热处理对激光熔化沉积成形 GH3536 合金组织 演变的影响

郝铭淞¹,刘丽荣¹,李金国²,梁静静²

(1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院,辽宁沈阳 110870;2. 中国科学院金属研究所,辽宁沈阳 110016)

摘要:利用激光熔化沉积(LMD)成形技术制备GH3536镍基高温合金,利用X射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、电子探针(EPMA)等方法研究双级时效处理、固溶 处理+双级时效处理对GH3536合金组织演变的影响规律、表征相组成和组织情况。结果表 明:GH3536合金粉末相组成为γ固溶体;沉积态GH3536合金相组成为γ固溶体,晶界有粒 状相析出;双级时效处理后,晶界析出针状相和片层状相;LMD沉积态试样经固溶处理后, 合金元素扩散加强,熔池边界逐渐消失;提高固溶处理温度,固溶处理+双级时效处理后, 除晶界上的析出相外,晶粒内部也出现弥散析出相。EPMA结果表明,这些相富含C、Cr、 Mo,主要相组成是Laves相和碳化物。

关键词: 激光熔化沉积成形; GH3536镍基高温合金; 热处理; 显微组织

航空发动机被视为飞机的"心脏",其质量的好坏直接影响飞机的安全性、可 靠性和经济性,是决定飞行性能和经济性能的关键因素。航空航天的发动机工作环 境十分恶劣,需在高温、高压环境下长期工作,因此对发动机零部件材料的性能要 求较高。在目前的航空航天领域中,对热端材料的要求越来越高。

镍基高温合金是可以在高温条件下(650~1000 ℃)长期使用的高性能材料^[1], 具备良好的抗氧化性、抗蠕变性和抗热腐蚀性^[2-3]。但是,镍基高温合金具有熔点 高、难变形、易开裂等特点,常用的铸造、锻造和机加工等传统的方式制造结构复 杂的零件存在工艺流程长、能耗高、模具消耗过快等问题^[4-5]。激光熔化沉积成形 (Laser Melting Deposition)综合了快速成形技术以及激光熔覆技术的特点,是一种 新型无模具、短流程、低成本、数字化、柔性高的金属零部件先进成形加工技术。 它是从CAD设计的三维实体数据出发,以合金粉末作为初始材料,逐点扫描实现 零部件的近净成形。该技术集设计与制造为一体,能够突破传统工艺制备多孔、网 络、空心等复杂结构的技术瓶颈,实现产品结构复杂化和轻量化[6-8]。目前,对于 高温合金激光成形方面已有大量的研究,成形方式多以激光选区熔化成形(SLM) 为主,材料包括Inconel625、Inconel718等。研究内容多涉及工艺优化、组织与力学 性能以及热处理等方面。李帅等^[9]研究发现SLM成形的Inconel625合金主要具有沿 (001)方向生长的柱状晶组织,由奥氏体结构组成,未发现碳化物或沉淀相,一次 枝晶间距为0.5 µm。经热处理后,晶粒形貌分为熔池内部的矩形晶粒和熔池边界的等 轴晶粒,MC碳化物分布在晶界。邓晓阳等^[10]对SLM成形的Inconel718合金实施固溶 处理加双级时效处理。沉积态合金为椭圆状晶组织,由细小柱状晶组成。经热处理 后,细小柱状晶转变为等轴晶,并在晶界上析出短棒状δ相。

GH3536合金是一种主要由Cr和Mo固溶强化的Fe含量较高的镍基高温合金,在 900 ℃以下有中等的持久和蠕变强度,短时的工作温度可以达到1 080 ℃,适用于制 造航空发动机的燃烧室部件和其他高温部件。孙闪闪等^[11]对SLM成形的GH3536合 金实施固溶处理加双级时效处理和热等静压处理后,晶粒的尺寸变小,并且熔池边

作者简介:

郝铭淞(1995-),男,硕 士,研究方向为碳元素对 激光熔化沉积成形 GH3536 合金组织性能影响。E-mail: humorous15@163.com 通讯作者: 刘丽荣,女,教授,博士生 导师。电话: 18642002619, E-mail: lrliu@sut.edu.com

中图分类号:TG146.2 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2021) 11-1295-07

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFB 11060000)。 收稿日期: 2021-02-23 收到初稿, 2021-05-06 收到修订稿。 界消失,热等静压后,微裂纹完全消除。但目前LMD 成形GH3536合金的研究鲜有报道。增材制造技术制 备复杂结构高温合金具有一定的优势和先进性。美国 GE已经采用增材制造技术为LEAP航空发动机制备了 GH3536(国外牌号Hastelloy X)燃油喷嘴。增材制造 的燃油喷嘴与传统工艺制备的相比,零件数由20个减 小到1个,重量减轻了25%,寿命提高了5倍。LMD过 程中较快的冷却速度可能导致GH3536合金中的Cr、Mo 来不及析出而形成过饱和固溶体,从而起到了第二相 强化的作用。另外Laves、δ和μ等有害相的形成也会 影响高温合金的使用性能,通过热处理制度可以控制 这些相的析出行为。为此,本试验以GH3536合金粉末 作为成形材料,研究LMD成形GH3536合金的微观组织 结构以及热处理对组织演化的影响,为LMD成形高性 能GH3536合金零件的研制奠定基础。

1 试验材料与方法

试样成形材料选用的是中国科学院金属研究所制 备的气雾化GH3536粉末,化学成分如表1所示。粉末 流动性较好(≤20 s/50 g),含氧量≤300×10⁻⁶,形貌 如图1所示,形状为球形或近球形,存在个别不规则形 状,粉末的平均粒径为110 μm。

LMD成形设备为E-T-N CO₂激光器,在氩气保护 环境中使用,最大功率为4 000 W,光斑直径为2 mm, 扫描速度可达8.0 mm/s。选取铸态GH3536合金作为基 板。优化后的激光熔化沉积成形的工艺参数为:激光 扫描功率为1 200 W,扫描速度为1 200 mm/min,对基 板进行成形前预热处理,防止成形件裂纹的产生,采 用逐行扫描策略,相邻层间扫描方向旋转45°。成形试 样尺寸为10 mm × 10 mm × 10 mm,实物如图2所示。

根据GH3536合金特点,制定三种热处理制度^[12-14], 具体工艺如表2所示。对LMD沉积态和三种热处理状态 下的GH3536合金利用线切割技术切成10 mm × 10 mm × 2 mm的块体试样。采用XRD-7000型X射线衍射仪 进行物相分析。采用的腐蚀液为CuCl₂:HCl:酒精 =50 g:100 mL:100 mL,腐蚀时间为10~15 s。采用 S-3400N钨灯丝扫描电子显微镜和SU8010场发射扫描电 镜进行显微组织观察,采用SHIMADZU-EPMA-1720电 子探针显微分析仪进行元素分析。

2 试验结果与讨论

2.1 GH3536 不同状态下相分析

图3为GH3536合金粉末和LMD沉积态下的X射 线衍射图谱。两种状态下的样品分析得到γ-Ni的衍 射峰,无其他相的衍射峰说明两者的相组成都为γ固 溶体,两种状态下最高强度衍射峰对应的角度均为

	表1	GH3536粉末化学成分	
Table 1	Chemical	composition of GH3536 powder	$w_{\rm B}/\%$

Cr	Fe	Co	W	Mo	С	Ni
21.75	18.5	1.5	0.6	9.0	0.08	余量



图1 GH3536合金粉末形貌 Fig.1 Morphology of GH3536 alloy powder



图2 成形件实物图 Fig. 2 Physical drawing of finished parts

表2 LMD成形GH3536合金的热处理工艺 Table 2 Heat treatment process of GH3536 alloy formed by LMD

工艺	参数
双级时效(HT1)	720 °C/8 h+620 °C/8 h炉冷
双级时效+980 ℃ (HT2)	980°C/1 h水冷+720°C/8 h+620°C/8 h炉冷
双级时效+1 100 ℃(HT3)	1 100 ℃/1 h水冷+720 ℃/8 h+620 ℃/8 h炉冷



图3 激光熔化沉积成形不同C含量GH3536合金热处理态试样 XRD衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of heat-treated samples of GH3536 alloy with different C contents formed by LMD

43.5°。GH3536合金是固溶强化Ni-Cr-Fe型的镍基高温 合金,大量合金元素固溶在基体中。相比于其他传统 工艺,LMD成形过程中,GH3536合金在快速凝固过程 的末期会发生粉末熔化成为γ基体的转变,由于激光 熔化沉积过程中,凝固速度较快,多数析出相来不及 析出,大部分原子固溶到合金基体中,C元素在成形过 程中很难形成碳化物。因此,GH3536合金粉末的组织 和LMD沉积态的组织基本相同,都是γ固溶体。

2.2 LMD 沉积态显微组织分析

图4为含碳量0.08%C的激光熔化沉积成形GH3536 合金沉积态试样显微组织形貌。图4a、b为垂直于成 形方向的显微组织,组织存在形态不规则的近等轴晶 粒, 且晶界有明显析出。图4c-f为含碳量0.08%激光熔 化沉积成形GH3536合金试样纵截面显微组织, 合金 试样表现出激光熔化沉积成形逐点逐层扫描的特征。 图4c可以看出试样内部的各熔池间呈现出明显的"层 与层"的熔池边界搭接线, 组织中的熔池边界呈鱼鳞 状分布, 且熔池搭接状态良好。柱状晶能贯穿多层熔 池。每个熔池以冶金结合的方式紧密地结合在一起, 不仅能够保证熔池各层之间的结合强度, 而且能够保 证组织在生长方向上的连续性。图4d为试样的上部显 微组织, 组织中存在大小不一晶粒, 晶粒方向相互交 错, 在显微组织中同样可以观察到光斑的扫描路径。 图4e为GH3536合金试样的中部显微组织, 相比于上 部, 中部的晶界数量增加, 晶粒尺寸增大, 晶粒多数



 (a) 横截面1; (b) 横截面2; (c) 纵截面上部; (d) 纵截面中部; (e) 纵截面下部; (f) 纵截面 图4 LMD成形GH3536合金试样微观组织
Fig. 4 Microstructures of GH3536 alloy formed by LMD alloy sample

为垂直于熔池边界向熔池中心汇聚的柱状晶。图4f中 可以观察到,在成形试样下部存在形状大小不等的晶 粒,晶粒竞争生长,由于基板与粉末的合金成分相 同,因此存在外延生长的现象,平行于沉积方向的晶 粒逐渐变大。

成形试样的上、中、下三部分晶粒形貌不同,基 板预热时间较短,并且与空气接触,导致温度过低, 激光在刚开始熔化粉末时,粉末与基板直接接触,存 在温度差,导致成形过程中激光能量的散失。所以在 试样下部合金成分不均匀,会产生大小不一的晶粒, 析出的晶界较多。在成形过程中,随着成形试样高度 增高,新成形部分与刚刚成形部分温度差较小,随着 热量的累积导致试样整体的温度较高,试样内部的成 分更加均匀,晶粒尺寸变大,晶界析出较少。

2.3 热处理对 GH3536 合金显微组织的影响

2.3.1 热处理对合金熔池边界的影响

图5是LMD沉积态和三种热处理后的显微组织对 比图。由图5a可以看出,沉积态的显微组织有明显的 "层与层""道与道"的熔池边界搭接线。从图5b可 以看出,相比于沉积态,双级时效处理后的熔池搭接 线变浅。固溶处理+双级时效处理后,由于熔池边界的 偏聚元素进行充分扩散,导致熔池边界消失(图5c、 d)。对于激光成形材料而言,熔池边界是造成其力学性能各向异性的因素之一,熔池边界的消失可以在一定程度上改善力学性能^[15]。

2.3.2 热处理对合金晶界组织的影响

图6是不同状态下GH3536合金显微组织晶界区域 形貌。图6a为LMD沉积态试样显微组织,在晶界处有 白色粒状相析出,经EDS能谱分析,可知白色相为Cr、 Mo、W的碳化物,EDS分析结果如表3所示,在激光 熔化沉积成形过程中,GH3536合金中的Cr、Mo等元 素为碳化物的形成元素,合金中碳元素多数在晶界处 富集,因此会形成M₂₃C₆。图6b为双级时效处理后的晶 界形貌,在晶界处析出片层状白色相,双级时效过程 中,固溶在γ基体中的合金元素发生脱溶,促使析出

表3 不同碳含量GH3536合金晶界析出相各元素检测结果 Table 3 Detecting results of various elements in GH3536 alloy grain boundary precipitation phase with different carbon contents w_n/%

		cur bon contents					W B / / O	
项目	С	Cr	Fe	Co	Ni	Мо	W	
HT1	34.46	54.45	3.13	0.28	3.06	1.26	0.36	
HT2	0.15	28.33	30.61	1.05	24.61	14.74	0.51	
HT3	0.78	27.94	11.52	0.42	43.67	14.41	1.26	



(a) LMD; (b) HT1; (c) HT2; (d) HT3
图5 GH3536合金不同状态下的试样组织
Fig. 5 Microstructures of GH3536 alloys in different states

相通过晶界平移长大,由颗粒态的碳化物形成形貌为 层状的碳化物。固溶处理+双级时效处理后的GH3536 合金试样如图6c、d所示,在合金内部的晶界附近析出 针状相,与晶界呈一定角度分布,相比沉积态GH3536 合金中的晶界,经固溶处理+双级时效处理后的晶界析 出相分布均匀,有利于材料力学性能的改善和提高。 因为GH3536合金是固溶强化型合金,提高固溶处理温 度使针状相在晶粒内部形成弥散分布的颗粒状相,从 而提高合金力学性能。

2.3.3 热处理对合金元素分布的影响

图7为不同状态下GH3536合金试样电子探针的元 素分布图。图7a为LMD沉积态C、Cr、Mo元素分布情 况。由图可知,沉积态GH3536合金试样中C元素在晶 界中少量偏析,Cr、Mo元素在晶粒内部偏析程度大 于晶界,图中黑色析出相的主要元素为C、Cr、Mo元 素,是Cr、Mo的碳化物。图7b是经过双级时效处理后 GH3536合金的元素分布图,与沉积态合金相比,C、 Cr、Mo元素在晶界处偏析程度提高,晶界有层片状相 析出,析出相中富含C、Cr、Mo元素,分析可知层片 状相为碳化物相。图7c为经过固溶处理+双级时效处理 后合金的元素分布图,晶界附近C、Cr、Mo含量明显 升高,经过双级时效处理+固溶处理后,晶粒内有针状 相析出,晶界有层片状相析出,这些相富含C、Cr、 Mo,针状相区域Cr、Mo两种元素的原子数的比值为 2:1,所以确定针状相为Cr₂Mo,在GH3536合金中常 见的针状相为Laves相。图7d为提高固溶处理温度的 GH3536合金试样EPMA检测结果,相比于沉积态和双 级时效处理后的元素分布,晶界附近的C、Cr、Mo含 量降低,晶粒内部三种元素的含量升高,提高固溶处 理温度会使GH3536合金的组织成分均匀化,从而减少 Laves相的析出,提高GH3536的力学性能。

3 结论

(1)GH3536合金粉末组织为γ固溶体;LMD沉 积态GH3536合金的相组成为γ固溶体,晶界有白色粒 状相析出,析出相为富含Cr、Mo、W的碳化物;双级 时效处理后,晶界有层片状相析出;固溶处理+双级时 效处理后,晶界有层片状相析出,晶粒内有针状相析 出;提高固溶处理温度,在晶粒内部析出弥散分布的 颗粒状相。晶界上的析出物为富含Cr、Mo的碳化物, 针状相为Laves相。

(2) LMD沉积态GH3536样品中由柱状晶组成,



(a) LMD; (b) HT1; (c) HT2; (d) HT3
图6 GH3536合金不同状态下的高倍显微组织
Fig. 6 High magnification microstructures of GH3536 alloys in different states

1300 有估 FOUNDRY 试验研究



(a) LMD; (b) HT1; (c) HT2; (d) HT3
图7 GH3536合金试样不同状态下的EPMA测试结果
Fig. 7 EPMA test results of GH3536 alloy samples in different states

垂直于成形方向的平面为交叉的条状熔池,平行于成形 方向为层层叠加的鱼鳞状熔池。双级时效处理后,晶粒 尺寸无明显变化;固溶处理+双级时效处理后,晶粒尺 寸增大。

(3) LMD沉积态GH3536样品的熔池边界明显,双

级时效处理后的样品熔池边界变浅。经固溶处理+双级 时效处理后,显微组织内部熔池边界完全消失。提高固 溶处理温度会使GH3536合金的组织成分均匀化,从而 减少Laves相的析出。

参考文献:

- [1] 李成功,傅恒志,于翘.航空航天材料 [M].北京:国防工业出版社,2002.
- [2] 王忠堂,邓永刚,张士宏.基于加工硬化率的高温合金Inconel690动态再结晶临界条件 [J]. 材料热处理学报,2014,35(7):193-197.
- [3] 孙晓峰,金涛,周亦胄,等.镍基单晶高温合金研究进展[J].中国材料进展,2012,31(12):1-11.
- [4] 丁文峰,苗倩,李本凯,等.面向航空发动机的镍基高温合金磨削技术研究进展[J].机械工程学报,2019,55(1):201-227.
- [5] 于静,倪清泉,赵琰巍,等. PCBN刀具切削镍基高温合金刀具磨损的试验研究 [J]. 工具技术,2013,47(3):18–21.
- [6] 李涤尘,田小永. 增材制造技术的发展 [C]//中国机械工程学会,第14届全国特种加工学术会议,2011.
- [7] 杨继全,朱玉芬.先进制造技术 [M].北京:化学工业出版社,2004.
- [8] MIRELES J, KIM H, LEE H, et al. Development of a fused deposition modeling system for low temperature metal alloys [J]. Journal of Electronic Packaging, 2013, 13 (5): 18–26.

- [9] LI S, WEI Q S, SHI Y S, et al. Microstructure characteristics of Inconel 625 super alloy manufactured by selective laser melting [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31 (9): 946–952.
- [10] 邓晓阳,鲁世强,WANGYC,等. 热处理对SLM成形的Inconel 718合金组织的影响 [J]. 特种铸造及有色合金,2017,37(8): 878-881.
- [11] 孙闪闪,腾庆,程坦,等. 热处理对激光选区熔化GH3536合金组织演变规律的影响研究 [J]. 机械工程学报,2020,56(21):208-218.
- [12] MESSE O, MUNOZ-MORENO R, ILLSTON T, et al. Metastable carbides and their impact on recrystallisation in IN738LC processed by selective laser melting [J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 394–404.
- [13] 于广娜,宋玺玉,曹一超,等.重复固溶处理对GH3536合金板材组织和性能的影响[J].金属热处理,,2017,44(11):144-147.
- [14] 师昌绪. 中国航空材料手册: 第2卷 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [15] 许鹤君,李勇,祁海,等. 热等静压工艺对选区激光熔化成形Hastelloy X合金持久性能得影响 [J]. 机械工程材料,2018,42(12): 57-61.

Effect of Heat Treatment on Microstructure Evolution of GH3536 Alloy Formed by Laser Melting Deposition

HAO Ming-song¹, LIU Li-rong¹, LI Jin-guo², LIANG Jing-jing²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract:

The nickel-based high-temperature GH3536 alloys were prepared by laser melting deposition (LMD) technique, and X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and electron microprobe (EPMA) were used to study the effects of double-stage aging treatment, solid solution treatment+double-stage aging treatment on the structure evolution of the GH3536 alloy. The results show that the phase composition of the GH3536 alloy powder was γ solid solution; the phase composition of the GH3536 alloy in the deposited state was γ solid solution with grainy phase precipitated at the grain boundaries; after the double-stage aging treatment of the LMD deposited state specimen, the diffusion of alloy elements was enhanced and the melt pool boundary gradually disappeared; after increasing the solid solution treatment temperature, the solid solution treatment+double-stage aging treatment, some dispersed precipitates also appeared in the grain except for the precipitated phase at the grain boundaries. The EPMA results show that these phases were rich in C, Cr and Mo, and the main phase composition was Laves phase and carbide.

Key words:

laser melting deposition; nickel-based high-temperature alloys of GH3536; heat treatment; microstructure