

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2024.4109

电子束熔丝沉积镍基高温合金组织演变及力学性能研究

赵春志, 张 勇, 樊美好, 李琪馨, 苏宝献, 王 亮, 苏彦庆

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘 要: 电子束熔丝沉积技术因其材料利用率高、高能量密度和高真空环境等在航空航天等领域得到广泛应用。以 GH4169 镍基高温合金为研究对象, 开展电子束熔丝沉积实验, 利用 SEM、TEM 和 XRD 等表征手段对显微组织进行分析。同时, 在室温下对沉积态试样进行力学性能测试, 以研究沉积过程中显微组织演变及其对力学性能的影响。研究发现, 沉积过程中元素偏析导致 Laves 相沿枝晶间析出, 热循环引起的热累积导致 γ'' 相在 Laves 相周围析出。在加载阶段, 硬脆的 Laves 相破碎形成裂纹源, 断裂模式为微孔聚集型断裂。

关键词: 电子束熔丝沉积; 镍基高温合金; 组织演变; 力学性能

中图分类号: TG249

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)08-0746-06

Study on the Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Nickel-based Superalloy Deposited by Electron Beam Freeform Fabrication

ZHAO Chunzhi, ZHANG Yong, FAN Meiyu, LI Qixin, SU Baoxian, WANG Liang, SU Yanqing

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

Abstract: The electron beam freeform fabrication technique has been widely used in aerospace and other fields due to its advantages, such as high material utilization, high energy density and high vacuum environment. Using a GH4169 nickel-based superalloy as the research object, an electron beam freeform fabrication deposition experiment was carried out, and the microstructure was analysed via SEM, TEM and XRD. At the same time, the mechanical properties of the as-deposited sample were tested at room temperature to study the evolution of the microstructure during the deposition process and its influence on the mechanical properties. The results show that the element segregation during the deposition process causes the Laves phase to precipitate along the dendrites, and the heat accumulation caused by thermal cycling results in the precipitation of the γ'' phase around the Laves phase. During the loading stage, the hard and brittle Laves phase breaks to form a crack source, and the fracture mode is microvoid coalescence fracture.

Key words: electron beam freeform fabrication; nickel-based superalloy; microstructure evolution; mechanical properties

GH4169 合金是一种含有 Al、Ti、Nb 等多种沉淀强化元素的镍基高温合金, 具有优良的抗氧化性能、力学性能和疲劳性能, 广泛应用于航空航天等领域^[1-2]。然而, 由于其严重的加工硬化、低导热率和高强度, GH4169 合金被认为是最难加工的材料之一^[3-4]。传统铸锻生产方式存在材料利用率低、成形工艺复杂及效率低下等问题, 是生产 GH4169 合金

构件的技术瓶颈。相比之下, 增材制造技术通过逐层沉积生产近净形状部件, 具备加工余量小、材料利用率高显著优势^[5]。

近年来, GH4169 合金增材制造技术研究主要集中在激光选区熔化(selective laser melting, SLM)和激光能量沉积(laser metal deposition, LMD)两个方面。Wang 等^[6]对 SLM 成形 GH4169 合金的显微组织

收稿日期: 2024-05-29

基金项目: 国家重点研发计划(2022YF060900)

作者简介: 赵春志, 1994 年生, 博士生。研究方向为金属电子束熔丝增材制造。Email: hiterzhao@163.com

通讯作者: 王 亮, 1981 年生, 博士, 教授。研究方向为先进金属材料熔炼凝固及增材制造技术研究。Email: wliang1227@hit.edu.cn

引用格式: 赵春志, 张勇, 樊美好, 李琪馨, 苏宝献, 王亮, 苏彦庆. 电子束熔丝沉积镍基高温合金组织演变及力学性能研究[J]. 铸造技术, 2024, 45(8): 746-751.

ZHAO C Z, ZHANG Y, FAN M Y, LI Q X, SU B X, WANG L, SU Y Q. Study on the microstructure evolution and mechanical properties of nickel-based superalloy deposited by electron beam freeform fabrication[J]. Foundry Technology, 2024, 45(8): 746-751.

进行了研究,发现沉积态 GH4169 合金内部存在Laves相,无强化相析出。Sui 等^[7]对 LMD 成形 GH4169 试样进行固溶处理,发现经 1 100 ℃固溶处理可有效溶解 Laves 相,随后经时效处理可显著提升强度和塑性。尽管以粉末为原材料的增材制造技术具备优势,但高昂的粉末成本和较低的沉积效率限制了其工业应用^[8]。电子束熔丝增材制造技术最早由美国 NASA 提出^[9]。相比之下,以高能电子束为热源、金属丝为原材料,在真空环境下快速沉积的电子束熔丝沉积技术,能够有效避免因空气中有害杂质对成形材料的影响。

目前,国内外有关电子束熔丝增材制造的研究集中于钛合金^[10-14],而有关电子束熔丝增材制造GH4169 合金的研究主要集中在工艺参数优化方面^[15]。关于电子束熔丝增材制造 GH4169 合金显微组织演变及力学行为的研究报道较少。本文以电子束熔丝增材制造技术为研究对象,采用 GH4169 合金作为沉积材料,分析沉积过程中试样内部的微观组织演变及其对力学性能的影响,建立工艺-组织-性能之间的内在联系,为后续相关研究及应用提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用高温合金牌号为 GH4169,其直径为 1.2 mm,具体成分见表 1。所用基板为 304 不锈钢,其尺寸为 200 mm×200 mm×20 mm。实验前,采用机械打磨方法去除基板表面氧化膜,并用丙酮、酒精清洗,干燥待用。

实验所用设备为西安智熔金属打印有限公司研发的 ZComplexX3 电子束熔丝成型设备,丝材直径范围为 0.8~3.0 mm,真空室真空度小于 7×10⁻³ Pa,主

要工艺参数如表 2 所示。试样沉积方向为单向往复、多道多层沉积,沉积试样实物如图 1 所示。

表1 GH4169合金化学组成
Tab.1 Chemical composition of the GH4169 alloy
(mass fraction/%)

Elements	Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	Co	Fe
Content	52.31	19.23	5.19	3.11	0.89	0.54	0.11	Bal.

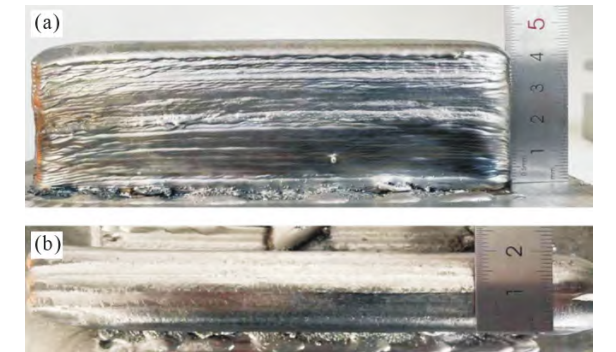


图 1 电子束熔丝沉积 GH4169 合金试样:(a) 竖直面;(b) 水平面
Fig.1 The GH4169 alloy sample processed via electron beam freeform fabrication: (a) vertical plane; (b) horizontal plane

1.2 组织表征及性能分析

利用电火花线切割技术切取试样,取样位置如图 2a 所示。试样经 240~2000 目砂纸研磨,随后进行机械抛光。将打磨、抛光好的试样采用配比为 40 mL C₂H₅OH+40 mL HCl+5 g CuCl₂ 的腐蚀液进行化学腐蚀,借助 FEI Quanta 200F 型扫描电子显微镜观察沉积试样内部显微组织。试样经磨抛后在 90% CH₃CH₂OH+10%HClO₄(体积分数)电解抛光液中进行电解抛光,借助 SUPRA55 ZEISS 型扫描电镜对沉积试样进行 EBSD 晶体取向分析,随后利用 Aztec-Crystal 后处理软件提取晶体学信息。借助 Empyrean 型 X 射线衍射仪对 GH4169 沉积试样的物相进行识别和鉴定。将厚度为 0.3 mm 的试样机械研磨至

表 2 主要工艺参数
Tab.2 The main process parameters

Process parameters	Acceleration voltage/kV	Focus current /mA	Beam current /mA	Wire feeding speed/(m·min ⁻¹)	Traveling speed /(mm·min ⁻¹)	Hatch spacing /mm	Layer thickness /mm
Values	60	1 030	50	2.4	800	4	0.7

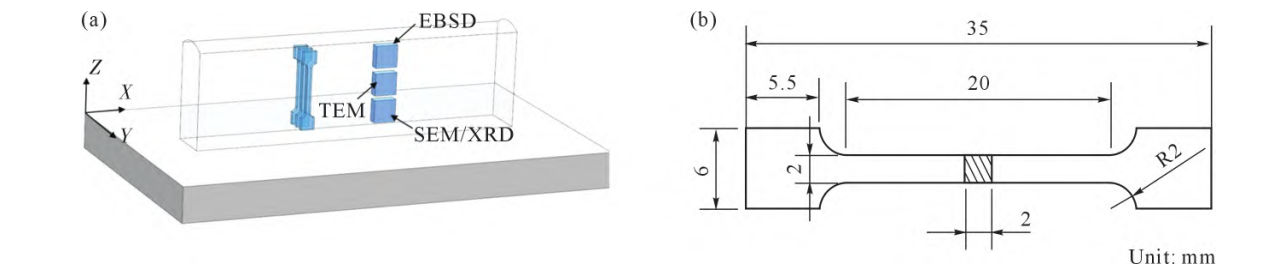


图 2 取样位置及拉伸试样:(a) 取样位置;(b) 拉伸试样尺寸
Fig.2 Schematic diagram of the specimen extraction position and the tensile test sample: (a) specimen extraction position; (b) sample size for the tensile test

50 μm 以下,利用 GATAN695 型氩离子减薄仪制备得到可用于 TEM 观察的薄区样品,借助 FEI-Talos F200X 型原位多功能透射电镜对 GH4169 沉积试样的物相进行确定。采用 Instron 5569 型电子万能试验机对沉积试样进行室温力学性能测试,拉伸速率为 1 mm/min,拉伸试样尺寸如图 2b 所示。

2 实验结果及讨论

2.1 沉积态组织

图 3 为沉积态 GH4169 合金的 XRD 衍射图。从图中可以发现 γ 相的衍射峰清晰可见。基于后面扫描电镜和透射电镜的观察结果,沉积态 GH4169 合金组织中除 γ 相外,Laves 相以及 γ'/γ'' 相同样存在,但由于其相对体积分数比较少,在 X 射线衍射图谱中并未观察到相应衍射峰。

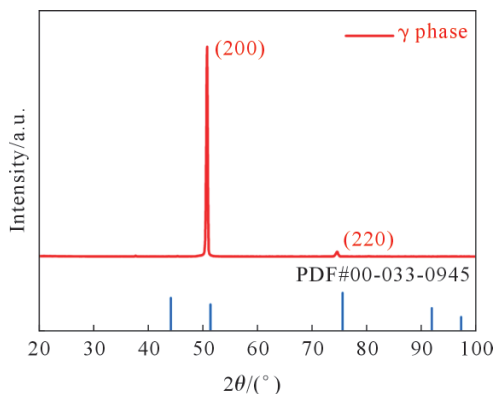


图 3 沉积态 GH4169 合金的 XRD 衍射图
Fig.3 XRD patterns of the as-deposited GH4169 alloy

图 4 为沉积态 GH4169 合金的显微组织。可以看出沉积态 GH4169 合金组织中除 γ 相外,Laves 相呈长条连续状分布在枝晶间,其分布方向与沉积方向基本一致。Laves 相作为沉积态 GH4169 合金的主要析出相,其形成过程与凝固过程有关^[16-17]。首先从熔池中析出 γ 相。随着凝固的进行,熔池中溶质分配系数 <1 的 Nb、Si 等元素会不断向未凝固的液体中偏析。由于合金中 Nb 元素与 C 元素的化学亲和力最强,因此会形成 NbC/ γ 共晶。在凝固的最后

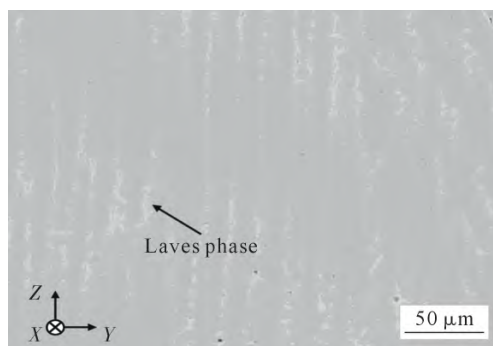


图 4 沉积态 GH4169 合金显微组织
Fig.4 Microstructure of the as-deposited GH4169 alloy

阶段,熔池内元素偏析程度不断加剧,最后会形成 Laves/ γ 共晶。也就是说,在电子束熔丝沉积 GH4169 合金的过程中,其凝固顺序为: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \text{NbC}/\gamma \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma + \text{Laves}$ 。

成形试样的显微组织由一次枝晶组成,平均一次枝晶间距为 18.43 μm 。一次枝晶间距($\lambda, \mu\text{m}$)与冷却速率($\varepsilon, \text{K/s}$)之间的关系符合如下经验公式^[18]:

$$\lambda = 80\varepsilon^{-0.33} \quad (1)$$

根据式(1)可以计算出凝固阶段熔池内冷却速率为 85.5 K/s,远低于激光选区熔化技术所得的冷却速率 $8.02 \times 10^6 \text{ K/s}$ ^[19]。

2.2 沉积态晶体取向

图 5 为沉积态 GH4169 合金的反极图,可以看出沿沉积方向观察为柱状晶,其平均柱状晶宽度为 90.39 μm ,而沿水平方面观察为等轴晶。这是由于沉积过程中主要的散热方向垂直于基板,由此导致沿沉积方向外延连续生长的柱状晶组织^[20]。

2.3 纳米析出相

图 6 是沉积态 GH4169 合金的 TEM 分析结果。从图 6a 中可以发现,在 γ 基体中存在不规则析出相。借助选区电子衍射斑点确认不规则形析出相为 Laves 相,如图 6b 所示。另外,从图 6 所示的暗场像可以清晰分辨 γ'' 强化相的形态和大小,其对应的选区电子衍射斑点如图 6c₁ 所示。值得注意的是, GH4169 合金通过时效处理析出 γ'' 强化相来提高合

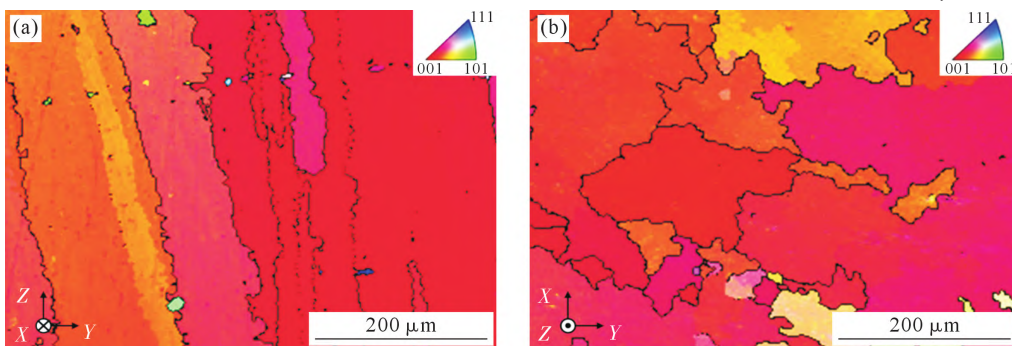


图 5 沉积态 GH4169 的 EBSD 分析:(a) 竖直面;(b) 水平面
Fig.5 EBSD analysis of the as-deposited GH4169 alloy: (a) vertical plane; (b) horizontal plane

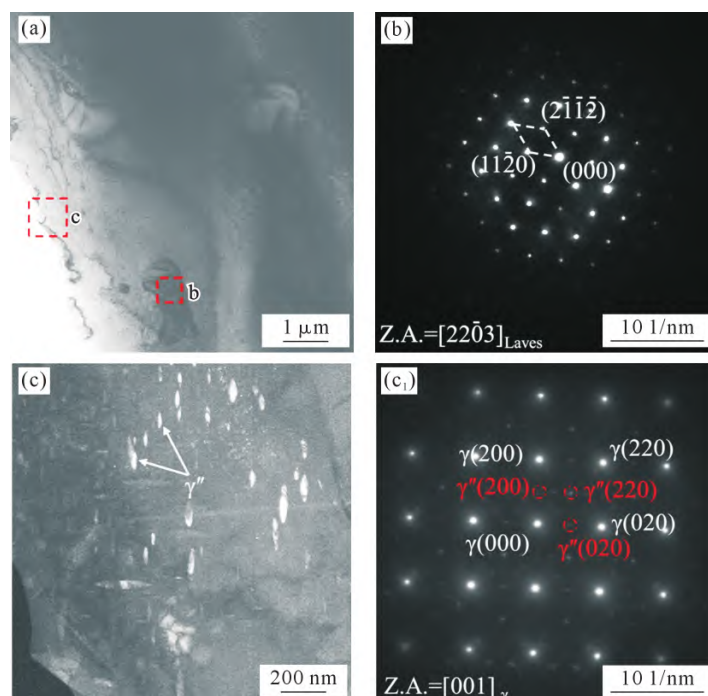


图6 沉积态 GH4169 的 TEM 分析:(a) 明场像;(b) Laves 相的选区电子衍射图谱;(c, c₁) 分别对应 γ' 相暗场像及其相对应的选区电子衍射图谱

Fig.6 TEM analysis of the as-deposited GH4169 alloy: (a) bright-field image; (b) selected area electron diffraction pattern of the Laves phase; (c, c₁) dark-field image and selected area electron diffraction pattern corresponding to the γ' phase

金力学性能,而沉积态电子束熔丝再制造 GH4169 合金并没有进行时效热处理,却在基体中观察到 γ' 强化相。由此表明,γ' 强化相是在电子束熔丝沉积过程中形成的。根据相关研究,γ'-Ni₃Nb 强化相形成条件为 Nb 质量分数超过 4%^[21-22]。在 GH4169 合金凝固过程中,由于 Nb、Mo 和 Ti 等元素在 γ 基体中的低溶解度,这些元素会偏析到枝晶间区域。图 6a 中 b 处附近 Nb 的质量分数为 6.62%,为 γ' 相的析出提供了可能,如表 3 所示。也就说明,热循环引起的热累积起到了时效热处理的效果^[8, 23]。

2.4 力学性能研究

图 7 展示了沉积态 GH4169 合金试样的工程应力-应变曲线。试样的屈服强度为 727.8 MPa,抗拉强度为 1 009.9 MPa,伸长率为 20.45%,与文献中报道的激光选区熔化工艺所获得的力学性能相近^[24-26]。为研究室温拉伸试样断裂机理,采用 SEM 对拉伸断口进行表征,如图 8 所示。从图 8a 中可以看出,拉伸断口呈现出典型的韧窝特征,同时韧窝中存在大量破碎相。断口侧面显示拉伸变形后 Laves 相破裂成较小的碎片,导致裂纹形成。一些裂纹延伸到基体中,如图 8b 所示。这是由于 Laves 相为硬脆相,塑

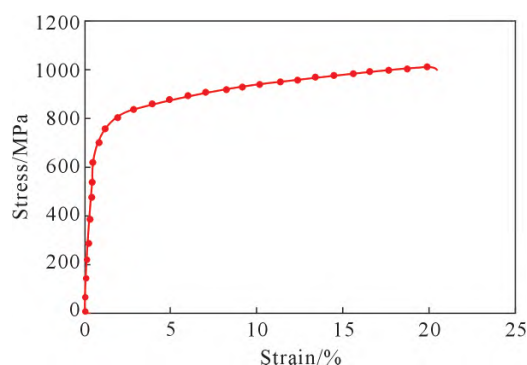


图7 沉积态 GH4169 合金的工程应力-应变曲线
Fig.7 Tensile engineering stress-strain curve of the as-deposited GH4169 alloy

性变形能力差,加载阶段很容易破碎形成裂纹,随着加载的进行裂纹进一步扩展到 γ 基体直至断裂,因此其断裂机制为微孔聚集型断裂^[27]。结合图 8a 可以推断,韧窝内的相为 Laves 相。

3 结论

(1)沉积态 GH4169 合金显微组织主要包括 γ 相、Laves 相及少量 γ' 强化相。在电子束熔丝沉积 GH4169 合金过程中,元素偏析显著,导致枝晶间有大量 Laves 相析出;沉积过程中热循环引起的热累积,进而导致

表3 Laves相附近化学组成
Tab.3 Chemical composition near the Laves phase

Elements	(mass fraction/%)									
	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	Co	Mn	V
Content	1.14	1.08	18.39	16.99	50.42	6.62	4.73	0.34	0.13	0.16

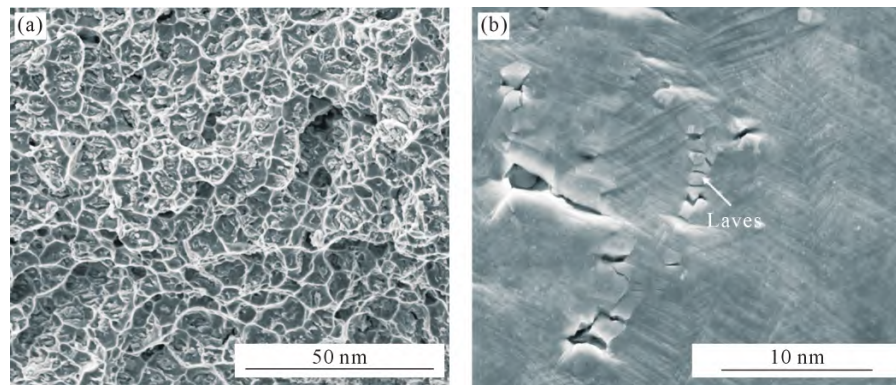


图 8 沉积态 GH4169 合金断口形貌:(a) 断口形貌;(b) 断口侧面形貌

Fig.8 Fracture morphology of the as-deposited GH4169 alloy: (a) tensile fracture morphology; (b) longitudinal section of the fracture

γ' 强化相在 Laves 相附近的元素偏析区析出。

(2)沿沉积方向观察,沉积态 GH4169 合金的显微组织为柱状晶,平均柱状晶宽度为 $90.39\ \mu\text{m}$;沿水平面观察则为等轴晶。这是由于主要散热方向垂直于基板,导致柱状晶的形成。

(3)沉积态 GH4169 合金试样具有良好的力学性能,其屈服强度为 727.8MPa ,抗拉强度为 $1\ 009.9\text{MPa}$,伸长率为 20.45% 。

(4)硬脆的 Laves 相在加载过程中易发生开裂,形成裂纹源,由此试样的断裂模式为由 Laves 相破裂引起的微孔聚集型断裂。

参考文献:

- [1] CHEN M S, CHEN Q, LOU Y M, LIN Y C, LI H B, MA Y Y, WANG G Q. Effect of cooling recrystallization annealing treatment on properties of an initial aged deformed GH4169 superalloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 831: 142232.
- [2] RAN Q, XIANG S, TAN Y B. Improving mechanical properties of GH4169 alloys by reversing the deformation and aging sequence [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(10): 2100386.
- [3] PEREIRA O, CELAYA A, URBICAÍN G, RODRÍGUEZ A, FERNÁNDEZ-VALDIVIELSO A, LÓPEZ DE LACALLE L N. CO_2 cryogenic milling of Inconel 718: Cutting forces and tool wear[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(4): 8459-8468.
- [4] HALIM N H A, HARON C H C, GHANI J A, AZHAR M F. Tool wear and chip morphology in high-speed milling of hardened Inconel 718 under dry and cryogenic CO_2 conditions[J]. *Wear*, 2019, 426-427: 1683-1690.
- [5] HOSSEINI E, POPOVICH V A. A review of mechanical properties of additively manufactured Inconel 718[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 30: 100877.
- [6] WANG Y C, LEI L M, SHI L, WAN H Y, LIANG F, ZHANG G P. Scanning strategy dependent tensile properties of selective laser melted GH4169[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 788: 139616.
- [7] SUI S, ZHONG C L, CHEN J, GASSER A, HUANG W D, SCHLEIFENBAUM J H. Influence of solution heat treatment on

microstructure and tensile properties of Inconel 718 formed by high-deposition-rate laser metal deposition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740: 389-399.

- [8] LI Z, CHEN J, SUI S, ZHONG C L, LU X F, LIN X. The microstructure evolution and tensile properties of Inconel 718 fabricated by high-deposition-rate laser directed energy deposition [J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 31: 100941.
- [9] BIRD R K, HIBBERD J. Tensile properties and microstructure of Inconel 718 fabricated with electron beam freeform fabrication (EBF³)[R]. Hampton: Langley Research Center-NASA, 2009.
- [10] WANJARA P, WATANABE K, DE FORMANOIR C, YANG Q, BESCOND C, GODET S, BROCHU M, NEZAKI K, GHOLIPOUR J, PATNAIK P. Titanium alloy repair with wire-feed electron beam additive manufacturing technology[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, 2019(1): 3979471.
- [11] SIKAN F, WANJARA P, GHOLIPOUR J, ATABAY S E, BROCHU M. Effect of substrate condition on wire fed electron beam additive deposition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 849: 143448.
- [12] LI Z X, CUI Y N, WANG L, ZHANG H Y, LIANG Z Y, LIU C M, DU D. An investigation into Ti-22Al-25Nb in-situ fabricated by electron beam freeform fabrication with an innovative twin-wire parallel feeding method [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 50: 102552.
- [13] ZHANG G D, LI N, GAO J S, XIONG H P, YU H, YUAN H. Wire-fed electron beam directed energy deposition of Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V alloy and the effect of annealing on the microstructure, texture, and anisotropy of tensile properties[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 49: 102511.
- [14] WALLACE T A, BEY K S, TAMINGER K M B, HAFLEY R A. A design of experiments approach defining the relationships between processing and microstructure for Ti-6Al-4V[A]. 15th Solid Freeform Fabrication Symposium[C]. Austin: SFF, 2004.
- [15] 卜文德,谭和,王磊,谢辉,朱益文,宋锋涛. 高温合金 GH4169 电子束熔丝增材制造工艺研究[J]. *精密成形工程*, 2021, 13(3): 162-166.

BU W D, TAN H, WANG L, XIE H, ZHU Y W, SONG F T. Study on process for electron beam wire-feed additive manufacturing of GH4169 superalloy [J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2021, 13(3): 162-166.

- [16] KUMARA C, SEGERSTARK A, HANNING F, DIXIT N, JOSHI S, MOVERARE J, NYLÉN P. Microstructure modelling of laser metal powder directed energy deposition of alloy 718[J]. Additive Manufacturing, 2019, 25: 357-364.
- [17] LORIA E A, MINERALS M. Superalloy 718: Metallurgy and applications[A]. Proceedings of the International Symposium on the Metallurgy and Applications of Superalloy 718[C]. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Society, 1989.
- [18] KATAYAMA S, MATSUNAWA A. Solidification microstructure of laser welded stainless steels[J]. International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics, 1984, 44: 60-67.
- [19] MENG G R, GONG Y D, ZHANG J D, JIANG Z Z, REN Q Z, ZHAO J B. Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 thin walls prepared by laser direct energy deposition and selective laser melting [J]. Thin-Walled Structures, 2023, 193: 111284.
- [20] XU L M, CHAI Z, ZHANG X Q, PENG B, ZHOU W, CHEN X Q. A new approach to improve strength and ductility of laser powder deposited Inconel 718 thin-wall structure[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 855: 143871.
- [21] ZHAO C Z, WANG L, WANG B B, YAO L H, JIANG B T, LUO L S, CHEN R R, SU Y Q, GUO J J. Microstructure evolution and mechanical properties of wire-fed electron beam directed energy deposition repaired GH4169 superalloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 7259-7270.
- [22] QI H, AZER M, RITTER A. Studies of standard heat treatment effects on microstructure and mechanical properties of laser net shape manufactured INCONEL 718[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40: 2410-2422.
- [23] JANG J, VAN D, LEE S H. Precipitation kinetics of secondary phases induced by heat accumulation in the deposit of Inconel 718 [J]. Additive Manufacturing, 2022, 55: 102831.
- [24] STRÖBNER J, TEROCK M, GLATZEL U. Mechanical and microstructural investigation of nickel-based superalloy IN718 manufactured by selective laser melting (SLM)[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(8): 1099-1105.
- [25] WANG R, CHEN C Y, LIU M Y, ZHAO R X, XU S Z, HU T, SHUAI S S, LIAO H L, KE L D, VANMEENSEL K, WANG J, REN Z M. Effects of laser scanning speed and building direction on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 superalloy [J]. Materials Today Communications, 2022, 30: 103095.
- [26] XU J H, MA T R, PENG R L, HOSSEINI S. Effect of post-processes on the microstructure and mechanical properties of laser powder bed fused IN718 superalloy [J]. Additive Manufacturing, 2021, 48: 102416.
- [27] XU L M, CHAI Z, CHEN H B, ZHANG X Q, XIE J B, CHEN X Q. Tailoring Laves phase and mechanical properties of directed energy deposited Inconel 718 thin-wall via a gradient laser power method [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 824: 141822.