选区激光熔化 SRR99 高温合金的定向凝固组织及偏析

潘爱琼^{1,2},张 莉¹,王泽敏²

¹郑州科技学院机械工程学院,河南郑州 450064; ²华中科技大学武汉光电国家实验室,湖北 武汉 430074

摘要 采用选区激光熔化(SLM)成形方法,对 SRR99 镍基高温合金进行了定向凝固实验,测试了试样的显微组 织、相组成及元素偏析情况。结果表明,沉积层与铸态基板间能形成良好的冶金结合,沉积试样组织由γ相和γ'相 组成,沉积层与铸态基板组织在衍射角为 50.78°时均有一个最强衍射峰,基板的生长取向在 SLM 沉积组织中得到 了很好的延续,且试样的一次枝晶间距仅为 1~2 μm,二次臂退化甚至消失。各合金元素的偏析比均接近 1,元素 在枝晶间和枝晶干的分布较均匀。

关键词 激光技术;选区激光熔化;定向凝固组织;偏析 中图分类号 TG146.1 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.101409

Directional Solidification Microstructure and Segregation of SRR99 Superalloys by Selective Laser Melting

Pan Aiqiong^{1,2}, Zhang Li¹, Wang Zemin²

 ¹ School of Mechanical Engineering, Zhengzhou University of Science and Technology, Zhengzhou, Henan 450064, China;
 ² Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract The directional solidification experiment of SRR99 Ni-based superalloys is conducted by the selective laser melting (SLM) method, and the microstructure, the phase composition, the element segregation of samples are measured. The results show that a good metallurgical combination between the deposition layer and the as-cast substrate is formed, and the deposited samples are composed of the γ and γ' phases. There is a strongest diffraction peak both in the deposition layer and the as-cast substrate when the diffraction angle is 50.78°, which indicates that the growth orientation of the substrate gets well extended in the SLM deposition structure. The primary dendrite spacing is only 1-2 μ m and the secondary dendrite arm degenerates and even disappears. The segregation ratio of each alloy element is close to 1 and the elements are uniformly distributed at the dendrite arms and the interdendritic space.

Key words laser technique; selective laser melting; directional solidification microstructure; segregation OCIS codes 140.3390; 140.3510; 160.3900

1引 言

镍基单晶高温合金具有优异的高温性能,是制造航空发动机和燃气轮机叶片的主要材料^[1-2]。一般采用 定向凝固的方法制备镍基单晶高温合金产品,该方法可使其生长方向与主应力方向一致,消除横向晶界,减 少裂纹源,进一步提高合金的工作温度。温度梯度和凝固速率是定向凝固过程中影响铸件组织的重要工艺 参数,提高温度梯度和凝固速率可以细化枝晶^[3-5],从而改善产品的持久强度,延长使用寿命。然而,传统定 向凝固技术很难获得很高的温度梯度,产品枝晶粗大、偏析严重。新型定向凝固技术——区域熔化液态金属 冷却法可在一定程度上改善铸态组织,减轻偏析,但其一次枝晶间距仍有几十甚至上百微米^[6-7],并不能使镍

基金项目:国家自然科学基金(51075164)、河南省科技厅科技攻关项目(142102210509)

作者简介:潘爱琼(1987—),女,硕士,讲师,主要从事增材制造方面的研究。E-mail: panaiqionga@163.com

收稿日期: 2017-04-11; 收到修改稿日期: 2017-05-26

基单晶高温合金的优良性能得以充分展现。

激光快速凝固技术可在成形时获得比常规定向凝固技术高得多的温度梯度和冷却速率,分别达到 10⁵~10⁷ K·m⁻¹和10⁵~10⁹ K·s⁻¹。当激光在基体表面扫过时,高能量密度激光束在10⁻³~10⁻² s的时间 内与小范围的材料发生交互作用^[8],很薄的表层材料熔化并在激光束离开后快速凝固,可产生自下而上的超 高温度梯度,使得凝固组织定向生长。Gäumann等^[9-11]利用激光外延成形技术,在铸造单晶基板上快速生 长出定向凝固组织。冯莉萍等^[12]利用激光定向凝固技术,得到了从基材开始就定向凝固的单晶涂覆层,一 次枝晶间距仅为10~30 μm,元素偏析较轻微。金具涛等^[13]利用激光熔化沉积 Rene95 薄壁试样,得到一次 枝晶间距为 20 μm 左右的定向凝固组织。

选区激光熔化(SLM)技术是激光快速凝固技术的一种,成形时激光束熔化金属粉末,形成的熔池较浅较小,热量累积也较少,具有较大的温度梯度和凝固速率,凝固组织较细密^[14-15]。国内外学者对 SLM 成形 镍基单晶高温合金的工艺参数、致密度、显微组织和力学性能等进行了大量研究^[16-20],但关于 SRR99 镍基单 晶高温合金显微偏析行为的研究鲜有报道。本文采用 SLM 方法,通过预先铺粉和激光的逐层扫描得到定 向凝固试样,研究了 SRR99 镍基试样的显微组织特征、相组成和一次枝晶间距,并分析了试样的偏析情况。

2 实验方法

2.1 实验材料

实验选用 SRR99 镍基单晶高温合金粉末,其化学成分见表 1,经过 45 μm 筛网筛选后用扫描电子显微 镜(SEM)观察,可见图 1 所示呈球状的粉末。为减少粉末吸潮对成形质量的影响,实验前将粉末在 120 ℃ 左右的干燥箱中烘干。

选用与粉末成分相同的定向凝固铸造 SRR99 镍基单晶为基板,利用镍基单晶的外延生长特性,在 其(001)晶面进行 SLM 成形实验。为提高基板对激光的吸收率,实验前需用丙酮清洗基板。

表 1 SRR99 粉末的化学成分(质量分数,%)

Element	Al	Ti	Cr	Со	Ta	W	С	Ni
Content	5.5	2.2	8.5	5.0	2.8	9.5	0.015	Bal.

Table 1 Chemical compositions of SRR99 powder (mass fraction, %)



图 1 SRR99 粉末的 SEM 图 Fig. 1 SEM image of SRR99 powder

2.2 实验设备

SLM 实验设备主要包括激光器、数控系统、铺粉系统、气氛控制系统等,配置 200 W 光纤激光器,光斑 直径为 100 μm,波长为 1070 nm,成形腔中充满高纯度氩气作为保护气体,水、氧质量分数均在 10⁻⁵以下。

2.3 工艺参数

在前期大量实验的基础上,选取了优化的工艺参数,设置激光功率 P 为 180 W,扫描速度 V_b 为 25 m·min⁻¹,层厚 t 为 20 μ m,扫描间距 d 为 110 μ m。采用图 2 所示的层间正交扫描策略,成形试样尺寸为 6 mm×4 mm×6 mm。

2.4 测 试

SLM 成形后,用线切割方法将块状试样从基板上切取下来,分别制作基板和 SLM 沉积试样的横、纵截



图 2 扫描策略示意图 Fig. 2 Schematic of scanning strategy

面金相试样。使用光学显微镜(OM)和 SEM 观察试样显微组织,利用 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。 采用三角形法测算组织的一次枝晶间距λ₁。通过 SEM 附带的能谱仪进行线扫描和点扫描,分析合金的枝 晶偏析情况并计算元素的偏析比。

3 结果与分析

3.1 柱状晶-等轴晶转变

在 SLM 成形镍基单晶高温合金过程中,通常可以形成强制性定向凝固的枝晶组织。但由于从激光熔 池底部到顶部的温度梯度逐渐降低,成形方向由底部垂直于扫描方向逐渐转变为顶部的接近甚至平行于扫 描方向,凝固速度也从零开始逐渐增大,因此熔池顶部组织容易出现柱状晶向等轴晶的转变(CET)。

Gäumann 等^[9]提出了一个考虑快速凝固非平衡效应的 CET 模型,建立了局部凝固条件与显微组织的关系,即

$$\frac{G^n}{V_s} = K , \tag{1}$$

式中 G 为温度梯度;V_s为凝固速率; $K = a \cdot \left[\sqrt[3]{-4\pi N_0/3\ln(1-\phi_{CET})} \cdot (1/n+1)\right]^n$,其中 a < n 取值与材料有关, N₀为单位体积内的非均匀形核数, ϕ_{CET} 为等轴晶的体积分数。借鉴 Gäumann 等^[9]的方法, 取 $a = 1.25 \times 10^6 \text{ K}^{3.4} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, n = 3.4, $N_0 = 2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, $\phi_{CET} = 0.66\%$,其中 $\phi_{CET} = 0.66\%$ 为临界值。SRR99 合金 SLM 的 CET 曲线如图 3 所示。当满足 Gⁿ/V_s > K 时,理论上不会发生 CET 转变,全部为柱状晶组织;图 3 中阴影部分为 SLM 成形的凝固范围,可以看出,SLM SRR99 合金的凝固组织均在柱状晶生长范围内, 说明通过设置合理的工艺参数,基材的晶体取向能在成形过程中逐层传递,可以获得多层定向凝固组织。



3.2 定向凝固组织

镍基单晶高温合金的铸态组织主要由基体 γ 相和二次析出相 γ'相组成,凝固时首先从液相中结晶出面 心立方的单相 γ 固溶体并形成枝晶干;同时,Al、Ti、Ta 等元素向枝晶间的液相区扩散,随着结晶过程的进 行,当剩余液相的溶质浓度达到共晶点时,液相会转变为 γ-γ'共晶,如图 4(a)所示,白亮的块状物为铸态基

激光与光电子学进展

板在枝晶间析出的低熔点 γ - γ' 共晶。在随后的降温过程中,随着 γ 相固溶度的下降,在基体上析出了第二相 强化相 γ' 。铸态组织中大量的 γ - γ' 共晶会严重降低镍基单晶高温合金的高温性能。而在 SLM 成形过程 中,超高的温度梯度和凝固速率会使凝固界面前沿的糊状区变窄,减小了枝晶间 γ - γ' 共晶的生长空间,共晶 组织尺寸将大幅减小,分布将更加弥散;超高的温度梯度和凝固速率会抑制溶质元素的扩散,使枝晶干和枝晶 间的元素接近均匀分布,凝固时枝晶间剩余液相直接结晶为 γ 相,从而降低了 γ - γ' 共晶生成的几率。SLM 定向 凝固组织如图 4(b)所示,可见沉积试样与铸态基板形成了良好的冶金结合,未见块状低熔点共晶组织,基板的 生长取向在 SLM 沉积试样中得到了很好的延续。



图 4 定向凝固纵截面组织。(a)铸态基板;(b) SLM 沉积试样

Fig. 4 Longitudinal sectional microstructure of directional solidification. (a) As-cast substrate; (b) SLM deposition sample

铸态基板和 SLM 试样的 XRD 图如图 5 所示,其组织均由 γ 相和析出强化相 γ'相组成。用 Highscore 软件分析得出,γ 相和 γ'相的点阵常数分别为 0.35864 nm 和 0.35810 nm,两相的晶格常数十分相近,因此两 相的衍射峰在衍射图中相互重叠。同时,铸态基板和 SLM 试样在衍射角为 50.78°时都有一个最强的衍射 峰,说明 SLM 试样组织保持了单晶铸态基板的生长取向,表现出较好的外延生长特性。



图 5 铸态基板和 SLM 沉积试样的 XRD 图

3.3 一次枝晶间距

Hunt^[21]采用球状近似枝晶前端的方法,获得了一次枝晶间距和凝固条件的单值关系。在凝固速度充分大时,一次枝晶间距 $\lambda_1 \propto G^{-1/2} V_s^{-1/4}$,即一次枝晶间距随温度梯度和凝固速率的增大而减小。

铸态组织一次枝晶间距的测量方法通常包括三角形法和面积法,三角形法是将三个相邻枝晶的中心用 直线连接起来,其边长的平均值即为一次枝晶间距;面积法根据测试区域内每平方毫米的枝晶数目来计算一 次枝晶间距。实验采用三角形法测定铸造基板的一次枝晶间距,SRR99 镍基单晶高温合金铸造基板横截面 的光学显微组织如图 6(a)所示。可以看到,该组织由沿(001)方向定向生长的粗大柱状晶组成,经测定得到 铸造基板的平均一次枝晶间距约为 326 μm,且可以看出其二次臂十分发达,枝晶间存在大量的低熔点 γ-γ′ 共晶。SLM 沉积试样的 SEM 显微组织如图 6(b)所示,其枝晶间距仅为 1~2 μm,且二次臂退化甚至消失。

由于铸造成形过程中的温度梯度和凝固速率相对很小,而在 SLM 成形过程中,高能量激光束快速加热 合金粉末形成的微小熔池具有极快的凝固速率,同时固态基底作为冷端将形成自上而下的高温度梯度,其温 度梯度和凝固速率比常规铸造过程高,因此 SLM 组织的枝晶间距大幅减小,组织更加致密,通常具有更好 的高温持久性能。

Fig. 5 XRD patters of as-cast substrate and SLM deposition sample



图 6 SRR99 镍基单晶合金的横截面显微组织。(a)铸态基板;(b) SLM 沉积试样 Fig. 6 Transverse sectional microstructure of SRR99 Ni-based single crystal alloy. (a) As-cast substrate; (b) SLM deposition sample

3.4 元素微观偏析

一般地,只有在极缓慢的冷却条件下,固溶体固液两相中的原子才能完全扩散,然而实际生产中冷却速度相对较快,在一定温度下固溶体中原子尚未进行完全扩散,温度就继续下降了,使得固液两相有一定的浓度梯度,造成成分偏析。SRR99 铸态基板合金元素的线扫描高斯拟合曲线如图 7 所示,可以看出,Al、Ti、Ni 富集于枝晶间,且 Al、Ti 富集较明显而 Ni 富集程度较轻微;W、Co 明显富集在枝晶干上,Cr 较轻微地富集于枝晶干,且 W 的偏析程度大于 Co 的。

为了进一步表示各元素的偏析程度,定义偏析比 $k' = C_{DC}/C_{D}$,其中 C_{DC} 和 C_{D} 分别为枝晶干中心和枝晶间中心元素的质量分数。k' < 1表示元素偏析于枝晶间,k' > 1表示元素偏析于枝晶干,k' = 1表示元素无偏析,k'偏离1越多代表元素偏析程度越大。铸态基板、SLM成形试样枝晶干和枝晶间的成分和偏析比分别见表 2,3。铸态基板中 Al、Ti、Ni 的偏析比小于 1,偏析于枝晶间;W、Co、Cr 的偏析比大于 1,偏析于枝晶 干,其中 W 的偏析十分严重,Al、Ti、Co、Cr 也都存在明显的偏析现象。SLM 成形试样中元素的偏析比均接近 1,说明试样已基本处于无偏析状态,各元素在枝晶间和枝晶干的分布较均匀。SLM 有极快的凝固速率,在快速凝固条件下,当固液界面的移动速率接近或者大于溶质的扩散速率时,界面的溶质原子将直接被快速移动的界面捕获,从而可以降低偏析程度。同时,组织结构的超细化使得合金元素在固相中的扩散均匀化效应增强,且析出相在数量上的减少和在尺度上的弥散均利于 SLM 成形试样中合金元素的均匀分布^[22]。



图 7 合金元素在铸态基板上的分布。(a)扫描线;(b) Al、Ti;(c) W、Co;(d) Ni、Cr Fig. 7 Alloy element distribution on as-cast substrate. (a) Scanning line; (b) Al、Ti; (c) W、Co; (d) Ni、Cr

表 2 铸态基板的成分和偏析比

Table 2 Compositions of as-cast substrate and segregation ratio

Floment	Mass fr	L [']		
Liement	Dendrite arm	Interdendritic space	R	
Al	4.51	5.81	0.776	
Ti	1.37	2.97	0.461	
Ni	63.33	68.72	0.922	
W	12.70	5.40	2.352	
Со	5.66	4.29	1.319	
Cr	8.34	6.08	1.372	

表 3 SLM 沉积试样的成分和偏析比

Table 3 Compositions of SLM deposition sample and segregation ratio

Elt	Mass f			
Element	Dendrite arm	Interdendritic space	R	
Al	3.07	3.15	0.975	
Ti	2.07	2.28	0.909	
Ni	64.14	65.19	0.984	
W	8.36	7.75	1.079	
Со	5.08	4.96	1.024	
Cr	8.54	8.43	1.013	

4 结 论

采用 SLM 成形方法进行了镍基单晶高温合金 SRR99 的定向凝固实验,研究了试样的显微组织特征、相组成和一次枝晶间距,并分析了试样的偏析情况,得到如下结论。

1) SLM 镍基单晶高温合金 SRR99 具有外延生长特性,基材与沉积层间能形成良好的冶金结合,各沉积层的晶体取向能在成形过程中逐层传递下去,可以获得定向凝固组织。

2) 沉积试样组织由晶格常数相近的 γ 和 γ'两相组成。

3) SLM 试样组织的一次枝晶间距为 1~2 µm,比铸态基板的小两个数量级,二次臂退化甚至消失。

4) SRR99 铸态基板组织中合金元素 Al、Ti、Ni 一般偏析于枝晶间,W、Co、Cr 一般富集于枝晶干,各元素偏析严重(除 Ni 外)。SLM 成形试样中各元素的偏析比均接近 1,元素在枝晶间和枝晶干的分布较均匀。

参考文献

 Sun Xiaofeng, Jin Tao, Zhou Yizhou, et al. Research progress of nickel-base single crystal superalloys [J]. Materials China, 2012, 31(12): 1-11.

孙晓峰,金涛,周亦胄,等.镍基单晶高温合金研究进展[J].中国材料进展,2012,31(12):1-11.

[2] Hu Zhuangqi, Liu Lirong, Jin Tao, et al. Development of the Ni-base single crystal superalloys [J]. Aeroengine, 2005, 31(3): 1-7.

胡壮麒, 刘丽荣, 金涛, 等. 镍基单晶高温合金的发展[J]. 航空发动机, 2005, 31(3): 1-7.

- [3] Tang Xiaojun, Zhang Yongjun, Li Jianguo. Directional solidification of a Ni-based single crystal superalloy under high temperature gradient[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(4): 738-742.
 汤晓君,张永军,李建国.超高温度梯度下凝固速率对一种镍基单晶高温合金定向凝固组织的影响[J].稀有金属材料与工程, 2012, 41(4): 738-742.
- [4] Min Zhixian, Shen Jun, Xiong Yilong, et al. Microstructural evolution of directionally solidified Ni-based superalloy DZ125 under high temperature gradient[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(4): 397-402.
 闵志先, 沈军, 熊义龙, 等. 高温度梯度定向凝固镍基高温合金 DZ125 的组织演化[J]. 金属学报, 2011, 47(4): 397-402.
- [5] Liu Gang, Liu Lin, Zhao Xinbao, et al. Microstructure and microsegregation in a Ni-based single crystal superalloy directionally solidified under high thermal gradient[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010,46(1): 77-83.

刘刚, 刘林, 赵新宝, 等. 一种镍基单晶高温合金的高温度梯度定向凝固组织及枝晶偏析 [J]. 金属学报, 2010, 46(1): 77-83.

[6] Liu Lin, Zhang Jun, Shen Jun, et al. Advances in directional solidification techniques of superalloys [J]. Materials China, 2010, 29(7): 1-9.

刘林,张军,沈军,等.高温合金定向凝固技术研究进展[J].中国材料进展,2010,29(7):1-9.

- [7] Zhang Weiguo, Liu Lin, Huang Taiwen, *et al*. Determining the temperature measurement of temperature gradient on ZMLMC directional solidification apparatus and the effect of temperature gradient on solidification microstructure[J]. Foundry Technology, 2006, 27(11): 1165-1168.
 张卫国,刘林,黄太文,等. 定向凝固 ZMLMC 法温度梯度的测定及其对凝固组织的影响[J]. 铸造技术, 2006, 27(11): 1165-1168.
- [8] 黄卫东,林鑫,陈静,等.激光立体成形:高性能致密金属零件的快速自由成形[M].西安:西北工业大学出版社, 2007:78-79.
- [9] Gäumann M, Bezencon C, Canalis P, et al. Single-crystal laser deposition of superalloys: Processing-microstructure maps[J]. Acta Materialia, 2001,49(6): 1051-1062.
- [10] Gäumann M, Henry S, Cleton F, et al. Epitaxial laser metal forming: Analysis of microstructure formation [J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 271(1/2): 232-241.
- [11] Kurz W, Bezencon C, Gäumann M. Columnar to equiaxed transition in solidification processing [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2001, 2(1): 185-191.
- [12] Feng Liping, Huang Weidong, Li Yanmin, *et al*. Investigation on the microstructure and composition segregation of the laser metal forming directional solidification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(5): 501-506.
 冯莉萍,黄卫东,李延民,等.激光金属成形定向凝固显微组织及成分偏析研究[J].金属学报, 2002, 38(5): 501-506.
- [13] Jin Jutao, Zhang Yongzhong, Huang Can, et al. Solidification microstructure and mechanical properties of laser direct deposited Rene95 nickel based superalloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(6): 805-810.
 金具涛,张永忠,黄灿,等.激光熔化沉积 Rene95 镍基高温合金的凝固组织及力学性能[J].稀有金属, 2009, 33(6): 805-810.
- [14] Kempen K, Yasa E, Thijs L, et al. Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel
 [C]. Physics Procedia, 2011,12: 255-263.
- [15] Choi J P, Shin G H, Yang S S, et al. Densification and microstructural investigation of Inconel 718 parts fabricated by selective laser melting[J]. Powder Technology, 2017, 310: 60-66.
- [16] Wang F, Wu X H, Clark D. On direct laser deposited Hastelloy X: Dimension, surface finish, microstructure and mechanical properties[J]. Materials Science and Technology, 2011, 27(1): 344-356.
- [17] Alexey D, Anna P, Igor M, et al. Microstructure and physical properties of a Ni/Fe-based superalloy processed by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2017,15: 66-77.
- [18] Carter L N, Wang X, Read N, et al. Process optimisation of selective laser melting using energy density model for nickel based superalloys[J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(7): 657-661.
- [19] Hou Huipeng, Liang Yongchao, He Yanli, *et al*. Microstructural evolution and tensile properties of Hastelloy-X alloys produced by selective laser melting[J]. Chinese J Lasers, 2017, 44(2): 0202007.
 侯慧鹏,梁永朝,何艳丽,等.选区激光熔化 Hastelloy-X 合金组织演变及拉伸性能[J]. 中国激光, 2017, 44(2): 0202007.
- [20] Yan Anru, Yang Tiantian, Wang Yanling, *et al.* Thermal properties and mechanical properties of selective laser melting different layer thicknesses of Ni powder[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(2): 0203004.
 闫岸如,杨恬恬,王燕灵,等.选区激光熔化不同层厚镍的热特性与机械性能[J].中国激光, 2016, 43(2): 0203004.
- [21] Hunt J D. Solidification and casting of metals [M]. London: The Metal Society, 1979: 99-108.
- [22] Yang Sen, Huang Weidong, Su Yunpeng, et al. Microstructure characteristics and microsegregation of DD2 single crystal by laser surface remelting[J]. Chinese J Lasers, 2001, 28(2): 186-188.
 杨森,黄卫东,苏云鹏,等. DD2 单晶合金激光表面熔凝处理的组织特征及微观偏析行为[J]. 中国激光, 2001, 28(2): 186-188.