

选区激光熔化 IN625 镍基高温合金长期热暴露组织及性能演变规律研究

宋振峰¹, 高双^{1,2*}, 何博¹, 兰亮¹, 王江², 侯介山³

¹上海工程技术大学材料工程学院高温合金精密成型研究中心, 上海 201620;

²上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444;

³中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016

摘要 利用选区激光熔化(selective laser melting, SLM)制备 IN625 镍基高温合金,采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、热力学计算和力学性能测试等方法研究了 SLM IN625 合金在 700 °C 长期热暴露过程中微观组织及力学性能的演变规律。结果表明,SLM 制备态合金经过高温固溶处理后,原始的非平衡态组织完全消除,形成了均匀一致的再结晶组织。在长期热暴露过程中,未经固溶处理的制备态合金中的 δ 相优先在枝晶间形核,而固溶态合金中的 δ 相由晶形核逐渐向晶内生长;同时,制备态合金中 δ 相形核率较高而粗化速率较小,且 γ' 相向 δ 相的转变速度更快,在热暴露 1000 h 时,整个晶粒内布满了致密的 δ 相, γ' 相向 δ 相的转变基本完成,而固溶态合金中 δ 相主要聚集在晶界两侧,且晶内仍分布着大量的 γ' 相;Si 元素的晶界偏聚使得制备态合金晶界处形成了大量 Laves 相,并造成了晶界附近 δ 相的贫化,而固溶态合金的晶界析出相主要以 $M_{23}C_6$ 为主;经过长期热暴露后,两种状态合金的强度均逐渐增大,塑性逐渐降低,但由于制备态 IN625 合金中 δ 相的含量较高,故其抗拉强度和屈服强度明显高于固溶态,而延长率相对较低。

关键词 激光技术; 选区激光熔化; 镍基高温合金; 长期热暴露; 组织演变; 力学性能

中图分类号 TB35 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL202249.1402807

1 引言

随着金属增材制造技术的高速发展,利用选区激光熔化(SLM)技术快速制造镍基高温合金构件已取得了重大的突破,极大提升了航空航天领域中高性能复杂构件的制造效率,并促进了构件结构的优化升级^[1-2]。其中,IN625 镍基高温合金是一种成熟应用于 SLM 技术的镍基高温合金材料,具有较高的高温力学性能、良好的高温耐蚀性及高温抗氧化性,是核电火电、工业燃机及航空航天等领域中热端部件的关键材料^[3-5]。利用 SLM 制备高性能复杂精密构件始终具有极大的发展潜力,因为 SLM 能够快速实现无模具、高自由度、全致密的金属零件近净成形,能有效解决传统铸造、锻造、切削等加工工艺难以制造具有复杂内部结构的关键高温构件的技术难题,并且大幅提高材料的利用率和缩短产品加工周期^[6]。但 SLM 工艺是一种极端超常的热循环过程,在此过程中,金属粉末经历快速熔化到快速凝固的成形过程,造成制备态合金组

织是远偏离平衡态的非平衡态组织,明显不同于锻造和铸造的合金组织,导致其具有较高的残余应力、明显的各向异性、高的强度及低韧性等力学性能。因此,需要对制备态的合金进行相应的热处理以提高其综合性能。隋尚等^[7]发现,在不同成形气氛下,增材制造极大的冷却速率导致 GH4169 合金枝晶间形成了连续的长条状 Laves 相。张群莉等^[8]发现,利用激光增材修复技术和 IN718 球形粉末对 IN718 合金进行逐层修复后,修复区中的 δ 相在 Laves 相周围析出,并随着时效时间的延长而变大。闫岸如等^[9]对 SLM 制备的 IN718 合金进行固溶+热暴露处理后发现,经过热处理后的微观组织由外延生长的柱状晶转变为等轴晶,且经 1065 °C 固溶处理后的合金晶粒尺寸小于 980 °C 固溶处理后的合金晶粒,这与传统认为更高的固溶温度会导致合金晶粒明显长大的规律相悖。Qin 等^[10]发现,SLM 制备的 IN625 合金在 1000~1200 °C 下进行高温退火处理后,粗大的 Laves 相部分发生回熔,其初始的复杂形貌向块状和细小短棒状转变,而铸造工

收稿日期: 2021-12-21; 修回日期: 2022-02-09; 录用日期: 2022-02-11

基金项目: 上海市科学技术委员会“扬帆计划”项目(19YF1417500)、上海市省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室开放课题(SKLLS 2020-10)、上海市科学技术委员会基金项目(19DZ2270200)

通信作者: *gaoshuang_alloy@163.com

艺制备的 IN625 合金经过高温固溶处理后,粗大的 Laves 相会明显回熔,不会发生形貌的转变^[11]。Marchese 等^[12]发现高温固溶处理后的 SLM IN625 合金会发生再结晶,形成的等轴晶内分布着大量孪晶边界,并伴随着位错湮灭和树枝状结构的熔解,而孪晶边界的密集程度较轧制 IN625 合金有所增强^[13]。以上研究表明,SLM 合金独特的微观组织在后续的热处理过程中也展现了特有的演变规律,与传统的铸件和锻件具有较大差别。在实际应用中,一般采用 870 °C/1 h 的去应力退火对 SLM IN625 合金进行处理^[14],在这种热处理中,原始的非平衡组织特征无法完全消除,合金组织中较高的位错密度和胞状组织依然存在,合金具有较高的畸变能,仍处于热力学不稳定状态;在后续的高温服役过程中,残留位错或晶格畸变能为合金中相的形成和长大提供热力学和动力学条件,如提供析出相的形核质点、元素的扩散通道,进而影响合金长时高温组织的演变规律。

SLM IN625 合金具有的独特微观组织特性将导致其在长期高温状态下的固态相变特征与传统的固态相变存在巨大差异。目前,有关铸造和变形 IN625 合金长期热暴露组织演变的研究报道很多,其组织中的

主要析出物有 γ'' 相、 δ 相、 $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ 金属间相、MC、 M_6C 以及 M_{23}C_6 ^[15-17],然而,对于 SLM IN625 合金的长期热暴露组织的演变规律及机制的研究鲜有报道。航空航天发动机和核电火电站上的关键热端部件均需要有较长的使用寿命、极高的可靠性和很强的适应能力,这对合金组织和性能的稳定性提出很高的要求。因此,掌握 SLM IN625 合金在长期高温状态下的金属固态相变特性对提高增材制造镍基高温合金零件的高温性能和使用寿命具有重要的意义。为此,本文对 SLM IN625 镍基高温合金在 700 °C 长期热暴露过程中的组织及性能演变进行了研究,以期揭示增材制造镍基高温合金组织及力学性能的演变规律。

2 实验方法

实验采用气体雾化法制备 IN625 合金粉末,其化学成分如表 1 所示。利用选区激光熔化设备 EP-M250 打印 20 mm × 20 mm × 200 mm 试样,沿 Z 方向切取 2 mm 厚拉伸样品,如图 1 所示。打印的工艺参数是激光功率 180 W,扫描速度 1000 mm/s,扫描间距 17 μm ,层厚 30 μm ,光斑直径 100 μm ,层与层之间采取旋转 67° 的扫描策略,打印全程以氮气作为保护气体。

表 1 IN625 合金化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of IN625 alloy (mass fraction, %)

Element	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	Al	Co	C	Mn
Content	64.250	21.690	9.110	3.770	0.600	0.110	0.100	<0.100	0.020	0.020
Element	Cu	Ta	Mg	P	S	Ca	Si	O	N	B
Content	0.020	0.010	<0.010	<0.010	<0.010	<0.010	0.060	0.016	0.007	<0.006

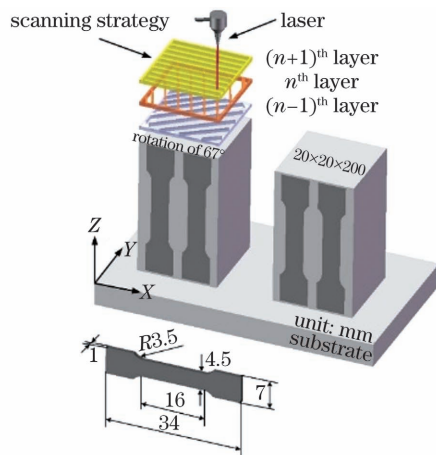


图 1 SLM IN625 样品方向和拉伸样品尺寸示意图

Fig. 1 Schematic of SLM IN625 sample orientation and tensile sample size

实验采用的热处理制度如表 2 所示,其中 AB 表

表 2 热处理制度

Table 2 Heat treatment regime

Sample	Solution treatment	Long-term aging treatment
AB		700 °C/500 h, 1000 h, 3000 h/WC
ST	1200 °C/1 h/WC	700 °C/500 h, 1000 h, 3000 h/WC

示制备态,ST 表示固溶态。为了研究制备态合金中的非平衡组织对热暴露组织演变的影响,首先采用 1200 °C/1 h/水冷(WC)对 SLM 制备态 IN625 合金进行处理,消除非平衡组织,然后进行 700 °C 长期热暴露处理。分别对不同热处理阶段的样品进行性能测试和组织观察;在电子万能拉伸试验机上进行室温单轴拉伸实验,拉伸速度为 1 mm·min⁻¹,对于不同状态下的 IN625 合金,均测试两组试样,测量结果求平均值;对金相样品进行研磨、抛光,然后采用 10 mL HNO₃ + 30 mL HCL + 50 mL C₃H₈O 的混合溶液进行电化学腐蚀,用光学显微镜(OM)和附带能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)对试样 X-Z 截面的微观组织进行分析,并用 Image-Pro Plus6.0 分析软件统计析出相的平均尺寸。利用热力学相图软件 JMatPro 计算了 IN625 合金的平衡相图和等温转变相图,温度范围选取 600~1400 °C,冷却速度设为 10 °C/s。

3 实验结果与分析

3.1 热力学计算

利用热力学相图软件计算的 IN625 合金平衡相图和等温转变相图如图 2 所示。图 2(a)是合金的热力学平衡相图,图 2(b)是图 2(a)的局部放大。从图 2(a)、(b)可以看出,在 700 °C 下合金的主要平衡相为 γ 相、 δ 相、 μ 相以及 $M_{23}C_6$ 碳化物。图 2(c)是合金的 700 °C 等温转变相图,从中可知合金的长时等温转变组织中主要的析出相为 γ'' 相、 δ 相和少量的 MC、

M_6C 、 $M_{23}C_6$ 碳化物,且 γ'' 相的含量(质量分数)很快达到最大值 7.1%,而 δ 相含量(质量分数)在保温 1500 h 后也达到最大值 8%。由以上计算结果可以预测出 IN625 合金在 700 °C 长时热暴露过程中,组织中主要强化相为 γ'' 相和 δ 相;除此之外,随着保温时间延长至 2000 h,拓扑密排 (Topologically Close-Packed, TCP) 相及碳化物析出量逐渐升高[图 2(c)],这些有害相含量的增加预示着合金组织在超过 2000 h 的等温转变过程中会发生组织退化现象,从而影响合金的力学性能。

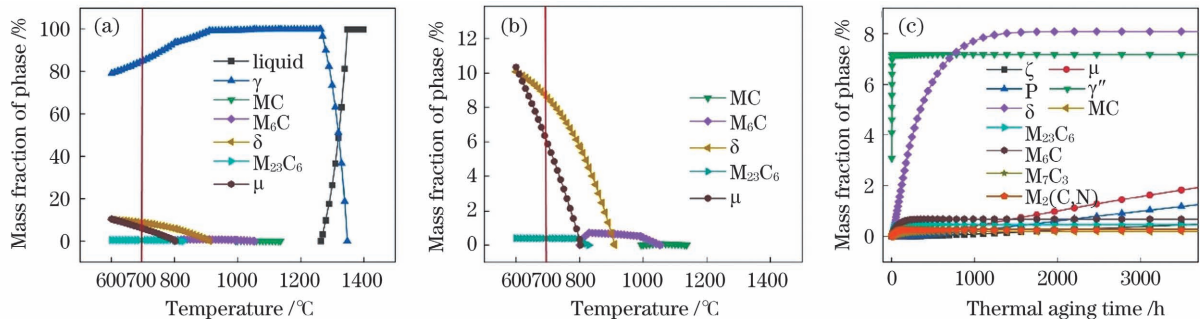


图 2 热力学软件计算的 IN625 合金相图。(a)平衡相图;(b)平衡相图的局部放大;(c) 700 °C 等温转变相图

Fig. 2 Phase diagrams of IN625 alloy calculated by thermodynamic software. (a) Equilibrium phase diagram; (b) partial enlargement of equilibrium phase diagram; (c) 700 °C isothermal transformation phase diagram

3.2 制备态和固溶态 SLM IN625 合金的组织特征

SLM IN625 合金的显微组织形貌如图 3 所示。从图 3(a)能够看出 SLM 成形件 X-Z 面上的 U 型熔池痕迹,组织主要由柱状枝晶和胞状枝晶组成,这些是 SLM 成形镍基高温合金典型的非平衡态组织特征^[18]。由于 SLM 成形过程中,热量是由上向下传递,因此柱状枝晶主要沿着 Z 向生长,且贯穿多道熔覆

层,表现出明显的外延生长特征。图 3(c)中的 EDS 成分分析结果表明,枝晶间区域[图 3(c)中 zone 1]形成了富 Nb、Mo 元素的 Laves 相,连续分布的 Laves 相构成了相邻枝晶之间的枝晶壁,这与 Lu0 等^[19]所发现的现象一致;枝晶干内[图 3(c)中 zone 2]的小颗粒状析出物也为富 Nb、Mo 元素的 Laves 相,这主要与过大的熔池冷却速率有关。然而在 IN625 合金热力学平

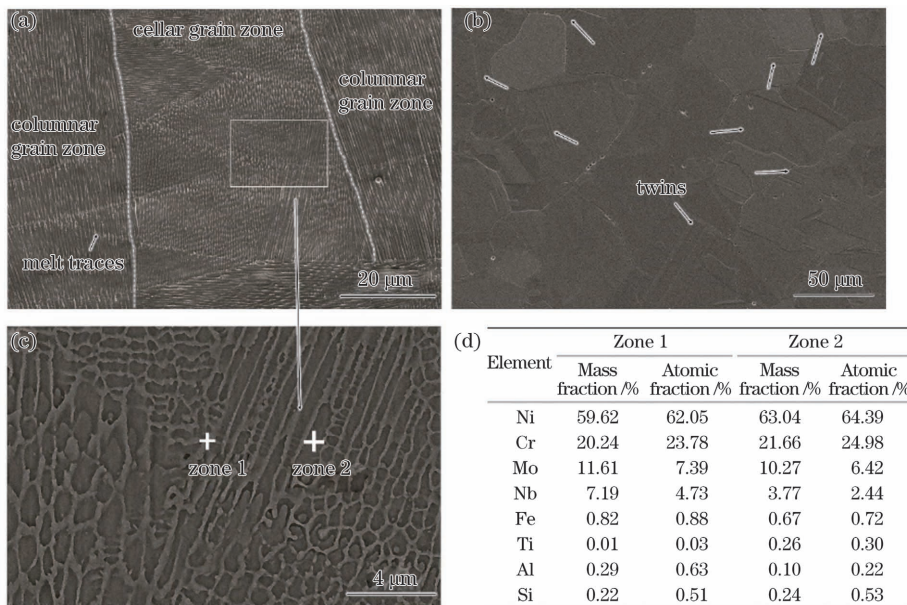


图 3 SLM IN625 合金的 SEM 像及 EDS 分析结果。(a)制备态微观组织;(b)固溶态微观组织;(c)图 3(a)白框部分的放大图;(d)EDS 分析结果

Fig. 3 SEM images and EDS analysis result of SLM IN625 alloy. (a) As-built microstructure; (b) solution-treated microstructure; (c) high magnification image of part indicated by white frame in Fig. 3(a); (d) EDS analysis result

平衡相图(图 2)中并未发现 Laves 相,表明 Laves 相是在合金非平衡凝固过程中析出的,由于 SLM 快速熔化及快速凝固的特点,Nb、Mo、Si 元素产生微观枝晶偏析,从而导致了 Laves 相析出,这与传统铸造镍基高温合金组织中的共晶 Laves 相的形成机理是相同的^[20]。图 3(b)为制备态 IN625 合金在 1200 °C 固溶处理后的微观组织形貌。经过高温固溶处理,熔池痕迹、枝晶组织以及 Laves 相完全消失,组织发生了明显再结晶,形成了均匀一致的等轴晶组织以及大量的退火孪晶,这和 Marchese 等^[21]在高温固溶处理后观察到的结果一致。由于 IN625 合金是典型的固溶强化型高温合金,主要强化元素 Nb、Mo 显著降低基体层错能,在热处理过程中金属原子易发生错排,进而固溶处理后容易形成孪晶组织^[22-23]。

3.3 长期热暴露组织特征

SLM IN625 合金长期热暴露的 OM 组织形貌如

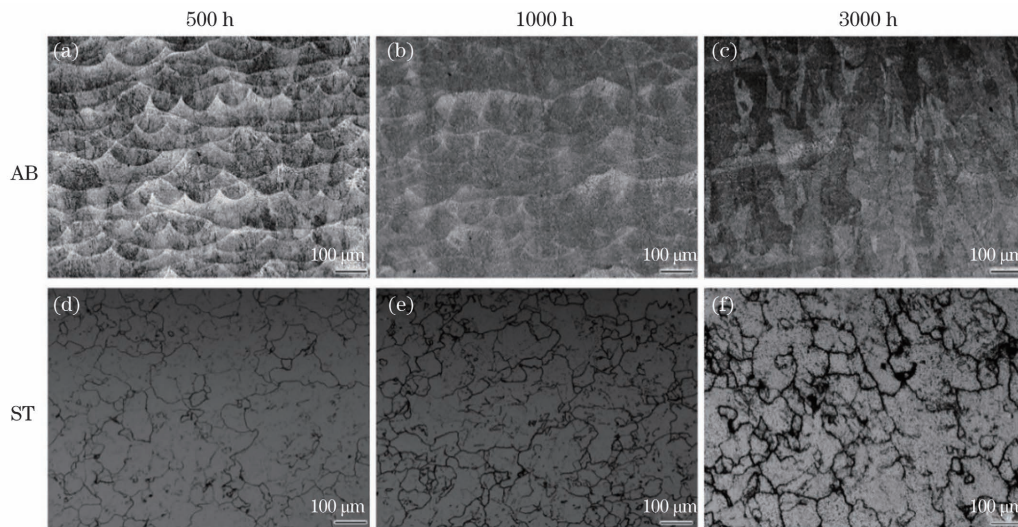


图 4 制备态和固溶态 SLM IN625 合金热暴露显微组织的 OM 像

Fig. 4 OM images of thermal exposure microstructures of as-bulit and solution-treated SLM IN625 alloys

图 5 为 SLM IN625 合金长期热暴露组织的 SEM 图像,可以看出,制备态和固溶态 IN625 合金的热暴露组织演变具有明显差异。通过对比图 5(a)、(d)可以看出,经过 500 h 的初期热暴露后,制备态合金中的枝晶间区域析出了致密的针状 δ 相,原始的 Laves 相明显减少,少量的 γ' 相颗粒分布在枝晶干内;而在固溶态合金中未发现 δ 相,晶界上形成膜状析出相,晶内析出了大量的 γ' 相颗粒。以上主要析出相的类型与热力学计算结果一致。直到热暴露 1000 h 时,在固溶态合金中,晶界两侧优先析出了针状 δ 相, δ 相由晶界向晶内生长[图 5(e)];而此时制备态合金中的 δ 相已经密集布满整个组织,针状 δ 相以约 60° 的角度相互交错形成网状组织。根据 EDS 成分分析结果(表 3)可知,制备态合金中晶界处的析出相富含 Nb、Mo 和 Si 元素,Si 元素明显在晶界发生偏聚,并且 Ni,Fe,Nb,Cr,Mo,Ti 六种元素的原子

图 4 所示,从图 4(a)~(c)可以看出,制备态 IN625 合金在 700 °C 下热暴露 500 h、1000 h 后熔池痕迹仍然存在,当时间延长至 3000 h,熔池痕迹消失。在较短的热暴露时间内,熔池边界处的元素偏析仍存在,晶内析出相含量较少,经过长时热暴露后,大量晶内析出相的析出以及晶界析出相逐渐粗化减弱了熔池边界处的元素偏析,使得柱状晶形貌更加明显。固溶态合金在热暴露过程中,晶界处优先形成了析出相,并随时间延长发生明显粗化,导致等轴晶形貌更加清晰,且晶粒尺寸无明显变化,但退火孪晶基本消失[图 4(d)~(f)]。由于制备态 IN625 合金组织具有极高的位错密度,这种组织特征经过短时的高温固溶处理是不能完全消除的,而高密度的不全位错往往在孪晶界处堆积,当堆积在孪晶界处的位错造成一定的应力集中后,孪晶界不足以抵挡位错的运动,位错将穿过孪晶界,孪晶界与位错相互作用后会发生分解,最终导致孪晶的消失^[24-26]。

比恰好符合 $(\text{Fe}, \text{Ni})_2(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ti})$ 结构,因此证明晶界处不规则形状的析出相为 Laves 相;而固溶态合金晶界处析出相为半连续板条状富 Cr 的 M_{23}C_6 碳化物(表 3),同样也含少量富 Si 的 Laves 相,这与变形和铸造 IN625 合金热暴露组织演变规律相同^[15,27]。继续热暴露至 3000 h 后,两种状态合金中的 δ 相均发生了一定粗化,但相比固溶态合金,制备态合金内 δ 相更加细小,且均匀弥散地分布在晶粒内部,而在晶界附近发生一定贫化现象。相关研究^[13,15,28]已经证明,在 IN625 合金热暴露过程中,亚稳态的 γ' 相会发生向 δ 相的转变,在热暴露 3000 h 后,固溶态合金中依然能发现 γ' 相存在,而在制备态合金中很难发现 γ' 相存在,说明制备态合金中的 γ' 相已经完全转变为 δ 相,可见制备态合金中 γ' 相向 δ 相转变的速度要明显快于固溶态合金的转变速度。

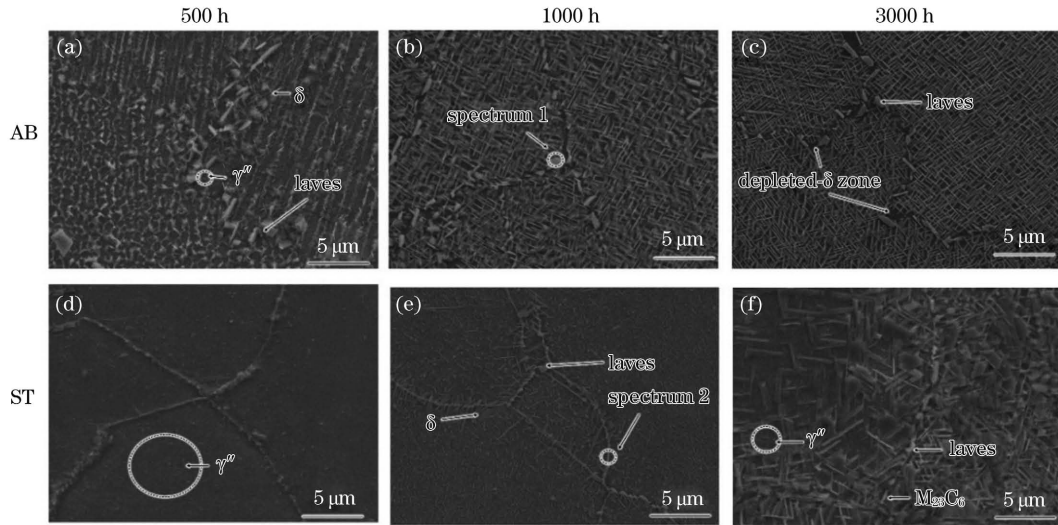


图 5 制备态和固溶态 SLM IN625 合金热暴露显微组织的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of thermal exposure microstructures of as-bulit and solution-treated SLM IN625 alloys

表 3 热暴露组织中晶界析出相的 EDS 成分分析

Table 3 EDS composition analysis of precipitated phase at grain boundary in thermal exposure microstructure

Spectrum No.	Content	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	Al	Si
Spectrum 1	Mass fraction / %	59.29	13.44	11.75	14.58	0.03	0.25	0.33	0.33
	Atomic fraction / %	64.01	16.38	7.76	9.95	0.03	0.33	0.79	0.76
Spectrum 2	Mass fraction / %	54.06	24.76	13.94	6.27	0.09	0.58	0.29	0
	Atomic fraction / %	56.34	29.13	8.89	4.13	0.1	0.74	0.65	0

表 4 为两种状态合金长期热暴露后 δ 相的平均长度和粗化速率的统计结果。在长达 3000 h 的热暴露过程中,合金中 δ 相发生了明显的粗化,制备态合金中 δ 相平均长度从 $0.85 \mu\text{m}$ 增大到 $1.88 \mu\text{m}$,固溶态合金中 δ 相平均长度从 $1.17 \mu\text{m}$ 增大到 $2.59 \mu\text{m}$,最终制备态合金中 δ 相平均长度小于固溶态合金,可见在相同热暴露时间内,固溶态合金中的 δ 相粗化速率较快。如图 6 所示, δ 相的平均长度尺寸变化 ($d^3 - d_0^3$) 与热暴露时间存在良好的线性关系,表明 δ 相的长大

规律符合 LSW 理论^[29],长大的动力学方程为

$$d^3 - d_0^3 = kt, \quad (1)$$

式中: d 为热暴露后粒子的平均长度; d_0 为热暴露前粒子的初始平均长度; k 为粗化速率系数; t 为热暴露时间。通过计算可得 SLM 制备态合金中 δ 相粗化速率为 $2.34 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3/\text{h}$,而固溶态合金的 δ 相粗化速率为 $7.22 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3/\text{h}$,证明 SLM 制备态合金中 δ 相的粗化是较缓慢的,具有更好的组织热稳定性。

表 4 SLM IN625 合金长期热暴露后 δ 相的平均尺寸和粗化速率

Table 4 Average size and coarse rate of δ phase of SLM IN625 alloy after long-term thermal exposure

Sample No.	Average size / μm			Coarse rate / ($\mu\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
	Aging time of 500 h	Aging time of 1000 h	Aging time of 3000 h	
ST		1.17	2.59	7.22×10^{-3}
AB	0.85	1.33	1.88	2.34×10^{-3}

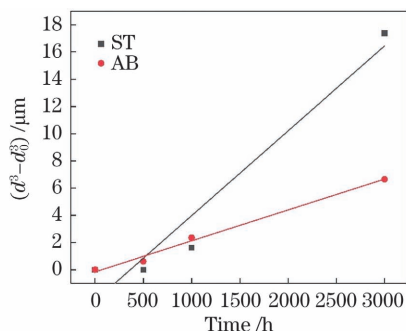


图 6 700 °C 下 δ 相的平均尺寸与热暴露保温时间的关系
Fig. 6 Relationship between average size of δ phase and thermal exposure holding time at 700 °C

3.4 合金的力学性能

图 7 为两种状态合金的室温拉伸性能随热暴露时间的变化规律。可以看出,在经过热暴露处理前,制备态合金的最大抗拉强度 (UTS) 值为 $(890 \pm 6.4) \text{MPa}$,屈服强度 (YS) 为 $(620 \pm 23) \text{MPa}$,伸长率 (EL) 可达 52%;固溶态合金的 UTS 值为 $(887 \pm 1) \text{MPa}$,YS 值为 $(390 \pm 5.6) \text{MPa}$,EL 值高达 64%。制备态合金中较小 Laves 相的存在能够起到一定的钉扎作用,提高合金强度;经过高温固溶处理后,成分偏析得到消除,组织变得均匀,Nb、Mo 元素起到良好的固溶强化作用。而经过热暴露处理后,制备态和固溶态合金的抗

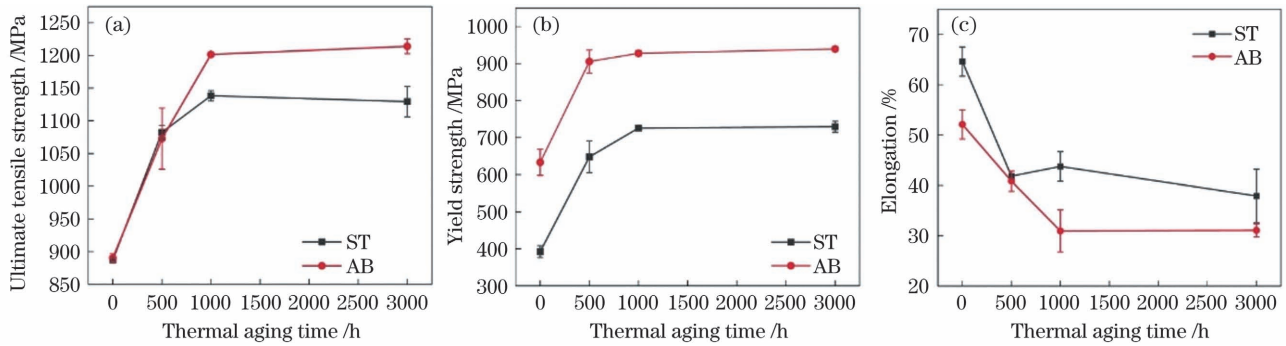


图 7 SLM IN625 合金的室温拉伸性能。(a)极大抗拉强度;(b)屈服强度;(c)伸长率

Fig. 7 Tensile properties of SLM IN625 alloy at room temperature. (a) Ultimate tensile strength; (b) yield strength; (c) elongation

拉强度和屈服强度均有不同程度的提高,而伸长率呈下降趋势,相比固溶态合金,制备态合金具有较高的强度值,相应的伸长率较低。在热暴露 3000 h 后,制备态合金的抗拉强度和屈服强度分别提高了 36% 和 53%,达到(1214±11)MPa 和 (951±1)MPa,伸长率下降了 21%;固溶态合金的抗拉强度与屈服强度分别上升了 27% 和 87%,高达(1129±23)MPa 和 (726±5)MPa,而断后伸长率下降约 28%。结合热力学计算结果与微观组织分析可知,在 700 °C 长期热暴露过程中,IN625 合金中会析出大量 δ 相,而在相同热暴露时间内,相比于固溶态合金,制备态合金中形成了更致密且细小的 δ 相,δ 相通过阻碍位错的运动,在 IN625 合金中起到了一定的强化效果,因此 SLM 制备态合金获得了更高强度,但 δ 相的沉淀强化作用严重降低了合金的塑性,伸长率急剧下降。随着热暴露时间的延长,制备态合金内相互交错的 δ 相充满晶粒,因此合金的强度和伸长率也趋于稳定;值得注意的是,固溶态合金经过 3000 h 的热暴露,晶界组织发生明显粗化,但力学性能却无明显变化,这是因为随热暴露时间的延长,

γ'相不断减少,而不断增多和粗化的 δ 相起到有效的强化作用,这与传统的 IN625 合金在室温下的力学性能的变化规律相似。

3.5 组织演变机制分析

上述组织研究结果表明,制备态 SLM IN625 合金长期热暴露组织的演变与固溶态合金有明显不同,而且与传统工艺制备的 IN625 合金热暴露组织的演变也存在明显区别。制备态和固溶态 SLM IN625 合金的演变规律可以用图 8 所示的模型来描述。在 500 h 的热暴露初期,合金中 δ 相的形核位置明显不同。由于制备态合金组织的非平衡态组织特征,组织中存在高密度位错和枝晶组织^[12],枝晶组织为 δ 相的析出提供了形核位置,而高密度位错为元素的快速扩散提供了通道,因此制备态合金在较短的热暴露时间内优先在富 Nb、Mo 元素的枝晶间处析出了致密的 δ 相。而对于固溶态合金,热暴露 1000 h 后 δ 相优先在晶界处形核、长大,晶界处能量较高且原子活动能力较大,晶界处的异相成核可以最大程度地降低非化学自由能,为 δ 相的形核提供了良好的热力学条件^[11]。在热暴

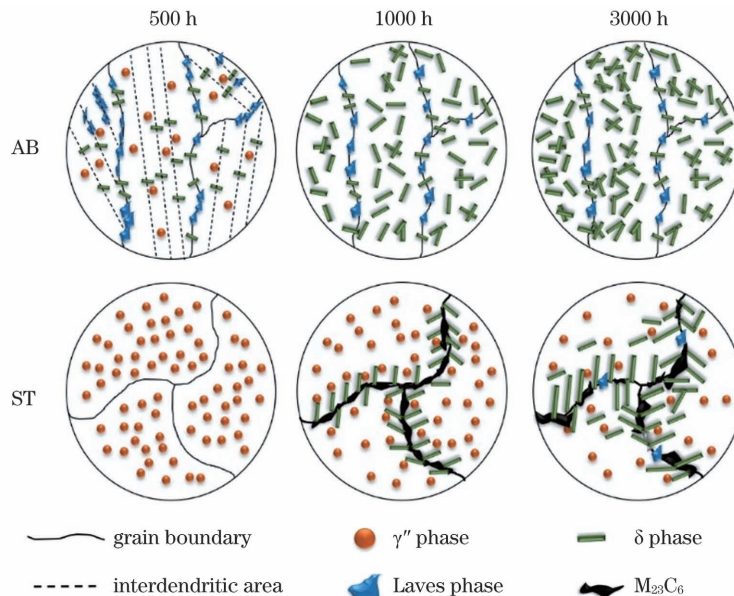


图 8 SLM IN625 镍基高温合金长期热暴露组织的演变机制模型

Fig. 8 Microstructural evolution mechanism model of SLM IN625 nickel-base superalloy after long-term aging

露过程中,亚稳态的 γ'' 相会逐渐向稳态的 δ 相转变,当 γ'' 相的密排面有不全位错划过时,会产生与 δ 相晶体结构特征相同的层错, δ 相在此处形核并沿着阻力最小的方向生长,长大后的 δ 相与 γ'' 相的基体相交叉形成的新层错加速了 γ'' 相向 δ 相的转变,最终亚稳态的 γ'' 相被 δ 相代替^[30]。而制备态合金较高的位错密度加速了元素的扩散,提高了 γ'' 相向 δ 相的转变速度,因此相比固溶态合金,制备态合金中 γ'' 相向 δ 相的转变速度更快。从生长层面来说,在 γ'' 相层错处形核的 δ 相选择沿着点阵阻力最小的方向生长,即密排面上原子密度最大的方向^[31],而原子密排方向间的夹角约为 60° ,因此针状 δ 相形成相互交错 60° 的网状组织。制备态和固溶态合金的晶界组织演变也存在较大的差别,相比固溶态合金,制备态合金中 Si 元素晶界处的富集(表 3)会优先促进 Laves 相的形成^[32],因此制备态合金晶界处形成大量颗粒状的 Laves 相,而颗粒状的 Laves 相与 δ 相均富含 Nb 和 Mo 元素,这就造成了 Laves 相与 δ 相及碳化物之间存在竞争关系,导致制备态晶界处 Laves 相的周围发生 δ 相贫化现象;固溶态合金中形成了以板条状 $M_{23}C_6$ 碳化物为主的晶界组织,这与变形和铸造 IN625 合金热暴露组织的演变规律相同^[13,15,33]。在传统工艺制备的 IN625 合金中,随着热暴露时间的延长,Laves 相会发生分解,逐渐退化为 $M_{23}C_6$,而 SLM 制备态 IN625 合金在 3000 h 的热暴露时间内并没有发生 Laves 相的退化现象,这与传统加工的 IN625 合金有较大的区别;而经过高温固溶处理后,制备态合金原始的非平衡组织特征基本被完全消除,元素偏析得到消除,成分更加均匀,在长期热暴露过程中其组织演变与变形和铸造 IN625 合金类似。

4 结 论

制备态 IN625 合金的微观组织主要由外延生长的柱状枝晶和胞状枝晶组成,枝晶间区域分布着连续的 Laves 相,经过固溶处理,形成了均匀一致的再结晶和孪晶组织,Laves 相完全回溶。

在长期热暴露过程中,制备态 IN625 合金中的 δ 相优先在枝晶间区域形核,而经过固溶处理后,合金中的 δ 相由晶界形核逐渐向晶内生长。相比于固溶态合金,制备态合金中的 δ 相形核率较高而粗化速率较小, γ'' 向 δ 相的转变速度更快,在热暴露 1000 h 时,整个晶粒内便布满了致密的 δ 相, γ'' 相向 δ 相的转变基本完成,而在固溶态合金中, δ 相聚集在晶界两侧,且晶内仍分布着大量的 γ'' 相。由于 Si 元素的晶界偏聚,SLM 制备态合金晶界处形成了大量 Laves 相,并造成了晶界附近 δ 相的贫化,而固溶态合金的晶界析出相主要以 $M_{23}C_6$ 为主。

经过长期热暴露后,两种状态合金的强度明显提高,而塑性降低,但制备态合金的抗拉强度和屈服强度

明显高于固溶态合金,而伸长率相对较低。

参 考 文 献

- [1] 王迪,钱泽宇,窦文豪,等. 激光选区熔化成形高温镍基合金研究进展[J]. 航空制造技术, 2018, 61(10): 49-60, 67. Wang D, Qian Z Y, Dou W H, et al. Research progress on selective laser melting of nickel based superalloy [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2018, 61(10): 49-60, 67.
- [2] 林鑫,黄卫东. 应用于航空领域的金属高性能增材制造技术[J]. 中国材料进展, 2015, 34(9): 684-688, 658. Lin X, Huang W D. High performance metal additive manufacturing technology applied in aviation field[J]. Materials China, 2015, 34(9): 684-688, 658.
- [3] Garcia-Fresnillo L, Chyrkin A, Böhme C, et al. Oxidation behaviour and microstructural stability of alloy 625 during long-term exposure in steam[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(17): 6127-6142.
- [4] Parizia S, Marchese G, Rashidi M, et al. Effect of heat treatment on microstructure and oxidation properties of Inconel 625 processed by LPBF[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 846: 156418.
- [5] 徐庆东,王述钢,乐国敏,等. 激光成形修复 Inconel 625 合金的工艺特性和组织研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(5): 1598-1604. Xu Q D, Wang S G, Le G M, et al. Process parameters and microstructure of laser forming repaired inconel 625 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(5): 1598-1604.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 同岸如,杨恬恬,王燕灵,等. 变能量激光选区熔化成形 IN718 镍基超合金的成形工艺及高温机械性能[J]. 光学精密工程, 2015, 23(6): 1695-1704. Yan A R, Yang T T, Wang Y L, et al. Forming process and high-temperature mechanical properties of variable energy laser selective melting manufacturing IN718 superalloy [J]. Optics and Precision Engineering, 2015, 23(6): 1695-1704.
- [10] Qin L L, Chen C J, Zhang M, et al. The microstructure and mechanical properties of deposited-IN625 by laser additive manufacturing[J]. Rapid Prototyping Journal, 2017, 23(6): 1119-1129.
- [11] Yang F, Hou J S, Gao S, et al. The effects of boron addition on the microstructure stability and mechanical properties of a Ni-Cr based superalloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 715: 126-136.
- [12] Marchese G, Lorusso M, Parizia S, et al. Influence of heat treatments on microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 625 processed by laser powder bed fusion [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 729: 64-75.

- [13] 李季, 詹英杰, 李江, 等. 625 合金在 750 °C 长时热老化时的组织演化及力学行为 [J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(6): 2082-2090.
- Li J, Zhan Y J, Li J, et al. Microstructure evolution and mechanical behavior of 625 alloy during long-term thermal aging process at 750 °C [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(6): 2082-2090.
- [14] Inaekyan K, Kreitzberg A, Turenne S, et al. Microstructure and mechanical properties of laser powder bed-fused IN625 alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 768: 138481.
- [15] Suave L M, Cormier J, Villechaise P, et al. Microstructural evolutions during thermal aging of alloy 625: impact of temperature and forming process [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(7): 2963-2982.
- [16] Mu Y Q, Wang C S, Zhou W L, et al. Tensile properties of cast alloy IN625 in relation to δ phase precipitation [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2019, 32(4): 535-540.
- [17] 秦学智, 郭建亭, 袁超, 等. 两种铸造镍基高温合金在长期时效期间的微观组织和力学性能演变 [J]. 金属学报, 2010, 46(2): 213-220.
- Qin X Z, Guo J T, Yuan C, et al. Evolutions of microstructures and mechanical properties of two cast ni-based superalloys during long-term thermal exposure [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(2): 213-220.
- [18] Fang X Y, Li H Q, Wang M, et al. Characterization of texture and grain boundary character distributions of selective laser melted Inconel 625 alloy [J]. Materials Characterization, 2018, 143: 182-190.
- [19] Luo S C, Huang W P, Yang H H, et al. Microstructural evolution and corrosion behaviors of Inconel 718 alloy produced by selective laser melting following different heat treatments [J]. Additive Manufacturing, 2019, 30: 100875.
- [20] 周兰章, 郭建亭. 微量硫对 K4169 合金组织与性能的影响 [J]. 金属学报, 1995, 31(6): 261-265.
- Zhou L Z, Guo J T. Effects of sulphur content on microstructure and mechanical properties of alloy K4169 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(6): 261-265.
- [21] Marchese G, Parizia S, Rashidi M, et al. The role of texturing and microstructure evolution on the tensile behavior of heat-treated Inconel 625 produced via laser powder bed fusion [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 769: 138500.
- [22] van Swygenhoven H, Derlet P M, Frøseth A G. Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals [J]. Nature Materials, 2004, 3(6): 399-403.
- [23] El-Danaf E, Kalidindi S R, Doherty R D. Influence of grain size and stacking-fault energy on deformation twinning in fcc metals [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(5): 1223-1233.
- [24] 卢磊, 尤泽升. 纳米孪晶金属塑性变形机制 [J]. 金属学报, 2014, 50(2): 129-136.
- Lu L, You Z S. Plastic deformation mechanisms in nanotwinned metals [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(2): 129-136.
- [25] Li L, Ghoniem N M. Twin-size effects on the deformation of nanotwinned copper [J]. Physical Review B, 2009, 79(7): 075444.
- [26] Jang D, Li X, Gao H, et al. Deformation mechanisms in nanotwinned metal nanopillars [J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(9): 594-601.
- [27] 刘庆丰. Si 和 Mn 含量对 In625 合金组织和拉伸性能的影响 [D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2016.
- Liu Q F. Influence of Si and Mn contents on microstructure and tensile properties of In625 alloy [D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2016.
- [28] 邸新杰, 邢希学, 王宝森. Inconel 625 熔敷金属中 δ 相的形核与粗化机理 [J]. 金属学报, 2014, 50(3): 323-328.
- Di X J, Xing X X, Wang B S. Nucleation and coarsening mechanism of δ phase in Inconel 625 deposited metal [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(3): 323-328.
- [29] 龚志华, 杨钢, 包汉生, 等. 长时效对汽轮机叶片用 GY200 镍基合金组织和性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(4): 1281-1287.
- Gong Z H, Yang G, Bao H S, et al. Effect of long-time aging on microstructure and property evolution of GY200 nickel base alloy for steam turbine blades [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(4): 1281-1287.
- [30] 谢锡善, 董建新, 付书红, 等. γ'' 和 γ' 相强化的 Ni-Fe 基高温合金 GH4169 的研究与发展 [J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1289-1302.
- Xie X S, Dong J X, Fu S H, et al. Research and development of γ'' and γ' strengthened Ni-Fe base superalloy GH4169 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(11): 1289-1302.
- [31] 李亚敏, 朱瑞明, 刘洪军, 等. 长期时效过程中 GH625 合金的析出相演变 [J]. 金属热处理, 2017, 42(9): 94-99.
- Li Y M, Zhu R M, Liu H J, et al. Evolution of precipitated phase in GH625 alloy during long term aging [J]. Heat Treatment of Metals, 2017, 42(9): 94-99.
- [32] 肖旋, 刘庆丰, 王常帅, 等. Si 对 K325 铸造高温合金的凝固行为和拉伸性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(10): 2029-2036.
- Xiao X, Liu Q F, Wang C S, et al. Influence of Si on solidification behaviors and tensile properties of K325 alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(10): 2029-2036.
- [33] 丁雨田, 孟斌, 高钰璧, 等. 过温服役条件下 GH3625 合金的组织稳定性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(5): 1605-1614.
- Ding Y T, Meng B, Gao Y B, et al. Microstructure stability of GH3625 alloy during over-temperature service [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(5): 1605-1614.

Long-Time Thermal Exposure Microstructures and Performance Evolution Law of Selective Laser Melting IN625 Nickel-Based Superalloy

Song Zhenfeng¹, Gao Shuang^{1,2*}, He Bo¹, Lan Liang¹, Wang Jiang², Hou Jieshan³

¹Research Center of High-Temperature Alloy Precision Forming, School of Material Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

²State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

³Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China

Abstract

Objective With the rapid development of metal additive manufacturing technologies, the use of selective laser melting (SLM) technology to rapidly manufacture nickel-based superalloy components has made a major breakthrough, which has

greatly improved the manufacturing efficiency of high-performance complex components in the aerospace field and promoted optimized and upgraded component structures. IN625 nickel-based superalloy is maturely used in the SLM technology. It has high high-temperature mechanical properties, good high-temperature corrosion resistance and high-temperature oxidation resistance. It is used in nuclear power, industrial gas turbines and key materials for hot-end components in aerospace and other fields. The unique microstructural characteristics of SLM IN625 alloys cause their solid-state phase transition characteristics under long-term high temperature conditions to be obviously different from traditional solid-state phase transitions. In this paper the evolution of the structures and properties of the SLM IN625 nickel-based superalloys during long-term thermal exposure at 700 °C are investigated with a view to revealing the evolution of the microstructures and mechanical properties of the additively manufactured nickel-based superalloys.

Methods IN625 powder with chemical compositions shown in Table 1 is used. Samples with dimension of 20 mm × 20 mm × 200 mm are prepared by the EP-M250 SLM system in nitrogen atmosphere. The processing parameters are chosen as follows: laser power of 200 W, scanning speed of 1000 mm/s, hatch spacing of 17 μm, layer thickness of 30 μm, and spot diameter of 100 μm. The scanning strategy involves rotation of 67° of the laser between two adjacent layers. All the samples for a mechanical property test are cut from the as-built samples using wire cutting machining as shown in Fig. 1. The heat treatment schemes used in the experiment are listed in Table 2. In order to compare the influence of the non-equilibrium microstructure in the as-built alloys on the evolution of the aging microstructures, a part of the samples are treated at 1200 °C for 1 h and followed by water quenching to eliminate the non-equilibrium microstructures. Subsequently, the as-built samples and the solution annealed samples are subjected to thermal exposure at 700 °C for 500, 1000, and 3000 h. Tensile tests are performed at room temperature under quasistatic loading (strain rate of 1 mm·min⁻¹). To observe the microstructures, all samples are first ground and mechanically polished. Then, electrolytic etching is employed at 10 V for 5–10 s in an electrolyte containing 10 mL HNO₃ + 30 mL HCl + 50 mL C₃H₈O₃. The microstructures are analyzed by optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS). The average size of the precipitated phases is calculated use Image-Pro Plus 6.0 analysis software. JMatPro software is used to calculate the balanced phase diagram of the IN625 alloy. The temperature range is 600–1400 °C and the cooling rate is set to 10 °C/s. The isothermal transformation phase diagrams at 700 °C and 750 °C are calculated.

Results and Discussions The microstructural morphology of the SLM deposited IN625 alloy is shown in Fig. 3. From Fig. 3(a), we can see the traces of the U-shaped molten pool on the *X-Z* surface of the SLM forming part. The structure is mainly composed of columnar dendrites and cellular dendrites. These are the typical non-equilibrium structural characteristics of nickel-based superalloys formed by SLM. The EDS composition analysis result in the inset shows that the inter-dendritic region [zone 1 in Fig. 3(c)] has become a Laves phase rich in Nb and Mo elements. Fig. 3(b) shows the microstructural morphology of the SLM deposited IN625 alloy after solution treatment at 1200 °C. After a high temperature solution treatment, the traces of the molten pool, the dendritic structure, and the Laves phase completely disappear, and the structure has undergone significant recrystallization, forming a uniform equiaxed structure and a large number of annealing twins. By comparing Figs. 5(a) and 5(d), it can be seen that after the initial thermal exposure of 500 h, dense needle-like δ phases are precipitated in the interdendritic regions of the deposited alloy and the original Laves phases are significantly reduced. While no δ phase is found in the solid solution alloy, a film-like precipitated phase is formed on the grain boundary, and a large number of γ'' phase particles are precipitated in the crystal. Until thermal exposure for 1000 h, needle-like δ phases are preferentially precipitated on both sides of the grain boundary in the solid solution alloy, and the δ phase grows from the grain boundary nucleation to the intragranular growth [Fig. 5(e)]. At this time, the δ phases in the deposited alloy interlace each other at an angle of about 60° to form a network structure. It can be seen from Fig. 7 that before the thermal exposure treatment, the ultimate tensile strength (UTS) of the SLM deposited alloy is 890 MPa, the yield strength (YS) is 620 MPa, and the elongation (EL) can reach 52%. After a solution treatment, the UTS value of the alloy is 887 MPa, the YS value is 390 MPa, and the EL value is as high as 64%. After an aging treatment, the tensile strength and yield strength of SLM deposited and solid solution alloys have been improved to varying degrees, while the elongation has shown a downward trend. After aging for 3000 h, the UTS and YS of the deposited alloy are increased by 36% and 51%, and the EL is decreased by 21%. The tensile strength and yield strength of the solid solution alloy are increased by 27% and 87% and the elongation is decreased by about 28%.

Conclusions In the long-term thermal exposure process, the δ phase in the SLM deposited IN625 alloy preferentially nucleates in the interdendritic region, and after a solution treatment, the δ phase in the alloy gradually grows from the grain boundary nucleation to the intragranular growth. Comparing with solid solution alloy, the δ phase nucleation rate of the SLM deposited alloy is high but the coarsening rate is low, and the γ'' to δ phase transformation speed is fast. When thermal exposure for 1000 h, the transition from γ'' phase to δ phase is basically completed, the δ phase is concentrated on

both sides of the grain boundary in the alloy after a solution treatment, and a large amount of γ'' phases are still distributed in the crystal. Due to the segregation of Si element at the grain boundary, a large number of Laves phases are formed at the grain boundary in the SLM deposited alloy, which causes the depletion of the δ phases near the grain boundary, and the grain boundary precipitated phase of the alloy after the solution treatment is mainly $M_{23}C_6$. After long-term aging, the strengths of SLM deposited and solid solution alloys are significantly increased, while the plasticity is reduced. But the tensile strength and yield strength of the SLM deposited alloys are significantly higher than those of the alloy after a solution treatment, and the elongation rate is still relatively high.

Key words laser technique; selective laser melting; nickel-based superalloy; long-term exposure; microstructural evolution; mechanical properties