积技术的不断发展,国内外的专家学者对激光定向能量沉积 TC4 钛合金的工艺参数、成形的显微组织及性能等各个方面

进行了较为深入系统的研究。采用激光定向能量沉积 TC4 钛合金能够获得较好的力学性能,其典型的组织特征为外延生长的柱状晶组织。

在钛合金中氧元素作为间隙固溶元素,具有扩大稳定 α 相区的作用。但由于钛合金非常活泼,在激光定向能量沉积过程中极易吸收成形气氛中的氧元素,并且随着温度上升钛吸收氧元素的能力进一步增强^[12]。所以钛合金中的氧元素含量对钛合金的组织及力学性能影响很大。其原理为氧元素固溶于钛合金晶格的间隙,与位错和晶界产生交互作用,导致氧原子在位错和晶界处产生偏聚,会对组织产生不利影响,从而影响激光定向能量沉积 TC4 钛合金的性能,因此在激光定向能量沉积 TC4 钛合金过程中,确保加工过程中成形件不被氧化是保证试样性能的关键。多年来,关于氧元素对钛合金组织和性能影响的报道较多。Conrad^[13]深入研究了间隙氧、氮和碳对钛性能的影响,确认了钛对这些间隙的极端反应性和强亲和力,从而导致严重的脆化。氧是一种重要的合金元素,具有强化作用,但其在合金中的允许浓度受到严格限制。例如,ASTM 5 级钛(Ti6Al4V)的最大允许氧含量为 2000 $\mu\text{g/g}$ 。

在熔体处理过程中可以通过真空处理、惰性气体

收稿日期: 2023-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(51865036, 52265053); 江西省自然科学基金(20192ACBL21050, 20202BABL204039)

作者简介: 高 健,男,1996 年生,硕士生,南昌航空大学轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室,江西 南昌 330063,电话: 0791-83863028, E-mail: 1474429745@qq.com

室或提供局部惰性气体保护来防止大气污染。美国 Sandia 国家实验室将钛及钛合金成形气氛中的氧含量控制在 0.0002%~0.0003%；AeroMat 公司的研究指出成形钛及钛合金时的惰性气氛中氧含量应低于 0.015%。陈静等^[14]在惰性保护气氛中对 TC4 钛合金的激光快速成形进行了实验研究，发现成形气氛中的氧含量对成形工艺有显著的影响。张津超等^[15]研究了开放环境下激光熔覆 TC4 钛合金的氧化行为，随着气氛中氧含量的增加，涂层表面颜色逐渐变深，由银白色依次变成黄色、蓝色、深灰色。XRD 分析表明与不同氧化物的生成有关。刘志成等^[16]通过熔炼生产 3 种不同氧含量的 TC4 钛合金铸锭，研究了氧含量对锻制棒材力学性能的影响。结果表明，随着合金中氧含量的增加，合金相变点升高、室温强度与高温强度增加、塑性与冲击性能降低。杨光等^[17]研究了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，随着氧含量的增加，组织无明显变化，但室温抗拉强度增加而塑性下降，断口由韧性断裂变为半韧性半解理断裂。

本实验重点研究在惰性气氛下激光定向能量沉积 TC4 钛合金过程中氧含量对钛合金组织和力学性能的影响，以期通过科学地调控成形气氛中的氧含量从而获得较好的钛合金组织和力学性能。

1 实 验

本实验全部在南昌航空大学增材制造连接技术科研团队自行设计搭建的激光定向能量沉积系统上完成。该系统由 YLS-4000 光纤激光器、MOTOMAN 安川机器人、DPSF 送粉器、水冷机及惰性气体保护箱组成。激光熔覆头的约束气和送粉气均采用纯氩气。工艺参数为：激光功率 1000 W；扫描速度 10 mm/s；光斑直径 3 mm；搭接率 50%；约束气流量 20 L/min；送粉气流量 4 L/min；每层层厚 0.5 mm。

实验中所采用的 TC4 钛合金粉末是由电极感应熔炼气体雾化法制备，粉末粒度为 53~135 μm。TC4 合金粉末的成分如表 1 所示，图 1 给出了粉末形貌和成

表 1 TC4 钛合金粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy powder (ω/%)								
Al	V	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
6.02	4.00	0.098	0.033	0.025	0.04	0.008	0.16	Bal.

分测试结果。为减少粉末吸潮对成形过程带来的影响，合金粉末经真空烘干除湿处理，烘干温度为 120 ℃，烘干时间为 3 h，随后在真空环境中炉冷至室温。基材采用 TC4 钛合金锻件（130 mm×50 mm×10 mm）。实验前对基材表面进行打磨，丙酮清洗后干燥处理备用。

在实验过程中，通过氧含量表精确控制惰性气体保护箱内的氧含量。实验设置的成形气氛氧含量分别为 50，500，2000，5000 μg/g。在不同氧含量的成形气氛中采用激光定向能量沉积的方法制备了 4 块尺寸为 50 mm×30 mm×20 mm 的试件。将激光定向能量沉积后的 TC4 钛合金试块进行线切割，每个试块沿拉伸方向加工成棒状试样，经 520 ℃，保温 1 h 后空冷的去应力退火处理后加工成 3 个棒状拉伸试样，在试块中部偏上位置切取 6 mm×6 mm×3 mm 的金相试样和 3 个尺寸为 Φ4 mm×3 mm，质量约为 0.17 g 的圆柱体氧含量检测试样。取样位置、方式及拉伸试样尺寸如图 2 所示。采用 W9W-30 型电子万能试验机测试试样的室温拉伸性能，拉伸速率 1 mm/min。金相试样经热镶嵌、砂纸打磨、抛光后采用 Kroll 试剂（体积比为 HF:HNO₃:H₂O=3:5:100）进行化学腐蚀。采用 MR5000 倒置金相显微镜和配备 INCA250X-Max50 型能谱仪的 SU1510 型扫描电子显微镜对成形试块表面形貌、显微组织、拉伸断口进行观察和测量元素分布。采用布鲁克 D8ADVANCE-A25 型 X 射线衍射仪（Cu 靶）对试块表面进行物相分析，测试扫描范围 20°~80°，扫描速度为 10°/min。采用 WT-401MVD 型数显显微硬度计测量增材区的硬度变化，测试条件为载荷 200 g，作用时间 15 s。采用离子减薄制取 TEM 试样并采用 Talos F200X 场发射透射电子显微镜观察组织中氧化物的形貌。

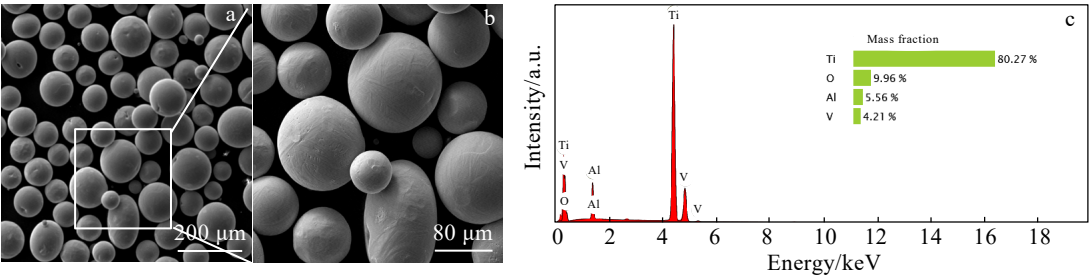


图 1 TC4 钛合金粉末形貌及 EDS 分析

Fig.1 SEM morphologies (a-b) and EDS analysis results (c) of TC4 alloy powder

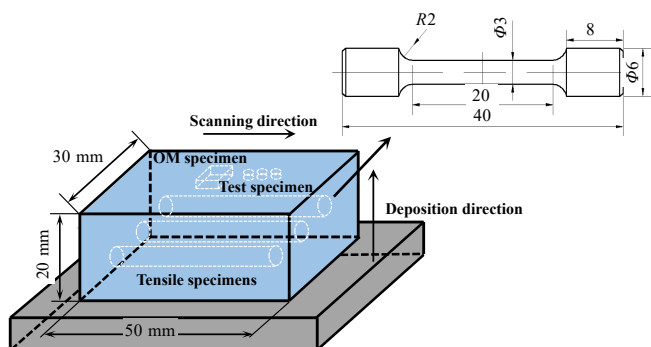


图 2 金相试样和拉伸试样截取示意图

Fig.2 Intercept positions of metallographic specimen and tensile specimens

2 结果与讨论

2.1 激光定向能量沉积 TC4 合金表面颜色与氧化程度

在成形过程中必须对熔化和凝固过程施加一定的保护, 否则成形气氛中过高的氧含量会对成形件的性能产生不利影响。如图 3 所示, 随着成形气氛中氧含量的增加, 激光增材试块表面的颜色逐渐加深, 由银白色逐渐过渡到黄色、蓝色和深灰色, 颜色的改变主

要与氧化物的生成有关, TC4 合金在高温下易与氧气发生反应, 表明试块的氧化程度逐渐加深。氧化色的形成原因还与不同厚度的氧化层所导致光的干涉现象有关^[18-20]。氧含量在 $50 \mu\text{g/g}$ 时, 激光增材试块表面呈现银白色; 随着氧含量增加到 $500 \mu\text{g/g}$ 时试块表面颜色加深, 变为黄色, 氧化程度加重; 当氧含量增加到 $2000 \mu\text{g/g}$ 时, 试块表面黄色加深, 并且开始变为蓝色; 氧含量达到 $5000 \mu\text{g/g}$ 时, 氧化程度进一步加深, 表面呈现蓝色与深灰色。文献^[21-23]的研究发现, 成形后氧化色的形成与表面氧化层中的组成成分、含量以及厚度有关。在高温环境下, 钛元素与成形气氛中的氧发生反应生成多种具有不同颜色的氧化物, 如 TiO 为黄色, TiO_2 为白色, Ti_2O_3 为蓝色。Hoye^[24]指出成形件表面变色只与表面的氧化程度有关, 与成形件内部氧化程度无关。

2.2 激光定向能量沉积 TC4 合金表面形貌分析

图 4 为不同氧含量气氛下激光定向能量沉积 TC4 钛合金试块表面的 SEM 形貌。从图 4 中可以看出, 成形时熔池的连续性和稳定性均较差, 在较高的氧含量成形气氛下, 试块表面存在较多未熔或半熔化颗粒, 在搭接区域粉末粘接较多, 并伴有氧化层的剥落和开

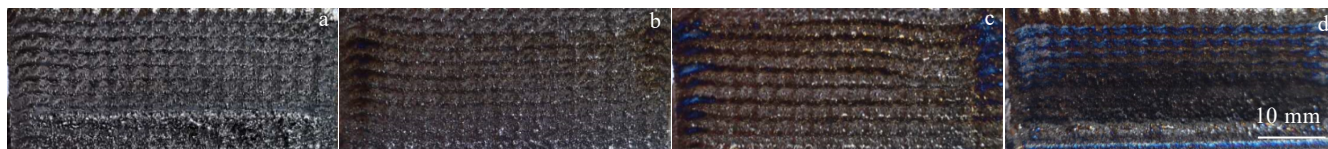


图 3 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金试块表面形貌

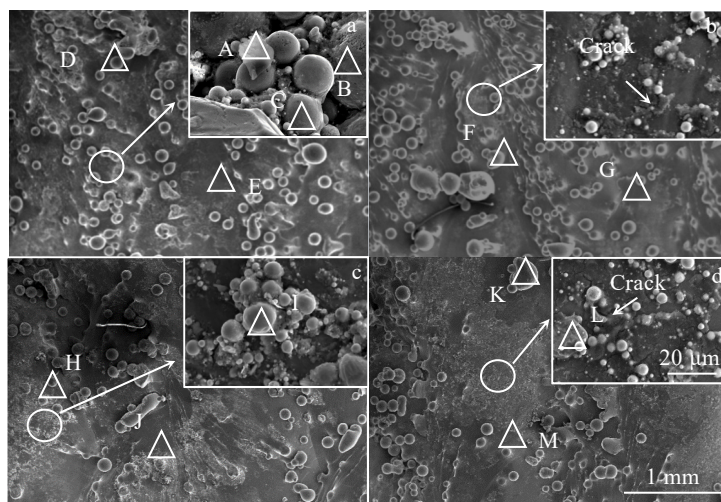
Fig.3 Surface morphologies of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents: (a) $50 \mu\text{g/g}$, (b) $500 \mu\text{g/g}$, (c) $2000 \mu\text{g/g}$, and (d) $5000 \mu\text{g/g}$ 

图 4 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金试块表面 SEM 形貌

Fig.4 SEM surface morphology of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents: (a) $50 \mu\text{g/g}$, (b) $500 \mu\text{g/g}$, (c) $2000 \mu\text{g/g}$, and (d) $5000 \mu\text{g/g}$

裂,如图 4c, 4d 插图所示,而当成形气氛中氧含量较低时,表面的颗粒较少,且较光滑,存在微裂纹但没有氧化层的剥落现象,微裂纹是由热氧化的冷却过程引起的^[25]。当成形气氛中氧含量较高时,熔池及其附近金属粉末发生氧化并粘附在熔覆层侧壁形成一层金属熔渣,使成形试样表面质量进一步变差。这种表面形貌是由于氧化层与基体金属不相匹配的热膨胀系数导致的,成形气氛中氧含量越高,氧化层厚度越大,粘接和剥落现象越明显^[26]。气氛中 O 元素主要是和 Ti、Al 2 种元素相结合。表 2 中 EDS 分析结果显示,大颗粒的氧含量较低,原子分数小于 40%,小颗粒的氧含量较高,原子分数超过 70%,表面氧化层的氧含量原子分数约为 90%,如图 4 中的点 A 和 I。随着成形气氛中氧含量的减小,基体中 Al、Ti 和 V 元素的含量均上升,Ti 元素含量上升明显,从 43.77% 提高到 58.07%,而氧元素的含量从 52.74% 下降到 31.97%,这说明通过改变成形气氛中的氧浓度能够减少熔池的氧化程度。

图 5 为不同氧含量成形气氛下 TC4 表面的 XRD 图谱。从图 5 中可以看出,衍射峰主要为 TC4 钛合金基体峰和各类氧化物的衍射峰。当采用大流量氩气保护时,成形气氛中氧含量较低,成形件表面的衍射峰主要为 α -Ti,因此表面呈现银白色。当成形氧含量为 50 $\mu\text{g/g}$ 时,表面氧化物为 TiO_2 ,当成形气氛中氧含量增加到 500 $\mu\text{g/g}$ 时,XRD 图谱上出现了 TiO 、 Ti_2O_3 和 TiO_2 等衍射峰,表明表面的氧化物种类增加。随着成形气氛中氧含量的继续增加, TiO 、 Ti_2O_3 和 TiO_2 的衍射峰强度提升,并且出现了新的衍射峰,表面呈现深蓝色,表明表面的氧化物数量增加,产生氧化物种类变化的原因与高温下氧化物的形成热有关^[27]。由 Ti-O 二元相图也可知(如图 6),随着氧含量增加,

Ti 的氧化物从 TiO_x 逐渐转变成 Ti_2O_3 ^[28]。物相分析结果表明,TC4 钛合金激光熔覆层组织的主相为密排六方 α -Ti 固溶体。不同成形气氛下成形试块表面相的衍射峰存在不同程度的偏移现象。随着成形气氛中氧含量的增加,激光定向能量沉积 TC4 钛合金成形试样的 X 射线衍射峰向左移动,如图 5 所示,当成形气氛氧含量为 50 $\mu\text{g/g}$ 时,XRD 峰中 α -Ti 相的 2θ 角度为 40.44° ,随着成形气氛氧含量的增加, α -Ti 相的 2θ 角度逐渐减小,主峰向左偏移,但角度变化较小,当成形气氛氧含量为 5000 $\mu\text{g/g}$ 时,XRD 峰中 α -Ti 相的 2θ 角度为 40.33° 。气氛中氧含量的增加意味着氧原子数量的增加,更多的氧原子会挤入密排六方晶格内部,导致晶格畸变加剧,晶面间距增加,根据布拉格公式 $d\sin\theta=n\lambda$, d 增加, 2θ 角度减小,即主峰会向左偏移。合金中原子偏离平衡态基体平衡位置,固溶强化效果增强,这将对合金起到一定的强化作用。

对激光定向能量沉积 TC4 钛合金成形试样中的 O 等杂质元素的含量进行了测试,测试结果见表 3。结果表明,随着成形气氛中氧含量的增加,TC4 钛合金试样内部增氧量为 0.005%。成形过程中少量氧原子溶于钛原子晶格会对成形件的综合力学性能进一步提升,当氧原子较多时,会使晶格畸变严重,导致成形

表 2 图 4 中所示位置的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of the positions marked in Fig.4 (at%)

Position	Al	Ti	V	O
A	2.79	4.68	0.37	92.16
B	3.07	18.46	0.87	77.60
C	0.99	19.64	2.01	77.36
D	7.19	69.48	2.36	20.96
E	7.40	58.07	2.56	31.97
F	7.57	49.56	1.90	40.96
G	5.28	56.77	2.24	35.70
H	5.59	49.82	2.02	42.57
I	0.52	9.77	0.21	89.50
J	4.92	51.98	1.58	41.51
K	5.36	62.93	2.29	29.42
L	1.67	7.92	1.45	88.96
M	2.68	43.77	0.81	52.74

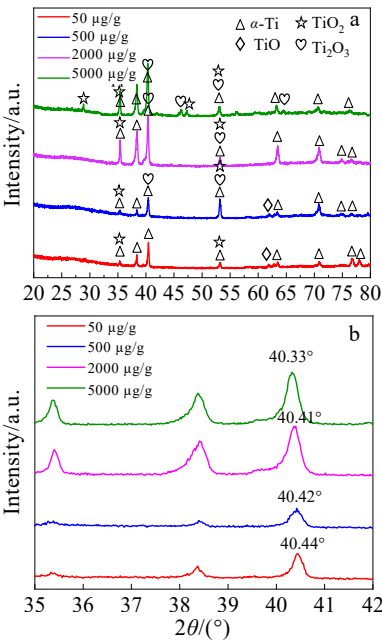


图 5 不同环境氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金表面 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns (a) and partial enlarged detail (b) of the surface of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents

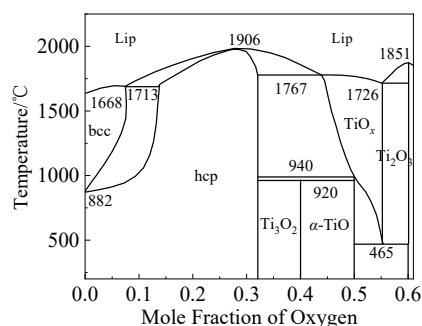


图 6 Ti-O 二元相图

Fig.6 Ti-O binary phase diagram^[28]

表 3 不同成形气氛下试样内部的氧含量测定

Table 3 Determination of oxygen content of samples with different forming atmosphere

Oxygen content in the forming atmosphere/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	50	500	2000	5000
Oxygen contents, $\omega/\%$	0.080	0.081	0.084	0.085

件的塑韧性大幅度降低。可见, 必须进一步降低成形气氛中杂质元素的含量, 尤其是氧元素的含量。

2.3 激光定向能量沉积 TC4 合金微观组织分析

沉积态试样的宏观组织由贯穿多个熔覆层明暗相间呈外延生长的粗大 β 柱状晶组成, 柱状晶主轴垂直于激光束扫描方向或略向光束扫描方向倾斜。柱状晶内为片状 α 相及晶间 β 相组成网篮状组织, 随着成形气氛

中氧含量的增加, 柱状晶内组织逐渐转变为针状马氏体 α' 相。在激光定向能量沉积过程中, 激光束会重熔掉上一凝固层顶端的等轴晶部分, 宏观组织表现为原始的柱状晶组织沿着沉积方向继续外延生长^[29]。在成形试样内部, 存在尺寸较小的气孔, 数量较少, 分布不均匀, 如图 7a, 7b 所示, 气孔形成的原因是部分氩气会包裹在熔池之内, 熔池凝固后形成。由于实验中 4 种成形氧含量值都较低, 不同氧含量样品形成气孔数量是基本一致的。

如图 7a, 7b 所示, 当成形气氛中氧含量较低时, 沉积态试样的显微组织由大量粗大的 α 片层和粗短状的 α 相组成, 晶界完整且晶界周围有大量的 α 相沿晶界生长成束状, α 片层相间为 β 相。当成形气氛中氧含量较高时, 如图 7c, 7d 所示, 沉积态试样的显微组织为原始 β 晶内包含有针状马氏体 α' 相, 并且相比于 α 相的分布和宽度, α' 相宽度更大, 分布更加密集。

在成形过程中, 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^[30], 其生长示意图如图 8 所示。H. Beladi 等人^[31]指出高温下存在亚稳相, 冷却时亚稳相作为生长核。根据这一机制, 快速冷却会产生强烈的生长方向差异倾向。晶内 α' 相的形成与成形气氛的氧含量有关, 当成形气氛中氧含量较高时, 熔池经由 β 相区快速冷却, 较快的熔池冷却速率抑制了固液界面溶质的完全扩散, 阻碍了相变的进行, 导致 β 相转变为 α 相过程中生成了 α' 针状过饱和马氏体^[32]。TC4 钛合金试块内部 XRD 图谱表明 (如图 9 所示),

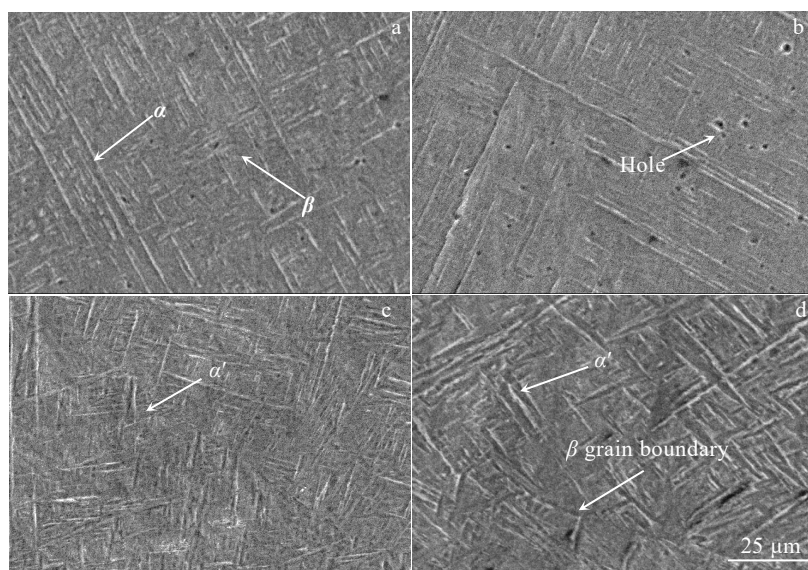


图 7 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金 SEM 照片

Fig.7 SEM images of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents:

(a) 50 $\mu\text{g/g}$, (b) 500 $\mu\text{g/g}$, (c) 2000 $\mu\text{g/g}$, and (d) 5000 $\mu\text{g/g}$

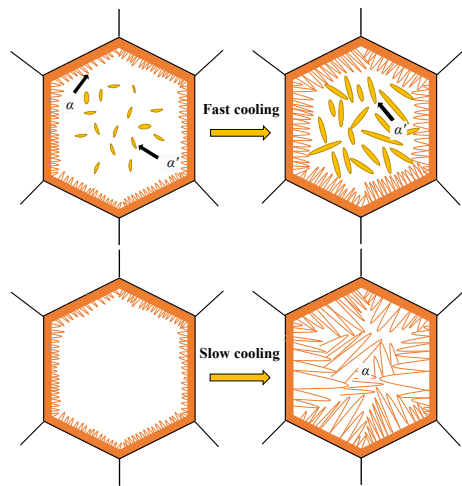
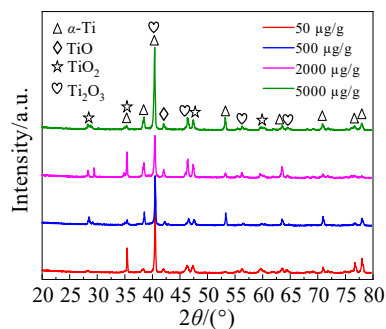
图 8 熔池冷却过程中 α 相生长示意图Fig.8 Schematic diagram of α phase growth during molten pool cooling (perpendicular to deposition direction)^[6]

图 9 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents

成形试样内部成分基本一致, 氧化物种类及数量差别不大, 说明成形气氛氧含量主要影响成形试样表面的成分。

图 10 为不同氧含量成形气氛激光定向能量沉积 TC4 钛合金试样 α 相和 β 相形貌。钛合金微观组织直接影响其力学性能^[15-16], 而其组织与热加工过程密切相关。TC4 合金在成形过程中, 由于熔池冷却速度极快, 组织中来不及进行转变, 转而发生马氏体相变形成 α' 针状马氏体。针状马氏体组织是由大大小小的针状马氏体混合交错构成, 马氏体分解析出的 β 相颗粒弥散分布于针状马氏体周围^[33]。对析出的 β 相颗粒含量进行了统计, 如图 11 所示, 可以看出随着氧含量的增加, 由于冷却速度的提高, β 相来不及析出, 含量逐渐降低, 当成形气氛氧含量达到 5000 $\mu\text{g/g}$ 时, β 相含量最低, 为 3.09%。TC4 钛合金强化依靠 β 相稳定元素 V 溶于 β 相来固溶强化和提高 β 相的稳定性; 此外还加入 α 稳定元素强化 α 相, 通过获得亚稳定的 β 相使合金具有时效强化效果, β 相含量降低会使合金的弥散强化效果下降。成形试样内部组织具有连续的初生 β 晶界, 材料在应力作用下的滑移会受到晶界的阻碍, 同时颗粒状 β 相的弥散分布也会对 α 板条生长起到阻碍作用, 随着成形气氛中氧含量的逐渐增加, 由于析出的 β 相减少, α 板条逐渐粗化, 长宽比减小, 相的宽度由 0.45 μm 增加到 0.86 μm (如图 11 所示), 对滑移有阻碍作用, 这使得成形件强度提高而塑性降低。

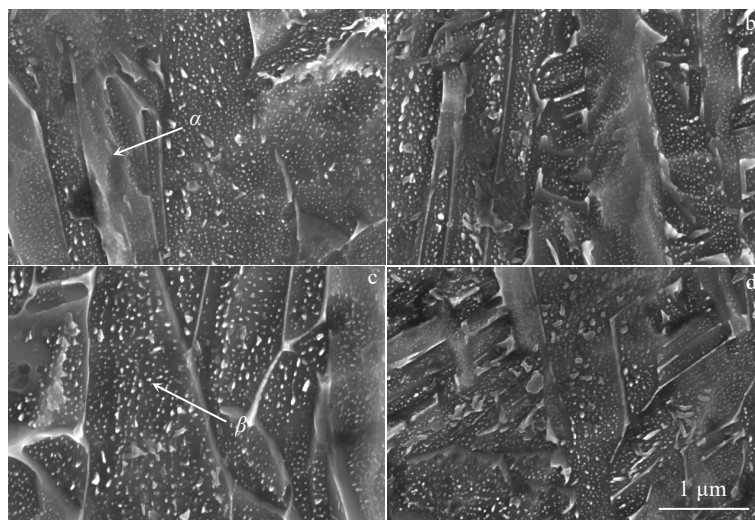
图 10 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金 α 相和 β 相形貌Fig.10 Morphologies of α phase and β phase of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents: (a) 50 $\mu\text{g/g}$, (b) 500 $\mu\text{g/g}$, (c) 2000 $\mu\text{g/g}$, and (d) 5000 $\mu\text{g/g}$

图 12 为激光定向能量沉积 TC4 钛合金试样组织内部夹杂的氧化物形貌。氧化物形状不规则, 尺寸约为 $5\ \mu\text{m}$, 如图 12a 所示。对氧化物进行 EDS 元素面扫描, 合金元素分布如图 12b~12f 所示, O 元素存在明显的微观偏析, 但组织中氧化物的含量较少。当组织内部的氧化物含量较少时, 对 TC4 钛合金在凝固过程中的组织演变不产生影响。

图 13 为激光定向能量沉积 TC4 钛合金试样透射电镜观测结果。标定结果显示, 图 13a 中白亮色区域(位置 A)为 α 相, 白亮色区域边缘呈长条状分布的为 β 相(位置 B), 尺寸约为 $20\ \text{nm}$, α 和 β 相的 SAED 花样分别如图 13c, 13d

所示。对应图 13b 的 EDS 元素面扫如图 13e~13h 所示。从图中可以看出, Al、Ti、O 元素分布较为均匀, 对于 β 相来说, 其内部存在着大量的 β 相稳定元素 V, TC4 钛合金强化依靠 β 相稳定元素 V 溶于 β 相来固溶强化和提高 β 相的稳定性, 表现出明显的微观偏析。图 14 为成形气氛氧含量为 $5000\ \mu\text{g/g}$ 时激光定向能量沉积 TC4 钛合金试样内部氧化物透射电镜观测结果。从氧化物形貌上看, 氧化物呈现不规则形状, 在基体相中夹杂, 其衍射斑点为多晶环, 氧化物的 EDS 能谱结果表明其为 Ti 的氧化物, EDS 元素面扫结果表明, Al、Ti、V 元素分布较为均匀, O 元素明显发生微观偏析。

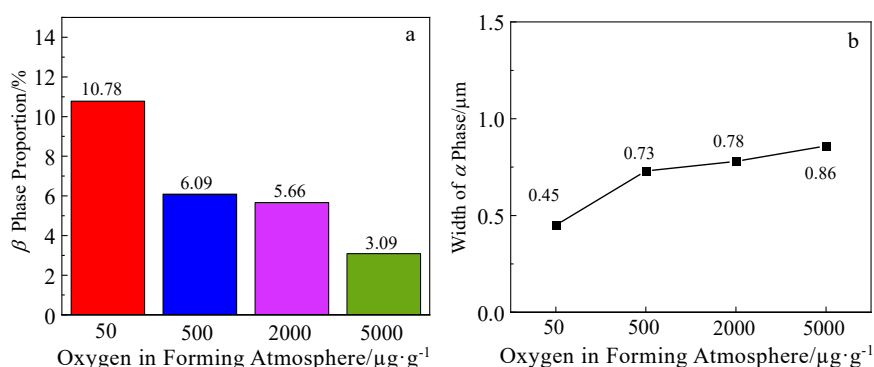


图 11 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金相统计

Fig.11 Phase statistics of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents: (a) β phase proportion and (b) width of α phase

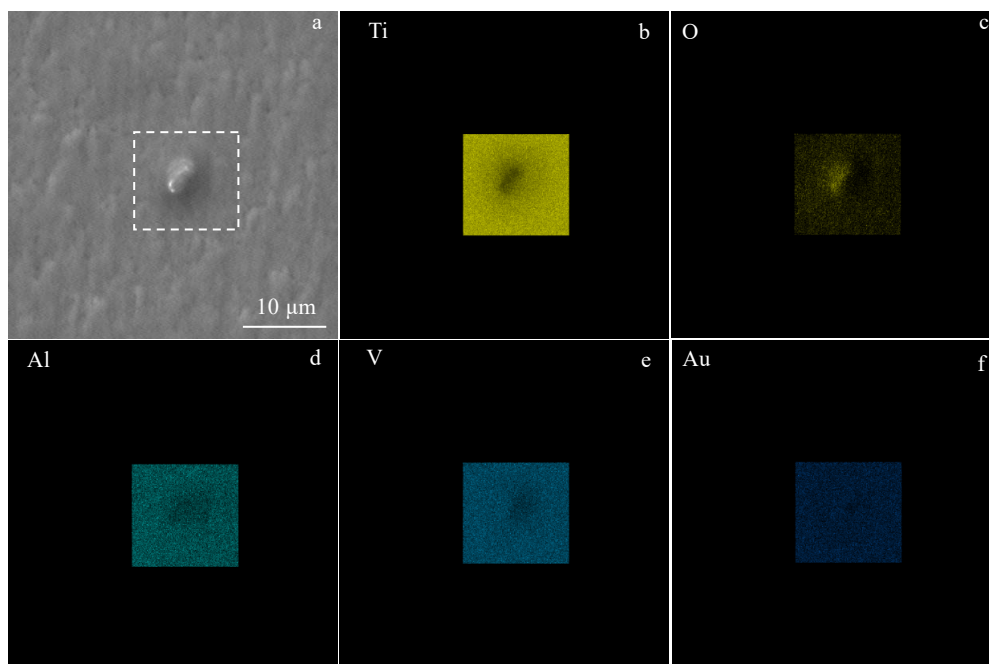


图 12 激光定向能量沉积 TC4 钛合金试样组织内部氧化物形貌及 EDS 面扫描

Fig.12 Oxide morphology (a) and EDS element mappings of Ti (b), O (c), Al (d), V (e), and Au (f) for TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition

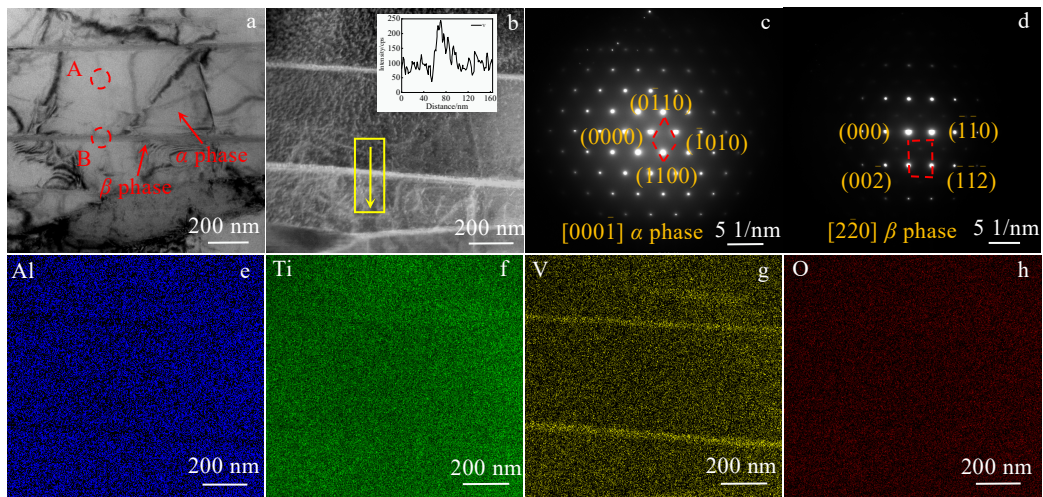


图 13 激光定向能量沉积 TC4 钛合金试样 TEM 分析及 EDS 元素面扫描

Fig.13 TEM analysis and EDS element mappings of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition: (a) dark field, (b) light field, element V line scan along yellow arrow; (c) SAED pattern of α phase, (d) SAED pattern of β phase; EDS element mappings of Al (e), Ti (f), V (g), and O (h)

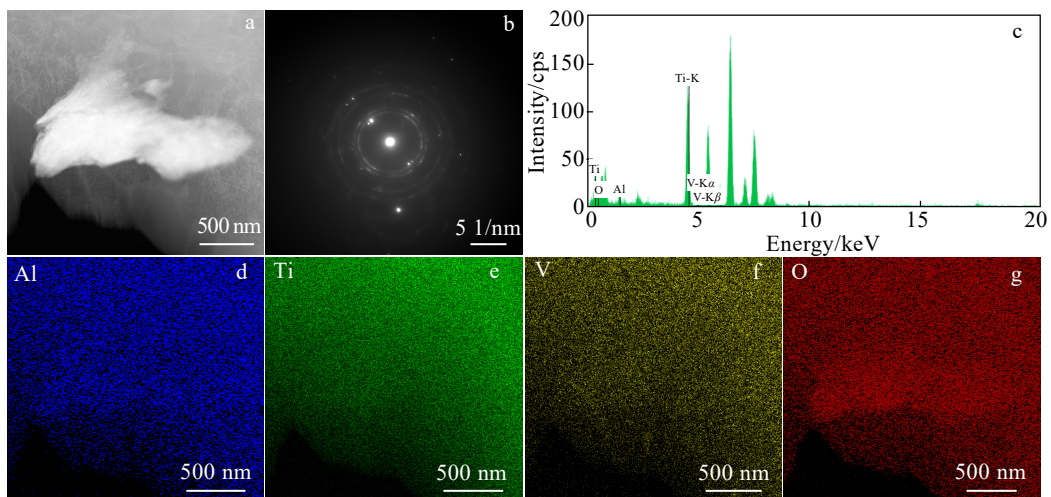


图 14 成形气氛氧含量为 5000 $\mu\text{g/g}$ 时激光定向能量沉积 TC4 钛合金试样内部氧化物 TEM 形貌及 EDS 分析

Fig.14 TEM morphology (a), SAED pattern (b), EDS spectrum (c), EDS element mappings of Al (d), Ti (e), V (f), and O (g) of the oxide for TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with oxygen content of 5000 $\mu\text{g/g}$

2.4 激光定向能量沉积 TC4 合金显微硬度分析

图 15 为不同氧含量下激光定向能量沉积 TC4 钛合金的显微硬度。硬度是证明间隙氧原子存在的一个强有力的指标，通常被用作测量在无保护气氛中氧原子的进入以及证明钛合金焊缝质量的一种方法。随着成形气氛中氧含量的提高，硬度值呈现先增大后减小的趋势，但显微硬度数据的波动性仍然较大。成形试件的显微硬度的变化规律与成形试件的致密化程度及显微组织密切相关。当成形气氛氧含量达到 2000 $\mu\text{g/g}$

时，组织的显微硬度最高，平均硬度 $\text{HV}_{0.2}$ 值为 3283 MPa。一方面，由于激光定向能量沉积过程中激光束与粉末相互作用形成的熔池经历快速加热、熔化和快速冷却、凝固的变化过程，必然产生不均匀的热应力和相变应力，结果引起不均匀塑性变形而形成残余应力，而成形气氛中氧含量的增加会加快熔池的散热速度，当氧含量较低时，熔池处于一个完全氩气保护氛围内，熔池冷却速度降低，在一定程度上消除或减轻了残余应力的影响。另一方面在成形过程中，由于氧原子挤入

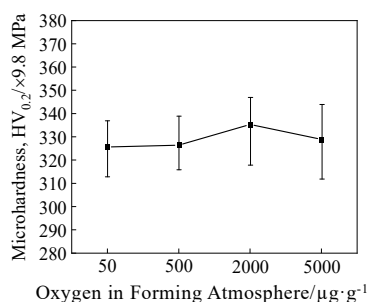


图 15 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金试样硬度分布

Fig.15 Microhardness distribution of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents

钛原子晶格中, 导致晶格畸变, 合金的固溶强化效果增强, 硬度值也随之提高。随着成形氧含量的进一步提高, 硬度值降低, 原因是过多的氧原子会导致组织脆性增加。由于马氏体 α' 相是置换固溶体, 所以其硬度略高于 α 相和 β 相^[34], 随着成形气氛中氧含量的提高, 熔池的冷却速度提高, 合金元素来不及扩散易形成更多的过饱和固溶体 α' 马氏体, 试样的显微硬度会有所上升, 同时组织中分解析出的 β 相颗粒也能起到一

定的强化效果。

2.5 激光定向能量沉积 TC4 合金拉伸性能分析

从图 16 可以看出, 成形气氛中氧含量由 50 $\mu\text{g/g}$ 增加到 5000 $\mu\text{g/g}$, 合金的室温抗拉强度由 920 MPa 增加到了 982 MPa, 延伸率由 12.4%减小到 10.9%, 室温抗拉强度值升高, 合金的室温塑韧性 (延伸率和断面收缩率) 降低。由于氧原子挤入合金内部, 使金属晶体晶格畸变, 与位错发生交互作用而在位错线附近形成柯垂尔气团, 增加了位错阻力, 随着氧含量的进一步提高, 金属晶格的畸变程度更加严重, 这也进一步增加了合金的强度, 降低了合金的塑性^[35]。同时, 当氧含量较低时, 成形气氛中氧含量的增加会提高熔池固液转变^[28]和 $\alpha+\beta/\beta$ 相转变^[36]的相变温度, 加快熔池的凝固速率, 残余应力的增加也在一定程度上提高了试样的抗拉强度。

图 17 为不同氧含量成形气氛下激光定向能量沉积 TC4 钛合金拉伸试样断口, 断口均只由纤维区和剪切唇组成, 断口附近均出现明显的颈缩。断口表现为混合型断口形貌, 纤维区较为平坦且分布有解理台阶。当成形气氛中氧含量较少时, 试样断口接近锻件的断口形貌, 塑韧性特征更明显, 试样断口附近的宏观塑性变形较大, 断口形貌近似杯锥状。

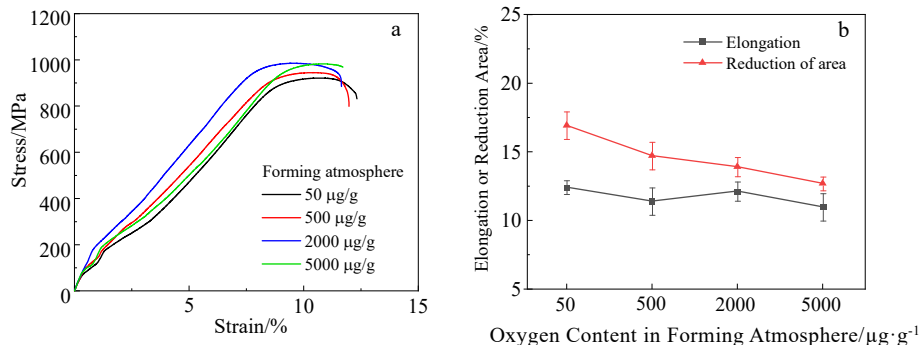


图 16 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金拉伸性能

Fig.16 Tensile properties of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents: (a) the stress-strain curves and (b) elongation and reduction of area

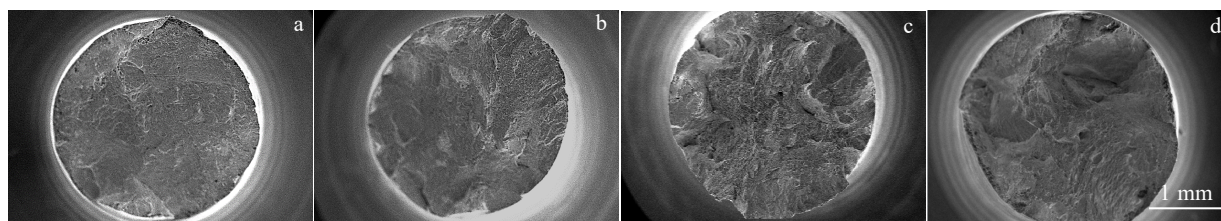


图 17 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金拉伸断口

Fig.17 Tensile fracture surfaces of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents: (a) 50 $\mu\text{g/g}$, (b) 500 $\mu\text{g/g}$, (c) 2000 $\mu\text{g/g}$, and (d) 5000 $\mu\text{g/g}$

如图 18 所示, 断口表现出复杂的脆性断裂和韧性断裂的综合效应, 主要表现为解理面和大量韧窝, 拉伸断口上韧窝的形状和大小反映了塑性变形的程度, 随着成形气氛氧含量的提高, 韧窝变得更深更大些, 大韧窝上分布有小韧窝, 表明拉伸试样的塑性提高, 但这一结果与拉伸数据相反。虽然拉伸断口表面呈现出了一定数量的韧窝特征, 但这些韧窝的数量较少, 深度也较浅, 并不能反映出宏观上较高的延伸率^[37]。

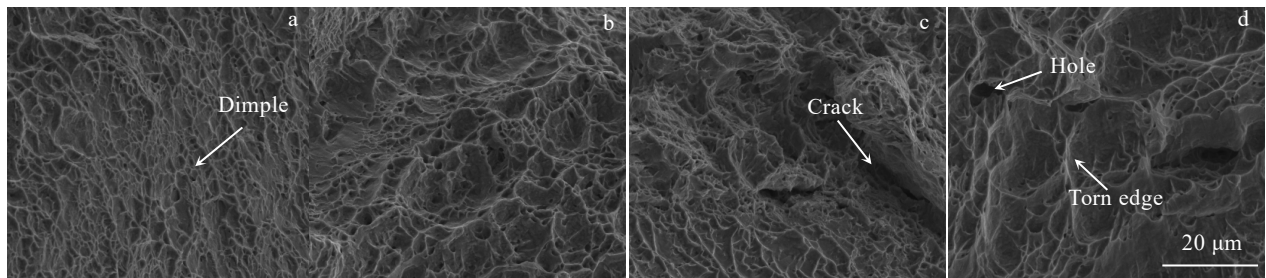


图 18 不同氧含量激光定向能量沉积 TC4 钛合金断口微观形貌

Fig.18 Morphologies of tensile fracture of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition with different oxygen contents: (a) 50 µg/g, (b) 500 µg/g, (c) 2000 µg/g, and (d) 5000 µg/g

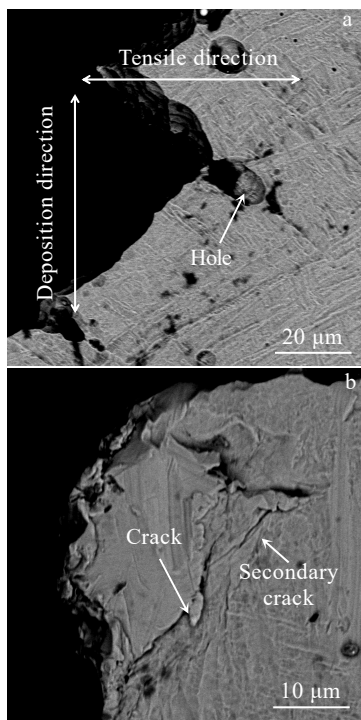


图 19 氧气氛 5000 µg/g 激光定向能量沉积 TC4 钛合金拉伸解理断面纵向 SEM 照片

Fig.19 SEM images of longitudinal profile of tensile fracture of TC4 titanium alloy fabricated by laser directed energy deposition at a atmosphere oxygen content of 5000 µg/g: (a) holes and (b) cracks

在钛合金激光定向能量沉积过程中, 气孔成为裂纹源, 直接影响成形试样的力学性能^[38]。由于激光沉积的快冷快热的特点, 少量的氩气进入熔池来不及析出, 在试样内部形成气孔缺陷。如图 19a 所示, 在拉伸过程中, 裂纹易在气孔周围萌生, 并且在裂纹扩展过程中, 气孔会起到传递裂纹的作用, 降低合金的拉伸性能。裂纹扩展发生转向或分叉, 进而形成二次裂纹, 如图 19b 所示。

3 结论

1) 激光定向能量沉积 TC4 钛合金试块表面的颜色逐渐加深, 由银白色逐渐过渡到黄色、蓝色和深灰色, 颜色的改变主要与有色氧化物的生成有关。

2) 不同氧含量激光定向能量沉积微观组织主要由贯穿多个熔覆层呈外延生长的粗大柱状晶组成, 随着氧含量的提高, 组织由典型的网篮状组织转变为针状马氏体 α' 相, 板条粗化, 长宽比减小; XRD 图谱结果表明不同试块表面成分存在差异, 内部成分基本一致。

3) 随着成形气氛中氧含量的增加, 成形试样的硬度逐渐提高, 抗拉强度逐渐提高而塑韧性逐渐降低, 当成形气氛中氧含量达到 2000 µg/g 时, 合金的硬度 HV_{0.2} 值最高为 3283 MPa; 抗拉强度达到 982 MPa, 延伸率为 12.4%, 综合力学性能最优。

参考文献 References

- [1] Msaawad E, Sano Y, Wagner L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 536: 82
- [2] Hou Jijun(侯继军), Dong Junhui(董俊慧), Xu Aiping(许爱平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(12): 4236
- [3] Zhao Yongqing(赵永庆), Chen Yongnan(陈永楠), Zhang Xuemin(张学敏) *et al.* *Phase Transformation and Heat Treatment of Titanium Alloys*(钛合金相变及热处理)[M].

- Changsha: Central South University Press, 2012
- [4] Li Jing(李 静), Lin Xin(林 鑫), Qian Yuanhong(钱远宏) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2014, 41(11): 103
- [5] Bhushan B, Caspers M. *Microsystem Technologies*[J], 2017, 23(4): 1117
- [6] Zhao Z, Chen J, Lu X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 691: 16
- [7] Wang F, Mei J, Wu X. *Applied Surface Science*[J], 2006, 253(3): 1424
- [8] Gong X, Anderson T, Chou K. *ASME/ISCIE 2012 International Symposium on Flexible Automation*[C]. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2012: 26
- [9] Martina F, Mehnen J, Williams S W *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012, 212(6): 1377
- [10] Clark D, Whittaker M T, Bache M R. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2012, 43B(2): 388
- [11] Al-Bermani S S, Blackmore M L, Zhang W *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41A(13): 3422
- [12] Liu Xin(刘 昕), Zhao Xiujuan(赵秀娟), Geng Shuili(巩水利) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(S1): 178
- [13] Conrad H. *Progress in Materials Science*[J], 1981, 26(2-4): 123
- [14] Chen Jing(陈 静), Yang Haiou(杨海欧), Tang Huiping(汤慧萍) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2004(3): 23
- [15] Zhang Jinchao(张津超), Shi Tuo(石 拓), Li Gang(李 刚) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49(2): 243
- [16] Liu Zhicheng(刘志成), Zhang Lijun(张利军), Zhang Chenhui(张晨辉). *World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2016(16): 151
- [17] Yang Guang(杨 光), Feng Zhiguo(冯志国), Qin Lanyun(钦兰云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(6): 1650
- [18] Fan Limin(樊立民), Zheng Zhendan(郑震旦), Xue Manye(薛漫野) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(9): 3345
- [19] Zhang Yunkun(张云琨). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, 2000
- [20] Maria V D, Barbara D C, Mariapia P. *Color Research and Application*[J], 2008, 33(3): 221
- [21] Yuan Shuo(袁 烁), Lin Naiming(林乃明), Zou Jiaojuan(邹娟娟) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2017, 46(10): 185
- [22] Peng Wenwen(彭雯雯), Zeng Weidong(曾卫东), Zhang Yaowu(张尧武) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 358
- [23] Mertens T, Kollek H. *International Journal of Adhesion and Adhesives*[J], 2010, 30(6): 466
- [24] Hoyer N, Li H, Norrish J *et al. The Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(S1): 1
- [25] Garbacz H, Lewandowska M. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 81(2-3): 542
- [26] Du H L, Datta P K, Lewis D B *et al. Corrosion Science*[J], 1994, 36(4): 631
- [27] Humphrey G L. *Journal of the American Chemical Society*[J], 1951, 73(4): 1587
- [28] Waldner P, Eriksson G. *Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*[J], 1999, 23(2): 189
- [29] Qian Yuanhong(钱远宏), Tan Hua(谭 华), Li Jing(李 静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2162
- [30] Qin Lanyun(钦兰云), Jin Zixin(金子心), Zhao Shuo(赵 朔) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2020, 47(1): 122
- [31] Beladi H, Chao Q, Rohrer G S. *Acta Materialia*[J], 2014, 80: 478
- [32] Dong Lina(董丽娜), Zhang Jianxun(张建勋). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 655
- [33] Zhang Weixiang(张伟祥). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019
- [34] Bo Wende(卜文德), Liu Rongguang(刘容光), Song Fengtao(宋锋涛) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2017, 38(9): 102
- [35] Liu Hongyu(刘宏宇), Zhao Jun(赵 军), Xie Huasheng(谢华生) *et al. Foundry*(铸造)[J], 2012, 61(9): 1006
- [36] HB6623.2-92[S]. 1992
- [37] Wang Shiqing(王世清), Jiao Yingxiang(焦迎香). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2716
- [38] Li Yaning(李亚宁), Li Jianing(李嘉宁). *Laser Welding/Cutting/Cladding Technology*(激光焊接/切割/熔覆技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 250

Effects of Atmosphere Oxygen Content on Microstructure and Mechanical Properties of TC4 Titanium Alloy Prepared by Laser Directed Energy Deposition

Gao Jian, Liu Fencheng, Liu Fenggang, You Qifan, Wei Yuhan, Cheng Shixiang

(National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: TC4 titanium alloy specimens were prepared by laser directed energy deposition in the inert atmosphere with different oxygen contents. The effects of oxygen content in the argon shielding gas on microstructure, fracture surface and mechanical properties of TC4 titanium alloy by laser directed energy deposition have been investigated by optical microstructure (OM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), microhardness testing and tensile testing. The results show that the oxidation degree of the samples surface increase, and the surface color of TC4 titanium alloy samples gradually change from silver white to yellow, blue and dark gray with the increasing the oxygen content of the atmosphere. XRD analysis shows that the types of oxides on the sample surface increase, and the thickness of the oxide layers also increase gradually. The microstructure of the specimens gradually changes from basket structure to acicular martensite α' structure, the laths are coarsened and the aspect ratios are reduced. The hardness and tensile strength at room temperature of TC4 titanium alloy samples increase gradually with the increase in oxygen content in the forming atmosphere. Due to the influence of metal lattice distortion and cooling rate, the tensile strength of the deposition samples increases from 920 MPa to 982 MPa and the elongation decreases from 12.4% to 10.9%.

Key words: oxygen content; laser directed energy deposition; TC4 titanium alloy; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Liu Fencheng, Professor, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863028, E-mail: fencheng999@163.com