

K4202 镍基高温合金激光选区 熔化成形室温拉伸性能研究

左 蔚, 张权明, 雷 玥, 彭东剑
(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘 要: 为了将激光选区熔化 (SLM) 这项技术推广到液体火箭发动机高温合金复杂结构件的成形, 满足其使用要求, 对 SLM 成形 K4202 高温合金力学性能及其强化机理进行研究。沉积态室温下拉伸试验力学性能指标表现出了很强的各向异性, 但均接近或超过 GH4202 锻件标准值, 通过光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 等理化分析手段揭示了其强化机理主要为细晶强化、应变硬化、沉淀硬化和过饱和的固溶强化。同时研究了固溶、固溶时效、直接时效三种热处理制度对 K4202 力学性能的影响, 结果表明直接时效后的综合力学性能最佳。

关键词: K4202 高温合金; 激光选区熔化; 力学性能试验; 热处理

中图分类号: V463-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2017) 03-0053-06

Mechanical properties of selective laser melted and shaped K4202 nickel-based superalloy at room temperature

ZUO Wei, ZHANG Quanming, LEI Yue, PENG Dongjian
(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

Abstract: In order to promote selective laser melting (SLM) to shaping of superalloy complicated structural components of liquid rocket, and meet its requirement, the mechanical property and strength mechanism of K4202 superalloy formed by SLM are analysed. The tensile tests were executed in the deposited state at room temperature. The mechanical performance index got from the tests shows a very strong anisotropy, even is close to or exceeds the standard value of GH4202 alloy forgings. Physical and chemical analysis means of optical micrographs (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) etc. revealed its main strength mechanism, which is fine-grain strengthening, strain hardening and supersaturation solution strengthening. Three heat treatments of solution, solution aging and direct aging were studied in order to evaluate the influence on the mechanical properties of K4202 superalloy. The research result shows that the

收稿日期: 2016-07-27; 修回日期: 2016-10-21

作者简介: 左蔚 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究领域为液高温合金激光增材制造技术

mechanical properties of the superalloy after direct aging heat treatment are the best.

Keywords: K4202 nickel-based superalloy; selective laser melting; mechanical property tests; heat treatment

0 引言

激光选区熔化成形技术 (selective laser melting, 简称 SLM) 作为激光增材制造技术的一种, 通过逐层铺粉, 激光熔化粉末随后凝固, 一次成形出致密的金属零件, 近年来成为国内外材料学科研究的热点。

镍基高温合金由于其优异的性能, 在航空航天发动机热端结构应用广泛。K4202 高温合金是我国专门为新一代液氧/煤油发动机研发的新型高温合金, 不仅可以达到一般高温合金的高强度、抗氧化腐蚀性能, 而且还具有优异抗富氧燃烧侵蚀性能。国内目前针对这种牌号的高温合金组织及性能研究绝大多数局限于传统铸造和锻造工艺, 国外 T. Vilaro 等人研究了类似的 SLM 成形 γ' 相沉淀强化型镍基高温合金的力学性能, 但极

少建立 SLM 沉积态微观组织与其力学性能对应关系^[1]。

本文采用优化的工艺参数成形 K4202 镍基高温合金力学性能试样, 揭示沉积态微观组织特征, 建起沉积态微观组织与其室温拉伸性能的关系, 揭示了强化机理。同时考察固溶、固溶+时效、直接时效热处理制度对力学性能的影响, 获得了良好的室温拉伸性能。

1 实验材料及方法

本实验的研究是在 NRD-SLM-300B 激光选区熔化成形装备上完成的, 该设备由一台功率为 500 W 的 IPG 型光纤激光器、扫描振镜及聚焦系统、工作缸、刮刀铺粉装置、气体净化系统以及控制系统组成。实验采用的 K4202 高温合金粉末的化学成分见表 1。

表 1 K4202 合金粉末的化学成分
Tab. 1 Chemical components of K4202 superalloy powder

成分	C	Cr	Mo	W	Ti	Al	B	Ce	Ni
质量百分比/%	≤0.08	17~20	4~5	4~5	2.2~2.8	1~1.5	≤0.003	≤0.01	其余

粉末粒径服从高斯分布, 在 15~45 μm 之间, 平均粒径接近 40 μm 。基板材料为 304 不锈钢, 尺寸为 294 mm×257 mm×40 mm。试验前将基板吹砂处理, 并用无水乙醇擦洗干净; 在真空条件下对金属粉末进行烘干处理, 减少粉末吸潮的影响。激光选区熔化成形的工艺参数见表 2。

表 2 SLM 成形工艺参数
Tab. 2 SLM process parameters

激光功率/ W	扫描速度/ (mm·s ⁻¹)	铺粉厚度/ mm	扫描间距/ mm	相位角/(°)
200	900	0.03	0.12	90

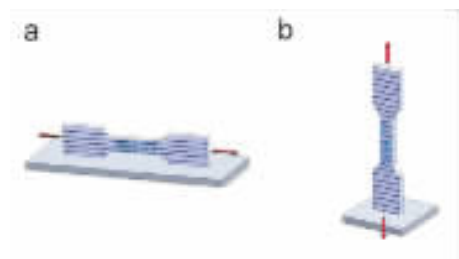
在垂直于沉积方向 (LD -longitudinal direction) 和平行于沉积方向 (TD -Transvers direction) 各成形一个拉伸试样, 示意图如图 1 所示。拉伸试验在 CMT5105 拉伸机上进行, 应变速率为 1 m/min。

组织观察试样使用 FeCl₃:HCl=5 g/50 mL 腐蚀液腐蚀 20 s, 利用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM) 对试样进行组织特征观察。采用 X 射线衍射 (XRD) 对试样进行物相分析。

因为激光与粉末交互作用时间非常短, 导致微观组织远离平衡态。此外, K4202 高温合金是 γ' 相沉淀强化型镍基高温合金, 因此需要后续的

热处理来均匀化微观组织和析出强化相，同时释放成形过程中的残余应力。本研究热处理制度采用以下三个方案：

- 1) 固溶：500 ℃保温 4 h，升温到 1 170 ℃保温 5 h，充气冷却。以下简称 HT1。
- 2) 参考 K4202 铸件标准热处理制度。真空固溶：1 170 ℃保温 4 h，充气冷却；真空时效：850 ℃保温 10 h，充气冷却。以下简称 HT2。
- 3) 直接时效：850 ℃保温 4 h，空冷至室温。以下简称 HT3。



(a) 垂直于沉积方向 (b) 平行于沉积方向

图 1 SLM 沉积试样

Fig. 1 SLM deposited samples

2 SLM 沉积态组织及力学性能

K4202 高温合金试样 SLM 沉积态组织如图 2 所示。清晰可见沿沉积方向外延生长的柱状晶贯穿多个熔覆层，柱状晶亚结构为取向一致的细小枝晶。这种典型的柱状晶形貌已经在不少激光增材制造有关文献中得到证实^[1-3]。

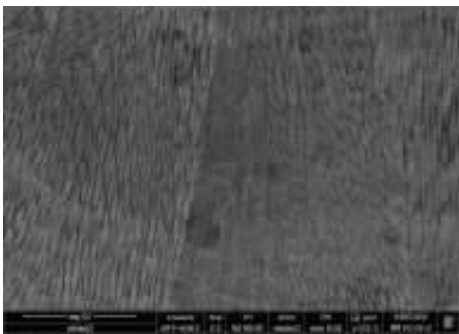


图 2 K4202 高温合金 SLM 沉积态微观组织
Fig. 2 SLM deposited state microstructure of K4202 superalloy

拉伸试验在室温下进行，结果如表 3 所示。

表 3 SLM 沉积态拉伸性能

Tab. 3 Tensile properties of K4202 in SLM deposited state

状态	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%	温度/℃
SLM (TD)	660	910	40.3	RT
SLM (LD)	722	948	19	RT
GH4202 锻件标准	≥ 550	≥ 930	≥ 16	RT
K4202 铸件标准	≥ 450	≥ 700	≥ 8	RT

图 3 所示拉伸曲线表现了很强的各向异性，这与 K4202 铸件不同，这是由于 SLM 沉积态组织为外延生长的柱状晶所致，相比之下铸态组织大部分区域呈等轴晶，宏观力学性能表现为各向同性。对于平行于沉积方向的试样来说，拉伸作用力平行于晶界，有利于位错的滑移，因此表现为较高的塑性。对于垂直于沉积方向的试样来说，拉伸作用力垂直于晶界，而室温下晶界阻碍位错运动，起强化作用，因此表现为高强度低塑性。

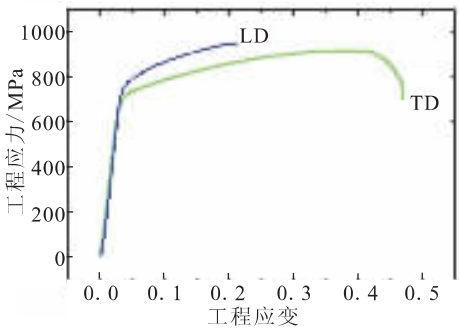


图 3 K4202 高温合金 SLM 沉积态拉伸曲线
Fig. 3 Tensile curves of SLM deposited state of K4202

总的来说, SLM 沉积态的力学性能各方面超过铸件标准: 屈服强度高于铸件水平 40% 以上, 抗拉强度高出 20% 以上, 延伸率高出一倍以上。综合性能接近锻件水平。

SLM 沉积态的强化机理可以得到如下解释:

1) 由经典凝固枝晶生长理论模型可知, 枝晶平均一次臂间距 (λ_1) 跟凝固速度 (v) 和温度梯度 (G) 之间通常存在如下关系^[4]

$$\lambda_1 \propto v^{-a} G^{-b}$$

式中 a 和 b 为与合金系相关的常数。

枝晶平均二次臂间距 (λ_2) 跟凝固速度 (v) 和温度梯度 (G) 之间通常存在如下关系^[5]

$$\lambda_2 \propto (v G)^{-1/3}$$

SLM 成形过程中, 冷却速度高达 10^6 K/s^[6-7], 所以 SLM 沉积态组织枝晶非常细小, 通过 Image Pro-Plus 图像分析软件测得顶端一次枝晶间距为 900 nm, 二次枝晶间距为 0.5 μm , 如图 4 所示。

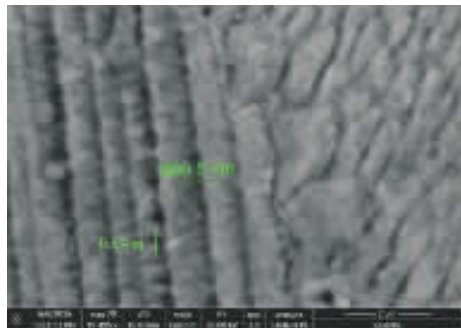


图 4 K4202 高温合金 SLM 沉积态一次枝晶间距

Fig. 4 Primary arm spacing of SLM deposited state of K4202

二次枝晶臂间距越小, 晶内偏析、缩松及夹杂物偏析趋于均匀, 导致其综合力学性能越高。此外, 德国的 Tanja Trosch 对 SLM 沉积态组织、锻件组织、铸件组织晶粒尺寸做了统计, 如图 5 所示^[8], SLM 沉积态组织晶粒非常细小, 使得晶粒内部位错堆积群数目减少, 位错塞积群前段应力降低; 晶界界面面积增加, 分布于亚晶界附近的杂质浓度降低, 晶界不易开裂, 塑性变形可由很多晶粒所分担, 因此塑性也较高, SLM 沉积态通过细晶强化能获得较好的综合力学性能。

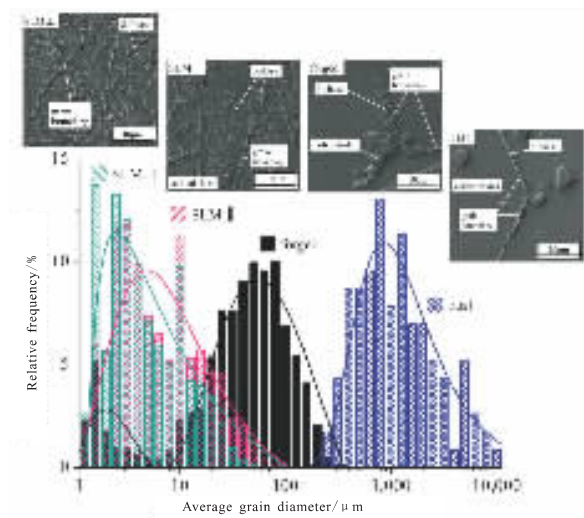


图 5 SLM 沉积态、铸态、锻态晶粒尺寸分布

Fig. 5 Grain diameters of SLM deposited state, cast state and forging state

2) 法国 T. Vilaro、英国 V.D. Divya 等人使用 TEM 观察了 Nimonic 263 和 CM247LC 两种同样依靠 γ' 强化的镍基高温合金 SLM 沉积态组织, 均发现了极大的位错密度, 如图 6 所示^[1,9]。

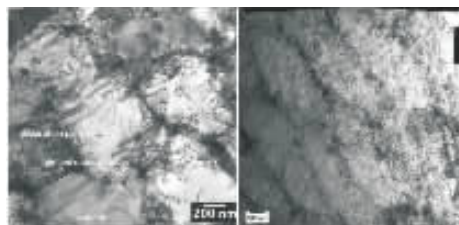


图 6 TEM 观察 SLM 沉积态组织中的位错

Fig. 6 Dislocation in SLM deposited state microstructure observed by TEM

分析其原因是在高的温度梯度下, 组织发生了塑性变形, 在晶界和亚晶界产生高位错密度, 而位错间交互作用产生的位错运动阻力都与位错间的距离成反比, 因此高位错密度引起的应变硬化效应是 SLM 强化机理的另一种解释。

3) 对试样进行 X 射线衍射分析, 衍射图谱如图 8 所示。

经分析, 试样中存在两种物相: 基体 γ 和强化相 γ' , 未检测到碳化物, 这说明激光选区熔化成形的热过程可能不足以析出碳化物, 即使析出, 激光选区熔化成形的快速熔化和快速凝固过

程也可能导致析出相的相分数很小，尺寸也很小，导致难以检出。 γ 和 γ' 衍射峰重合，很难辨别出是否有 γ' 相析出，使用 SEM 观察高倍下沉积态组织，如图 7 所示，结合 K4202 资料^[10]，可知析出相为极少量的 γ' 。因此沉淀硬化效果不显著。

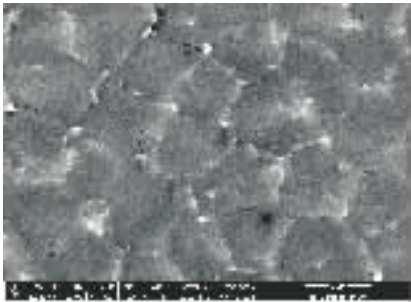


图 7 SEM 观察 SLM 沉积态组织中的 γ' 强化相
Fig. 7 γ' phase in SLM deposited state microstructure observed by SEM

4) 尽管 K4202 是一种沉淀硬化型合金，但

其中加入了达 8%~10% 的 W 和 Mo 做固溶强化。由于极快的熔化速度和冷却速度，初生相中发生溶质截留效应，合金元素来不及扩散，沉淀相析出受到抑制，合金元素大多被固溶进基体中形成过饱和的固溶体，因此沉积态组织相比于传统铸件，其固溶强化的效果更强。

综上，SLM 态的主要强化机理为细晶强化、应变硬化、沉淀硬化和过饱和固溶强化。

3 不同热处理制度对性能的影响

由于 SLM 沉积态组织及其所受热循环历史的特殊性，其通过热处理来挖掘性能的潜力高于传统的铸锻件，同时为了适合液体火箭发动机热端部件工程应用，研究了三种热处理制度（固溶、固溶+时效、直接时效）以期获得较好的力学性能。

三种热处理制度后的室温拉伸性能见表 4。

表 4 不同状态下 K4202 拉伸性能
Tab. 4 Tensile properties of K4202 alloy at different states

状态	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_f/MPa	$\delta/\%$	温度/ $^{\circ}\text{C}$
HT1	901	1 224	27.3	RT
HT2	878	1 264	18.3	RT
HT3	1 034.5	1 320.6	18.9	RT
K4202 铸件标准	≥ 450	≥ 700	≥ 8	RT
GH4202 锻件标准	≥ 550	≥ 930	≥ 16	RT

由以上拉伸结果可以发现，HT1 和 HT3 室温拉伸性能各项指标均超过 GH202 锻件标准，HT3 各项指标优于标准热处理制度 HT2 固溶+时效的结果，HT1 相比 HT2 塑性更优，表现为具有更好的延伸率和低的屈强比。分析其结果可能为以下原因：

1) HT2 参考了 K4202 铸件标准热处理制度。由于 SLM 成形过程快速凝固，导致强化相析出受到抑制，因此进行高温固溶处理可以在均匀化组织的同时给以后析出均匀细小的强化相做准备，在随后的时效过程中，组织中既有粗大 γ' 相又有细小 γ' 相弥散析出，起到沉淀硬化的效果，因此获得较好的力学性能。

2) 对比 HT2 和 HT3 的结果，其原因可能是由于高温热处理尽管有利于 γ' 析出，但是也导致了 SLM 沉积态原有的细小枝晶长大以及高位错密度得到回复，即标准热处理制度强化机理仅为沉淀强化和固溶强化，相比之下，HT3 直接时效热处理 850 $^{\circ}\text{C}$ 远小于 1 120 $^{\circ}\text{C}$ 晶粒长大温度，因此枝晶尺寸和沉积态变化不大。T. Vilaro^[11] 使用 TEM 观察此温度直接时效后组织仍有大的位错密度，说明此时仍保留部分应变硬化。此外 850 $^{\circ}\text{C}$ 为 γ' 析出峰，如图 8 所示，XRD 分析结果 44 $^{\circ}$ 左右的衍射峰相对于其他峰强度明显升高也表明此温度下有 γ' 析出。因此 HT3 强化机理仍为细晶强化、应变硬化、沉淀强化以及固溶强化四方面

作用的结果。

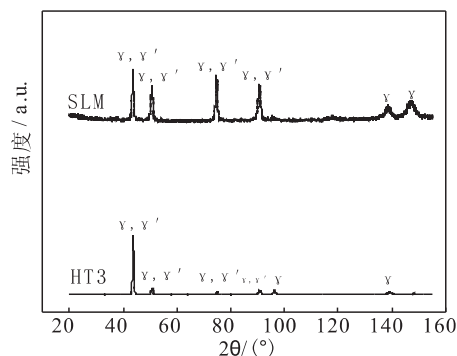


图 8 SLM 沉积态及直接时效态 XRD 衍射图谱

Fig. 8 XRD patterns of SLM deposited state and direct aging state

3) HT1 固溶热处理制度表现出较优的塑性：固溶前在 500 °C 保温，消除组织中的残余应力。随后固溶温度高于 γ' 溶解温度 950 °C，低于合金熔点 1 336~1 372 °C，在此温度下，合金得到均匀化，强化相固溶于基体，图 9 金相表现出了再结晶，柱状晶转变为细小等轴晶。随后未经时效， γ' 析出有限，因此塑性较高。

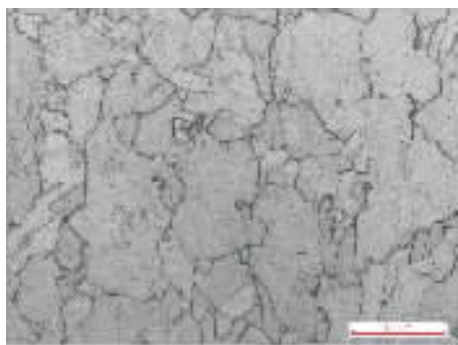


图 9 HT1 热处理后再结晶组织

Fig. 9 Recrystallized microstructure after HT1 heat treatment

4 结论

K4202 高温合金激光选区熔化成形室温沉积态组织表现为外延生长的柱状晶组织，导致其拉伸性能表现为各向异性。

室温下沉积态拉伸性能接近 GH4202 锻件标准，其主要强化机理可以解释为细晶强化、应变

硬化、沉淀硬化以及过饱和的固溶强化。

直接时效热处理制度可以获得优于传统固溶+时效热处理制度的室温拉伸性能，去应力退火+固溶处理可以得到较好的塑性。这也表明由于沉积态组织的特殊性，传统铸锻件热处理制度不是适用于激光选区熔化成形这种新工艺最优制度。

参考文献：

- [1] VILAROA T, COLIN C, BARTOUT J D, et al. Sennour. Microstructural and mechanical approaches of the selective laser melting process applied to a nickel-base superalloy [J]. Materials science and engineering A 2012, 534: 446-451.
- [2] MAISONNEUVE J. Direct manufacturing of aeronautical parts in Ti-6Al-4V and IN718: direct metal deposition and selective laser melting[D]. [s.l.]: Mines-ParisTech, 2008.
- [3] VILARO T. Direct manufacturing of aeronautical parts in Nimonic 263 and A360 through selective laser melting: thermal, microstructural and mechanical approaches [D]. [S.l.]: Mines ParisTech, 2011.
- [4] TRIVEDI R, KURZ W. Solidification microstructures: A conceptual approach [J]. Acta metallurgica materialia, 1994, 42(1): 15-23.
- [5] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [6] TOMUS D. Controlling the microstructure of Hastelloy-X components manufactured by selective laser melting [J]. Phys Proc, 2013 (41): 816-820.
- [7] MERCELIS P, KRUTH J-P. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting[J]. Rapid prototyping J, 2006, 12(5): 254-265.
- [8] TROSCHE T, STRÖBNER, VÖLKL R, et al. Microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 compared to forging and casting [J]. Materials letters 2016 (164): 428-431.
- [9] DIVYA V D, MUNOZ-MORENO R, MESSE O M, et al. Microstructure of selective laser melted CM247LC nickel-based superalloy and its evolution through heat treatment [J]. Materials characterization, 2016 (114): 62-74.
- [10] 王建明, 杨舒宇. 镍基铸造高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.

(编辑：陈红霞)