

激光增材制造 Ni-Cr-Al 基础合金系组织与性能研究

于群, 王存山*, 董闯

大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024

摘要 基础成分是镍基高温合金向多元合金演化的关键。因此,以 Ni-20%Cr(20%为质量分数)合金为基础,以 Al 为合金化元素,利用团簇模型设计 5 种具有代表性的基础合金成分。系统分析激光增材制造非平衡凝固条件下合金组织和性能随成分的演化规律。结果表明,随着 Al 含量的增加,沉积态合金的基体组织逐渐由 γ -Ni 固溶体向 γ' -Ni₃Al 有序相转化,而沿晶界分布的 α -Cr 固溶体在数量稳定增加的同时,其形态也由颗粒状变为链条状,且在 Al 含量(原子数分数)为 25.0%时被 γ' -Ni₃Al+ γ -Ni 离异共晶组织所取代。合金强化机制由固溶强化向沉淀强化的转变,致使沉积态合金的硬度和强度随着 Al 含量的增加而逐渐增强,而塑性则逐渐降低。增加 Al 的含量有利于提高沉积态合金的抗高温氧化性能,但过高 Al 含量会损害合金的可焊性。因此,优质基础合金中 Al 的含量应限制在 12.5%~18.5%范围内,以使合金兼有良好的力学性能、高的抗高温氧化性和好的可焊性。

关键词 激光技术; 激光增材制造; 镍基高温合金; 基础成分; 组织; 性能

中图分类号 TG132.3+2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1402104

1 引言

镍基高温合金因具有良好的抗高温氧化性及力学稳定性等一系列优异性能,在航空、航天和能源等领域得到广泛应用^[1-3]。然而,受铸造、锻造等传统制造技术原理性制约,镍基高温合金构件的研发和制备遇到许多瓶颈性难题^[4]。而激光增材制造技术独特的超高温、强对流、短时、小熔池等超常冶金条件,以及超高温梯度及极快冷却速率的非平衡快速凝固条件,为突破传统制备技术对镍基高温合金在多元合金化、结构尺寸和复杂程度等方面的制约开辟了变革性的途径^[5-6]。因此,激光增材制造技术成为了镍基高温合金构件加工的热门方法,得到了广泛关注^[7-10]。但大部分研究侧重于传统变形或铸造镍基高温合金^[11-12]。这些基于传统锻造、铸造等工艺特点而开发的合金难以完全适用于激光增材制造过程,在多周期、变循环和强约束重熔或微热处理过程中极易产生各种冶金缺陷,而有些缺陷(如冷裂裂纹)是无法通过工艺和过程的优化予以调和的,必须借助成分调控^[13-15]。

镍基高温合金体系的发展源于 Ni-20%Cr(20%为质量分数)电热合金,几十年来通过多元合金化发展出众多系列和牌号的商用合金。值得注意的是,众多的合金组元可以按照其作用划分为基体元素、固溶强化元素和沉淀强化元素,而 Ni、Cr、Al 正分别是这三

类元素的“始祖组元”和典型代表,因此 Ni-Cr-Al 合金系也可视为镍基高温合金的基础成分^[1,3]。基础成分是镍基高温合金向多元合金演化的关键,其不仅关联到合金的组织遗传性与稳定性,而且对合金的力学性能、抗氧化性和可焊性等诸多性能有着深刻的影响^[16-19]。科研人员也对此进行了研究工作,Huang 等^[17]总结并分析了 Ni-Cr-Al 三元合金系的热力学模型及平衡相图,黄彦彦^[18]分析了难熔元素对 Ni-Cr-Al 基合金各物相析出行为的影响,Mao 等^[19]通过三维原子探针和第一性原理计算等手段系统分析了 Ni-Cr-Al 三元合金中各合金相形态、成分及界面能与 Cr、Al 含量的直接关系。但以上工作大多基于稳态凝固及相变行为,鲜有涉及到激光增材制造这种典型的非稳态定向快速凝固过程。因此,从镍基高温合金的基础成分入手,研究其在激光增材制造过程中的凝固组织和性能演化规律,实现基础成分的有效调控,对发展新型的、适用于激光增材制造工艺的镍基高温合金具有重要指导意义。

根据 Prager 和 Shira^[20]的相关研究,Al 含量对镍基合金的可焊性有决定性影响。为此,本文以 Ni-20%Cr 合金为基础,依据“团簇+连接原子”模型对其成分进行解析,设计出 5 种代表性的具有不同 Al 含量的基础合金成分。系统分析激光沉积态合金凝固组织和性能随成分的演化规律,以为研发激光增材制造

收稿日期: 2021-09-28; 修回日期: 2021-10-25; 录用日期: 2021-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51371041)

通信作者: *laser@dlut.edu.cn

专用镍基高温合金提供参考。

2 成分解析

作为镍基高温合金的源头, Ni-20%Cr 为具有面心立方 (Face-centered cubic, FCC) 结构的固溶强化型合金。尽管固溶体在宏观尺度上维持了其长程有序的结构, 但同时其内部也存在以溶质原子为中心的化学近程序结构^[21-22]。基于此, 研究者提出用于表述固溶体化学近程序的“团簇+连接原子”结构模型^[23-24]。该模型将固溶体结构描述为团簇及连接原子两部分, 团簇可视为以溶质原子为中心的第一近邻配位多面体, 代表固溶体稳定的结构单元, 而各个团簇间则由连接原子填充。该模型包含了合金结构与成分双重信息, 对于 FCC 结构合金来说, 可简化表述为 $[A-B_{12}]C_{x'}$, 其中 $[A-B_{12}]$ 为团簇部分, x' 则为连接原子 C 的个数, 通常为 2~6。尽管固溶体合金具有多种合金相, 但广泛使用的高性能合金通常源自该合金系统中均一旦稳定的化学近程序结构。研究发现, 在靠近 Ni-20%Cr 成分点附近存在以 Cr 为中心、配位数为 12 个 Ni 原子的立方八面体团簇 $[Cr-Ni_{12}]$ ^[25-26]。当该团簇在超原胞中按照 FCC 结构进行堆垛时, 其将构成超原胞 FCC 构架, 而连接原子 Cr 则填充八面体间隙。此时超元胞堆垛最为紧密, 结构也最为稳定。由此得到的团簇成分式为 $[Cr-Ni_{12}]Cr_3$, 其成分与 Ni-20%Cr 十分接近。当合金化元素 Al 添加至合金时, 由于 Al-Ni 有着比 Cr-Ni 更负的混合焓, 因此 Al 将会优先取代团簇中心或连接原子位置的 Cr, 由此衍生的新合金化团簇成分式可表达为 $[(Cr_{1-x}Al_x)-Ni_{12}](Cr_{3-y}Al_y)$, 其中 x, y 表示团簇式中的原子个数。基于此团簇式, 设计了 5 种有代表性的合金成分, 如表 1 所示。

表 1 合金化学成分

Table 1 Chemical compositions of alloys

Cluster formula	Atomic fraction / %		
	Ni	Cr	Al
$[Cr-Ni_{12}]Cr_3$	75.0	25.00	0
$[Al-Ni_{12}]Cr_3$	75.0	18.75	6.25
$[Al-Ni_{12}]Al_1Cr_2$	75.0	12.50	12.50
$[Al-Ni_{12}]Al_2Cr_1$	75.0	6.25	18.75
$[Al-Ni_{12}]Al_3$	75.0	0	25.00

3 实验材料与方法

选取尺寸为 80 mm×30 mm×15 mm 的轧制态纯 Ni 板为基体材料。选用质量分数为 99.90%~99.99% 和粒度为 50~150 μm 的纯 Ni、Cr 和 Al 球形雾化粉末为原料, 按照表 1 成分分配比进行称重, 然后将其置于真空球磨机中在 100 r/min 转速下球磨 10 h,

以使各组元粉末均匀混合, 实验开始前再使用真空干燥箱去除混合粉末中吸附的少量水及其他气体。

激光增材制造实验在 LDM-800 型加工系统上进行。该系统主要由 6 kW 光纤激光器、四轴数控工作平台、惰性气体保护箱 (内部氧体积分分数 $\leq 50 \times 10^{-6}$) 和同轴送粉器所构成。优化后的工艺参数为: 激光功率 2 kW, 扫描速度 5 mm/s, 光斑直径 2 mm, 搭接率 50%, 送粉率 6.8 g/min。经垂直交叉逐层扫描后, 所制备的最终合金尺寸为 15 mm×15 mm×8 mm。

通过线切割机沿沉积高度方向切取试样, 然后经过标准的金相磨制、抛光及腐蚀过程制备用于金相及微观组织观察的试样, 化学腐蚀剂配比为 10 mL H₂O + 20 mL HCl + 10 mL H₂O₂。采用 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪 (XRD) 鉴别沉积合金的相组成。利用 Zeiss Supra 55 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 EPMA-1720 电子探针分别进行微观组织形貌观察和微区成分分析。借助 Tecnai G220 S-Twin 型透射电子显微镜 (TEM) 对析出相结构进行分析。显微硬度测量载荷为 4.9 N、保荷时间为 15 s, 测量仪器为 HVS-1000 型显微硬度计。为避免沉积态组织中可能出现的各种宏观缺陷 (裂纹、气孔、熔合不良等) 对力学性能测试结果的干扰, 本研究使用单向室温压缩实验来代替单向拉伸实验, 室温压缩实验在 CMT5105 型万能试验机上进行。压缩试样规格为 3 mm×3 mm×6 mm, 实验所用加载速率为 $1 \times 10^{-3} s^{-1}$ 。采用 TGA/SDTA85 型热分析仪进行连续变温高温氧化实验。实验时所用升温速率为 10 °C/min, 升温范围为 200~1100 °C。为评价合金的可焊性, 沿每个合金沉积高度方向切割三个试样, 经磨制和抛光后在 LEICA DMi8 型金相显微镜下观察分析沉积合金内部冶金缺陷类型和分布等特征。采用 TGA/SDTA851 型同步热分析仪测量合金的差热分析曲线 (DSC), 诠释液固区间变化对合金液态流动性的影响, 升温范围为 1100~1450 °C, 升温速率为 10 °C/min。

4 实验结果与分析

4.1 微观组织

图 1 为不同成分沉积态合金的 XRD 图谱, 并参照相关物相的晶体粉末衍射卡片 (powder diffraction file, PDF) 信息 (γ : PDF-040850, γ' : PDF-090097) 进行物相及峰位鉴定。可见, 沉积态 Ni_{75.0}Cr_{25.0} 合金主要是由 FCC 结构的 γ -Ni 固溶体所组成。当在合金中添加原子数分数为 6.25% 的 Al 时, 沉积态合金的组成相并未发生改变, 只是因晶体学择优生长取向的变化, γ -Ni 固溶体的最强衍射峰由 (111) 峰变为 (200) 峰。而当 Al 的添加量 (原子数分数, 全文同) 超过 6.25% 时, 图谱中开始出现新的 γ' -Ni₃Al 相衍射峰。由于 γ 和 γ' 相晶面间距十分接近, 在衍射角为 43° 和 51° 附近分别出现了较为明显的两相叠加峰, 分别代表

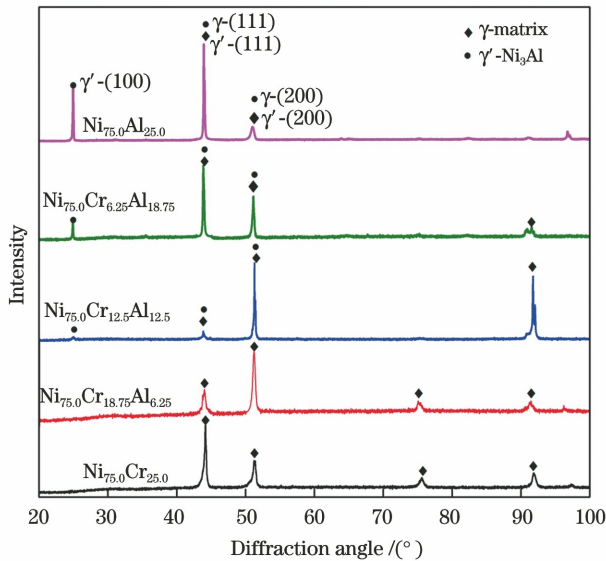


图 1 不同成分沉积态合金的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of as-deposited alloys with different compositions

二者的(111)与(200)晶面的衍射峰。同时由于以上二

表 2 γ 和 γ' 相晶格常数和错配度

Table 2 Lattice constants and misfits of γ and γ' phases

Alloy	a_{γ} /nm	$a_{\gamma'}$ /nm	$\delta_{\gamma/\gamma'}$ /%
Ni _{75.0} Cr _{25.0}	0.3558±0.0002	—	—
Ni _{75.0} Cr _{18.75} Al _{6.25}	0.3571±0.0003	—	—
Ni _{75.0} Cr _{12.5} Al _{12.5}	0.3564±0.0001	0.3567±0.0002	0.07±0.02
Ni _{75.0} Cr _{6.25} Al _{18.75}	0.3566±0.0002	0.3572±0.0001	0.17±0.03
Ni _{75.0} Al _{25.0}	0.3563±0.0002	0.3573±0.0001	0.28±0.03

者较高的峰强,选择对其进行峰位分离与拟合,并求出 γ 与 γ' 相不同晶面的晶格常数 $a_{(HKL)}$, 其中 (HKL) 为晶面指数。最后再将各 $a_{(HKL)}$ 的平均值作为 γ 和 γ' 相晶格常数,并通过公式 $\delta_{\gamma/\gamma'} = 2(a_{\gamma'} - a_{\gamma}) / (a_{\gamma} + a_{\gamma'})$ 来计算两相错配度 $\delta_{\gamma/\gamma'}$ 。表 2 为基于峰位分离和拟合求得的不同沉积态合金中 γ 和 γ' 相晶格常数和错配度。此外,由于 γ' 未叠加衍射峰强度的变化,可以初步推断 γ' 含量是随着 Al 添加量的增加而逐渐增大的。

不同成分沉积态合金典型的组织形貌如图 2 所示。由图 2(a)可见, Ni_{75.0}Cr_{25.0} 合金凝固组织是由外延生长的 γ -Ni 柱状晶和分布其间少量的颗粒相所组成。结合 Ni-Cr 二元相图和电子探针 (Electron Probe Microanalyzer, EPMA) 分析结果可以断定,颗粒相为富 Cr 的 α -Cr 固溶体。相似的组织特征同样发现于 Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25} 合金中[图 2(b)]。但有所不同的是 γ -Ni 和 α -Cr 固溶体中皆固溶了一定的 Al 元素,且因 Ni-Al 之间具有比 Cr-Al 更高的负混合焓 ($\Delta H_{Ni-Al} = -22$ kJ/mol, $\Delta H_{Cr-Al} = -10$ kJ/mol), Al 更倾向溶

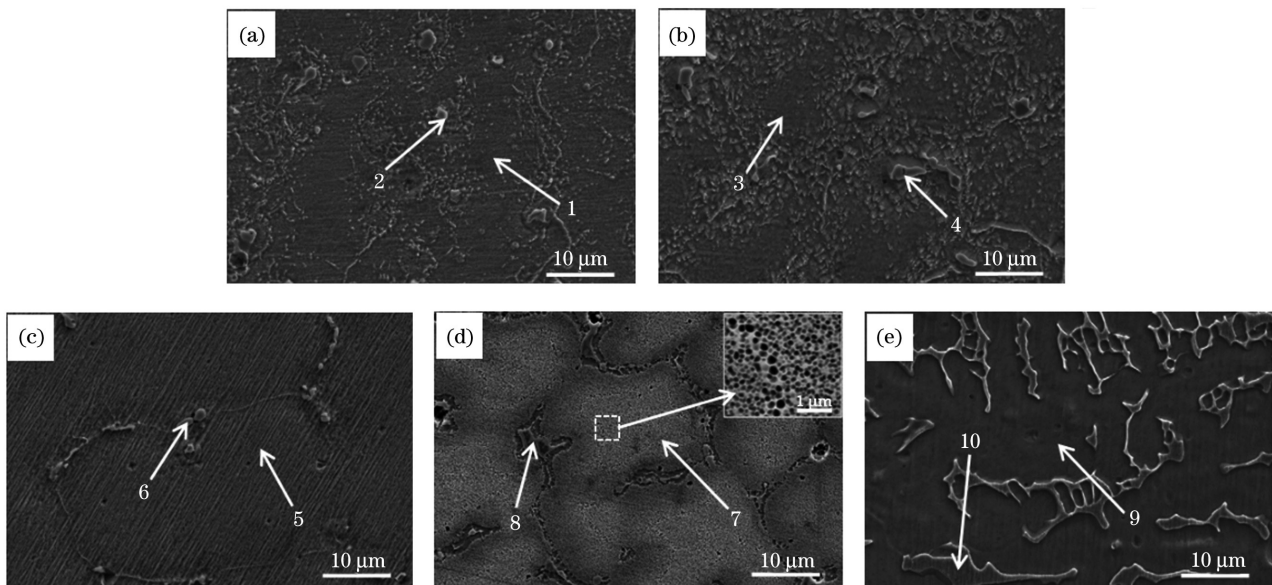


图 2 不同成分沉积态合金的典型组织形貌。(a) Ni_{75.0}Cr_{25.0} 合金; (b) Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25} 合金; (c) Ni_{75.0}Cr_{12.5}Al_{12.5} 合金; (d) Ni_{75.0}Cr_{6.25}Al_{18.75} 合金; (e) Ni_{75.0}Al_{25.0} 合金

Fig. 2 Typical microstructural morphologies of as-deposited alloys with different compositions. (a) Ni_{75.0}Cr_{25.0} alloy; (b) Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25} alloy; (c) Ni_{75.0}Cr_{12.5}Al_{12.5} alloy; (d) Ni_{75.0}Cr_{6.25}Al_{18.75} alloy; (e) Ni_{75.0}Al_{25.0} alloy

入 γ -Ni 中。这势必会增加 γ -Ni 的晶格畸变,促进 Cr 的晶界偏析,使 α -Cr 固溶体数量有所增加。在 $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{12.5}$ 中,随着 α -Cr 固溶体数量的稳定增加,其生长形态也演化成不连续的链条状[图 2(c)]。与此同时,基体的相组成也发生明显变化。由 TEM 暗场像可以观察到,在深色 γ -Ni 衬底上分布着大量的纳米颗粒相[图 3(a)]。进一步选区电子衍射分析表明,纳米颗粒相为 L1_2 结构(面心立方超点阵)的有序 γ' - Ni_3Al 相,且其与 γ -Ni 有着 $\{100\}_{\gamma'} // \{100\}_{\gamma}$ 共格关

系[图 3(b)]。对于 $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{6.25}\text{Al}_{18.75}$ 合金,因其成分与 Ni_3Al 接近,基体中 γ' 相的数量急剧增加[图 2(d)]。当 Al 元素完全取代合金中 Cr 元素时,合金的组织发生明显变化,呈现出明显离异共晶形态特征,即在 γ' - Ni_3Al 基体相晶界处分布着 $(\gamma' + \gamma)$ 共晶组织[图 2(e)]。表 3 列出了不同成分沉积态合金典型区域的化学成分。可见,各沉积态合金平均成分与所设计的名义成分十分接近,这表明在激光增材制造过程中合金元素的损耗是微乎其微的。

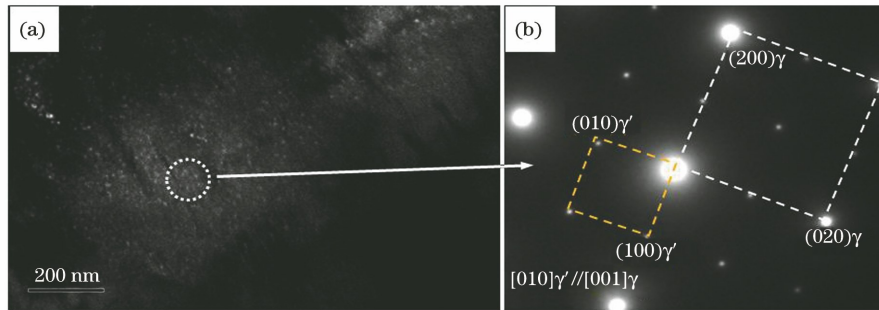


图 3 沉积态 $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{12.5}$ 合金的 TEM 图。(a) γ' - Ni_3Al 相的明场像;(b) γ' - Ni_3Al 相的电子衍射图

Fig. 3 TEM images taken from as-deposited $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{12.5}$ alloy. (a) Bright-field image of γ' - Ni_3Al phase; (b) electron diffraction pattern of γ' - Ni_3Al phase

表 3 不同成分沉积态合金典型区域的化学成分

Table 3 Compositions of typical region from as-deposited alloys with different compositions

Alloy	Point No.	Atomic fraction / %		
		Ni	Cr	Al
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{25.0}$	Point 1	74.46	25.54	—
	Point 2	26.72	73.28	—
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$	Point 3	74.06	19.50	6.44
	Point 4	18.65	80.98	0.37
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{12.5}$	Point 5	74.26	13.51	12.23
	Point 6	14.77	82.52	2.71
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{6.25}\text{Al}_{18.75}$	Point 7	74.18	6.96	18.86
	Point 8	34.27	60.22	5.51
$\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$	Point 9	74.17	—	25.83
	Point 10	72.79	—	27.21

4.2 力学性能

图 4 显示了各沉积态合金的显微硬度均值随 Al 添加量的变化。可以看出,合金的硬度值先随 Al 含量的增加而缓慢增加,至 Al 的添加量为 12.5% 时开始急剧增加,而后逐渐趋于平缓增加,其值为 320 ~ 332 HV。

图 5 为不同成分沉积态合金的室温压缩应力-应变曲线。由于镍基合金具有 FCC 结构,因此具有良好的塑性,从而在单向压缩过程中只发生压缩变形而未发生压缩破断。因此实验前设置应变变量 $\epsilon = 20\%$ 为终止条件,即以实验终止时的强度作为合金

的压缩强度,而以产生 0.2% 残余应变时的应力作为屈服强度($\sigma_{0.2}$)。表 4 为由图 5 求得的压缩强度指标,可见随着 Al 添加量的增加,沉积态合金屈服强度和抗压强度显示出和硬度相似的变化趋势。但由于没有使用引伸计,因此图 5 横坐标中的应变数值实际来源于横梁位移/样品高度,这与样品真实的应变存在一定的偏差,而样品又没有被压断,所以无法直接通过应力-应变曲线来直接判断沉积态合金的塑性大小。因此,需要分析沉积态合金压缩后侧表面的形貌以间接判断不同成分合金的塑性变化。

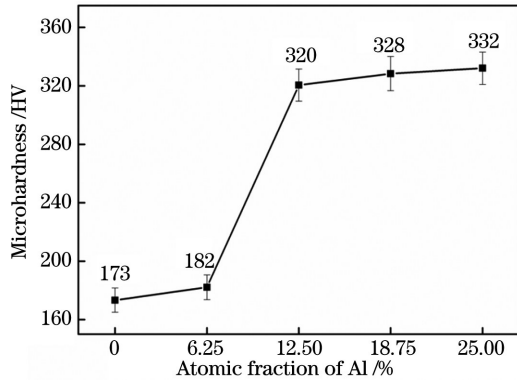


图 4 沉积态合金显微硬度随 Al 含量的变化趋势
Fig. 4 Influence of Al content on microhardness of as-deposited alloys

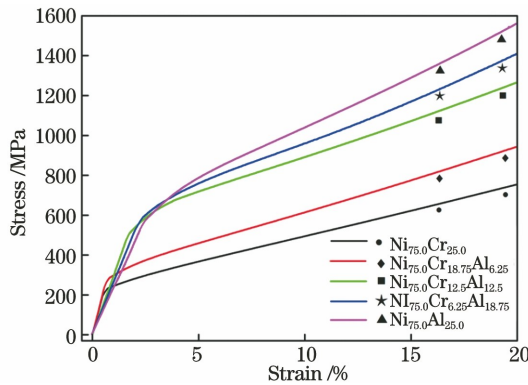


图 5 不同成分沉积态合金压缩应力-应变曲线
Fig. 5 Compressive stress-strain curves of as-deposited alloys with different compositions

图 6 为压缩实验后沉积态合金侧表面典型的 SEM 形貌。很明显，沉积态合金压缩后侧表面的裂纹

表 4 不同成分沉积态合金的压缩强度和塑性
Table 4 Compressive strength and plasticity of as-deposited alloys with different compositions

Alloy	Yield strength / MPa	Compressive strength /MPa
Ni _{75.0} Cr _{25.0}	231.9	752.3
Ni _{75.0} Cr _{18.75} Al _{6.25}	288.8	942.9
Ni _{75.0} Cr _{12.5} Al _{12.5}	535.6	1264.8
Ni _{75.0} Cr _{6.25} Al _{18.75}	597.3	1409.6
Ni _{75.0} Al _{25.0}	601.5	1561.6

数量随着合金中 Al 含量的提高而明显增加，这间接说明了沉积态合金的塑性随 Al 含量的增加而下降。Ni_{75.0}Cr_{25.0} 合金的塑性变形主要是借 γ 固溶体滑移进行的，这使合金侧表面出现众多沿着最大剪切应力方向分布的滑移带，且因相邻晶粒择优生长取向的不同，滑移被严格限制在各自晶粒内而不能延续到另一晶粒 [图 6(a)]。相似的变形行为也出现在 Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25} 合金侧表面，只是滑移带间距增大，数量有所减少 [图 6(b)]。随着 Al 添加量的增加，分布于晶界处的 α -Cr 由颗粒状向不连续链条状转变，影响各晶粒之间的结合，且晶粒变形阻力增大而产生较大的应力集中，致使 Ni_{75.0}Cr_{12.5}Al_{12.5} 和 Ni_{75.0}Cr_{6.25}Al_{18.75} 合金的局部区域出现了沿晶界扩展的微裂纹 [图 6(c)、(d)]。而在 Ni_{75.0}Al_{25.0} 合金侧表面，由于晶界处较为粗大 $\gamma'+\gamma$ 共晶组织在变形过程中难以与作为基体的 γ' 相发生随动，因此共晶区内的流变应力迅速提高，从而共晶组织发生破裂，并伴有裂纹的形成 [图 6(e)]。

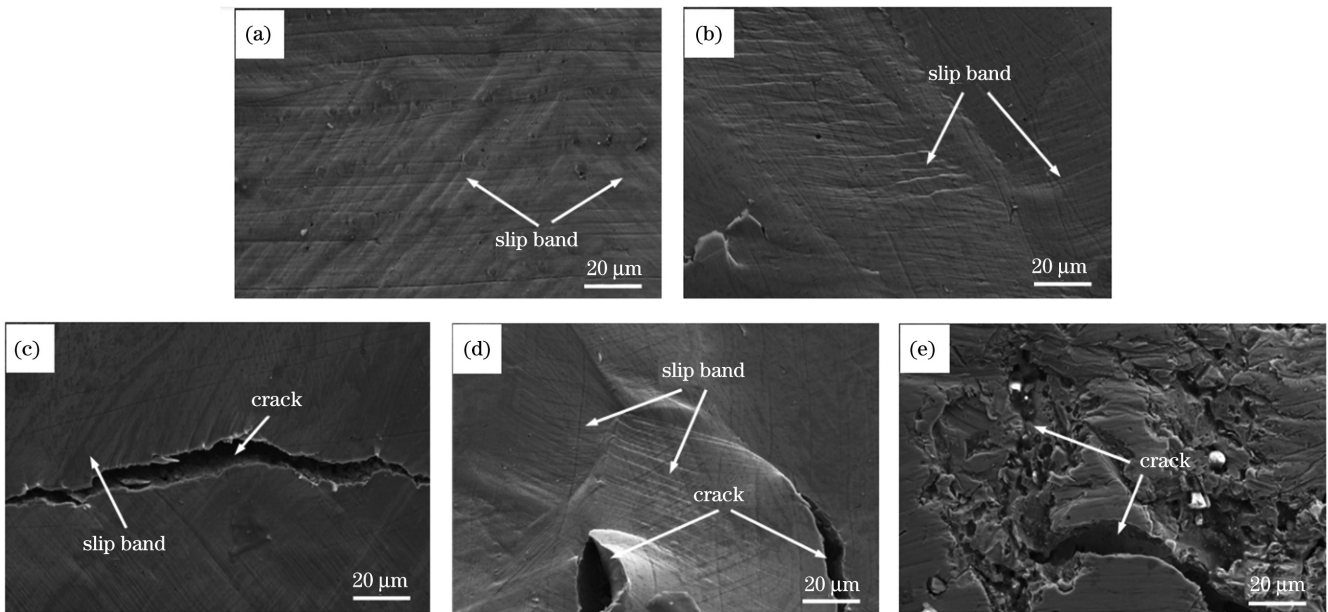


图 6 不同成分沉积态合金压缩后的侧表面典型形貌。(a) Ni_{75.0}Cr_{25.0} 合金；(b) Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25} 合金；(c) Ni_{75.0}Cr_{12.5}Al_{12.5} 合金；(d) Ni_{75.0}Cr_{6.25}Al_{18.75} 合金；(e) Ni_{75.0}Al_{25.0} 合金

Fig. 6 Typical compressed surface morphologies of as-deposited alloys with different compositions. (a) Ni_{75.0}Cr_{25.0} alloy; (b) Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25} alloy; (c) Ni_{75.0}Cr_{12.5}Al_{12.5} alloy; (d) Ni_{75.0}Cr_{6.25}Al_{18.75} alloy; (e) Ni_{75.0}Al_{25.0} alloy

由组织分析可知,沉积态 $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{25.0}$ 合金主要是由 γ 基体所组成,其强度主要依赖于 Cr 元素的固溶强化作用,因而合金有着相对较低的硬度与强度。当添加原子数分数为 6.25% 的 Al 固溶于 γ 基体时,因其有比 Cr 更大的原子半径,基体相的晶格畸变将会增加,从而 Al 起到增强固溶强化的作用,提高了合金的硬度和强度^[3]。随着 Al 含量的增加,由于 γ 基体中纳米 γ' 沉淀相的析出,沉积态合金强化由单一的固溶强化向多重强化机制转化,包括由位错与第二相颗粒相互作用引起的位错切割机制、orowan 绕过机制及由基体与强化相之间点阵错配引起的共格强化机制。基于沉淀强化理论,位错与第二相粒子交互作用方式主要与粒子的大小有关^[27]。一般来说,多数纳米沉淀相均可变形,因此位错切割机制将占据主导地位。在这种情况下,强化相的大小、体积分数以及其与基体间的共格关系等因素将直接决定合金的强化机制。由于 γ' 有序的结构特征,位错切割时将在有序相内部产生反相畴界,从而对合金产生沉淀强化作用。这种强化效果与反相畴界能呈正比关系,而反相畴界能又与沉淀相的成分密切相关。尽管纳米尺度下难以准确测定 γ' 的成分,但从 γ' 晶格常数变化趋势可以推断, γ' 相中的 Al 含量应随名义合金中 Al 的添加而增加。这将提高 γ' 相有序度,从而提高反相畴界能^[28]。与此同时,具有共格关系的 γ 和 γ' 存在一定的晶格错配度,将使 γ' 相周围产生弹性应力场,使位错运动受阻,从而引发共格应变强化^[29]。其强化效果主要取决于晶格错配度大小,即晶格错配度越大,弹性应力场越强,位错所受到阻力越大,共格应变强化效果也越加显著。基于此,由共格应变强化所导致的强度增量也是 Al 含量的递增函数。正是这些强化因素的综合作用,沉积态合金的硬度和强度得到显著提高。随着 Al 含量进一步增加,沉积态合金组织已演化为近单相的 γ' 。尽管该相具有沉淀强化的作用,但沉积合金中气孔和熔合不良缺陷的存在,限制了合金硬度和强度的进一步提升。值得一提的是,虽然分布于晶界处 $\alpha\text{-Cr}$ 和 $\gamma+\gamma'$ 共晶的含量较少,进而导致其对合金的硬度和强度影响也较小,但对合金的塑性却有着较为显著的影响,即链条状 $\alpha\text{-Cr}$ 和较为粗大的 $\gamma+\gamma'$ 共晶会损害合金的塑性。

4.3 抗高温氧化性能

图 7 为不同成分沉积态合金连续变温氧化动力学曲线。在起始氧化阶段,不同成分沉积态合金氧化增重与温度近似保持线性关系。但当氧化温度超过一定阈值时,沉积态合金氧化增重开始快速增加,随之进入剧烈氧化阶段。不同成分沉积态合金的氧化动力学数据如表 5 所示,其中的合金剧烈氧化起始点(initial temperature of vigorous oxidation)采用直线段外推法求得,即将两直线段的延长及反向延长线的交点确定为合金的剧烈氧化起始点,具体方法已标记于图 7 中。需要注意的是,由于 $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{6.25}\text{Al}_{18.75}$ 和 $\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$ 两种合金在起始氧化阶段过后其氧化增重变化较为缓慢,难以找到增重曲线中稳定的直线段,且在 1100 °C 以下时氧化速率也相对较低,因此只能推算其剧烈氧化起始温度的范围。可见,随着 Al 添加量的增加,发生剧烈氧化的起始温度在总体上呈现出逐渐增加的趋势,而氧化增重和氧化速率则呈相反变化趋势,这意味着增加 Al 含量将有利于提高沉积态合金的抗高温氧化性。但添加了 6.25% Al 的沉积态合金是个例外,其发生剧烈氧化的起始温度最低,而氧化增重和氧化

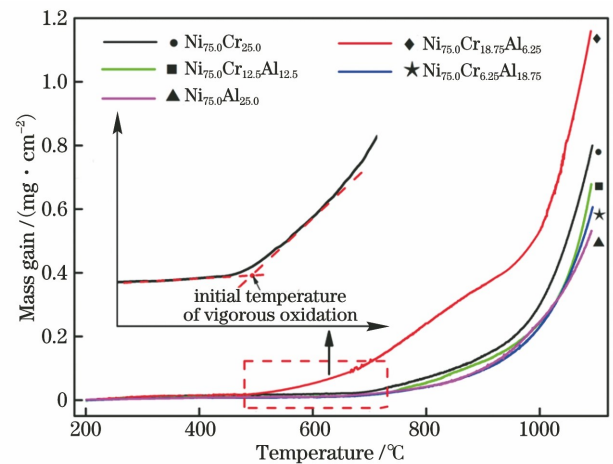


图 7 不同成分沉积态合金连续变温氧化动力学曲线
Fig. 7 Continuous variable-temperature oxidation kinetic curves of as-deposited alloys with different compositions

表 5 不同成分沉积态合金氧化动力学数据
Table 5 Oxidation kinetics data of as-deposited alloys with different compositions

Alloy	Initial temperature of vigorous oxidation / °C	Total mass gain / (mg · cm ⁻²)	Mass gain rate / (mg · cm ⁻² · K ⁻¹)
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{25.0}$	700.2	0.80	5.43×10^{-3}
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$	624.6	1.16	6.88×10^{-3}
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{12.5}$	720.6	0.68	4.77×10^{-3}
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{6.25}\text{Al}_{18.75}$	750-800	0.61	4.04×10^{-3}
$\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$	800-850	0.53	3.14×10^{-3}

速率则最高,即抗高温氧化性能最差。

图 8 为不同成分沉积态合金氧化表面形貌,各合金氧化层典型区域成分如表 8 所示。由图 8(a)可见, $Ni_{75.0}Cr_{25.0}$ 合金氧化表面主要是由氧化膜和沿其晶界呈网状分布的氧化脊所组成。EPMA 分析表明,氧化膜和氧化脊均富含 Cr 和 O,区别在于氧化膜内尚探测到有少量的 Ni 存在。结合图 9 所示的 XRD 结果,可以推断氧化膜是由 Cr_2O_3 和少量的 $NiCr_2O_4$ 尖晶石所组成,而氧化脊中则为近乎单相的 Cr_2O_3 。相似的形貌特征也出现在 $Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25}$ 合金氧化表面上。但在局部区域发生了明显氧化膜剥落现象[图 8(b)]。剥落区内氧化不充分,致使该区残留大量的基体相。而且无论是表层(D区)还是内层剥落区(C区),Al 含量都很低,且内层氧化物中的 Al 含量更

低(2.57%),这说明此时合金中的 Al 含量尚不足以保证具有氧化防护作用的连续的 Al_2O_3 膜的形成。但随着 Al 含量的增加,剥落区面积开始减小且氧化层与基体也有了更好的结合[图 8(c)],外层氧化膜中 Al 含量也明显增加(F区)。与此同时,氧化膜内 $NiCr_2O_4$ 消失,取而代之是形成新的 Al_2O_3 氧化物,其与 Cr_2O_3 共存构成双相氧化膜。随着 Al 含量进一步增加,在氧化膜内的 Al_2O_3 数量增加的同时,基体组织中大量的 γ' 相在氧化膜剥落后显露出来[图 8(d)],致使 XRD 谱中开始出现该相对应的衍射峰。而当 Al 含量增加至 25.0% 时,因 Al 全部取代了合金中的 Cr,在合金氧化表面形成了近乎单一的 Al_2O_3 氧化膜,氧化表面也随之变得致密光滑[图 8(e)]。不同成分沉积态合金氧化表面典型区域的化学成分如表 6 所示。

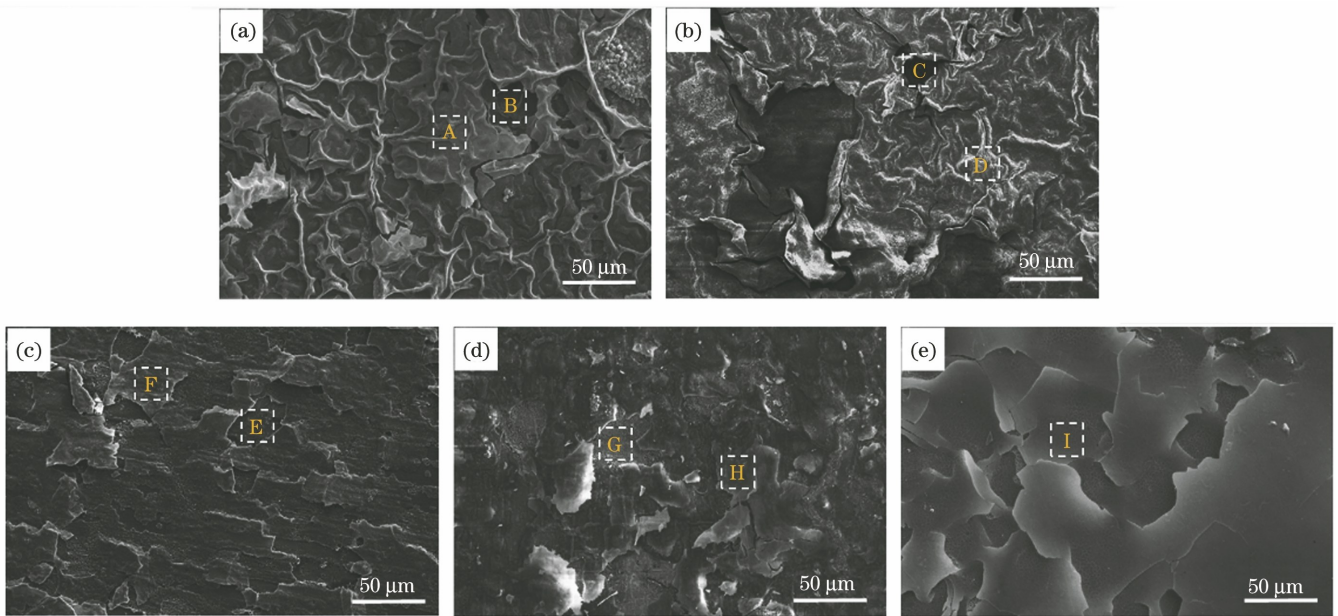


图 8 不同成分沉积态合金氧化表面形貌。(a) $Ni_{75.0}Cr_{25.0}$ 合金;(b) $Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25}$ 合金;(c) $Ni_{75.0}Cr_{12.5}Al_{12.5}$ 合金;(d) $Ni_{75.0}Cr_{6.25}Al_{18.75}$ 合金;(e) $Ni_{75.0}Al_{25.0}$ 合金

Fig. 8 Oxidized surface morphologies of as-deposited alloys with different compositions. (a) $Ni_{75.0}Cr_{25.0}$ alloy; (b) $Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25}$ alloy; (c) $Ni_{75.0}Cr_{12.5}Al_{12.5}$ alloy; (d) $Ni_{75.0}Cr_{6.25}Al_{18.75}$ alloy; (e) $Ni_{75.0}Al_{25.0}$ alloy

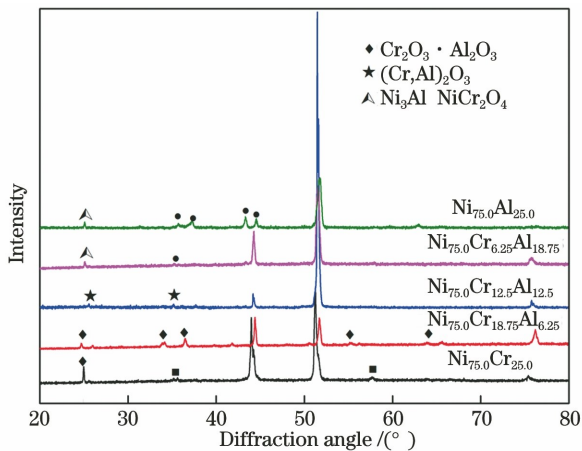


图 9 不同成分沉积态合金氧化表面的 X 射线衍射谱
Fig. 9 X-ray diffraction patterns of oxidized surfaces of as-deposited alloys with different compositions

镍基高温合金氧化过程主要是通过阳离子向外扩散而进行的^[30]。对于 $Ni_{75.0}Cr_{25.0}$ 合金,由于 Cr 的浓度较高,因此将会发生选择性氧化并形成以 Cr_2O_3 为主,辅以少量 $NiCr_2O_4$ 的氧化膜。而在晶界处,氧扩散隧道效应和 Cr 的偏析为 Cr_2O_3 的快速形成提供了充足的条件,从而形成沿晶界呈网状分布 Cr_2O_3 氧化脊。当合金中添加少量的 Al 时,外层 Cr_2O_3 膜的形成降低了膜与基体界面氧的活度,使得依旧可在外氧化膜内侧发生选择性氧化,形成 Al_2O_3 内氧化层。但当 Al 的浓度过低时,不但难以借扩散形成连续的 Al_2O_3 氧化层,而且这些无保护作用的少量氧化物还会弱化外氧化膜的黏附性,使其局部区域发生剥落。另外,Cr 同样为重要的氧化防护元素,其可以在高温状态下促使合金表面形成 Cr_2O_3 保护性氧化膜,而在

表 6 不同成分沉积态合金氧化表面典型区域的化学成分

Table 6 Chemical compositions of typical areas taken from oxidized surfaces of as-deposited alloys with different compositions

Alloy	Region	Atomic fraction / %			
		O	Ni	Cr	Al
Ni _{75.0} Cr _{25.0}	A	70.30	4.77	24.93	—
	B	66.48	8.31	25.21	—
Ni _{75.0} Cr _{18.75} Al _{6.25}	C	14.06	69.28	14.09	2.57
	D	67.10	1.03	26.46	5.41
Ni _{75.0} Cr _{12.5} Al _{12.5}	E	7.53	78.59	10.08	3.79
	F	68.10	2.29	14.29	15.33
Ni _{75.0} Cr _{6.25} Al _{18.75}	G	9.74	82.79	4.96	2.51
	H	65.50	6.64	7.70	20.16
Ni _{75.0} Al _{25.0}	I	65.75	5.44	—	28.81

大部分镍基高温合金中,合金的抗氧化性实际上来自于 Cr、Al 元素的协同作用。少量添加的 Al 元素还会导致合金中 Cr 含量的降低,进一步弱化了合金的抗氧化性能,因此 Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25} 合金的抗氧化性比 Ni_{75.0}Cr_{25.0} 合金反而有所下降。随着 Al 含量的增加,氧化初期外表面仍形成了 Cr₂O₃ 氧化膜。但随着氧化的进行,由于 Al 离子迁移率较大,在其与氧形成连续 Al₂O₃ 内氧化层的同时,Al 将不断向外扩散,并最终形成 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 混合外氧化膜。随着 Al 含量进一步增加,外氧化膜中 Al₂O₃ 的比例逐渐增加,且当合金中 Cr 全部被 Al 所取代时,将在合金氧化表面形成近乎单一的 Al₂O₃ 氧化膜,而由于 Al₂O₃ 在高温下比 Cr₂O₃ 更加稳定,合金抗高温氧化性也随之逐步提高。

4.4 可焊性

可焊性是激光增材制造材料的重要性能指标。为了评价合金的可焊性,在光学显微镜下沿沉积高度方向截取三个截面进行多视场观察。图 10 为观察到有代表性的沉积态合金的低倍组织。在优化的工艺参数下, Ni_{75.0}Cr_{25.0}、Ni_{75.0}Cr_{18.75}Al_{6.25}、Ni_{75.0}Cr_{12.5}Al_{12.5} 和 Ni_{75.0}Cr_{6.25}Al_{18.75} 合金皆展示出良好的可焊性,其内未发现有气孔、熔合不良和裂纹等冶金缺陷[图 10(a)~(l)]。而沉积态 Ni_{75.0}Al_{25.0} 的合金的可焊性则明显变差,在层间搭接区出现了明显的熔合不良现象,且在其前沿存在尺寸为 0.05~0.10 mm 的气孔[图 10(m)~(o)]。

气孔和熔合不良是激光增材制造镍基高温合金过程中比较常见的冶金缺陷^[6]。气孔的形成主要与进入熔池中的气体在快速凝固条件下来不及从中逸

出有关,而气体主要源于制造环境气氛和金属粉末本身,即一些非球形合金粉体表面和内部结构上存在大量的孔隙,致使粉末表面可以吸附大量的气体分子,在粉末熔化以及后续快速凝固过程中就会有大量气体析出并被截留于沉积层中。同时,保护气氛或其他外部环境中的气体也会由于吸附作用而被卷入熔池内。因此,在相同环境因素下,有效控制粉末内气体元素的含量将尤为重要,必须在激光增材制造前对粉末进行真空烘干处理。但即便如此,通过 ONH-P0303040206 型氧氮氢分析仪检测发现,在高亲氧性的铝粉内仍有大约 0.18% (质量分数) 的氧残留,且难以借真空烘干予以完全消除。因此,随着 Al 添加量的增加,熔池内的氧含量势必增加,当超过其饱和度时,将导致气孔的形成。各沉积层间熔合不良现象的产生除了与工艺参数有关外,还主要取决于合金液态流动性。而液态流动性又与合金的液固凝固区间密切相关。通常而言,较窄的液固凝固区间有利于提高合金的液态流动性,进而有助于沉积层间实现良好的冶金结合^[13,31]。为此,采用同步热分析仪对合金液固凝固区间进行测量,各合金加热过程的差示扫描量热(Differential scanning calorimetry, DSC)曲线如图 11 所示,其中 T_s 为固相点, T_L 为液相点。通过外延法可求出各合金的起止熔化点以及相应的凝固区间,其结果如表 7 所示。可见,随着 Al 添加量的增加,合金液固凝固区间呈现了先缩小后扩大的变化趋势,当 Al 添加量为 25.0% 时,合金有着最宽的液固凝固区间,这将限制其在激光增材制造过程的补缩能力,进而导致熔合不良现象的发生。

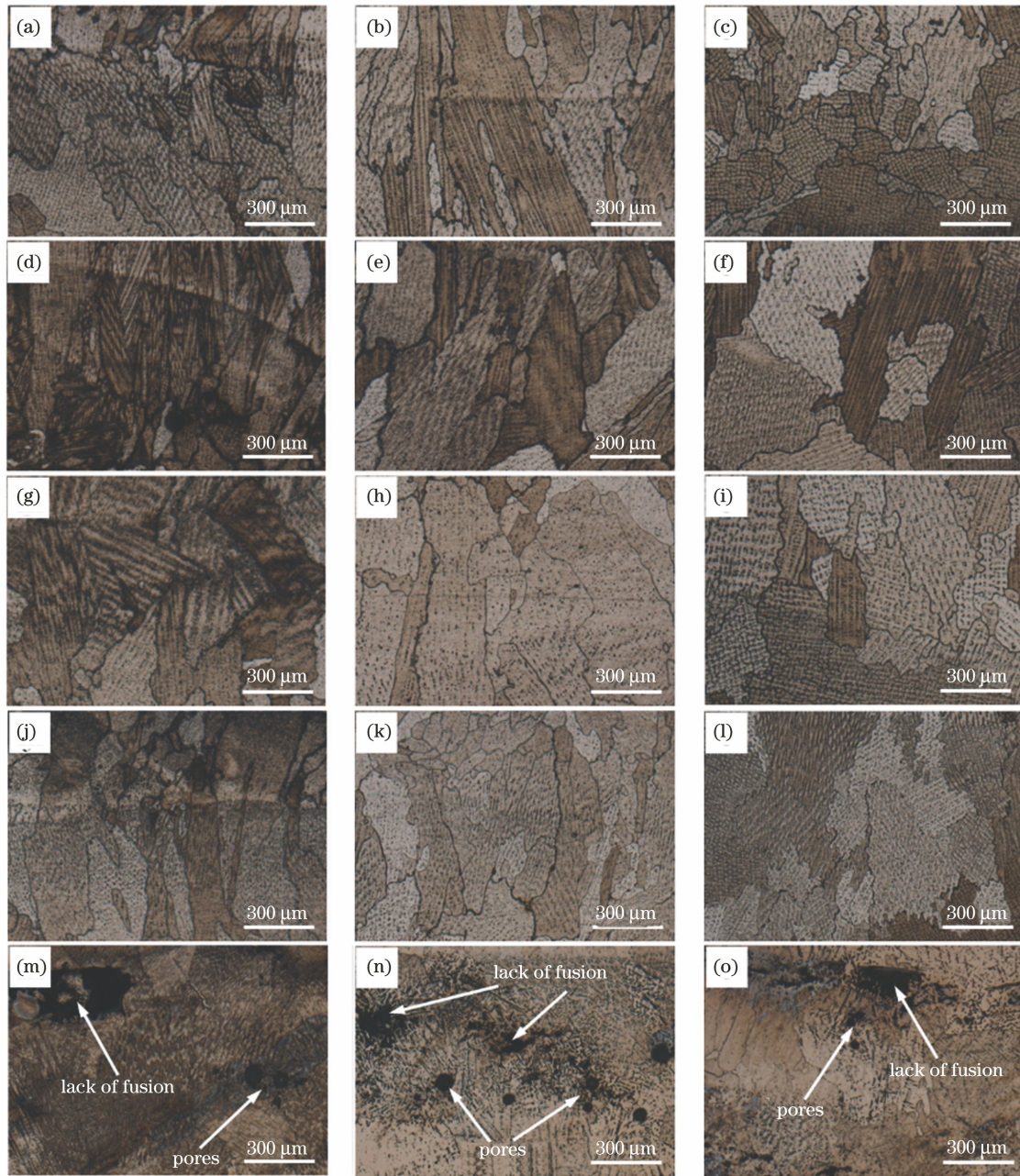


图 10 沉积态合金的低倍金相组织。(a)(b)(c) $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{25.0}$ 合金; (d)(e)(f) $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$ 合金; (g)(h)(i) $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{12.5}$ 合金; (j)(k)(l) $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{6.25}\text{Al}_{18.75}$ 合金; (m)(n)(o) $\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$ 合金

Fig. 10 Low magnification microstructure of as-deposited alloys. (a)(b)(c) $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{25.0}$ alloy; (d)(e)(f) $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$ alloy; (g)(h)(i) $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{12.5}$ alloy; (j)(k)(l) $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{6.25}\text{Al}_{18.75}$ alloy; (m)(n)(o) $\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$ alloy

表 7 沉积态合金的凝固区间

Table 7 Solidification intervals of as-deposited alloys

Alloy	Onset melting temperature / °C	Offset melting temperature / °C	Solidification interval / °C
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{25.0}$	1316.9	1362.4	45.5
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$	1368.5	1400.3	31.8
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{12.5}\text{Al}_{12.5}$	1355.5	1393.3	37.8
$\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{6.25}\text{Al}_{18.75}$	1324.7	1371.5	46.8
$\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$	1323.2	1376.4	53.2

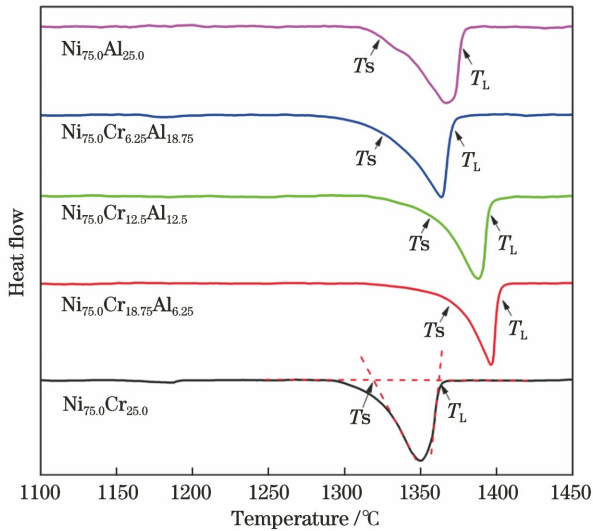


图 11 不同成分沉积态合金的 DSC 加热曲线

Fig. 11 DSC thermal curves of as-deposited alloys with different compositions

5 结 论

利用团簇模型设计了 5 种 Ni 基高温合金基础合金成分,系统分析了沉积态合金凝固组织、力学性能、抗高温氧化性和可焊性随 Al 含量的变化规律。主要结论如下。

1) 随着 Al 含量的增加,沉积态合金凝固组织由外延生长的 γ 柱状晶和少量 α -Cr 固溶体逐渐演化为 γ' -Ni₃Al 和分布其间的 (γ' -Ni₃Al + γ -Ni) 离异共晶组织。

2) 沉积态合金强化机制由固溶强化向沉淀强化的转变,致使沉积态合金的硬度和强度随着 Al 含量的增加而逐渐增强,而塑性则呈相反变化趋势。增加 Al 含量有利于增加沉积态合金的高温抗氧化性,但过高的 Al 含量会恶合金的可焊性。

3) 优质的基础成分应将 Al 含量限制在 12.5%~18.75% 范围内,以使其具有良好的力学性能、高的抗高温氧化性和好的可焊性。

参 考 文 献

[1] 郭建亭. 高温合金材料科学-中册-制备工艺[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
Guo J T. Materials science and engineering for superalloys[M]. Beijing: Science Press, 2008.

[2] Long H B, Mao S C, Liu Y N, et al. Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys: a review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 203-220.

[3] Reed R. The superalloys fundamentals and applications[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

[4] Pollock T M, Tin S. Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties[J]. Journal of Propulsion and Power, 2006, 22(2): 361-374.

[5] 顾冬冬, 张红梅, 陈洪宇, 等. 航空航天高性能金属材料构件激光增材制造[J]. 中国激光, 2020, 47(5): 0500002.
Gu D D, Zhang H M, Chen H Y, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace

components[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0500002.

[6] 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.

[7] 孟翔, 田象军, 程序, 等. 激光增材制造 DZ40M 的微观组织及热处理研究[J]. 中国激光, 2018, 45(10): 1002008.
Meng X, Tian X J, Cheng X, et al. Microstructure and heating treatment of DZ40M prepared by laser additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(10): 1002008.

[8] 赵轩, 隋尚, 李祚, 等. 成形气氛对高沉积率激光熔覆 GH4169 高温合金显微组织的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0802004.
Zhao X, Sui S, Li Z, et al. Effect of forming environments on microstructure of GH4169 superalloy fabricated using high-deposition-rate laser metal deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(8): 0802004.

[9] 张杰, 张群莉, 李栋, 等. δ 时效处理对激光增材修复 Inconel 718 合金组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0102001.
Zhang J, Zhang Q L, Li D, et al. Effect of δ aging treatment on microstructure and tensile properties of repaired Inconel 718 alloy using laser additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0102001.

[10] 王予, 黄延禄, 杨永强. 同轴送粉激光定向能量沉积 IN718 的数值模拟[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602115.
Wang Y, Huang Y L, Yang Y Q. Numerical simulation on coaxial powder feeding laser directional energy deposition of IN718[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602115.

[11] Liu K L, Wang J S, Yang Y H, et al. Effect of cooling rate on carbides in directionally solidified nickel-based single crystal superalloy: X-ray tomography and U-net CNN quantification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160723.

[12] Martin E, Natarajan A, Kottilingam S, et al. Binder jetting of "hard-to-weld" high gamma prime nickel-based superalloy RENE 108[J]. Additive Manufacturing, 2021, 39: 101894.

[13] Tang Y T, Panwisawas C, Ghossoub J N, et al. Alloys-by-design: application to new superalloys for additive manufacturing[J]. Acta Materialia, 2021, 202: 417-436.

[14] Xu J J, Lin X, Guo P F, et al. The initiation and propagation mechanism of the overlapping zone cracking during laser solid forming of IN-738LC superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 859-870.

[15] Griffiths S, Tabasi H G, Ivas T, et al. Combining alloy and process modification for micro-crack mitigation in an additively manufactured Ni-base superalloy[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101443.

[16] Chen J, Xiao J K, Lu Z, et al. Atomic mobilities and interdiffusivities in Ni-rich fcc Ni-Co-Cr and Ni-Al-Co-Cr systems evaluated using composition profiles and HitDIC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 865: 158645.

[17] Huang W, Chang Y A. Thermodynamic properties of the Ni-Al-Cr system[J]. Intermetallics, 1999, 7(8): 863-874.

[18] 黄彦彦. 难熔金属元素对模型 Ni-Al-Cr 基高温合金相析出行为影响研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
Huang Y Y. Effects of refractory elements on phase separation behavior in model Ni-Al-Cr based superalloys[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.

[19] Mao Z G, Booth-Morrison C, Sudbrack C K, et al. Interfacial free energies, nucleation, and precipitate morphologies in Ni-Al-Cr alloys: calculations and atom-probe tomographic experiments[J]. Acta Materialia, 2019, 166: 702-714.

[20] Prager M, Shira C S. Welding of precipitation-hardening nickel-base alloy[J]. Welding Research Council Bulletin, 1968, 128(128): 1-55.

[21] Cowley J M. Short- and long-range order parameters in disordered solid solutions[J]. Physical Review, 1960, 120(5): 1648-1657.

- [22] Ma Y, Wang Q, Li C L, et al. Chemical short-range orders and the induced structural transition in high-entropy alloys [J]. Scripta Materialia, 2018, 144: 64-68.
- [23] Dong C, Wang Q, Qiang J B, et al. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40 (15): R273-R291.
- [24] 董闯, 董丹丹, 王清. 固溶体中的化学结构单元与合金成分设计 [J]. 金属学报, 2018, 54(2): 293-300.
Dong C, Dong D D, Wang Q. Chemical units in solid solutions and alloy composition design [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(2): 293-300.
- [25] 于晶晶, 王清, 李晓娜, 等. 基于团簇结构模型的镍基高温合金成分设计 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34(8): 184-188.
Yu J J, Wang Q, Li X N, et al. Composition design of nickel-base superalloys based on cluster structural model [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(8): 184-188.
- [26] 张宇. 镍基高温合金“团簇加连接原子”成分式 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- Zhang Y. Cluster-plus-glue-atom composition formulas for nickel-based superalloys [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [27] Galindo-Nava E I, Connor L D, Rae C M F. On the prediction of the yield stress of unimodal and multimodal γ' Nickel-base superalloys [J]. Acta Materialia, 2015, 98: 377-390.
- [28] Crudden D J, Mottura A, Warnken N, et al. Modelling of the influence of alloy composition on flow stress in high-strength nickel-based superalloys [J]. Acta Materialia, 2014, 75: 356-370.
- [29] Goodfellow A J, Kelleher J, Jones N G, et al. The effect of Mo on load partitioning and microstrain evolution during compression of a series of polycrystalline Ni-Based superalloys [J]. Acta Materialia, 2019, 176: 318-329.
- [30] Luo G Y, Cheng M P, Zhao L Z, et al. Preferential interdendritic oxidation of laser additively manufactured Inconel 718 [J]. Corrosion Science, 2021, 179: 109144.
- [31] Yu Q, Wang C S, Zhao Z S, et al. New Ni-based superalloys designed for laser additive manufacturing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 861: 157979.

Microstructure and Properties of Ni-Cr-Al Basic Alloys Fabricated by Laser Additive Manufacturing

Yu Qun, Wang Cunshan^{*}, Dong Chuang

Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China

Abstract

Objective Ni-based superalloys are the ideal high-temperature materials due to their excellent oxidation resistance and microstructure stability at the elevated temperature. But the technical characteristic and limitation of traditional manufacturing techniques restrict the development and product of superalloy components. Recently, the laser additive manufacturing (LAM) technology provides an effective tool to fabricate the integral and complex components. However, the compositions of heritage alloys are designed based on the traditional techniques without considering the specifications of the LAM process. During the LAM process, the non-equilibrium characteristics of multiple thermal cycles, rapid heating and cooling rate and the localized microstructural evolution result in the metallurgical defects such as cracks, pores, and lack of fusion, which are difficult to be completely eliminated by optimizing the process parameters. Note that the Ni-based superalloys are developed from the Ni-20%Cr alloy, and the Ni-Cr-Al system can be regarded as the basic composition of the Ni-based superalloys. The basic composition plays a significant role in the further design of multicomponent alloys owing to the correlation to the microstructural stability, mechanical properties and weldability of Ni-based superalloys. Therefore, it is necessary to optimize the compositions by investigating the influence of Cr and Al contents on microstructures and properties of the basic alloys. In this paper, five representative basic alloys are designed based on alloying of binary Ni-20%Cr alloy with Al element, and the influence of composition on microstructures and properties of as-deposited alloys is systematically investigated. This research can be helpful to design the Ni-based superalloys which are fit for the LAM process.

Methods Five basic alloys are first designed through the “cluster-plus-glue-atom” model, and then fabricated by the LAM process. The pure Ni plate is chosen as the substrate. The elemental powders of Ni, Cr and Al with purity (mass fraction) of 99.90%–99.99% and particle size of 50–150 μm are chosen as feedstock materials, and the powders are blended by a ball grinder for 10 h. The specimens are built on the LDM-800 additive manufacturing system using a strategy of bidirectional scanning, and the process parameters are optimized as laser power of 2 kW, scanning speed of 5 mm/min, laser beam diameter of 2 mm, overlapping rate of 50%, and powder feeding rate of 6.8 g/min. The LAM specimens are cut along the build direction for the microstructural and mechanical property analysis. The crystal structures of as-deposited alloys are identified through X-ray diffraction. The microstructural evolution and elemental distribution are analyzed by scanning electron microscope (SEM) and electron probe microanalyzer (EPMA), respectively. The precipitated phase is identified and investigated by transmission electron microscope (TEM) equipped

with the selected-area electron diffraction. The microhardness is measured by the hardness tester, and the room compressive test is tested on a material testing machine. The continuous variable-temperature oxidation is performed on the thermal analyzer. In order to evaluate the weldability of alloys, three cross-sections of each alloy along the build direction are observed by optical microscopy and the solidification temperature range of alloy is measured by differential scanning calorimetry (DSC).

Results and Discussions The matrices of $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{25.0}$ and $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{18.75}\text{Al}_{6.25}$ alloys are composed of the γ -Ni solid solution, while the γ' phase begins to precipitate in γ -matrix when the Al content (atomic fraction) is higher than 6.25% (Fig. 1). Additionally, the α -Cr solid solution distributes between the columnar grains of the $\text{Ni}_{75.0}\text{Cr}_{25.0}$ alloy, and the amount of α -Cr solid solution increases with the increase of Al content. In the $\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$ alloy, the α -Cr solid solution is replaced by γ' - $\text{Ni}_3\text{Al} + \gamma$ -Ni divorced eutectic (Fig. 2). The microhardness and strength of as-deposited alloys first slightly increase with the increase of Al content, and then sharply increase when the Al content is higher than 6.25%, owing to the precipitation of γ' phase (Figs. 4 and 5). But the ductility significantly decreases with the increase of Al content (Table 4). The continuous variable-temperature oxidation curve and the oxidation kinetics data show that the initial temperature of vigorous oxidation overall increases with the increase of Al content, while the total mass gain and mass gain rate change in an opposite trend (Fig. 7 and Table 5), and the improved high-temperature oxidation resistance can be attributed to the formation of Al_2O_3 oxide scale. However, the excessive Al content enlarges the solidification temperature range and deteriorates the weldability of alloys, and the large amount of pores and lack of fusions are formed in $\text{Ni}_{75.0}\text{Al}_{25.0}$ alloy (Fig. 10 and Table 7).

Conclusions In this paper, five representative basic alloys are designed using the cluster model based on alloying of the binary Ni-20% Cr alloy with Al element. The influence of composition on microstructures and properties of the as-deposited alloys is investigated. The results show that the matrix structures of as-deposited alloys evolve from γ -Ni solid solution to γ' - Ni_3Al strengthening phase with the increase of Al content. Meanwhile, α -Cr solid solution distributing along grain boundaries changes from granule to long-chain in morphology while increasing its fraction, and is replaced by γ' - $\text{Ni}_3\text{Al} + \gamma$ -Ni divorced eutectic at 25.0% Al. The hardness and strength of as-deposited alloys increase with the increase of Al content due to the change in the strengthening mechanism from solid solution strengthening to precipitation strengthening, whereas the ductility decreases. The increase of Al content is beneficial for improving the high temperature oxidation resistance, but the excessive Al is deleterious to the weldability. Therefore, the Al content should be confined in a range of 12.5%–18.75% to make the basic alloys have a good match of mechanical properties, high temperature oxidation resistance and weldability.

Key words laser technique; laser additive manufacturing; Ni-based superalloy; basic composition; microstructure; property