

DOI: 10.11973/jxgccl202011012

固溶和时效处理对选区激光熔化成形 GTD222 镍基合金组织和硬度的影响

潘纬韬, 祝国梁, 王 瑞, 汪东红, 董安平, 疏 达, 孙宝德

(上海交通大学, 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 采用选区激光熔化成形技术制备 GTD222 镍基合金并进行了 1 150 °C 固溶和时效处理, 研究了固溶处理时间(0, 20, 40, 60, 120 min)、时效温度(760, 780, 800, 820, 840 °C)和时效时间(2, 4, 8 h)对显微组织和硬度的影响。结果表明: 选区激光熔化成形 GTD222 合金中的柱状晶与成形方向呈一定倾斜角度, 合金中存在胞状亚结构和高密度位错, 未析出 γ' 相, MC 碳化物主要分布于晶界及相邻亚结构界面处; 经 1 150 °C 固溶处理后合金中的亚结构均消失, 随着固溶时间的延长, 碳化物逐渐溶解, 合金显微硬度先下降后趋于稳定; 在 760~840 °C 时效处理 2~8 h 后, 合金基体中析出大量 γ' 相, γ' 相的尺寸随时效时间延长和时效温度升高而增大, 合金硬度则随时效时间延长和时效温度降低而增大。

关键词: 增材制造; 选区激光熔化; GTD222 镍基高温合金; 显微组织; 热处理

中图分类号: TN249

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2020)11-0066-06

Effect of Solid Solution and Aging Treatment on Microstructure and Hardness of Selective Laser Melting GTD222 Nickel-Based Alloy

PAN Weitao, ZHU Guoliang, WANG Rui, WANG Donghong, DONG Anping, SHU Da, SUN Baode

(Shanghai Key Laboratory of Advanced High-Temperature Materials and Precision Forming,

Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The GTD222 nickel-based alloy was prepared by selective laser melting technique and then treated by solution at 1 150 °C and aging. The effects of solution treatment time (0, 20, 40, 60, 120 min), aging temperature (760, 780, 800, 820, 840 °C) and aging time (2, 4, 8 h) on the microstructure and hardness of the alloy were studied. The results show that the columnar crystals in the GTD222 alloy formed by selective laser melting had a certain oblique angle to the forming direction. There were cellular substructures and high-density dislocations in the alloy, no γ' phase was precipitated, and MC carbides mainly distributed at grain boundaries and interfaces of adjacent substructures. The substructures of the alloy disappeared after solution treatment at 1 150 °C. With increasing solution time, the carbides gradually dissolved, and the alloy hardness decreased first and then became stable. After aging at 760—840 °C for 2—8 h, a large number of γ' phases were precipitated in the alloy matrix. The size of γ' phase increased with aging time and temperature, while the hardness of alloy increased with increasing aging time and decreasing aging temperature.

Key words: additive manufacturing; selective laser melting; GTD222 nickel-based superalloy; microstructure; heat treatment

收稿日期: 2019-12-31; 修订日期: 2020-08-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871147, 51704195, 51821001)

作者简介: 潘纬韬(1995—), 男, 浙江丽水人, 硕士研究生

通信作者(导师): 祝国梁副研究员

0 引 言

粉末选区激光熔化增材制造(Powder Selective Laser Melting Additive Manufacturing)技术具有成形快速、智能、灵活度高等特点, 适于生产具有复杂三

维结构的金属零件,其近净成形的技术特点也使得后期机加工难度大幅降低。增材制造加工过程中的超高速冷却环境可以显著减少材料的宏观偏析,有助于消除铸造缺陷,形成更加均匀致密的显微组织,从而提高材料的强度、塑性及服役性能。近年来,随着航空发动机和燃气轮机性能要求的不断提高,其零部件的形状设计也更加复杂,这对传统的铸造和锻造技术提出了严峻挑战。增材制造已成为高温合金复杂结构部件精密成形的重要技术之一,其中,粉末选区激光熔化成形技术具有广阔的应用前景。

GTD222 合金是 GE 公司研制的一种新型 γ' -Ni₃Al 沉淀强化型镍基高温合金,较燃气轮机常用的 FSX-414 合金具有更优异的蠕变性能、抗高温氧化性能和焊接性,同时其蠕变抗力承受温度比 FSX-414 合金的提高了 93 °C,已应用于工作温度在 1 000 °C 以下的导向叶片以及各类长期服役的静止件^[1-3]。作者课题组前期开展了 GTD222 合金选区激光熔化增材制造技术研究,成功制备了高致密性 GTD222 合金。然而,增材制造时快速冷却的特点决定了选区激光熔化成形 GTD222 合金的显微组织处于热力学不稳定状态,这使得其在高温服役时易发生组织演化,对长期稳定服役十分不利。因此,需要通过热处理使其获得较为稳定的显微组织,以提高构件力学性能以及在高温长期服役过程中的安全性,但目前这方面的相关研究仍不够完善。为此,作者采用选区激光熔化成形技术制备 GTD222 合金,研究了固溶处理时间、时效温度和时效时间对其显微组织和硬度的影响。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

基于前期研究成果,以雾化喷粉制备的 GTD222 合金粉末为原料,采用 EOS M290 型增材制造设备,在氩气保护气氛下沿水平方向打印得到近完全致密的 GTD222 合金,扫描策略如图 1 所示。激光功率为 200 W,扫描速度为 960 mm·s⁻¹,扫描间距为 80 μ m,铺粉厚度为 40 μ m。由上述工艺得到的打印态 GTD222 合金的密度为 8.26 g·cm⁻³,与理论密度(8.27 g·cm⁻³)十分接近。

按照铸造 GTD222 合金标准热处理工艺,在 (1 150±10) °C 下对选区激光熔化成形 GTD222 合金(打印态)进行固溶处理,固溶处理时间分别取 0, 20, 40, 60, 120 min,水冷淬火以保存显微组织形态;时效温度为 760, 780, 800, 820, 840 °C,时效时间为

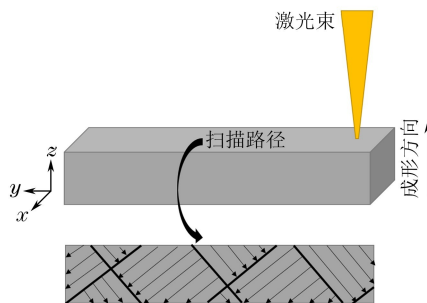


图 1 激光扫描策略示意

Fig. 1 Laser scanning strategy diagram

2, 4, 8 h, 空冷至室温。

1.2 试验方法

沿合金纵截面(xz 平面)截取金相试样,经打磨、抛光后,采用 210 mL H₃PO₄ + 170 mL H₂SO₄ + 120 mL H₂O 配制的电解液进行电解腐蚀,直流电压为 12 V,腐蚀时间为 25 s。使用 OLYMPUS BX51M 型光学显微镜和 JEOL JSM-7800F 型扫描电子显微镜(SEM)观察显微组织。通过打磨、凹坑处理、双束离子减薄制备透射试样,使用配备有 HAADF-STEM 附件的 FEI TECNAI G2 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM)表征其微观结构。使用数显维氏硬度计测定试样上表面的显微硬度,载荷为 4.903 N,保载时间为 10 s。

2 试验结果与讨论

2.1 打印态合金的显微组织

由图 2 可以看出,选区激光熔化成形 GTD222 合金单道熔池的宽度约为 120 μ m,深度约为 100 μ m,相邻熔池互相交联,这种交联有利于铺粉平面上粉末充分熔化而不发生球化。同时,纵向上多层的熔深有助于层间的焊接结合,减少单道熔池中心低熔点共晶偏析以及结晶裂纹的产生,有助于提高合金致密性。放大后可以观察到单个熔池内的枝晶生长表现出强烈的择优取向,这是晶粒竞争生长的结果。根据竞争生长理论,在凝固过程中生长方向平行于固-液界面处最大热流方向的枝晶将优先生长。对于面心立方和体心立方材料,凝固时晶粒沿[001]方向优先生长,在晶粒取向随机分布的多晶材料中,[001]取向恰好平行于最大热流方向时枝晶会更加具有生长优势,较与热流方向成一定夹角的枝晶生长得更快,竞争生长结束后最终形成平行于热流方向的柱状晶结构^[4-7]。因此,理论上选区激光熔化成形 GTD222 合金的晶粒会沿着[001]方向即 z 轴择优生长,但实际的柱状晶生长方向与 z 轴

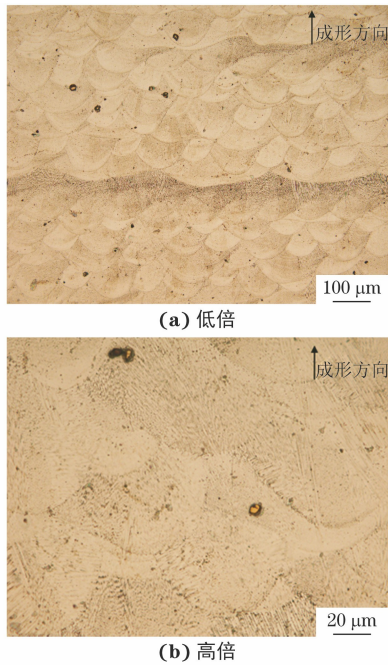


图2 选区激光熔化成形 GTD222 合金纵截面显微组织

Fig.2 Microstructures of GTD222 alloy formed by selective laser melting: (a) at low magnification and (b) at high magnification

呈一定倾斜角度,这是由相邻熔池的温度影响使得热流方向并不严格与 z 轴平行所致。由于选区激光熔化成形按扫描道次顺序进行,这就造成单道熔池凝固时其周边已熔化凝固和未熔化粉末区的热力学条件不对称。一般情况下,前者的温度高于后

者的,因此熔池向已熔化凝固区的热传导效率低于未熔化粉末区的,这使得热流矢量叠加后发生偏移,导致优势生长方向偏离 $[001]$ 方向。

2.2 打印态合金的微观结构

γ' 相为典型沉淀强化型高温合金的主要强化相。合金经热处理后,大部分 γ' 相以球状或花瓣状形态在基体中析出,尺寸为几十纳米,少部分在晶界附近形成花瓣状或雪花状 γ/γ' 共晶。

由图3(a)可以看出,选区激光熔化成形 GTD222 合金中存在明显的胞状亚结构,基体中分布着密度极高的位错线,这在增材制造金属中很常见^[8-11]。位错线的存在会对材料的强度和塑性产生很大影响。激光加工过程中合金经历快速加热与快速冷却过程,凝固时整个热影响区的温度梯度极大,这就导致材料中出现相当强烈的热错配,进而造成较高的内应力积累。热错配积累到一定程度后,只依赖晶格畸变已无法平衡内应力,晶体中便会产生位错来释放一部分变形和应力,由此形成高密度位错线。实际激光增材制造过程中,一个空间点需经历多次复杂的热循环,这就导致增材制造合金中的位错密度远高于传统铸造合金的。

图3(b)与图3(c)为同一视场下的明场像和高角环形暗场像(High-Angle Annular Dark Field, HAADF)。HAADF中的信号强度与该位置原子序

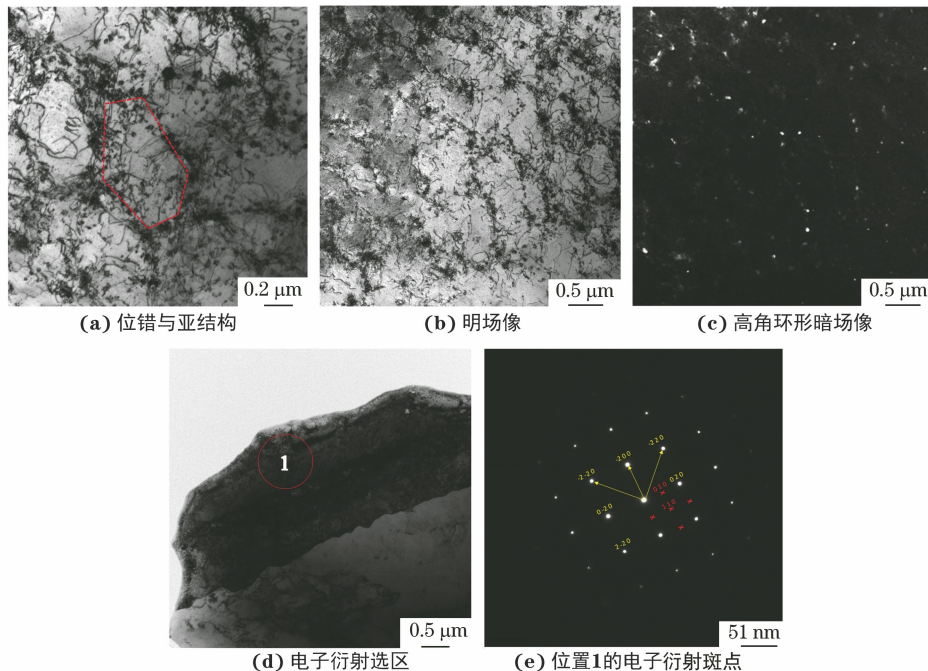


图3 选区激光熔化成形 GTD222 合金的 TEM 形貌

Fig.3 TEM images of GTD222 alloy formed by selective laser melting: (a) dislocations and substructures; (b) light field image; (c) HAADF image; (d) electron diffraction selected area and (e) electron diffraction spots of position 1

数的平方成正比,即重元素越多,HAADF 中的信号越亮。打印态 GTD222 合金中,MC 碳化物通常富含铌、钽等重元素,且广泛分布在晶界和相邻亚结构交界处。对比图 3(b)与图 3(c)可以看出:HAADF 中的白亮点均分布在亚结构交界处,说明其为 MC 碳化物;这些碳化物颗粒并未连成膜状,没有将亚结构界面完全隔离,因此可以起到一定界面强化和钉扎位错的作用。

对图 3(d)中靠近薄区边缘的区域进行选区电子衍射,得到的斑点如图 3(e)所示。斑点在 $[001]$ 正轴下标定,主斑点为典型的面心立方点阵。晶体研究表明,当基体中存在 γ' 相时,则其选区电子衍射图中除了出现 γ 相对应的主斑点外还会出现一套规则的副斑点。然而作者取不同视场均未观察到该现象,说明打印态 GTD222 合金中并未大量析出 γ' 相。其他高温合金增材制造研究结果表明,由于凝固冷却速率很快, $\gamma'-\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 没有足

够的时间进行扩散析出,基体以过饱和固溶的 γ 单相存在^[8,12-16]。

2.3 固溶处理对显微组织及硬度的影响

由图 4 可以看出,在 $1\,150\,^{\circ}\text{C}$ 固溶处理后,选区激光熔化成形 GTD222 合金中的亚结构界面均消失。其原因一方面为亚晶界的本质为位错的排列和堆叠, $1\,150\,^{\circ}\text{C}$ 下的热激活作用使位错易于滑移和攀移,异号位错发生相遇而湮灭的概率增加,或者更易在相邻亚晶粒中发生转移并最终移动到材料表面或晶界处消失,造成亚晶界处的位错密度降低。另一方面,随着固溶时间的延长,MC 碳化物颗粒溶解,数量不断减少,亚晶界逐渐转移合并;合并后的亚晶尺寸增大,晶界上的位错密度升高,相邻亚晶的位向差增大并逐渐转化为大角度晶界;大角度晶界比小角度晶界具有更大的迁移率,可以快速移动并将移动路程中的位错清除,留下无畸变晶体,在降低晶体内部位错密度的同时成为再结晶核心。

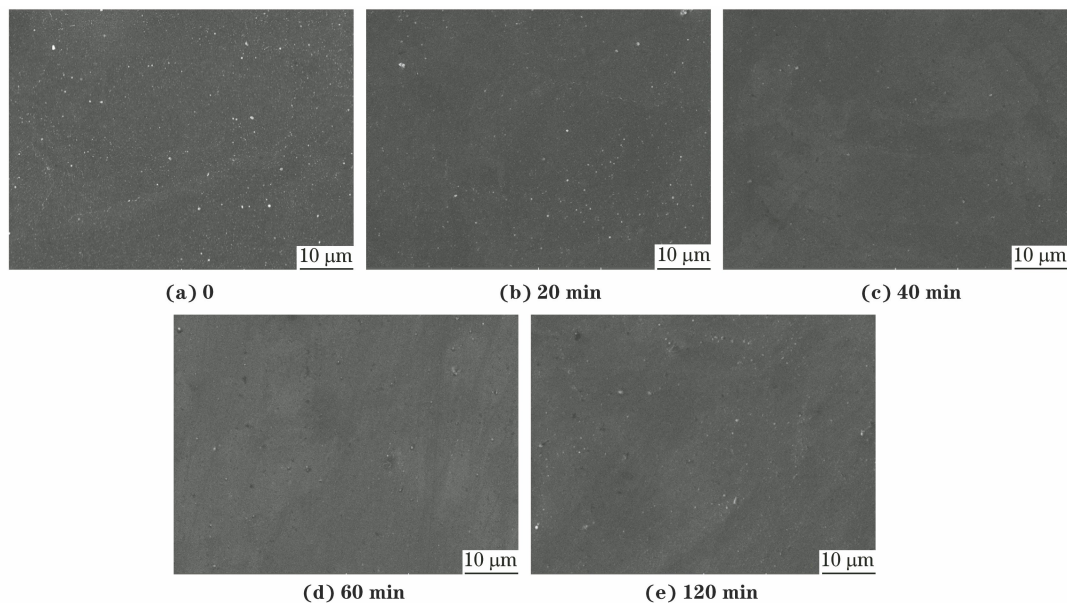


图 4 选区激光熔化成形 GTD222 合金在 $1\,150\,^{\circ}\text{C}$ 固溶处理不同时间后的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of GTD222 alloy formed by selective laser melting after solution treatment at $1\,150\,^{\circ}\text{C}$ for different times

当合金从室温升高到 $1\,150\,^{\circ}\text{C}$ 时(即固溶时间为 0),亚结构已经消失,但表面仍可观察到少量碳化物颗粒,这是因为位错回复的速度比碳化物溶解扩散的速度更快。由图 5 可知,固溶态合金的显微硬度较打印态的(354 HV)小幅下降,说明合金晶粒度变化不大。随着固溶时间的延长,碳化物继续溶解,固溶 40 min 时已基本完全溶解,合金表面均一平整。显微硬度在固溶 20 min 后不再发生明显变化,可以认为此时合金内的应力已基本释放完毕,亚晶粒停止合并和生长。综上,可以将 $1\,150\,^{\circ}\text{C}$ 保温

40 min 确定为选区激光熔化成形 GTD222 合金均质化处理工艺。

2.4 时效处理对显微组织及硬度的影响

由图 6 可知,在 $760\sim 840\,^{\circ}\text{C}$ 时效处理 2~8 h 后,选区激光熔化成形 GTD222 合金基体中均析出大量 γ' 相, γ' 相的尺寸随时效温度升高和时效时间延长而增大,这是因为在较高温度下,元素的扩散更容易进行, γ' 析出相会发生聚集长大以降低总界面能。由表 1 可以看出:相同保温时间下,合金硬度随着时效温度的升高而降低,这也是 γ' 相数量减少、

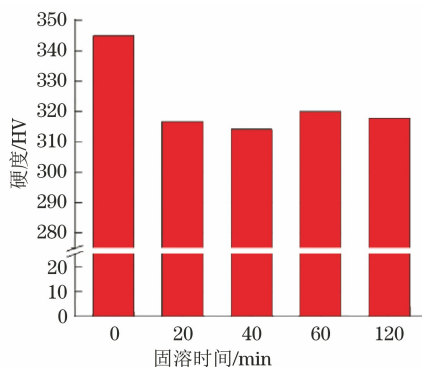


图5 选区激光熔化成形 GTD222 合金在 1 150 °C 固溶处理不同时间后的硬度

Fig. 5 Hardness of GTD222 alloy formed by selective laser melting after solution treatment at 1 150 °C for different times

尺寸增大的表现; 当时效温度相同时, 合金硬度则随着时效时间的延长而增加, 这是 γ' 相随着时效

时间延长而逐渐析出的结果。 γ' 相的大量析出使得时效处理 GTD222 合金的显微硬度较打印态的 (354 HV) 明显增加。在 760 °C 时效处理 8 h 后合金硬度最高, 此时 γ' 相充分析出, 数量最多并且尺寸最小。从提高材料强度的角度出发, 可选择该时效处理参数作为优化工艺。

表 1 不同时效温度和时效时间下选区激光熔化成形 GTD222 合金的硬度

Table 1 Hardness of GTD222 alloy formed by selective laser melting at different aging temperatures for different times

时效时间/h	时效温度/°C				
	760	780	800	820	840
2	419	411	399	404	398
4	429	419	416	408	405
8	432	424	420	412	403

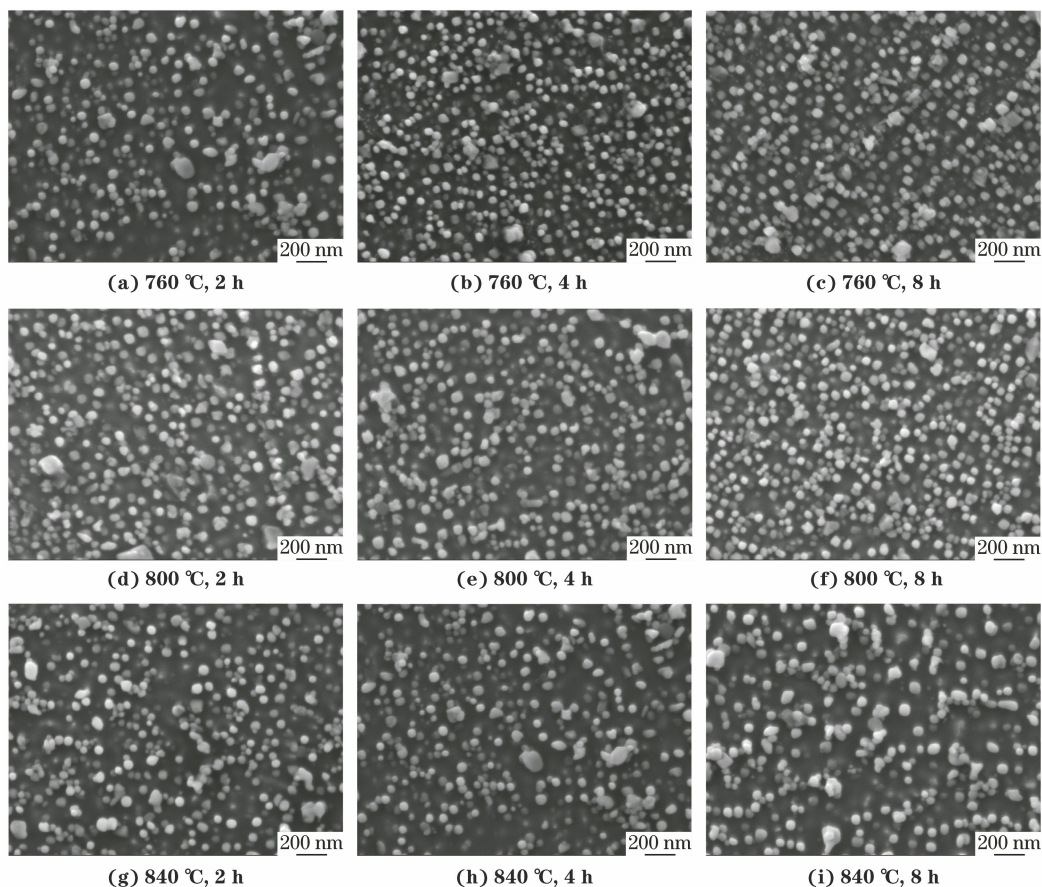


图6 不同时效温度和时效时间下选区激光熔化成形 GTD222 合金的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of GTD222 alloy formed by selective laser melting at different aging temperatures for different times

3 结 论

(1) 选区激光熔化成形 GTD222 合金中的柱状晶与成形方向呈一定倾斜角度; 合金中存在明显的胞状亚结构和高密度位错, MC 碳化物主要分布于

晶界和相邻亚结构交界处, 基体中未析出 γ' 相。

(2) 选区激光熔化成形 GTD222 合金在 1 150 °C 固溶处理不同时间后亚结构均消失, 随着固溶时间的延长, 碳化物逐渐溶解, 固溶 40 min 后基本完全消失; 合金显微硬度在固溶 20 min 后不再发生明显

变化。

(3) 在 760~840 °C 时效处理 2~8 h 后, 选区激光熔化成形 GTD222 合金基体中均析出大量 γ' 相, γ' 相的尺寸随时效时间延长和时效温度升高而增大, 合金硬度则随时效时间延长和时效温度降低而增大, 在 760 °C 时效处理 8 h 后合金硬度最高, 为 432 HV。

参考文献:

- [1] 李建中. 压机机导叶用 GTD222 合金铸造技术研究[J]. 模具制造, 2019, 19(4): 89-92.
- [2] 汪超, 沈红卫, 梅林波. 高温材料在发电燃气轮机中的应用和发展[J]. 热力透平, 2014, 43(2): 94-100.
- [3] SEAVER D, BELTRAN A. Nickel base alloy GTD-222, a new gas turbine nozzle alloy[C]// ASME 1991 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition. Orlando, Florida, USA: ASME, 1991.
- [4] DAVID S A, DEBROY T. Current issues and problems in welding science[J]. Science, 1992, 257(5069): 497-502.
- [5] DEBROY T, DAVID S A. Physical processes in fusion welding[J]. Reviews of Modern Physics, 1995, 67(1): 85-112.
- [6] WEI H L, ELMER J W, DEBROY T. Origin of grain orientation during solidification of an aluminum alloy[J]. Acta Materialia, 2016, 115: 123-131.
- [7] WEI H L, ELMER J W, DEBROY T. Three-dimensional modeling of grain structure evolution during welding of an aluminum alloy[J]. Acta Materialia, 2017, 126: 413-425.
- [8] DENG D Y, PENG R L, BRODIN H, et al. Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 produced by selective laser melting: Sample orientation dependence and effects of post heat treatments[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 713: 294-306.
- [9] GORSSE S, HUTCHINSON C, GOUNÉ M, et al. Additive manufacturing of metals: A brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 584-610.
- [10] GUAN S, WAN D, SOLBERG K, et al. Additive manufacturing of fine-grained and dislocation-populated CrMnFeCoNi high entropy alloy by laser engineered net shaping[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 761: 138056.
- [11] LIU L F, DING Q Q, ZHONG Y, et al. Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength-ductility trade-off[J]. Materials Today, 2018, 21(4): 354-361.
- [12] CHEN Y, LU F G, ZHANG K, et al. Dendritic microstructure and hot cracking of laser additive manufactured Inconel 718 under improved base cooling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 670: 312-321.
- [13] HELMER H, BAUEREIB A, SINGER R F, et al. Grain structure evolution in Inconel 718 during selective electron beam melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 668: 180-187.
- [14] JIA Q B, GU D D. Selective laser melting additive manufacturing of Inconel 718 superalloy parts: Densification, microstructure and properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 713-721.
- [15] LI C, WHITE R, FANG X Y, et al. Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 705: 20-31.
- [16] MA M M, WANG Z M, ZENG X Y. Effect of energy input on microstructural evolution of direct laser fabricated IN718 alloy[J]. Materials Characterization, 2015, 106: 420-427.

2021 年“增材制造技术”专题报道征稿启事

《机械工程材料》杂志将于 2021 年 11 月推出“增材制造技术”专题报道, 热忱欢迎相关领域科研技术人员踊跃投稿。增材制造是依据三维 CAD 数据, 将材料(包括液体、粉体、线材和块材等)通过逐点逐层累计叠加的方法制造成实体零件的技术, 又称“3D 打印”、“材料累加制造”、“分层制造”、“快速成形”等, 该技术打破了传统制造方法的束缚, 可实现复杂结构件的一体化快速成型, 在航空航天等高精尖行业得到应用。本专题报道范围主要包括金属材料增材制造粉体制备、粉体表征、成形工艺、成形件组织和性能、成形后处理等。

综述性文章要求能总结上述领域的研究现状并提出前瞻性的发展方向; 研究性文章要求能反

映上述领域的最新研究成果, 数据详实、方法新颖、结果可靠; 模拟类文章要求有相应的试验验证; 应用性文章要求具有实际推广价值, 研究要有系统性, 有理论分析。

请按照本刊论文模板(在投稿主页上下载)撰写, 择优录用, 优先发表。

投稿截止日期: 2021-09-10

投稿网址: <http://www.mat-test.com/Submission>

联系电话: 021-65541496; 021-65556775-368

E-mail: mem@mat-test.com;

matmem@mat-test.com

《机械工程材料》编辑部