

碳纳米管对 TC4 钛合金激光焊焊缝成形和组织的影响

侯继军, 董俊慧, 康志凯

(内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 选取羟基化多壁碳纳米管作为表面活性剂对 TC4 钛合金进行活性 CO₂ 激光焊接, 焊后测量并计算了焊缝的熔深、熔宽及深宽比, 观察分析了焊缝显微组织, 测定了接头硬度和焊缝的物相组成。结果表明: TC4 钛合金表面涂覆质量分数为 4% 的碳纳米管溶液, 形成的涂覆层均匀致密; 在给定焊接参数条件下, 该涂覆层可使焊缝熔深增加约 6%, 熔宽降低约 4%, 深宽比增加约 10%; 涂覆碳纳米管可以增加激光吸收率, 使得焊缝温度升高、冷却速率增大, 因而涂覆碳纳米管的焊缝 β 晶粒较细, 晶内的 α' 相较未涂覆碳纳米管的短小; 碳纳米管对焊缝硬度和焊缝的物相组成无明显影响。

关键词: TC4 钛合金; 碳纳米管; 焊缝成形; 活性剂

中图分类号: TG457.19; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)04-007-06

Effect of Carbon Nanotubes on Weld Formation and Microstructure of TC4 Titanium Alloy Laser Welding

Hou Jijun, Dong Junhui, Kang Zhikai

(Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Hydroxylated multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) were selected as the surface activating flux to carry out the CO₂ laser welding of TC4 titanium alloy. The penetration, width and ratio of depth to width of the weld joint were measured and calculated. And the microstructure, microhardness and phase composition of the weld joint were also studied. The results show that the coating formed with the solution of 4% MWCNTs is uniform and dense on the surface of TC4 titanium alloy. The presence of the coating can increase the penetration of weld joint by about 6% and reduce the width by about 4%. The ratio of depth to width is increased by about 10% under the condition of given welding parameters. It is suggesting that MWCNTs can increase the laser absorption. The β grain of the weld joint coated with MWCNTs is fine and α' phase in the crystal is short because of the rise in welding temperature and cooling rate. In addition, MWCNTs didn't show an obvious effect on the microhardness and phase composition of the weld joint.

Key words: TC4 titanium alloy; carbon nanotubes; weld formation; activating flux

TC4 钛合金是目前工程中广泛应用的一种典型的双相钛合金, 具有比强度高、抗蚀性好以及综合力学性能优异等特点, 主要应用于航空航天、医疗等领域^[1]。由于钛合金的熔点高、热导率小, 焊接

时容易出现焊接头组织粗大、热影响区过宽等问题, 因而以激光束为代表的高能束流热源焊接技术在钛合金焊接中得到广泛应用。

采用激光焊接某些反射率较大的材料时, 由于材料对激光吸收率低, 热量散失严重, 造成能源浪费。激光深熔焊过程强烈的金属气化使得熔池金属沿小孔壁逆光束轴线方向迁移, 熔池表面产生驼峰, 熔池金属因激光焊冷速快不能立即回填, 再加上激光焊一般不加填充材料, 使得焊缝容易出现咬边缺

收稿日期: 2020-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51165027); 内蒙古自然科学基金资助项目(2017MS(LH)0512); 内蒙古工业大学科学研究项目(X201315)

通信作者: 董俊慧(1961—), 男, 教授, 博士。

陷。液态钛合金的粘度和表面张力大, 回填能力更差, 所以钛合金激光焊更容易出现咬边缺陷^[2]。

针对以上问题, 研究人员受活性 TIG 焊(A-TIG)的启发, 将活性剂引入激光焊接并开展了相关的工作。目前, 活性激光焊所用活性剂大多以 A-TIG 焊所用活性剂为主, 多为氟化物、氧化物或成分未知的商用活性剂^[3-7]。激光与电弧是不同的热源, 对于激光焊来讲, 选择一种良好的吸波材料作为活性剂是进行活性激光焊的关键。碳纳米管作为一种良好的吸波材料, 从可见光到红外波段, 都有良好的吸波特性^[8]。而且有文献报道^[9], 将碳纳米管加入镁、铝、铅、铁、镍等金属合金中都可以明显地细化这些合金材料的基体组织。基于以上考虑, 选用碳纳米管作为 TC4 钛合金激光焊接活性剂, 分析碳纳米管对焊缝成形和组织的影响, 以期能够选出有效的钛合金激光焊接活性剂。

1 实验

实验所用母材为宝钛集团有限公司生产的 TC4 钛合金板材, 其化学成分如表 1 所示。

表 1 TC4 钛合金的化学成分(w/%)

Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy

C	O	H	N	Al	V	Fe	Ti
0.016	0.14	0.014	0.011	6.13	4.0	0.136	Bal.

从 TC4 钛合金板材上截取尺寸为 50 mm × 25 mm × 5 mm 的试样, 采用机械和化学方法清理焊件待焊表面, 清理完毕后用无水乙醇擦拭, 干燥后待用。

选用羟基功能化多壁碳纳米管粉末(MWCNTs)为活性剂, 以蒸馏水为溶剂, 碳纳米管水分散剂(TNWDIS)为分散剂, 配制碳纳米管质量分数分别为 1%、2%、3%、4% 的悬浮液。为使碳纳米管分散良好, 将碳纳米管溶液置于超声波振荡器中进行分散。将配制好的溶液用扁平毛刷刷于焊件表面, 放置在空气中, 待干燥后施焊。

采用 GS-TFL-6000 型横流 CO₂ 激光器进行焊接, 焊接功率为 2 200 W, 焊接速度为 300 mm/min, 离焦量为 -2 mm, 焦斑直径为 0.9 mm。在施焊及冷却过程中利用氩气保护焊缝, 氩气流量为 10 L/min。在焊接过程中利用 BaumerHXC13 高速摄像机采集焊件上方的光致等离子体图像。

焊后将中部焊缝截面打磨抛光, 用 95 mL H₂O + 2.5 mL HNO₃ + 1.5 mL HCl + 1.0 mL HF 混合而成的腐蚀液腐蚀焊缝。借助 ZEISS Stemi 2000-C 显微镜观察焊缝形状, 测量熔深和熔宽。采用 ZEISS Axio Imager 光学显微镜观察焊缝显微组织。采用 HVS-30Z/LCD 显微硬度计测量接头硬度。采用 QUANTA FEG65 场发射扫描电镜观察涂覆层碳纳米管的分散状态, 用 OXFORD X-Max50 能谱仪测定焊缝元素含量。利用 Philips APD-10 型 X 射线衍射仪测定焊缝组织的物相组成。

2 结果与分析

2.1 涂覆效果比较

将碳纳米管质量分数为 1% ~ 4% 溶液涂覆在 TC4 钛合金样品表面, 如图 1 所示。由图 1 可以看出, 碳纳米管质量分数为 4% 的溶液涂覆效果较好, 涂覆层均匀致密。为进一步观察涂覆层中碳纳米管的分散状态, 利用扫描电镜观察碳纳米管质量分数为 4% 的涂覆层微观形貌, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 涂覆层中碳纳米管的分散状态良好, 没有产生团聚现象。所以实验选择对涂覆碳纳米管质量分数为 4% 溶液焊件施焊, 并对其焊缝进行研究。

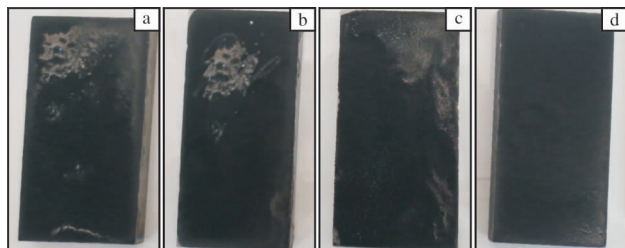


图 1 TC4 钛合金表面不同质量分数碳纳米管涂覆层的宏观形貌
Fig. 1 Macro-morphologies of carbon nanotubes coating with different content of carbon nanotubes on TC4 titanium alloy: (a)1%; (b)2%; (c)3%; (d)4%

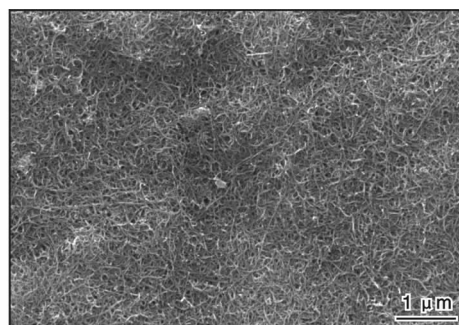


图 2 碳纳米管涂覆层的微观形貌
Fig. 2 Micro-morphology of carbon nanotubes coating

2.2 焊缝成形

在给定的焊接参数下对未涂覆碳纳米管和涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金试板分别施焊, 焊缝外观形貌如图 3 所示。



图 3 未涂覆和涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊缝外观形貌
Fig. 3 Weld appearance morphologies of TC4 titanium alloy:
(a) without carbon nanotubes; (b) with carbon nanotubes

从 TC4 钛合金激光焊缝表面颜色判断, 在试验条件下, 涂覆碳纳米管后造成焊缝氧化, 但并不严重。另外, 与未涂覆碳纳米管的焊缝相比, 涂覆碳纳米管使得焊缝中心成形不太饱满, 焊缝鱼鳞纹比较尖锐。为了进一步分析碳纳米管对 TC4 钛合金激光焊缝成形的影响, 在显微镜下观察了焊缝截面形状并测量了焊缝熔深和熔宽, 如图 4 所示。由图 4 可以看出, 无论涂覆还是未涂覆碳纳米管, TC4 钛合金 CO₂ 激光焊缝截面都呈“钉形”, 这是因为激光束的能量达到了 TC4 钛合金的气化阈值, 焊接过程中形成“匙孔”, 产生所谓的小孔效应。激光束入射到匙孔内, 经孔壁多次反射到熔池上部, 使得熔池上部吸收的热量比下部多, 所以形成上宽下窄的“钉形”焊缝截面形状。通过测量及计算可得: 未涂覆碳纳米管的焊缝熔深(H)为 2.951 2 mm、熔宽(B)为 5.150 4 mm、深宽比(H/B)为 0.573 0; 涂覆碳纳米管的焊缝熔深(H)为 3.127 6 mm、熔宽(B)为 4.974 1 mm、深宽比(H/B)为 0.628 8。在 TC4 钛合金表面涂覆碳纳米管可使焊缝熔深增加约 6%, 熔宽降低约 4%, 深宽比增加约 10%。从提高焊接效率和降低热影响区宽度角度来讲, 涂覆碳纳米管有利于 TC4 钛合金焊缝成形。

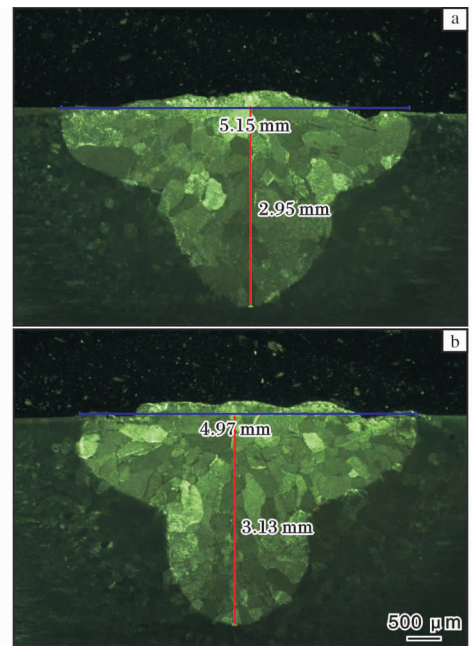


图 4 未涂覆与涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊缝截面形状
Fig. 4 Weld cross section shapes of TC4 titanium alloy:
(a) without carbon nanotubes; (b) with carbon nanotubes

激光焊过程中, 影响工件激光吸收率的因素主要有: ①激光波长; ②工件表面状态, 如表面粗糙度和表面涂层; ③工件自身性质, 如金属的电阻率; ④光致等离子体。通过归纳分析以上因素可知, 本次试验中造成涂覆碳纳米管焊缝成形变化的可能原因主要是工件表面状态变化和光致等离子体变化造成的。

激光深熔焊时, 激光功率密度达到了工件金属的气化阈值, 产生金属蒸气, 金属蒸气中一些自由电子通过吸收激光能量碰撞金属蒸气和周围气体原子使其电离, 电子密度呈雪崩式增长而形成光致等离子体^[10]。激光焊的许多参数都会影响熔池的几何形状, 并最终影响焊缝的成形, 焊缝形貌是由这些参数决定的不同物理现象相互作用的结果, 其中光致等离子体是众多影响因素之一。

光致等离子体能够吸收激光能量, 所以对于焊件来讲, 光致等离子体会降低焊件对激光的吸收, 即产生所谓的“屏蔽效应”。光致等离子体的吸收作用与激光入射方向等离子体的高度有关, 其关系如式(1)所示^[11]。

$$I = I_0 e^{-\alpha h} \quad (1)$$

式中: I 为穿过光致等离子体发生衰减后的激光功率密度; I_0 为入射激光功率密度; α 为等离子体吸收系

数; h 为等离子体高度。由式(1)可知, 等离子体高度尺寸越大, 对激光的吸收作用越强。利用高速摄像系统采集了涂覆与未涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊件激光焊过程中焊件上方的光致等离子体形态图, 选择具有典型形态特征, 且采集时刻相同(分别是 1、2、3、4、5 s)的图像进行分析, 如图 5 所示。整体观察图 5 未发现涂覆碳纳米管后光致等离子体在激光入射方向(垂直方向)的高度产生明显的变化, 说明碳纳米管对于光致等离子体对激光的吸收作用影响有限。

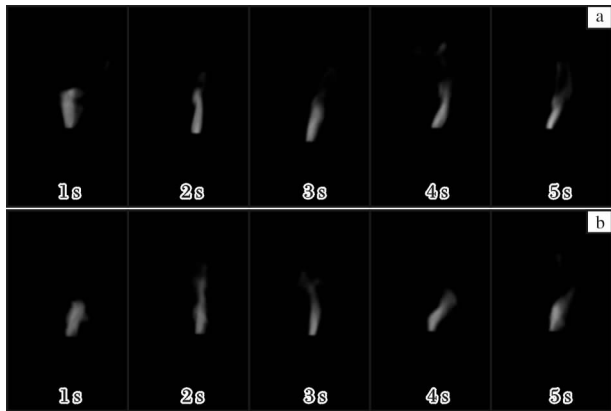


图 5 未涂覆和涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金激光焊接过程中的光致等离子体形态

Fig. 5 Laser induced plasma morphologies during laser welding of TC4 titanium alloy: (a) without carbon nanotubes; (b) with carbon nanotubes

光致等离子体属于光疏介质(折射率小于 1), 激光穿过光致等离子体时会产生散射, 即所谓的“负透镜效应”^[11]。散射作用受光致等离子体面积影响, 面积越大, 散射作用越强。通过观察图 5 可以看出, 涂覆碳纳米管后光致等离子体的面积没有明显变化, 说明涂覆碳纳米管对光致等离子体的激光散射作用影响不大, 因而涂覆碳纳米管后焊缝成形的变化与光致等离子体的关系不大, 主要归因于焊件表面状态的变化。

涂覆碳纳米管焊件的表面粗糙度较未涂覆焊件更大。除此之外, 碳纳米管不仅具备纳米材料因小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性而具有的吸波特性和, 而且其特有的高电、磁损耗正切角及独特的 AB 效应等, 还令其具有比其他的纳米材料更优越的电磁吸波性能^[12]。综合分析可知, 涂覆碳纳米管后 TC4 钛合金 CO₂ 激光焊焊缝成形的变化是由于碳纳米管增加了对 CO₂ 激光的吸收率的原因。

2.3 焊缝组织

图 6 为未涂覆和涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊缝显微组织。由图 6 可以看出, 涂覆碳纳米管后, 焊缝显微组织未发生明显变化, 都是 β 晶内分布交错的马氏体 α' 相构成的网篮状组织。 α' 相是高温 β 相中的合金元素来不及扩散, 转变为与母相成分相同而晶体结构不同的固体^[13]。

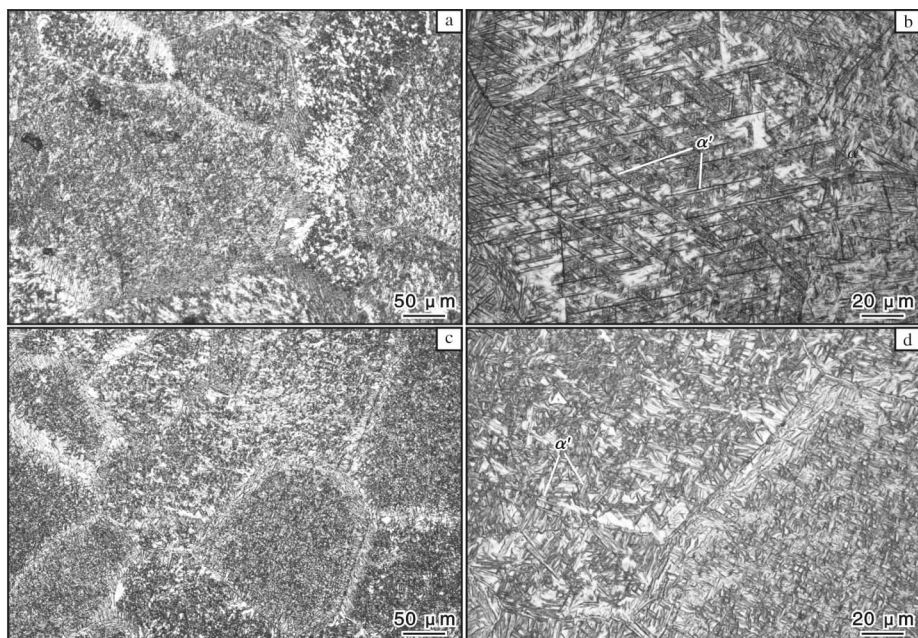


图 6 未涂覆和涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊缝显微组织

Fig. 6 Microstructures of TC4 titanium alloy weld: (a, b) without carbon nanotubes; (c, d) with carbon nanotubes

由图 6 还可以看出，涂覆碳纳米管的焊缝晶粒较未涂覆焊缝细小，晶内的马氏体 α' 相短小。这是因为碳纳米管提高了激光吸收率的缘故。焊缝的冷却速率与焊缝温度的关系见式(2)^[14]。

$$R = \frac{dT}{dx}v = 2\pi K\rho C_p \left(\frac{vt}{q}\right)(T - T_0)^3 \quad (2)$$

式中： R 为冷却速率； T 为焊缝温度； x 为母材到焊缝的距离； v 为焊接速度； K 为玻尔兹曼常数； ρ 为材料密度； C_p 为比热容； t 为板厚； q 为散热速率； T_0 为母材温度。

由式(2)可知，焊缝冷却速率 R 与焊缝温度和母材温度差值的 3 次方成正比，说明温度变化对熔池金属的结晶速度影响显著。在其他参数不变情况下，涂覆碳纳米管焊件的激光吸收率更高，使得焊缝温度升高，在冷却过程中焊缝冷却速度增加，结晶组织来不及长大，形成的 β 晶粒比未涂覆碳纳米管的小，而且晶内的 α' 相也较未涂覆碳纳米管的短小一些。

2.4 焊缝硬度及物相组成

图 7 为未涂覆和涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊缝显微硬度曲线。由图 7 可以看出，不论涂覆还是未涂覆碳纳米管，焊缝的硬度都处于较高水平。这是因为焊缝组织主要由马氏体 α' 相构成，母材 TC4 钛合金显微组织由 $\alpha + \beta$ 相构成，所以焊缝硬度处于较高。由图 7 还可以发现，涂覆碳纳米管对焊缝硬度影响不大，这是因为马氏体 α' 相属于代位固溶体，对合金的强化作用较小^[15]。

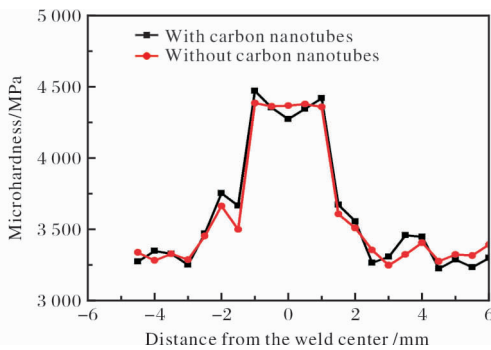


图 7 涂覆和未涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊接接头硬度分布
Fig. 7 Hardness distribution of TC4 titanium alloy welded joints with and without carbon nanotubes

为了进一步分析碳纳米管在 TC4 钛合金激光焊接过程中的作用，利用能谱对未涂覆与涂覆碳纳米管的焊缝进行了成分分析，结果见图 8。由图 8 可见，未涂覆与涂覆碳纳米管的焊缝成分一致，且涂

覆碳纳米管的焊缝中未检测到碳元素。

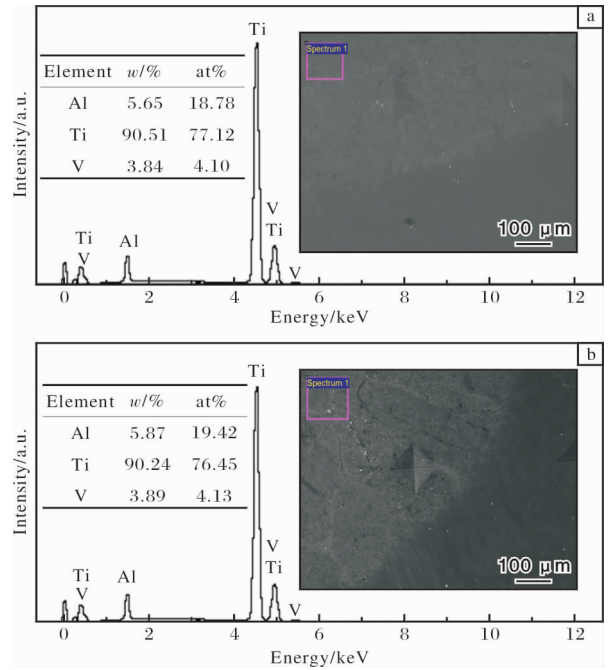


图 8 未涂覆和涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊缝的 EDS 分析结果

Fig. 8 EDS analysis results of TC4 titanium alloy weld: (a) without carbon nanotubes; (b) with carbon nanotubes

图 9 为未涂覆和涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊缝的 XRD 图谱。由图 9 可以看出，涂覆与未涂覆碳纳米管的焊缝显微组织均由 α' 相组成，没有检测到其他新相存在，说明碳纳米管对焊缝显微组织的物相组成没有明显的影响。XRD 图谱中未见碳的衍射峰，说明合金表面涂覆的碳纳米管未熔入焊缝中。这是因为激光能量较强，焊接时熔池处于剧烈的振荡状态且有金属蒸气从熔池喷出，再加上碳纳米管密度较低，所以碳纳米管很难进入熔池。

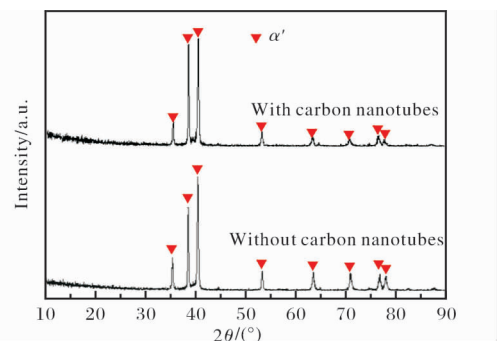


图 9 涂覆和未涂覆碳纳米管的 TC4 钛合金焊缝的 X 射线衍射图谱

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of TC4 titanium alloy welds with and without carbon nanotubes

3 结 论

(1) TC4 钛合金表面涂覆碳纳米管质量分数为 4% 的活性剂溶液, 形成的涂覆层均匀致密, 涂覆效果较好。在选定焊接参数条件下, 该涂覆层可使焊缝熔深增加约 6%, 熔宽降低约 4%, 深宽比增加约 10%。

(2) 由于碳纳米管提高了激光吸收率, 使得焊缝温度升高、冷却速度增加, 所以涂覆碳纳米管的焊缝组织的 β 晶粒较未涂覆碳纳米管的细小, β 晶粒内的 α' 相也比未涂覆碳纳米管的短小。碳纳米管对焊缝硬度和显微组织相构成无明显影响。

参考文献

- [1] 刘莹, 曲周德, 王本贤. 钛合金 TC4 的研究开发与应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 28(1): 47-50.
- [2] 陈俐, 巩水利, 姚伟. 活性剂对钛合金激光焊焊缝成形影响[J]. 焊接, 2008(11): 32-37.
- [3] 孙昊, 张兆栋, 刘黎明. 镁合金的低功率激光活性焊[J]. 焊接学报, 2007, 28(4): 49-52.
- [4] 单际国, 张涛, 任家烈. 氧化物复合活性焊剂对聚焦光束焊接熔深的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(2): 8-12.
- [5] Qin G L, Wang G G, Zou Z D. Effects of activating flux on CO₂ laser welding process of 6013 Al alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 23-29.
- [6] Kuo M, Sun Z, Pan D. Laser welding with activating flux[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2001, 6(1): 16-22.
- [7] 王小博, 杨立军, 石文玲, 等. 6061 铝合金薄板低功率活性 Nd: YAG 激光焊的作用机理[J]. 机械工程学报, 2013, 49(4): 37-43.
- [8] 金宇龙, 董胜奎. 新型碳纳米管吸波材料研究进展及展望[J]. 材料导报, 2015, 29(2): 19-22.
- [9] 曾刚, 曾效舒, 黄秋玉, 等. 碳纳米管泛用合金晶粒细化剂的作用[J]. 材料导报, 2012, 26(11): 134-138.
- [10] 史俊峰, 肖荣诗, 左铁钊. 激光深熔焊光致等离子体行为与控制[J]. 激光杂志, 2000, 21(5): 40-42.
- [11] 赵良磊, 唐卓, 李国华, 等. 等离子体在大功率激光深熔焊中的作用及其影响因素的分析[J]. 应用激光, 2007, 27(5): 357-361.
- [12] 赵德旭, 李巧玲, 张存瑞, 等. 纳米材料吸波特性的研究现状[J]. 中国粉体工业, 2009(4): 17-20.
- [13] 赵永庆, 陈永楠, 张学敏, 等. 钛合金相变及热处理[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012: 102-106.
- [14] 王纯. TC4 钛合金的活性焊剂钨极氩弧焊工艺研究[J]. 现代焊接, 2009(1): 15-22.
- [15] 邓安华. 钛合金的马氏体相变[J]. 上海有色金属, 1999, 20(4): 193-199.

2019 年 7—12 月日本钛锭产量及钛材产销数据统计

日期	钛锭产量/t	国内钛材出货量/t	国外钛材出货量/t	钛材出货量合计/t
2019 年 7 月	2 254	494	791	1 285
2019 年 8 月	1 672	504	701	1 205
2019 年 9 月	1 799	602	1 160	1 762
2019 年 10 月	1 887	486	646	1 132
2019 年 11 月	1 507	460	821	1 281
2019 年 12 月	1 945	437	745	1 182
合计	11 064	2 983	4 864	7 847

2019 年 7—9 月日本海绵钛产销数据统计

日期	海绵钛产量/t	国内海绵钛出货量/t	国外海绵钛出货量/t	海绵钛出货量合计/t
2019 年 7 月	5 073	2 450	2 577	5 127
2019 年 8 月	5 207	2 102	3 216	5 318
2019 年 9 月	4 794	1 906	3 483	5 389
合计	15 074	6 458	9 376	15 834