

粉末循环使用对激光选区熔化 GH4169 合金组织及拉伸行为的影响

宋巍^{1,2}, 朱玉平¹, 梁静静¹, 周亦甯¹, 孙晓峰¹, 李金国^{1*}¹中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心, 辽宁 沈阳 110016;²中国科学技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016

摘要 激光选区熔化 GH4169 合金粉末的循环使用可以显著降低制备成本、缩短生产周期。但是, 利用循环使用的合金粉末, 通过激光选区熔化技术成形的部件在组织、缺陷、性能行为上均存在差异。研究了不同循环使用次数下 GH4169 合金粉末的组织、缺陷及粒径分布等特征对成形件热处理态组织和相分布、拉伸行为及变形机制的影响。分析了循环使用后的粉末形貌和粒径分布、热处理试样的断口形貌、断口纵剖面组织和断口附近透射组织特征, 详细阐述了拉伸断裂方式和强化机制。结果表明: 粉末多次循环使用后平均粒径由 30.45 μm 逐渐增大至 41.80 μm ; 表面愈加粗糙, 流动性由 14.85 s/50 g 增加到 18.62 s/50 g, 较差的流动性导致热处理试样出现孔洞缺陷; 合金拉伸强度 (50~100 MPa) 下降, 力学性能受损; 而断裂方式和变形机制不受影响。热处理态合金析出了纳米尺寸的块状碳化物、短棒状 δ 相、Laves 相以及 γ'' 和 γ' 强化相, 拉伸过程中有效的钉扎位错提升了合金性能, 使合金在室温和 650 $^{\circ}\text{C}$ 下的最大抗拉强度分别达到 1430 MPa 和 1205 MPa, 优于或接近已报道的锻造、铸造和增材制造 GH4169 合金。研究结果为激光选区熔化 GH4169 合金的粉末循环使用和拉伸变形机制分析提供了参考。

关键词 增材制造; 激光选区熔化; GH4169 合金; 粉末特性; 组织演变; 拉伸行为

中图分类号 TH164

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL240452

1 引言

增材制造 (AM) 是一种基于分层制造的快速成形技术, 其突破了传统减材制造方法固有的局限性, 无需模具, 能够直接利用计算机辅助设计的模型进行复杂几何形状零件的近净成形, 具有制造周期短、小批量零件生产成本低等特点。其中激光选区熔化 (SLM) 工艺被认为是在工业规模上制造金属产品的有效方法, 这些产品具有优异的表面质量、复杂的形状和高精度的尺寸, 因此, 该工艺在航空航天、石油化工等领域的发展迅速^[1-3]。相比于传统制造方法, 激光选区熔化成本较高, 其中粉末成本占据了重要部分。主要是在制备过程中根据零件高度使用能覆盖成形仓的金属粉末。因此, 存在大量不参与熔化的“未使用”粉末, 粉末利用率不高。目前常通过适当的处理、筛选和储存将其回收使用^[4], 实现成本的降低并缩短生产周期。也就是说, 粉末的重复使用性已成为影响 AM 产品质量和经济性的重要因素之一^[5]。目前针对金属粉末的回收研究主要集中在不

锈钢 (如 316L^[6-7]) 和钛合金 (如 Ti6Al4V^[8-9]) 上, 而针对航空航天领域中服役的高温合金的相关研究则较少^[10]。

GH4169 合金是一种沉淀强化型镍基高温合金, 与 IN718 合金成分相近, 具有良好的抗氧化性能、高温性能、力学性能和焊接性能, 主要被用于制造喷气发动机、燃气轮机、高速机体和涡轮增压器等关键部件^[11-15]。目前针对回收 GH4169 粉末的研究主要集中在回收粉末的可制造性和特性演变方面, 包括尺寸分布、形状、均匀性和成分等。尽管这些参数具有重要意义, 但关于由回收粉末制成的 AM 产品的力学性能及其变形机制的研究还相对较少。Strondl 等^[16]观察到 SLM 工艺回收的 IN718 粉末中的氧含量增加, 这在一定程度上会增加气孔密度, 降低最终产品的延展性和冲击韧性。然而, 在激光选区熔化工艺中, 定量测量新粉末和旧粉末中的氧含量本身就存在较大误差^[17-18], 并且打印环境是高浓度氩气保护环境, 氧含量的增加不显著。Choi 等^[19]对 SLM 工艺打印 6 次后回收的 IN718 粉末进行了粉末组织、

收稿日期: 2024-01-03; 修回日期: 2024-03-09; 录用日期: 2024-04-02; 网络首发日期: 2024-04-09

基金项目: 国防工业技术发展计划基金 (JCKY2020130C024)、国家重点研发计划 (2021YFB3702503)、科学中心燃气轮机项目 (P2022-C-IV-002-001)、国家科技重大专项 (Y2019-Ⅶ-0011-0151)

通信作者: *jgli@imr.ac.cn

高温损伤耐受性方面的分析,认为氧含量的影响很小,发现粉末多次循环使用后产生的微孔导致断口表面裂纹等缺陷增加、性能下降,但对变形机制的影响并未详细分析。

因此,目前国内外针对 SLM 成形 GH4169 合金粉末循环使用后粉末组织演变及成形件组织特征、力学性能和变形机制的研究较少。本文从组织与性能等方面详细分析了粉末循环使用次数对 SLM 成形 GH4169 合金粉末组织缺陷、中低温拉伸行为的影响,着重分析了粉末粒径分布和表面形貌变化、拉伸断裂方式及强韧化机制。研究结果对 SLM 成形 GH4169 合金拉伸性能的分析及合金粉末在生产中的重复利用研究均具有一定参考价值。

2 试验材料与方法

SLM 成形过程中采用的是氩气雾化法制备的 GH4169 合金粉末,制粉工艺参数如下:喷粉温度为 1300~1400 °C,雾化压强为 7~10 MPa。初始制备的粉末球形度良好,粒径分布在 15~55 μm 区间。随后粉末循环打印 0~13 次,每次均不添加初始制备的新粉末,只利用筛网筛去较大尺寸的夹杂物、支撑残留等。每次试验前,将 GH4169 粉末放在 80 °C 的真空烘干箱中干燥处理 6 h,以去除粉末中的水分,确保粉末具有良好的流动性。使用电感耦合等离子体发射光谱仪分别测取 0、6、10、13 次使用后的粉末的主要化学成分,结果如表 1 所示,按粉末循环使用次数将试样分别定义为 0th、6th、10th、13th 试样。

成形试验所使用的设备由 400 W 镱光纤激光器(最大功率为 400 W,最大光斑直径为 400 μm)、自动

铺粉装置、气体保护系统和控制计算机系统等组成。试样的成形尺寸为 20 mm×20 mm×60 mm,成形过程中试样的主轴平行于成形方向,每根试棒打印的时长均约为 1.5 h,每次循环打印的总时长约为 30 h。成形过程中以高纯(体积分数为 99.999%)氩气作为保护气体,防止熔池发生不必要的氧化、氮化。成形参数如下:激光功率为 370 W,激光扫描速度为 1000 mm/s,层厚为 0.05 mm,轨道间距为 100 μm,扫描策略为条纹式扫描,层间转角为 67°,基板预热温度为 100 °C。

将 SLM 成形的 0th、6th、10th、13th 长方体试样置于真空烧结炉中,采用表 2 所示的同一种热处理制度进行热处理。利用热处理态试样制备螺纹段直径为 6 mm、工作段直径为 3 mm 的拉伸试样,随后采用万能材料试验机进行室温和 650 °C 下的拉伸试验,拉伸试验的拉伸速率均为 $1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。平行于构建方向切割热处理态试样和拉伸断口,并通过打磨及抛光制得金相样品。利用 1 mL HF+5 mL H₂O₂+15 mL HCl 的腐蚀溶液腐蚀部分样品 20 s 后,利用场发射扫描电镜(FESEM)观察试样的显微组织和缺陷形貌。另一部分样品不经腐蚀,直接利用振动抛光设备去除表面应力,利用电子背散射衍射(EBSD)分析热处理态试样的晶粒取向差。此外,采用透射电子显微镜(TEM)观察拉伸样品的变形组织以及位错组态。在距离断口 5 mm 以外处垂直于轴向切取透射样品,厚度约为 650 μm,随后将厚度机械研磨到 50 μm 以下。采用电解双喷减薄仪制得透射样品。双喷工艺参数如下:双喷液为 HClO₄(体积分数为 10%)和 C₂H₅OH(体积分数为 90%)的混合液,温度为 -25 °C,电压恒定为 22 V。整个试验的流程如图 1 所示。

表 1 不同循环使用次数下 GH4169 合金粉末的实测成分(质量分数,%)

Table 1 Measured compositions of GH4169 alloy powders under different recycling times (mass fraction, %)

Recycling time	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	C	O	N	Fe
0	51.55	18.30	3.21	0.60	0.91	5.42	0.04	0.020	0.0089	Bal.
6	51.54	18.33	3.24	0.60	0.92	5.42	0.04	0.022	0.0090	Bal.
10	51.56	18.30	3.26	0.63	0.91	5.41	0.04	0.023	0.0095	Bal.
13	51.54	18.35	3.25	0.65	0.89	5.43	0.04	0.026	0.0095	Bal.

表 2 制备 GH4169 样品的热处理制度

Table 2 Heat treatment regimes for fabricating GH4169 samples

Heat treatment regime	Vacuum homogenization	Vacuum solution	Vacuum aging
Content	1080 °C, 1.5 h/Ar cooling, heating rate of 10 °C/min	980 °C, 1 h/Ar cooling	720 °C, 8 h/Ar cooling, 620 °C, 8 h/Ar cooling

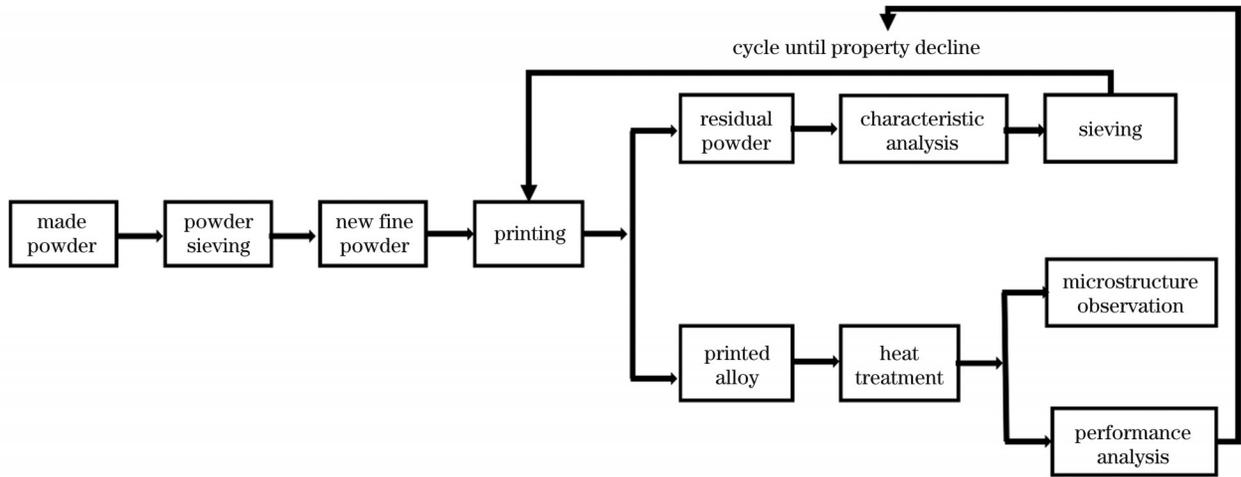


图 1 试验流程示意图

Fig. 1 Schematic of experimental procedure

3 试验结果与分析

3.1 不同循环使用次数下的粉末组织特征

图 2 为粉末不同循环使用次数下的表面显微组织。经过多次循环使用后,粉末整体上仍然表现出较好的球形度,但随着使用次数的增加,粉末形貌发生改变。在循环使用次数(0次和6次)较少的粉末中,卫星粉及不规则颗粒等缺陷粉末的数量较少,如图 2 中虚线圆标记的粉末颗粒所示。然而,随着使用次数(10次

和13次)的逐渐增多,卫星粉明显增多,一些颗粒表面甚至包覆了2~3层不规则粉末,造成粉末表面粗糙度增加,进而流动性降低。随着粉末循环次数的增加,合金粉末的流动性从0次的14.85 s/50 g增加到13次的18.62 s/50 g。图 3 展示了粉末的纵剖面组织,可以更加直观地看到粉末的缺陷结构。随着使用次数的增加,不规则粉末、卫星粉的数量增多,并且在图 3(h)、(k)中虚线圆圈标记的区域也观察到了具有多层包覆的不规则颗粒。循环使用0、6、10、13次后单位面积的

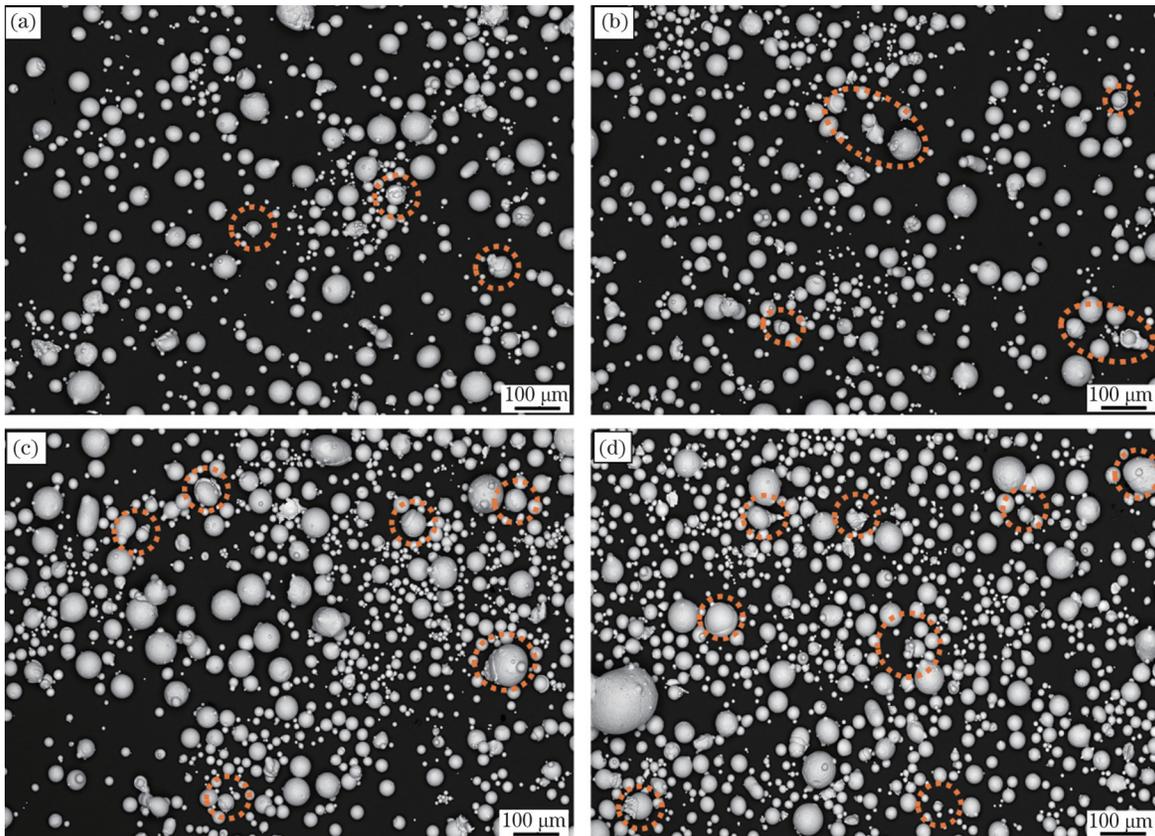


图 2 不同循环使用次数下的粉末显微组织。(a) 0; (b) 6; (c) 10; (d) 13

Fig. 2 Microstructures of powder under different recycling times. (a) 0; (b) 6; (c) 10; (d) 13

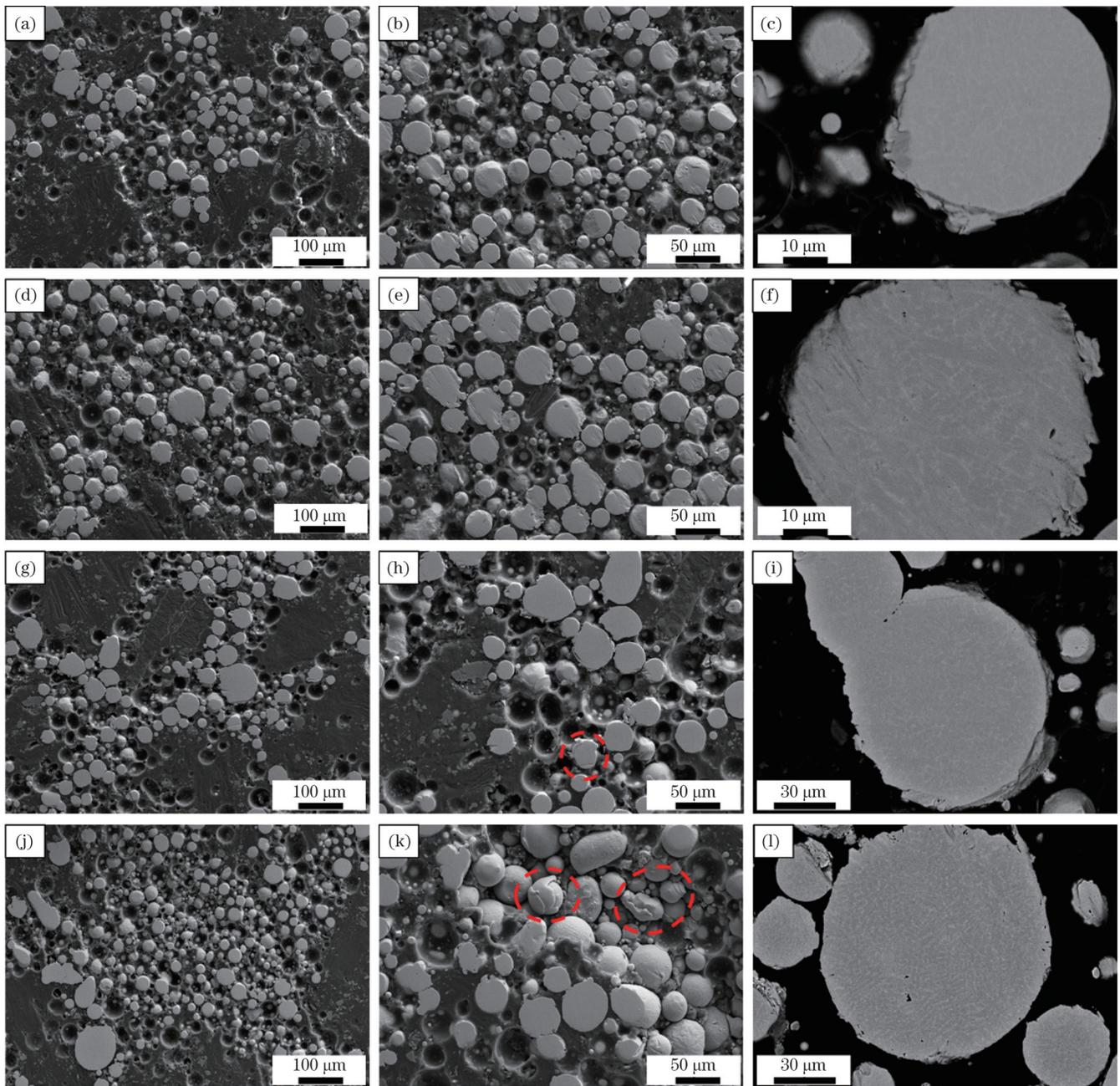


图 3 不同循环使用次数下粉末的纵剖面显微组织。(a)(b)(c) 0; (d)(e)(f) 6; (g)(h)(i) 10; (j)(k)(l) 13

Fig. 3 Longitudinal section microstructures of powder under different recycling times. (a)(b)(c) 0; (d)(e)(f) 6; (g)(h)(i) 10; (j)(k)(l) 13

粉末缺陷颗粒数分别为 $22/\text{mm}^2$ 、 $32/\text{mm}^2$ 、 $40/\text{mm}^2$ 、 $52/\text{mm}^2$ 。在粉末熔融过程中,靠近熔池附近的颗粒受到热作用以及熔池飞溅作用,颗粒之间发生焊合,形成异形颗粒以及卫星球,它们经过反复打印并被保留,缺陷形貌特征十分明显,如图 3(c)、(f)、(i)、(l) 所示。

此外,通过图 2 和图 3 可以观察到,随着粉末循环使用次数的增加,粒径分布也发生变化,尤其是大直径粉末颗粒的数量明显增加[图 2(c)、(d)和图 3(g)、(j)],即平均粒径增大。表 3 统计了不同循环使用次数下粉末的特征粒径,其中 D10、D50、D90 分别为累计粒度分布数达到 10%、50%、90% 时所对应的粒径。所有的特征值均随着循环使用次数的增加而增大,当循

环使用次数为 13 时达到最大。平均粒径的增加主要归因于两方面原因:1) 在铺粉过程中,较小的颗粒含量较高,它们填充到较大颗粒之间的空隙中。随着成形过程的持续进行,这些小颗粒会逐渐被消耗并减少;2) 成形过程中的飞溅、黏连、重熔等使得大颗粒数量增加(图 2 和图 3)。已有研究^[20]证明,不锈钢、IN718 粉末多次使用后,颗粒长径比增加,形状不规则的颗粒数量上升。

粉末形貌和粒度分布是增材制造工艺优化和参数调整的重要依据,直接影响成形件的组织、缺陷与质量。图 4(a)对比分析了不同循环使用次数下的粉末粒径分布,在其他参数相同的情况下,当循环使用次数为 10 和 13 时粉末直径偏大,不规则粉末增多,粗糙度

表 3 不同循环使用次数下的粉末粒径分布

Table 3 Particle size distributions of powder under different recycling times

Recycling time	D10 / μm	D50 / μm	D90 / μm	Peak particle size / μm	Extreme particle size / μm	Average particle size / μm
0	11.00	28.62	52.64	37.77	75.00	30.45
6	14.14	32.60	55.43	39.22	77.00	33.84
10	16.40	35.64	57.39	41.80	81.00	41.80
13	15.72	38.09	61.59	47.21	85.00	38.45

增加,粉末的流动性变差,可能导致成形件致密性下降,孔隙率增加;反之,当循环使用次数为0和6时粉末直径较小,在成形过程中易出现过热现象,且由于颗粒越细,其比表面积越大,表面摩擦作用使得粉末流动性降低,同时还会出现团聚现象,影响铺粉质量,图4(b)详细展示了上述粉末的分布状态。此外,有研究^[21]表明,粉末中氧含量的增加会影响粉末对激光的吸收,从

而影响成形质量。但在本文中氧含量随使用次数的增加并不明显(表1),氧含量虽然会影响粉末对激光的吸收,从而影响成形质量,但与粒径和形貌相比并不是影响成形件组织、缺陷及拉伸性能的主要因素。不同粉末循环使用次数引起的粒径和形貌的改变对成形件组织、缺陷及拉伸性能的影响将在下文详细介绍。

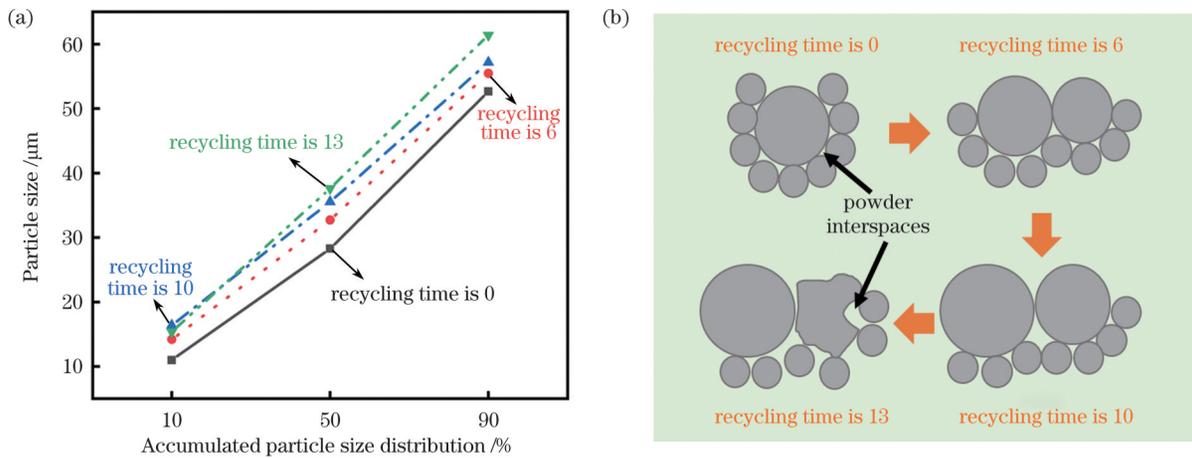


图 4 不同循环使用次数下的粉末粒径分布和粉末分布状态。(a)粉末粒径分布;(b)粉末分布状态

Fig. 4 Particle size distribution and distribution state of powder under different recycling times. (a) Particle size distribution of powder; (b) distribution state of powder

3.2 热处理态的组织特征和相分布

热处理后,试样的内部结构仍然由沿着构建方向生长的柱状晶体组成,并未出现明显的再结晶区,并在晶界和晶粒内出现了多种类型的析出相。如图5(a)、(d)、(g)、(j)所示,四种热处理态试样均在晶界上析出了弥散分布的纳米尺寸的块状碳化物和短棒状 δ 相,平均尺寸分别为400 nm和300 nm。在晶粒的内部结构中,我们可以观察到经过热处理仍未完全消除的少量块状Laves相,它们基本处于胞状组织边缘,Laves相的平均尺寸大约为100 nm,胞状组织的平均尺寸约为0.7 μm 。此外,还有大量析出的细小圆盘状 γ'' 相和球形 γ' 相,由于两相尺寸[平均尺寸为40~50 nm,如图5(c)、(f)、(i)、(l)所示]细小,故无法区分。引起这样组织与析出相特征的主要原因如下:热处理过程中的均匀化温度高于 δ 相的溶解温度(1080 $^{\circ}\text{C}$)^[22-24],成形态合金中的Laves相和 δ 相固溶到基体中,但是由于时间不足,均匀化不充分,故部分Laves相残留;固溶处理时,大量的Nb元素在晶界

上优先析出形成 δ 相,基体中没有足够多的Nb元素,不满足 δ 相析出的条件;随后经过双时效处理,晶粒内部仅析出了弥散分布的纳米尺寸的 γ'' 及 γ' 强化相。

值得注意的是,由于粉末多次循环使用后合金成分并未发生明显改变,故微观组织结构和析出相特征并无改变。但是在13th试样的组织中可以明显观察到未熔合的孔洞和微孔等缺陷,而其他试样组织中并未出现。结合前文所述,这主要是由两方面因素导致的:1)粉末多次使用后表面形貌变粗糙(图2和3),颗粒间的摩擦系数增大,导致粉末流动性变差,工艺不适配,出现孔洞缺陷;2)粉末粒径增大(表3和图4),粉末对激光的吸收系数明显下降,由于能量输入不足,熔池不稳定,最终出现粉末未熔现象,形成孔洞。

对四种试样热处理态组织进行EBSD观察,分析粉末多次循环使用后合金的组织演变。图6为获得的晶粒取向分布图,所有试样的不同取向组织均具有高

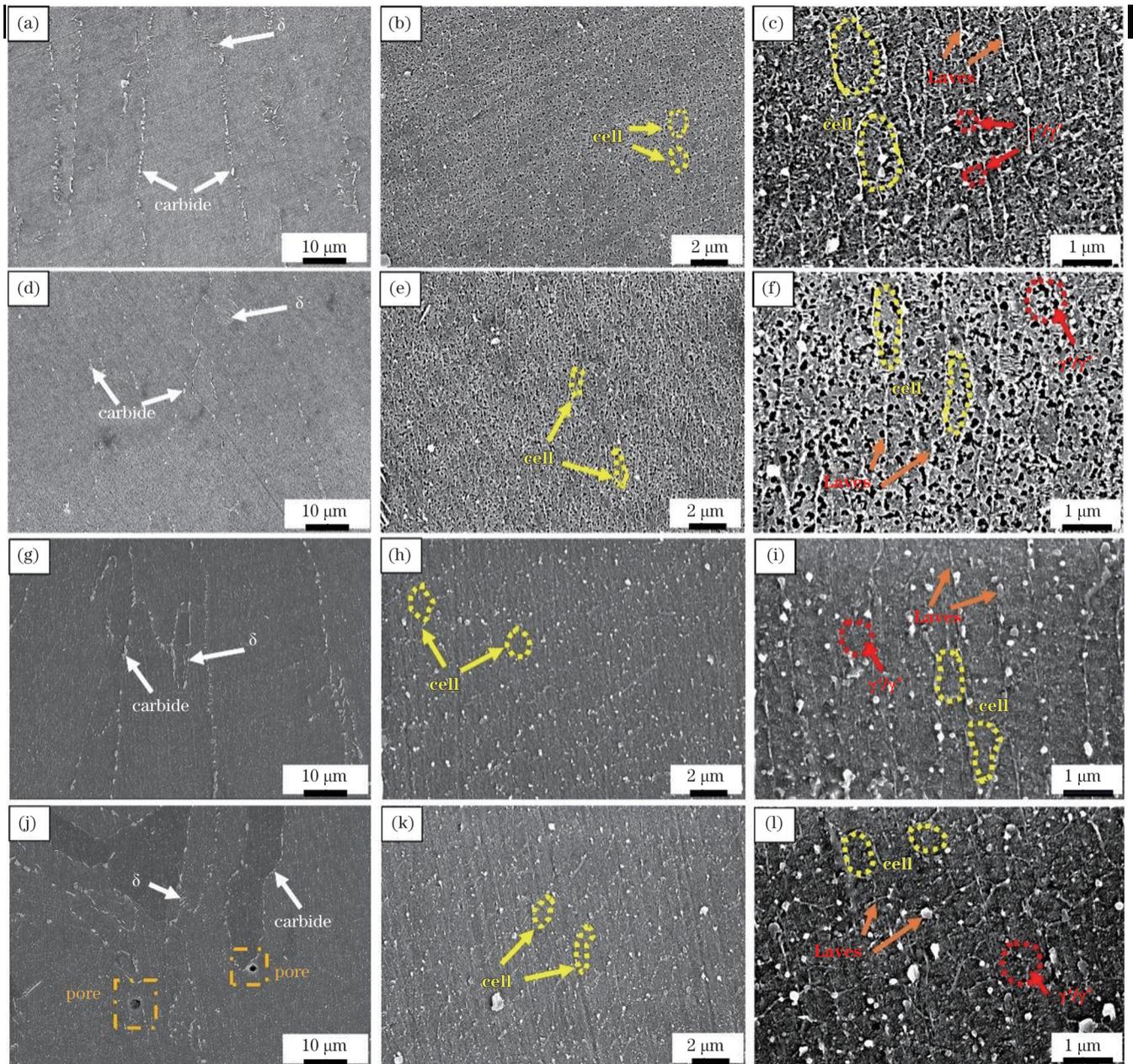


图5 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的显微组织。(a)(b)(c) 0th试样;(d)(e)(f) 6th试样;(g)(h)(i) 10th试样;(j)(k)(l) 13th试样

Fig. 5 Microstructures of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment. (a)(b)(c) 0th sample; (d)(e)(f) 6th sample; (g)(h)(i) 10th sample; (j)(k)(l) 13th sample

纵横比形状特征,再次证实了并未出现再结晶现象。晶粒尺寸统计结果显示,四种样品的平均晶粒尺寸差别很小,分别为30.3、31.5、32.3、35.3 μm ,并未受到粉末多次循环使用的影响。此外,热处理后晶粒尺寸依然细小的主要原因如下:在晶界处小角度倾斜析出的纳米尺寸的块状碳化物和短棒状 δ 相可以有效钉扎晶界,限制其迁移,进而抑制晶粒尺寸长大。同时,在时效过程中,晶粒内部又析出了大量 γ'' 及 γ' 强化相,它们进一步起到限制作用。综上所述,粉末循环使用次数与热处理态试样的组织、析出相及结构特征的相关性较弱,而与缺陷的含量密切相关,这些特征会直接影响合金的拉伸性能。

3.3 拉伸性能及断裂方式分析

3.3.1 拉伸行为

图7为四种试样热处理后在室温和650 $^{\circ}\text{C}$ 下的拉伸曲线,可以看到不同试样的拉伸性能比较接近,但随着粉末使用次数的增加,合金强度和塑性均出现轻微的下落趋势,当粉末循环使用次数为13时均达到最低值(表4),这主要归因于合金中孔洞缺陷含量的增加。此外,粉末未使用时合金性能并不是最佳,而是当粉末循环使用次数为6时合金性能达到顶点,室温下抗拉强度(UTS)为1430.00 MPa,屈服强度(YS)为1318.70 MPa,延伸率为22.00%,650 $^{\circ}\text{C}$ 下的抗拉强度(UTS)为1205.00 MPa,屈服强度(YS)为1130.00 MPa,延伸率为24.00%。这与粉末的粒径分布密切相关。

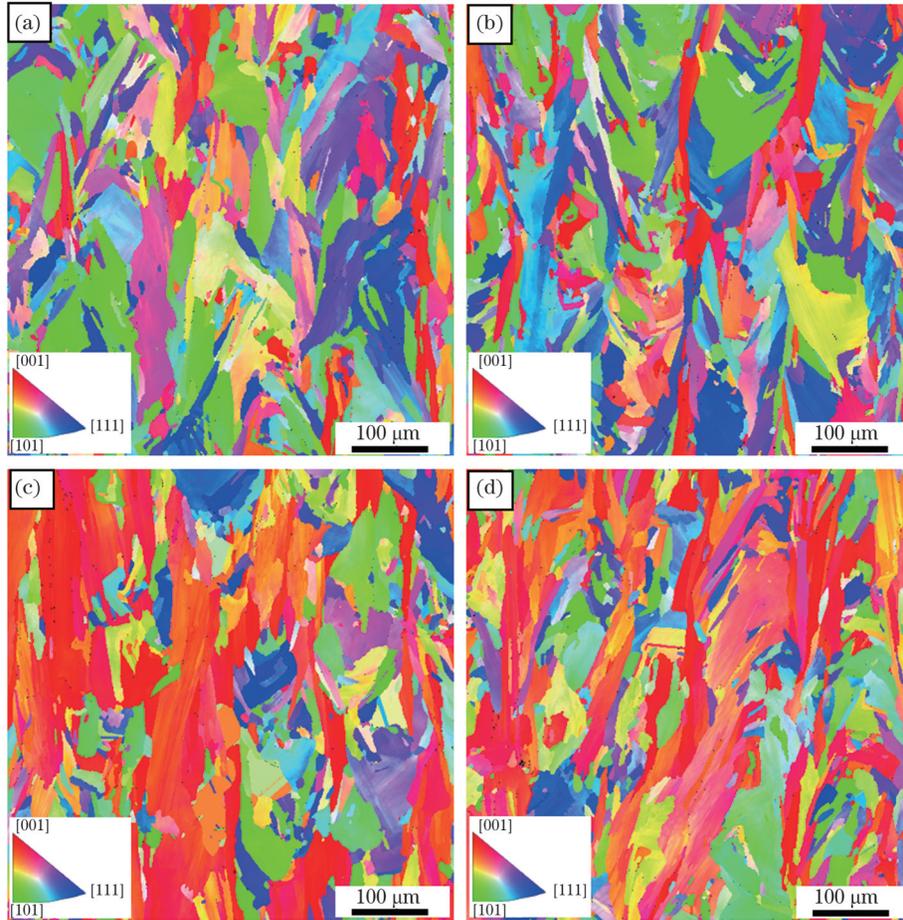


图 6 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的EBSD分析结果。(a) 0th 试样;(b) 6th 试样;(c) 10th 试样;(d) 13th 试样
Fig. 6 EBSD analysis results of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment. (a) 0th sample; (b) 6th sample; (c) 10th sample; (d) 13th sample

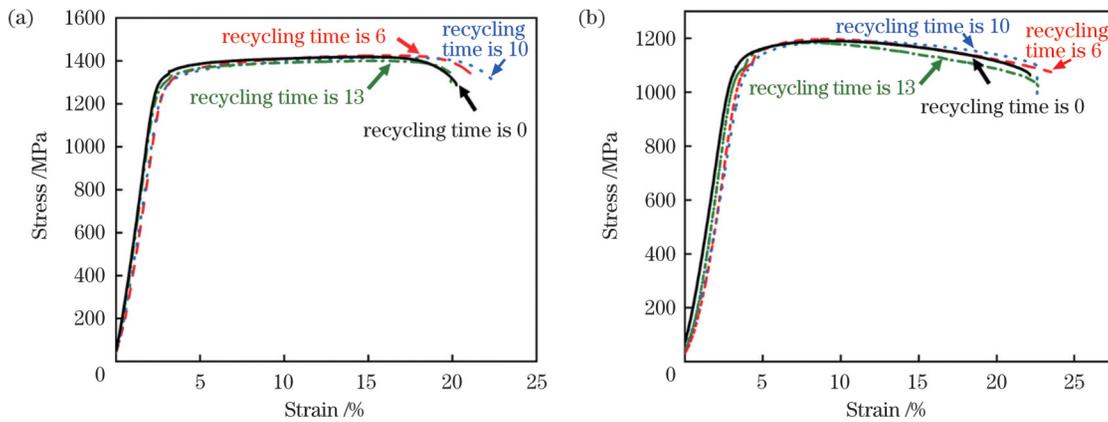


图 7 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的拉伸曲线。(a)室温;(b) 650 °C
Fig. 7 Tensile curves of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment. (a) Room temperature;(b) 650 °C

表 4 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的拉伸性能

Table 4 Tensile properties of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment

Alloy	UTS /MPa (room temperature)	YS/MPa (room temperature)	Strain /% (room temperature)	UTS /MPa (650 °C)	YS /MPa (650 °C)	Strain /% (650 °C)
0th	1418.00	1332.70	20.50	1185.00	1103.00	22.50
6th	1430.00	1318.70	22.00	1205.00	1130.00	24.00
10th	1410.00	1298.50	23.10	1180.00	1098.00	22.00
13th	1395.00	1293.00	19.50	1165.00	1078.00	20.90

当粉末循环使用次数为 0 时,虽然粉末球形度高,表面光滑,但是粒径小的细粉含量高,粉末之间的摩擦明显,所以流动性并不是最佳的[图 4(b)]。而当粉末循环使用次数为 6 时,粉末粒径略微增加,细粉含量下降,达到最佳的粉末粒径分布,同时表面粗糙度未明显增加(图 2、3),所以成形质量最好,合金性能达到最佳。因此,粉末在循环使用 6 次后合金性能最佳,在循环使用 13 次以上时合金性能则呈现下降趋势。

3.3.2 室温拉伸断口的组织分析

图 8 为四种试样在室温(RT)下拉伸断裂后的断口宏观形貌。所有试样的断口形貌基本相似,粉末循

环使用并未对室温下的断裂方式产生明显影响。仔细分析断口表面可以看到,室温下的断口组织主要由两种区域组成:一种是具有典型河流花样的解理台阶区域[图 8(b)、(e)、(h)、(k)];另一种则是由微孔聚集形成的区域[图 8(c)、(f)、(i)、(l)],该区域具有韧窝特征。也就是说室温下所有试样的断裂方式均是由解理断裂和微孔聚集性断裂组成的混合断裂方式,试样展现出较好的塑性(表 4)。值得注意的是,虽然断裂方式基本相同,但是断口表面的缺陷含量明显不同,如图 8(b)、(e)、(h)、(k)所示,箭头所指为孔洞,三角形处为裂纹。经过简单统计可以看到,随着粉末使用次

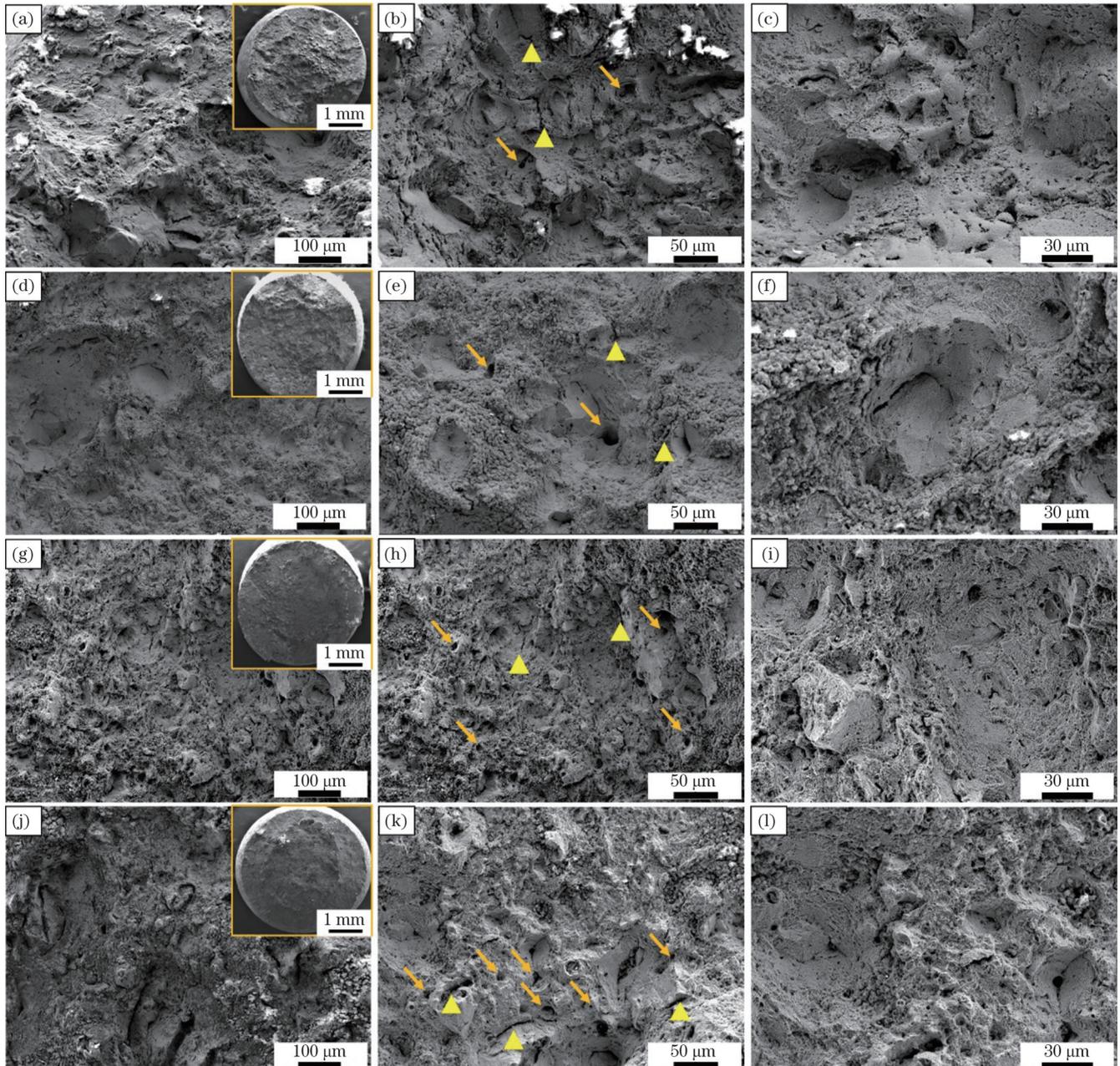


图 8 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的室温拉伸断口形貌。(a)(b)(c) 0th 试样;(d)(e)(f) 6th 试样;

(g)(h)(i) 10th 试样;(j)(k)(l) 13th 试样

Fig. 8 RT tensile fracture morphologies of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment. (a)(b)(c) 0th sample; (d)(e)(f) 6th sample; (g)(h)(i) 10th sample; (j)(k)(l) 13th sample

数的增加,缺陷含量明显增加,尤其是严重影响拉伸性能的裂纹数量显著增加,这也与 13th 试样性能最差相互印证。

为了分析室温断裂过程中裂纹萌生和扩展的区域并确定失效源,对断口纵剖面组织进行了分析,如图 9 所示。通过纵剖面组织可以直观地看到裂纹、孔洞等缺陷含量的确随着粉末使用次数的增加而增大,如图 9(a)、(e)、(i)、(m) 所示。通过进一步放大部分区域可以看到,孔洞主要出现在晶界上并在 13th 试样中数量最多,同时还可以在孔洞内部观察到残留的 δ 相和碳化物。孔洞主要有两类:一类是本身尺寸较小的孔洞,细小的 δ 相可以阻碍微孔变形,避免成

为裂纹源[图 9(e)、(g)];另一类是 δ 相残留很少的大尺寸孔洞,易产生裂纹,并破坏晶界完整性,成为失效源。孔洞的形成方式有两种:一种是多次循环后孔洞缺陷增加,晶界上紧邻的微孔可能会在加载外力的作用下发生部分连通[图 9(j)、(n)];另一种是晶界上部分大尺寸的碳化物和 δ 相(尺寸为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$)与基体的相干性减弱,可能在变形中剥离脱落,形成大尺寸孔洞。此外,室温变形中的胞状结构未发生明显变化,边缘残留的 Laves 相的形貌、尺寸也未发生改变。综上所述,室温拉伸裂纹的萌生和扩展主要发生在晶界上大尺寸孔洞附近,并随着粉末循环使用次数的增加而逐渐明显。

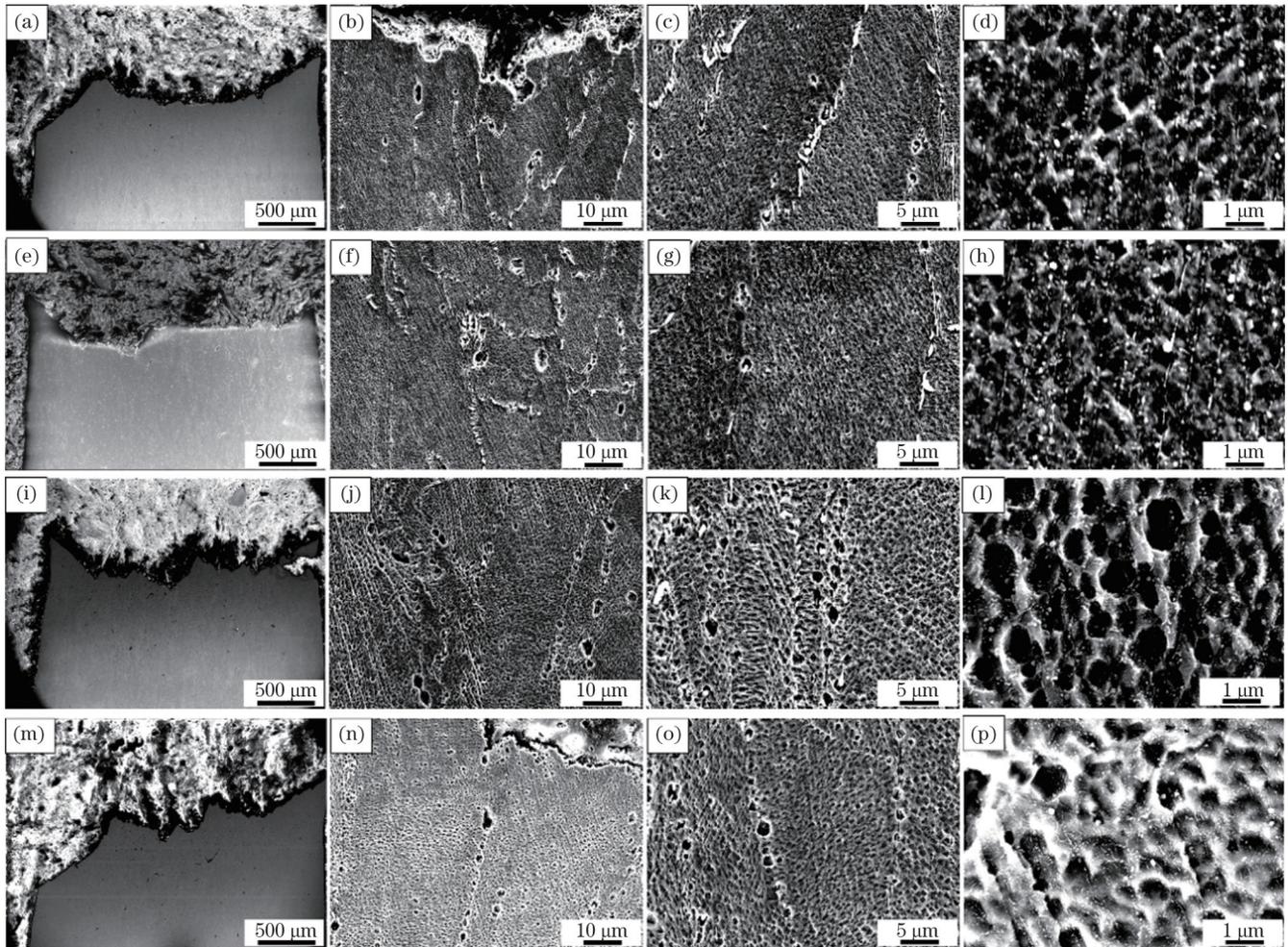


图 9 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的室温拉伸断口的纵剖面显微组织。(a)(b)(c)(d) 0th 试样; (e)(f)(g)(h) 6th 试样; (i)(j)(k)(l) 10th 试样; (m)(n)(o)(p) 13th 试样

Fig. 9 Longitudinal section microstructures of RT tensile fracture morphologies of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment. (a)(b)(c)(d) 0th sample; (e)(f)(g)(h) 6th sample; (i)(j)(k)(l) 10th sample; (m)(n)(o)(p) 13th sample

3.3.3 650 °C 拉伸断口的组织分析

图 10 为四种试样在 650 °C 下拉伸断裂后的断口宏观形貌。同样可以看到,所有试样的断口特征基本相似。仔细分析断口表面可以看到,650 °C 下的断口结构主要由单一的、尺寸在 $5\ \mu\text{m}$ 以内的细密切窝组成,无明显裂纹及孔隙,表明此时断裂机制以韧性良好的微孔聚

集性断裂为主。同样也可以看到断口表面的缺陷含量明显不同:如图 10(b)、(e)、(h)、(k) 所示,箭头标记的孔洞数量随着粉末使用次数的增加仍然不断增多,在 13th 试样中达到最大;图 10(c)、(f)、(i)、(l) 中三角形标记的裂纹数量的变化趋势与孔洞基本一致。因此,650 °C 拉伸性能也同样随着缺陷含量的增加而不断降低。

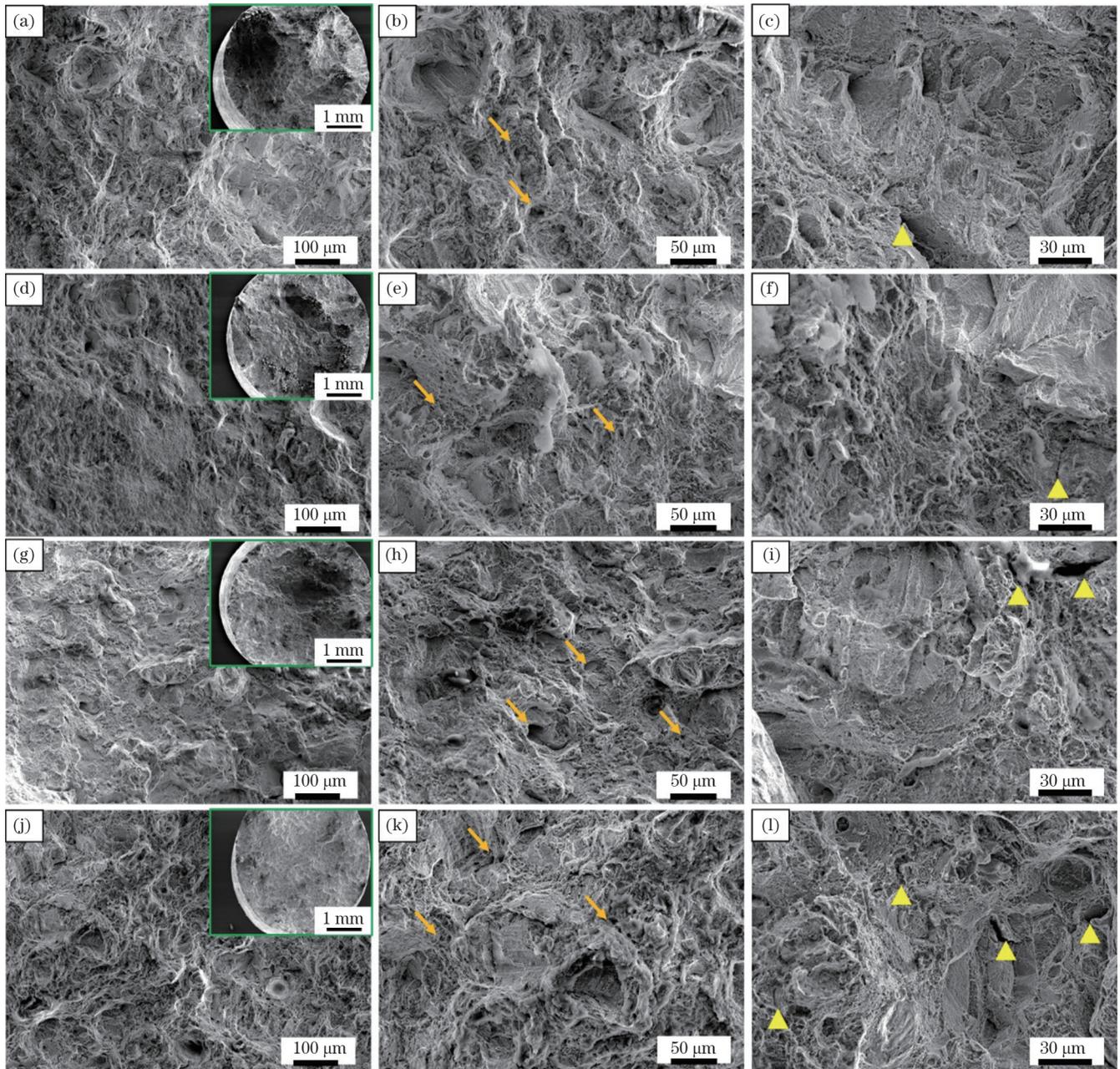


图 10 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的 650 °C 拉伸断口形貌。(a)(b)(c) 0th 试样; (d)(e)(f) 6th 试样; (g)(h)(i) 10th 试样; (j)(k)(l) 13th 试样

Fig. 10 650 °C tensile fracture morphologies of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment. (a)(b)(c) 0th sample; (d)(e)(f) 6th sample; (g)(h)(i) 10th sample; (j)(k)(l) 13th sample

图 11 为四种试样在 650 °C 下拉伸断裂后的断口纵剖面组织。可以看到裂纹、孔洞等缺陷含量的确在不断增加[图 11(a)、(e)、(i)、(m)], 并且与室温相比尺寸较大、形貌清晰。通过进一步放大部分区域可以看到, 随着温度的升高, 裂纹萌生和扩展的源头基本都来自于微孔聚集后形成的大尺寸孔洞(长度为 5~10 μm, 宽度为 3~5 μm), 并且大量微孔聚集形成的特大孔洞已经直接演变为裂纹, 严重破坏晶界的完整性。此外, 晶界上析出的 δ 相和碳化物对微孔合并及裂纹扩展的阻碍作用明显减小, 它们基本都残留在孔洞内, 如图 11(b)、(f)、(j)、(n) 所示。胞状结构也

发生一定的粗化, 平均尺寸由室温下的 40 μm 长大至 50 μm, 主要归因于 650 °C 接近于二级时效温度, 胞状结构边缘的 Laves 相在时效过程中长大, 如图 11(d)、(h)、(l)、(p) 所示。综上所述, 650 °C 拉伸断裂为单一的微孔聚集型断裂, 晶界上微孔聚集形成的大孔洞是裂纹萌生和扩展的源头, 与粉末循环使用次数密切相关。

3.3.4 拉伸强韧化机制的分析

对距离断口 5 mm 附近的组织进行透射观察, 分析粉末循环使用次数对室温和 650 °C 下的拉伸变形机制的影响。图 12 为四种试样在室温下拉伸断裂后的

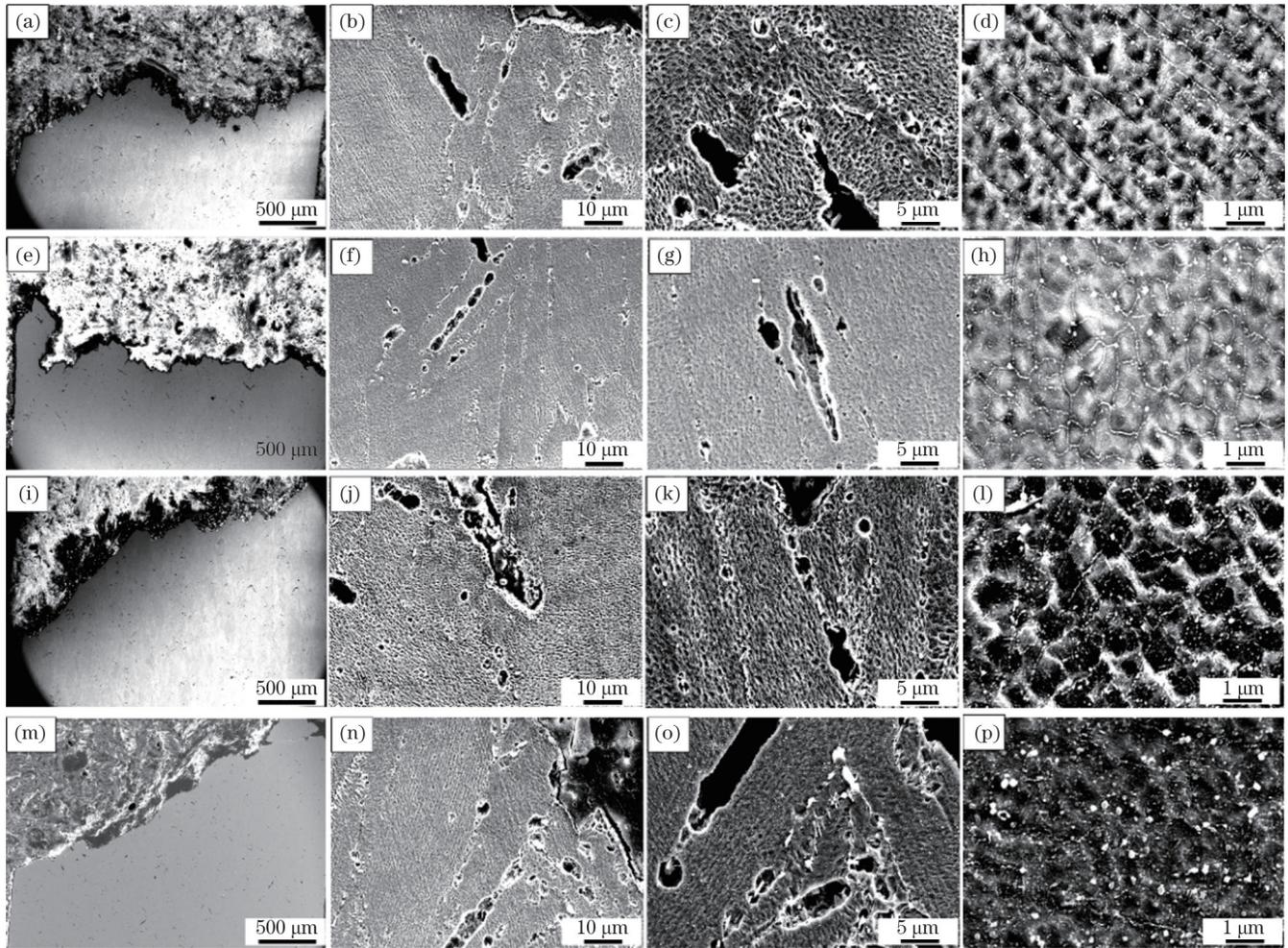


图 11 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的 650 °C 拉伸断口的纵剖面显微组织。(a)(b)(c)(d) 0th 试样;

(e)(f)(g)(h) 6th 试样;(i)(j)(k)(l) 10th 试样;(m)(n)(o)(p) 13th 试样

Fig. 11 Longitudinal section microstructures of 650 °C tensile fracture morphologies of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment. (a)(b)(c)(d) 0th sample; (e)(f)(g)(h) 6th sample; (i)(j)(k)(l) 10th sample; (m)(n)(o)(p) 13th sample

透射组织图片,可以看到变形过程与位错组态、析出相特征及组织特征密切相关,并且在所有试样中的分布特征基本相似。首先,位错在晶界上的纳米 δ 相或碳化物处严重塞积,并相互缠结形成位错胞,如图 12(a)、(e)、(c)、(g) 所示,即析出相有效地钉扎位错,限制其运动,抵抗变形,提升合金性能^[25];其次,在晶粒内部的胞状组织边缘,本文特殊的热处理制度保留了部分细小的纳米尺寸的 Laves 相,其也起到了钉扎位错的作用,限制其切入胞状组织,保持结构完整性,协调变形,如图 12(b)、(c)、(f)、(g) 所示;再者,胞状组织内大量析出的圆盘状 γ' 及点状 γ' 强化相可以进一步地限制位错的滑移运动。此外,也出现了由高密度位错组成的穿过多个胞状组织的滑移带,其对性能不利,如图 12(a)、(e) 所示。最后,热处理态组织具有大量细小的晶粒,其可以整体协调变形,分担应力,强化合金性能。

图 13 为四种试样在 650 °C 下拉伸断裂后的透射组织图片,所有试样中位错、析出相的分布特征基本相

似,其中 MTs 为形变微孪晶。位错在晶界上的纳米 δ 相和碳化物处仍然严重塞积,但是析出相的尺寸比室温时大一些,如图 13(b)、(c)、(e) 所示。虽然析出相可以钉扎位错,限制其运动,但是延缓位错聚集形成微孔的能力下降^[26]。加上温度的作用,孔洞的形成和合并加剧,形成沿晶界分布的裂纹[图 11(n)、(o)],合金性能受损。在晶粒内部的胞状组织边缘,细小 Laves 相仍起到了钉扎位错的作用,限制其切入胞状组织,如图 13(a)、(e)、(c)、(g) 所示。胞状组织内大量析出的圆盘状 γ' 及点状 γ' 强化相的尺寸也有所增加,可以清晰观察到其形貌,根据 Orowan 强化机制^[27]可知,限制位错滑移运动的方式转变为并存的切过和绕过方式。此外,高密度位错组成的穿过多个胞状组织的滑移带数量减少,降低了对材料性能的不利影响,如图 11(c)、(e) 所示。最后,中温拉伸过程中晶粒内部出现了纳米级宽度的微孪晶,如图 11(b)、(f)、(d)、(h) 所示,它们可以起到协调变形、提升强度的作用。

经过透射组织的对比分析发现,粉末循环次数对

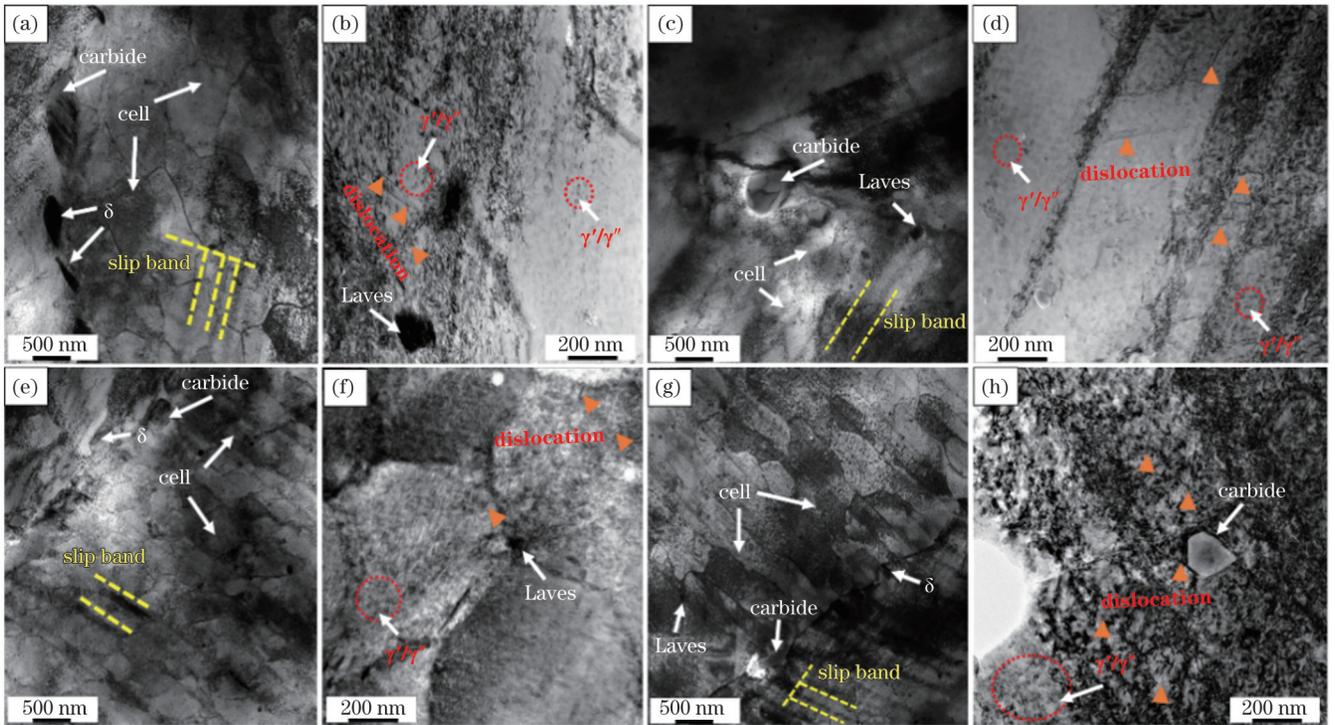


图 12 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的室温拉伸断口附近的 TEM 图。(a)(b) 0th 试样;(c)(d) 6th 试样;
(e)(f) 10th 试样;(g)(h) 13th 试样

Fig. 12 TEM images near RT tensile fracture of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment.

(a)(b) 0th sample; (c)(d) 6th sample; (e)(f) 10th sample; (g)(h) 13th sample

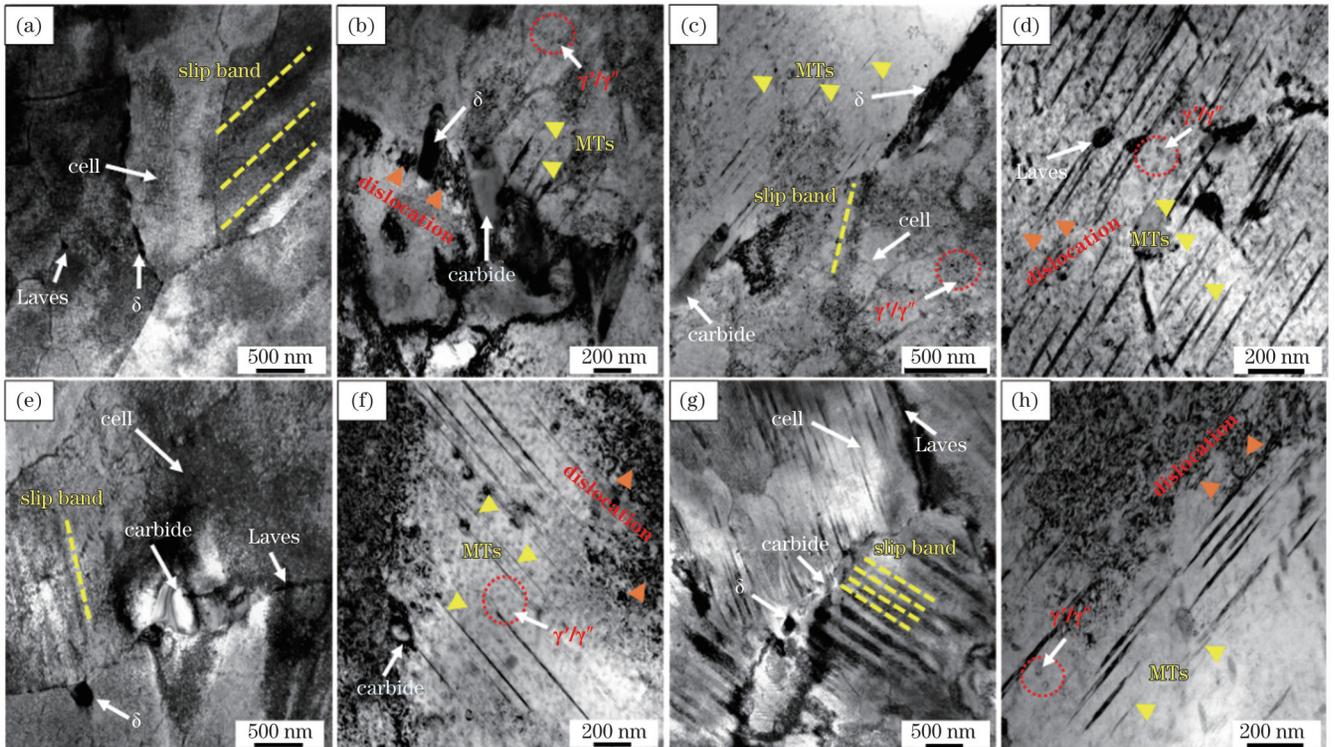


图 13 不同粉末循环使用次数下制备的样品在热处理后的 650 °C 拉伸断口附近的 TEM 图。(a)(b) 0th 试样;(c)(d) 6th 试样;
(e)(f) 10th 试样;(g)(h) 13th 试样

Fig. 13 TEM images near 650 °C tensile fracture of samples prepared under different powder recycling times after heat treatment.

(a)(b) 0th sample; (c)(d) 6th sample; (e)(f) 10th sample; (g)(h) 13th sample

合金的强韧化机制无明显影响。合金的强韧化机制与测试温度直接相关,强韧化来源主要为以下几点:1)析

出强化($\Delta\sigma_p$)。析出强化主要由 γ'' 及 γ' 相的相干强化贡献^[28],与其体积分数、半径和纵横比密切相关。本文

热处理后的 40~50 nm 析出相具有良好的析出强化效果。2) 位错强化($\Delta\sigma_b$)。位错强化的贡献可以用 Bailey Hesh 关系^[29]表示,其随变形组织中位错密度的增加而增大。本文中纳米 δ 相、碳化物和 Laves 相附近均塞积了高密度的位错,有效地强化了晶界,提升了合金强度。3) 细晶强化($\Delta\sigma_p$)。细晶强化对强度的贡献通常由 Hall-Petch 方程^[30]表示,本文中晶粒尺寸(30 μm 左右)细小,强化效果明显,协调变形、增强韧性的能力也

突出。图 14 详细展示了不同温度下析出相、位错、孪晶、晶界以及胞状组织的分布特征,并给出了相关强化机制的示意图,其中 GBs 为晶界,Dis 为位错。本文采用的合理热处理方法为 SLM 制备的 GH4169 合金带来了上述综合性的强化效果,这在先前的研究中鲜有提及。同时,该合金的综合拉伸性能显著优于文献^[31-34]中已报道的通过增材制造、铸造和锻造工艺制备的 GH4169 和 IN718 合金,如表 5 所示。

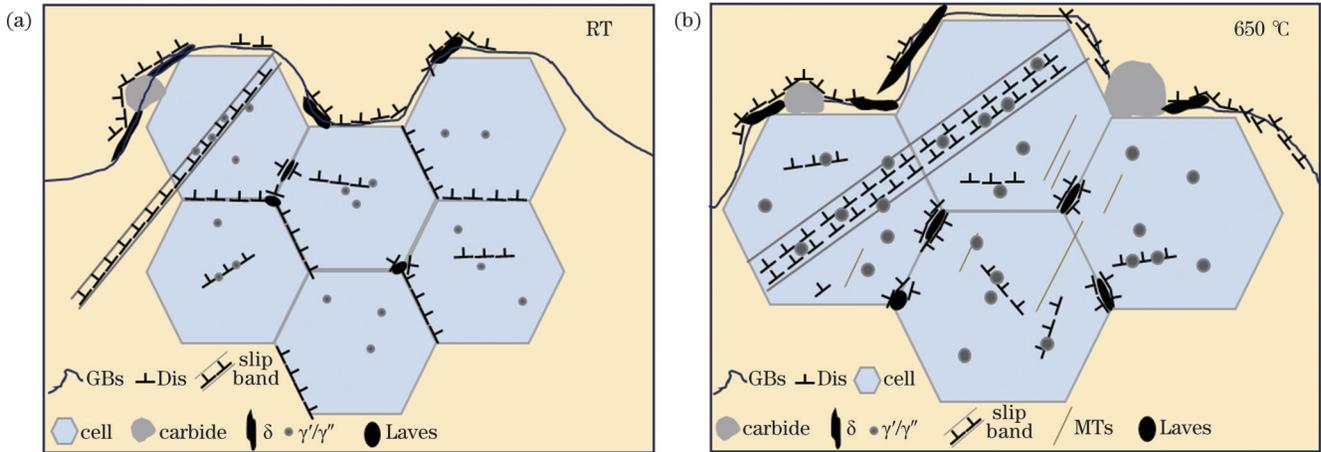


图 14 室温和 650 °C 下的拉伸变形机制。(a) 室温; (b) 650 °C

Fig. 14 Tensile deformation mechanisms at RT and 650 °C. (a) RT; (b) 650 °C

表 5 热处理后不同状态的 GH4169 合金的性能对比

Table 5 Performance comparison of GH4169 alloys with different states after heat treatment

Alloy	UTS /MPa (room temperature)	YS/MPa (room temperature)	Strain /% (room temperature)	UTS /MPa (650 °C)	YS /MPa (650 °C)	Strain /% (650 °C)
Casting	1082.00	912.00	27.80	-	-	-
Forge	1280.00	1030.00	15.00	1000.00	860.00	15.00
AM	1390.80	-	12.40	1126.00	965.00	21.00
This research	1415.00	1236.00	33.00	1181.00	1029.00	26.00

4 结 论

通过对不同粉末循环使用次数下制备的 GH4169 合金的组织、拉伸性能等进行对比分析,研究了粉末循环使用次数对粉末缺陷和粒径、合金微观组织、拉伸行为和断裂方式的影响,进一步分析了不同温度下合金的拉伸强韧化机制,得出如下结论。

1) 粉末循环使用多次后,小尺寸细粉消耗较多,不规则、大尺寸粉末数量增多,粉末表面粗糙度增加, D50 由 28.62 μm 增加至 38.09 μm ,流动性变差,粉末与工艺的适配性变差,但粉末合金成分并未发生明显改变。

2) 试样热处理后,均在晶界上析出了弥散分布的纳米尺寸块状碳化物和短棒状 δ 相,晶粒内存在残留 Laves 相、大量的胞状组织以及胞内细小圆盘状 γ'' 相和球形 γ' 相。此外,粉末循环使用次数最多的 13th 试样在热处理后组织出现未熔合的孔洞和微孔等缺陷。

3) 所有试样在室温下的拉伸断裂方式均为解理

断裂和微孔聚集性断裂组成的混合断裂方式,650 °C 下均为微孔聚集性断裂。粉末循环使用后组织的孔洞、裂纹缺陷含量明显增加,尤其是在 650 °C 下,微孔可直接合并形成裂纹,损伤合金性能。粉末循环使用次数为 6 时试样性能达到最佳,粉末循环使用次数为 13 时试样性能最差,并随着粉末循环使用次数的增加试样性能开始逐步下降。

4) 合金拉伸变形机制均以纳米 δ 相、碳化物、Laves 相及 γ'' 和 γ' 强化相阻碍位错运动为主,在 650 °C 时出现了微孪晶,其协同强化强度和塑性。强韧化的主要来源为析出强化、位错强化和细晶强化。

参 考 文 献

- [1] 卢秉恒. 增材制造技术: 现状与未来[J]. 中国机械工程, 2020, 31(1): 19-23.
Lu B H. Additive manufacturing: current situation and future[J]. China Mechanical Engineering, 2020, 31(1): 19-23.
- [2] 张学军, 唐思熠, 肇恒跃, 等. 3D 打印技术研究现状和关键技术[J]. 材料工程, 2016, 44(2): 122-128.

- Zhang X J, Tang S Y, Zhao H Y, et al. Research status and key technologies of 3D printing[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(2): 122-128.
- [3] 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.
- [4] 宋长辉, 付厚雄, 严仲伟, 等. 激光粉末床熔融成形内部质量缺陷及其调控方法[J]. *中国激光*, 2022, 49(14): 1402801.
- Song C H, Fu H X, Yan Z W, et al. Internal defects and control methods of laser powder bed fusion forming[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(14): 1402801.
- [5] Cordova L, Bor T, de Smit M, et al. Measuring the spreadability of pre-treated and moisturized powders for laser powder bed fusion [J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 101082.
- [6] Sutton A T, Kriewall C S, Karnati S, et al. Characterization of AISI 304L stainless steel powder recycled in the laser powder-bed fusion process[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 100981.
- [7] Ahmed F, Ali U, Sarker D, et al. Study of powder recycling and its effect on printed parts during laser powder-bed fusion of 17-4 PH stainless steel[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2020, 278: 116522.
- [8] Ganeriwala R K, Strantz M, King W E, et al. Evaluation of a thermomechanical model for prediction of residual stress during laser powder bed fusion of Ti-6Al-4V[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 27: 489-502.
- [9] Popov V V, Jr, Katz-Demyanetz A, Garkun A, et al. The effect of powder recycling on the mechanical properties and microstructure of electron beam melted Ti-6Al-4V specimens[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 834-843.
- [10] Zhang D Y, Feng Z, Wang C J, et al. Comparison of microstructures and mechanical properties of Inconel 718 alloy processed by selective laser melting and casting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 724: 357-367.
- [11] 闫雪, 阮雪茜. 增材制造技术在航空发动机中的应用及发展[J]. *航空制造技术*, 2016, 59(21): 70-75.
- Yan X, Ruan X Q. Application and development of additive manufacturing technology in aeroengine[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2016, 59(21): 70-75.
- [12] 张杰, 张群莉, 姚建华, 等. 激光熔覆 IN718 合金工艺优化及界面组织性能分析[J]. *中国激光*, 2022, 49(16): 1602021.
- Zhang J, Zhang Q L, Yao J H, et al. Process optimization and interfacial microstructure and properties analysis of laser clad IN718 alloy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(16): 1602021.
- [13] Ardila L C, Garcíandia F, González-Díaz J B, et al. Effect of IN718 recycled powder reuse on properties of parts manufactured by means of selective laser melting[J]. *Physics Procedia*, 2014, 56: 99-107.
- [14] 李勇. GH3536 合金选区激光熔化成形行为及高温性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2019.
- Li Y. Research on forming behavior and high temperature properties of GH3536 superalloy by selective laser melting technology[D]. Beijing: General Research Institute of Mechanical Sciences, 2019.
- [15] 魏先平, 郑文杰, 宋志刚, 等. 热处理对 Inconel 718 合金组织及力学性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(8): 53-58.
- Wei X P, Zheng W J, Song Z G, et al. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Inconel 718 alloy [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(8): 53-58.
- [16] Strondl A, Lyckfeldt O, Brodin H, et al. Characterization and control of powder properties for additive manufacturing[J]. *JOM*, 2015, 67(3): 549-554.
- [17] Carrion P E, Soltani-Tehrani A, Phan N, et al. Powder recycling effects on the tensile and fatigue behavior of additively manufactured Ti-6Al-4V parts[J]. *JOM*, 2019, 71(3): 963-973.
- [18] Hunter L W, Brackett D, Brierley N, et al. Assessment of trapped powder removal and inspection strategies for powder bed fusion techniques[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2020, 106(9): 4521-4532.
- [19] Choi H, Kim S, Goto M, et al. Effect of powder recycling on room and elevated temperature damage tolerability of Inconel 718 alloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Materials Characterization*, 2021, 171: 110818.
- [20] Zhang D Y, Niu W, Cao X Y, et al. Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melting manufactured Inconel 718 superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 644: 32-40.
- [21] Gao Y, Zhang D Y, Cao M, et al. Effect of δ phase on high temperature mechanical performances of Inconel 718 fabricated with SLM process[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 767: 138327.
- [22] Radavich J F. The physical metallurgy of cast and wrought alloy 718[EB/OL]. [2022-12-08]. https://www.tms.org/SuperAlloys/10.7449/1989/SuperAlloys_1989_229_240.pdf.
- [23] Azadian S, Wei L Y, Warren R. Delta phase precipitation in Inconel 718[J]. *Materials Characterization*, 2004, 53(1): 7-16.
- [24] Cai D Y, Zhang W H, Nie P L, et al. Dissolution kinetics of δ phase and its influence on the notch sensitivity of Inconel 718[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(3): 220-225.
- [25] Cao M, Zhang D Y, Gao Y, et al. The effect of homogenization temperature on the microstructure and high temperature mechanical performance of SLM-fabricated IN718 alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 801: 140427.
- [26] 安金岚, 王磊, 刘杨, 等. 长期时效对 GH4169 合金组织演化及低周疲劳行为的影响[J]. *金属学报*, 2015, 51(7): 835-843.
- An J L, Wang L, Liu Y, et al. Influences of long-term aging on microstructure evolution and low cycle fatigue behavior of GH4169 alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(7): 835-843.
- [27] Liu H D, Wang D Z, Zhou L P, et al. Excellent double-aging strengthening effect with the high density γ' phase of 945A nickel-based alloy[J]. *Crystals*, 2022, 12(2): 175.
- [28] Smith T R, Sugar J D, San Marchi C, et al. Strengthening mechanisms in directed energy deposited austenitic stainless steel [J]. *Acta Materialia*, 2019, 164: 728-740.
- [29] Zhang S Y, Lin X, Wang L L, et al. Strengthening mechanisms in selective laser-melted Inconel718 superalloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 812: 141145.
- [30] Sui S, Tan H, Chen J, et al. The influence of Laves phases on the room temperature tensile properties of Inconel 718 fabricated by powder feeding laser additive manufacturing[J]. *Acta Materialia*, 2019, 164: 413-427.
- [31] Xu J Y, Ding Y T, Gao Y B, et al. Grain refinement and crack inhibition of hard-to-weld Inconel 738 alloy by altering the scanning strategy during selective laser melting[J]. *Materials & Design*, 2021, 209: 109940.
- [32] Deng H Z, Wang L, Liu Y, et al. Microstructure and tensile properties of IN718 superalloy aged with temperature/stress coupled field[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 4747-4756.
- [33] Li X F, Zhang J, Fu Q Q, et al. Tensile mechanical properties and fracture behaviors of nickel-based superalloy 718 in the presence of hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(43): 20118-20132.
- [34] Gribbin S, Ghorbanpour S, Ferreri N C, et al. Role of grain structure, grain boundaries, crystallographic texture, precipitates, and porosity on fatigue behavior of Inconel 718 at room and elevated temperatures[J]. *Materials Characterization*, 2019, 149: 184-197.

Effect of Powder Recycling on Microstructure and Tensile Behavior of GH4169 Alloy Fabricated by Selective Laser Melting

Song Wei^{1,2}, Zhu Yuping¹, Liang Jingjing¹, Zhou Yizhou¹, Sun Xiaofeng¹, Li Jinguo^{1*}

¹*Shi-Changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China;*

²*School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, Liaoning, China*

Abstract

Objective GH4169 superalloys are widely used in aerospace engines and other high-temperature components. Powder recycling of the GH4169 alloy during selective laser melting (SLM) can significantly reduce the preparation cost and shorten production cycles. However, the components formed by the SLM using recycled alloy powders exhibit differences in microstructural defects and performance behavior because of changes in the size distribution, shape, uniformity, and composition of the powders. This study investigates the effects of the microstructure, defects, and particle size distribution of GH4169 alloy powders after different recycling times on the microstructure, phase distribution, tensile behavior, and deformation mechanism of formed parts in a heat-treated state.

Methods The GH4169 alloy powder prepared via argon atomization is used in the SLM forming process. The powder is printed and reused for 0–13 times without adding the newly prepared powder. The large-sized inclusions and support residues are removed by using a 100 μm powder sieve. The specimens are defined as 0th, 6th, 10th, and 13th specimens, according to the number of times the powder is recycled, as shown in Table 1. The 0th, 6th, 10th, and 13th specimens are heat-treated after SLM formation, using the heat-treatment schedule shown in Table 2. Finally, after sample preparation and polishing, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) photographic analyses are performed.

Results and Discussions After multiple powder recyclings, the powder still exhibits good overall degree of sphericity, but the powder morphology changes with an increase in the usage time. The number of defective powders, such as satellite powder and irregular particles, is relatively small among powders with fewer recycling times (0 and 6), as indicated by the powder particles marked by the dashed circle in Fig. 1. However, as the recycling time gradually increases, the number of satellite balls in the powder significantly increases in the 10th and 13th samples. Some particles even have 2 or 3 layers of irregular powder coated on their surfaces, which results in an increase in the powder surface roughness and a decrease in flowability, thereby leading to the formation of unmelted pores and micropores in the heat-treated samples (Fig. 4). After treatment, the nanosized γ'' and γ' strengthening phases as well as residual Laves phases exist in the matrix. Moreover, nanosized δ phases and carbides exist at the grain boundaries. As the powder recycling time increases, there is a slight decrease in both the strength and plasticity of the alloy. Each reaches its lowest value in the 13th sample (Table 4) at room temperature (RT) and 650 $^{\circ}\text{C}$, which is mainly attributable to the increase in the content of pore defects in the alloy. However, in the 6th sample, the performance reaches its peak, with an ultimate tensile strength (UTS) of 1430.00 MPa, yield strength (YS) of 1318.70 MPa, and elongation of 22.00% at RT. At 650 $^{\circ}\text{C}$, the performance has a UTS of 1205.00 MPa, YS of 1130.00 MPa, and elongation of 24.00%. The tensile fracture mode of all specimens at RT is a mixture of cleavage fracture and microporous aggregation fracture, and microporous aggregation fracture is observed at 650 $^{\circ}\text{C}$. After powder recycling, the content of porosity and crack defects significantly increases, especially at 650 $^{\circ}\text{C}$, where micropores can directly merge to form cracks and thereby damage the properties of the alloy.

Conclusions In this study, the average particle size of the powder increases, the surface roughness increases, and the fluidity decreases after powder recycling, resulting in pore defects in the heat-treated specimens and leading to the impairment of mechanical properties of the alloys. However, the fracture mode and deformation mechanism are unaffected. The tensile deformation mechanisms of the alloy at the two selected temperatures are the nanoscale δ phase, carbides, Laves phase, and γ''/γ' hinder dislocation movement. At 650 $^{\circ}\text{C}$, micro-twinning appears, synergistically strengthening the strength and plasticity. The main sources of strengthening and toughening are the precipitation strengthening, dislocation strengthening, and fine grain strengthening.

Key words additive manufacturing; selective laser melting; GH4169 alloy; powder characteristics; microstructural evolution; tensile behavior