

激光熔化沉积 DZ408 镍基高温合金微细柱晶 显微组织及性能

姜 华 汤海波 方艳丽 王华明

(北京航空航天大学大型整体金属构件激光直接制造教育部工程研究中心, 北京 100191)

摘要 采用激光逐层熔化沉积工艺制备出了 DZ408 高温合金板状试样, 分析了其激光沉积态及热处理后的显微组织, 测试合金的室温拉伸力学性能并分析了其断裂机理。结果表明, 激光熔化沉积(LMD) DZ408 镍基高温合金沿沉积方向具有快速凝固定向生长微细柱晶组织, 其一次枝晶间距约为 $26\ \mu\text{m}$ 、二次枝晶间距约为 $8\ \mu\text{m}$, 但在枝晶尺度范围内仍存在较明显的元素枝晶偏析, 枝晶间 γ' 尺寸大于枝晶干。顶层沉积层由定向生长微细树枝晶和非定向树枝晶组成, 相遇处由于合金液补缩不足产生疏松。在激光沉积过程中选择足够的重熔率, 将非定向自由生长树枝晶层和疏松区重熔, 是获得致密定向微细柱状晶的必要条件。经过后续热处理, 测试合金的室温抗拉强度为 1507 MPa, 延伸率为 14.5%。

关键词 激光技术; 激光熔化沉积; 定向快速凝固; DZ408; 组织; 室温拉伸

中图分类号 TG665; TG113; TG132.3⁺2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0203004

Microstructure and Mechanical Properties of Rapid Solidified Ultra-Fine Columnar Grain Ni-Base Superalloy DZ408 by Laser Melting Deposition Manufacturing

Jiang Hua Tang Haibo Fang Yanli Wang Huaming

(Engineering Research Center of Ministry of Education on Laser Direct Manufacturing for Large Metallic Components, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract Directionally rapid solidified Ni-base superalloy DZ408 with ultra-fine columnar grain structure is produced by the laser melting deposition (LMD) manufacturing process. Microstructure and mechanical properties of the laser melting deposited DZ408 before and after heat treatment are analyzed and tested. Results show that as-deposited microstructure is directionally solidified dendrites with the primary dendrite arm spacing of approximately $26\ \mu\text{m}$ and the secondary dendrite arm spacing of approximately $8\ \mu\text{m}$. The size of γ' in the interdendritic zones is larger than that in the dendritic cores. The unidirectional columnar layer and interdendritic shrinkage should be sufficient remelted to ensure the densification and epitaxy between the depositing layer and the previous one. After proper heat treatment, the room temperature tensile strength of the DZ408 superalloy is 1507 MPa, while the elongation along the deposition direction is 14.5%.

Key words laser technique; laser melting deposition; directional rapid solidification; DZ408; microstructure; room temperature tensile properties

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3390

1 引言

涡轮叶片是航空发动机最关键的构件, 它的工

作条件最为恶劣, 要求所用合金要有优异的力学性能, 具备良好的抗氧化、抗腐蚀能力, 高温下长期的

收稿日期: 2011-09-16; 收到修改稿日期: 2011-11-10

基金项目: 国家 973 计划(2010CB731705)资助课题。

作者简介: 姜 华(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光材料加工制造方面的研究。E-mail: jhkl1107@yahoo.com.cn

导师简介: 汤海波(1979—), 男, 博士, 讲师, 主要从事先进材料激光制备科学与成形技术等方面的研究。

E-mail: tanghb@buaa.edu.cn(通信联系人)

组织稳定性,先进航空发动机涡轮叶片都必须采用定向凝固高温合金及单晶高温合金制造^[1~3]。

传统定向凝固技术如功率降低法、高速凝固法及液态金属冷却法,温度梯度小,凝固冷却速度低,定向凝固柱晶组织粗大、枝晶间疏松及合金元素凝固偏析严重,初熔温度严重降低,热处理窗口减小甚至完全丧失,导致合金力学性能和使用温度严重降低,致使定向凝固柱晶镍基合金优异的性能潜力难以充分发挥。提高定向凝固过程的温度梯度及冷却速度是细化定向凝固柱晶组织、降低合金元素偏析、提高其热处理工艺性能及高温力学性能的最有效方法之一^[4,5]。

激光熔化沉积(LMD)成形技术,将快速凝固激光材料制备与快速原型制造技术有机结合,通过合金粉末激光熔化——快速凝固逐层沉积,无需模具及工装直接由零件 CAD 模型一步完成高性能“近终形”复杂零件的快速成形制造,沉积过程中液固界面处的超高温梯度及无界面热传导快速凝固冷却,可以实现金属材料的外延生长定向凝固,为制备组织细小致密、成分均匀,初熔温度高、热处理窗口宽的定向生长快速凝固微细柱晶高温合金提供了可能,也为解决定向凝固“瓶颈”提供了一条新的技术途径^[6~9]。

定向凝固柱晶镍基高温合金 DZ408 是一种主要靠 γ' 相的第二相强化和难溶元素的固溶强化、 γ' 相的体积分数超过 60% 的先进涡轮叶片用高温合金,其难熔元素 Ta、W、Mo 质量分数总和超过 13%。为降低合金定向凝固过程中的晶界热裂纹倾向和改善晶界强度及塑性,加入了质量分数为 1.5% 的 Hf。DZ408 合金基体和 γ' 相的电子空位数均小于出现 σ 相的临界值,在长期使用过程中不会出现 σ 相,具有较高的拉伸和持久性能^[10]。

表 1 DZ408 粉末化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of DZ408 alloy powders (mass fraction, %)

C	Co	Cr	Mo	Ti	W	Al	Ta	Hf	Ni
0.086	8.97	8.03	0.50	0.66	9.34	5.51	3.28	1.46	Bal.

3 结果与讨论

3.1 激光熔化沉积 DZ408 的组织分析

激光熔化沉积 DZ408 合金板状试样由于凝固过程中冷却速率快、温度梯度高,枝晶选择与热流方向最为接近的择优取向 $\langle 100 \rangle$ 方向外延生长并形成定向柱晶组织^[11,12]。图 2 为 DZ408 激光熔化沉积试样垂直于扫描方向和垂直于沉积方向低倍组织,

目前关于激光熔化沉积 DZ408 镍基高温合金的相关研究还未见报道。本文利用激光熔化沉积成形技术制备出具有定向生长微细柱晶凝固组织的 DZ408 高温合金,并分析了合金的沉积态组织及热处理对组织和性能的影响。

2 实验方法

选用真空感应熔铸 $\phi 75$ DZ408 高温合金棒材为原料,通过真空等离子体旋转电极雾化方法制备激光成形专用球形合金粉末(粒度为 60~200 目),其化学成分如表 1 所示。激光熔化沉积定向快速凝固实验在 5 kW Rofin DC50 CO₂ 激光熔化沉积材料制备与快速成形设备上,基材为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢板。激光熔化沉积在充高纯氩气的成形腔中进行,腔内气氛氧体积浓度小于 70 $\mu\text{L/L}$ 。利用聚焦高能激光束对同轴输送的高温合金粉进行逐层熔化沉积。通过激光熔池的超高温梯度及无界面的热传导快速凝固冷却,实现熔池金属的外延生长定向快速凝固,制备出具有微细柱晶的定向快速凝固组织如图 1 所示。激光熔化沉积定向快速凝固工艺参数为:激光功率 3500 W,束斑直径 4~5 mm,扫描速度 400~600 mm/min。

对所沉积 DZ408 合金进行了热处理,热处理制度为 1230 $^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h} + 1260 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h/空冷} + 1080 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ h/空冷} + 870 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ h/空冷}$ 。测试了激光熔化沉积 DZ408 合金沉积态和热处理态的室温拉伸性能,拉伸试样沿枝晶定向生长方向加工成板型拉伸试样,其标距长度为 10 mm,总长度为 34 mm,宽为 2.5 mm,厚为 1 mm。利用光学金相(OM)、X 射线衍射仪(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)观察分析热处理前后试样的微观组织和拉伸试样断口形貌。

可以看出试样由定向良好的柱晶组成,具有细小、均匀的快速凝固树枝晶组织特征,一次枝晶间距约 26 μm ,二次枝晶间距约 8 μm ,二次枝晶臂发达,呈明显的十字状。

图 2(a)为激光熔化沉积 DZ408 单道沉积板状试样顶端垂直于扫描方向的金相显微照片,可以看到在最后沉积层中凝固组织由顶部二次枝晶发达的

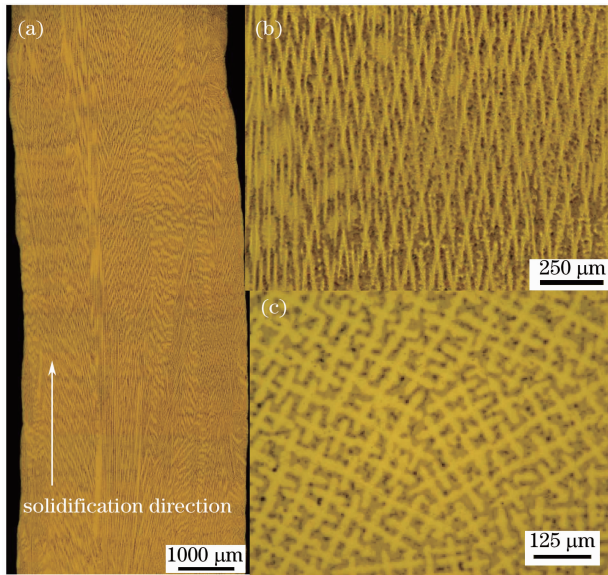


图 1 激光熔化沉积定向快速凝固微细柱晶显微组织。

(a), (b) 垂直于扫描方向; (c) 垂直于沉积方向

Fig. 1 Microstructure of LMD directional rapidly solidified DZ408. (a), (b) Cross section along build-up direction; (c) cross section perpendicular to build-up direction

非定向自由生长树枝晶和定向性良好的微细柱晶组成。在激光成形过程中,激光熔池液固界面处存在超高的温度梯度,由底部到顶部,温度梯度逐渐降低,枝晶凝固速度逐渐增大,热量主要垂直于熔池底向基体散热,枝晶组织以前一层沉积层为基材外延

生长向上发展,形成定向微细柱晶,而在熔池顶部,随着激光不断的往复扫描,基体的热容量趋于饱和,熔池表面向基体传热减缓,主要向保护气中散热^[13],合金液冷却到熔点以下,充分达到临界形核过冷度,而后迅速形核,向熔池内部发散长大,形成非定向自由生长树枝晶^[14]。由于熔池顶部的温度梯度低于底部,凝固速度沿沉积方向分量较小,同时冷却速度要低于熔池底部,使得枝晶的二次臂将有更长的凝固时间进行生长^[11],因而形成二次枝晶相对发达的非定向树枝晶,见图 2(d)。

可以看出,激光熔化沉积 DZ408 最后沉积层在非定向自由生长树枝晶和定向微细树枝晶相遇处存在较明显的疏松区,在定向枝晶末端有明显空洞如图 2(a), (b)。根据定向凝固理论,糊状区为固相和液相两相之间固液同时存在的区域,所有的显微组织和缺陷都在糊状区中形成^[15]。由于 DZ408 合金元素含量高,合金化程度大,结晶温度间隔宽,形成组分过冷面很大,即使在激光熔化沉积快速凝固条件下,糊状区也超过了 2 mm,相应不可补缩区较宽,使得一些缝隙在完全凝固之前已被封闭,液体无法流入以填补它的收缩,从而在枝晶间留下细小的空洞^[16],见图 2(c)~(e)。而在顶层沉积层凝固末期,定向生长微细树枝晶和非定向树枝晶在相遇处由于缺乏合金液补缩形成很明显的疏松区。

对于激光熔化多层沉积试样,由于每一层沉积

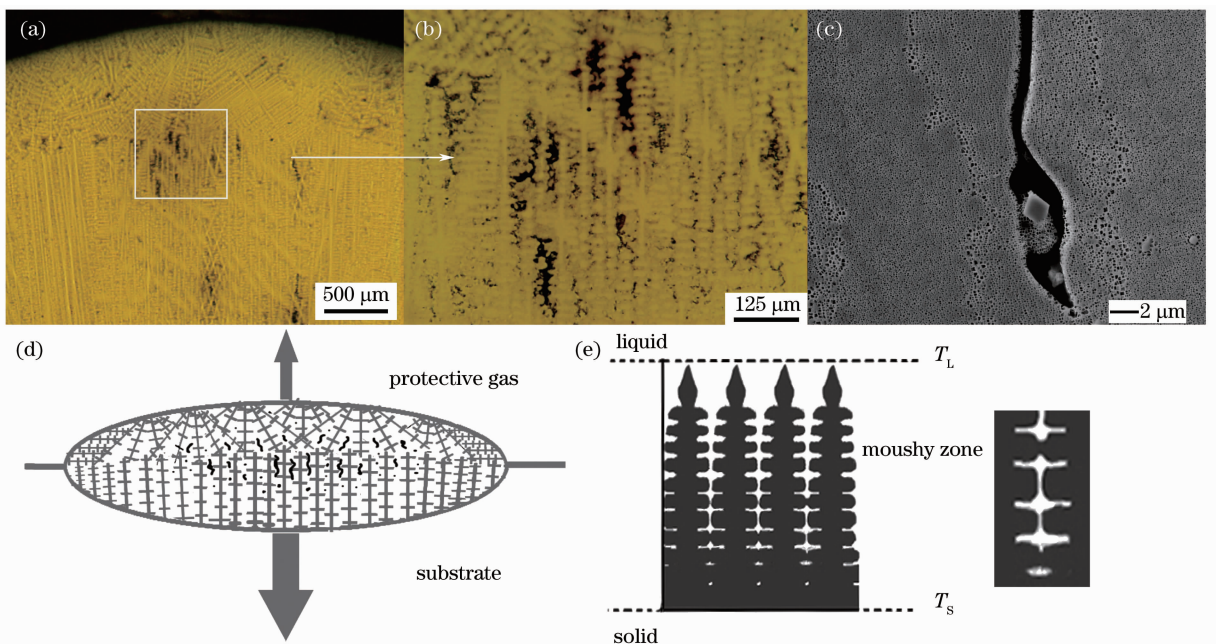


图 2 激光熔化沉积定向快速凝固镍基高温合金 DZ408 显微组织。(a), (b), (c) 沉积层显微组织; (d), (e) 组织示意图

Fig. 2 LMD directional rapidly solidified Ni-base superalloy DZ408. (a), (b), (c) Top microstructure;

(d), (e) illustration

层都由底部的定向微细柱晶和顶层的非定向自由生长树枝晶组成,且在相交处存在明显的枝晶疏松区,因此在沉积过程中,不同的重熔率,对沉积试样的组织和性能有着直接的影响^[17]。重熔率过低,重熔深度小于非定向自由生长树枝晶层的厚度时,非定向自由生长树枝晶不能完全重熔,待沉积下一层时,择

优取向与热流方向最为接近的枝晶占据最为有利的方向,在生长过程中逐步将生长取向与温度梯度方向相差较大的枝晶淘汰掉,再次形成垂直于扫描方向的定向枝晶,但在组织中形成层间分布的非定向自由生长树枝晶带,破坏了外延柱状晶组织的连续性^[11],见图 3(b)和(e)。

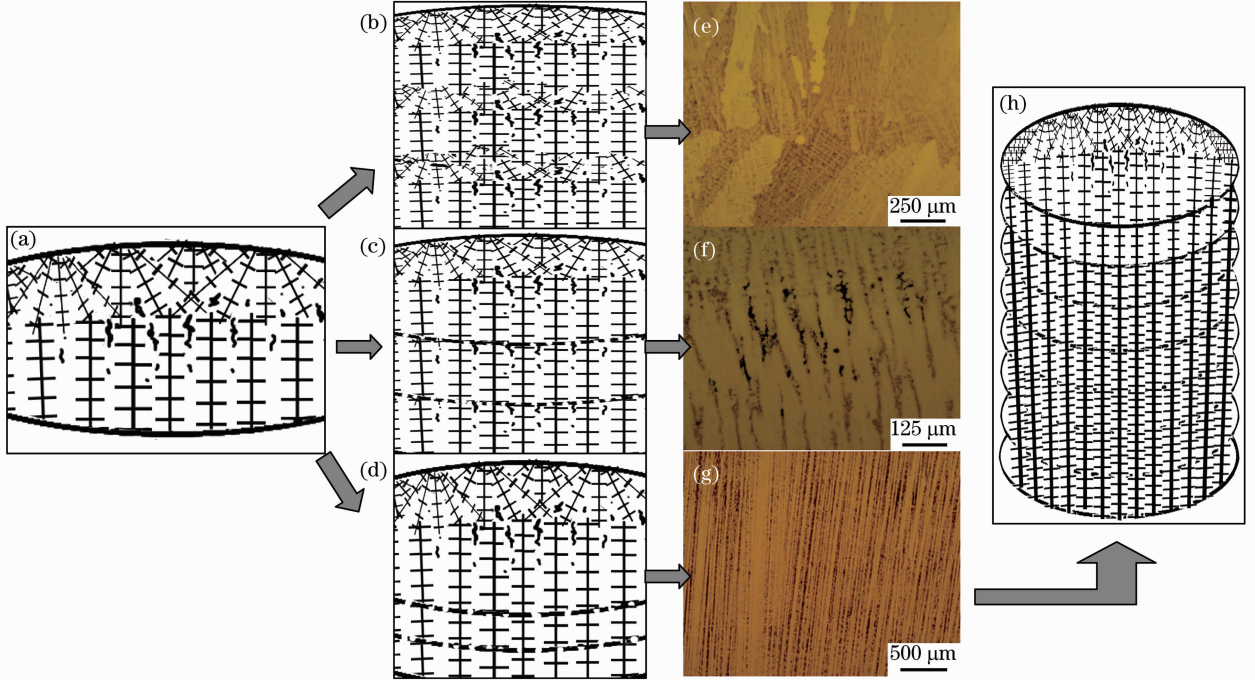


图 3 激光熔化沉积镍基高温合金 DZ408。(a), (b), (c), (d), (h)组织示意图;(e), (f), (g)显微组织
Fig. 3 LMD directional rapidly solidified Ni-base superalloy DZ408. (a), (b), (c), (d), (h) Illustration;
(e), (f), (g) microstructure

若重熔深度大于非定向自由生长枝晶层,但不能完全把因缺少合金液产生的疏松区重熔时,枝晶能够在高的温度梯度下以前一层为基材实现外延生长,而前一层疏松区不能在沉积过程中完全愈合,在试样的沉积层间形成疏松带,严重影响材料性能,见图 3(c)和(f)。因此,以前一层为基材继续沉积时,不仅要求在沉积方向要有足够高的温度梯度 G ,实现枝晶强制定向生长,还需选择足够大的重熔率来消除非定向自由生长树枝晶区和疏松区,以获得致密、连续的定向生长微细树枝晶组织,见图 3(d), (g), (h)。

对于激光熔化沉积 DZ408,由于合金化程度高,糊状区过宽,合金液补缩不足而产生的疏松及孔洞,将严重影响合金成形件的使用,因此需进一步调整激光加工参数,以提高定向凝固固液界面的温度梯度 G 及定向凝固速率 R ,以缩小凝固区间,减少固液两相间的宽度,提高合金液的补缩能力,降低偏析,提高合金组织的致密性。而如何选择恰当的激光功率、扫描速度等参数,还有待于深入研究。

3.2 激光熔化沉积 DZ408 显微组织和力学性能

图 4(a)~(c)为激光熔化沉积 DZ408 镍基高温合金沉积态显微组织。从中可以看出,合金沉积态组织细小,合金元素偏析程度小,元素偏析范围仅限于微米尺度的枝晶尺度范围内。结合 XRD 分析,激光熔化沉积 DZ408 中主要含有 γ, γ' 两相,其他析出相由于体积分数很小而不能识别^[18]。沉积态组织中,枝晶干区域的 γ' 相尺寸明显小于枝晶间区域,前者约为 65~135 nm,后者约为 100~200 nm,其中枝晶干区 γ' 相形状为椭圆形,而枝晶间区的 γ' 相粗大、形状不规则。这是由于当合金以树枝状组织凝固时,枝晶间富含 Al、Ti 等 γ' 相形成元素,造成枝晶间处 γ' 相形成元素的过饱和浓度较大,增加了 γ' 相形核长大的驱动力,使得枝晶间 γ' 相优先形核,造成枝晶间的 γ' 相尺寸较大^[5]。图 4(c),沉积态组织中枝晶间分布着少量的细层片状 γ/γ' 共晶,体积分数约 1.4%,并弥散分布着尺寸较大的块状颗粒相,其尺寸为 1~3 μm ,体积分数约为 1%。根

据能谱仪(EDS)分析这些析出物主要为 MC 碳化物, M 主要为 Ti 和 Ta。

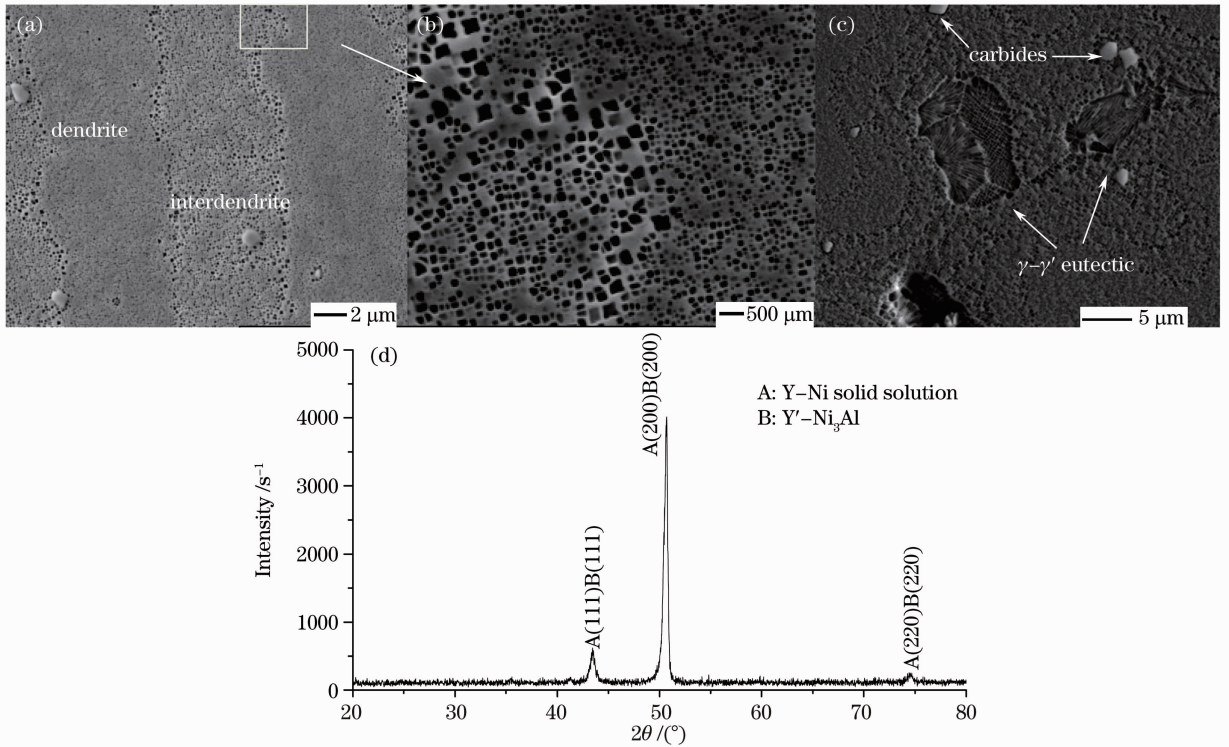


图 4 激光熔化沉积镍基高温合金 DZ408。(a), (b), (c)显微组织;(d)沉积态 XRD

Fig. 4 LMD Ni-base superalloy DZ408. (a), (b), (c) Microstructure; (d) XRD of LMD

图 5(a)~(c)为 DZ408 合金经热处理后的显微组织,和沉积态相比初生的粗大 γ' 相和共晶溶解较充分,残余共晶量很少,时效后析出均匀的立方状 γ' 相,尺寸为 250~470 nm。表 2 为激光熔化沉积定向快速凝固微细柱晶 DZ408 高温合金室温拉伸性能测试结果,沉积态试样抗拉强度达到

1437 MPa。经热处理后,室温拉伸性能显著提高到 1507 MPa,延伸率提高到 14.5%,这主要归因于合金的固溶温度较高,在此温度下固溶,合金成分扩散得更均匀,组织偏析现象大大改善,沉积态粗大 γ' 相和共晶充分溶解,并析出大量均匀分布的立方 γ' 相。

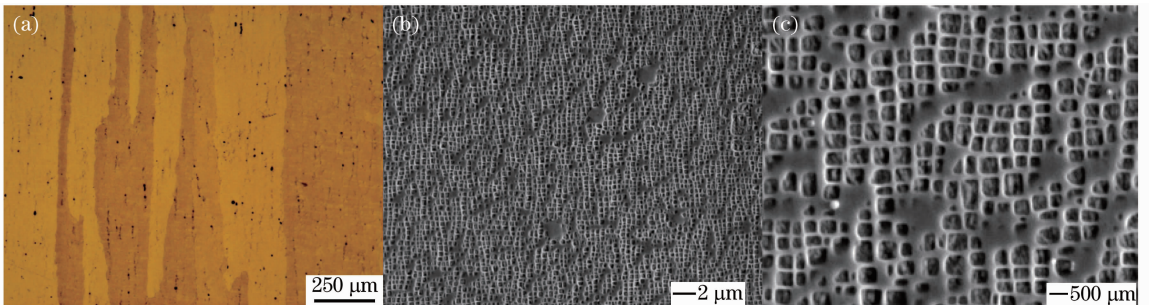


图 5 激光熔化沉积快速定向凝固 DZ408。(a), (b), (c)热处理后显微组织

Fig. 5 LMD directional rapidly solidified Ni-base superalloy DZ408. (a), (b), (c) Heat treatment microstructures

表 2 激光熔化沉积定向快速凝固 DZ408 高温合金室温拉伸力学性能测试结果

Table 2 Room-temperature tensile properties of DZ408 by LMD directional rapid solidification

Forming technique	Laser deposited	Laser deposition + heat treatment
σ_b /MPa	1437	1507
δ /%	12.9	14.5

图 6 为激光熔化沉积 DZ408 镍基高温合金热处理前后在室温下拉伸断口的显微照片。可以看出无论沉积态还是热处理后的试样,在拉伸过程中试样变形均匀,宏观上断口表面粗糙不平,颜色灰暗无结晶颗粒无金属光泽,热处理前后试样的断口都具有平台和韧窝形貌,为韧性穿晶断裂。一些韧窝内可以看到碳化物颗粒,说明韧窝形核于枝晶间的碳

化物处,图 6(c)和(f)给出了纤维区韧窝底部块状 MC 碳化物的碎裂形貌。

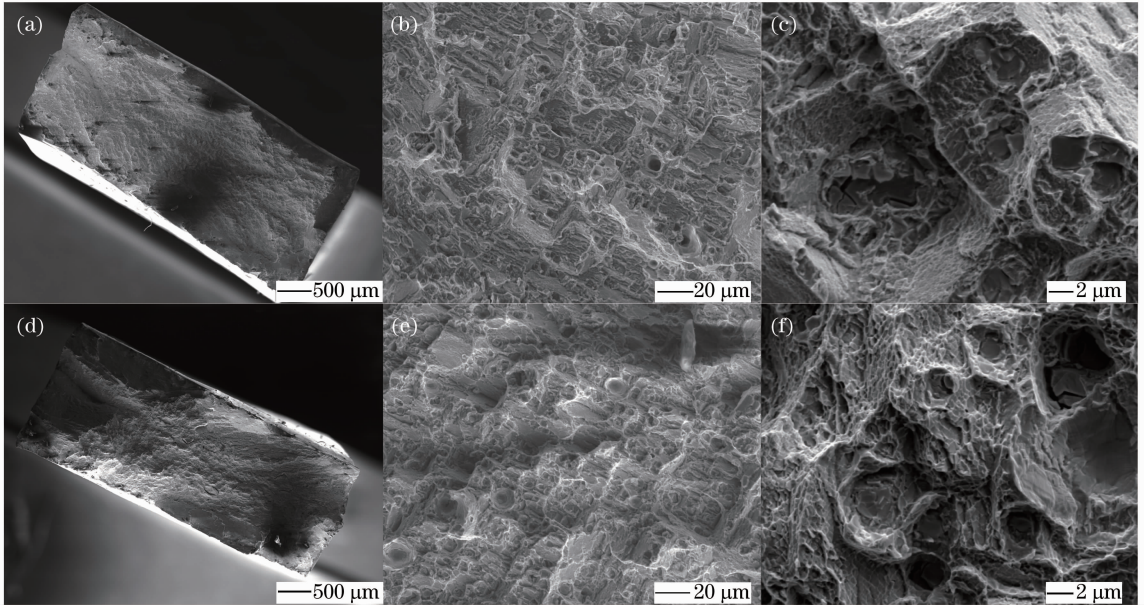


图 6 激光熔化沉积定向快速凝固 DZ408 高温合金试样断口形貌。(a), (b), (c) LMD; (d), (e), (f) 热处理

Fig. 6 Fractography of LMD directional rapidly solidified DZ408. (a), (b), (c) LMD; (d), (e), (f) heat treatment

4 结 论

1) 采用激光熔化沉积定向快速凝固工艺,制备出具有微细定向生长柱晶快速凝固组织的 DZ408 高温合金板状试样,其一次枝晶间距约为 $26 \mu\text{m}$ 、二次枝晶间距为 $8 \mu\text{m}$ 左右,在枝晶间弥散分布的块状碳化物,主要为 MC 碳化物。

2) 激光熔化沉积定向快速凝固 DZ408 高温合金最后沉积层由定向凝固微细枝晶和非定向自由生长树枝晶组成,在两种组织结合处存在因合金液补缩不足所产生的疏松区,继续沉积时应选择高的重熔率将非定向自由生长树枝晶层和疏松区完全重熔,以获得致密、连续的定向生长微细树枝晶组织。

3) 激光熔化沉积定向快速凝固 DZ408 高温合金具有优异的室温拉伸力学性能,热处理后其室温抗拉强度达 1507 MPa ,延伸率约 14.5% 。

参 考 文 献

- 1 Hu Zhuangqi, Wang Huaming, Zhang Jinghua *et al.*. Nonequilibrium solidification of single crystal nickel-base superalloy[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1993, (1): 15~22
- 胡壮麒, 王华明, 张静华 等. 单晶镍基高温合金的非平衡凝固[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1993, (1): 15~22
- 2 Yu Jingjiang, Sun Xiaofeng, Guan Hengrong *et al.*. Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of DZ951 alloy[J]. *Rare Metals*, 2008, **27**(2): 216~222
- 3 Chen Jinsong. Experimental research on formation of laser sintering WC particles reinforced Ni-base alloy bulk[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 868~872

陈劲松. 激光烧结 WC 颗粒增强镍基合金块体成形实验研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 868~872

- 4 Wang Huaming, Zhang Lingyun, Li An *et al.*. Progress on laser melting deposition processing and manufacturing of advanced aeronautical metallic structural materials and coatings[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2008, **33**(1): 82~85
- 王华明, 张凌云, 李安 等. 高性能航空金属结构材料及特种涂层激光熔化沉积制备与成形研究进展[J]. *金属热处理*, 2008, **33**(1): 82~85
- 5 Feng Liping, Huang Weidong, Lin Xin *et al.*. FGH95 superalloy laser metal forming directional solidification[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, **13**(1): 181~187
- 冯莉萍, 黄卫东, 林鑫 等. FGH95 合金激光成形定向凝固显微组织与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2003, **13**(1): 181~187
- 6 Liu Dong, Zhang Shuquan, Li An *et al.*. Microstructure and tensile properties of laser melting deposited TiC/TA15 titanium matrix composites [J]. *J. Alloys & Compounds*, 2009, **485**(1-2): 156~162
- 7 Chen Jianyin, Xue Lijue. Process-induced microstructural characteristics of laser consolidated IN-738 superalloy[J]. *Mater. Engng. A*, 2010, **527**(27-28): 7318~7328
- 8 Zhang Yongzhong, Huang Can, Wu Fuyao *et al.*. Microstructure and mechanical properties of laser direct deposited γ -TiAl alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(10): 2684~2688
- 张永忠, 黄灿, 吴复尧 等. 激光熔化沉积 γ -TiAl 合金的组织及力学性能[J]. *中国激光*, 2010, **37**(10): 2684~2688
- 9 Chen Jing, Zhang Fengying, Tan Hua *et al.*. Alloying mechanics in moving melt pool during laser solid forming from blended elemental powders [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2154~2159
- 陈静, 张凤英, 谭华 等. 激光多层熔覆沉积预混合 Ti-xAl-yV 合金粉末在熔池中的熔化与偏析行为[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2154~2159
- 10 Tan Yongning, Huang Zhaohui, Jia Xinyun *et al.*. Study on a directionally solidified superalloy DZ408 (DZ8) [C]. Beijing: Eleventh Annual Meeting of Chinese High-Temperature Alloys Proceedings, 2007. 389~391

- 谭永宁, 黄朝晖, 贾新云 等. 一种新型定向凝固柱晶高温合金 DZ408 的研究[C]. 北京: 第十一届中国高温合金年会论文集, 2007. 389~391
- 11 Huang Weidong, Lin Xin, Chen Jing *et al.*. Laser Solid Forming [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007. 117~134
黄卫东, 林 鑫, 陈 静 等. 激光立体成形[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2007. 117~134
- 12 Hu Hanqi. Fundamental of Metallic Solidification(2nd Edition) [M]. Beijing: China Machine Press, 2000. 241
胡汉起. 金属凝固原理(第2版)[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 241
- 13 He Jinjiang, Zhong Minlin, Liu Wenjin *et al.*. Observation and analysis on behaviors of powder stream concentration and molten pool in laser deposition process in controlled environment chamber [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(2): 284~288
何金江, 钟敏霖, 刘文今 等. 保护箱中激光沉积的粉末流、熔池观测与分析[J]. *中国激光*, 2006, **33**(2): 284~288
- 14 Yang Haiou, Lin Xin, Chen Jing *et al.*. Functionally gradient materials prepared with laser rapid forming [J]. *Chinese J. Laser*, 2005, **32**(4): 567~570
杨海欧, 林 鑫, 陈 静 等. 利用激光快速成形技术制造高温合金-不锈钢梯度材料[J]. *中国激光*, 2005, **32**(4): 567~570
- 15 N. Wang, S. Mokadem, M. Rappaza *et al.*. Solidification cracking of superalloy single-and bi-crystals[J]. *Acta Materialia*, 2004, **52**(11): 3173~3182
- 16 Yu Yongning. The Principle of the Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 268
余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 268
- 17 M. Gäumann, C. Bezençon, P. Canalis *et al.*. Single-crystal laser deposition of superalloys: processing-microstructure maps [J]. *Acta Materialia*, 2001, **49**(6): 1051~1062
- 18 Li Jia, Wang Huaming. Microstructure and mechanical properties of rapid directionally solidified Ni-base superalloy Rene 41 by laser melting deposition manufacturing [J]. *Mater. Sci. Engng.*, 2010, **527**(18-19): 4823~4829

栏目编辑: 宋梅梅