

## 钒对激光熔化沉积钛合金组织及性能的作用机制

刘晏硕<sup>1</sup>, 徐诺<sup>2</sup>, 徐国建<sup>1\*</sup>, 杨楠<sup>1</sup>, 王辰阳<sup>1</sup>, 邢飞<sup>3</sup><sup>1</sup>沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870;<sup>2</sup>沈阳工业大学发展改革与学科建设处, 辽宁 沈阳 110870;<sup>3</sup>沈阳工业大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110870

**摘要** 本文通过在 TC4 中添加一定质量分数的钒元素(2%, 4%, 6%, 8%, 10%), 研究了钒对激光熔化沉积(LMD)钛合金沉积态显微组织、相组成及力学性能的作用机制。结果表明, 随着 V 含量的增加, 沉积方向(Z 方向)的原始  $\beta$  柱状晶晶粒尺寸逐渐减小, 沉积层底部柱状晶平均宽度从 1 mm(TC4+0%V)左右减小到 0.24 mm(TC4+10%V), 且沿 Z 方向组织存在逐渐向等轴晶转化的趋势; 不同 V 含量的沉积态样件组织均由大量密排六方结构  $\alpha$ -Ti( $\alpha$ )相和少量体心立方结构  $\beta$ -Ti( $\beta$ )相构成, 而  $\beta$  相的相对含量(质量分数)随着 V 含量的增加, 由 0.83%(TC4+0%V)逐渐提高到 30.91%(TC4+10%V)。另外, 随着 V 含量的增加, 初生针状  $\alpha$  组织逐渐细化, 并更加趋向于等轴晶。添加 V 能够明显提高沉积态样件的抗拉强度, 但塑性在一定程度上有所降低; 当 V 元素添加量为 6% 时, 沉积态样件的综合力学性能最佳, 抗拉强度约为 1018 MPa, 屈服强度约为 892 MPa, 伸长率约为 11.2%, 均超过了 TC4 锻件标准; 不同 V 含量的沉积态样件断口上均布满了韧窝, 均为塑性断裂。

**关键词** 激光技术; 激光熔化沉积; 钛合金; 沉积态; 显微组织; 力学性能

**中图分类号** TG401

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL202249.1402106

## 1 引言

TC4(Ti-6Al-4V)合金比强度高、耐腐蚀性好及力学性能优异, 往往以锻件结构应用于航空航天领域<sup>[1-3]</sup>。然而, 采用传统方法制造钛合金不但成本高、周期长, 材料的利用率也较低<sup>[4]</sup>。近年来, 人们利用增材制造技术代替锻造工艺, 近净成形航空航天领域钛合金结构件获得了快速发展<sup>[5]</sup>。激光熔化沉积(LMD)技术通常以金属粉末作为原材料, 采用高能激光束使粉末快速熔凝并逐层堆积, 达到快速实现致密、高性能大型复杂金属构件近净成形的目的<sup>[6]</sup>。但是在激光熔化沉积制造钛合金过程中, 熔池与基板处会存在较大的温度梯度, 形成沿温度梯度方向贯穿多个沉积层生长的粗大柱状晶, 导致其力学性能不佳等问题<sup>[7]</sup>。因此, 可以通过合金化的方式对 TC4 合金沉积态组织进行调控, 提高其力学性能<sup>[8-9]</sup>, 避免热处理工艺制造成本高、生产周期长及大型结构件热处理困难等问题。

大量研究表明, 合金的成分元素、相组成、晶粒尺寸以及各相分布对合金的力学性能有重要影响<sup>[10-12]</sup>。TC4 作为典型的双相钛合金, 其力学性能主要取决于  $\alpha$ -Ti 与  $\beta$ -Ti 的相对含量和形态。葛禄成等<sup>[13]</sup>采用铝

为合金化组元对激光增材制造 TC4 进行组织与性能调控, 使其摩擦学性能等较 TC4 合金有了明显提升。Azarniya 等<sup>[14]</sup>研究发现, 钛合金中含量高的  $\alpha$ -Ti 可使其具有较高的耐磨性、抗氧化性及高温强度, 而含量高的  $\beta$ -Ti 可提高钛合金的室温强度。王学双<sup>[15]</sup>研究了 Ta 和 Nb 对高温钛合金组织和性能的影响, 发现加入 Ta 和 Nb 两种元素能够提高  $\beta$ -Ti 含量, 提升合金的抗压强度和屈服强度。

V 是同晶型  $\beta$  稳定元素, 具有与  $\beta$  钛相同的晶格类型, 以置换方式大量溶入  $\beta$ -Ti 中, 所产生的晶格畸变较小<sup>[16]</sup>。因此, 钒能起到有效的固溶强化作用。根据 Ti-V 二元相图<sup>[17]</sup>可知, V 能够扩大  $\beta$  相区和降低  $\beta$  相转变温度, 使得残留  $\beta$ -Ti 含量增多, 这在一定程度上会限制  $\alpha$ -Ti 生长, 易获得细化的等轴晶。但是到目前为止, 增材制造过程中 V 对 TC4 沉积态组织与性能的影响报道很少。本文研究了 V 含量对钛合金组织与性能的影响规律, 并探讨了 V 的最优添加量, 为进一步提升激光增材制造钛合金的综合性能提供了理论依据。

## 2 试验材料及方法

试验基板 TC4 尺寸为 200 mm×100 mm×20 mm,

收稿日期: 2021-12-06; 修回日期: 2022-01-04; 录用日期: 2022-02-15

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”(XLYC1902022)、沈阳市关键核心技术攻关专项(20-202-1-10)

通信作者: \*xuguojian@sut.edu.cn

用砂纸和角磨机对基板表面进行打磨和抛光,之后采用化学清洗的方式去掉基板表面的氧化层和油渍等杂质,再用无水乙醇和丙酮擦洗干净,放入真空干燥箱中,在 100 °C 下进行烘干,保温 1 h。粉末材料为质量分数为 99.99% 的 TC4 和质量分数为 99.99% 的 V; TC4 粉末(球形)粒径范围为 40~160  $\mu\text{m}$ ,其成分如表 1 所示,由陕西英博金属技术有限公司提供;V 金属粉末(不规则非球形)粒径为 40~180  $\mu\text{m}$ ,由长沙天久金属材料有限公司提供。金属粉末的扫描电镜(SEM)显微图像如图 1 所示。在 TC4 中添加质量分数分别为 2%、4%、6%、8% 及 10% 的 V,经研钵手工

均匀混合后制备 TC4+V 混合粉末;试验前将粉末放入真空干燥箱中烘干,烘干温度为 120 °C、保温时间为 4 h。试验设备为南京中科煜宸激光技术有限公司生产的 LDM8060 LAM 装备。该装备由 LDF-4000 光纤耦合半导体激光器系统、惰性气体(Ar 的体积分数为 99.99%)工作舱室、三坐标运动系统、同轴送粉系统、水和氧分析及控制系统等组成。惰性气体舱室中的水和氧的质量分数 $\leq 50 \times 10^{-6}$ 。在大量试验基础上获得的最佳工艺参数如表 2 所示。在最佳工艺参数条件下获得的 LAM 试验样件的外观形貌如图 2 所示,其尺寸均为 40 mm $\times$ 20 mm $\times$ 40 mm。

表 1 TC4 合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical compositions of TC4 alloy powder

Element	Ti	Al	V	Fe	C	H	O	N
Mass fraction /%	Bal.	5.500-6.800	3.500-4.500	$\leq 0.300$	$\leq 0.100$	$\leq 0.015$	$\leq 0.200$	$\leq 0.050$

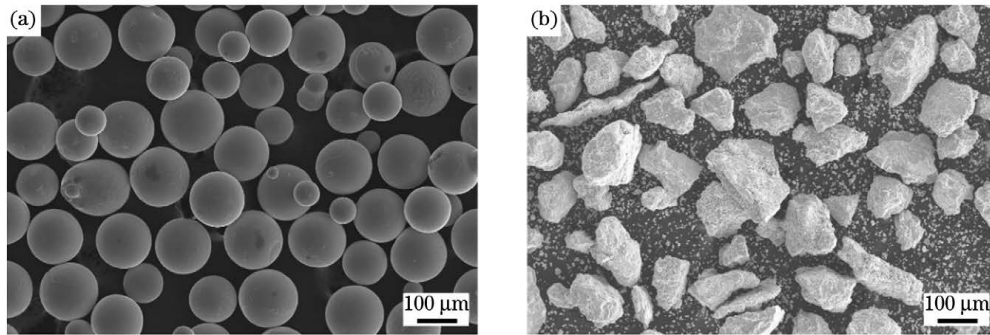


图 1 金属粉末的 SEM 显微图像。(a)TC4;(b)V

Fig. 1 SEM images of metal powder. (a) TC4; (b) V

表 2 LAM 最佳工艺参数

Table 2 LAM optimal process parameters

Powder No.	Laser power /W	Scanning speed /(mm/min)	Powder feeding rate /(g/min)	Beam diameter /mm	Scanning pitch /mm
TC4+0V	2000	720	7.0	3.4	2.0
TC4+2V	2100	720	7.0	3.4	2.0
TC4+4V	2200	720	7.0	3.8	2.0
TC4+6V	2300	720	7.0	3.8	2.0
TC4+8V	2400	720	7.0	4.0	2.0
TC4+10V	2500	720	7.0	4.0	2.0

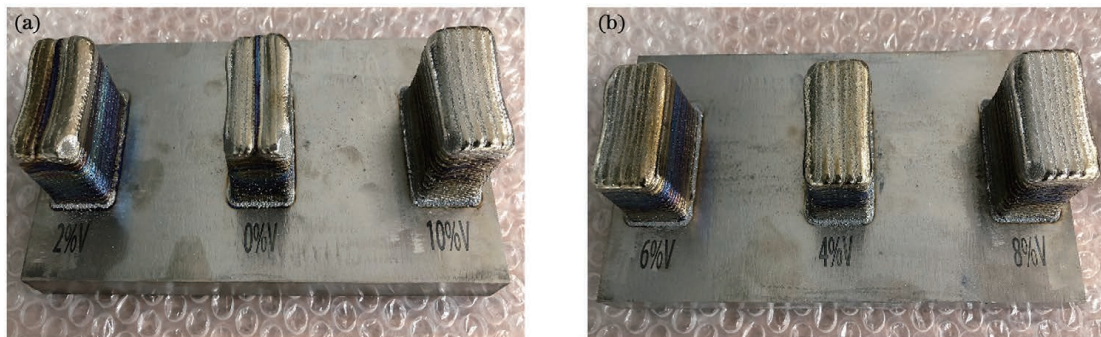


图 2 LAM 试样件实物图

Fig. 2 Photographs of LAM specimen

分别用线切割与机械加工的方式,在 LAM TC4 和 TC4+V 沉积态样件上,沿着平行于沉积方向(Z 方向)截取金相试样和室温拉伸试样,如图 3(a)所示。拉伸试样尺寸如图 3(b)所示。金相试样镶嵌后进行研磨、抛光及腐蚀(腐蚀试剂 HF、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 的体积比为 1:2:7);利用 ZX-10 型蔡司光学显微镜(OM)及日立 SU8010 型冷场发射扫描电镜对沉积态样件的组织与室温拉伸断口形貌进行了观察。采用 JEM-2100(HR)型透射电子显微镜(TEM)分析了沉积态

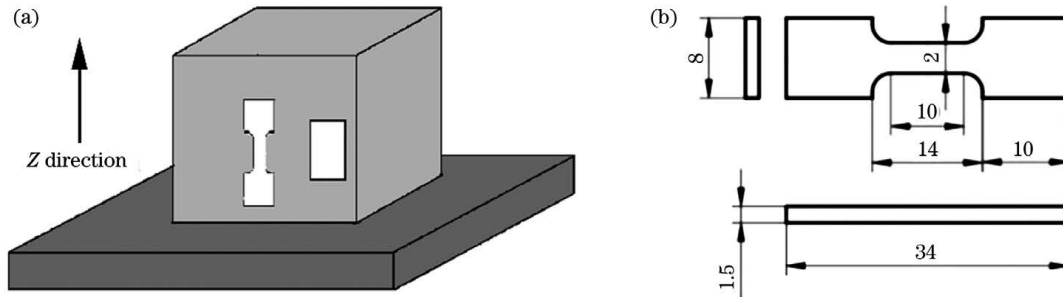


图 3 试验件取样方式。(a)选取位置;(b)拉伸试样尺寸

Fig. 3 Sampling method of test samples. (a) Selected location; (b) tensile sample size

### 3 试验结果及分析

#### 3.1 相组成

图 4 所示为向 TC4 中添加不同 V 含量的沉积态样件 XRD 分析结果。可以看出,TC4 与 TC4+V 沉积态样件均由密排六方结构的  $\alpha$  相和体心立方结构的  $\beta$  相构成,随着 V 元素的添加, $\beta$  相的含量明显提高。这是由于 V 是  $\beta$  稳定元素,在非平衡凝固过程中可以扩大  $\beta$  相区。在 LAM 极快速的冷却过程中,过冷度增大,使得更多的  $\beta$  相来不及转化成初生  $\alpha$  相,从而在室温下残留了更多的  $\beta$  相。

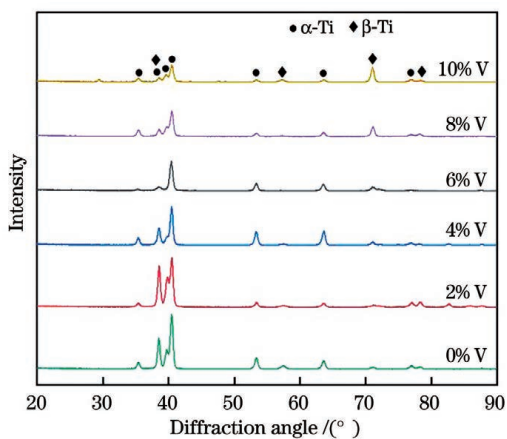


图 4 不同 V 添加量的沉积态样件的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of as-deposited states with different V additions

#### 3.2 沉积态组织

图 5(a)~(f)为不同 V 含量的沉积态样件平行于沉积方向(Z 方向)和垂直于沉积方向(XY 方向)的宏观组织。如图 5(a)所示,TC4 沉积态 Z 方向的宏观组

样件的相组成。采用 ZEISS GeminiSEM300 型扫描电镜对试样的相分布形态和含量进行了电子背散射衍射(EBSD)分析,工作电压为 20 kV,采集频率为 22.33 Hz,步长为 0.4  $\mu\text{m}$ 。采用 X 射线衍射(XRD)技术对沉积态样件的相组成进行了分析,扫描速度为 4°/min、扫描范围为 20°~90°。采用电子万能试验机测试了样件的拉伸性能,拉伸速率为 1 mm/min。采用 Digital Micrograph 3.7 测量软件测得了晶粒尺寸。

织由贯穿多个沉积层呈外延生长的粗大原始  $\beta$  柱状晶组成,且外延生长方向与 LAM 沉积方向基本相同,与激光扫描方向基本垂直,并略向扫描方向倾斜;XY 方向的宏观组织由多个等轴晶组成。在 LAM 逐层沉积过程中,凝固先从熔池底部开始,而熔池底部的热量主要通过热传导向基板扩散,使该区域具有最大的温度梯度。根据晶体生长理论,晶粒的生长方向主要沿最大温度梯度方向进行择优选择<sup>[18]</sup>,因此合金凝固组织呈典型柱状晶形态,略向扫描方向倾斜生长。另外,晶粒取向不同的相邻柱状晶呈明暗交替的现象。随着 V 含量的不断增加,柱状晶和等轴晶晶粒均显著细化,且沿 Z 方向的柱状晶特征减弱,逐步向等轴晶转化。晶粒细化的主要原因是在非平衡凝固状态下添加 V 会使合金凝固时的过冷度增大,促进了形核作用<sup>[19]</sup>;V 元素的固溶作用在晶体内部产生了晶格畸变,阻止了晶粒生长;两者共同作用下促进了合金的宏观组织从柱状晶向等轴晶转化,同时起到细化晶粒的效果<sup>[20]</sup>。分别测量了不同 V 添加量下沉积态样件的柱状晶宽度,结果如图 6 所示。随着 V 含量的增加,Z 方向柱状晶的宽度逐渐减小,并向断续状发展,即向等轴晶转化。与 TC4 沉积态的柱状晶底部平均宽度(约为 1 mm)相比,TC4+10%V 柱状晶的平均宽度降至最低,约为 0.24 mm[图 6(a)];随着 V 添加量的增加,TC4 与 TC4+V 混合粉末沉积态柱状晶顶部 XY 方向的等轴晶平均尺寸从约 600  $\mu\text{m}$  细化到约 250  $\mu\text{m}$ [图 6(b)],说明 V 元素细化晶粒的效果比较显著。

图 7(a)~(f)所示为不同 V 元素添加量的沉积态样件的 SEM 微观组织形貌。可以看出,合金试样的微观组织形貌都是由灰黑色组织和浅灰色组织构成。

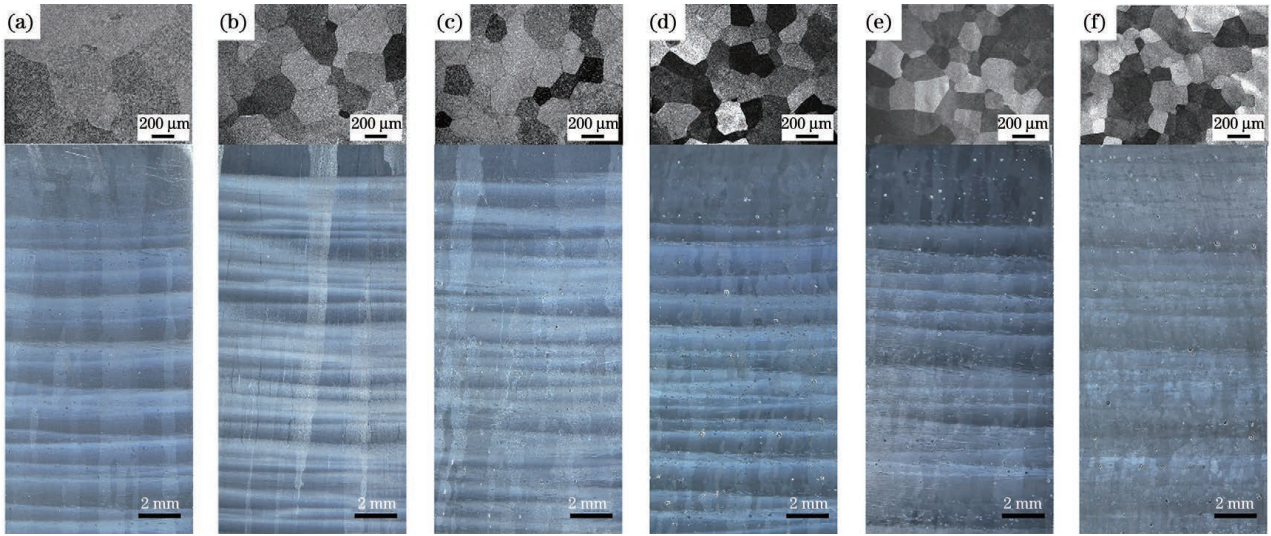


图 5 不同 V 添加量的沉积态宏观组织。(a)0%；(b)2%；(c)4%；(d)6%；(e)8%；(f)10%

Fig. 5 Macrostructures of as-deposited states with different V additions. (a) 0% ; (b) 2% ; (c) 4% ; (d) 6% ; (e) 8% ; (f) 10%

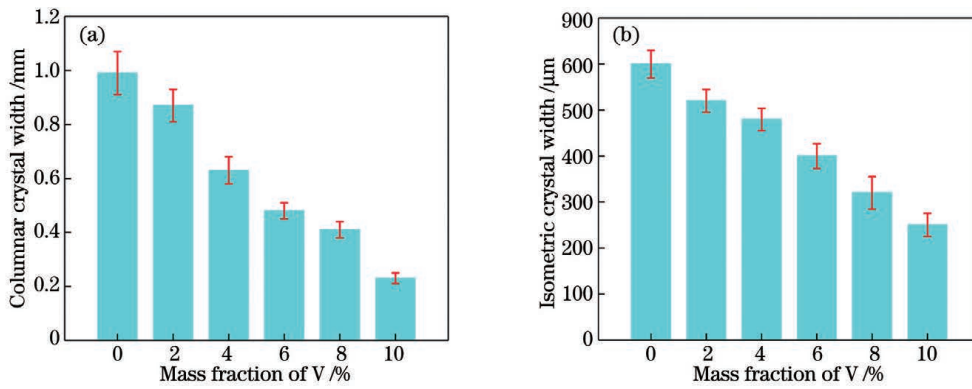


图 6 不同 V 添加量的沉积态晶粒尺寸。(a)Z 方向柱状晶的底部平均宽度；(b)柱状晶顶部 XY 方向的等轴晶平均长度

Fig. 6 Grain sizes of as-deposited states with different V additions. (a) Average bottom width of Z directional columnar crystals; (b) average length of equiaxed crystals in XY direction at top of columnar crystals

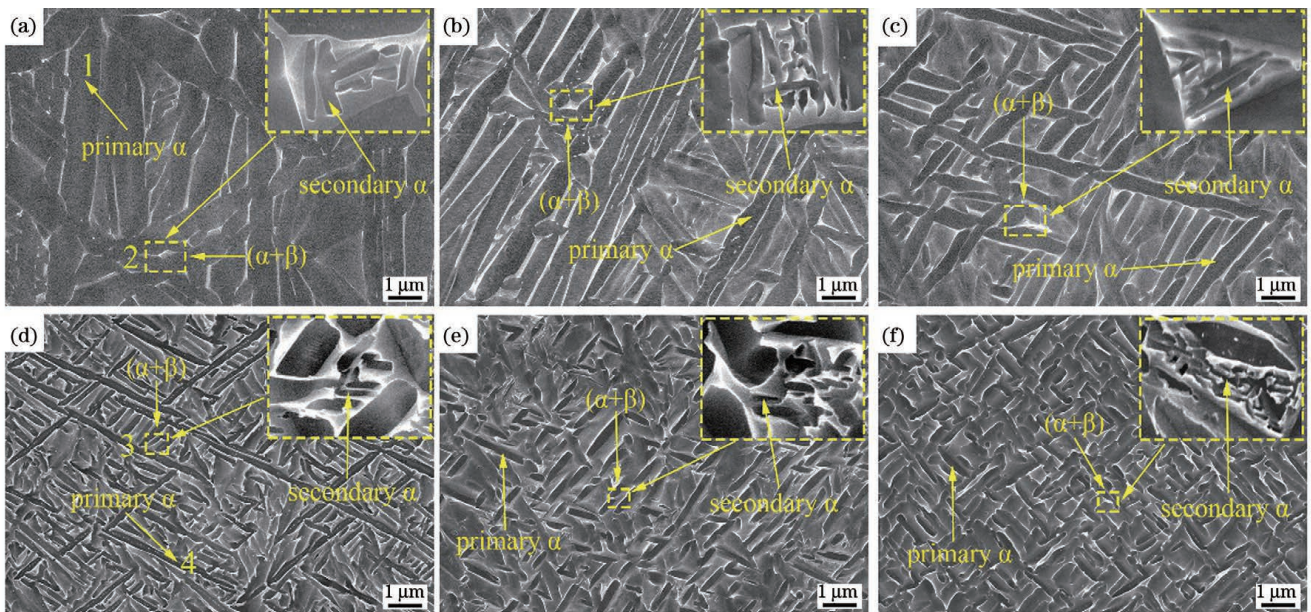


图 7 不同 V 添加量下的沉积态微观组织。(a)0%；(b)2%；(c)4%；(d)6%；(e)8%；(f)10%

Fig. 7 Microstructures of as-deposited states with different V additions. (a) 0% ; (b) 2% ; (c) 4% ; (d) 6% ; (e) 8% ; (f) 10%

根据报道<sup>[21]</sup>可确认初生灰黑色(针状和短棒状)相由  $\alpha$  构成,初生灰黑色相之间的浅灰色组织由  $\alpha+\beta$  组织构成。并且从放大区域可以看出, $\alpha+\beta$  组织中析出了较为细小的次生  $\alpha$  相(灰黑色),同时残留了部分  $\beta$  相(浅灰色)。随着 V 含量的增加,组织中初生  $\alpha$  相的形貌

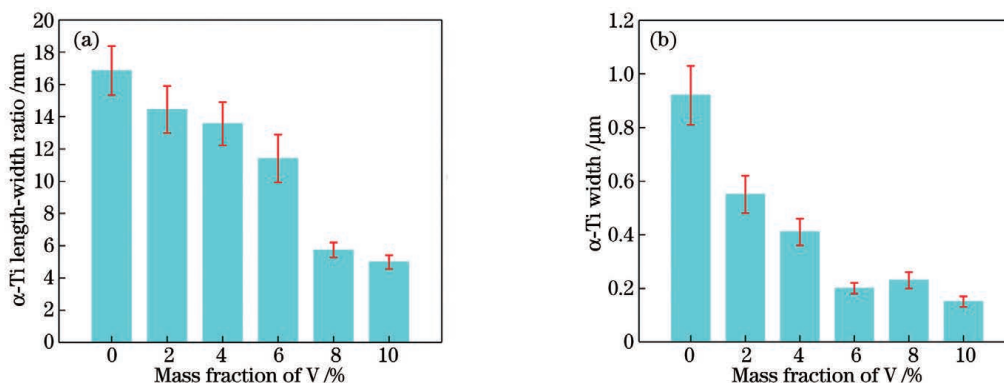


图 8 不同 V 添加量下的初生  $\alpha$  相尺寸。(a)长宽比;(b)宽度

Fig. 8 Primary  $\alpha$  phase sizes under different V additions. (a) Length-width ratio; (b) width

如图 7(a)、(b)所示,TC4 与 TC4+2%V 沉积态的微观组织均由大量的灰黑色针状  $\alpha$  相、少量的短棒状  $\alpha$  相以及它们之间的浅灰色  $\alpha+\beta$  组织互相交织在一起所构成的网篮组织构成。但与 TC4 沉积态的初生  $\alpha$  平均宽度(约  $0.9 \mu\text{m}$ )相比,TC4+2%V 沉积态样件的  $\alpha$  相平均宽度(约为  $0.54 \mu\text{m}$ )明显减小,说明添加 V 对初生  $\alpha$  相的细化作用显著。这是由于 V 元素是  $\beta$  稳定元素,与  $\beta$  具有相同的晶格类型,可通过置换的方式大量固溶于  $\beta$  钛中。V 的添加降低了 TC4 冷却过程中  $\beta \rightarrow \alpha$  的相变温度,使得  $\alpha$  的形核几率增大且形核数量增多;另外,随着  $\beta \rightarrow \alpha$  的相变温度的降低,在激光快速加热和冷却过程中残留  $\beta$  含量增多,在一定程度上限制了  $\alpha$  生长,所以易获得细化的晶粒组织。图 7(c)为 TC4+4%V 沉积态样件的微观组织形貌,初生  $\alpha$  的平均长宽比(约为 13.6)和平均宽度(约为  $0.42 \mu\text{m}$ )进一步减少,浅灰色的组织( $\alpha+\beta$ )含量略微提高。TC4+6%V 沉积态样件[图 7(d)]的初生  $\alpha$  的平均宽度约为  $0.21 \mu\text{m}$ ,平均长宽比约为 11.4,初生  $\alpha$  的形貌由较为粗大的针状转变为了细小针状。同时灰黑色针状  $\alpha$  相和短棒状  $\alpha$  相所占的体积分数进一步减少,浅灰色的组织( $\alpha+\beta$ )含量明显提高,说明 V 含量的增加会导致室温下残留更多的  $\beta$  相,有利于改善合金在室温下的力学性能。TC4+8%V 沉积态样件[图 7(e)]的初生  $\alpha$  宽度(约为  $0.23 \mu\text{m}$ )与 TC4+6%V 基本相同,但长度却缩短了一半。原因是在非平衡凝固过程中,V 原子置换出了大量的 Ti 原子,进而占据了 Ti 原子的阵点,导致了大量的晶格畸变,当 V 添加量(质量分数,全文同)为 8%时,阻碍初生  $\alpha$  生长的效果加剧。添加 10%V 的 TC4 沉积态形貌如图 7(f)所示,初生  $\alpha$  的长宽比为 4.9,组织形貌进一步细化,并更加趋向等轴晶。

通过能谱仪(EDS)分析了 LAM TC4 和 TC4+

由最初的粗大针状和短棒状逐渐过渡为细小的针状和短棒状,并逐渐向等轴晶方向转化;同时,次生  $\alpha$  相的片层宽度逐渐减小。为了进一步研究微观组织尺寸的变化,测量了在不同 V 元素添加量下初生  $\alpha$  的长宽比和宽度,结果如图 8 所示。

6%V 沉积态样件中的元素分布,结果如表 3 所示。由结果可知,在 TC4 和 TC4+6%V 沉积态样件的初生  $\alpha$  相中,Al 含量均较高,( $\alpha+\beta$ )组织中 V 含量均较高。这是由于 Al 元素和 V 元素分别为双相钛合金中  $\alpha$  相和  $\beta$  相的稳定元素<sup>[22]</sup>,Al 和 V 分别在密排六方(HCP) $\alpha$  和体心立方(BCC) $\beta$  相内偏聚,因此初生  $\alpha$  相中 Al 含量较高,( $\alpha+\beta$ )组织中 V 含量较高。

表 3 TC4 与 TC4+6%V 沉积态样件的 EDS 成分分析结果  
Table 3 EDS analysis results of TC4 and TC4+6%V as-deposited samples

Mass fraction of V / %	Point No.	Mass fraction / %		
		V	Al	Ti
0	1	2.24	7.38	90.38
	2	5.01	4.94	90.05
6	3	12.06	4.68	83.26
	4	6.93	6.89	86.18

为了进一步分析 V 元素的添加对沉积态样件  $\alpha$  相和  $\beta$  相含量的影响,使用 EBSD 分析了试样的相含量。分析结果如图 9 所示,不同 V 添加量沉积态样件均由大量的密排六方结构  $\alpha$  相(蓝色区)和少量的体心立方结构  $\beta$  相(红色区)构成。结合 EBSD 相解析率(图 10)可知,随着 V 含量的增加,沉积态样件中的  $\beta$  相含量明显增多,这一结果与 X 射线衍射分析结果一致。而且当 V 元素添加量小于 6%时, $\beta$  相含量从 0.83%缓慢增加到了 6.6%;当 V 元素添加量大于 6%后, $\beta$  相的含量从 6.6%陡然提高到 30.91%,导致了沉积态样件的力学性能发生明显变化。

TC4 和 TC4+6%V 沉积态样件的 TEM 分析结果如图 11 所示,明确了( $\alpha+\beta$ )中  $\alpha$  相(灰黑色)和  $\beta$  相(白色)的微观形貌,并由衍射斑点进一步确认了  $\alpha$  相

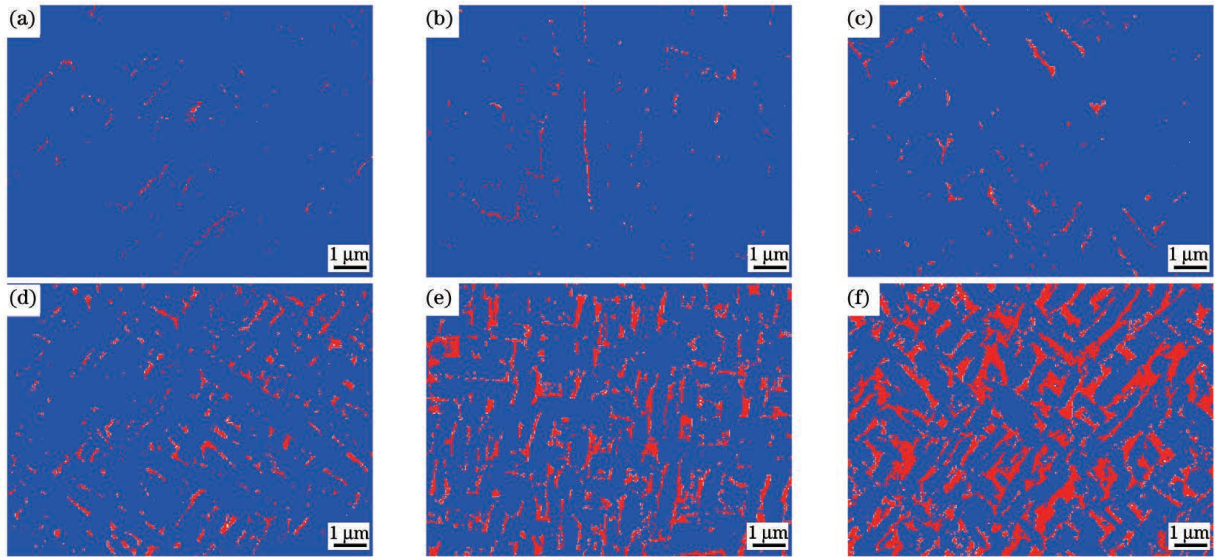


图 9 不同 V 添加量的钛合金的 EBSD 相解析结果。(a)0%；(b)2%；(c)4%；(d)6%；(e)8%；(f)10%

Fig. 9 EBSD phase analysis results of Ti alloys with different V additions. (a) 0%；(b) 2%；(c) 4%；(d) 6%；(e) 8%；(f) 10%

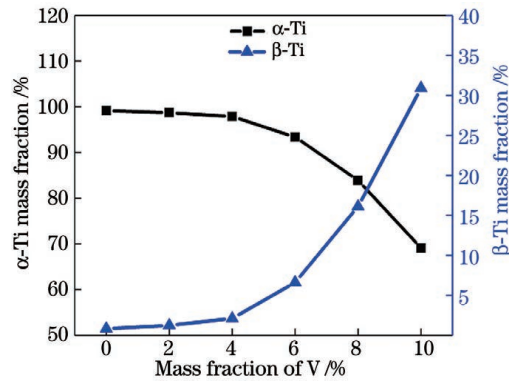


图 10 V 对 TC4+V 合金中 α 相和 β 相含量的影响

Fig. 10 Effects of V on α and β phase contents in TC4+V alloy

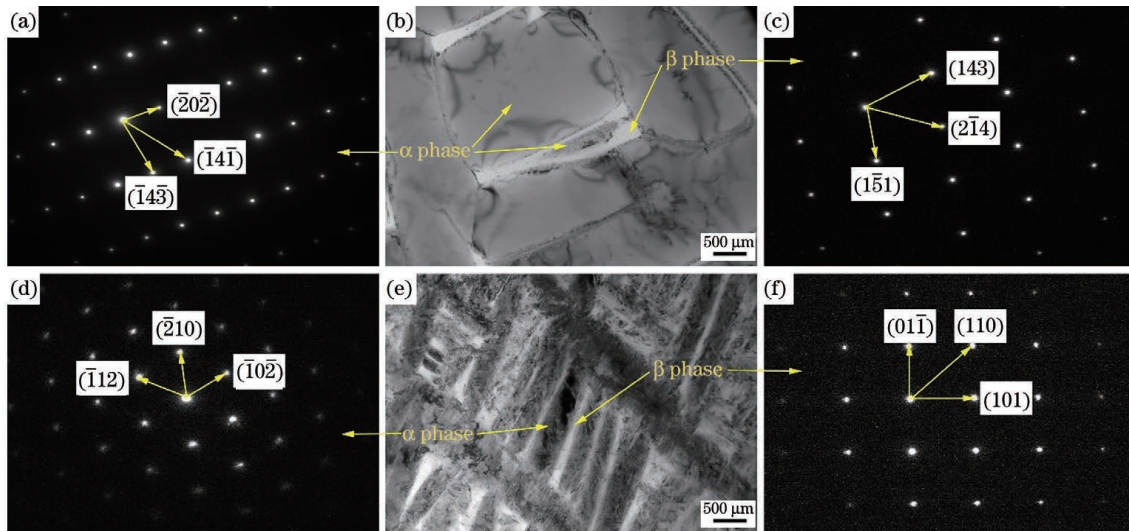


图 11 TEM 分析结果。(a)(d)α 电子衍射花样；(b)TC4；(c)(f) β 电子衍射花样；(e)TC4+6%V

Fig. 11 TEM analysis results. (a)(d) α electron diffraction patterns；(b) TC4；(c)(f) β electron diffraction patterns；(e) TC4+6%V

和 β 相。结合 EBSD 分析结果,进一步确认了 V 元素的添加只对 α 相和 β 相的微观组织形貌及相对含量产生影响,并未产生其他新相。

### 3.3 力学性能

不同 V 添加量的沉积态样件的平均维氏硬度如图 12 所示。可以看出,添加 V 元素的沉积态样件的

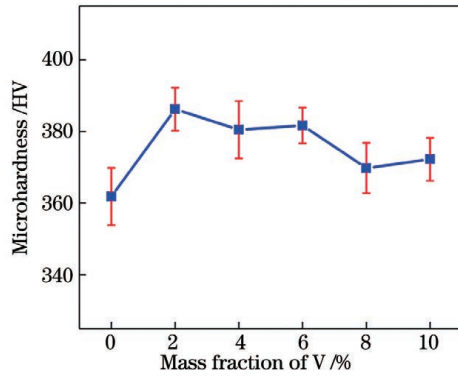
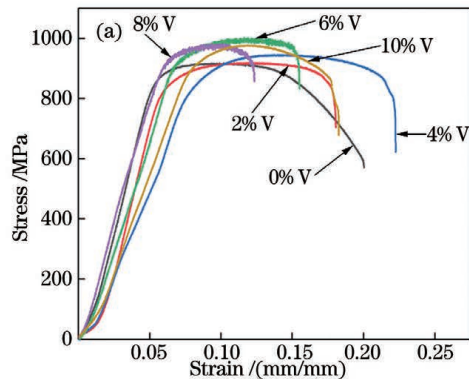


图 12 V 添加量对沉积态样品平均硬度的影响

Fig. 12 Effect of V addition on average hardness of as-deposited state samples

维氏硬度均高于 TC4 沉积态样品(约为 361.88 HV), 但总体变化并不明显。硬度的提高主要是由于 V 的固溶强化作用;然而,随着 V 添加量的增加,等轴  $\alpha$  相逐渐在网篮组织间析出。等轴  $\alpha$  相的增加会使显微硬度略有下降,此时网篮组织仍然存在,因此不会出现较



大的波动<sup>[23]</sup>。所以添加 V 的沉积态样品的整体显微硬度保持为 370~390 HV。

不同 V 含量的沉积态样品的室温应力-应变曲线如图 13(a)所示,可以看出,添加不同 V 含量的钛合金均出现了较高的屈服强度( $\sigma_s$ ),证明六组不同成分的合金均发生了塑性断裂。V 对沉积态样品室温拉伸性能的影响如图 13(b)所示,可以看出添加 V 的沉积态样品的整体抗拉强度( $\sigma_b$ )均高于 TC4 沉积态样品( $\sigma_b \approx 916$  MPa),在 V 添加量为 6% 时,抗拉强度达到最大值,约为 1018 MPa,此时的屈服强度约为 892 MPa,伸长率约为 11.2%。这是由于随着 V 含量的增加,残留  $\beta$  相的含量也逐渐增多,晶粒细化效果更好,导致晶界强化效果逐渐增加<sup>[24]</sup>;另外,V 元素的固溶强化作用<sup>[16]</sup>会在塑性变形过程中阻碍位错在晶体中的运动,使得变形难以继续,进而提高了合金的强度。但当 V 含量超过 6% 时,晶内偏析度的增加容易产生应力集中,会导致二次裂纹产生,致使组织的力学性能分布不均匀,导致强度略有下降<sup>[19]</sup>。

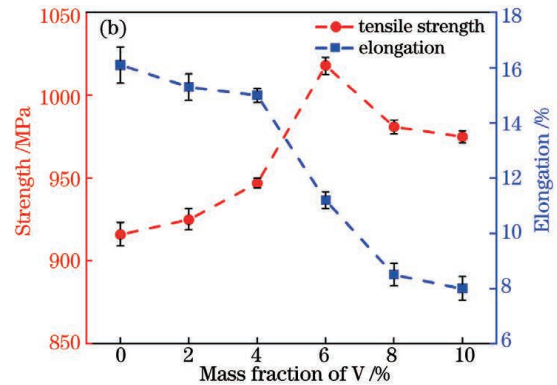


图 13 V 添加量对沉积态拉伸性能的影响。(a)应力-应变曲线;(b)抗拉强度和伸长率

Fig. 13 Effects of V addition on tensile properties of as-deposited state. (a) Stress-strain curves; (b) tensile strength and elongation

TC4 沉积态样品的伸长率( $\delta$ )约为 16.1%,随着 V 含量的增加,伸长率不断降低。这是晶内成分偏析增加和次生  $\alpha$  相片层宽度逐渐变细导致的。当次生  $\alpha$  相的片层宽度较小时,两相界面增多,位错滑移阻力增大,位错容易塞积形成应力集中,不利于变形的发生,因而塑性下降<sup>[25]</sup>。综上所述,V 添加量为 6% 时,沉积态力学性能最佳,超过了 TC4 锻件标准要求( $\sigma_b = 895$  MPa,  $\sigma_s = 828$  MPa,  $\delta = 10\%$ )要求。

图 14 为拉伸试样断口形貌的 SEM 照片,拉伸试样断口形貌与应力-应变曲线所反映出的断裂方式基本吻合。不同 V 添加量的钛合金沉积态拉伸试样的断口上均布满了韧窝,属于塑性断裂。但是,随着钛合金中 V 含量的增加,断口上的韧窝变浅,且越来越不均匀,表明沉积态样品的塑性逐渐降低。

## 4 结 论

通过激光熔化沉积技术向 TC4 钛合金中添加了 V 元素,揭示了 V 对钛合金沉积态显微组织和力学性

能的影响规律。TC4 沉积态 Z 方向的宏观组织由具有近似平行于沉积方向生长的粗大原始  $\beta$  柱状晶组成,XY 方向的宏观组织由等轴晶组成;随着 V 含量的增加,沉积态样品 Z 方向的柱状晶底部的平均宽度从 1 mm 减小到 0.24 mm,柱状晶顶部 XY 方向等轴晶平均晶粒尺寸从 600  $\mu\text{m}$  细化到 250  $\mu\text{m}$ 。

XRD、SEM、EBSD 和 TEM 分析结果表明,钛合金沉积态组织均由大量密排六方结构  $\alpha$  相和少量体心立方结构  $\beta$  相构成;随着 V 含量的增加,初生  $\alpha$  逐渐细化,长宽比(最低降至 4.9)和宽度(最低降至 0.2  $\mu\text{m}$ )逐渐降低,次生  $\alpha$  相的片层宽度逐渐变细,组织中  $\beta$  相的含量逐渐增加,最高达到约 30.91% (TC4+10%V)。

在固溶强化的作用下,添加 V 元素的沉积态样品的维氏硬度略有提高;等轴  $\alpha$  相的增加会使显微硬度略有降低。在细晶强化和固溶强化作用下,添加 V 的沉积态样品的整体抗拉强度均高于 TC4 沉积态样品。但晶内成分偏析的增加和次生  $\alpha$  相片层宽度的逐渐变

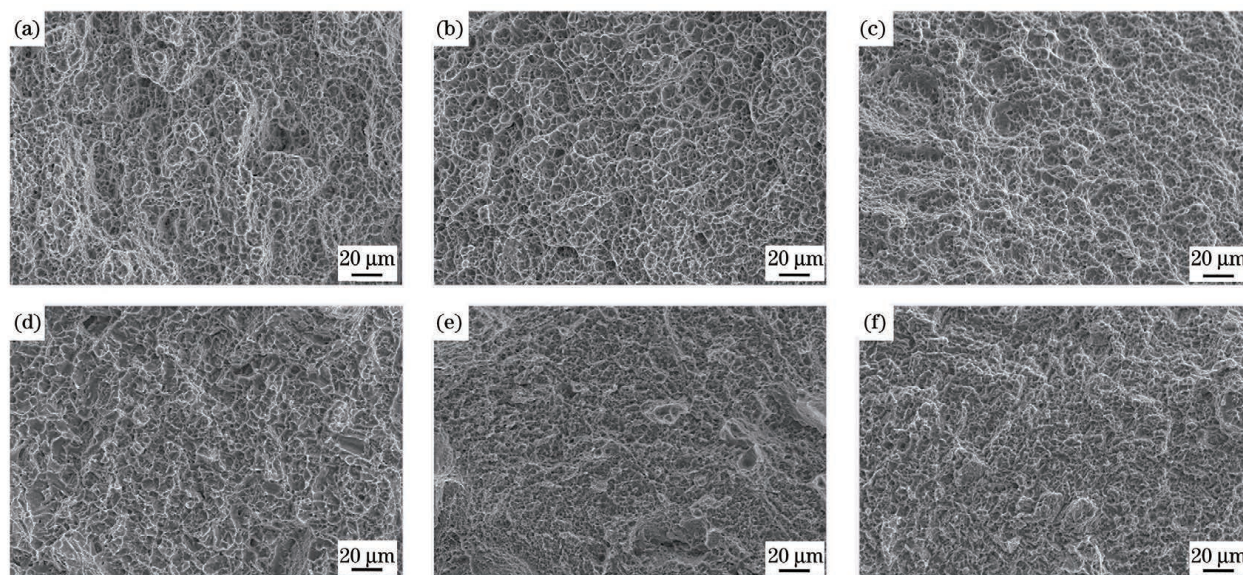


图 14 不同 V 添加量钛合金的 Z 向拉伸试样的断口形貌。(a)0%;(b)2%;(c)4%;(d)6%;(e)8%;(f)10%

Fig. 14 Fracture morphologies of Ti alloys with different V additions in Z direction. (a) 0%; (b) 2%; (c) 4%; (d) 6%; (e) 8%; (f) 10%

细使得伸长率逐渐降低。TC4+6%V 沉积态样件的综合力学性能最佳, 抗拉强度达到最大(约为 1018 MPa), 屈服强度约为 892 MPa, 伸长率约为 11.2%, 硬度值约为 381.7 HV。

### 参 考 文 献

- [1] 张方, 王林岐, 赵松. 航空钛合金锻造技术的研究进展[J]. 锻压技术, 2017, 42(6): 1-7.  
Zhang F, Wang L Q, Zhao S. Research development on forging technology for aviation titanium alloys[J]. Forging & Stamping Technology, 2017, 42(6): 1-7.
- [2] 原国森, 宓利鹏, 韩艳艳. 钛合金的应用进展[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 13-16.  
Yuan G S, Yan L P, Han Y Y. Application progress of titanium alloy[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(4): 13-16.
- [3] 霍东兴, 梁精龙, 李慧, 等. 钛合金研究及应用进展[J]. 铸造技术, 2016, 37(10): 2065-2066, 2080.  
Huo D X, Liang J L, Li H, et al. Progress of research and application of titanium alloy[J]. Foundry Technology, 2016, 37(10): 2065-2066, 2080.
- [4] 霍浩, 张安峰, 齐振佳, 等. 硼变质激光熔化沉积 TC4 的低周疲劳性能[J]. 中国激光, 2020, 47(12): 1202003.  
Huo H, Zhang A F, Qi Z J, et al. Low-cycle fatigue performance of boron-modified TC4 deposited by laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1202003.
- [5] Nagesha B K, Dhinakaran V, Shree M V, et al. A review on weldability of additive manufactured titanium alloys [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 33: 2964-2969.
- [6] 郝云波, 母天翼, 钱明明, 等. 激光熔化沉积钛合金工艺及组织和性能研究[J]. 应用激光, 2021, 41(4): 805-813.  
Hao Y B, Mu T Y, Qian M M, et al. Research on forming process, microstructure and properties of laser melting deposited titanium alloy[J]. Applied Laser, 2021, 41(4): 805-813.
- [7] 王文博, 马瑞鑫, 井志成, 等. 固溶时效处理对激光 3D 打印 TC4 合金组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(10): 1002003.  
Wang W B, Ma R X, Jing Z C, et al. Effect of solution-aging treatment on microstructure and properties of TC4 fabricated by laser three-dimensional printing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 1002003.
- [8] 郭举乐, 田永武. 600 °C 高温钛合金的研究进展[J]. 铸造技术, 2020, 41(9): 894-896.  
Guo J L, Tian Y W. Research and development of 600 °C high temperature titanium alloys[J]. Foundry Technology, 2020, 41(9): 894-896.
- [9] 齐振佳, 张晓星, 王豫跃, 等. 硼对激光增材制造 TC4 微观组织及力学性能的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(6): 0602002.  
Qi Z J, Zhang X X, Wang Y Y, et al. Effect of B on microstructure and tensile properties of laser additive manufactured TC4 alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(6): 0602002.
- [10] Opini V C, Campo K N, Mello M G, et al. Effect of partial replacement of V with Nb on phase transformations and mechanical properties of Ti-5553 alloy [J]. Materials Letters, 2018, 220: 205-208.
- [11] Sadeghpour S, Javaheri V, Abbasi S M, et al. The effect of phase stability on the grain growth behavior of beta titanium alloys[J]. Physica B: Condensed Matter, 2020, 593: 412315.
- [12] Zou Z Y, Simonelli M, Katrib J, et al. Refinement of the grain structure of additive manufactured titanium alloys via epitaxial recrystallization enabled by rapid heat treatment [J]. Scripta Materialia, 2020, 180: 66-70.
- [13] 葛禄成, 赵紫松, 刘宁夏, 等. 铝含量对激光增材制造 TC4 合金组织及性能的调控[J]. 中国激光, 2021, 48(14): 1402004.  
Ge L C, Zhao Z S, Liu N X, et al. Adjusting of Al additions on microstructures and properties of TC4 alloys fabricated by laser additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(14): 1402004.
- [14] Azarniya A, Colera X G, Mirzaali M J, et al. Additive manufacturing of Ti-6Al-4V parts through laser metal deposition (LMD): process, microstructure, and mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 804: 163-191.
- [15] 王学双. Ta 和 Nb 对高温钛合金组织和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.  
Wang X S. The effect of Ta and Nb on microstructure and properties of high temperature titanium alloy [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [16] 刘清华, 惠松骁, 叶文君, 等. 合金元素对 TC4 钛合金动态力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1464-1468.  
Liu Q H, Hui S X, Ye W J, et al. Effect of the content of alloying elements on dynamic mechanical properties of TC4 alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(7): 1464-



- 1468.
- [17] 王选理. Ti-V 系  $\beta$  钛合金结构稳定性及其塑性变形机制 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015.  
Wang X L. Structural stability and plastic deformation mechanism of  $\beta$ -type Ti-V system alloys [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- [18] 钦兰云, 吴佳宝, 王伟, 等. 激光增材制造 Ti-6Al-2Mo-2Sn-2Zr-2Cr-2V 钛合金组织与疲劳性能研究 [J]. 中国激光, 2020, 47(10): 1002008.  
Qin L Y, Wu J B, Wang W, et al. Microstructures and fatigue properties of Ti-6Al-2Mo-2Sn-2Zr-2Cr-2V titanium alloy fabricated using laser deposition manufacturing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(10): 1002008.
- [19] 甄真. V 元素对激光增材制造 Ti-Zr-V 合金组织与性能影响 [D]. 大连: 大连理工大学, 2019.  
Zhen Z. Influence of V element on microstructure and properties of Ti-Zr-V alloy produced by laser additive manufacturing [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [20] Zhang X K, Lin P H, Huang J C. Lattice distortion effect on incipient behavior of Ti-based multi-principal element alloys [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 8136-8147.
- [21] 马瑞鑫, 徐国建, 刘占起, 等. 正火温度对激光 3D 打印钛合金组织及拉伸性能的影响 [J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0702008.  
Ma R X, Xu G J, Liu Z Q, et al. Effect of normalizing temperature on microstructures and tensile properties of laser three-dimensional-printed titanium alloy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(7): 0702008.
- [22] Kim S, Jung H, Rim H J, et al. Fabrication of reinforced  $\alpha+\beta$  titanium alloys by infiltration of Al into porous Ti-V compacts [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 768: 775-781.
- [23] Xu K H, Xue Y, Zhang Z M, et al. The effect of heat treatment on  $\alpha/\beta$  phases evolution of TC4 titanium alloy fabricated by spark plasma sintering [J]. Procedia Manufacturing, 2020, 50: 713-718.
- [24] Huang S X, Zhao Q Y, Wu C, et al. Effects of  $\beta$ -stabilizer elements on microstructure formation and mechanical properties of titanium alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 876: 160085.
- [25] 隋楠, 曹京霞, 黄旭, 等. 合金成分对 TA15 钛合金组织及力学性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2019, 39(1): 48-54.  
Sui N, Cao J X, Huang X, et al. Effect of composition on microstructure and mechanical properties of TA15 titanium alloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(1): 48-54.

## Mechanism of Vanadium on Microstructure and Properties of Titanium Alloy by Laser Melting Deposition

Liu Yanshuo<sup>1</sup>, Xu Nuo<sup>2</sup>, Xu Guojian<sup>1\*</sup>, Yang Nan<sup>1</sup>, Wang Chenyang<sup>1</sup>, Xing Fei<sup>3</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China;

<sup>2</sup> Department of Development, Reform and Discipline Construction, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China;

<sup>3</sup> School of Mechanical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China

### Abstract

**Objective** TC4 (Ti-6Al-4V) alloy has high specific strength, corrosion resistance and excellent mechanical properties, which is often used in the aerospace field as structural materials. However, titanium (Ti) alloy manufacturing by the traditional methods has not only high cost and long cycle, but also low utilization rate of materials. In recent years, the laser additive manufacturing (LAM) technology has been used to replace the forging process, and good results have been achieved in the near net forming of Ti alloy structural parts in the aerospace field. The laser melting deposition (LMD) technology usually takes metal powder as raw material and uses a high-energy laser beam to make the powder rapidly melt and accumulate layer by layer, and thus the goal of fast near-net forming of dense and high-performance large complex metal components is achieved. However, in the process of LMD manufacturing Ti alloy, there exists a large temperature gradient between the molten pool and the substrate, and thus the thick columnar crystals grow through multiple sedimentary layers along the direction of temperature gradient, resulting in poor mechanical properties and other problems. Therefore, the deposited structure of TC4 can be regulated by alloying to improve its mechanical properties and avoid problems such as high manufacturing cost, long production cycle, and difficulty in the heat treatment of large structural parts. A large number of studies have shown that the composition, phase composition, grain size and phase distribution of alloys have important effects on the mechanical properties of alloys. However, the effect of V on the microstructure and properties of as-deposited TC4 in the additive manufacturing process is rarely reported so far. In this paper, the effect of V content on the microstructures and properties of Ti alloys is studied, and the optimal addition amount of V is discussed, which provides a theoretical basis for further improving the comprehensive properties of Ti alloys by LDM.

**Methods** The size of the test substrate TC4 is 200 mm × 100 mm × 20 mm. The mixing powder of TC4 and V is prepared according to mass fraction. Before the test, the powder is put into the vacuum drying oven to dry, the drying temperature is 120 °C and the holding time is 4 h. The metallographic samples and tensile samples are cut parallel to the deposition direction (Z direction). The metallographic sample is ground, polished, and corroded. The microstructures and tensile

fracture morphologies of the as-deposited samples are observed by the optical microscope (OM) and cold field emission scanning electron microscope (SEM). The phases of as-deposited samples are analyzed by the transmission electron microscopy (TEM). The electron backscattering diffraction (EBSD) analysis is performed on the samples by SEM with a working voltage of 20 kV, an acquisition frequency of 22.33 Hz and a step size of 0.4  $\mu\text{m}$ , to analyze the phase distribution and content of the samples. The phase compositions of the deposited samples are analyzed by the X-ray diffraction (XRD) with a scanning speed of 4°/min and a scanning range of 20°–90°. The tensile properties of the samples are tested by the electronic universal testing machine at a tensile rate of 1 mm/min. The grain size is measured by the Digital Micrograph 3.7 measurement software.

**Results and Discussions** TC4 and TC4 + V samples are both composed of  $\alpha$  phases with densely packed hexagonal structures and  $\beta$  phases with body-centered cubic structures. The content of  $\beta$  phases increases obviously with the increase of the addition of V element (Fig. 4). With the increase of V content, the columnar grain refinement is significant, and the characteristics of columnar grains along the deposition direction are weakened, and columnar grains gradually transform to equiaxed grains (Fig. 5). Comparing with the bottom average width of TC4 as-deposited columnar crystals (about 1 mm), the average width of TC4 + 10%V columnar crystals decreases to the lowest, about 0.24 mm [Fig. 6(a)]. With the increase of V content, the morphologies of primary  $\alpha$  phases of the original  $\beta$  intragranular substructure gradually change from the thick needle-like strip to the elongated needle-like strip, and finally to the short rod of near equiaxed states (Fig. 7). The transmission electron microscope analysis shows that the addition of V element only affects the morphologies, sizes and ratios of  $\alpha$  and  $\beta$  phases, but does not produce other new phases. The EBSD analysis shows that the addition of V significantly increases the content of  $\beta$  phase. The Vickers hardness of the samples with V element added is higher than that of the TC4 samples (about 361.88 HV), but the overall change is not obvious (Fig. 12). The tensile strength of the TC4 + 6%V deposition sample reaches 1018 MPa, which is 102 MPa higher than that of TC4 deposition sample, but the elongation after fracture is 11.2% (Fig. 13). Its as-deposited properties have reached the national standard of TC4 forgings.

**Conclusions** The macrostructure in the Z direction of the TC4 as-deposited state is composed of coarse original  $\beta$  columnar crystals that grow approximately parallel to the deposition direction, and the macrostructure in the XY direction is composed of equiaxed crystals. With the increase of V content, the average width of the bottom of Z directional columnar crystals decreases from 1 mm to 0.24 mm, and the average length of equiaxed crystals in the XY direction at the top of columnar crystals decreases from 600  $\mu\text{m}$  to 250  $\mu\text{m}$ . The microstructure of the TC4 + V as-deposited state is composed of a large amount of  $\alpha$  phases with densely packed hexagonal structures and a small amount of  $\beta$  phases with body center cube structures. With the increase of V content, the primary  $\alpha$  is gradually refined with the gradual decrease of the length-width ratio (lowest to 4.9) and width (lowest to 0.2  $\mu\text{m}$ ). Meanwhile, the content of  $\beta$  phase gradually increases to 30.91% (TC4 + 10%V). Thus, under the effect of solution strengthening, the Vickers hardness of the samples slightly increases with the increase of V addition. The increase of equiaxed  $\alpha$  phase decreases the microhardness slightly. Under the effect of fine grain strengthening and solid solution strengthening, the overall tensile strength of the sample as-deposited with V is higher than that of TC4. However, due to the increase of intragranular component segregation and the thinning of the width of the secondary  $\alpha$  phase layer, the elongation decreases gradually. The results show that the TC4 + 6%V as-deposited sample has the best comprehensive mechanical properties, with the maximum tensile strength (about 1018 MPa), yield strength (about 892 MPa), elongation (about 11.2%), and hardness (about 381.7 HV).

**Key words** laser technique; laser melting deposition; titanium alloy; as-deposited state; microstructure; mechanical properties