

文章编号: 0258-7025(2004)09-1149-04

# 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 基合金复合材料 激光熔覆层组织

李明喜<sup>1,2</sup>, 何宜柱<sup>1</sup>, 孙国雄<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 安徽工业大学激光加工研究中心, 安徽 马鞍山 243002; <sup>2</sup> 东南大学材料科学与工程系, 江苏 南京 210096)

**摘要** 采用横流 5 kW  $\text{CO}_2$  激光, 在 Ni 基高温合金表面制备了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  基合金复合材料激光熔覆层。利用光学显微镜、扫描电镜 (SEM) 及附件 (EDS) 分析了熔覆层的快速凝固组织、成分及纳米颗粒的分布。结果表明, 未加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时界面区为垂直于界面、定向生长的柱状树枝晶组织; 加入纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后, 熔池凝固结晶组织形态发生变化, 由细长的柱状树枝晶逐步过渡为较短的树枝晶; 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入量为 1% 时, 熔覆层与基体的界面区不出定向生长, 整个断面呈现等轴枝晶组织; 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  促进固液界面前沿形核, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  附着在晶体生长的前沿, 阻碍晶体的长大, 凝固组织得到显著细化; 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒抑制了熔覆层裂纹的形成。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 组织

**中图分类号** TG 156.99      **文献标识码** A

## $\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanocrystalline/Ni-Based Alloy Composite Coatings Produced by Laser Cladding

LI Ming-xi<sup>1,2</sup>, HE Yi-zhu<sup>1</sup>, SUN Guo-xiong<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> *Research Center for Laser Processing, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China*  
<sup>2</sup> *Department of Mechanical Science and Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China*)

**Abstract** Composite coatings of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocrystalline/Ni-based powder produced by transverse flow  $\text{CO}_2$  laser on Ni-based superalloy were introduced. With Olympus Pme-3 type optical microscope, Philip-XL 30 type scanning electronic microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), the microstructure, chemical composition and distribution of nano particles of the cross-sections of the coatings were analyzed. The results showed that columnar dendrite grew perpendicularly to the interface without nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles. And the growth morphologies of dendrite transformed from long columnar to short form by adding nano additives. Non-directional dendrite growth at the interface and equiaxed dendrite across the section of the clad appeared with the additive amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles to 1%. The solidified microstructure was greatly refined because the nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  accelerated nucleation ahead of the advancing interface of solid/liquid and held back crystal growth by its concentration. Nano particles prevented the formation of cracks in the coatings.

**Key words** laser technique; laser cladding; nanocrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; microstructure

## 1 引 言

纳米材料学是一门新兴的材料学科, 处于当代新技术研究的前沿, 如何将纳米材料应用于工程实

际, 是广大科技工作者面临的首要问题之一。目前这方面的工作已有一些进展, 如纳米材料在涂料、催化等方面的应用<sup>[1]</sup>。此外纳米材料表面改性方面已有初步的研究报道, 如等离子喷涂<sup>[2]</sup>、激光表面合金

收稿日期: 2003-04-28; 收到修改稿日期: 2003-07-07

基金项目: 安徽省科技厅重点科研项目(04022004)资助课题。

作者简介: 李明喜(1966—), 男, 东南大学博士研究生, 主要从事激光加工的基础及应用研究。E-mail: limingxi@ahut.edu.cn

化<sup>[3]</sup>等。

在合金粉末中加入纳米颗粒,经高能束激光的作用形成熔池。纳米粒子可以加快熔池的冶金反应速度;可改善熔池内液体金属的扩散、浸润效果;可作为异质形核的核心,细化一次结晶组织等<sup>[4]</sup>。

有关激光熔覆的研究报道很多<sup>[5,6]</sup>,但该技术的应用并没有普及,其主要原因之一是大面积搭接熔覆或多层熔覆过程中不可避免地产生裂纹<sup>[7]</sup>。通过适当的方法将纳米材料加入到合金粉末中,改变熔池的凝固结晶组织,避免涂层裂纹的产生是一种新的尝试。

本文在 Ni 基高温合金基体上激光熔覆 Ni 基合金/纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料,研究其凝固结晶规律及其对凝固组织的影响。

## 2 试验材料及试验方法

基体材料选用镍基高温合金,涂层材料为 Ni 基合金粉,化学成分见表 1 和表 2。

表 1 基体化学成分(质量分数)

Table 1 Nominal composition of substrate, in wt.-%

C	Si	Cr	Fe	W	Mn	Ni
0.40	1.2	25.4	3.0	8	0.8	Bal.

表 2 Ni 基合金粉末的化学成分(质量分数)

Table 2 Nominal composition of powder, in wt.-%

C	Cr	Si	Cu	Fe	B	Ni
0.50	12	4.5	2.0	10	3.5	Bal.

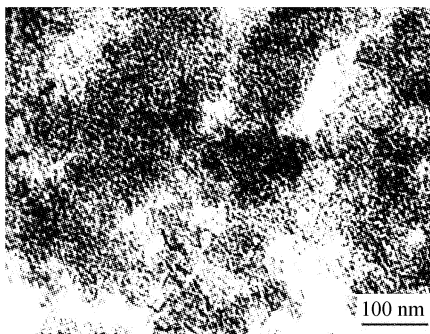


图 1 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 透射电镜(TEM)形貌

Fig. 1 Transmission electronic microscope (TEM) morphology of nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

镍基高温合金试样表面用金相砂纸磨平,将 Ni 基合金粉末(粒度为 20~106 μm)与纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (见图 1)按一定的重量比例(0%,0.5%及 1%)配置。

将粉末放入玛瑙碾钵中,加入定量的 2%丙酮-醋酸正戊脂,充分搅拌、混合达数十分钟。待均匀后,预制到 Ni 基合金试样的表面(试样尺寸为 100 mm×100 mm×10 mm),形成厚度为 0.6~0.8 mm 的预制涂层,然后放入 120℃的烘箱中烘烤 2 h,取出待用。

激光熔覆试验在 TJ-HL-T 5000 型横流 CO<sub>2</sub> 激光加工成套设备上进行,加工机床配备六轴四联动数控系统。激光输出功率  $P=2600$  W,扫描速度  $V=150$  mm/s,光斑直径为 4.5 mm,搭接率为 30%。横截面金相试样经抛光后用王水深腐蚀,用 OLYMPUS PME-3 型金相显微镜及 PHILIP XL30 扫描电镜(SEM)观察组织和能谱分析。

## 3 试验结果

熔覆区可分为底部垂直于界面生长的界面结合区、中部枝晶生长方向紊乱区及近表层的平行于激光扫描速度方向的生长区。

图 2 为熔覆层底部界面处凝固组织。由图可以看出,未加纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的界面处凝固结晶方向为垂直于界面,为外延式生长的柱状树枝晶;加入少量纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5%),一次枝晶长度与图 2(a)相比明显

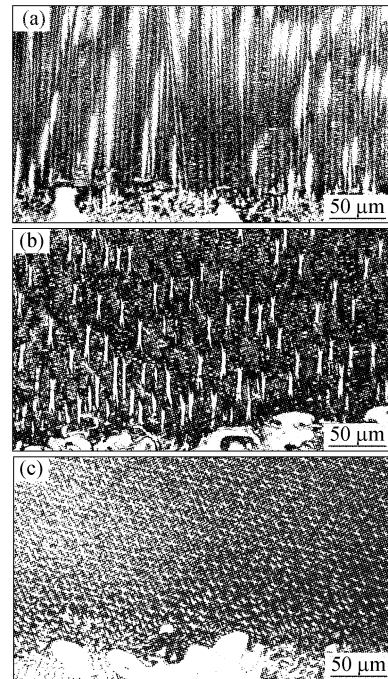


图 2 熔覆层界面形貌(横截面)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量:(a) 0%;(b) 0.5%;(c) 1%

Fig. 2 Interface morphology of the clad (cross section)

(a) 0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 0.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

减小,但界面处的结晶方向性仍然比较明显(图 2 (b));随着纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入量增大(1%),一次枝晶长度更短且整个熔覆层断面呈现无明显方向性的结晶(图 2(c))。此 3 图的共同之处是界面均未发现“白亮色”<sup>[8]</sup>的交界,而且界面参差不齐。

激光熔覆过程中部分基体熔化,而且激光输出功率呈高斯分布,不均匀,熔池的边沿激光密度低,中心熔化深度大,边沿熔化深度小,见图 3。图 3(a)为两道搭接区靠近表面的组织,可见边沿的晶粒生长方向与界面之间形成一定的角度,而并不严格垂直于界面,可能与边界的散热条件有关。该图为横截面取样,熔覆层靠近表面区域,枝晶的生长方向与激光扫描速度方向平行。在该图的左下方明显可见前道熔覆层的垂直向上生长的枝晶。图 3(b)的组织形貌与图 2(c)相近。

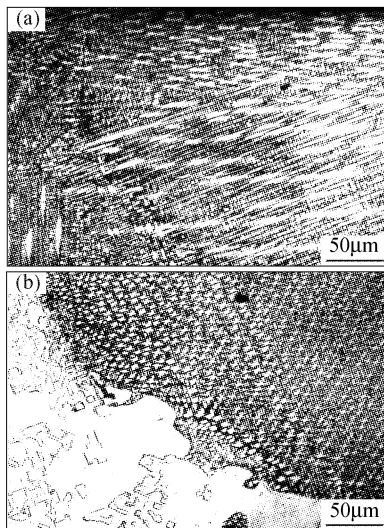


图 3 熔覆层边沿形貌(横截面)

- (a) 两道搭接,未加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- (b) 单道,加入 1.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 3 Edge morphology of the clad (cross section)

- (a) two overlaps, 0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) single, 1.0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 4 为熔覆层扫描电镜形貌。图 4(a)和(b)分别对应于图 3(a)和(b)的扫描电镜相。未加纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,熔覆层中一次枝晶间距约 10 μm,二次枝晶间距约为 4.5 μm;加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,一次枝晶间距约 8 μm,二次枝晶间距约为 2.5 μm,而且一次枝晶的长度明显缩短。通常 Ni 基合金激光熔覆层的一次枝晶间距为 10~30 μm,可见,由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入,明显细化了组织。

图 4(c)为图 4(b)中 A 点(枝晶干内黑点),B(枝晶干)和 C(枝晶间)各处的能谱分析,分析结果

见表 3。图中可见初生相及晶间均含有纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,由扫描电镜背散射像(图 4(b))证实 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒在枝晶间及枝晶干分布不均匀。枝晶干中黑点(A)处含量很高,说明凝固结晶过程中,部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能成为非自发核心;枝晶间(C)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量比枝干的含量高,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在枝晶间有一定程度富集,而这些颗粒富集在界面前沿晶体前端,由于纳米颗粒比表面积很大,阻碍晶体的生长<sup>[9]</sup>。

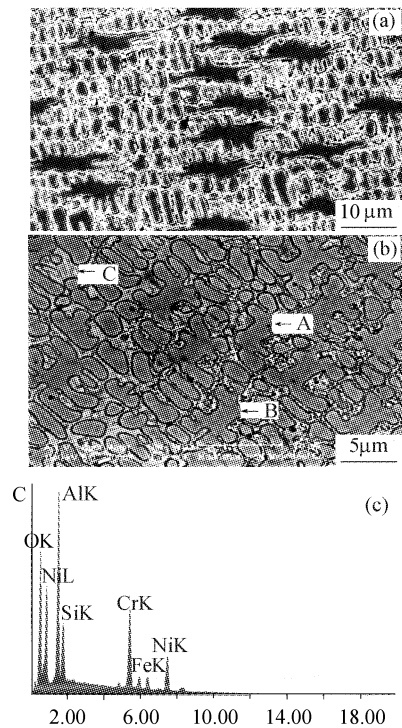


图 4 熔覆层扫描电镜及能谱分析

- (a) 未加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 加入 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的背散射电子像;
- (c) 图(b)(A 点)微区成分分析

Fig. 4 SEM microstructure of the clad

- (a) 0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, back scattering image;
- (c) SEM EDS microanalysis of A (Fig. 4(b))

表 3 微区成分分析结果(原子百分比)

Table 3 Results of SEM EDS analysis, in at.-%

Location	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni
A	32.1	24.2	7.6	16.0	3.9	16.1
B	18.3	0.46	11.7	28.3	13.1	49.4
C	21.0	0.60	11.3	32.9	5.4	20.1

#### 4 定性分析与讨论

激光熔池是由熔化的粉末及部分熔化的基体形成的,通常自熔性合金粉末熔覆层界面组织的形成过程主要以母材部分熔化的晶粒为现成表面,“外延

式”联生结晶,初生枝晶首先从熔池结晶,随后在枝晶间形成共晶,且共晶组织大多为层片状<sup>[10]</sup>。

纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的加入,使熔覆层的组织明显得到细化,其原因可分析如下。

凝固前沿枝晶尖端过冷度可表示为<sup>[11]</sup>

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k$$

式中, $\Delta T_t$  为热过冷, $\Delta T_c$  为成分过冷, $\Delta T_k$  为界面动力学过冷, $\Delta T_r$  为界面曲率引起的过冷, $\Delta T_r = 2\Gamma/R$ , $\Gamma = \sigma/H$ , $\Gamma$  为 Gibbs-Thomson 函数, $\sigma$  为界面能, $H$  为单位体积的结晶潜热, $R$  为枝晶尖端半径。

纳米材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面能很大,熔点较高。纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在熔池结晶过程中依附在枝晶尖端的前沿,一方面增大界面前沿的过冷度,当界面前沿的过冷足够大时,则可能导致枝晶凝固前沿的自发形核<sup>[12]</sup>;另一方面阻碍枝晶的长大。

当加入量较少时,在熔池中的搅拌作用下,使其均匀、弥散分布于液体金属中。熔池快速凝固结晶过程中,一部分纳米粒子被固液界面俘获<sup>[13]</sup>,一部分则被排挤到固液界面前沿,造成界面前沿过冷度增大,诱发新的晶核形成。新晶核的形成将阻碍原枝晶的继续长大,导致一次柱状树枝晶长度的缩短,但仍然可见柱状生长。

当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  量进一步增大,纳米粒子更多,导致枝晶界面前沿出现更大的过冷,促进液态金属大面积同时形核,形成更多的核心。由于大量核心的形成,其生长受到更大的限制,柱状树枝晶变得更短。由于熔池很小,凝固过程中主要通过基体金属散热,故最终形成如图 2(c)所示的组织。

由于凝固组织的细化,大大降低溶质、杂质在晶界偏聚,降低了熔覆层结晶裂纹的倾向。

## 5 结 论

1) 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入,使生长形态发生变化,即由很细长的柱状树枝晶逐步过渡为较短的树枝晶, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入量为 1% 时,整个断面呈现等轴晶组织。

2) 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  促进固液界面前沿均质形核,纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  附着在晶体生长的前沿,阻碍晶体的长

大,凝固组织得到细化。

3) 加入纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抑制熔覆层裂纹的形成。

## 参 考 文 献

- Xu Guocai, Zhang Lide. Nanocomposite Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002  
徐国才,张力德. 纳米复合材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2002
- Yi Zeng, S. W. Lee, L. Gao *et al.*. Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured zirconia [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**:347~351
- Wenping Jiang, Pal Molian. Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a  $\text{CO}_2$  laser for improved life of die-casting dies [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **135**:139~149
- J. F. Silvain, H. Niino, A. Yabe. Nucleation and growth of surface microstructures on  $\text{Nd}^+$ :YAG laser ablated elastomer/carbon composite [J]. *Composites; Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2000, **3**:469~478
- Chen Changjun, Wang Dongsheng, Wang Maocai. Laser multi-layer cladding on ZM6 magnesium base alloy [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(3):160~161
- Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong. Microstructure and wear resistance of laser clad Cobalt-based alloy multilayer coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2004, **230**:201~206
- Zhong Minlin, Liu Wenjin. Comparative research on cracking tendency in powder feeding laser cladding Stellite and NiCrSiB alloys [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(11):1031~1036  
钟敏霖,刘文今. Stellite 和 NiCrSiB 合金激光送粉熔覆裂纹倾向的比较研究[J]. 中国激光, 2002, **A29**(11):1031~1036
- Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong. Microstructure of laser cladding Co-based alloy on Ni-based superalloy [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2002, **23**(6):17~20  
李明喜,何宜柱,孙国雄. Ni 基高温合金表面激光熔覆 Co 基合金的组织[J]. 焊接学报, 2002, **23**(6):17~20
- László Gránásy, Tamás Pusztai, James A. Warren *et al.*. Growth of “dizzy dendrites” in a random field of foreign particles [J]. *Nature Materials*, 2003, **2**:92~96
- Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong. Microstructure of wide/narrow band beam laser cladding Co-based alloy on Ni based superalloy/45# steel [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(11):1044~1048  
李明喜,何宜柱,孙国雄. Ni 基合金/45# 钢宽、窄带熔覆 Co 基合金的组织[J]. 中国激光, 2003, **30**(11):1044~1048
- Zhou Yaohe, Hu Zhuangqi, Jie Wanqi. Solidification Technology [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1998  
周尧和,胡壮麒,介万奇. 凝固技术[M]. 北京:机械工业出版社, 1998
- M. Gaumann, R. Trivedi, W. Kurz. Nucleation ahead of the advancing interface in directional solidification [J]. *Materials Science and Engineering*, 1997, **228**:763~769
- Min Guanghui, Yu Huashun, Chen Xichen. Behavior of particle at solid-liquid interface in solidification [J]. *Journal of Materials Engineering*, 1999, (7):21~23  
闵光辉,于化顺,陈熙琛. 凝固过程中粒子在 S-L 界面前沿的行为[J]. 材料工程, 1999, (7):21~23