

不同气氛激光直接沉积成形 24CrNiMo 合金钢的显微组织和力学性能

谢玉江¹, 杨玉乐^{1,2}, 迟长泰¹

(1. 中国科学院金属研究所, 沈阳, 110016; 2. 中国科学技术大学, 合肥, 230026)

摘要:采用激光直接沉积成形技术, 分别在氩气和空气环境中制备了 24CrNiMo 合金试样。借助光学显微镜、扫描电子显微镜、氧氮氢分析仪、显微硬度仪、室温拉伸及冲击试验对制备的合金显微组织和力学性能进行研究。结果表明, 氩气和空气环境中的沉积态凝固组织形貌基本相同, 均为外延生长的柱状晶, 并随着界面温度梯度 (G) 与界面生长速率 (v) 的比值 (G/v) 的减小由柱状晶转变为胞状枝晶; 显微组织均为粒状贝氏体, 由于热累积温度不同, 氩气氛围下的累积温度更高造成粒状物大小及分布均不规则, 而空气氛围下形状为短棒状, 沿某一方向平行分布; 空气环境中成形试样的硬度及拉伸强度略高于氩气环境中, 但前者的塑性及冲击韧性略低, 主要由于空气氛围下试样存在较多的氧化物夹杂。

关键词:激光直接沉积; 24CrNiMo 合金钢; 气氛; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG 456.7 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20190905001

0 序言

激光直接沉积成形 (laser metal deposition, LMD) 作为金属激光增材制造 (laser additive manufacture, LAM) 的一种新型工艺, 是由快速成形技术与激光熔覆技术结合发展而来, 该技术集先进高能束技术、先进数控和计算机技术、CAD/CAM 技术、先进材料技术、光电检测控制技术为一体, 能够根据目标产品的 CAD 模型, 快速制造出能够直接承载力学载荷的金属零件^[1-4]。同传统制造技术相比, 激光增材制造技术具有快速、柔性、节材、自动化等特点, 能够迅速制造出力学性能接近锻件、形状复杂的金属零件, 对现代制造业的发展具有革命性的意义^[5]。

24CrNiMo 高性能合金钢作为目前高铁制动盘的关键材料, 由于其服役条件苛刻、性能要求极高、加工难度过于复杂, 严重制约着装备的整体性能和使用寿命。利用激光增材制造方法能够很好解决加工难题并发挥其良好的性能。为防止高温下熔池的氧化, 工艺中需要使用氦气、氩气等惰性气体作为保护气。除了熔池采用惰性气体保护以外, 整个工

件在成形箱加工过程中, 可以根据材料及加工工艺要求是否需要填充保护气氛。

目前东北大学陈岁元团队在 24CrNiMo 合金钢的增材制造研究方面进行了大量工作, 如: 在激光选区熔化 (selective laser melting, SLM) 工艺方面通过优化参数提高效率, 提出了通过 SLM 制备高性能 24CrNiMo 合金钢^[6]; 在激光直接沉积成形工艺方面探讨了能量密度对空隙、夹杂物的影响^[7], 但是对不同成形气氛对组织性能的影响并未涉及。西北工业大学刘奋成等人^[8]对镍基高温合金 Inconel 718 在不同气氛下进行了研究, 表明空气中成形的试样中存在较多的氧化物夹杂和显微气孔等缺陷。24CrNiMo 属于低合金钢, 在加工过程中极易氧化, 成形箱内不同气氛对组织及性能是否有影响尚有待探究。文章将详细研究 24CrNiMo 凝固规律及在空气和纯氩保护下 24CrNiMo 合金钢的组织及性能, 为合金钢的激光增材制造提供合理指导。

1 试验方法

试验采用 LDM8060 送粉式金属 3D 打印装备, 分别在氩气和空气两种气氛中制备样品, 试验采用气雾化法制备的 24CrNiMo 低合金钢粉末, 粒径为 10~45 μm, 粉末及沉积成形件化学分析见

表 1, 两种气氛下载粉气体均为氩气。试验之前将粉末材料在干燥箱中 120 °C 烘干 2 h 处理, 以减少粉末吸潮对打印质量带来的影响。打印基材采用 304 不锈钢, 尺寸为 200 mm × 100 mm × 20 mm, 试

验前对基材进行表面打磨、丙酮清洗, 成形件的尺寸为 80 mm × 30 mm × 15 mm。激光沉积系统如图 1 所示, 沉积路径采用 90°交叉打印, 如图 2 所示, 激光成形试验工艺参数见表 2。

表 1 24CrNiMo 粉末及成形件化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of 24CrNiMo powder and formed samples

类别	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	O
粉末	0.27	0.17	0.80	0.95	0.92	0.55	0.002 7
空气氛围沉积试样	0.24	0.14	0.71	0.92	0.88	0.55	0.039
氩气氛围沉积试样	0.25	0.14	0.72	0.92	0.89	0.55	0.003 2

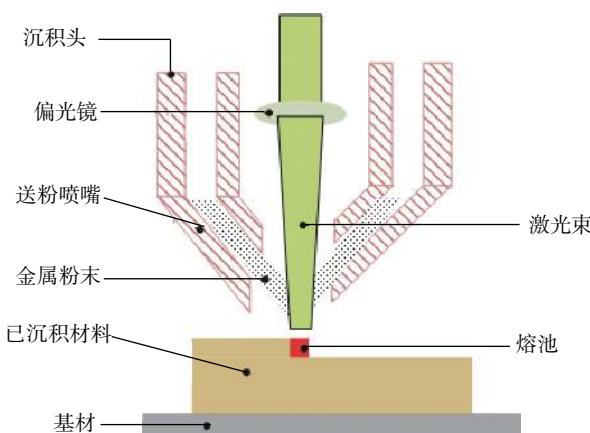


图 1 送粉系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram of powder feeding system

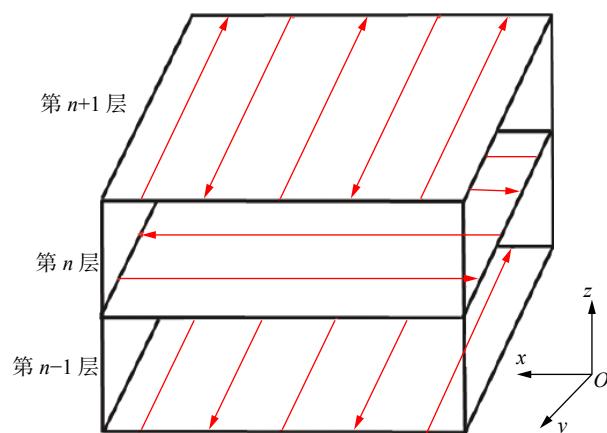


图 2 试验沉积路径
Fig. 2 Schematic diagram of scanning path

表 2 激光沉积成形工艺参数
Table 2 Processing parameter of LMD experiment

激光功率 P/W	搭接率 <i>c</i> (%)	光斑直径 <i>D</i> /mm	扫描速度 <i>v_s</i> /(mm·s ⁻¹)	送粉速度 <i>v_f</i> /(g·min ⁻¹)	氩气环境箱体含量 <i>w</i> (%)	空气环境箱体含量 <i>w</i> (%)	箱内压力 <i>p</i> /mbar
800	50	2.0	18	6~10	$O_2 < 6 \times 10^{-3}$, $H_2O < 5 \times 10^{-2}$	$O_2 > 1$, $H_2O > 1$	100~300

成形合金钢件沿打印方向取 10 mm × 5 mm × 5 mm 制成金相样品, 经研磨、抛光后, 金相样品先用 4% 的硝酸酒精溶液预腐蚀 10 s 左右, 然后采用光学显微镜(Axio observer. Z1m)、场发射扫描电子显微镜(FEI NanoSEM 450) 观察和分析沉积态合金的显微组织。EDS(Oxford 仪器) 用于鉴定样品中不同相的化学成分。使用 LECO TCH600 组合的氧气、氮气和氢气测定装置测量样品中氧的含量。采用 MH-1000 型数显显微硬度计测试试样的显微硬度, 载荷为 294 N, 加载时间为 15 s, 每个试样打 5 个点取其平均值。在 AG-100KNG 型电子万能试验机上进行室温拉伸试验, 拉伸试样尺寸如图 3 所示, 加载速度为屈服前 0.5 mm/min, 屈服后 3.5 mm/min。

在 SANS-ZBC2452-C 型全自动冲击试验机上进行冲击试验, 样品尺寸为 55 mm × 10 mm × 5 mm。将 K 型热电偶固定在沉积区域一侧(离扫描路径约 1 mm) 以测量温度变化, 如图 4 所示。使用由数据

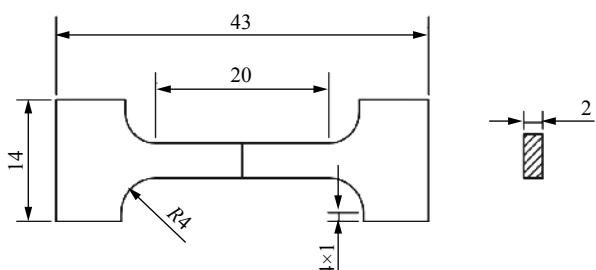


图 3 拉伸试样尺寸 (mm)
Fig. 3 Dimensions of the samples for tensile test

采集卡获取的数据绘制基板的温度曲线,最大频率为每秒1200个样本(实际工作频率为每秒测得10个样本点数据)。

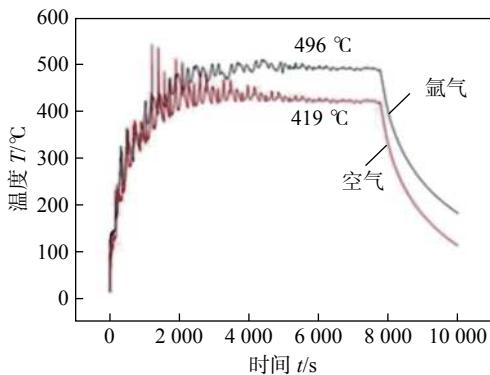


图4 不同气氛下沉积过程基板热累积曲线

Fig. 4 Thermal accumulation curve of substrate in different atmosphere during deposition

2 试验结果与讨论

2.1 不同气氛对微观组织的影响

图5为激光直接沉积成形制备的24CrNiMo合金试样,由图可知空气下的沉积试样表面由于氧化而呈灰黑色,而氩气氛围下的试样表面有金属光泽。在空气氛围下,由于激光直接沉积过程中仅靠送粉喷嘴的氩气保护熔池,光斑远离后已凝固金属仍然有相当高的温度,成形件表面与空气接触很容易发生氧化。经化学分析测试(表1)空气氛围下氧元素的含量为氩气下的十倍之多。

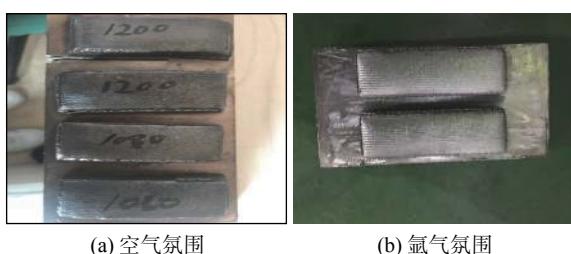
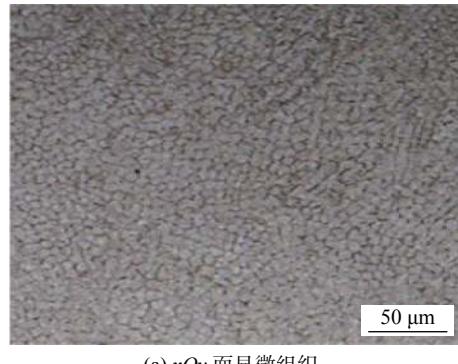


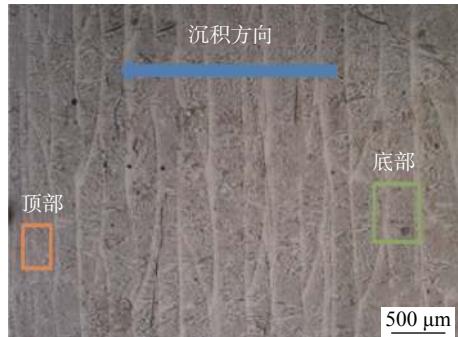
图5 激光直接沉积成形24CrNiMo合金试样形貌

Fig. 5 Morphology of LMD 24CrNiMo alloy samples prepared. (a) in air atmosphere; (b) in Ar atmosphere

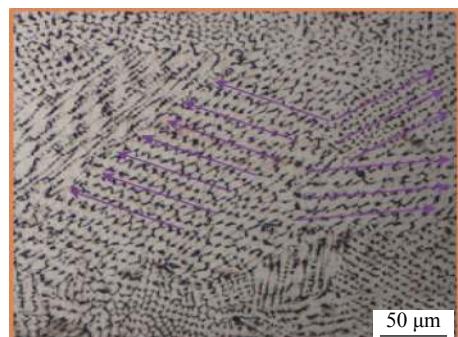
激光沉积过程中,熔池的冷速为 $10^3 \sim 10^5$ K/s,为近快速凝固^[9],试样在空气气氛中的沉积显微组织如图6所示。图6a为xOy面(平行于扫描方向)的显微组织,其组织呈胞状组织(为柱状晶截面),晶胞直径平均为5 μm。图6b,6c和6d为xOz面(平行于沉积方向)的显微组织,其组织主要为沿



(a) xOy 面显微组织



(b) xOz 面显微组织



(c) xOz 面顶部局部放大图



(d) xOz 面底部局部放大图

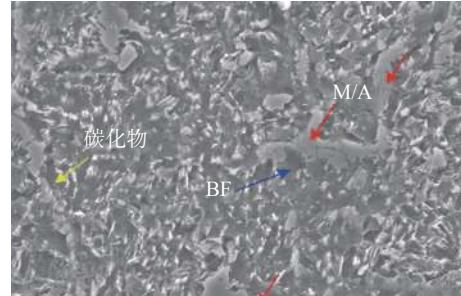
图6 空气气氛中激光沉积24CrNiMo钢的显微组织

Fig. 6 Microstructure of 24CrNiMo steel by LMD in air. (a) microstructure of xOy surface; (b) microstructure of xOz surface; (c) localized enlarged view of the top in xOz surface; (d) localized enlarged view of the bottom in xOz surface

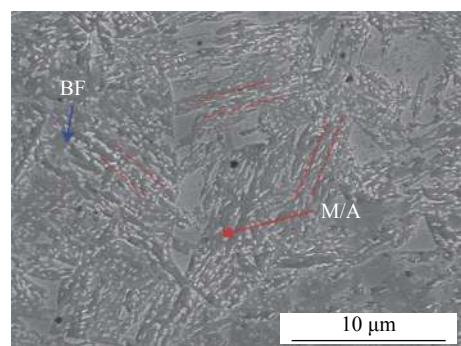
着沉积方向的细长柱状晶。沉积层组织呈现典型的外延生长模式,而且由底部到顶部一次枝晶间距逐

渐增大, 二次枝晶逐渐发达。底部由排列较紧密的柱状晶组成, 生长方向与沉积方向一致, 部分晶粒在相邻的熔覆层内连续生长^[10], 如图 6d; 顶部主要由二次枝晶较发达的枝晶组成, 枝晶生长方向与沉积方向夹角变大, 如图 6c。由于晶粒的长大主要靠热量的扩散提供驱动力, 晶体的生长方向与热量扩散方向相反。在激光开始沉积时, 基板处于室温, 垂直于基板的温度梯度 (G) 最大, 那些沿沉积方向的晶粒更容易长大, 并抑制其它方向的晶粒生长。同时基底和已凝固金属为熔池提供了很好的形核基底, 从而导致熔池随后的冷却凝固过程呈现出典型的外延柱状生长特点。由于热累积效应, 基板温度不断上升, 熔池与已凝固金属之间的温度梯度越来越小, G/v 变小, 发生了柱状晶向树枝晶的转变, 晶粒生长方向也发生偏转^[11]。

高倍扫描电镜下, 可以观察到在氩气和空气氛围下的沉积态显微组织均为粒状贝氏体, 但是粒状贝氏体的形貌有明显差别, 如图 7 所示。在氩气氛围下粒状贝氏体中颗粒的尺寸较大, 呈小岛状, 其分布呈无方向性散落状, 如图 7a 所示; 而在空气氛围下粒状贝氏体中颗粒尺寸较小, 呈短棒状, 而且沿着某一方向平行分布如图 7b 所示。造成粒状贝氏体形貌差别的原因主要为中温转变温度。由图 4 可知, 在氩气氛围下由于空气不流通试样累积温度要比在空气氛围下高。在中温区较高范围, 贝氏体中的粒状物形状和分布不规则, 分布较稀疏, 其基体铁素体 (F) 是在奥氏体贫碳区 ($A_{\text{贫碳}}$) 以块状方式形



(a) 氩气氛围

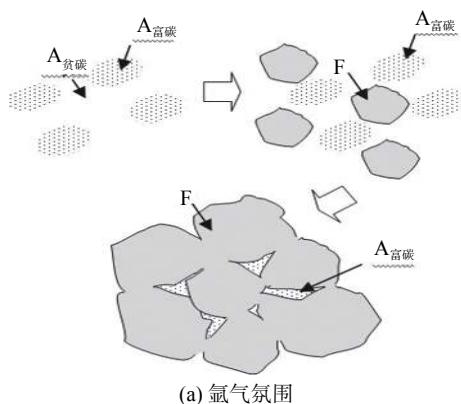


(b) 空气氛围

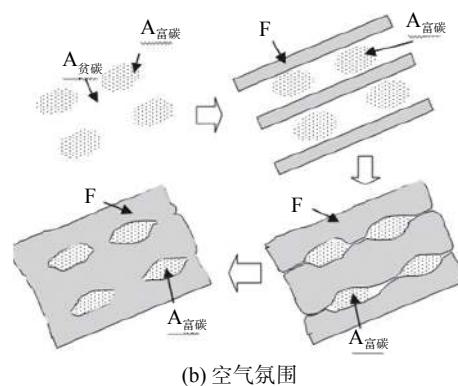
图 7 激光沉积 24CrNiMo 钢中粒状贝氏体形貌

Fig. 7 Morphology of granular bainites in 24CrNiMo steel by LMD. (a) in Ar atmosphere; (b) in air atmosphere

成、长大, 其强度较低, 形成过程如图 8a 所示。而在中温区较低范围, 贝氏体的粒状物密集分布, 形状为短棒状, 沿某一方向平行分布, 其块状基体由板条状铁素体合并形成, 其强度较高, 形成过程如图 7b 所示。两者的粒状物均是由富碳奥氏体区 ($A_{\text{富碳}}$) 分解演变而成。



(a) 氩气氛围



(b) 空气氛围

图 8 24CrNiMo 钢中两种粒状贝氏体的形成过程示意图

Fig. 8 Schematic illustration of granular bainites formation in 24CrNiMo steel. (a) in Ar atmosphere; (b) in air atmosphere

2.2 保护气氛对夹杂物的影响

图 9 为不同氛围下夹杂物析出 SEM 图, 由图可知两种氛围下均存在一定量的氧化物夹杂, 在氩气氛

围中氧化物夹杂数量很少, 如图 9a 箭头所示; 空气氛围下氧化物夹杂数量明显多于氩气氛围。利用能谱仪 (EDS) 分析夹杂物成分, 如表 3 所示。能谱分析表

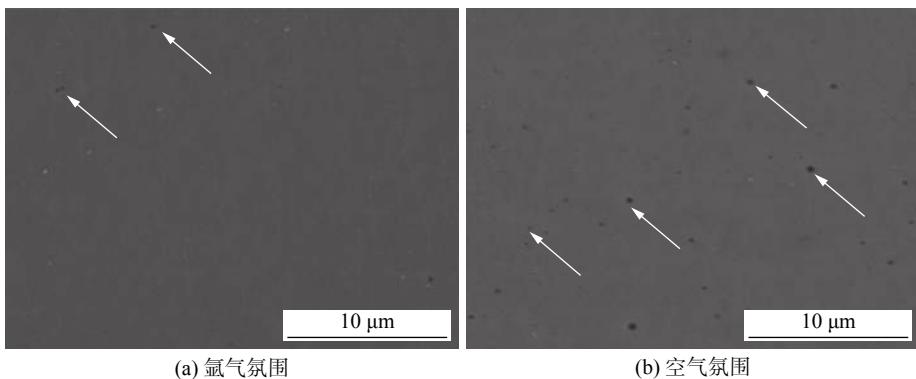


图 9 不同保护气氛下 24CrNiMo 中氧化物夹杂的分布

Fig. 9 Distribution of oxide inclusions in 24CrNiMo steel in different atmospheres. (a) in Ar atmosphere; (b) in air atmosphere

表 3 EDS 分析夹杂物化学成分(原子分数, %)

Table 3 Element analysis of inclusions in 24CrNiMo

O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
32.72	1.83	0.86	1.50	62.49	0.59

明, 夹杂物主要化学成分为含铁氧化物, 在激光沉积过程中, 熔池中铁原子与 O₂ 反应形成铁的氧化物^[12].

2.3 气氛对硬度及力学性能的影响

不同气氛下的成形件的力学性能及显微硬度见表 4 所示. 表中可以看出空气氛围下的显微硬

度、屈服强度及抗拉强度均高于氩气氛围下, 相应的空气氛围下的冲击韧性、断后伸长率均低于氩气氛围. 其主要原因是由于在空气氛围下, 氧化夹杂数量增长提高了材料的硬度及强度, 同时相应的造成断后伸长率的下降.

表 4 试样的显微硬度与力学性能

Table 4 Microhardness and tensile properties of 24CrNiMo steel by LDM

样品名称	屈服强度 R_{el}/MPa	抗拉强度 R_{m}/MPa	断后伸长率 $A(\%)$	冲击吸收能量 A_{KV}/J		维氏硬度 $H(\text{HV})$
				22 °C	-40 °C	
空气氛围沉积试样	913	1 055	8.5	38	16	386
氩气氛围沉积试样	812	977	14	44	19	352

图 10 为不同氛围下拉伸断口形貌. 如图 10a 所示, 在氩气氛围下沉积的 24CrNiMo 钢的断口呈现出大量均匀一致的等轴韧窝, 为典型的韧性断裂.

而在空气氛围下沉积的 24CrNiMo 钢的断裂面上除了大量的均匀韧窝外, 还伴有小的解理面、“冰糖状”花样的沿晶断裂, 因此其断裂方式也为韧性断裂.

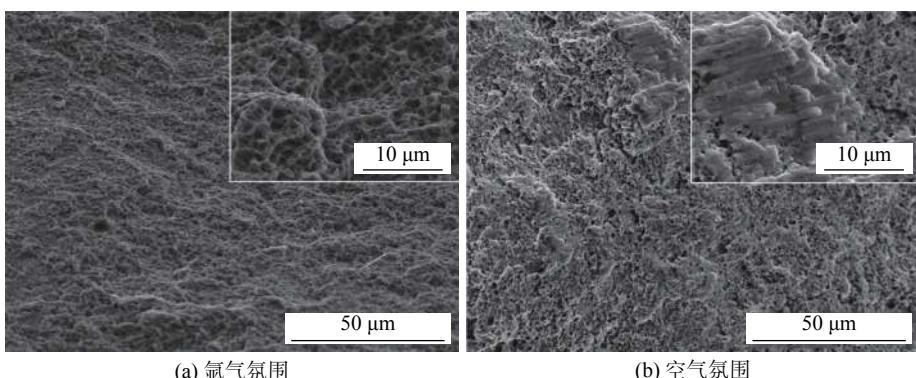


图 10 不同氛围下沉积的 24CrNiMo 钢室温拉伸断口形貌

Fig. 10 Room-temperature tensile fracture morphology of 24CrNiMo steel by LMD in different atmospheres. (a) in Ar atmosphere; (b) in air atmosphere

3 结论

(1) 激光沉积制备 24CrNiMo 合金钢时, 其凝固组织主要为呈外延生长的连续柱状晶, 由于沉积过程的热累积造成 G/v 逐渐减小, 出现柱状晶转为胞状枝晶。

(2) 不同氛围下制备的 24CrNiMo 合金钢组织均为粒状贝氏体, 但由于热累积影响导致粒状贝氏体形貌及分布明显不同。

(3) 空气氛围下夹杂物尺寸及数量均比氩气氛围下高。

(4) 在空气和氩气氛围下, 沉积 24CrNiMo 合金钢的断裂方式均为韧性断裂, 氩气氛围下沉积 24CrNiMo 合金钢的冲击韧性、断后伸长率均较空气氛围中沉积的 24CrNiMo 合金钢高, 但由于夹杂物的影响, 空气氛围下沉积的 24CrNiMo 合金钢的硬度及强度优于氩气氛围下沉积的 24CrNiMo 合金钢。

参考文献

- [1] Gao W, Zhang Y, Chen Y, et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering[J]. Computer-Aided Design, 2015, 69: 65 – 89.
- [2] Zhang Y, Wu L, Guo X, et al. Additive manufacturing of metallic materials: a review[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(1): 1 – 13.
- [3] Herzog D, Seyda V, Wycisk E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. Acta Materialia, 2016, 117: 371 – 392.
- [4] Liu J, Yu H, Chen C. Research progress of laser cladding self-fluxing alloy coatings on titanium alloys[J]. China Welding, 2017, 26(2): 45 – 51.
- [5] 林鑫, 黄卫东. 高性能金属构件的激光增材制造 [J]. 中国科学: 信息科学, 2015, 45(9): 1111 – 1126.
- [6] Lin Xin, Huang Weidong. Laser additive manufacturing of high-performance metal components[J]. Scientia Sinica Informationis, 2015, 45(9): 1111 – 1126.
- [7] Shi C, Chen S, Xia Q, et al. Preparation and printability of 24CrNiMo alloy steel powder for selective laser melting fabricating brake disc[J]. Powder Metallurgy, 2018, 61(1): 73 – 80.
- [8] Cao L, Chen S, Wei M, et al. Effect of laser energy density on defects behavior of direct laser depositing 24CrNiMo alloy steel[J]. Optics and Laser Technology, 2019, 111: 541 – 553.
- [9] 刘奋成, 林鑫, 杨高林, 等. 不同气氛激光立体成形镍基高温合金 Inconel 718 的显微组织和力学性能 [J]. 金属学报, 2010, 46(9): 1047 – 1054.
- [10] Liu Fencheng, Lin Xin, Yang Gaolin, et al. Microstructures and mechanical properties of laser solid formed nickel base superalloy Inconel 718 prepared in different atmospheres[J]. Acta Metalurgica Sinica, 2010, 46(9): 1047 – 1054.
- [11] Vilardo T, Colin C, Bartout J. As-fabricated and heat-treated microstructures of the Ti-6Al-4V alloy processed by selective laser melting[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42A: 3190 – 3199.
- [12] 林鑫, 杨海欧, 陈静, 等. 激光快速成形过程中 316L 不锈钢显微组织的演变 [J]. 金属学报, 2006, 42(4): 361 – 368.
- [13] Lin Xin, Yang Haiou, Chen Jing, et al. Microstructure evolution of 316L stainless steel during laser rapid forming[J]. Acta Metalurgica Sinica, 2006, 42(4): 361 – 368.
- [14] Gao Z. Metallurgical modeling of microcrack repairment during welding nonferrous materials: non-equilibrium grain boundary segregation (Ⅱ)[J]. China Welding, 2015, 24(3): 39 – 50.
- [15] 徐锦岗, 陈勇, 陈辉, 等. 工艺参数对 H13 钢激光选区熔化成形缺陷的影响 [J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(04): 283 – 289.
- [16] Xu Jingang, Chen Yong, Chen Hui, et al. Influence of process parameters on forming defects of H13 steel processed by selective laser melting[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(04): 283 – 289.

第一作者简介: 谢玉江, 1976 年出生, 博士, 副研究员; 主要从事金属材料表面强化与修复再制造; 发表论文 20 余篇; Email: yjxie@imr.ac.cn.

(编辑: 朱艳)