

# 激光增材制造 GH4099 合金热处理后的 显微组织及拉伸性能

吕豪\*\*, 杨志斌, 王鑫, 喻春光\*

重庆长安汽车股份有限公司动力研究院, 重庆 401120

**摘要** 主要研究了激光增材制造 GH4099 合金在不同热处理状态下的显微组织与室温拉伸性能。研究表明: 沉积态试样的显微组织主要由外延生长的柱状晶组成, 沉积态试样经过 1120 °C 的固溶处理后发生了明显的再结晶, 柱状晶内部的枝晶形貌消失, 转变为细小的等轴晶组织, 而且在等轴晶内部存在许多孪晶界; 与固溶态试样相比, 时效处理后的组织没有明显差异, 显微组织仍然由细小的等轴晶组成, 晶粒没有长大,  $\gamma$  基体上有明显的  $\gamma'$  相弥散析出; 对比 3 种状态下的室温拉伸性能可以发现, 固溶态试样的强度最低, 塑性最高, 而固溶-时效态试样的室温力学性能最好, 呈现出较高的强度和塑性。这主要是因为高温固溶过程中发生了完全再结晶, 试样内部的位错密度有所降低, 而且没有  $\gamma'$  相的析出强化, 而在时效过程中,  $\gamma'$  相充分析出阻碍了位错运动。

**关键词** 材料; 激光增材制造; GH4099 合金; 热处理; 显微组织; 力学性能

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1002003

## Microstructures and Tensile Properties of GH4099 Alloy Fabricated by Laser Additive Manufacturing After Heat Treatment

Lü Hao\*\*, Yang Zhibin, Wang Xin, Yu Chunguang\*

Powertrain Research & Development Institute, Chongqing Chang'an Automobile Co., Ltd., Chongqing 401120, China

**Abstract** Microstructures and room-temperature mechanical properties of GH4099 alloy fabricated by laser additive manufacturing after heat treatments are investigated. The results indicate that the microstructure of as-deposited sample is mainly composed of epitaxial growth columnar grains. After solution treatment at 1120 °C, due to the occurrence of recrystallization, the columnar dendrites are replaced by fine equiaxed grains, and there are some twin boundaries in the grains. There is less difference in microstructures between the solution treated samples and the solution-aging treated samples, their microstructures are still composed of fine equiaxed grains, and the size of grains does not grow up. However, the  $\gamma'$  phase precipitates in the  $\gamma$  matrix after the aging treatment. Compared with the tensile properties at room temperature of samples in three states, it can be found that the solution samples have the lowest strength and highest plasticity, while the aging samples have the best performance with high strength and ductility at room temperature. The reason is that recrystallization fully takes place during the solution processing and the dislocation density is small, while the  $\gamma'$  phase only precipitates after aging treatment, which can block dislocations movement.

**Key words** materials; laser additive manufacturing; GH4099 alloy; heat treatment; microstructure; mechanical property

**OCIS codes** 140.3390; 350.3390

## 1 引言

GH4099 是一种以  $\gamma'$  相为主要强化相的沉淀强化型镍基高温合金。该合金中含有质量分数为 19% 的 Cr 元素, 因此具有优异的耐腐蚀性能。此

外, 合金中 Co、Mo、W 元素的质量分数之和达到 16%, 这些元素除了有明显的固溶强化作用外, 还可以在很大程度上提高合金的高温使用性能, 使 GH4099 合金的最高使用温度可高达 1000 °C 左右。此外, 该合金中 Al、Ti 元素的质量分数之和超过

收稿日期: 2018-03-28; 修回日期: 2018-05-16; 录用日期: 2018-05-22

\* E-mail: yucg@changan.com.cn; \*\* E-mail: lvhao1@changan.com.cn

3%,这使得该合金经时效处理后,γ'相 Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)在基体中均匀弥散地析出,显著提高了合金的力学性能,因此该合金已广泛应用于航空航天发动机、燃气轮机的热端部件(发动机的燃烧室及叶片等零部件<sup>[1]</sup>)以及高性能车用动力总成的关键零部件<sup>[2]</sup>。

GH4099合金零部件的传统加工方法主要是锻造和机械加工。由于该合金零部件的几何形状复杂,因此采用传统的加工工艺无法实现其复杂的结构设计,且传统加工过程会造成大量的材料浪费。此外,部分零部件之间以焊接的方式连接,降低了材料的使用性能,使得材料的潜力不能被充分发掘出来。激光增材制造技术是一种先进的制造方法,与传统的加工工艺相比具有以下优点:零部件成形过程中不需要模具,成形零部件结构复杂,生产周期短,材料利用率高,成形的部分零部件具有优异的力学性能<sup>[3-6]</sup>。GH4099合金是时效强化镍基高温合金,通过适当的热处理工艺可以优化该合金的组织,从而显著提高它的力学性能。目前,研究人员对锻造GH4099合金的热处理制度进行了系统研究,如:秦升学等<sup>[7]</sup>研究了时效处理对GH4099合金中强化相γ'相的影响,结果表明,γ'相的尺寸随着时效温度的升高和时效时间的延长而显著长大,其形貌由球形转变为立方形。由于激光增材制造过程不同于传统的加工工艺,因此它们所形成的显微组织也有明显的区别。众所周知,热处理对激光增材制造合金的显微组织和力学性能具有很重要的影响,但目前关于激光增材制造GH4099合金热处理方面的报道还比较少,因此有必要对此展开研究。

本文着重研究了沉积态、固溶态与固溶-时效态激光增材制造GH4099合金的显微组织与力学性能,并讨论不同热处理制度对激光增材制造GH4099合金显微组织和力学性能的影响规律,期望能为获得高性能激光增材制造GH4099合金零部件提供理论指导。

## 2 实验材料与方法

GH4099沉积态试样在激光增材制造系统上完成,该成形系统由最大输出功率为6 kW的半导体激光器、五轴数控机床、送粉器、同步送粉喷嘴、氩气保护箱和水冷机组组成。实验所需的GH4099合金球形粉末采用旋转电极法制备,其化学成分如表1所示,粉末粒径为60~120 μm,粉末形貌如图1所示。为了去除合金粉末中的水分,实验前将合金粉末置于真空烘干箱中于120 °C下干燥处理2 h。实验所用基材为316L不锈钢,基材尺寸为140 mm×60 mm×6 mm,实验前将基材用砂纸打磨后再用丙酮清洗。通过前期工艺参数探究,选取最佳的工艺参数进行激光沉积实验,具体参数如下:激光功率为2 kW,扫描速率为10 mm/s,光斑直径为5 mm,Z轴抬升量为0.5 mm,搭接率为50%,送粉量为7.5 g/min,激光扫描方式为单层内往复扫描,层与层之间的扫描方向偏转90°。沉积态试样的尺寸为80 mm×30 mm×30 mm,沿激光扫描方向加工出标准拉伸试样,拉伸试样的尺寸如图2所示。沉积态试样的热处理制度选用锻件标准,如表2所示。

表1 GH4099合金粉的化学成分

Table 1 Chemical composition of GH4099 alloy powders

Element	Cr	Co	W	Mo	Fe	Al	Ti	C
Mass fraction /%	19	7	6	4	2	2	1.5	0.03

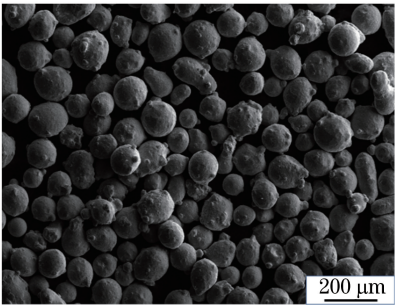


图1 GH4099合金粉的形貌

Fig. 1 Morphology of GH4099 alloy powders

金相试样沿沉积方向截取,试样经打磨、抛光后进行腐蚀,并观察其显微组织,腐蚀液由2 mL HF、

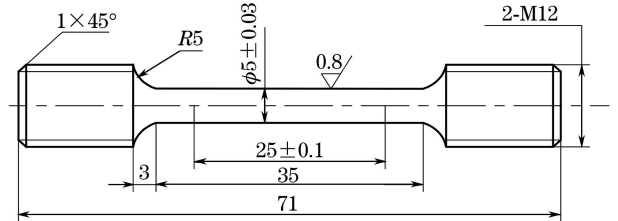


图2 拉伸试样的尺寸

Fig. 2 Size of tensile specimen

20 mL HNO<sub>3</sub>、100 mL HCl、76 mL H<sub>2</sub>O组成。采用OLYMPUS-DP71型光学显微镜(OM)观察试样的晶粒形貌,采用S3400型扫描电子显微镜(SEM)分析微观组织,采用SEM配备的能谱仪(EDS)对合

金中的成分与相组成进行分析。采用 Instron 3382 型电子万能材料试验机测试试样的室温拉伸性能, 拉伸速率为 1 mm/min。

表 2 沉积态试样的热处理工艺

Table 2 Heat treatment process for as-deposited sample

Heat treatment	Parameter
Solution treatment	1120 °C × 2 h
Solution-aging treatment	1120 °C × 2 h + 800 °C × 8 h

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 激光增材制造 GH4099 合金的显微组织

激光增材制造 GH4099 合金的显微组织如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出, 沉积态试样的显微组织主要由外延生长的柱状晶组成, 柱状晶内部的枝晶非常细小, 二次臂不发达。从图 3(b)中可以看出, 层与层之间有明显的白亮色的层带组织, 且与成形过程中的熔池底部位置相对应。从图 3(c)中可以看出, 层带处的组织相比其他位置更细小, 且枝晶形貌不明显, 多为胞状晶或平面晶。图 3(d)所示为沉积态试样中析出相的形貌, 选取图 3(d)中的 A、B 点, 对其成分和相组成进行能谱分析, 测试结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 在枝晶间白亮色的相中, Al、Ti 元素的含量比基体中的多, 即 Al、Ti 元素在枝晶间发生了明显的偏析, 从而可以确定白亮色的相为  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相。外延生长的柱状晶组织是激光

增材制造金属材料中普遍存在的典型组织<sup>[8]</sup>, 激光成形过程具有较高的温度梯度和凝固速率, 且基材的温度比沉积层中的温度低几个数量级, 从而导致热量由沉积层向基材传递, 凝固从熔池底部向顶部进行, 凝固条件处于柱状晶生长的条件范围内, 从而导致沉积态组织主要由外延生长的柱状晶组成。在激光成形过程中, 相比于熔池中部和顶部, 熔池底部与已沉积部位接触, 因此熔池底部具有更高的温度梯度和冷却速率, 导致枝晶形貌不发达, 显微组织多由胞晶组成, 且组织相对细小, 在光学显微镜下熔池底部呈现出白亮色的层带组织特征, 这种现象也常出现在激光增材制造 316L 不锈钢和其他高温合金中<sup>[8-9]</sup>。GH4099 合金是沉淀强化型镍基高温合金, 含有质量分数超过 3% 的 Al、Ti 元素, 这两种元素是形成  $\gamma'$  相的主要元素, 而且它们的平衡分配系数小于 1, 因此在凝固过程中主要向枝晶间偏析, 在凝固过程的最后阶段在枝晶间形成尺寸较大的初生  $\gamma'$  相, 枝晶间初生  $\gamma'$  相的存在不仅会大量消耗沉淀强化元素, 而且会与基体  $\gamma$  相形成低熔点共晶, 扩大凝固温度区间, 导致成形过程中易于形成凝固裂纹<sup>[10]</sup>。由于大尺寸初生  $\gamma'$  相的存在会劣合金的力学性能, 因此激光增材制造 GH4099 合金需要通过热处理来减少或消除凝固过程中形成的  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相, 从而优化合金组织和提高合金的力学性能。

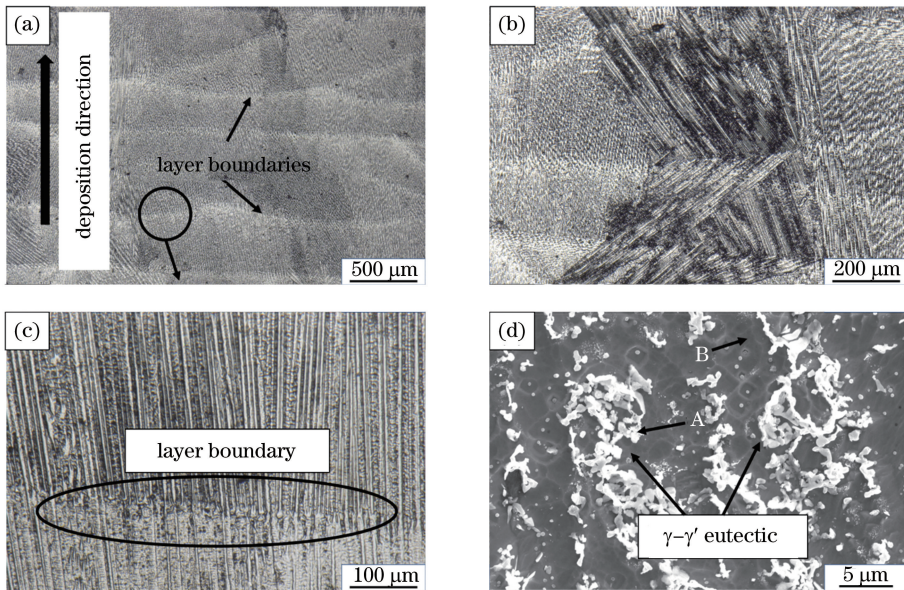


图 3 沉积态 GH4099 试样的显微组织。(a)沉积态试样的 OM 形貌; (b)枝晶的显微组织;(c)层带结构的显微组织;(d)  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相的 SEM 形貌

Fig. 3 Microstructures of as-deposited GH4099 alloy. (a) OM morphology of as-deposited sample; (b) microstructure of columnar dendrite; (c) microstructure of layer boundaries; (d) SEM image of  $\gamma$ - $\gamma'$  eutectic phase

表 3 图 3(d)中 A、B 点的能谱分析  
Table 3 EDS analysis of points A and B in Fig. 3(d)

Point	Atom number fraction /%							
	Ni	Cr	Co	W	Mo	Fe	Al	Ti
A	47.93	19.09	6.08	1.8	1.84	1.78	12.27	9.22
B	61.17	22.7	7.14	1.9	1.27	2.42	2.15	1.25

### 3.2 热处理对激光增材制造 GH4099 合金显微组织的影响

激光增材制造 GH4099 合金沉积态试样经热处理后,其显微组织发生了明显变化。从图 4(a)中可以看出,经过  $1120\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$  的固溶处理后,晶粒的形貌由外延生长的柱状晶转变为等轴晶,晶粒内部的枝晶形貌以及层带组织消失,而且在晶粒内部出现了大量的孪晶界。经固溶处理后,枝晶间的初生  $\gamma'$  相发生了明显的回溶反应, $\gamma'$  相的尺寸从  $10\text{ }\mu\text{m}$  减小到  $200\text{ nm}$  左右,如图 4(c) 所示。固溶-时效态试样的宏观组织与固溶态试样的组织差别较小,也主要由等轴晶组成,晶粒内部分布着孪晶界,晶粒没有长大,如图 4(b) 所示。但是经过  $800\text{ }^{\circ}\text{C}\times 8\text{ h}$  的时效处理后,晶粒内部析出了大量的次生  $\gamma'$  相,次生  $\gamma'$  相的尺寸在  $200\text{ nm}$  左右,析出相为块状,如图 4(d) 所示。在激光增材制造 GH4099 合金过程中,在局部快速加热与冷却以及后续热循环的作用下,沉积层中会出现较大的残余应力<sup>[11-14]</sup>。GH4099 合金为面心立方晶格结构

(FCC),具有较低的层错能(SFE),所以该合金中的残余应力在高温固溶处理过程中会诱发静态再结晶,晶粒的形貌由外延生长的粗大的柱状晶转变为较为细小的等轴晶。孪晶的形成也发生在高温固溶过程中,是典型的退火孪晶。在凝固过程中,Al、Ti 等元素偏析到枝晶间,形成尺寸较大的初生  $\gamma'$  相,导致沉积态组织中存在微观偏析,形成枝晶亚结构。高温固溶过程是一个均质化的过程,可以显著消除组织中的偏析,使初生  $\gamma'$  相发生回溶,尺寸有所减小,而且 Al、Ti 等元素在经过固溶处理后充分固溶在  $\gamma$  基体中,存在于沉积态中的枝晶亚结构也会消失。固溶后的时效处理温度为  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,相对较低的温度不足以使再结晶晶粒长大,所以固溶-时效态的组织与固溶态的相差不大,但长时间的时效处理会使固溶在基体中的 Al、Ti 元素以次生  $\gamma'$  相的形式析出。研究表明,在时效的初始阶段, $\gamma'$  相的形貌为球状,但随着时效时间延长, $\gamma'$  相会粗化,在  $\gamma$ - $\gamma'$  间弹性应变能的作用下, $\gamma'$  相的形貌由球状变为立方状<sup>[15]</sup>。

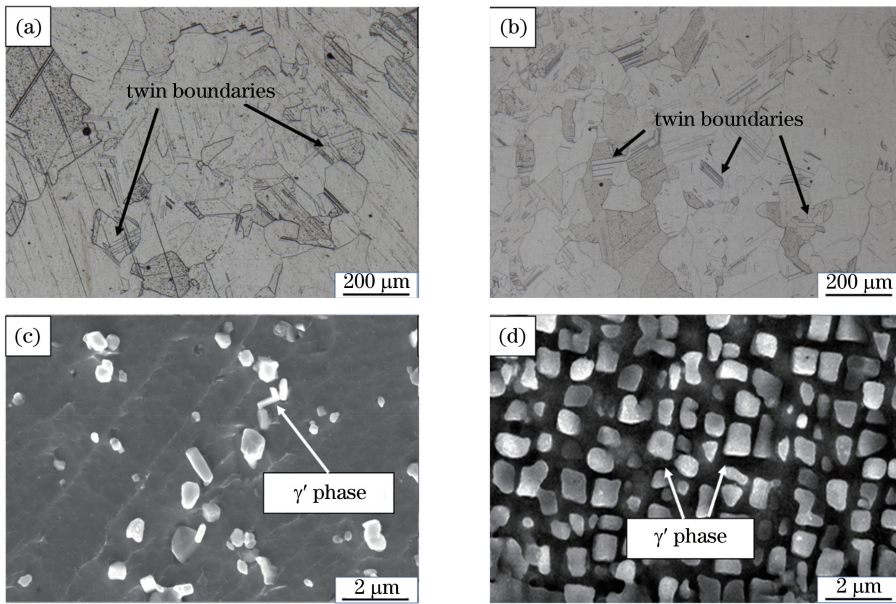


图 4 激光增材制造 GH4099 合金经热处理后的显微组织。(a)固溶态试样的 OM 形貌;

(b)固溶-时效态试样的 OM 形貌;(c)固溶态试样的 SEM 形貌;(d)固溶-时效态试样的 SEM 形貌

Fig. 4 Microstructures of GH4099 alloy fabricated by laser additive manufacturing after heat treatment. (a) OM image of solution treated sample; (b) OM image of solution-aging treated sample; (c) SEM image of solution treated sample; (d) SEM image of solution-aging treated sample

### 3.3 热处理对激光增材制造 GH4099 合金力学性能的影响

沉积态、固溶态与固溶-时效态试样的室温力学性能如图 5 所示。从图 5 中可以看出,沉积态试样经过固溶处理后屈服强度显著降低。主要原因是合金经过固溶处理后,尽管晶粒尺寸有所减小,但是晶粒内部的枝晶亚结构消失。根据 Hall-Petch 关系,合金的屈服强度会随着晶粒尺寸的减小而增大,但激光增材制造 GH4099 合金过程中会在晶粒内部形成大量位错,固溶处理后发生了静态再结晶,导致位错密度明显降低,位错的强化效果会降低,所以固溶态试样的屈服强度与沉积态试样的屈服强度相比明显降低,约为沉积态试样的 1/2。固溶处理态合金的塑性是 3 种状态试样中最高的,根据合金的组织可以看出,固溶处理后晶粒的尺寸明显减小,而且在晶粒内部形成了大量孪晶,这些对于改善合金的

塑性有很大作用。此外,在塑性变形过程中,沉积态试样会在粗大的初生  $\gamma'$  相周围发生应力集中,导致试样提前失效;而经固溶处理后,沉积态中粗大的初生  $\gamma'$  相发生了明显的回溶,有效地降低了应力集中,使合金的塑性显著提升。固溶态试样经时效处理后,在基体中析出了大量细小的次生  $\gamma'$  相。在 GH4099 合金中, $\gamma'$  相沉淀强化贡献的强度可占总强度的 64%<sup>[16]</sup>。次生  $\gamma'$  相的存在会阻碍位错运动,使沉淀强化作用得以显现,显著提高了合金的屈服强度,使固溶-时效态合金在 3 种热处理状态试样中的强度最高。同时,固溶-时效态合金的伸长率比沉积态试样也有了显著提高,这主要归功于细小的等轴晶和晶粒内部的孪晶界,孪晶的形成可以有效改变晶体的位向,使一些不利的滑移系转到有利于发生滑移的位置,从而可以明显地激发晶体滑移与变形,提高合金的塑性。

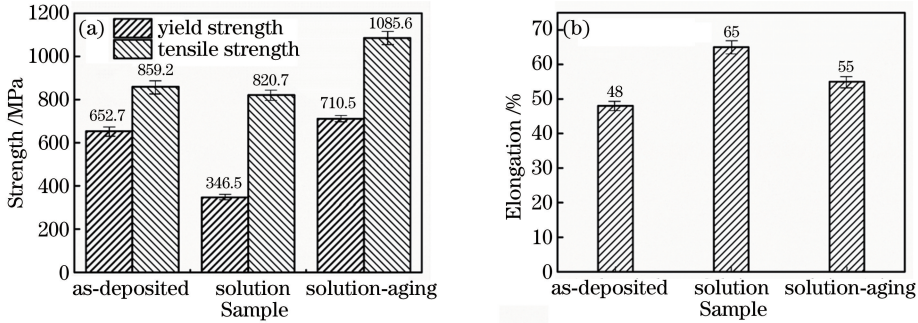


图 5 不同热处理态激光增材制造 GH4099 合金的力学性能。(a)强度;(b)伸长率

Fig. 5 Mechanical properties of GH4099 alloy fabricated by laser additive manufacturing after different heat treatments.

(a) Strength; (b) elongation

## 4 结 论

激光增材制造 GH4099 合金沉积态的组织主要由外延生长的柱状晶组成,晶粒内部由细小的柱状枝晶亚结构组成。由于发生溶质偏析,枝晶间存在大量的  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相,层与层之间有明显的层带组织。高温固溶处理后,发生了静态再结晶,晶粒形态发生了明显变化,粗大的外延生长的柱状晶转变为较细小的等轴晶,且层带组织和晶内枝晶亚结构消失;晶粒内部存在大量的退火孪晶,初生  $\gamma'$  相发生了明显的回溶;时效处理后,在  $\gamma$  基体上析出大量纳米尺度的次生  $\gamma'$  相。沉积态试样经过固溶处理后发生了静态再结晶,晶粒内部位错密度明显下降,而且形成了大量的退火孪晶,导致固溶态试样具有最高的塑性和较低的屈服强度,固溶-时效态试样基体上析出了大量纳米尺度的次生  $\gamma'$  相,其可在变形过程中有效阻碍位错运动,使固溶-时效态合金具有良

好的综合力学性能。

## 参 考 文 献

- [1] China Aeronautical Materials Handbook Editorial Committee. China aeronautical materials handbook: deformed superalloys, cast superalloys[M]. Beijing: China Standard Press, 2011: 278-293.  
《中国航空材料手册》编辑委员会. 中国航空材料手册: 变形高温合金、铸造高温合金[M]. 北京: 中国标准出版社, 2011: 278-293.
- [2] Li D K. A prospect of superalloy in civil applications [J]. Shanghai Steel & Iron Research, 1993(4): 60-65.  
李殿魁. 高温合金在民用领域中的应用前景[J]. 上海钢研, 1993(4): 60-65.
- [3] Huang W D, Lin X. Research progress in laser solid forming of high performance metallic component[J]. Materials China, 2010, 29(6): 12-27.  
黄卫东, 林鑫. 激光立体成形高性能金属零件研究进

- 展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(6): 12-27.
- [4] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S, *et al.* Additive manufacturing of metallic components-process, structure and properties [J]. Progress in Materials Science, 2018, 92: 112-224.
- [5] Huang W D. Laser solid forming [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007: 1-21.  
黄卫东. 激光立体成形[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2007: 1-21.
- [6] Lin X, Huang W D. Laser additive manufacturing of high-performance metal components [J]. Scientia Sinica: Informationis, 2015, 45(9): 1111-1126.  
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.
- [7] Qin S X, Zhao R R, Zhang H B, *et al.* Influence of long-term thermal exposure on  $\gamma'$ -phase of GH99 alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(2): 55-60.  
秦升学, 赵蕊蕊, 张弘斌, 等. 时效热处理对 GH99 中强化相  $\gamma'$  相的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(2): 55-60.
- [8] Lin X, Yang H O, Chen J, *et al.* Microstructure evolution of 316L stainless steel during laser rapid forming[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(4): 361-368.  
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.
- [9] Wang J F, Sun Q J, Wang H, *et al.* Effect of location on microstructure and mechanical properties of additive layer manufactured Inconel 625 using gas tungsten arc welding [J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 676: 395-405.
- [10] Hu Y L, Lin X, Yu X B, *et al.* Effect of Ti addition on cracking and microhardness of Inconel 625 during the laser solid forming processing [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 711: 267-277.
- [11] Wang Z Q, Denlinger E, Michaleris P, *et al.* Residual stress mapping in Inconel 625 fabricated through additive manufacturing: method for neutron diffraction measurements to validate thermomechanical model predictions[J]. Materials & Design, 2017, 113: 169-177.
- [12] Heigel J C, Michaleris P, Palmer T A. *In situ* monitoring and characterization of distortion during laser cladding of Inconel<sup>®</sup> 625 [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 220: 135-145.
- [13] Mukherjee T, Zhang W, DebRoy T. An improved prediction of residual stresses and distortion in additive manufacturing[J]. Computational Materials Science, 2017, 126: 360-372.
- [14] Gan Z T, Liu H, Li S X, *et al.* Modeling of thermal behavior and mass transport in multi-layer laser additive manufacturing of Ni-based alloy on cast iron [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 111: 709-722.
- [15] Xia P C, Yu W F, Yu J J, *et al.* Influence of long-term thermal exposure on  $\gamma'$  phase of DZ951 alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2007, 35(12): 8-11.  
夏鹏成, 禹文芳, 于金江, 等. 长期时效对 DZ951 合金  $\gamma'$  相的影响[J]. 材料工程, 2007, 35(12): 8-11.
- [16] Yang Z S, Wei Y H, Song C Y, *et al.* Antiphase domain boundary energy of  $\gamma'$  [ $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ] particles with various Al contents and their strengthening contribution to a Ni-base alloy GH99 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1986, 22(6): 477-483.  
杨树森, 魏育环, 宋诚一, 等. 不同 Al 含量  $\gamma'$  相的反畴界面能及其对 GH99 镍基合金强度的贡献[J]. 金属学报, 1986, 22(6): 477-483.