

钛含量对电弧熔丝增材制造低活化铁素体/马氏体钢 微观组织和性能的影响

尹圣铭¹ 夏永中¹ 周亚举¹ 赵 觅² 严有为²

(1.华中科技大学材料科学与工程学院,材料加工与模具技术国家重点实验室;2.华中科技大学航空航天学院)

摘 要 采用电弧熔丝增材制造(Wire and arc additive manufacturing, WAAM)制备了Cr含量为9%的低活化铁素体/马氏体钢(Reduced activation ferrite/martensite steel, RAFM)薄壁试样,并通过调整药芯焊丝成分,制备了具有不同钛含量的 RAFM 试样(x Ti-RAFM, $x=0, 0.3, 0.8$, 质量分数, %)。利用 X 射线衍射仪、光学显微镜、扫描电镜、电子探针、显微硬度计、万能试验机研究了钛含量对 RAFM 钢微观组织、拉伸性能和抗氧化性能的影响。结果表明,添加适量的微合金元素 Ti($x=0.3$),熔池中原位生成了 TiC 和 TiO₂ 粒子,可以起到细化晶粒、促进马氏体组织形成的作用。随着 Ti 含量增加($x=0.8$),组织中形成粗大的铁素体晶粒。 $x=0.3$ 时,试样的显微硬度和抗拉强度明显提高,并表现出各向同性。此外,由于固溶在基体中的 Ti 在氧化过程中促进致密氧化膜的形成,试样的抗氧化性显著提高,但随 Ti 含量增加,严重的内氧化导致抗氧化性能下降。

关键词 电弧熔丝增材制造;低活性铁素体/马氏体钢;微合金钛;微观组织

中图分类号 TG146.23;TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.09.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Ti Contents on Microstructure and Properties of Wire and Arc Additively Manufactured Reduced-activation Ferritic/martensitic Steel

Yin Shengming¹, Xia Yongzhong¹, Zhou Yaju¹, Zhao Mi², Yan Youwei²

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology,

School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology;

2. School of Aerospace Engineering, Huazhong University of Science and Technology)

Abstract: Reduced-activation ferritic/martensitic(RAFM) steel thin-wall parts with Cr content of 9% were fabricated by wire and arc additive manufacturing (WAAM). Specimens with different Ti contents (x Ti-RAFM, $x=0, 0.3, 0.8$, mass fraction, %) were prepared by adjusting the chemical compositions of flux cored wires. The effects of microalloying Ti on the microstructure, tensile properties and oxidation resistance of x Ti-RAFM steels were investigated by XRD, optical microscope, scanning electron microscope, electron probe microscope, microhardness tester and universal testing machine. The results indicate that appropriate amount of microalloying Ti($x=0.3$) leads to the in-situ formation of TiC and TiO₂ particles in the molten pool, which can refine grains and promote formation of martensitic microstructure. With the Ti content increasing to $x=0.8$, coarse ferrite grains are generated in the microstructure. When $x=0.3$, microhardness and tensile strength of specimens are significantly enhanced, which exhibit isotropy along different directions. In addition, the oxidation resistance of specimens is obviously improved since Ti dissolved in the matrix promoting the formation of dense oxide film during oxidation. However, with Ti content increasing to 0.8%, severe internal oxidation results in the reduction of antioxidant properties.

Key Words: WAAM, Reduced-activation Ferritic/martensitic Steel, Microalloying Ti, Microstructure

可控应用核聚变能对人类社会的可持续发展具有 重要意义,但聚变装置中的高温、辐照等恶劣服役条件

收稿日期:2022-11-17
基金项目:国家磁约束聚变科学计划资助项目(2018YFE0306104)
第一作者简介:尹圣铭,男,1987 年出生,讲师,武汉(430074),E-mail:yinsm@hust.edu.cn
通信作者:严有为,男,1965 年出生,教授,武汉(430074),E-mail:yanyw@hust.edu.cn
引用格式:尹圣铭,夏永中,周亚举,等. 钛含量对电弧熔丝增材制造低活化铁素体/马氏体钢微观组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金,2023, 43(9):1 153-1 161.
YIN S M, XIA Y Z, ZHOU Y J, et al. Effects of Ti contents on microstructure and properties of wire and arc additively manufactured reduced-activation ferritic/martensitic steel[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(9):1 153-1 161.

对聚变堆所采用的结构材料提出了严格的性能要求。低活化铁素体/马氏体钢(RAFM 钢)由于具有低辐照膨胀、低氢脆化、低活化和低热膨胀等特点,成为聚变装置结构材料的关键候选材料之一^[1]。典型的 RAFM 钢,如 CALM 钢、INRAFM 钢、SCRAM 钢等,其微观组织由铁素体等轴晶、板条马氏体和析出物 $M_{23}C_6$ ($M=Cr,W,Fe$)、 MX ($M=Ti,V;X=C,N$) 组成,具有较好的强塑性匹配和热稳定性。另一方面,聚变堆的包层组件设计采用大量复杂的嵌入式冷却通道,以消除聚变堆内部的高热沉积^[2]。在传统的制备方法中,通过焊接组装不同的部件来制造包层组件。由于 RAFM 钢的可焊性有限,且包层结构复杂,包层构件的快速制造仍有许多问题需要解决。

电弧熔丝增材制造(WAAM)技术的发展为制造复杂结构的 RAFM 钢构件提供了一种潜在的解决方案。WAAM 具有材料利用率高、制造周期短、制造成本低和灵活性强等特点,已广泛应用于多种合金构件的制备^[3-5]。此外,增材制造技术所具有的小熔池、凝固速度快等成形特点也使构件性能可以超越传统熔铸制备的试样,甚至达到同成分锻件的性能。然而,由于增材制造过程中的热循环和热量积累,所制备的试样也存在一些组织和性能上的不足^[6]。微观结构与性能的各向异性是 WAAM 打印试样的主要问题之一,各向异性的产生源于熔池中晶体定向生长形成粗大的柱状晶^[7]。为了细化晶粒,获得等轴晶,消除各向异性,研究者采取了多种措施,如在振动台上进行 WAAM 打印,将熔池中的初生枝晶破碎成细晶,以在凝固组织中获得等轴晶^[8];对沉积层表面采用气体冷却以提高凝固速率,抑制晶粒长大,促进细晶形成^[9];在每一层打印后施加轧制变形工艺,以细化母相晶粒并改变其组织^[10]。除工艺改进外,还在 WAAM 工艺中添加晶粒细化剂以细化晶粒。BERMINGHAM M J 等^[11]通过 β -Ti 晶粒在 La_2O_3 上的非均匀形核而获得等轴晶粒; TIAGO A 等^[12]将 SiC 作为晶粒细化剂加入到 WAAM 打印高强度低合金钢的熔池中,实现了晶粒细化和原位强化。

添加微合金元素也能在凝固过程中有效地细化晶粒^[13-14]。Ti 作为强碳化物形成元素,在熔池中与 C 反应生成高熔点的 TiC 颗粒,原位生成的 TiC 颗粒作为异质形核剂促进晶粒形核。此外,C 的消耗导致熔池成分过冷,加速凝固,使晶粒细化,形成等轴晶^[15]。前期研究发现,添加 0.5% 的 Ti 可以有效促进电弧熔丝增材制造 RAFM 钢中马氏体的形成^[16]。因此,系统研究 Ti 的添加量对电弧熔丝增材制造 RAFM 钢的微观组织和性能的影响具有积极意义。

本研究采用药芯丝材电弧增材制造制备了不同 Ti 含量的 9Cr-RAFM 钢(分别命名为 xTi -RAFM, $x=0$,

0.3, 0.8, %),并对打印态薄壁试样的微观组织进行了研究。通过显微硬度测试和多方向单轴拉伸试验,研究了材料的力学性能和各向异性,揭示了 Ti 含量对 RAFM 钢组织演变及力学性能和抗氧化性能的影响,旨在为其应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试样制备

根据设计的丝材成分(见表 1),按照丝材填充率为 15% 来称取一定含量的 Fe 粉(纯度 $\geq 99\%$,粒度约为 $75\mu m$)、铬铁粉(纯度 $\geq 99\%$,粒度约为 $75\mu m$,75% 铬)、钨铁粉(纯度 $\geq 99\%$,粒度约为 $75\mu m$,30% 钨)、钛铁粉(纯度 $\geq 99\%$,粒度约为 $75\mu m$,50% 钛)、硅铁粉(纯度 $\geq 99\%$,粒度约为 $75\mu m$)、锰铁粉(纯度 $\geq 99\%$,粒度约为 $75\mu m$)。其中,锰硅比为 4:1,作为脱氧剂。此外,添加 0.2% 的 NaF(纯度 $\geq 99.99\%$)作为稳弧剂。将上述粉末混合均匀,在真空烘箱中于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h。然后用成形机将烘干后的复合粉末用冷轧碳素钢带包裹成直径为 $\phi 4.5\text{ mm}$ 的线材。采用 450/350 多道拉丝机和 HRS2000A 多道丝层绕机进行减径处理,最终得到直径为 $\phi 1.2\text{ mm}$ 的金属型药芯焊丝。通过改变混合粉末中的 Ti-Fe 含量,将丝材中的 Ti 含量调整为 0、0.3% 和 0.8%。

表 1 不同钛含量的 RAFM 钢用金属型药芯丝材的化学成分
Tab.1 Chemical compositions of flux cored wires for RAFM- x Ti with different Ti contents %

合金	w_B						
	Cr	W	Mn	Ti	Si	C	
0Ti-RAFM	8.97	1.495	0.8	0	0.2	0.08	余量
0.3Ti-RAFM	9.01	1.5	0.8	0.3	0.2	0.08	余量
0.8Ti-RAFM	8.99	1.5	0.8	0.8	0.2	0.08	余量

采用 SAF-Fro 的 Optipuls 350i GMAW 焊机和 ZK1400-06 机器人在 15 mm 厚的低碳钢板(Q235)上进行 WAAM 打印,打印过程中使用氩气(99.999%)作为保护气体。通过数据采集系统记录打印过程中的电压和电流强度。由于沉积路径会影响热梯度、凝固条件和由此产生的残余应力,使用单向沉积策略制造薄壁零件,见图 1。表 2 为焊接过程中的工艺参数。沉积速率

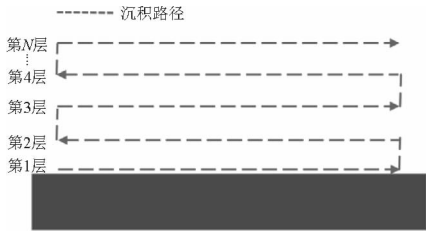


图 1 WAAM 沉积过程示意图
Fig.1 Schematic diagram of WAAM deposition process

(*v*)可计算为:

$$v = 60v_{\text{送}}W_s\rho \tag{1}$$

式中,*v*_送为送丝速度,m/min;*W*_s为线材截面积,m²;ρ为钢材密度,kg/m³。

表 2 采用射流过渡弧波模式制备 *x*Ti-RAFM 钢试样的工艺参数

Tab.2 Process parameters of <i>x</i> Ti-RAFM steels							
合金	气体流 速/(L· min ⁻¹)	送丝速 度/(m· min ⁻¹)	移动速 度/(mm· s ⁻¹)	沉积速 率/(kg· h ⁻¹)	热输 入/(J· mm ⁻¹)	密度/ (kg· m ⁻³)	
0Ti-RAFM	20	8	4.47	4.27	729	7.872×10 ³	
0.3Ti-RAFM	20	8	4.47	4.25	729	7.832×10 ³	
0.8Ti-RAFM	20	8	4.47	4.23	729	7.796×10 ³	

1.2 表征和测试

将打印的薄壁试样进行线切割加工取样,见图 2。将所制得的试样预磨、抛光,进行显微组织表征和性能测试。采用配备 Cu X 射线阳极(40 kV/40 mA,λ=0.154 18 nm)的 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪获取打印态 *x* Ti-RAFM 钢试样的相结构,衍射角(2θ)的扫描范围为 30°~90°,采集时间为 0.15 s/步。将抛光后的试样用 HNO₃、HCl、HF 的混合溶液(体积比为 2:3:5)进行腐蚀,随后采用 Leica DMI 5000m 型金相显微镜观察试样的显微组织。采用配备有 EDS 的场发射扫描电镜(FESEM, Nova NanoSEM 450, FEI)获取试样的二次电子像,并对二次相颗粒的化学成分进行分析。用电子探针微分析仪(EPMA-8050G, Shimadzu)获得背散射电子(BSE)SEM 图像和元素分析。采用 O/N/H 元素分析仪(ONH836, LECO)检测打印试样中的 O 含量,采用 ICP-OES(Prodigy plus, Leeman Labs)检测打印试样中的金属元素含量,打印态的*x*Ti-

RAFM 试样的元素组成见表 3。可以看到,Cr、W 的含量与设计成分基本一致,而 Mn、Si、Ti 等与丝材中的元素成分相比,均有降低。Mn、Si、Ti 和 O 均有较强的结合力,容易形成氧化物颗粒,形成的较大尺寸的氧化物颗粒在电弧打印过程中以熔渣或飞溅的形式脱离熔池。此外,在电弧熔丝增材制造过程中,部分 O 过渡到熔池中,并以超细氧化物和过饱和固溶体的形式存在于打印后的试样中。

表 3 打印态 RAFM-*x*Ti 的化学成分

合金	wt%						
	Cr	W	Mn	Ti	Si	C	O
0Ti-RAFM	9.01	1.45	0.28	0	0.07	0.08	0.037
0.3Ti-RAFM	9.01	1.46	0.32	0.2	0.08	0.08	0.047
0.8Ti-RAFM	9.02	1.45	0.44	0.56	0.11	0.08	0.032

采用维氏硬度计(Wilson Hardness, 430SVD)测量试样的显微硬度,载荷为 9.8 N,加载时间为 10 s,每个试样选不同位置检测 10 次,取平均值。线切割加工处理后的标准拉伸试样,通过 AG-IC 型 100 kN 材料高温持久性能试验机测定其拉伸性能,拉伸速率为 0.002 mm/s,在室温下进行拉伸试验。对沿横向(*Y*轴)和纵向(*Z*轴)取样的试样分别进行测试以研究拉伸性能的各向异性。试样的屈服强度(σ_{0.2})、抗拉强度(σ_b)和伸长率(δ)值均采用 3 次测试的平均结果。具有不同 Ti 含量的 *x* Ti-RAFM 试样氧化试验在空气中进行,氧化温度为 650 ℃,氧化时间分别为 50 和 200 h。采用精度为 0.001 g 的电子天平测量每个时间点前后的试样质量变化,计算得到每种试样的氧化增重曲线,并采用 X 射线衍射和场发射扫描电镜对不同试样的表面氧化层结构进行观察。

2 试验结果与分析

2.1 显微组织分析

打印态 *x* Ti-RAFM 钢试样的 XRD 图谱见图 3。

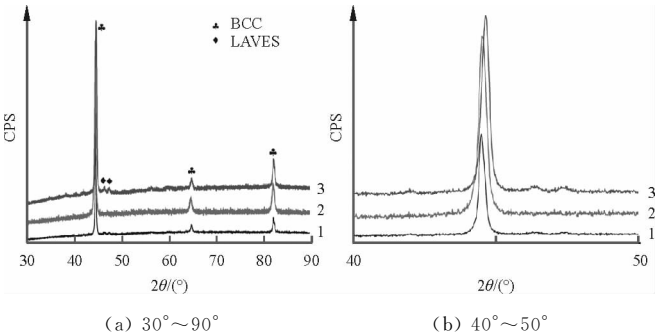


图 3 打印态 *x* Ti-RAFM 钢试样的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of as-printed *x* Ti-RAFM steels (1 为 0Ti-RAFM,2 为 0.3Ti-RAFM,3 为 0.8Ti-RAFM)

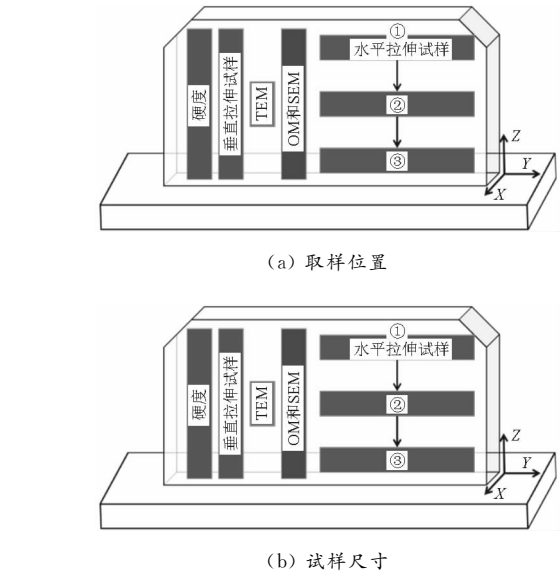


图 2 试样提取位置示意图及单轴拉伸试样的几何形状和尺寸
Fig.2 Schematic diagram of extraction position as well as geometry and dimensions of uniaxial tensile specimen

从图 3a 可以看出,3 种打印态 x Ti-RAFM 钢试样均为 BCC 相,在 0Ti-RAFM 和 0.8Ti-RAFM 中还可以观察到 Laves 相的衍射峰。RAFM 钢中的 Laves 相通常具有 Fe_2W 的化学成分,在长时间高温时效/蠕变过程中析出,可导致材料硬化,降低材料塑性,蠕变速率迅速提高^[17]。由于 3 组试样均为打印态,未经历固溶处理,因此当熔池凝固速度较慢时,Laves 相在熔池中形成。0.3Ti-RAFM 试样中并未发现 Laves 相的衍射峰,表明

Ti 的添加影响了 WAAM 中的凝固过程及试样的微观组织。此外,从图 3b 中可以明显看到,0Ti-RAFM 钢和 0.3Ti-RAFM 钢的(110)衍射峰位置向低角度发生偏移,这可能与其微观组织中形成了含有更多间隙固溶元素的马氏体有关,发生马氏体固态相变后,部分 C 元素间隙固溶在马氏体基体中,导致晶格常数变大,衍射峰向左移动。

x Ti-RAFM 钢试样的金相显微组织见图 4。WAAM

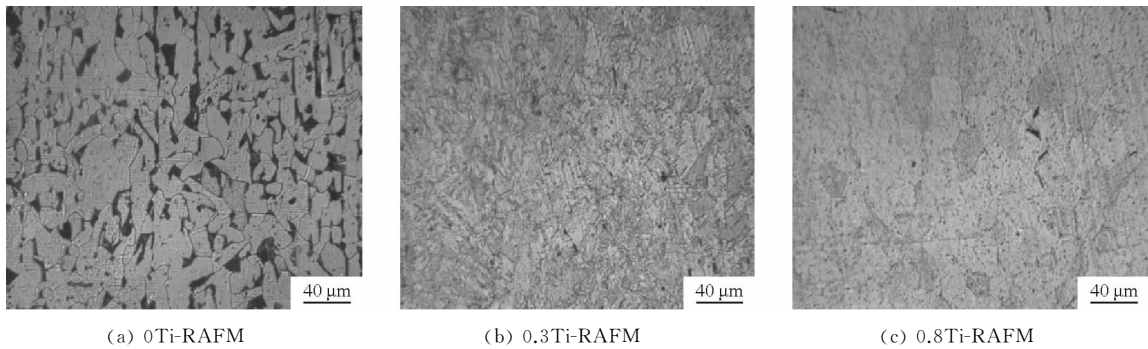


图 4 打印态 x Ti-RAFM 钢试样的 OM 图像
Fig.4 OM images of as-printed x Ti-RAFM steels

制备的 RAFM 钢未出现气孔、未焊透或裂纹等内部缺陷(孔隙率:0Ti-RAFM 为 0.1%,0.3Ti-RAFM 为 0.03%,0.8Ti-RAFM 钢为 0.05%),所有试样的显微组织均呈现连续的冶金结合。0Ti-RAFM 钢由柱状晶粒组成,沿试样堆积方向(Z 轴)定向生长,这可能与从熔池内的定向热流有关^[18]。0.3Ti-RAFM 钢表现出明显的回火马氏体微观组织特征,并且没有发现明显的晶粒取向,这一结果表明了微合金元素 Ti 在组织演变中的关键作用。但当 Ti 含量过高时,0.8Ti-RAFM 钢中形成粗大的铁素体晶粒,这可能由于 Ti 为铁素体稳定元素,当其含量较高时,会导致奥氏体区收缩,促进铁素体的形成,而不利于马氏体的形成^[19]。

超细颗粒弥散分布在晶界和晶粒中。0Ti-RAFM 钢中

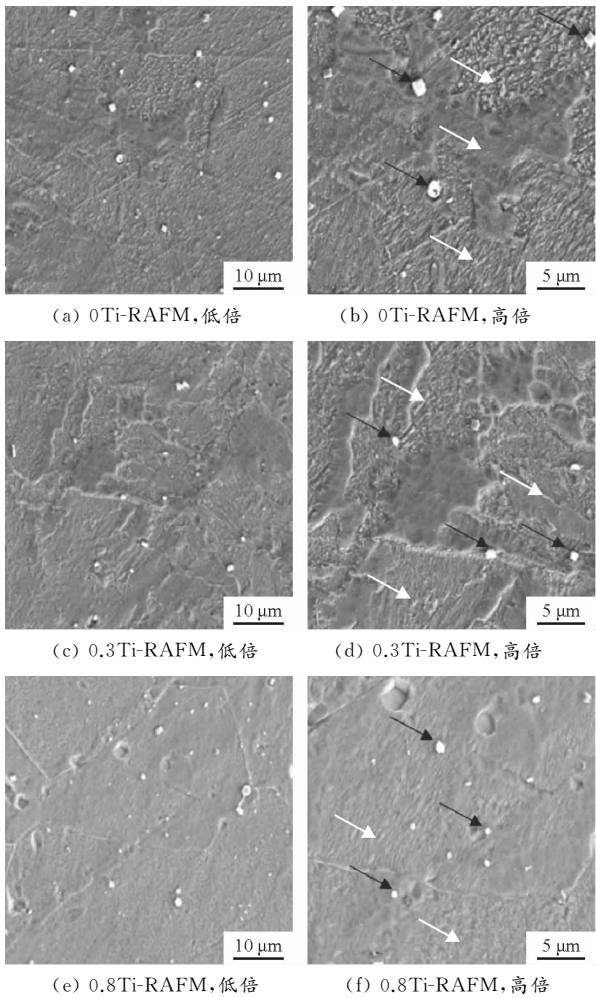


图 5 打印态 x Ti-RAFM 钢试样的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of as-printed x Ti-RAFM steels

图 5 为采用场发射扫描电镜获取的 x Ti-RAFM 钢试样的二次电子像。可以看到,0Ti-RAFM 钢和 0.3Ti-RAFM 钢具有典型的铁素体/回火马氏体双相组织,而 0.8Ti-RAFM 钢的微观组织主要由粗大的等轴铁素体和少量回火马氏体块组成。在 0Ti-RAFM 钢和 0.3Ti-RAFM 钢的微观组织中,晶粒尺寸较大、表面平整且析出物较少的多边形晶粒为铁素体晶粒,在板条马氏体和马氏体块的晶界上分布着尺寸在 100 nm 以下的二次相析出物,其可能为 $M_{23}C_6$ 和 MC 相(白色箭头)。此外,在基体中弥散分布着一些尺寸在亚微米级别的夹杂物颗粒(黑色箭头),随着 Ti 含量提高,夹杂物颗粒的尺寸减小。这些颗粒的形态、尺寸、数密度与碳化物析出相颗粒有明显不同。

进一步通过电子探针对其化学成分进行分析,结果见图 6 和图 7。可以看到,这些尺寸在 50~500 nm 的

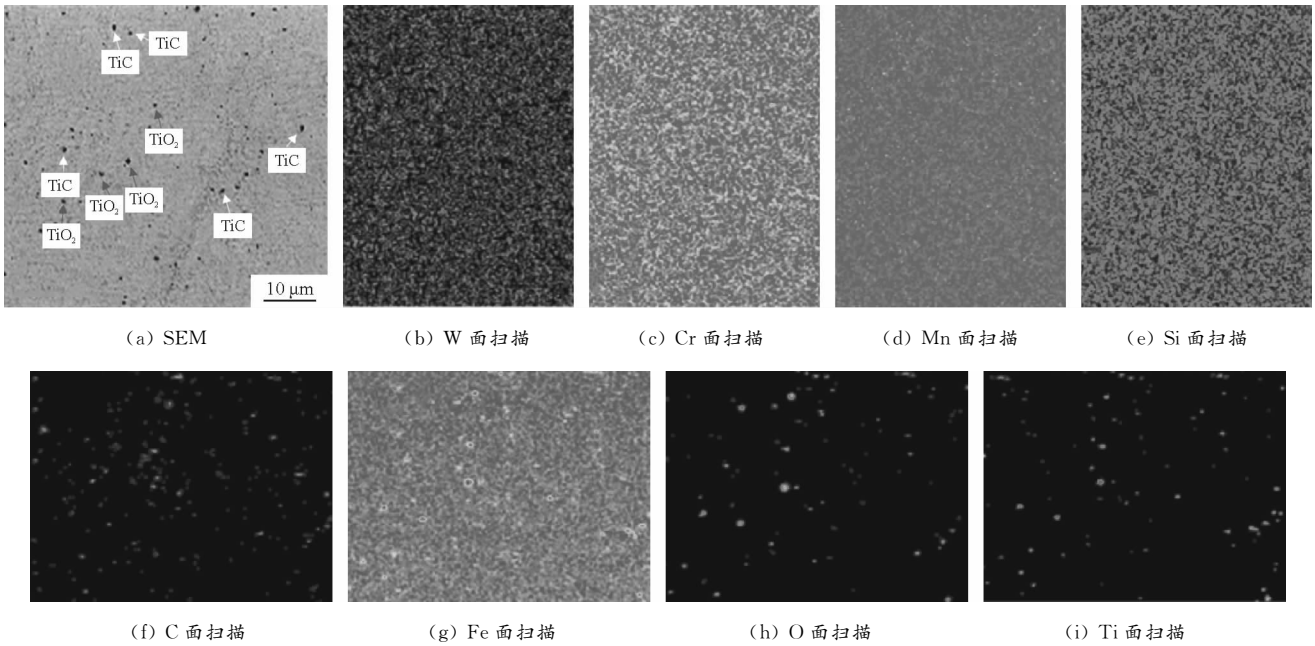


图 6 打印态 0.3Ti-RAFM 钢的电子探针分析结果

Fig.6 EPMA elemental mapping of as-printed 0.3Ti-RAFM steel

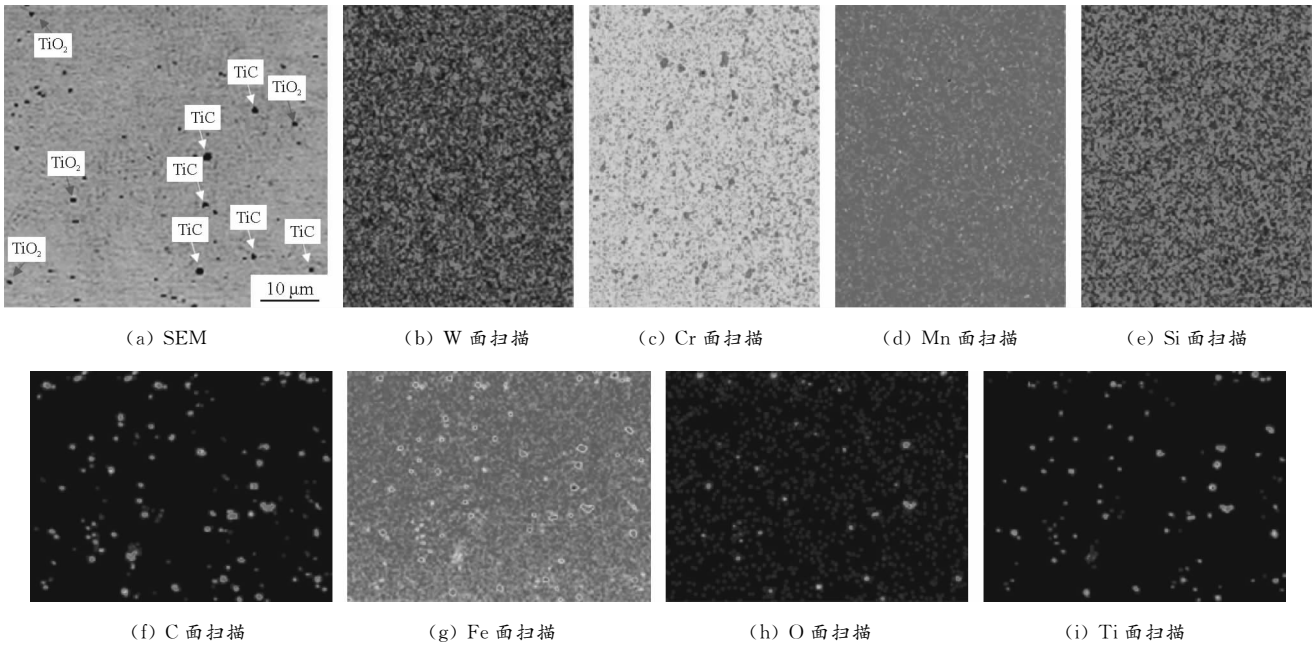


图 7 打印态 0.8Ti-RAFM 钢的电子探针分析结果

Fig.7 EPMA elemental mapping of as-printed 0.8Ti-RAFM steel

的超细弥散颗粒主要为碳化物^[16]。在 0.3Ti-RAFM 钢和 0.8Ti-RAFM 钢中,分散颗粒主要含有 Ti、O 和 C 等 3 种元素。结果表明,加入微合金元素 Ti 后,在微观组织中形成了 TiO₂ 与 TiC 颗粒。结合 ICP 和 O、N、H 元素分析结果可知,添加 Ti 后,空气中的 O 与 Ti、Si、Mn 等发生反应,形成氧化物颗粒,部分氧化物颗粒发生聚集并作为熔渣从熔池中排出,而超细的氧化物颗粒则可以保留在熔池中,这些颗粒作为异质形核基底,起到细化晶粒、促进马氏体形成的作用。当加入过量的 Ti

($x=0.8\%$) 时, W 在 TiO₂/TiC 颗粒中偏析,表明 0.8Ti-RAFM 钢的凝固过程相对缓慢, W 扩散充足。这一结果也再次表明 Ti 的含量对 WAAM 熔池凝固过程和显微组织演变有重要的影响。

2.2 力学性能

图 8 为 0Ti-RAFM、0.3Ti-RAFM 和 0.8Ti-RAFM 的显微硬度及沿 Z 轴方向的硬度变化。可以看出,微合金元素 Ti 的添加显著提高了 RAFM 钢的显微硬度 (HV)。0.3Ti-RAFM 的平均显微硬度 (325) 比 0Ti-

RAFM 钢(200)高 50%。但随着 Ti 含量进一步增加, 0.8Ti-RAFM 钢的显微硬度(150)低于 0Ti-RAFM 钢。不同试样之间的显微硬度差异可能与其微观结构有关。0Ti-RAFM 钢的显微组织主要由粗大的柱状晶组成, 且其中的马氏体回火程度较高, 所形成的析出相主要为粗大的 $M_{23}C_6$, 因此硬度较低。添加 0.3% 的 Ti 后, 马氏体含量显著增加, 且晶粒较细, 导致硬度提高, 而 0.8Ti-RAFM 钢的显微组织由粗大的铁素体晶粒组成, 硬度较低。

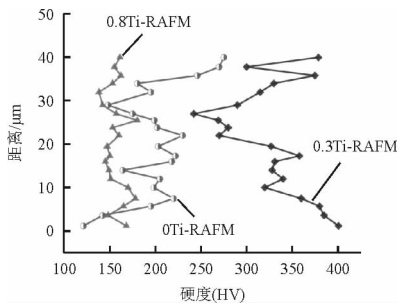


图 8 打印态 x Ti-RAFM 钢试样沿 Z 轴的显微硬度分布
Fig.8 Microhardness distribution of as-printed x Ti-RAFM steels along Z axis

此外, 0.3Ti-RAFM 钢的显微硬度从底部到顶部呈现先降低再升高的趋势。根据马氏体时效过程中的组织演变规律推测, 在增材制造过程中所经历的热循环会对已打印区域产生回火效果, 导致马氏体中过饱和固溶的 C 析出, 固溶强化效果减小, 但形成的 $M_{23}C_6$ 和 MX 相等二次相颗粒弥散分布在晶粒内部和晶界处, 提高弥散强化效果, 从而进一步提高其强度^[20]。在中部区域, 回火导致马氏体软化, 但由于热循环次数较少, 碳化物未完全析出, 弥散强化作用尚不显著, 因此其显微硬度低于底部区域。顶部区域由于所经历的热循环次数较少, 马氏体软化不明显, 因此显微硬度再次升高。0.8Ti-RAFM 钢的显微硬度分布则未观察到明显变化, 这可能是由于其凝固组织主要为铁素体, 在热循环过程中不发生相变, 并导致晶粒进一步粗化。

x Ti-RAFM 钢在室温下沿 Y 轴和沿 Z 轴的拉伸性

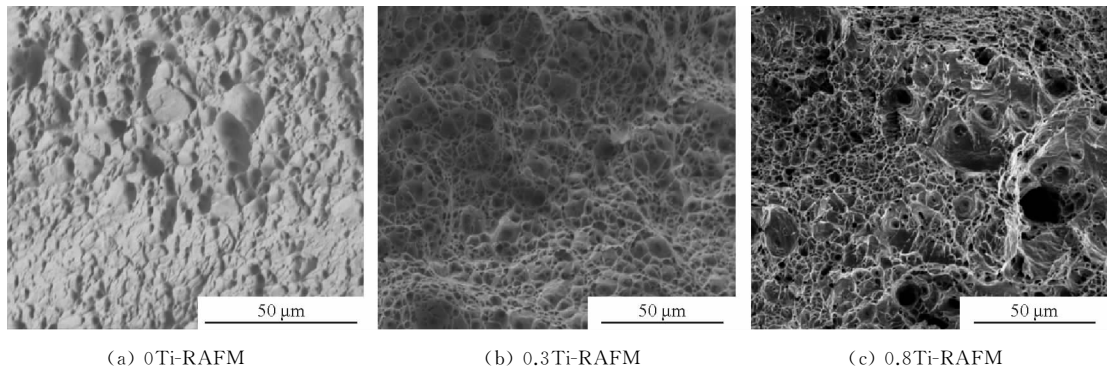


图 10 沿 Y 轴取样的 x Ti-RAFM 钢试样的拉伸断口形貌
Fig.10 Tensile fracture morphologies of as-printed x Ti-RAFM steels along Y axis

能见表 4 和图 9。与显微硬度测试结果一致, 0.3Ti-RAFM 钢在室温下表现出最高的屈服强度和抗拉强度, 分别比 0Ti-RAFM 钢高 156% 和 72.5%, 比 0.8Ti-RAFM 钢高 136% 和 77.6% (沿 Y 轴方向), 且其伸长率可达 15.4%, 表现出较好的综合力学性能。与之相反, 0.8Ti-RAFM 钢表现出最低的屈服强度和抗拉强度及最高的伸长率, 这与其微观组织中形成了粗大的铁素体晶粒相关。此外, 添加微合金元素 Ti 的 RAFM 钢试样(0.3Ti-RAFM、0.8Ti-RAFM)沿 Y 轴和沿 Z 轴的力学性能相近, 表现出一定的各向同性。而未添加微合金元素 Ti 的 0Ti-RAFM 试样则表现出明显的各向异性, 其沿 Z 轴的抗拉强度和屈服强度与沿 Y 轴的相近, 但伸长率只有沿 Y 轴方向试样的 1/3, 这与其微观组织中形成了沿 Z 轴方向的粗大柱状晶有关。

表 4 沿 Y 轴和沿 Z 轴取样的 x Ti-RAFM 钢的室温力学性能
Tab.4 Room temperature mechanical properties of as-printed x Ti-RAFM steels along Y axis and Z axis

合金	沿 Y 轴取样			沿 Z 轴取样		
	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
0Ti-RAFM	451±21	273±13	28.7±0.3	419±25	322±12	10.8±0.6
0.3Ti-RAFM	778±23	699±15	15.4±0.1	670±22	588±14	14.8±0.2
0.8Ti-RAFM	438±23	296±13	34.8±0.4	390±26	263±12	28.2±0.3

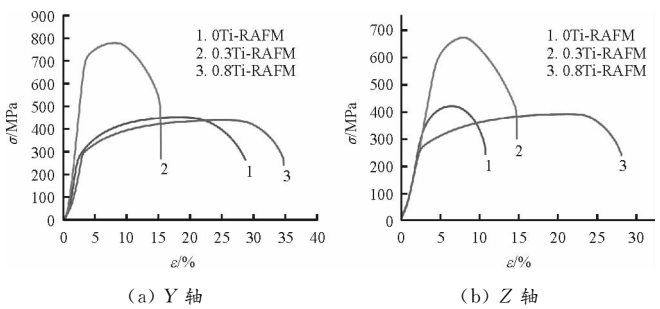


图 9 沿 Y 轴和 Z 轴取样的 x Ti-RAFM 钢试样的室温应力-应变图

Fig.9 Stress-strain curves of as-printed x Ti-RAFM steels along Y axis and Z axis

图 10 为 x Ti-RAFM 钢试样的断口形貌。可以看出, 所有试样的断裂面上均未观察到明显的裂纹。在

0.3Ti-RAFM 钢的拉伸断口上观察到大量深且分布均匀的韧窝,证实了其具有良好的塑性和均匀的晶粒尺寸^[21]。此外,0.3Ti-RAFM 钢的拉伸断口的韧窝中可以观察到大量第二相颗粒。0.8Ti-RAFM 的韧窝尺寸相对较大且不均匀,断口观察到深韧窝和燕尾状韧窝,这可能是其力学性能较差的原因。综上,3 种试样的断裂方式均以韧窝断裂为主。

2.3 抗氧化性能

图 11 为 RAFM 钢在 650 ℃ 下的氧化增重结果。可以看到,添加 0.3% 的 Ti 后,RAFM 钢的氧化增重明显降低,表明微合金元素 Ti 可以有效提高电弧熔丝增材制造 RAFM 钢的抗氧化能力。但随 Ti 含量进一步增加到 0.8%,氧化增重又提高。在 3 组试样中,0.3Ti-RAFM 钢表现出最优的抗氧化性能,其在空气中 650 ℃ 氧化 200 h 后的氧化增重为 1.5 mg/cm²。与目前已报道的铸态 RAFM 钢相比,电弧熔丝增材制造的 RAFM 钢的抗氧化性能较差,这可能与设计成分中 Mn、Si、Al 等易于形成致密氧化物保护膜的元素含量较少有关。

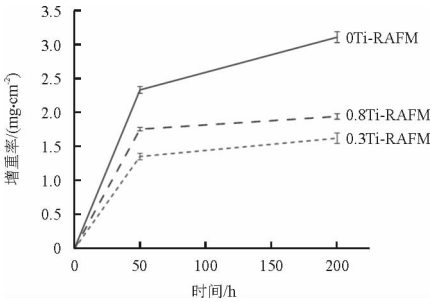


图 11 x Ti-RAFM 钢试样的不同氧化时间的氧化增重曲线
Fig.11 Oxidative weight gain curves of x Ti-RAFM steel for different oxidation times

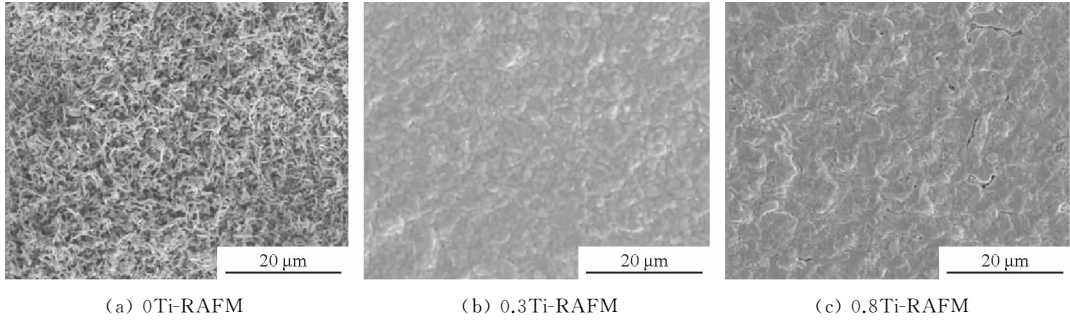


图 13 x Ti-RAFM 钢试样氧化 200 h 后表面氧化膜 SEM 形貌图
Fig.13 SEM images of surface oxide film of x Ti-RAFM steel after oxidation for 200 h

非常紧密,因此表现出良好的抗高温氧化能力。0.8Ti-RAFM 钢表面氧化膜有裂纹生成,导致其抗氧化性能相对降低^[22]。

3 讨论

3.1 微合金元素 Ti 对熔池凝固的影响

由于 WAAM 过程中所形成的熔池为 mm 级,其凝

图 12 为 x Ti-RAFM 钢在 650 ℃ 下氧化 200 h 后表面氧化膜的 XRD 图谱。可以看到,0.3Ti-RAFM 钢和 0.8Ti-RAFM 钢的 XRD 图谱中观察到属于基体 BCC 相的衍射峰,而 0Ti-RAFM 钢中未观察到相应的衍射峰。该结果表明,0Ti-RAFM 钢表面氧化层的厚度较厚,0.3Ti-RAFM 钢和 0.8Ti-RAFM 钢的表面氧化层较薄,这与 0.3Ti-RAFM 钢和 0.8Ti-RAFM 钢的氧化增重较少一致。此外,通过 XRD 分析可知,0Ti-RAFM 钢氧化膜中氧化物以 FeCr_2O_4 和 Cr_2O_3 为主;当在合金中添加微合金元素 Ti 后,0.3Ti-RAFM 钢和 0.8Ti-RAFM 钢氧化膜中氧化物以 FeCr_2O_4 和 $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ 为主,而 0.8Ti-RAFM 钢氧化膜中除了 FeCr_2O_4 和 $\text{Fe}_{2.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ 外,还伴有 Cr_2O_3 。

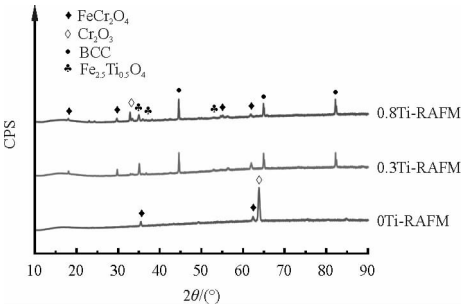


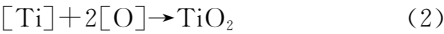
图 12 x Ti-RAFM 钢试样氧化 200 h 后表面氧化膜 XRD 图谱
Fig.12 XRD patterns of surface oxide film of x Ti-RAFM steel after oxidation for 200 h

图 13 为 3 种不同 Ti 含量 RAFM 钢在空气中经 650 ℃ 氧化 200 h 后的表面氧化膜表面形貌。可以看出,未添加 Ti 的 RAFM 钢表面氧化膜疏松多孔,且有裂纹产生,容易脱落,氧气容易沿裂纹扩散到合金表面,使氧化进一步深入,因此抗氧化能力较差。0.3Ti-RAFM 钢表面氧化膜连续且致密,氧化物与基体结合

固速度远高于传统铸造工艺,因此,所制备的 RAFM 钢的晶粒尺寸较细且均匀。此外,在电磁力和 Marangoni 对流作用下,熔池中产生强烈的搅拌效应,使打印试样的化学成分均匀^[23-24]。试样中化学成分偏析少不仅提高了合金元素的使用效果,而且避免在微观组织中形成一些降低合金性能的有害相,消除了微裂纹萌生的隐患,提高了 RAFM 钢的强度、塑性和韧性^[25]。此外,快

速凝固对于 RAFM 钢微观组织中马氏体相的形成也是必要的。通过铸造制造的 RAFM 钢需要后续正火+回火热处理来形成铁素体/马氏体双相组织^[26]。从微观组织分析结果可以看出,通过 WAAM 制备的 RAFM 钢,在打印态即可获得铁素体/马氏体显微组织,无需后续热处理,这证明电弧熔丝打印 RAFM 钢是一种经济节能的快速制造技术。

WAAM 中,小熔池的凝固过程受热力学、形核动力学等因素的调控。未添加 Ti 时,RAFM 钢的凝固速度较慢,晶体生长受到热输入方向的影响,形成沿 Z 轴定向生长的柱状晶。添加 0.3% 的 Ti 时,熔池中的 [Ti]、[C]和[O]发生如下冶金反应,生成 TiC 和 TiO₂ 颗粒^[12, 27-28]:



计算了在 1 500 ℃下,反应式(2)和式(3)的吉布斯自由能(ΔG₂和 ΔG₃),结果见表 5。反应式(2)和式(3)的 ΔG 在 1 500 ℃时为负值,表明其可能在熔池中发生。此外,ΔG 值遵循 ΔG₂<ΔG₃<0 的趋势。该结果表明,TiO₂ 颗粒首先在熔池中形成,预先形成的 TiO₂ 颗粒表面作为 TiC 的异质形核基底,使 TiC 颗粒在 TiO₂ 颗粒与基体的界面处生长。由于 TiC 与熔融金属的润湿性较好,这些超细颗粒弥散分布在基体中。原位生成的 TiO₂ 和 TiC 颗粒通过孕育作用和成分过冷作用,细化晶粒并促进马氏体的形成^[29]。因此,添加 Ti 后,在快速凝固过程中形成了均匀的马氏体组织。当添加 0.8% 的 Ti 时,熔池中的奥氏体形成元素 C 大量消耗,且固溶在基体中的 Ti 稳定铁素体,因此凝固组织主要为铁素体,不发生马氏体固相转变。此外,在 0.8Ti-RAFM 钢的 XRD 图谱中观察到 Laves 相的形成。LIU C 等^[30]利用 CALPHAD 计算了 9Cr 马氏体钢在凝固过程中的相转变。结果表明,Laves 相在冷却到 700 ℃以下时开始形成,其含量可达 3% 左右,与 XRD 结果符合。考虑到 CALPHAD 计算主要考虑平衡态相变过程,该结果也表明 0.8Ti-RAFM 钢在打印过程中可能在 400~700 ℃保温较长时间,这可能与 Ti 的固溶导致基体热导率降低有关。

表 5 在 1 500 ℃下形成 TiO₂ 和 TiC 的 ΔH、ΔS 和计算的 ΔG
Tab.5 ΔH, ΔS and calculated ΔG for the formation of TiO₂ and TiC at 1 500 ℃

反应	ΔH/ (kJ·mol ⁻¹)	ΔS/ (J·mol ⁻¹ ·T ⁻¹)	ΔG/ (kJ·mol ⁻¹)
[Ti]+2[O]→TiO ₂	-821.047	184.248	-1 184.6
[C]+[Ti]→TiC	-98.337	115.78	-326.8

3.2 微合金元素 Ti 对 xTi-RAFM 抗氧化性能的影响

添加 Ti 的 RAFM 钢(0.3Ti-RAFM 钢、0.8Ti-

RAFM 钢)的氧化动力学曲线大致呈抛物线规律,在氧化初期,氧化速率较快,然后趋于平缓,氧化增重基本不变。这是因为在氧化过程中,随着氧化时间延长,其表面形成了具有保护性的致密氧化膜,且 O 在 FeCr₂O₄、Fe_{0.5}Ti_{0.5}O₄ 中的扩散速率较低,阻碍了氧化的进一步深入,使氧化速率降低。此外,0.3Ti-RAFM 钢和 0.8Ti-RAFM 钢在氧化 200 h 之后均没有出现氧化膜剥落的现象,也表明了氧化膜和基体间的结合强度较好,有利于提高其抗氧化性。

此外,对氧化膜的形貌进行观察发现,0.8Ti-RAFM 钢在氧化 200 h 后,其表面的氧化膜中出现裂纹,而 0.3Ti-RAFM 钢的氧化膜仍然致密。这可能是由于当 RAFM 钢中加入适量 Ti(0.3%)后,会促进氧化膜中 FeCr₂O₄ 和 Fe_{2.5}Ti_{0.5}O₄ 的生成,在合金表面形成保护性良好的氧化膜,且 Ti 在晶界偏析,生成的 TiO₂ 将连续的外氧化膜和基体钉扎在一起,增加氧化膜的附着力,从而改善合金的抗氧化性能。但随 Ti 含量增加,Ti 的偏聚程度增加,晶界上形成较多的 TiO₂,可能诱发沿晶界裂纹的形成,为空气中的氧扩散提供了通道,产生严重的内氧化,导致合金抗氧化性能变差^[22]。

4 结 论

(1)打印态 0.3Ti-RAFM 钢显微组织为典型的铁素体/马氏体组织,晶粒尺寸细小且均匀,这主要由于熔池中原位生成的 TiC 和 TiO₂ 粒子作为异质形核剂促进了结晶、凝固过程。

(2)0.3Ti-RAFM 钢的抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 778 MPa、699 MPa 和 15.4%,实现了高强度和高塑性的结合。其优异的力学性能归因于其细小的晶粒尺寸和铁素体/马氏体微观组织。

(3)0.3Ti-RAFM 钢在空气中 650 ℃氧化 200 h 后的氧化增重为 1.5 mg/cm²,其抗氧化性能得益于致密 FeCr₂O₄/Fe_{2.5}Ti_{0.5}O₄ 氧化膜的形成阻碍了氧向内扩散,但过高的 Ti 含量会导致氧化膜开裂,降低其抗氧化性能。

参 考 文 献

[1] SHANG Z, DING J, FAN C, et al, Tailoring the strength and ductility of T91 steel by partial tempering treatment[J]. Acta Materialia, 2019, 169: 209-224.
[2] LEMONT F. Management of metal chlorides in high temperature processes-Application to the nuclear wastes treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213-214: 38-45.
[3] LI J Z, ALKAHARI M R, ROSLI N, et al. Review of wire arc additive manufacturing for 3D metal printing[J]. International Journal of Automation Technology, 2019, 13(3): 346-353.
[4] 程洪茂,刘奋成,周宝升,等.电弧增材制造 00Cr13Ni5Mo 合金组织

- 及性能的研究[J].特种铸造及有色合金, 2018, 38(2): 193-197.
- [5] 韩智,陈瑞,王宇,等.电弧熔丝增材制造技术研究进展[J].特种铸造及有色合金, 2021, 41(11): 1 381-1 386.
- [6] MA Y Y, HU Z L, TANG Y, et al. Laser opto-ultrasonic dual detection for simultaneous compositional, structural, and stress analyses for wire + arc additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2020, 31: 100 956.
- [7] POPOVICH V A, BORISOV E V, POPOVICH A A, et al. Functionally graded Inconel 718 processed by additive manufacturing: Crystallographic texture, anisotropy of microstructure and mechanical properties[J]. Materials & Design, 2017, 114: 441-449.
- [8] ZHANG C, GAO M, ZENG X Y. Workpiece vibration augmented wire arc additive manufacturing of high strength aluminum alloy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 271: 85-92.
- [9] DING D H, WU B T, PAN Z X, et al. Wire arc additive manufacturing of Ti6Al4V using active interpass cooling[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2020, 35 (7): 845-851.
- [10] DONOGHUE J, ANTONYSAMY A A, MARTINA F, et al. The effectiveness of combining rolling deformation with wire-arc additive manufacture on β -grain refinement and texture modification in Ti-6Al-4V[J]. Materials Characterization, 2016, 114: 103-114.
- [11] BERMINGHAM M J, STJOHN D H, KRYNEN J, et al. Promoting the columnar to equiaxed transition and grain refinement of titanium alloys during additive manufacturing[J]. Acta Materialia, 2019, 168: 261-274.
- [12] TIAGO A, DUARTE V R, TOMÁS D. In-situ strengthening of a high strength low alloy steel during wire and arc additive manufacturing (WAAM)[J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101 200.
- [13] OHNO A, SDA H. Mechanism of grain refinement of Al by small addition of Ti[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1969, 33(9): 1 049-1 052.
- [14] LIU J, LUO X H, HU X Q. Effect of Ti and Nb micro-alloying on the microstructure of the ultra-purified 11% Cr ferrite stainless steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47: 688-696.
- [15] FANG M H, HAN Y F, SHI Z H, et al. Embedding boron into Ti powder for direct laser deposited titanium matrix composite: Microstructure evolution and the role of nano-TiB network structure [J]. Composites Engineering, 2021, B211: 108 683.
- [16] ZHOU Y J, YIN S M, JIANG Y, et al. Wire and arc additive manufacturing fabrication of ODS-RAFM steels and preliminary evaluation on microstructures and mechanical properties[J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 572: 154 068.
- [17] HUANG L X, HU X, YAN W, et al. Laves-phase in the China low activation martensitic steel after long-term creep exposure[J]. Materials & Design, 2014, 63: 333-335.
- [18] CUI E S, COULES H E, WU G, et al. Wire+arc additively manufactured Inconel 718: Effect of post-deposition heat treatments on microstructure and tensile properties [J]. Materials & Design, 2019, 183: 108 157.
- [19] 崔凯禹,李正荣,赵征志,等.V和Ti元素对耐候钢过冷奥氏体连续冷却相变行为的影响研究[J].钢铁钒钛, 2022, 43(3): 132-138.
- [20] 张可,孙新军,雍岐龙,等.回火时间对高Ti微合金化淬火马氏体钢组织及力学性能的影响[J].金属学报, 2015, 51(5): 553-560.
- [21] LIU X Y, SUI Y, LI J B, et al. Laser metal deposited steel alloys with uniform microstructures and improved properties prepared by addition of small amounts of dispersed Y_2O_3 nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering, 2021, A806: 140 827.
- [22] 吴彩霞,尹付成,李智,等. Ti对Fe-Cr-Ni-Al合金抗氧化性能的影响[J].粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(4): 491-496.
- [23] SERGEY I L, SERGEY M S, KSENIA A E. High-temperature mass spectrometric determinations of relative ionization cross-sections of gaseous TiO , TiO_2 , VO , VO_2 , YO , HfO and GeO molecules[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2013, 27 (21): 2 338-2 342.
- [24] WALSH P N, GOLDSTEIN H W, WHITE D. Vaporization of rare-earth oxides[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 43: 229-233.
- [25] NADELLA R, ESKIN DG, KATGERMAN L. Role of grain refining in macrosegregation upon direct chill casting of AA 2024 round billet[J]. Trans. Tech. Publications, 2006, 519-521: 1 841-1 846.
- [26] TAN L, KATOH Y, SNEAD LL. Development of castable nano-structured alloys as a new generation RAFM steels[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 511: 598-604.
- [27] SCHAEGLER T A, FABRICHNAYA O, LEVI C G. Phase equilibria in the TiO_2 - $YO_{1.5}$ - ZrO_2 system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 2 509-2 520.
- [28] JEGADEESAN P, AMIRTHAPANDIAN S, KAUR G, et al. Characterization of M-O bonds in $Y_2Ti_2O_7$ and Y_2TiO_5 with EELS [J]. Physica Status Solidi, 2015, 252(1): 206-211.
- [29] HU P W, CHEN R S, KAO F H, et al. Martensite nucleation site and grain refinement in duplex titanium alloy weldment by active flux with nanoparticle addition [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2011, 16: 514-521.
- [30] LIU C, SHI Q Q, YAN W, et al. Designing a high Si reduced activation ferritic/martensitic steel for nuclear power generation by using CALPHAD method[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(2): 266-274.

(编辑:彭瑾)

杭州将重点发展高性能铝合金等 高端合金材料

为加快新材料研发创新,引导和促进重点新材料产业化和规模化应用,实现新材料产业高质量发展,日前,杭州市人民政府办公厅印发了《加快推进新材料产业高质量发展的若干措施》,制订相关政策,加大重点领域支持力度,推动产业核心技术攻关。其中,在高性能金属材料领域,杭州市将重点发展高性能铝合金、动力电池铝箔、高温合金、特种合金等高端合金材料,稀土永磁、软磁等高端磁性材料,半导体用焊料、高端合金用焊料等高性能焊接材料等;鼓励重点支持领域企业利用银行贷款、债券融资等方式投资固定资产;鼓励新材料企业申报和承担各类国家、省、市重大科技创新项目,解决新材料领域“卡脖子”技术难题。

(摘自中国有色金属报)