

激光金属成形定向凝固显微组织及成分偏析研究 *

冯莉萍 黄卫东 李延民 杨海欧 林鑫

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要 利用高温合金 Rene95 粉末在镍基高温合金基材上进行激光多层涂覆, 研究熔覆层中凝固显微组织的生长特性. 基于对柱状晶向等轴晶转化理论的分析, 证实通过控制工艺参数组合, 可获得具有良好取向的单道多层、多道搭接多层定向凝固涂层和圆环的定向凝固试样, 涂层内部的定向凝固柱状枝晶组织细密, 枝晶一次间距为 5—30 μm , 二次臂很小或者完全退化. 涂层内无明显成分偏析现象.

关键词 激光金属成形定向凝固, 激光近形制造, 多层涂覆, 显微组织, 成分偏析

中图分类号 TG113, TG244 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)05-0501-06

INVESTIGATION ON THE MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION SEGREGATION OF THE LASER METAL FORMING DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

FENG Liping, HUANG Weidong, LI Yanmin, YANG Haiou, LIN Xin

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: FENG Liping, Tel: (029)8494001, Fax: (029)8492374, E-mail: fenglp@263.net

Supported by Major State Basic Research Projects (979) of China (No. G2000067205-3) and the Aviation Science Foundation of China (No. 97z53002)

Manuscript received 2001-07-16, in revised form 2002-01-06

ABSTRACT Laser metal forming directional solidification experiments were performed by using nickel-base superalloy as substrate and powder Rene95 as cladding material. The solidification microstructure of the cladding layer was investigated. According to the theory of columnar/equiaxed transition (CET) in front of the solid/liquid interface, it was found that, in the single path multi-layer cladding layers and multi-path multi-layer cladding layers, the microstructure with the same crystallographic orientation as the substrate was obtained by reasonably selecting the processing parameters. Round directional solidification sample of laser multi-layer cladding was acquired by combining the multi-layer laser cladding and computerized numerical control (CNC) technique. The microstructure of the cladding layers is consisted of regular columnar dendrites. The primary spacing of dendrites is about 5—30 μm and the secondary arm is small or even degenerated. Energy spectrum analysis showed that there was no obvious composition segregation in the cladding layers.

KEY WORDS laser metal forming directional solidification, laser engineering net shaping, multi-layer cladding, microstructure, composition segregation

七十年代以来, 随着激光技术在材料表面处理中的应用和推广, 激光加工技术引起了人们极大的关注. 激光熔池具有温度梯度高 (可以达到 10^6 K/m) 和凝固速度可以控制 (与扫描速度密切相关) 的特点. 通过控制适当的工艺参数, 建立起定向凝固的外部条件, 可以得到定向凝固的组织. 已有研究者利用激光作为热源获得了具有定向凝

固组织的薄带^[1-3], 因而激光是一种很有潜力的定向凝固热源. 本文利用激光熔池中所达到的极高温度梯度, 以及激光快速熔凝组织通常呈现外延生长的特点, 以定向凝固试样为基材, 进行激光多层涂覆, 从而实现涂覆层组织的定向凝固. 当把激光定向凝固与激光近形制造 (laser engineering net shaping) 技术^[4-6]结合起来时, 可以在不用模具的条件下, 快速制造具有定向凝固组织的形状复杂的金属零件, 其快速、柔性和性能都优于其他传统定向凝固方法, 并且该技术对试样大小没有限制, 能够为工程提供不同尺寸和形状、具有定向凝固组织的金属零件. 该技术在航空领域内具有很好的应用前景.

* 国家重点基础研究发展规划项目 (973)G2000067205-3 和航空基金重点项目 97z53002 资助

收到初稿日期: 2001-07-16, 收到修改稿日期: 2002-01-06

作者简介: 冯莉萍, 女, 1973 年生, 博士生

本文利用高温合金 Rene95 粉末, 在定向凝固的基材表面得到定向凝固的熔覆层, 研究涂层内的凝固显微组织特性, 并对涂层中的成分偏析现象进行分析, 同时结合数控技术得到定向凝固环形试件, 这为激光金属成形定向凝固技术走向实际应用奠定基础。

1 实验方法

实验在 5 kW 连续 CO₂ 激光器上进行, 送粉系统包括了一个刮板式送粉器和有保护气帘的侧向喷嘴, 保护气为氩气, 实验所用工艺参数范围为: 激光功率 3—4 kW, 扫描速度 5—10 mm/s, 送粉量 7—12 g/min, 保护气流量 5—10 ml/min, 单道多层熔覆实验时, 后一层在前一层上部堆覆; 在进行多道多层熔覆时, 先进行多道搭接, 然后再依样进行后一层的熔覆; 成形实验由数控工作台控制完成。

本文选用粒度为 -200 目的 Rene95 合金粉, 为减少粉末吸潮对涂层内部质量的影响, 实验前将粉末在 150 ℃ 左右真空条件下烘干, 选用成分与粉末成分相近的、直径为 30 mm、长度为 10 mm 圆柱状镍基高温合金定向凝固试样作为基材, 经 XRD 测试可知基材表面的晶体取向为 <001>, 粉末与基材的成分示于表 1, 为保证基材表面清洁和对激光有较高的吸收率清洁和实验前先用 200# 砂纸对基材表面进行打磨, 再用丙酮清洗, 实验后利用线切割切取涂层的横、纵截面, 通过磨制、抛光及腐蚀制备金相试样, 在光学显微镜和扫描电镜上进行显微组织的观察; 利用能谱和电子探针分析涂层内的成分偏析情况。

2 实验结果与讨论

在定向凝固基材上进行激光多层涂覆获得定向凝固试件有两个先决条件: 一是基体部分重熔, 以保证涂层与基体之间的外延生长, 二是避免激光熔池中出现形核及等轴晶的生长, 欲满足上述条件, 必须考虑局部工艺参数如激光功率 P 、扫描速度 V_0 、光斑直径 D_0 和送粉量 Q 的影响, 这些参数通过影响熔池中的温度梯度和凝固速度来影响凝固组织, 从而决定最终的凝固形态。

Gäumann 等^[7] 利用最新的凝固理论成果, 对高温合金 CMSX-4 激光熔池中固液界面前沿等轴晶和柱状晶的转化 (CET) 进行了计算, 表明不同的工艺参数组合, 可以得到不同的凝固显微组织, 在实验过程中只要能保证适当的工艺参数使得激光熔池中的凝固显微组织处于柱状晶

生长区域, 并且各层组织在上一层的基础上外延生长, 就可以获得多层的定向凝固组织, 即当满足 $\frac{G^n}{V} > K$ 关系时, 涂层中可以得到完全的柱状晶组织, 式中 G 为温度梯度, V 为凝固速度, n 和 K 为与合金有关的常数, 本文中所采用的 Rene95 合金也是一种与 CMSX-4 类似的高合金化的 γ' 相沉淀强化镍基粉末高温合金, 在凝固过程中首先形成单相镍基固溶体 γ , 并于凝固后期在晶粒交汇处形成少量 γ/γ' 共晶, 而在凝固过程中逐渐从 γ 固溶体中沉淀析出细小 γ' 相, 由此可见, 该 Rene95 高温合金在激光定向凝固阶段具有同二元单相合金类似的凝固组织特征, 由于目前尚查不到该合金的相关热物性参数, 本文利用文献 [8] 给出的热物性参数对激光熔池中柱状晶向等轴晶转化条件进行了计算, 图 1 为 Rene95 柱状晶 / 等轴晶转变曲线, 阴影部分为本文的激光立体成形实验参数所在的范围, 从图中可以看出, 对于本文的实验条件, 凝固组织恰好落在柱状晶向等轴晶转化曲线上, 因此, 适当控制工艺参数有可能得到柱状晶组织。

2.1 单道多层定向凝固试样显微组织分析

图 2 和图 3 分别为单道多层涂覆试样横截面宏观组织和其不同位置的显微组织照片, 单道多层涂覆道的宽度、高度和长度分别为 5, 3 和 30 mm, 共涂覆六层, 单层厚度大约为 0.5 mm, 由图 4 可以看出大约有 300—400 μm 厚的一薄层基底被重熔掉, 涂层中的晶粒从基材中外延生长出来, 故而其晶体取向与基体具有一致性, 为

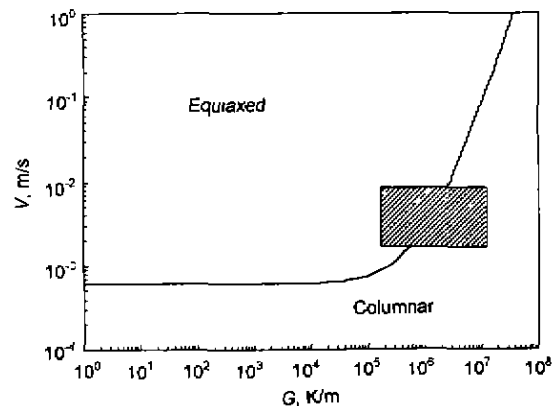


图 1 Rene95 柱状晶 / 等轴晶转化曲线

Fig.1 Profile of columnar to equiaxed transition (CET) of Rene95

表 1 基材及粉末成分

Table 1 Nominal compositions of the substrate and the powder Rene95

Material	(mass fraction, %)										
	Cr	Co	Al	Ti	Mo	W	Nb	C	Zr	B	Ni
Rene95	13	8	3.5	2.6	3.5	3.5	3.8	0.07	0.05	0.01	Bal.
Substrate	16.0	9.08	3.24	3.66	2.47	5.45	-	-	-	-	Bal.

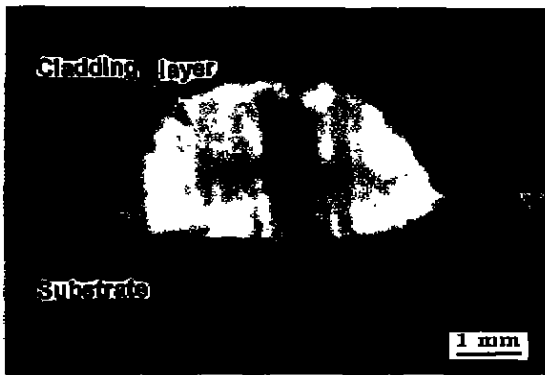


图 2 单道多层涂覆试样横截面宏观组织

Fig.2 Morphology of the transverse section of single path multi-layer laser cladding sample

$\langle 001 \rangle$ 。晶粒内部凝固显微组织为细小的柱状枝晶。与凝固过程中胞晶生长只受热流影响不同的是,枝晶的生长方向除受热流方向的影响外主要由其择优取向所决定。与热流方向(温度梯度方向的负向)最为接近的择优取向往往在枝晶的生长中占据最为有利的地位^[9]。本实验所用的材料为镍基高温合金,其晶体结构为面心立方结构,择优生长晶向为 $\langle 001 \rangle$ 。涂覆过程中,基材作为冷端,形成了准一维的自上而下的温度场,因而提供了形成定向凝固显微组织的外部条件。因为本实验中基材表面的法向为 $\langle 001 \rangle$,所以此晶向在生长过程中与热流的夹角最小,会优先生长,最终得到晶体取向为 $\langle 001 \rangle$ 的柱状枝晶涂层组织。另外因层间为结合良好的外延生长,试件中看不出明显的分层现象。

图 3a-c 为涂覆层内部不同位置的横截面凝固显微组织,由图可见涂层内部为定向效果良好的细小枝晶。图 3a 中弯曲的界面是由于基材中定向凝固的枝晶间和枝晶干的成分偏析造成的。溶质浓度高的地方由于其熔点低而先熔化,溶质浓度低的地方后熔化,这样在凝固结束后留下了波纹状的界面。白亮部分为基材的枝晶干,该处偏聚熔点较高的负偏析元素 Co, W 等,该部分最后熔化,而在枝晶间偏聚了大量含元素 Ti, Cr, Mo 的低熔点共晶,这部分在熔凝过程中先熔化,造成界面的不平整现象。(图 3a 中位置 1 和 2 点的电子探针半定量成分分析结果列于表 2)。

由于凝固过程中的温度梯度和凝固速度都非常高,所以涂层组织主要由细长的枝晶组织组成。由图 3b 可以看出,其枝晶的一次间距很小,平均约 10—30 μm ,其二次分枝很小甚至消失。但从涂层的底部到顶部,其枝晶间的一次间距、二次分枝逐渐发达,但变化速度较为平缓,出现这种现象的原因是:一方面因为随着涂覆过程的进行,激光束的能量不断在工件中累积,整个涂层温度不断上升,

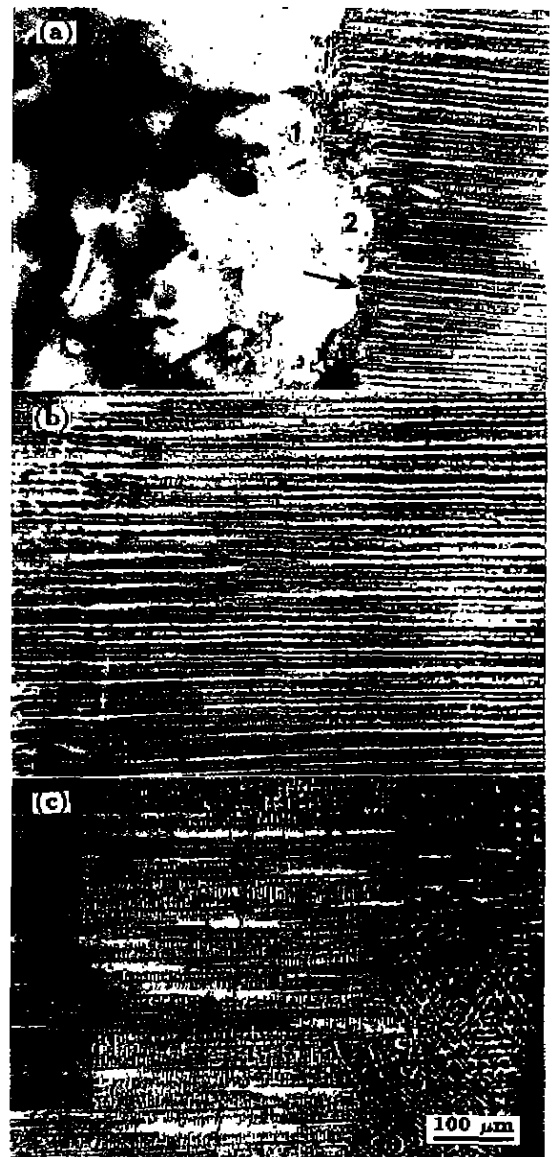


图 3 单道多层涂覆试样横截面显微组织

Fig.3 Microstructures of the transverse section of single path multi-layer laser cladding sample

(a) the interface between the multi-layer (right side) and the substrate (left side) (b) the inner part of multi-layer (c) the near-surface of external layer

表 2 图 3a 基材中不同位置能谱分析结果

Table 2 EDS results of different position in the substrate in Fig.3a

Position	(mass fraction, %)						
	Al	W	Mo	Cr	Co	Ti	Ni
1	1.81	3.35	2.36	16.6	9.26	3.23	63.39
2	1.62	3.95	1.78	16.73	9.72	2.6	63.59

因而在涂覆后一层时熔池中的温度梯度比前一层有所下降,而枝晶的一次间距 λ 与扫描速度 V 和温度梯度 G 之

间存在近似的关系: $\lambda \propto V^{-a}G^{-b}$ (a, b 为与合金相关的常数), 从而导致一次间距的扩大, 但由于温度梯度的变化在一个数量级以内^[10], 且激光熔凝过程进行的非常快, 因而一次间距的变化幅度不大. 另外激光熔池中的凝固过程本身是一个从非稳态向稳态发展的过程, 在到达稳定之前, 一次间距随着凝固过程的进行逐渐增大, 到达稳态的时间和距离较短, 同时由于枝晶的一次间距的演化过程具有历史相关性, 因此其变化过程较为平缓. 对于图 3c 所示的最外层出现了取向发生改变的枝晶层, 这是因为在熔池顶部的凝固条件与底部相比出现了明显的变化. 在熔池的顶部热流方向趋向于水平, 使得与热流方向夹角最小的水平方向晶向优先生长. 但是这一层取向改变的枝晶层将在下一层的涂覆过程中被重熔掉, 而最后一层可以利用机械加工的办法去除, 因此不会影响整个涂层的定向效果.

2.2 多道多层定向凝固试样内部显微组织分析

欲获得大块定向凝固组织, 除了进行涂覆系统(宽带涂覆)的改进外, 在原激光多层涂覆的基础上进行多道搭接亦是一个解决方法. 进行多道搭接时, 搭接率的选择是非常重要的, 如果搭接率选择得不当, 宏观上会造成涂层不平整, 影响成形效果; 微观上因涂覆多道之间相互影响, 会影响搭接处组织, 严重的还会造成组织的转向. 本文在前述单道涂覆的基础上进行多层多道涂覆, 涂覆时, 先进行多道搭接, 涂完前一层后再进行后一层的涂覆. 在适当的工艺条件下, 进行了 3 道 10 层的多道多层涂覆实验, 获得了高度约为 6 mm, 宽度为 13 mm 的多道多层定向凝固涂层. 图 4 是该试样端部纵截面宏观组织照片, 基底的晶粒一直延伸到涂层当中, 图中各层迹线隐约可见, 但基底的定向凝固晶粒一直外延生长到上部涂层中, 只是在涂层的顶部出现了一薄层取向发生改变的枝晶层, 该层的形成原因与前单道多层相同.

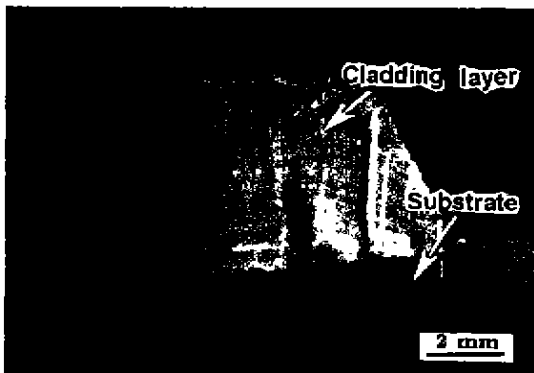


图 4 多道多层涂覆试样纵截面宏观组织

Fig.4 Morphology of the longitudinal section of the multi-path multi-layer cladding sample

图 5 是多道搭接多层涂覆层的内部凝固显微组织照片. 图 5a 为激光多层多道涂覆层与基体界面及其涂层内

部横截面凝固显微组织照片, 照片左边的白色部分为涂层的基底, 右边为涂层内部凝固显微组织, 箭头所指之处为涂层的多道搭接处, 该处的组织没有出现转向, 而是得到了与基体取向一致的外延生长柱状枝晶. 图 5b 为图 4 涂覆层与基体界面处及其内部纵截面凝固显微组织, 与图 5a 不同的是, 涂层内部没有出现多道搭接的痕迹, 而是沿扫描方向出现了颜色深浅不一的不同晶粒, 这是由于所切的截面恰好在同一涂覆道内, 基体中的多晶定向凝固柱状晶外延生长到涂层内部的缘故. 另外, 从图中可以看出涂层中的定向凝固组织尺度远远小于基体的尺度, 枝晶间距约为 $5 \mu\text{m}$ 左右, 与普通的铸造凝固组织 ($100\text{--}300 \mu\text{m}$) 相比, 小了约 1—2 个数量级, 这是由激光加工过程中高的温度梯度和较大的凝固速度造成的.

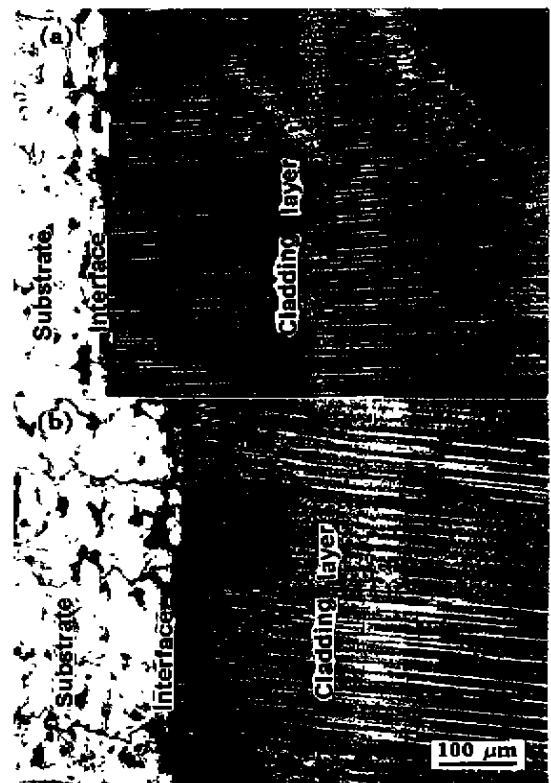


图 5 多道多层涂覆试样基体与涂层界面处凝固显微组织

Fig.5 Microstructures of the interface between the cladding layers and the substrate of the multi-path multi-layer cladding sample

(a) transverse section (arrow indicating the joint area of different paths)

(b) longitudinal structures of interface and grains in the layer corresponding to Fig.4 (no joint area as Fig.5a)

2.3 环形定向凝固试件的获得

激光金属成形定向凝固技术走向实用化的关键是得到具有一定形状的定向凝固试件. 图 6 是在定向凝固基体的择优晶面上进行多层涂覆实验得到的圆环形定向凝固试件基体和涂层的宏观组织照片, 该环形件的内径为

15 mm, 高度为 20 mm, 涂层宽度为 4 mm. 从图中可以看出涂层中定向凝固柱状晶粒取向性良好, 对其内部凝固显微组织进行观测, 表明其枝晶一次间距约为 20 μm , 达到了超细晶的尺度范围, 这种细小的定向凝固组织必定对应着优良的力学性能. 因而与其他传统的定向凝固技术相比, 激光定向凝固的优势是显而易见的. 而且将激光多层涂覆定向凝固技术与计算机技术和数控技术相结合, 可以具有激光近形制造的全部优点.

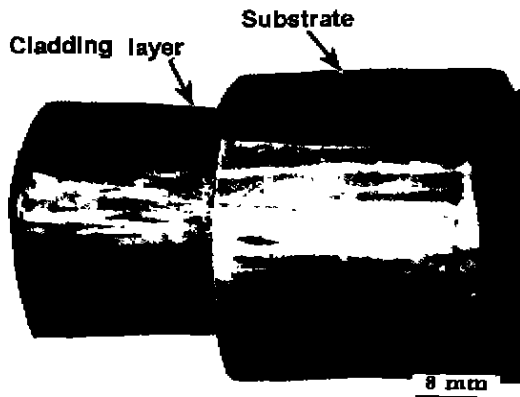


图 6 激光多层涂覆定向凝固环形试件

Fig.6 Round laser multi-layer cladding sample with directionally solidified microstructure

2.4 激光多层涂覆定向凝固过程中的显微偏析研究

图 7a, b 给出了标有横向能谱扫描线的单道涂覆层内部扫描电镜照片以及相应的能谱扫描结果. 由图 7a 可以看出扫描线的长度为 75.3 μm , 跨过了 3 个枝晶干, 结合图 7b 可知, 扫描线的起点为枝晶间, 此处的 Al, Ti 等主要元素在相应的扫描线上呈现上升的趋势, 而 W, Co, Cr 等主要元素则在其扫描线上位置比较高, 随后扫描线下降, 在距原点大约 20 μm 的范围内, 沿扫描线各成分波动比较平缓, 说明在同一个主干内成分变化比较均匀, 而在达到另一个枝晶间时成分有一个突变, 纵观整个扫描线, 各成分基本上是沿着枝晶干和枝晶间出现周期性波动, 但由于在激光定向凝固这种高梯度、高冷却速率的情况下, 枝晶干和枝晶间的成分扩散较快, 成分分布较一般的铸态组织要均匀得多. 表 3 给出了图 7a 中 1 和 2 点的相应的能谱成分分析结果, 结合图和表可以看出, 除 Nb 这种易

形成碳化物的晶界强化元素变化幅度比较大外, 其余合金成分与合金的平均成分很接近. 而且偏析规律与前述基材的偏析情况相同.

图 8a 是标有纵向能谱扫描线的单道涂覆层内部扫描电镜照片, 扫描线的长度为 699 μm . 结合图 8b 可以看出沿扫描线长度范围内, 出现了各主要元素的随机扰动, 且幅度很小. 单道涂覆层的厚度大约为 500 μm , 即扫描线长度大于单层厚度, 说明该涂覆层中基本没有层间偏析.

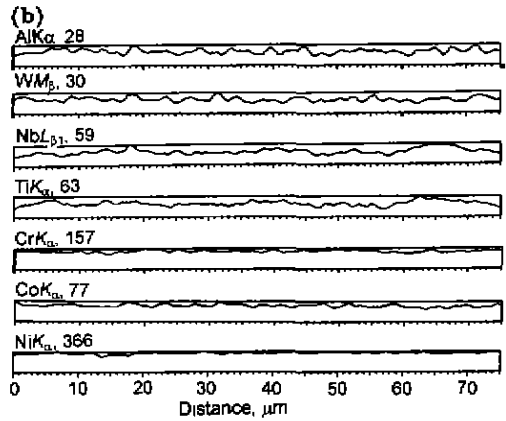
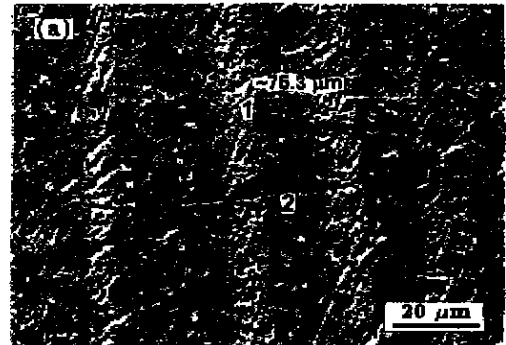


图 7 单道多层涂覆层内部高倍扫描电镜照片及其层内能谱线扫描结果

Fig.7 High magnified SEM morphology and the EDS element line scanning maps of the inner part of the cladding layers (the numbers above the curves are counting rate)

(a) SEM morphology of the inner part of the cladding layers with element scanning line crossing dendrites
(b) EDS element line scanning spectra corresponding to the white line in Fig.7a

表 3 图 7a 涂层中不同位置能谱分析结果

Table 3 EDS results of positions 1 and 2 in Fig.7a

Position	(mass fraction,%)							
	Ti	Cr	Co	Mo	Nb	Al	W	Ni
1	1.2347	10.454	7.643	2.225	0.935	2.448	4.629	70.427
2	3.017	10.523	7.342	2.262	3.511	3.040	3.164	67.141

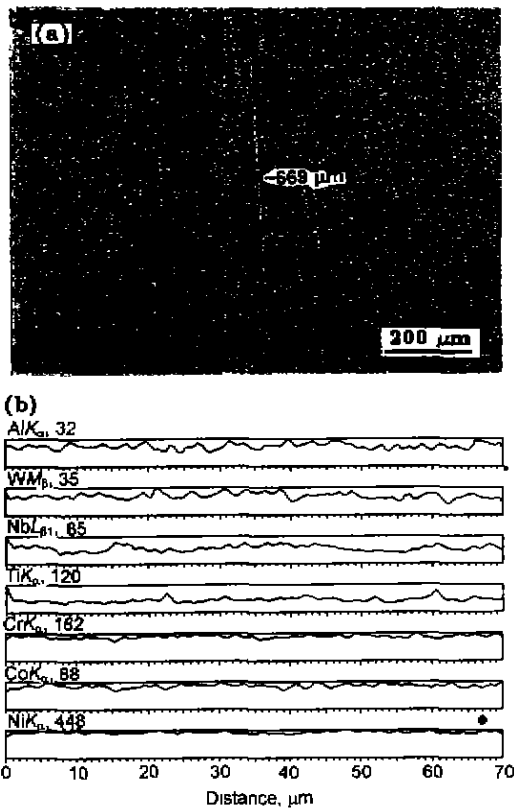


图8 单道多层涂层内部低倍扫描电镜照片及显示涂层间元素分布的能谱线扫描结果

Fig.8 Low magnified SEM morphology (a) and EDS scanning results corresponding to the white line in Fig 8a. showing element distribution between the cladding layers (b) (the numbers above the curves are counting rate)

3 结论

(1) 在镍基高温合金定向凝固的择优晶面上进行 Rene95 合金激光多层涂覆实验, 工艺适当的情况下, 可以得到枝晶一次间距约 5—30 μm 、二次臂很小甚至消失的定向凝固涂覆层, 一次间距比普通的铸造定向凝固一次间距小 1—2 个数量级。

(2) 选择适当的搭接率, 利用多道搭接的方法可以得到大块的定向凝固组织; 利用计算机编程驱动数控工作台运动, 得到了定向凝固的环形试件。

(3) 对涂层中的成分分析表明枝晶间和枝晶干以及层间没有明显的成分偏析现象。

参考文献

- [1] Pan Q Y. *J Mater Sci Lett*, 1996; 15: 2112
 - [2] Cline H E. *Metall Trans*, 1984; 14A: 1013
 - [3] Cline H E. *Mater Sci Eng*, 1984: 65
 - [4] Abbott D H, Arcella F G. *Adv Mater Proc*, 1998: 29
 - [5] Schlienger E, Dimos D, Griffith M, Michael J, Oliver M, Romero T, Smugeresky J. *Proceedings of the Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (Vol.1)*, Hawaii, USA, 1998: 1581
 - [6] Keicher D M, Smugeresky J E, Romero J A, Griffith M L, Harwell L D. *SPIE*, 2293: 91
 - [7] Gäumann M, Bezencon C, Canalis P, Kurz W. *Acta Mater*, 2001; 49: 1051
 - [8] Barth M, Wei B, Herlach D M, Feuerbacher B. *Mater Sci Eng*, 1994; A178: 305
 - [9] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification (4th eds)*. Switzerland: Trans Tech Publication, 1984: 70
 - [10] Li Y M. *PhD Thesis*, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 2001
- (李延民. 西北工业大学博士学位论文, 西安, 2001)