

Al 元素含量对激光沉积制造 GH4169 合金组织的影响

钦兰云¹, 潘相达¹, 王超¹, 杨光^{1*}, 王伟¹, 王向明²¹沈阳航空航天大学机电工程学院, 辽宁 沈阳 110136;²中国航空工业集团公司沈阳飞机设计研究所, 辽宁 沈阳 110035

摘要 通过机械混粉的方式在常规 GH4169 合金粉末中加入一定比例的 Al 粉末(质量分数分别为 0、0.50% 和 0.85%),通过激光沉积制造技术进行块体材料的制备,研究 Al 元素含量变化对 GH4169 合金沉积态及热处理态试样微观组织的影响,并对不同成分合金的高温组织稳定性进行深入分析。结果表明:激光沉积制造不同 Al 含量 GH4169 合金沉积态试样的显微组织均表现为外延生长的柱状晶特征,随着 Al 含量的增加,Laves 相与枝晶间区域的元素偏析程度降低,合金的二次枝晶形貌逐渐发达。差式扫描热结果显示:随着 Al 含量的增加,NbC 碳化物和 γ 基体的熔点降低;经固溶+时效热处理[980 °C/1 h,空冷(AC),720 °C/8 h,炉冷(降温速率为 50 °C/h)至 620 °C/8 h,AC]后,Laves 相大量溶解,针状 δ 相析出,且随着 Al 含量的增加, δ 相发生碎化;不同成分合金经 680 °C/100 h 高温时效热处理后, δ 相数量随着 Al 元素含量的增加先减少再增加,GH4169+0.5Al 合金的 δ 相数量最少,组织的热稳定性最好。

关键词 激光技术;激光沉积制造;Al 元素;镍基合金;显微组织;热处理

中图分类号 TG146.1+5

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.2202007

1 引言

GH4169 合金(国外牌号 Inconel 718)是通过析出体心四方(BCT)的 γ'' 相和面心立方(FCC)的 γ' 相进行沉淀强化的镍基高温合金^[1-2],具有良好的抗疲劳、耐腐蚀等一系列优异性能,在核反应堆、航空航天燃气轮机轴系和压力容器中得到广泛应用^[3-5]。

在 GH4169 合金组织中, γ'' 相对基体的强化作用优于 γ' 相,但是 γ'' 相为亚稳相,当温度超过极限使用温度(650 °C)时,就会转变为组织更加稳定的正交 δ 相,从而导致其力学性能迅速下降。因此,如何提高 GH4169 合金的使用温度和组织稳定性是目前迫切需要解决的问题。目前普遍的做法是通过增加次要强化相 γ' 的数量和减少主要强化相 γ'' 的数量来提高合金的热稳定性,而 Al 元素作为次要强化相 γ' 的重要组成部分,其含量的多少将直接影响次要强化相 γ' 的析出数量。Du 等^[6-7]发现,随着 Inconel 718 合金中 Al 含量的增加, γ' 相大量析出,形成了 $\gamma'+\gamma''$ 包覆组织,同时合金的组织稳定性与使用温度均得到明显提高。王立红等^[8]调整了 Inconel 718 合金中的 Al/Ti 原子比,分析发现不同的 Al/Ti 原子比不仅会导致枝晶间组织数量和形貌发生改变,还会影响 Laves 相周围的强化相数量。周喜顺等^[9]研究了 Al 含量的改变

对 Inconel 718 合金中 δ 相的组织形貌和溶解序列的影响,发现 Al 含量增加将会促进强化相的析出,使 δ 相形貌发生改变,溶解温度提高。刘芳等^[10-11]研究了 Al 含量变化对晶内与晶界组织及稳定性的影响,并发现随着 Al 含量的增加,试样的抗拉强度有所提高。综上所述,这些学者都是通过改变 Al 元素的体积分数,使析出相的数量和形貌发生改变,以达到增强组织稳定性和强化力学性能的目标。但以上结论都是在传统铸造和锻造工艺下得出的,存在以下不足:一是 GH4169 合金中的 Nb 和 Mo 等高浓度难溶元素在铸造凝固过程中极易发生偏析,使生产的铸件出现缺陷,进而影响材料的使用性能;另一方面则是由于所添加的元素会出现大量损耗,理想的设计要求无法达到。因此需要探索新的工艺方式来避免这些情况的发生。

激光沉积制造(laser deposition manufacturing, LDM)技术是以激光作为热源,金属粉末为原料,采用同轴送粉的方式使激光头按预先编程的路径移动,具有加工柔性好、加工周期短和材料利用率高等特点^[12]。由于激光沉积制造技术是通过逐点、逐线、逐层的堆积方式进行成形的,且熔池的凝固速率快,因此可避免宏观偏析现象出现^[13-14]。基于此,很多学者从激光增材的角度出发对 GH4169 合金进行成分优化。任航等^[15]研究了 Nb 元素含量变化对激光增材制造

收稿日期:2021-12-27;修回日期:2022-02-09;录用日期:2022-03-01

基金项目:国家自然科学基金(51975387)

通信作者:*yangguang@sau.edu.cn

GH4169 合金沉积态试样微观组织的影响,结果表明,随着 Nb 含量的增加,柱状晶的生长方向发生改变,枝晶间共晶组织增多,逐渐形成连续网状结构。刘奋成等^[16]进一步研究了热处理对高 Nb 含量 GH4169 合金组织与显微硬度的影响,发现经时效处理后,各试样的显微硬度值随 Nb 含量的增加而增大,选择合适的固溶温度可以实现合金元素的均匀化,减轻组织的偏析。目前通过 LDM 技术对 GH4169 合金进行成分优化的研究主要集中在提高合金中 Nb 元素的含量,而对 Al 元素的研究较少。

本文通过机械混粉的方式在 GH4169 粉末中混入不同质量分数的 Al 粉末,通过激光沉积制造技术制备出相应 Al 含量的沉积块试样,研究 Al 元素含量对激光沉积制造 GH4169 合金沉积态及热处理态试样组织的影响,并对组织变化的机理进行了探讨。

2 试验材料与方法

采用沈阳航空航天大学研制的 LDM-800 激光沉积系统开展增材制造试验。系统由同轴激光束(光纤

激光系统的额定功率为 6 kW)、三坐标运动执行系统、三仓同轴送粉器、控制系统组成。LDM 沉积仓的氧气含量(体积分数)控制在 10^{-4} 以下,以保证沉积件的质量。选用时效 45 # 钢作为基材,试验前对基材表面进行抛光处理,去除氧化皮,并用乙醇清洗污垢。粉末材料包括 GH4169 合金球形粉末和纯铝粉末, GH4169 球形粉末粒径为 $53 \sim 150 \mu\text{m}$,化学成分如表 1 所示。试验前将 GH4169 球形粉末与 Al 粉末(质量分数为 99.9%)按一定比例混合。付书红等^[17]研究发现,合金中的 Al 元素总含量(质量分数)不宜超过 1.5%,过高会析出一种富含铬、铁和钼的有害相。本文在 GH4169 合金原有铝含量的基础上,额外添加不同比例 Al 元素, GH4169 粉末与添加铝的质量比分别为 100.00:0、99.50:0.50、99.15:0.85,记为 GH4169、GH4169+0.50Al 和 GH4169+0.85 Al。使用混合机进行匀速机械混粉处理,混合机转速为 18 r/min,旋转时间为 6 h。试验前将合金粉末在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空环境中烘干 6 h,随后炉冷至室温,以达到粉末除湿的目的。

表 1 GH4169 合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical compositions of GH4169 alloy powders

Element	C	Mo	Ni	Fe	Cr	Al	Ti	Nb
Mass fraction /%	0.04	2.99	53.00	Bal.	18.47	0.65	1.08	5.04

采用短边往复扫描方式和多道多层沉积方式进行沉积制造,扫描方式如图 1(a)所示,其中 n 为层数。激光沉积制造工艺参数为:激光功率 2000 W,扫描速度 11 mm/s,送粉盘转速 0.8 r/min,搭接率 40%,层高 0.6 mm。利用电感耦合等离子体(inductively coupled plasma, ICP)探测方法对沉积块进行 Al 元素比例测定,以获得混合粉末在加工过程中 Al 元素的损耗。采用箱式热处理炉,首先对不同 Al 含量的 GH4169 沉积块进行固溶[$980 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$,空冷(AC)]热处理,然后进行标准双级时效[$720 \text{ }^\circ\text{C}/8 \text{ h}$,炉冷(降温速率为 $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$)至 $620 \text{ }^\circ\text{C}/8 \text{ h}$,AC]热处理。在高温热稳定性研究中,将固溶时效处理后的试样置于

$680 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,再时效处理 100 h(长期时效)后,空冷至室温,对比长期时效前后显微组织的变化,从而对各合金组织的高温稳定性进行判断。

图 1(b)为沉积块试样的示意图,试样尺寸为 $90 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$,利用扫描超声显微镜对其进行无损检测,并未发现气孔、裂纹等明显缺陷。在 XOZ 平面切出适当尺寸的金相试样,在镶嵌、打磨、抛光后进行金相分析。样品在混合液(80 mL HCl+7 mL HNO₃+13 mL HF)中腐蚀后,用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)对显微组织进行观察。采用 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,角度范围为 $20^\circ \sim 100^\circ$,步长为 0.02° ,计数时间为每步 1 s。利用超高温综合热分

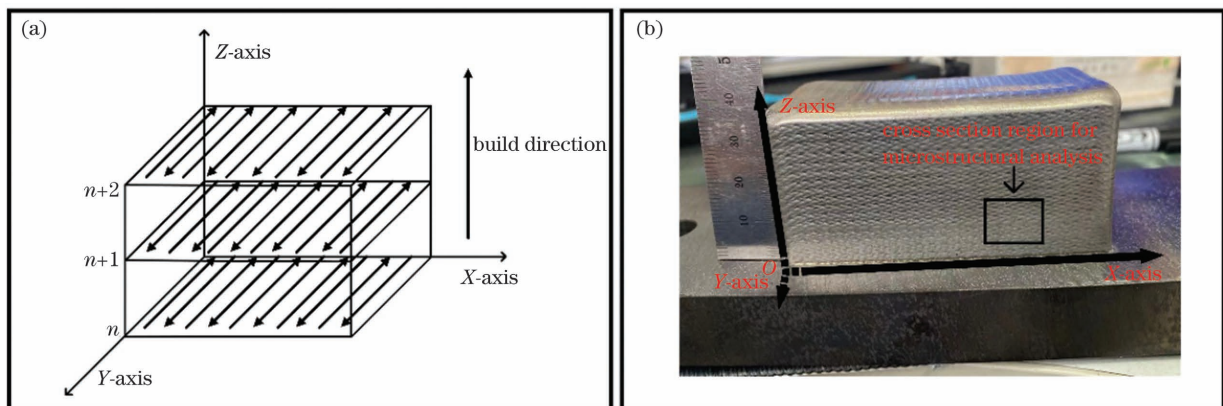


图 1 GH4169 合金的激光沉积制造。(a)激光扫描策略;(b)GH4169 激光沉积成形试样

Fig. 1 Laser deposition manufacturing of GH4169 alloy. (a) Laser scanning strategy; (b) GH4169 laser deposition shaping sample

析仪对试样进行差式扫描热测定(differential scanning calorimetry, DSC), 测温范围为 900~1400 °C, 加热速率为 10 °C/min, 以获得 Al 元素含量的改变对激光沉积制造 GH4169 合金凝固过程的影响。

3 结果与分析

3.1 Al 元素在粉末和试样中的均匀分布

图 2 为激光增材试验所用原始粉末及混合粉末的显微形貌。GH4169 粉末呈现出球形, 如图 2(a) 所示; Al 粉末呈现出规则的椭圆形状, 如图 2(b) 所示。图 2(c) 为 GH4169+0.50Al 混合粉末的形貌, 图 2(e) 为 GH4169+0.85Al 混合粉末的形貌。图 2(d) 和图 2(f) 分别为 GH4169+0.50Al 与 GH4169+0.85Al 混合粉末的元素面扫图, 其中单纯的 Al 元素面扫图如图 2(d)、(f) 右上角所示。通过混合粉末的元素面扫图, 尤其是 Al 元素的面扫图, 可以明显观察到, 随着机械混粉的完成, GH4169 粉末的形貌没有发

生改变, 而 Al 粉末由于外力的作用包裹在 GH4169 粉末上。图 3 是激光增材常规 GH4169 合金、GH4169+0.50Al 合金和 GH4169+0.85Al 合金的 Al 元素面扫图, 直观显示了 Al 元素在各试样中的分布。Al 元素在各试样中均未出现明显的偏析, 表明添加的 Al 在沉积态组织中分布均匀。利用电感耦合等离子体方法测量了三种合金沉积态试样中 Al 元素的含量(质量分数, 全文同), 结果如表 2 所示, 其中测量误差在 ±5% 左右。添加的 Al 元素仅出现了小部分的损耗(损耗质量比小于 20%), 且随着 Al 元素含量的增加, 损耗逐渐减少。在激光沉积制造过程中, 金属材料中过多的自由电子会导致大部分激光能量被反射, 金属表面的自由电子和金属内部的振子仅吸收一小部分^[18], 且纯 Al 合金具有较高的激光反射率和较差的激光能量吸收率^[19], 因此 Al 粉末主要通过热传导进行熔化, 同时同轴保护气体会对熔池起到一定的搅拌作用, 这也有利于 Al 元素在沉积态试样中的均匀分布。

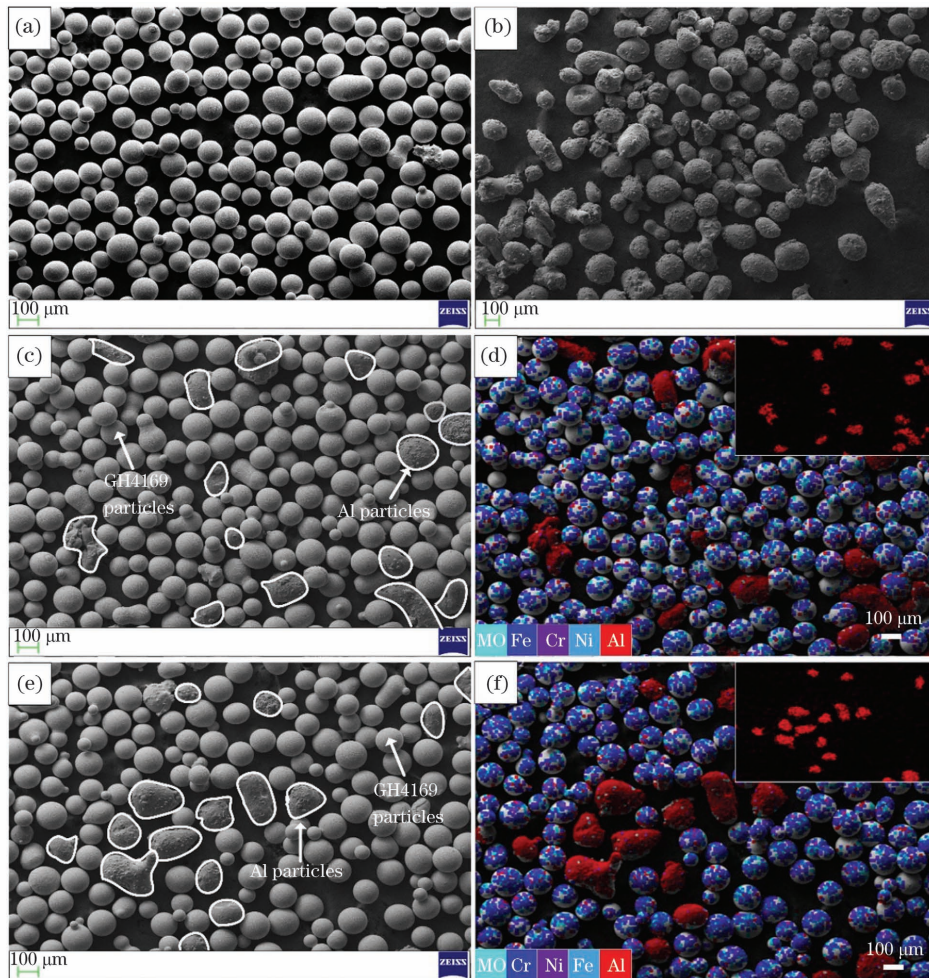


图 2 原始粉末及混合粉末形貌。(a)GH4169 粉末;(b)Al 粉末;(c)GH4169+0.50Al 混合粉末;(d)GH4169+0.50Al 混合粉末的元素面扫图(插图为 Al 元素面扫图);(e)GH4169+0.85Al 混合粉末;(f)GH4169+0.85Al 混合粉末的元素面扫图(插图为 Al 元素面扫图)

Fig. 2 Morphologies of original and mixed powders. (a) GH4169 powder; (b) Al powder; (c) GH4169+0.50Al mixed powder; (d) element surface scan image of GH4169+0.50Al mixed powder with surface scan image of Al element shown in inset; (e) GH4169+0.85Al mixed powder; (f) element surface scan image of GH4169+0.85Al mixed powder with surface scan image of Al element shown in inset

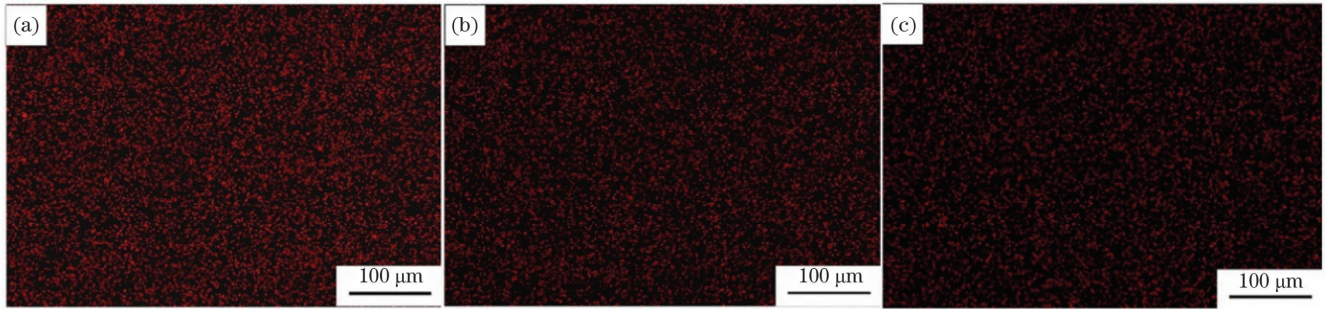


图 3 沉积态试样中 Al 元素的面扫图。(a)GH4169;(b)GH4169+0.50Al;(c)GH4169+0.85Al

Fig. 3 Surface scanning images of Al elements in as-deposited samples. (a) GH4169; (b) GH4169+0.50Al; (c) GH4169+0.85Al

表 2 利用 ICP 探测方法测定的三种合金的铝含量

Table 2 Al contents of three kinds of alloys measured by ICP detection method

unit: %

Alloy	Theoretical value	Result measured by ICP detection method	Relative error
GH4169	0.65	0.55	15.38
GH4169+0.50Al	1.15	1.01	12.17
GH4169+0.85Al	1.50	1.46	2.67

3.2 Al 含量对沉积态试样显微组织的影响

不同 Al 含量 GH4169 合金沉积态试样的显微组织形貌如图 4 所示。从图 4(a)~(c)可见,各试样的显微组织是由非均匀的柱状晶组成的,枝晶间还存在一些等轴晶颗粒,柱状枝晶的生长方向近似与沉积方向平行,在沉积层之间可观察到明显的层带组织结构,且柱状枝晶横跨多个沉积层。不同 Al 含量 GH4169 合金沉积态试样的枝晶形貌如图 4(d)~(f)所示。在常规 GH4169 合金组织中,枝晶形貌大体上是粗大的一次枝晶结构。随着合金中 Al 元素含量的增加,除了一次枝晶结构外,二次枝晶结构逐渐发达,GH4169+

0.85Al 合金中的二次枝晶臂较 GH4169+0.50Al 合金发达,数量也大幅度增多,越发达的枝晶结构对应的分支数量就会越多,枝晶间共晶组织的体积分数也表现出增加的趋势。此外,Al 元素含量的增加导致枝晶间的距离减小,合金的结晶形态主要由合金中溶体的溶质浓度(C_0)、凝固速度(R)、液相中的温度梯度(G)等因素共同决定^[20]。在激光沉积制造不同 Al 含量 GH4169 合金的凝固过程中,Al 含量的增加导致溶液中的溶质浓度不断增加,液相中的溶质分布发生改变,导致合金的液相线温度降低,界面前沿的过冷度增大,加速了枝晶组织的形成,因此组织的二次枝晶逐渐发达。

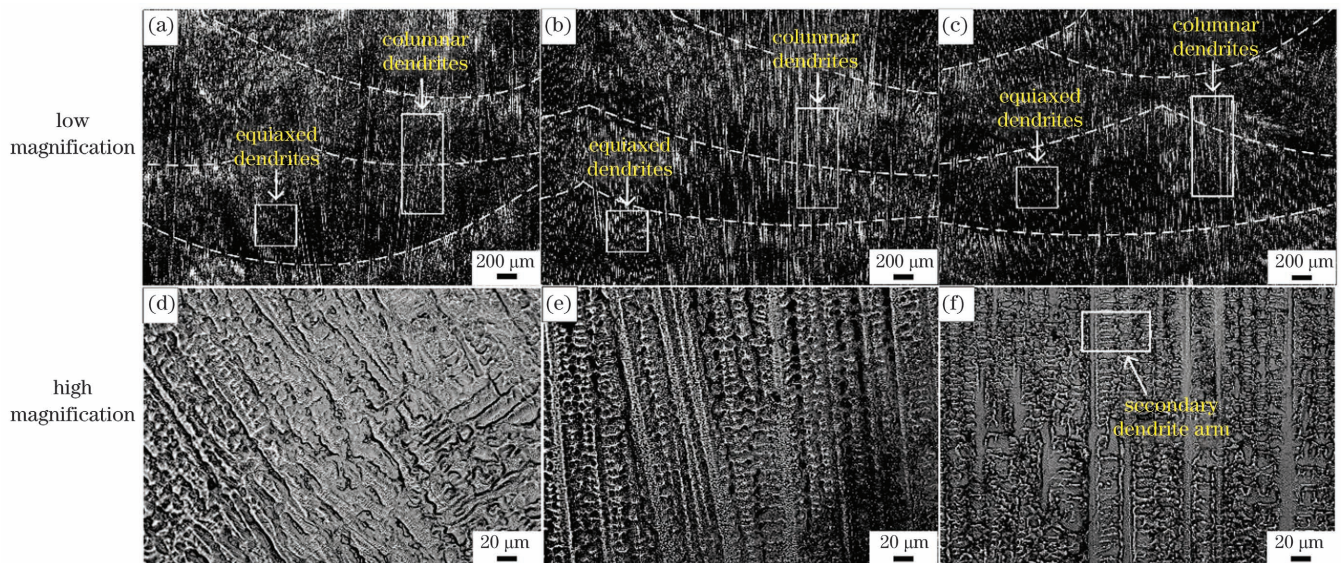


图 4 不同成分沉积态 GH4169 合金的显微组织形貌。(a)(d)GH4169;(b)(e)GH4169+0.50Al;(c)(f)GH4169+0.85Al

Fig. 4 Microstructure morphologies of as-deposited GH4169 alloys with different compositions. (a)(d) GH4169; (b)(e) GH4169+0.50Al; (c)(f) GH4169+0.85Al

图 5(a)为沉积态试样的 X 射线衍射图谱,可以发现,Al 元素添加前后沉积态试样在衍射峰位置上变化不大,但波峰强度发生了改变。经分析发现,图谱上几

个较强的衍射峰分别对应基体 γ 相的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,常规 GH4169 合金在(200)晶面上的衍射值较大,而在(111)晶面上的衍射值较小,表

明可能存在较强的{200}织构,这与沉积态试样组织中的柱状晶择优生长有关^[21-22]。除此之外,还可以检测到 Laves 相衍射峰,分别对应(110)、(103)和(201)晶面。图 5(b)为试样衍射图谱在 49.5~51.5°区间的局部放大图,成分的改变使(200)晶面对应的 2θ (θ 为散射角)发生变化,且随着合金中 Al 元素含量的增加,对

应的 2θ 也逐渐变大。三种合金在相同试验条件下进行沉积,工艺参数保持不变。根据布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$ (d 为晶面间距, λ 为入射波长)可知,当入射波长 λ 相同,散射角 θ 增大时,晶面间距 d 减小,材料中的晶格发生畸变,基体中的原子偏离晶格的平衡位置。Al 含量的增加导致晶格膨胀,进而晶格常数发生变化。

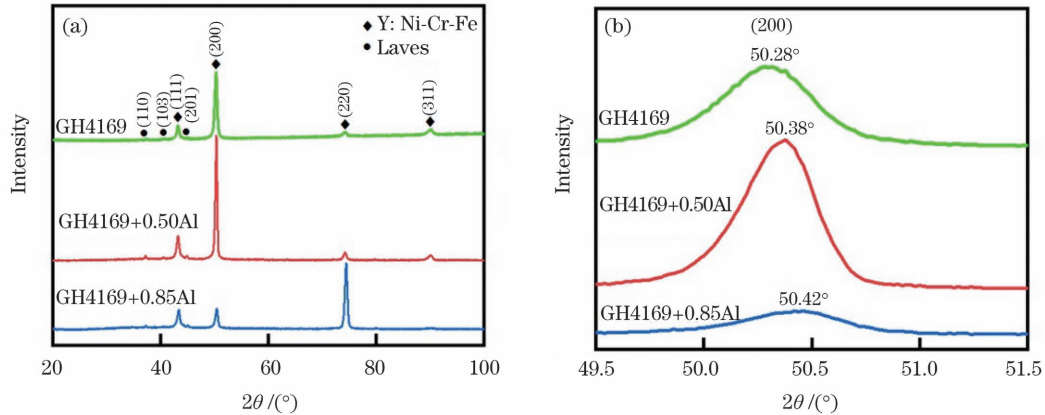


图 5 沉积态 GH4169 合金的物相分析结果。(a)XRD 谱;(b)局部放大

Fig. 5 Phase analysis results of as-deposited GH4169 alloys. (a) XRD spectra; (b) partial enlargement

图 6 为不同 Al 含量沉积态 GH4169 合金的 SEM 形貌,枝晶内、枝晶间及 Laves 相中的元素含量(质量

分数)如表 3 所示,可以发现激光沉积制造 GH4169 合金中各元素的偏析规律。Fe、Cr 和 Ni 元素在枝晶内

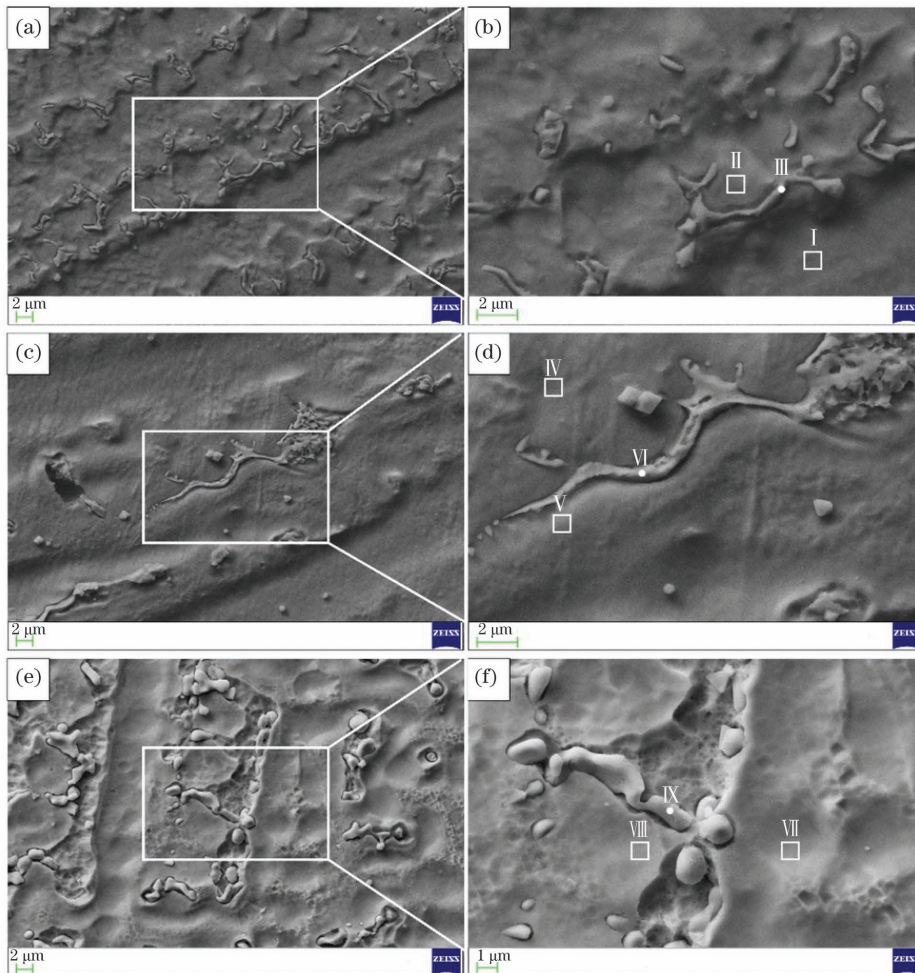


图 6 不同成分沉积态 GH4169 合金的 SEM 形貌。(a)(b)GH4169;(c)(d)GH4169+0.50Al;(e)(f)GH4169+0.85Al

Fig. 6 SEM morphologies of as-deposited GH4169 alloys with different compositions. (a)(b)GH4169; (c)(d)GH4169+0.50Al; (e)(f)GH4169+0.85Al

表 3 沉积态试样枝晶内、枝晶间和 Laves 相中的成分

Table 3 Compositions in dendrite core, interdendritic region, and Laves phase of as-deposited samples

Alloy	Spot	Location	Mass fraction/ %						
			Al	Ti	Nb	Si	Cr	Fe	Ni
GH4169	I	Dendrite core	0.57	0.59	3.51	0.28	19.14	20.53	54.32
	II	Interdendritic region	0.41	0.62	3.24	0.53	21.23	20.92	53.03
	III	Laves phase	0	1.70	23.30	1.41	14.50	13.82	38.96
GH4169+0.50Al	IV	Dendrite core	1.17	0.87	2.15	0.29	20.31	20.99	54.20
	V	Interdendritic region	1.18	1.20	3.82	0.25	20.14	20.28	53.07
	VI	Laves phase	0.47	1.12	22.55	1.40	13.35	13.68	40.29
GH4169+0.85Al	VII	Dendrite core	1.70	0.92	2.27	0.26	20.37	21.45	53.02
	VIII	Interdendritic region	1.56	1.03	4.08	0.17	19.92	18.53	52.48
	IX	Laves phase	0.50	0.91	23.65	1.03	14.23	12.99	38.41

与枝晶间的含量远远大于它们在 Laves 相中的含量; Ti 元素在枝晶间的含量比其在枝晶内的含量略高,在 Laves 相中的含量随沉积块中 Al 元素含量的增加而逐渐减小。各合金中 Nb 元素在 Laves 相中的含量是其在枝晶间含量的 5 倍以上, Nb 元素的过度偏析会产生宏观缺陷, 导致激光沉积制造 GH4169 合金的力学性能降低^[23]。

定义偏析系数 K 为 Laves 相中各元素的含量与枝晶间各元素含量的比值, 用来表示各元素在 Laves 相中和枝晶间的偏析程度。 K 值大于 1, 定义为正偏析; K 值小于 1, 定义为负偏析; K 值越接近于 1, 说明偏析程度越低。各元素在不同合金中的偏析系数如表 4 所示, Fe、Cr、Al、Ni 都是负偏析元素, 主要集

中在枝晶内和枝晶间, Nb、Si 是正偏析元素, 主要聚集在 Laves 相中。面心立方结构的 γ 相是 GH4169 合金的基体相, 会对原子半径大于 Ni 原子半径的原子具有排斥作用, Al 的原子半径为 0.1434 nm, Ti 的原子半径为 0.1448 nm, Nb 的原子半径为 0.146 nm, 而 Ni 的原子半径为 0.1246 nm, 各元素的原子半径与 Ni 原子半径的差值越大, 其进入 γ 基体时越容易发生晶格畸变, 从而堆垛层错能减小, 发生原子偏聚或形成短程有序的结构, 该元素在固溶体中的扩散能力降低, 在 γ 基体中的溶解度减小, 偏析程度加剧。研究表明, Al 元素能够促进 Nb、Ti 等元素的扩散^[24]。因此, 随着 Al 含量的增加, Nb 元素的偏析比由 7.19 变为 5.80, 表明 Nb 元素在 Laves 相中与枝晶间的偏析程度降低。

表 4 各元素在沉积态试样中的偏析系数

Table 4 Segregation coefficients of each element in as-deposited alloys

Alloy	Al	Ti	Nb	Si	Cr	Fe	Ni
GH4169	0	2.74	7.19	2.66	0.68	0.66	0.73
GH4169+0.50Al	0.40	0.93	5.90	5.60	0.66	0.67	0.76
GH4169+0.85Al	0.32	0.88	5.80	6.06	0.71	0.70	0.73

3.3 Al 含量对热处理态试样显微组织的影响

不同 Al 含量 GH4169 合金经固溶+时效热处理后的显微组织如图 7 所示。试样经热处理后, 组织中非均匀的柱状晶晶界不断扩展, 发生柱状晶向胞状晶

的转变, 在常规 GH4169 合金中仍可观察到明显的层带组织结构, 随着 Al 元素含量的增加, 层带组织结构变得逐渐模糊, 如图 7(c) 箭头所示。

不同 Al 含量热处理态 GH4169 合金的 SEM 形

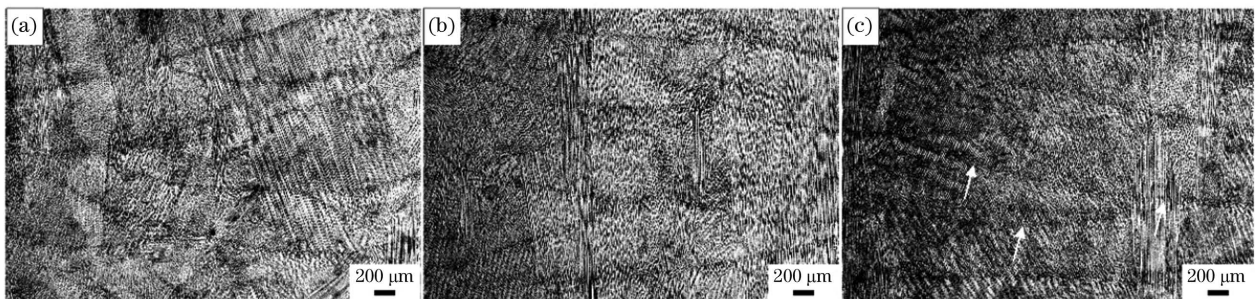


图 7 不同成分热处理态 GH4169 合金显微组织。(a)GH4169;(b)GH4169+0.50Al;(c)GH4169+0.85Al

Fig. 7 Microstructures of heat treated GH4169 alloys with different compositions. (a) GH4169; (b) GH4169+0.50Al; (c) GH4169+0.85Al

貌如图 8 所示,合金经固溶处理后,组织中枝晶间的 Laves 相大部分溶解,导致 Laves 相中的 Nb 元素析出,并回溶到 γ 基体中。由于 δ 相的析出温度范围是 $860\sim 995\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25],而固溶温度 $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ 刚好处在这个范围内,部分回溶的 Nb 元素还未完全扩散,在 Laves 相

附近会出现多个富 Nb 区域,而这正是 δ 相的主要成分元素,因此大量针状 δ 相会分布在 Laves 相周围。GH4169+0.50Al 合金与 GH4169 合金的组织没有明显变化,随着 Al 含量的持续增加,GH4169+0.85Al 合金组织中的 δ 相发生了碎化。

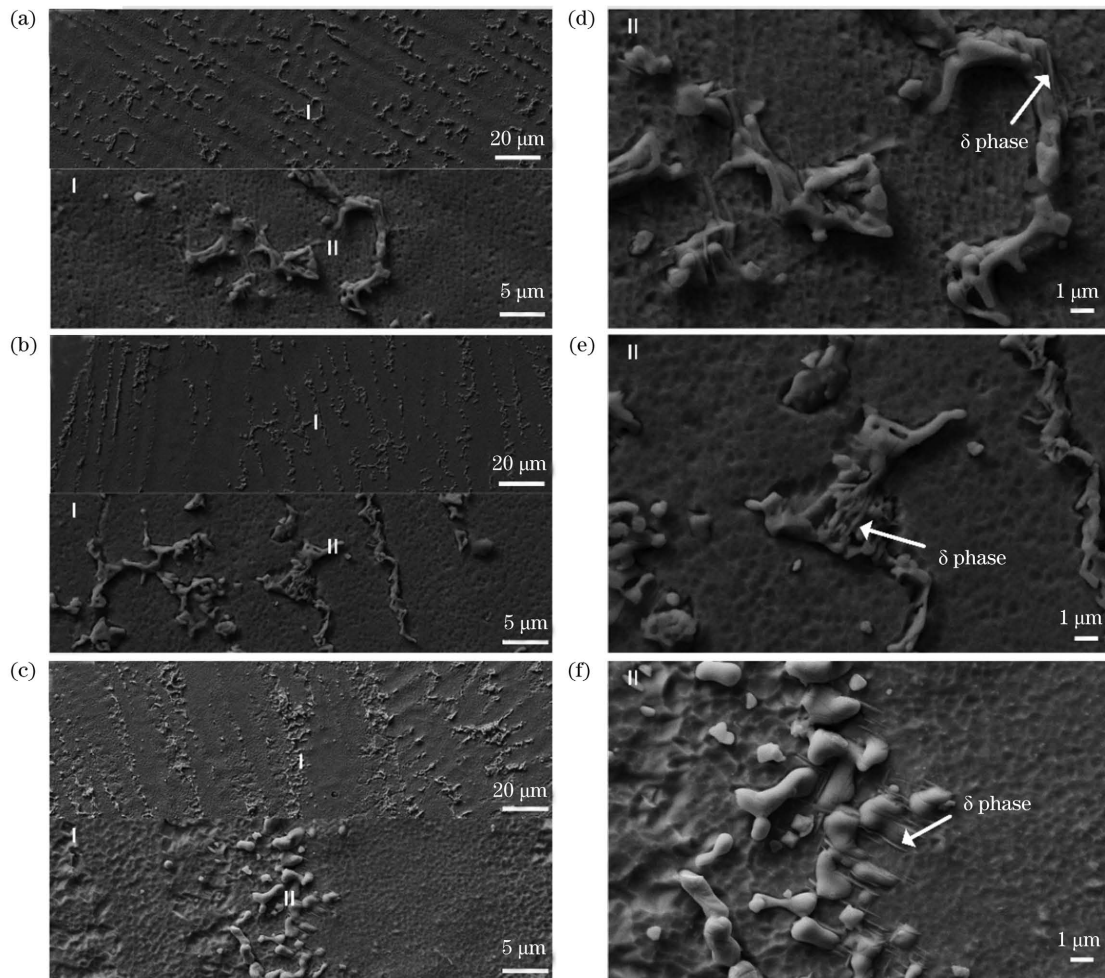


图 8 不同成分热处理态 GH4169 合金的 SEM 形貌。(a)(d)GH4169;(b)(e)GH4169+0.50Al;(c)(f)GH4169+0.85Al
Fig. 8 SEM morphologies of heat treated GH4169 alloys with different compositions. (a) (d) GH4169; (b) (e) GH4169+0.50Al; (c) (f) GH4169+0.85Al

3.4 Al 含量对热处理态试样组织稳定性的影响

图 9 为各试样经长时间高温时效热处理后的显微组织形貌,层带组织结构并未消失,胞状晶组织增多。图 10 为不同 Al 含量 GH4169 合金经长时间高温时效热处理后的 SEM 形貌。与图 8 相比,常规 GH4169 合金经过长时间高温时效处理后,组织内枝晶的尺寸有所增加,针状 δ 相的数量大大增加[图 10(a)],说明常规 GH4169 合金的热稳定性不理想。在常规 GH4169 合金中,强化相为体心四方 γ'' 相和面心立方 γ' 相, γ'' 相为主要强化相。Al、Ti 元素都为次要强化相 γ' 相的组成元素,但是 Ti 原子是通过取代面心立方顶点中的 Al 原子而存在的,因此 Al 元素的含量直接影响次要强化相 γ' 相的析出数量。Ti 元素的原子半径与 Nb 元素的原子半径相差不大,在主要强化相 γ'' 相形成的过程中,Ti 原子会取代一部分在体心四方 γ''

相顶点上的 Nb 原子,导致 Nb 原子会重新固溶到 γ 基体中,促进 γ'' 相的析出。 γ'' 相为亚稳定态,在高温时效过程中会转变为 δ 相,导致 δ 相的数量增多。随着 Al 含量的增加,GH4169+0.50Al 合金的微观结构变化很小,只有少量的 δ 相形成[图 10(b)],表明 Al 含量的增加导致次要强化相 γ' 相的体积分数增大[26], γ' 相的析出速度加快,包括 Nb 元素在内的大量合金元素会固溶到 γ' 相内,导致 γ 基体中的 Nb 元素减少。Nb 元素是 γ'' 相的主要组成元素,因此 γ'' 相的数量大大减少,阻碍了 δ 相的形成和生长。又因为 γ' 相与 γ 基体的晶格参数相近,所以 GH4169+0.50Al 合金组织的热稳定性提高。而在 GH4169+0.85Al 合金的组织中则集结了更多的相,这些相会连接在一起,如图 10(c)所示。Al 元素在合金中的溶解度是有上限的[27],Al 含量过多会导致 γ' 相中的 Nb 元素浓度降低,导致一部

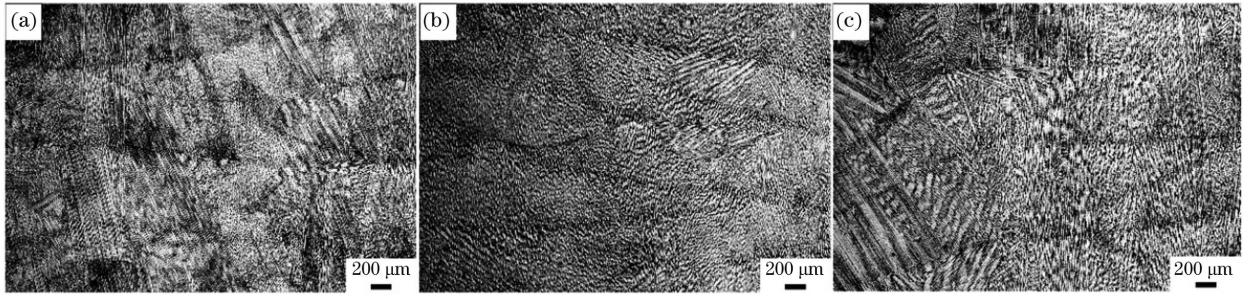


图 9 不同成分 GH4169 合金经长时间高温时效处理后的显微组织形貌。(a)GH4169;(b)GH4169+0.50Al;(c)GH4169+0.85Al
Fig. 9 Microstructure morphologies of GH4169 alloys with different compositions after long time high temperature aging treatment. (a) GH4169; (b) GH4169+0.50Al; (c) GH4169+0.85Al

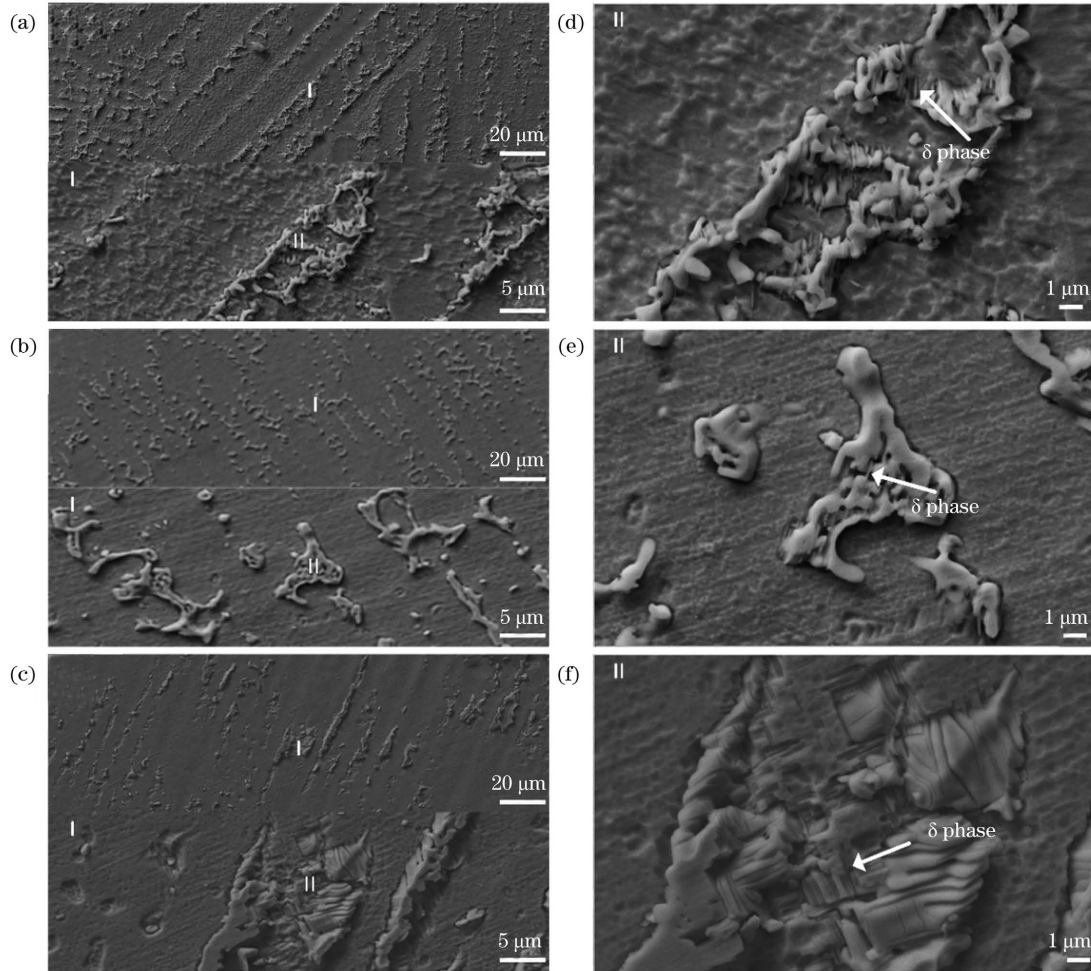


图 10 不同成分 GH4169 合金经长时间高温时效处理后的 SEM 形貌。(a)(d)GH4169;(b)(e)GH4169+0.50Al;
(c)(f)GH4169+0.85Al

Fig. 10 SEM morphologies of GH4169 alloys with different compositions after long time high temperature aging treatment.
(a) (d) GH4169; (b) (e) GH4169+0.50Al; (c) (f) GH4169+0.85Al

分 Nb 原子被排出,当浓度到达一定时会重新生成 γ' 相,降低合金的热稳定性,因此 Al 元素含量的添加要在合理的范围内。

3.5 Al 含量对沉积态试样熔化温度的影响

合金的凝固过程会受到合金中元素含量的影响,因此 Al 元素含量的改变会导致 GH4169 合金的凝固过程出现变化。不同 Al 含量沉积态 GH4169 合金的 DSC 升温曲线如图 11 所示。常规 GH4169 合金的凝固顺序表示为 $L_0 \rightarrow \gamma + L_1 \rightarrow (NbC + \gamma) + L_2 \rightarrow \gamma +$

$L_3 \rightarrow Laves + \gamma$ ^[28]。由此得出常规 GH4169 合金在升温过程中会发生三个阶段的相变过程,分别是 Laves 相的熔化、NbC 碳化物的熔化和 γ 基体的熔化。随着 Al 元素含量的增加,合金的凝固次序并未发生改变。在整个 DSC 中,各试样的 1 号吸热峰(P1)不明显,但可明显观察到 NbC 碳化物熔化峰(P2)和 γ 基体熔化峰(P3)。常规沉积态 GH4169 合金在 P2、P3 处的峰温度分别为 1271 °C 和 1334 °C,沉积态 GH4169+0.50Al 合金在 P2、P3 处的峰温度分别为 1265 °C 和

1329 °C, 沉积态 GH4169+0.85Al 合金在 P2、P3 处的峰温度分别为 1262 °C 和 1327 °C。可以清楚地判断出,随着 Al 含量的增加,沉积态 P2、P3 发生左移,合金的凝固区间缩小,抑制了凝固过程中各元素的偏析。尤其是 Nb 元素的偏析得到抑制,导致 Laves 相的数量减少,枝晶碎化, γ'' 相和 δ 相的析出被抑制,因此 Al 含量的增加有助于提高合金组织的高温稳定性。

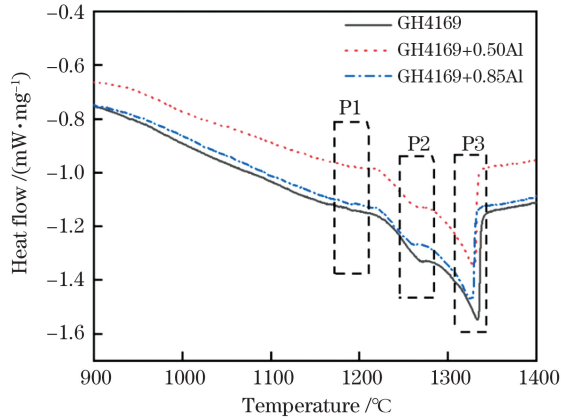


图 11 不同成分沉积态 GH4169 合金的 DSC 曲线

Fig. 11 DSC curves of as-deposited GH4169 alloys with different compositions

4 结 论

通过机械混粉的方式在 GH4169 合金粉末中混入了 Al 粉末,对激光沉积制造 GH4169 合金的沉积态和热处理态试样进行了分析,研究了 Al 含量对热处理前后组织的影响,并对热处理后合金组织的高温稳定性进行了评价。机械混粉后 Al 粉末包裹在 GH4169 粉末上,沉积试样的元素面扫结果显示 Al 元素均匀分布在合金组织中,ICP 探测结果显示添加的 Al 仅出现一小部分损耗。不同 Al 含量沉积态试样的组织均为外延生长的非均匀柱状枝晶,随着合金试样中 Al 含量的增加,枝晶结构更加复杂,二次枝晶臂逐渐发达,Laves 相中与枝晶间的元素偏析被抑制。此外,合金的凝固次序未发生改变,但凝固区间缩小。对不同 Al 含量的 GH4169 合金进行固溶+时效热处理后,各沉积层之间的层带组织结构仍存在,柱状晶开始向胞状晶转变,大量 Laves 相溶解,针状 δ 相析出,且随着 Al 含量的增加,层带组织结构逐渐消失, δ 相碎化。经长时间高温时效热处理后,与常规 GH4169 合金相比,GH4169+0.50Al 合金的组织稳定性更好。

参 考 文 献

[1] Babu S S, Raghavan N, Raplee J, et al. Additive manufacturing of nickel superalloys: opportunities for innovation and challenges related to qualification [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49(9): 3764-3780.

[2] Chen Y T, Yeh A C, Li M Y, et al. Effects of processing routes on room temperature tensile strength and elongation for Inconel 718[J]. *Materials & Design*, 2017, 119: 235-243.

[3] 张国会, 郭绍庆, 黄帅, 等. 选区激光熔化技术制备 GH4169 合

金的致密度研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(3): 031404.

Zhang G H, Guo S Q, Huang S, et al. Relative density of GH4169 superalloy prepared by selective laser melting [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(3): 031404.

[4] 何波, 王晨, 孙长青, 等. 基材预热对激光沉积 TA15/GH4169 复合结构组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2020, 47(1): 0102002.

He B, Wang C, Sun C Q, et al. Effect of substrate preheating on microstructure and properties of laser-deposited TA15/GH4169 composite structure [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(1): 0102002.

[5] 黄帅, 郭绍庆, 张国会, 等. 选区激光熔化 GH4169 组织与冲击韧性分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(5): 051405.

Huang S, Guo S Q, Zhang G H, et al. Microstructure and impact toughness of GH4169 samples fabricated by selective laser melting[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(5): 051405.

[6] Du J H, Lu X D, Deng Q, et al. High-temperature structure stability and mechanical properties of novel 718 superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 452/453: 584-591.

[7] Du J H, Lu X D, Qu J L, et al. Microstructure and mechanical properties of novel 718 superalloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2006, 19(6): 418-424.

[8] 王立红, 刘子利, 刘希琴, 等. Al、Ti 含量对 Inconel 718 合金铸造组织和凝固行为的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2016, 34(2): 242-247, 264.

Wang L H, Liu Z L, Liu X Q, et al. Effects of Al and Ti contents on the microstructure and solidification behavior of cast Inconel 718[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2016, 34(2): 242-247, 264.

[9] 周喜顺, 何亚斌, 刘建辉, 等. Al 含量对 Inconel 718 合金中 δ 相组织演变的影响[J]. *兵器材料科学与工程*, 2012, 35(6): 74-77.

Zhou X S, He Y B, Liu J H, et al. Effect of Al content on delta phase microstructure evolution in Inconel 718 alloys [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2012, 35(6): 74-77.

[10] 刘芳, 孙文儒, 杨树林, 等. Al 含量对 GH4169 镍基合金组织及其稳定性的影响[J]. *金属学报*, 2008, 44(7): 791-798.

Liu F, Sun W R, Yang S L, et al. Effects of Al content on microstructure and stability of GH4169 nickel base alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(7): 791-798.

[11] 刘芳, 孙文儒, 杨树林, 等. Al 对 IN718 合金拉伸性能及稳定性的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(6): 1046-1050.

Liu F, Sun W R, Yang S L, et al. Effect of Al on the tensile properties of IN718 alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(6): 1046-1050.

[12] Moussaoui K, Rubio W, Mousseigne M, et al. Effects of selective laser melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 735: 182-190.

[13] 钦兰云, 吴佳宝, 王伟, 等. 激光增材制造 Ti-6Al-2Mo-2Sn-2Zr-2Cr-2V 钛合金组织与疲劳性能研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(10): 1002008.

Qin L Y, Wu J B, Wang W, et al. Microstructures and fatigue properties of Ti-6Al-2Mo-2Sn-2Zr-2Cr-2V titanium alloy fabricated using laser deposition manufacturing [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(10): 1002008.

[14] 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.

[15] 任航, 刘奋成, 林鑫, 等. 激光增材制造 Nb 合金化 GH4169 合

- 金组织分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(10): 3289-3296.
- Ren H, Liu F C, Lin X, et al. Microstructure of Nb alloyed GH4169 superalloy prepared by laser additive manufacturing[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(10): 3289-3296.
- [16] 刘奋成, 任航, 王晓光, 等. 激光增材制造高 Nb 含量 GH4169 合金微观偏析行为研究[J]. 表面技术, 2019, 48(5): 123-131. Liu F C, Ren H, Wang X G, et al. Dendritic segregation of Nb modified GH4169 superalloy fabricated by laser additive manufacturing[J]. Surface Technology, 2019, 48(5): 123-131.
- [17] 付书红, 董建新, 张麦仓, 等. 发展高稳定性 718 合金的热力学模拟计算[J]. 材料工程, 2009, 37(11): 8-13. Fu S H, Dong J X, Zhang M C, et al. Thermodynamic calculation of the phases precipitation behavior for developing 718 type alloys with high structure stability[J]. Journal of Materials Engineering, 2009, 37(11): 8-13.
- [18] 陈君, 张群莉, 姚建华, 等. 金属材料的激光吸收率研究[J]. 应用光学, 2008, 29(5): 793-798. Chen J, Zhang Q L, Yao J H, et al. Study on laser absorptivity of metal material[J]. Journal of Applied Optics, 2008, 29(5): 793-798.
- [19] Zhou Y H, Zhang Z H, Wang Y P, et al. Selective laser melting of typical metallic materials: an effective process prediction model developed by energy absorption and consumption analysis[J]. Additive Manufacturing, 2019, 25: 204-217.
- [20] Aydogan B, O'Neil A, Sahasrabudhe H. Microstructural and mechanical characterization of stainless steel 420 and Inconel 718 multi-material structures fabricated using laser directed energy deposition[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 68: 1224-1235.
- [21] 张雪峰, 李怀学, 胡全栋, 等. 热处理对激光选区熔化 GH4169 高温合金的组织与拉伸性能的影响[J]. 航空制造技术, 2019, 62(19): 78-85. Zhang X F, Li H X, Hu Q D, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and tensile properties of GH4169 superalloy fabricated by selective laser melting [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(19): 78-85.
- [22] Ni M, Chen C, Wang X J, et al. Anisotropic tensile behavior of *in situ* precipitation strengthened Inconel 718 fabricated by additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 701: 344-351.
- [23] 高斯峰, 刘林, 胡小武, 等. 镍基高温合金定向凝固过程中雀斑缺陷研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(1): 145-151. Gao S F, Liu L, Hu X W, et al. Review of freckle defects under directional solidification of nickel-based superalloys[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2010, 28(1): 145-151.
- [24] Chen S Y, Li Q, Zhong J, et al. On diffusion behaviors in face centered cubic phase of Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti high-entropy superalloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791: 255-264.
- [25] 赵卫卫, 林鑫, 刘奋成, 等. 热处理对激光立体成形 Inconel718 高温合金组织和力学性能的影响[J]. 中国激光, 2009, 36(12): 3220-3225. Zhao W W, Lin X, Liu F C, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of laser solid forming Inconel 718 superalloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(12): 3220-3225.
- [26] Xie X S, Fu S H, Zhao S Q, et al. The precipitation strengthening effect of Nb, Ti and Al in cast/wrought Ni-base superalloys[J]. Materials Science Forum, 2010, 638/639/640/641/642: 2363-2368.
- [27] Qiao Z, Li C, Zhang H J, et al. Evaluation on elevated-temperature stability of modified 718-type alloys with varied phase configurations [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(8): 1123-1132.
- [28] Knorovsky G A, Cieslak M J, Headley T J, et al. Inconel 718: a solidification diagram[J]. Metallurgical Transactions A, 1989, 20(10): 2149-2158.

Effect of Al Content on Microstructure of GH4169 Alloy Fabricated by Laser Deposition Manufacturing

Qin Lanyun¹, Pan Xiangda¹, Wang Chao¹, Yang Guang^{1*}, Wang Wei¹, Wang Xiangming²

¹College of Mechanical and Electrical Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, Liaoning, China;

²Shenyang Aircraft Design Institute, China Aviation Industry Group Corporation, Shenyang 110035, Liaoning, China

Abstract

Objective GH4169 alloy is extensively employed in nuclear reactors, aerospace gas turbine production, and pressure containment because of its good fatigue resistance and outstanding corrosion resistance. For GH4169 alloy, the strengthening impact of γ'' on the matrix is better than that of the γ' phase. When the temperature exceeds the limit service temperature (650 °C), the γ'' phase, a metastable phase, is transformed into the more stable δ phase with an orthorhombic structure, decreasing the mechanical properties of GH4169 alloy. Thus, it is an urgent problem for GH4169 alloy to enhance the service temperature and microstructure stability. Presently, the common solutions are to increase the content of secondary strengthening phase γ' and reduce the content of primary strengthening phase γ'' . As a crucial component of γ' , the Al element's content will directly influence its precipitation amount. In the traditional process of casting and forging, many researchers modify the γ' precipitated phase's amount and morphology by changing the volume fraction of Al, to achieve more stable microstructure and stronger mechanical properties. The element segregation and melting loss of adding elements are prone to occur in as-cast alloys, making it impossible to meet the desired design. In the laser deposition manufacturing (LDM) process, scholars primarily focus on the influence of Nb element on the LDMed GH4169 alloy, but there are few studies on the effect of Al element content on the evolution of microstructure of LDMed GH4169 alloy. In this research, we hope to enhance the microstructure and stability of GH4169 alloy by adding Al element

using laser deposition manufacturing technology.

Methods Conventional GH4169 powder and a certain percentage of Al powder are combined using the mechanical blending approach. Laser deposition manufacturing is used to fabricate bulk specimens. The microstructures of as-deposited and heat-treated GH4169 alloys with various Al contents are examined, and the high-temperature microstructure stabilities of alloys with various Al contents are also examined deeply. First, the added Al element is distributed uniformly in the blended powder and LDM sample, and Al element loss is identified using the inductively coupled plasma (ICP) detection. Then, the microstructures of the as-deposited and heat-treated GH4169 alloys with various Al contents are observed, and the effect of Al content on the samples is examined. Second, the heat-treated samples are subjected to a long-term high-temperature aging treatment, and each sample's high-temperature microstructure stability is assessed. Finally, the effects of the Al content on the solidification process of GH4169 alloy are observed.

Results and Discussions This study reveals that the uniformly mixed GH4169 powder and Al powder can be attained by mechanical mixing (Fig. 2). The added Al element only indicates a small amount of loss (Table 3), and the Al element is evenly distributed in the sample without visible segregation (Fig. 3). The as-deposited GH4169 alloy's microstructure with various Al contents consists of non-uniform columnar dendrites and equiaxed grains, which changes as the Al content increases. The secondary dendrite arm gradually develops (Fig. 4), accompanied by the main columnar structure, and the 2θ angle corresponding to the (200) crystal plane also gradually increases and shifts to the right (Fig. 5). Here θ is the diffraction angle. After the solid-solution + aging heat treatment, the lamellar structure of each sample does not disappear, the increasing Al content results in the δ phase's fragmentation (Fig. 8). After further long-term aging, the number of δ phases decreases first and then increases, and the GH4169 + 0.50Al alloy reveals better high-temperature microstructure stability (Fig. 10). The increase in Al content cannot change the alloy's solidification sequence but decreases the alloy's solidification interval (Fig. 11).

Conclusions Based on the above analysis, the morphology analysis findings reveal that the as-deposited GH4169 alloys with different Al contents show the morphology of epitaxially columnar dendrites. The addition of Al inhibits the element segregation in the Laves phases and the interdendritic region. The alloy secondary dendrite morphology is gradually developed. The findings of differential scanning calorimetry (DSC) demonstrate that the melting points of NbC and the γ matrix decrease as the Al contents increase, but the alloy solidification sequence does not change. After the solid-solution + aging heat treatment, the needle-like δ phase is precipitated, but the Laves phase is dissolved in large quantities. Furthermore, the increase in Al content results in the δ phase's fragmentation. After the long-time high-temperature aging heat treatment, the numbers of δ phases decrease first and then increase with the increase of Al content. The GH4169 + 0.50Al alloy shows better thermal stability.

Key words laser technique; laser deposition manufacturing; Al element; nickel base alloy; microstructure; heat treatment