

电子束选区熔化成形 Nb521 合金微观组织与性能分析

李会霞¹, 朱纪磊¹, 车倩颖¹, 赵培¹, 赵小欢¹, 弋阳¹, 刘彬²

(1. 西安赛隆金属材料有限责任公司, 陕西 西安 710018)
(2. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用电子束选区熔化技术制备 Nb521 合金, 研究其致密化成形工艺。通过对成形试样的组织、物相、显微硬度、室温拉伸性能的检测与分析, 探讨了电子束选区熔化成形 Nb521 合金的机理。结果表明, 电子束选区熔化成形过程中, 电子束熔化电流及速度的合理匹配, 是得到表面质量及内部质量优异的成形样品的基础; 电子束能量密度为 340 J/mm³ 时, 样品的密度达到 8.78~8.79 g/cm³; Nb521 合金显微组织沿沉积方向呈柱状晶, 晶粒沿(200)晶面有较强的择优生长取向; 成形样品中除 Nb 基体相外, 还存在少量的 Nb₂C 与 ZrC 碳化物析出; 样品室温抗拉强度达到 384 MPa, 屈服强度为 307 MPa, 断后延伸率为 16.5%; 显微硬度处于 1 500~1 700 MPa 之间, 无各向异性。

关键词: 电子束选区熔化; 增材制造; 铌钨合金; 致密化

中图分类号: TF125.2⁺42

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2020)04-035-06

Microstructure and Properties Analysis of Nb521 Alloy Prepared by Selective Electron Beam Melting

Li Huixia¹, Zhu Jilei¹, Che Qianying¹, Zhao Pei¹, Zhao Xiaohuan¹, Yi Yang¹, Liu Bin²

(1. Xi'an Sailong Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

(2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Nb521 alloy was fabricated by selective electron beam melting to investigate the densification properties. The microstructure, phase, micro-hardness and room temperature tensile properties of the as-build niobium tungsten alloys were tested and analyzed, and the mechanism of selective electron beam melting of Nb521 alloy was also discussed. The results show that the reasonable matching of electron beam melting current and velocity is the basis for obtaining the samples with excellent surface quality and internal metallurgical quality. When the energy input density is 340 J/mm³, the density of the sample can reach 8.78~8.79 g/cm³. The microstructure of Nb521 alloy along the deposition direction presents columnar crystal characteristics, X-ray analysis shows a strong preferential growth on the (200) plane. The phase analysis of the formed samples shows that in addition to the Nb matrix phase, there are still a small amount of precipitates calibrated as Nb₂C and ZrC. The tensile strength of Nb521 alloy at room temperature is 384 MPa, the yield strength is 307 MPa, and the elongation is 16.5%. The hardness shows no anisotropy with a hardness of 1 500~1 700 MPa.

Key words: selective electron beam melting; additive manufacturing; niobium tungsten alloys; densification

Nb521 合金是一种新型铌钨合金, 名义成分为 Nb-5W-2Mo-1Zr, 具有熔点高(2 630 ℃)、密度适中

(8.9 g/cm³)、高温强度高(1 600 ℃, $R_m \geq 100$ MPa)、加工及焊接性能优良等优点^[1,2], 有望取代 C103 (Nb-10Hf-1Ti) 合金成为航空航天、核工业等行业中广泛应用的新一代高温结构材料^[3]。合金中添加 Mo、W 元素进行固溶强化, 提高合金的高温 and 室温强度, 添加活性元素 Zr 改善合金抗氧化性和耐腐蚀性。Zr 还可与间隙元素碳、氧生成碳化物、氧化物,

收稿日期: 2020-06-04

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2019B090904001); 粉末冶金国家重点实验室开放课题资助(2020 DWKF002)

通信作者: 李会霞(1990—), 女, 硕士, 助理工程师。

起到净化晶界或沉淀强化的作用^[4]。

电子束选区熔化成形技术(selective electron beam melting, 简称 SEBM)作为一项新型金属增材制造技术,具有能量利用率高、成形效率高、成形应力低、真空洁净等优点,解决了兼顾复杂形状和高性能金属构件快速制造的技术难题,在“高”、“精”、“尖”稀有难熔金属复杂精密构件的快速研制、结构功能一体化等方面均表现出独特的优势^[5-7]。目前电子束选区熔化成形技术已经被广泛用于钛及钛合金^[8,9]、不锈钢^[10]、钨^[11]、钼^[12]、TiAl 金属间化合物^[13,14]等脆性、难熔、高活性金属材料的制备,但是在成形铌及铌合金方面,相关报道仍较少。Terrazas 等人^[15]采用电子束选区熔化成形的方法制备出力学性能良好的纯铌金属样块,样块致密度达到 99.7%,此外作者还证明了 SEBM 制备超导射频腔零件的可行性。本研究探索了 Nb521 合金的 SEBM 成形工艺,对其致密化过程进行了表征,并对所制备的 Nb521 合金样品的显微组织及显微硬度分布特点进行了详细分析,初步掌握了利用电子束增材制造技术制备的铌钨合金的性能,为拓宽 Nb521 合金在复杂精密零件方面的应用开辟新的途径。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料为西安赛隆金属材料有限责任公司(以下简称赛隆公司)生产的 Nb521 粉末,其形貌如图 1 所示。该粉末表面光洁,卫星粉少,球形度 >90%,粒径在 53~150 μm 之间的粉末占比 >90%,流动性为 12.1 s/50 g,松装密度为 5.2 g/cm³,振实密度为 5.75 g/cm³。表 1 为 Nb521 粉末的化学成分,粉末中杂质元素 C、N、O、H 含量较低,O 含量为 0.022%。

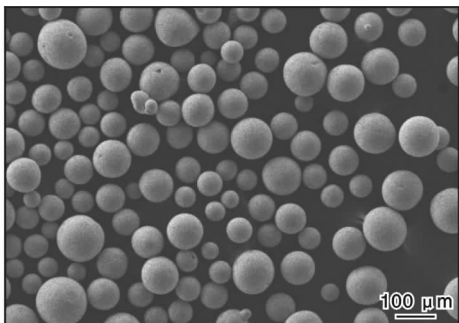


图 1 等离子旋转电极雾化法制备的 Nb521 粉末形貌

Fig. 1 Morphology of Nb521 powder prepared by plasma rotating electrode atomization method

表 1 Nb521 粉末化学成分(w/%)

W	Mo	Zr	C	O	N	H	Nb
5.1	2.03	1.5	0.006	0.022	0.006	0.001	Bal.

1.2 实验过程

采用赛隆公司自主研发的 S2 型粉末床电子束 3D 打印设备进行样品成形。该设备主要由电器控制柜、电子枪和电源、真空成形室、送铺粉机构、真空系统等组成,最大成形尺寸 200 mm×200 mm,最大熔化电流 50 mA,最大跳转速度 8 000 m/s,加速电压 60 kV,电子束束斑直径 ≤200 μm,零件成形精度 ±0.3 mm。设备打印原理如图 2 所示。

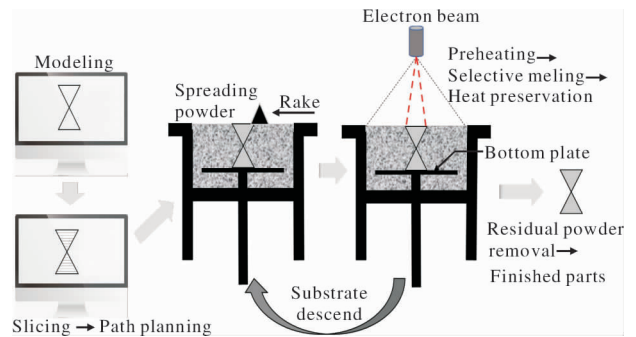


图 2 电子束选区熔化成形原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of SEBM

电子束选区熔化成形过程:①采用建模软件绘制打印样块模型,样块尺寸为 12 mm×12 mm×10 mm,拉伸样尺寸为 12 mm×70 mm×12 mm;②利用赛隆公司自主研发的 SL EBM BuildPrepare 软件进行切片及路径规划,层厚设置为 0.05 mm,熔化间距设置为 0.1 mm,得到二维截面数据及路径规划数据;③将模拟数据导入打印机中,设置工艺参数;④采用电子束扫描预热底板(700~900℃);⑤成形过程中为维持底板工作温度,保证打印过程粉床稳定性,对铺展的粉末进行预热;⑥打印一层,底板下降一层的高度,取粉器进行铺粉,电子束再进行预热、选区熔化,直至整个零件打印完毕。为降低打印件性能的方向性差异以及减小成形过程中温度场分布的不均匀性,相邻两个层面扫描路径旋转 90°。打印过程中,底板温度前期稍有上升,最终趋于稳定,底板预热及打印过程中的温度变化曲线如图 3 所示。

1.3 性能表征

成形 Nb521 合金样品经研磨、抛光后,用 HCl + HNO₃ + HF 混合酸液(体积比 2:2:1)腐蚀,采用

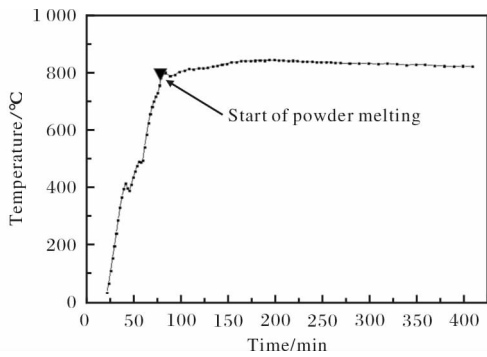


图3 电子束选区熔化成形过程中底板温度变化曲线

Fig. 3 Temperature variation curve of the bottom plate during SEBM process

金相显微镜观察试样横向和纵向显微组织。采用化学分析法测定成形样品的化学成分。采用排水法测量样品的密度。通过 X 射线衍射仪分析样品的物相结构。采用 Instron-5982 万能试验机测定成形样品的室温拉伸性能。去除成形样品外表疏松层(约 0.7 mm)，表面经打磨、抛光处理后，采用显微硬度仪测量样品沿堆积高度方向和堆积层面的显微硬度，测试点间距为 1 mm，载荷 1.96 N，加载时间 15 s。图 4 为显微硬度测量点示意图。

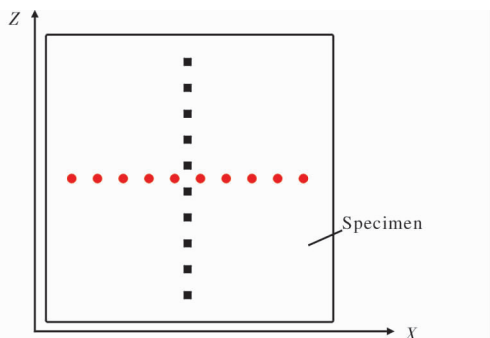


图4 显微硬度测试点示意图

Fig. 4 Schematic diagram of microhardness test points

2 结果与讨论

2.1 熔化工艺对致密化的影响

以线能量密度衡量粉末接收的电子束能量，计算式如式(1)所示。

$$E = IU / (vht) \quad (1)$$

式中： I 为熔化电流； U 为加速电压，60 kV； v 为熔化速度； h 为熔化间距； t 为铺粉层厚。本研究中保持层厚及熔化间距不变，Nb521 合金成形质量主要由熔化电流与熔化速度两个参数决定。图 5 为不同电子束能量密度下 Nb521 合金样品的宏观照片及内

部缺陷形貌。从图 5 可以看出，随着电子束能量密度的增加，打印样品熔化质量从欠熔到良好，再到过熔状态。欠熔状态样品内部因熔池深度有限，层间结合不良，导致有较多沿层面分布的缝状缺陷；过熔状态下，能量输入过高，容易出现局部过热，熔池稳定性欠佳，易产生缩孔等缺陷。熔池能量密度为 340 J/mm³时，具有最佳的熔合质量，视野范围内未见裂纹、熔合不良等缺陷。

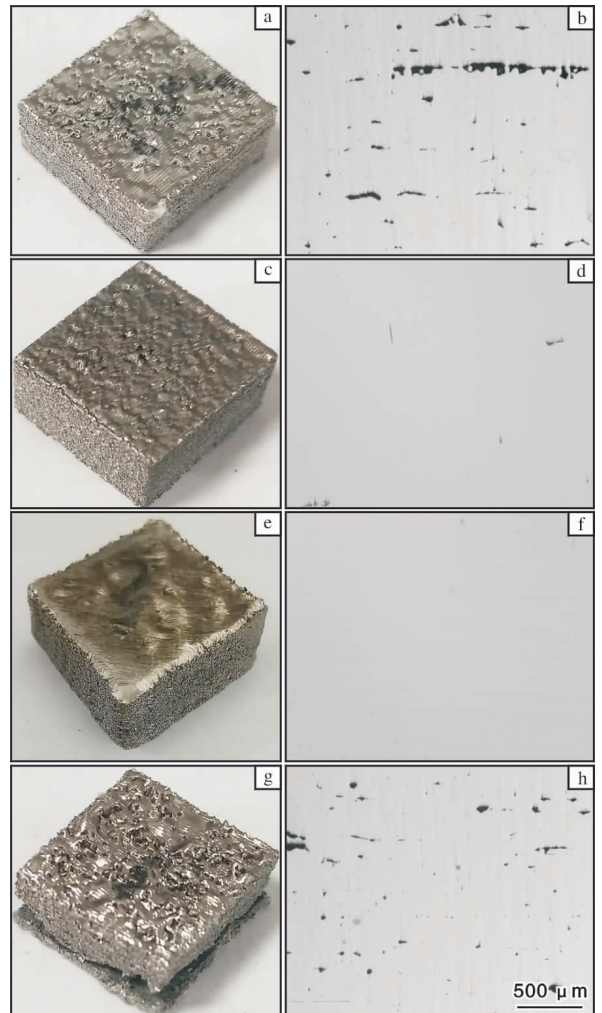


图5 不同电子束能量密度下 Nb521 合金样品的宏观照片及内部缺陷形貌

Fig. 5 Macrographs and internal defect morphologies of as-build Nb521 alloy specimens under different electron beam energy densities: (a)87 J/mm³; (b)120 J/mm³; (c)340 J/mm³; (d)480 J/mm³

结合以上成形质量分析，形成如图 6 所示的 Nb521 合金成形工艺窗口。在熔化速度 0.3 ~ 0.35 m/s，熔化电流 8 ~ 9 mA 时，熔合质量较佳；熔化电流 10 ~ 13 mA 且速度 1.0 ~ 2.0 m/s 时，熔合质量

欠佳; 熔化电流 12 ~ 13 mA, 速度 0.3 m/s 时, 出现了过熔、变形翘曲的现象。采用排水法测量最佳工艺下成形样品的密度为 8.78 ~ 8.79 g/cm³, 达到航天用钨钨合金棒材的密度要求(8.65 ~ 9.00 g/cm³)^[16]。

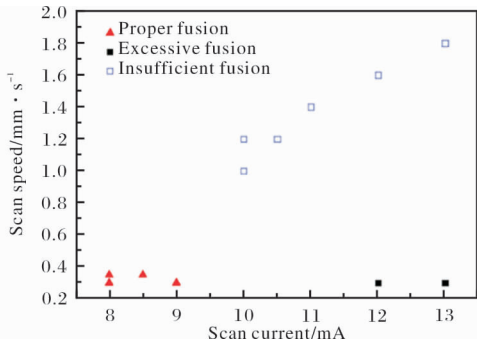


图6 SEBM 成形 Nb521 合金工艺窗口

Fig. 6 Process window for as-build Nb521 alloy by SEBM

2.2 化学成分

表2为 Nb521 合金样品的化学成分。与表1中 Nb521 粉末化学成分相比, 成形件中 W、Mo、Zr 合金元素含量与粉末相比无明显变化。由于电子束成形环境洁净, 成形样品中 C、N 含量均明显降低, H 含量无明显变化, 氧含量仅增加 0.005%。

表2 Nb521 合金成形件化学成分(w/%)

Table 2 Chemical composition of as-build Nb521 alloy

W	Mo	Zr	C	O	N	H	Nb
5.16	1.89	1.53	0.002	0.027	0.004	0.001	Bal.

2.3 显微组织

图7是电子束选区熔化成形 Nb521 合金样品纵向截面(即沿沉积方向)的显微组织。SEBM 成形样品的晶粒呈由底部生长的柱状晶, 柱状晶几乎贯穿整个沉积高度方向, 柱状晶的宽度在 5 ~ 100 μm 之间不等。图7中层与层之间的层带结构明显, 该层

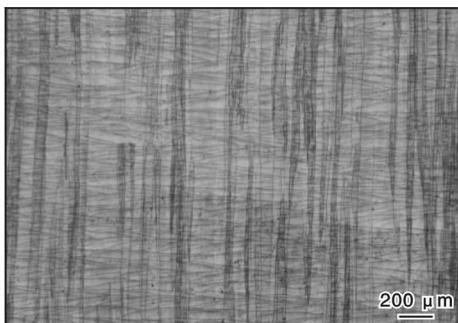


图7 Nb521 合金样品纵向截面显微组织

Fig. 7 Longitudinal section microstructure of as-build Nb521 alloy

带结构是熔池与已凝固层的界面, 为道次/层次的形成痕迹。

图8a为成形样品垂直于沉积方向的沉积层面显微组织。图8a中除可见的大尺寸柱状晶外, 还不均匀分布着少量等轴晶, 晶粒尺寸在 20 ~ 100 μm 之间不等。针对这一现象, 对成形样块的边缘部分进行了显微组织分析, 发现靠近边缘部分同样为等轴晶组织(图8b)。这种现象可能与边部热量扩散快, 温度梯度大, 晶粒没有继续长大的条件有关, 而存在于样块内部的等轴晶, 可能与温度场分布不均匀有关。

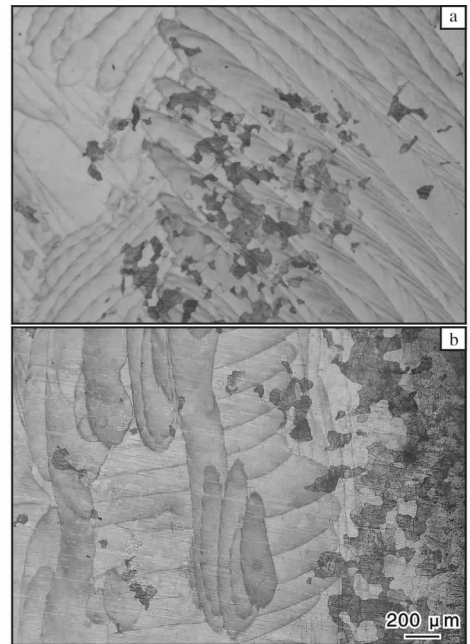


图8 Nb521 合金样品横向截面显微组织

Fig. 8 Transverse section microstructures of as-build Nb521 alloy: (a) central area; (b) edge area

2.4 物相组成

图9为 Nb521 粉末及 SEBM 成形 Nb521 合金样品的 XRD 图谱。从粉末的 XRD 图谱中可以看出, 38.6°、55.7°、69.9°、82.8° 分别对应 Nb 基体相 (110)、(200)、(211)、(220) 晶面的衍射峰, 没有出现其他衍射峰, Nb 基体相的衍射峰向高角度偏移, 这与 W、Mo 原子半径小于 Nb, 固溶到 Nb 中导致晶格常数变小有关。成形样品的 XRD 图谱中除存在 Nb 基体相外, 还存在少量 Nb₂C 与 ZrC 析出相。与 Nb521 粉末的衍射峰相比, 成形样品在 (200) 晶面上强度明显增强, 说明晶粒沿 (200) 晶面有较强的择优生长取向。这与金相观察中晶粒组织形貌表现

一致。此外,成形样品 Nb 基体衍射峰向低角度偏移,这与部分碳化物相的析出导致晶格常数变大密切相关。

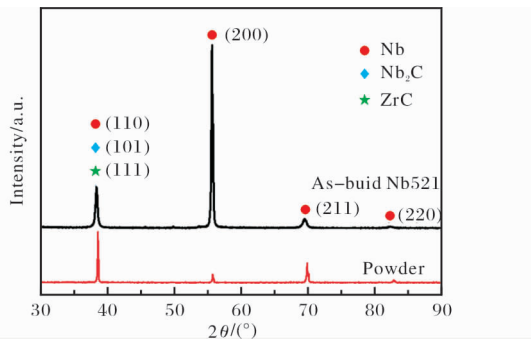


图9 Nb521粉末与Nb521合金样品的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of Nb521 powder and as-build Nb521 alloy

2.5 拉伸性能及硬度

SEBM成形Nb521合金试样的室温拉伸应力-应变曲线如图10所示。成形样品抗拉强度达384 MPa,屈服强度为307 MPa,断后延伸率为16.5%,基本达到GJB 8507—2015《航天用铌钨合金棒材规范》中的力学性能要求,但还存在少许差距,主要原因包括以下几个方面:①成形Nb521合金密度虽达标准要求,但致密度仍有待提高;②从样品中层与层结合处的道次痕迹看,成形质量仍有待提高;③晶粒为沿沉积方向的柱状晶,尺寸粗大,拉伸试样的轴向垂直于沉积方向,即拉伸应力垂直于柱状晶,而柱状晶晶粒间咬合力有限,结合强度不高;④由于电子束选区熔化成形是急速熔化-冷却凝固的过程,强化相碳化物来不及充分析出,析出物为亚稳相,且分布不均匀,故强化效果不明显。

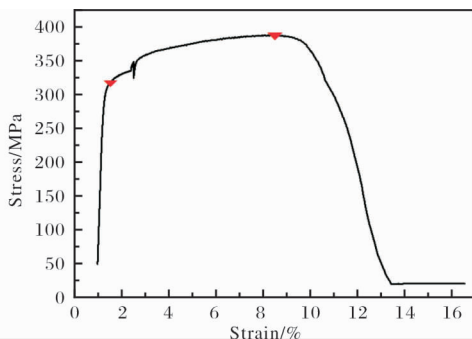


图10 Nb521合金样品的室温拉伸应力-应变曲线

Fig. 10 Tensile strain-stress curve of as-build Nb521 alloy at room temperature

分别测试了Nb521合金试样沿堆积垂面方向(Z 向)和沿堆积层面内(XY 平面)的显微硬度分布,结

果见图11。从图11可以看出,无论是垂面还是层内,其显微硬度均处于1500~1700 MPa之间。样品显微硬度测量值均未随测点位置变化而出现较大波动,显微硬度表现为各向同性。

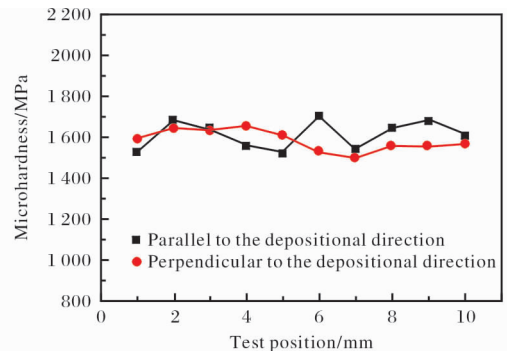


图11 Nb521合金样品的显微硬度分布

Fig. 11 Micro-hardness distribution of as-build Nb521 alloy

3 结论

(1)采用SEBM成形Nb521合金,当电子束能量输入密度为 340 J/mm^3 时,基本消除了熔合不良缺陷,成形样品密度达到 $8.78 \sim 8.79 \text{ g/cm}^3$ 。

(2)SEBM成形Nb521合金显微组织沿沉积方向呈现典型的柱状晶特征,由于温度场分布及温度梯度的区域差异,沉积层面边缘存在少量等轴晶。

(4)SEBM成形Nb521合金样品沿(200)晶面有较强的择优生长取向。成形样品中除Nb基体外,还存在少量 Nb_2C 、 ZrC 碳化物析出相。

(5)SEBM成形Nb521合金的抗拉强度达到384 MPa,断后延伸率16.5%,显微硬度在1500~1700 MPa之间,沿沉积垂面、沉积层面均无各向异性,力学性能基本达到航空航天应用要求。

参考文献

- [1] 赵刚,周小军,张亚军,等. 超薄铌钨板材及其涂层的研制[C]//2012'中国有色金属加工行业技术进步产业升级大会论文集. 北京:中国有色金属加工工业协会, 2012: 341-348.
- [2] 张春基,胡国林. Nb521铌钨合金组织性能及其应用研究[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(1): 105-107.
- [3] 张春基,吕宏军,贾中华,等. 铌钨合金材料在液体火箭发动机上的应用[J]. 宇航材料与工艺, 2007, 37(6): 57-60.
- [4] 周小军,赵刚,田进鹏. 一种面向航天器发动机的新型铌钨合金制备及其抗氧化涂层设计[J]. 空间科学学报,

- 2016, 36(1): 99–105.
- [5] 汤慧萍, 王建, 逯圣路, 等. 电子束选区熔化成形技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(3): 225–235.
- [6] 贾文鹏, 汤慧萍, 贺卫卫, 等. 电子束快速成形研究进展及关键问题分析[J]. 电加工与模具, 2010(2): 41–44.
- [7] 郭超, 张平平, 林峰. 电子束选区熔化增材制造技术研究进展[J]. 工业技术创新, 2017, 4(4): 6–14.
- [8] Lu S L, Ma Q, Tang H P, et al. Massive transformation in Ti-6Al-4V additively manufactured by selective electron beam melting[J]. Acta Materialia, 2016, 104: 303–311.
- [9] Zhang X Z, Tang H P, Leary M, et al. Toward manufacturing quality Ti-6Al-4V lattice struts by selective electron beam melting (SEBM) for lattice design[J]. The Minerals, Metals & Materials Society, 2018, 70(9): 1870–1876.
- [10] 郭超, 林峰, 葛文君. 电子束选区熔化成形 316L 不锈钢的工艺研究[J]. 机械工程学报, 2014, 50(21): 152–158.
- [11] Yang G Y, Yang P W, Yang K, et al. Effect of processing parameters on the density, microstructure and strength of pure tungsten fabricated by selective electron beam melting [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2019, 84: 10500.
- [12] Tang H P, Yang K, Jia L, et al. Tantalum bone implants printed by selective electron beam manufacturing (SEBM) and their clinical applications[J]. JOM, 2020, 72: 1016–1021.
- [13] Lin B C, Chen W, Yang Y, et al. Anisotropy of microstructure and tensile properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb fabricated by electron beam melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 830: 154684.
- [14] Zhou J, Li H X, Yu Y F, et al. Research on aluminum component change and phase transformation of TiAl-based alloy in electron beam selective melting process under multiple scan[J]. Intermetallics, 2019, 113: 106575.
- [15] Terrazas C A, Mireles J, Gaytan S M, et al. Fabrication and characterization of high-purity niobium using electron beam melting additive manufacturing technology[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 84: 1115–1126.
- [16] 中国人民解放军总装备部电子信息基础部. 航天用铌钨合金棒材规范: GJB 8507—2015[S]. 北京: 总装备部军标出版发行部, 2015.

行业动态

ATI 及其子公司 2020 年第 2 季度经营状况

美国 ATI 公司 2020 年第 2 季度(2020 年 4 月 1 日至 6 月 30 日)销售额为 7.70 亿美元, 其中高性能金属部销售额为 3.01 亿美元, 较去年同期下降 43.6%, 去除统计数据中钛铸件和锻件部分, 实际下降 39%, 所有销售额中 84% 来源于航空航天领域; 先进合金 & 解决方案部销售额为 4.70 亿美元, 较去年同期下降 14.2%。

表 1 ATI 公司及其子公司 2020 年第 2 季度经营状况

项目	2020 年第 2 季度	2019 年第 2 季度	2020 年上半年	2019 年上半年
销售额/百万美元				
高性能金属	300.7	533.1	721.0	1 029.7
先进合金 & 解决方案	469.6	547.3	1 004.8	1 055.5
合计	770.3	1 080.4	1 725.8	2 085.2
营业利润(亏损)/百万美元				
高性能金属	9.2	78.4	66.3	130.1
先进合金 & 解决方案	18.1	36.1	42.2	46.1
合计	27.3	114.5	108.5	176.2
营业利润占销售额的比/%				
高性能金属	3.1	14.7	9.2	12.6
先进合金 & 解决方案	3.9	6.6	4.2	4.4
合计	3.5	10.6	6.3	8.5
净收益(亏损)/百万美元	(419.9)	78.5	(396.3)	94.8
公司净收益(亏损)/百万美元	(422.6)	75.1	(401.5)	90.1

注: 统计数据截至 2020 年 6 月 30 日。

何蕾编译自美国 ATI 公司官网