

扫描速度对激光熔覆 NiAlBSi 高温合金涂层 组织和性能的影响

姚 标 王存山 王 锐 姜 超

(大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要 采用激光熔覆技术在 45# 钢表面制备 NiAlBSi 高温合金涂层。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、电子探针、显微硬度计、摩擦磨损试验机 and 热重分析仪, 对不同激光扫描速度下合金涂层的相组成、微观组织、成分、显微硬度、耐磨性和高温抗氧化性进行了分析。研究表明, 不同激光扫描速度下合金涂层皆是由树枝状 NiAl 金属间化合物构成。随着扫描速度的增加, 由于树枝晶逐渐细化, 合金涂层的硬度增加, 但耐磨性能和抗高温氧化性则呈现出先增后降的变化趋势, 在激光扫描速度为 4 mm/s 时, 合金涂层具有最好的耐磨性能和抗高温氧化性能。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 高温合金涂层; Ni-Al 合金; 微观组织

中图分类号 TN249; TG174.44 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201138.1003001

Influence of Scanning Velocity on Microstructure and Properties of Laser Clad NiAlBSi High-Temperature Alloy Coatings

Yao Biao Wang Cunshan Wang Rui Jiang Chao

(Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract NiAlBSi high-temperature alloy coatings are prepared by laser cladding on the 45# medium steel. The microstructures and properties of the NiAlBSi alloy coatings obtained at different scanning velocities are investigated by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron probe microanalyzer, Vickers hardness tester, friction wear testing machine, and thermal analyzer. The results show that all coatings consist of Ni-Al dendrites. With the increase of scanning velocity, the hardness values of the coatings increase gradually due to the refinement of dendrites, while the wear resistance and the high temperature oxidation resistance present the trend of first increasing then decreasing, and the highest values are obtained at the scanning velocity of 4 mm/s.

Key words laser technique; laser cladding; high temperature alloy; Ni-Al alloy; microstructure

OCIS codes 140.3470; 140.3390; 310.1515

1 引 言

NiAl 金属间化合物不仅密度低、熔点高, 而且热传导快、高温抗氧化性高, 能把涂层表面所受高温辐射热迅速发散出去, 并在高温氧化气氛中保持高的惰性, 是极具发展潜力的高温涂层材料^[1,2]。因此, 近年来该材料受到国内外相关研究领域的广泛关注。目前所采取的表面改性措施主要有热喷涂、物理气相沉积和磁控溅射等^[3~6], 然而由于受到这些措施自身技术条件的限制, 涂层与基体的界面结合能力较差, 在一定程度上限制了其工程化应用。

而激光熔覆作为一种先进的表面改性技术, 具有稀释度小、组织致密、涂层与基体结合好等诸多优点^[7,8], 可以有效地发挥 NiAl 金属间化合物的性能优势。但由于 Ni-Al 相是在一个很宽的凝固温度范围内形成的, 合金的流动性较差, 易在激光熔覆过程中形成气孔。同时, Al 具有很高的亲氧性, 尽管在激光熔覆过程中采取了严格的保护措施, 但因原始粉末表面氧的吸附, 往往导致合金涂层内部 Al₂O₃ 相的形成。这种弥散分布的氧化物虽然有助于提高合金涂层的硬度, 但会降低合金涂层的抗氧化性

收稿日期: 2011-04-07; 收到修改稿日期: 2011-05-24

作者简介: 姚 标(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光改性方面的研究。E-mail: yaobiao_dlut@yahoo.com.cn

导师简介: 王存山(1963—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光改性方面的研究。E-mail: laser@dlut.edu.cn

能^[9]。而在熔覆材料中添加适量的 B、Si 元素,不仅可以显著地降低合金熔点,增加合金的润湿性,而且还可起到脱氧、造渣作用,从而有效地提高熔覆层的成形性和质量^[10]。

本文在前期对 NiAlBSi 合金成分进行优化的基础上,系统分析了激光扫描速度对 NiAlBSi 熔覆层组织和性能的影响规律。

2 试验材料和方法

选取尺寸为 30 mm×20 mm×10 mm 的 45[#] 钢为基体材料。选取 NiAlBSi 合金粉体为熔覆材料,其具体化学成分和物理性质如表 1 所示。首先,将配制好的合金粉末经球磨机长时间、低速度充分混合后,预置于 45[#] 钢表面(预置层厚约为 1 mm)。然后,在氩气保护下利用 5 kW 横流 CO₂ 激光器进行单道激光熔覆。具体的激光熔覆工艺参数为:激光功率 3.8 kW,光斑直径 3 mm,扫描速度 2~5 mm/s。

表 1 熔覆材料的化学成分与物理性质

Table 1 Chemical composition and physical properties of the powder used for laser cladding

	Ni	Al	B	Si
Atomic fraction /%	47.5	47.5	2.5	2.5
Particle size / μm	74	106	2.3	74
Mass purity /%	99.80	99.0	99.7	99.0

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)、JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)和 EPMA-1720 型电子探针(EDMA)对熔覆层的相组成、微观组织形貌和微区成分进行分析。利用 DMH-2LS 型显微硬度计测试熔覆层的显微硬度,载荷 0.981 N,加载时间 15 s,沿熔覆层的横截面由表及里每隔 0.10 mm 测试 3 次,取其算术平均值。摩擦磨损试验是在 CETR UMT-2 型磨损试验机上进行的,采用球盘往复磨损方式。上试样为直径 5 mm 的 GCr15 钢球(洛氏硬度为 55HRC),下试样为激光熔覆样品。上试样所加法向载荷为 5 N,磨损时间为 30 min。采用 SDT-Q600 热分析仪对尺寸为 3 mm×3 mm×0.5 mm 涂层样品进行连续变温高温氧化试验,升温速率为 10 °C/min,温度范围为 200 °C~1000 °C,氧化环境为静态空气。

3 试验结果与分析

3.1 显微组织

图 1 所示为不同激光扫描速度下 NiAlBSi 合金涂层的 XRD 图谱。由图可见,不同激光扫描速度

下合金涂层都是由有序 NiAl 金属间化合物所构成。但有所不同的是,随着激光扫描速度的增加,(110)晶面衍射峰的相对强度逐渐减弱,而(200)晶面衍射峰的相对强度则逐渐增强,意味着 Ni-Al 相的择优生长取向随着激光扫描速度增加而发生了明显变化。同时,衍射峰的半峰全宽随激光扫描速度增加而增宽,晶粒被逐渐细化。

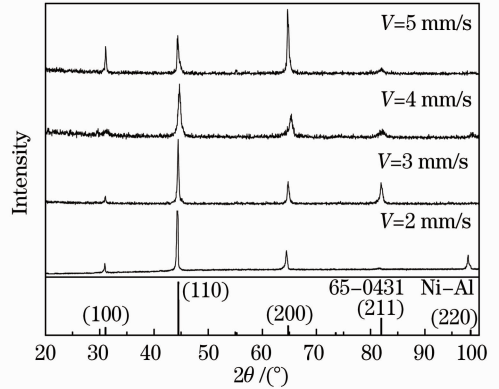


图 1 不同激光扫描速度下合金涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the coatings obtained at different scanning velocities

图 2 为在激光扫描速度为 4 mm/s 时合金涂层横截面的组织形貌。在激光熔覆过程中,由于 B、Si 具有降低合金熔点、增加合金浸润的作用,从而对合金的流动性及表面张力产生有利的影响,这使得合金涂层的轮廓十分平滑、清晰,且内部无裂纹、气孔、夹杂等缺陷产生[图 2(a)]。在高倍视场下做进一步观察发现,熔覆层(CL)的凝固组织特征为典型的树枝晶,但由于受微区合金溶液成分和结晶参数变化的影响,在熔覆层不同区域树枝晶大小及生长方向发生明显变化。在熔覆层表面区,树枝晶主要以两种方式形成:一种是由熔池横断面的结晶组织向上延续生长;另一种是熔池自由表面进行非均质形核和长大,生长的晶核沿着自由表面,并以垂直于熔池深度方向长大。由于两种生长方式竞争的结果,在激光熔池的表面区域形成了两种排列方向的树枝晶混合凝固组织[图 2(b)]。而在熔覆层的中部和底部区域,树枝晶主干因生长取向大致平行于合金熔体的最大散热方向而呈现明显外延生长特征[图 2(c)]。通过电子探针对树枝晶进行微区成分分析表明,树枝晶内除 Ni 和 Al 两种主要元素外,因受基体稀释作用其内部尚含有少量的 Fe 元素,其平均成分可表达为 Ni_{51.43}Al_{44.65}Fe_{3.92}。在熔覆层与基体之间的界面结合区,由于高的温度梯度和低的凝固速率,致使该微区呈现出典型的平面晶生长形

态。同时,受基体微熔表面与熔覆材料搅拌混合的影响,使界面结合区的 Fe 含量急剧增加,原子数分数达到 14.36%,而 Ni 和 Al 的含量却有所降低,其具体的化学成分为 $\text{Ni}_{44.52}\text{Al}_{41.12}\text{Fe}_{14.36}$ 。随着平面晶的生长,由于温度梯度的降低和冷却速度的增加,致使平面晶液固界面前沿出现生长扰动,形成了许

多凸起。随后一些凸起被抑制,而一些有利取向的凸起最终得到发展,以树枝状的凝固形态相对热流方向向涂层内部生长[图 2(d)]。而在与界面结合区相邻的热影响区(HAZ),因其受热温度高于奥氏体相变温度,快速冷却后形成了细小的针状马氏体组织[图 2(e)]。

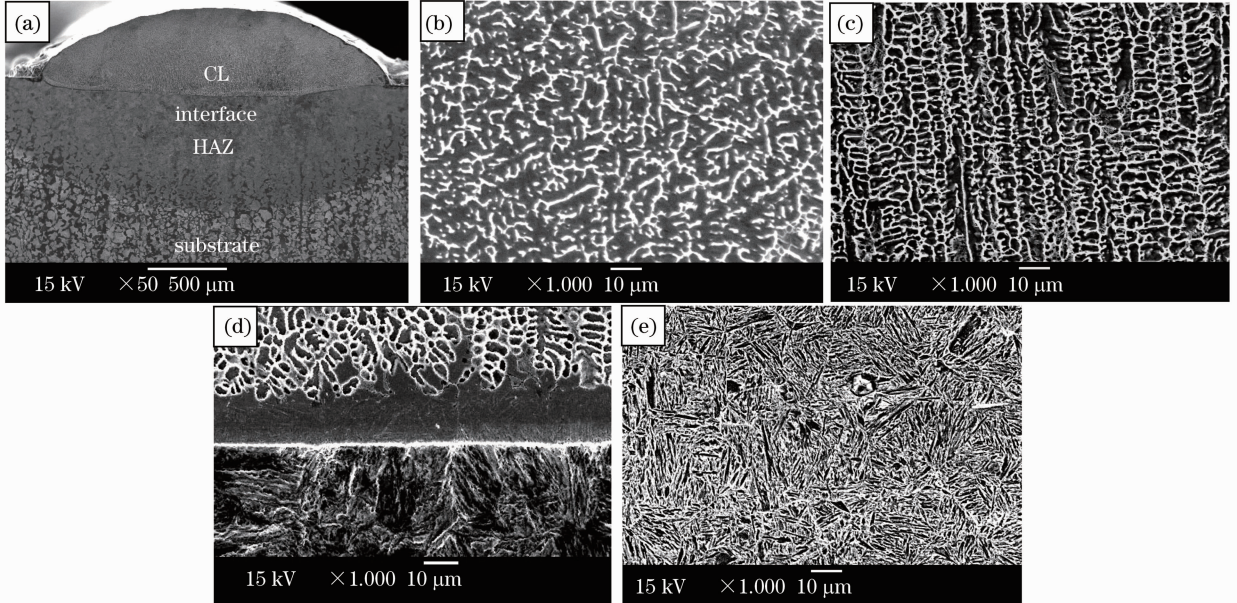


图 2 激光扫描速度为 4 mm/s 时合金涂层横截面的组织形貌。(a) 宏观形貌;(b) 亚表层;(c) 熔覆层;(d) 界面结合区;(e) 热影响区

Fig. 2 Cross-section morphologies of the coating obtained at the scanning velocity of 4 mm/s. (a) Macro-morphology; (b) subsurface; (c) CL; (d) interface; (e) HAZ

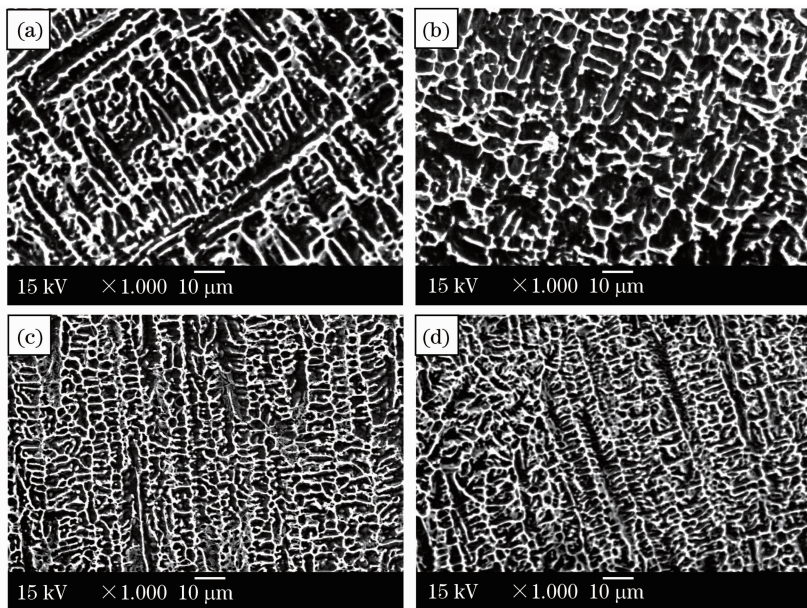


图 3 不同激光扫描速度下合金涂层的组织形貌。(a) $V=2$ mm/s; (b) $V=3$ mm/s; (c) $V=4$ mm/s; (d) $V=5$ mm/s

Fig. 3 SEM morphologies of the coatings obtained at different scanning velocities. (a) $V=2$ mm/s; (b) $V=3$ mm/s; (c) $V=4$ mm/s; (d) $V=5$ mm/s

图 3 所示为不同激光扫描速度下合金涂层的典型组织形貌。由图 3 可见,不同激光扫描速度下合金涂层均呈现出树枝晶形貌特征,但随着激光扫描速度的增加,其生长取向有所不同,且因熔池温度梯度增大,凝固速率增加,致使树枝晶主干逐渐伸长变细,二次晶臂间距缩短。在扫描电镜下对不同视场二次晶臂间距测试 15 次(平均误差约为 $0.15 \mu\text{m}$),测得的平均值随激光扫描速度变化关系如表 2 所示。

表 2 二次晶臂平均间距随激光扫描速度的变化关系

Table 2 Influence of scanning velocity on the secondary dendrite arm spacing

Scanning velocity / (mm/s)	2	3	4	5
Secondary dendrite arm spacing / μm	4.32	3.67	2.68	2.03

3.2 显微硬度

图 4 为不同激光扫描速度下合金涂层显微硬度沿层深的分布曲线。由图可见,各合金涂层显微硬度沿层深的分布曲线都呈现出 4 个明显台阶,分别对应熔覆层、界面结合区(BZ)、热影响区和基体。其中,熔覆层是由单相 NiAl 金属间化合物所构成的,因而具有最高的平均硬度值。但值得关注的是,熔覆层内部最高硬度不是位于其表面区,而是位于距表面一定距离的亚表层,因为该微区具有最高的冷却速率^[11,12],晶粒尺寸相对较细;在界面结合区,由于较高的稀释率和平面晶的组织构成,致使显微硬度开始缓慢降低;而至热影响区,显微硬度发生陡降,且随着层深的增加,因由马氏体组织逐渐向珠光体+铁素体组织过渡,硬度也随之进一步降低。随着激光扫描速度增加,由于熔覆区组织的细化,硬度值逐渐增加。

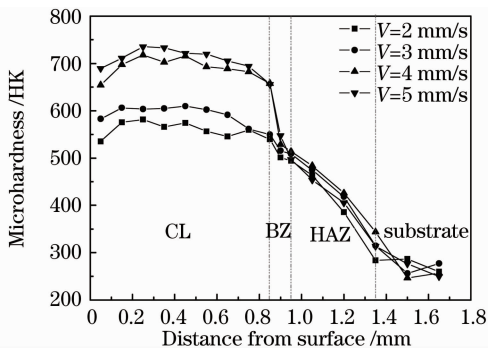


图 4 不同激光扫描速度下合金涂层的显微硬度沿层深的分布曲线

Fig. 4 Microhardness curves of the cross-section of the coatings obtained at different scanning velocities

3.3 摩擦磨损特性

图 5 所示为合金涂层磨损体积随激光扫描速度的变化曲线。由图可见,随着激光扫描速度的增加,合金涂层的磨损体积逐渐降低,耐磨性增加。然而,当激光扫描速度大于 4 mm/s 时,合金涂层的磨损体积开始缓慢上升,耐磨性降低。在扫描电镜下对合金涂层磨损表面形貌进行观察发现,在扫描速度低于 4 mm/s 时,合金涂层磨损表面除因粘着磨损产生的剥落坑外,还出现了作为磨粒磨损特征的犁沟。由于合金涂层的硬度随着激光扫描速度增加而增大,有效地提高了合金涂层的抗粘着磨损能力,致使剥落坑的数量减少,尺寸变小。但因粘着磨损而产生的游离磨损碎片硬度的增加,增强了对涂层表面的犁削作用,致使犁沟逐渐变得宽而深,涂层的抗磨粒磨损能力降低[图 6(a)~(c)]。受这两种磨损机制的综合作用,合金涂层的耐磨性随着激光扫描速度的增加而增大;而当扫描速度大于 4 mm/s 时,除磨损表面出现了宽而深的犁沟外,因激光熔覆过程中高的凝固速度而导致涂层发生开裂,涂层结合强度降低,在外力作用下极易在裂纹交会处及扩展前沿发生破坏,发生明显的材料转移现象[图 6(d)],从而降低了合金涂层的耐磨性能。

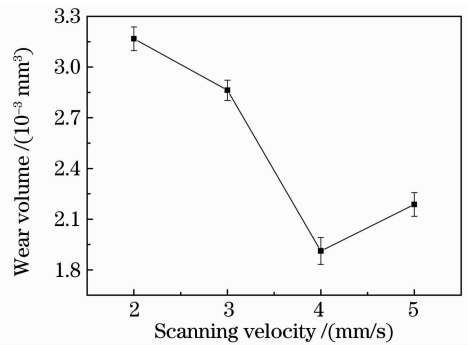


图 5 合金涂层磨损体积随激光扫描速度的变化曲线

Fig. 5 Influence of scanning velocity on the wear volumes of the coatings

3.4 抗高温氧化性能

图 7 所示为不同激光扫描速度下合金涂层的连续升温高温氧化动力学曲线。在连续升温过程中,各合金涂层均经历了稳定氧化和剧烈氧化两个阶段。在稳定氧化阶段,由于合金涂层表面 Al_2O_3 保护膜的形成,致使合金涂层的氧化增重随着温度的升高而缓慢上升。当加热温度超过一定阈值时,由于表面氧化膜开始发生局部剥落,合金涂层的氧化增重急剧增大,氧化随之进入剧烈氧化阶段。随着激光扫描速度的增加,由于合金涂层中树枝晶的逐

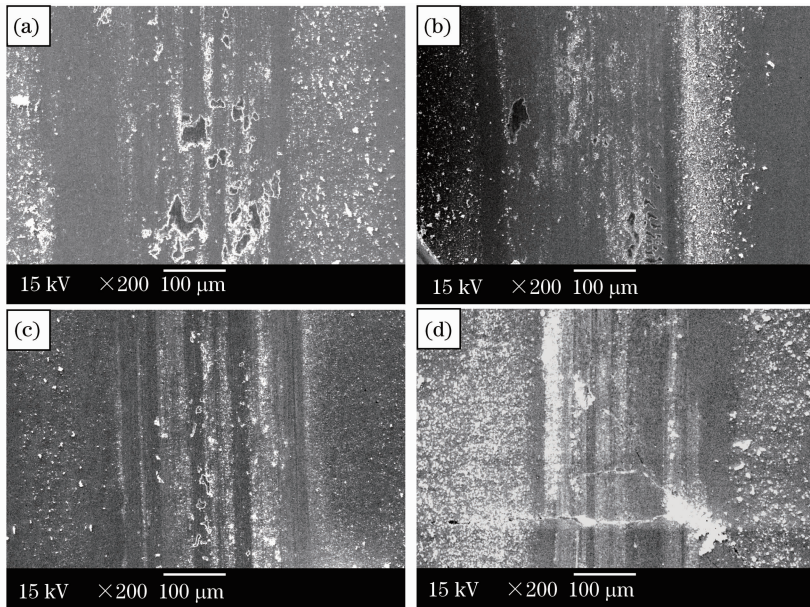


图 6 不同激光扫描速度下合金涂层的磨损表面形貌。(a) $V=2$ mm/s; (b) $V=3$ mm/s; (c) $V=4$ mm/s; (d) $V=5$ mm/s

Fig. 6 Worn morphologies of the coatings obtained at different scanning velocities. (a) $V=2$ mm/s;

(b) $V=3$ mm/s; (c) $V=4$ mm/s; (d) $V=5$ mm/s

渐细化,不仅可以增加氧化物的形核区,降低形成连续 Al_2O_3 保护膜的 Al 临界浓度,而且可以提高氧化膜和基体的塑性蠕变,释放氧化膜的内应力,增强了氧化膜的粘附性^[13~15],致使合金涂层发生剧烈氧化的阈值温度由 890°C 依次增加至 905°C 和 915°C ,而氧化总增重则由 0.4079 mg 依次降低至 0.3513 mg 和 0.3247 mg;当激光扫描速度超过 4 mm/s 时,尽管树枝晶得到进一步细化,但因合金涂层在激光熔覆过程中发生开裂,降低了表面氧化膜的粘附性,其结果是合金涂层发生剧烈氧化的阈值温度开始降低,氧化总增重增大,其值分别为 845°C 和 0.4619 mg。这表明激光扫描速度为 4 mm/s 时,合金涂层的抗氧化性能为最高。值得关注的是合金涂层氧化表面除 NiAl 和 Al_2O_3 两种组成相外,因氧化而导致 Al 含量的降低,促使氧化膜剥落处的部分 NiAl 相转变为 Ni_3Al 相,且随着激光扫描速度的增加, Ni_3Al 相的相对含量逐渐降低;而当激光扫描速度超过 4 mm/s 时, Ni_3Al 相的相对含量开始增加(图 8)。由于 Ni_3Al 相中 Al 含量较低,在高温氧化过程中无法提供充足的 Al 形成 Al_2O_3 保护膜,致使 O 元素向涂层内部扩散,形成 Al_2O_3 内氧化,使涂层氧化总增重增大,抗氧化性能降低。因此, Ni_3Al 相的含量在某种程度上反映了合金涂层发生内氧化的倾向,即 Ni_3Al 相的相对含量越多,合金涂层发生内氧化的倾向越大。

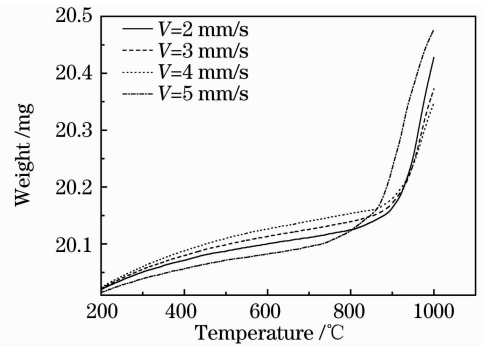


图 7 不同激光扫描速度下合金涂层连续变温高温氧化动力学曲线

Fig. 7 Continuous variable-temperature oxidation kinetic curves of the coatings obtained at different scanning velocities

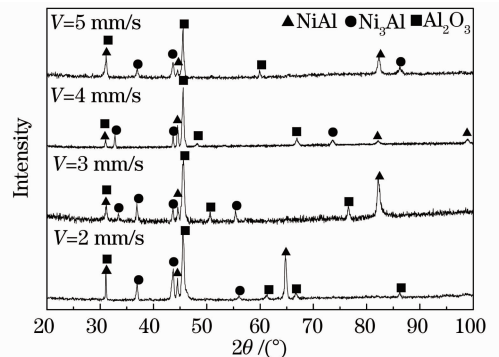


图 8 不同激光扫描速度下合金涂层氧化表面 X 射线衍射图谱

Fig. 8 XRD patterns of the oxidized surfaces on the coatings obtained at different scanning velocities

4 结 论

1) 不同激光扫描速度下 NiAlBSi 合金涂层都是由树枝状 NiAl 金属间化合物所构成。但有所不同的是,随着激光扫描速度的增加,树枝晶逐渐细化,且生长取向发生变化。

2) 随着激光扫描速度的增加,合金涂层的硬度逐渐增加,但耐磨性能和抗高温氧化性则呈现出先增后降的变化趋势,在激光扫描速度为 4 mm/s 时,合金涂层耐磨性能和抗高温氧化性能达到最高。

参 考 文 献

- 1 Hou Shixiang, Liu Dongyu, Liu Zongde *et al.*. Research overview of NiAl intermetallic compound[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2007, **32**(7): 60~64
侯世香, 刘东雨, 刘宗德 等. NiAl 金属间化合物的研究概述[J]. *金属热处理*, 2007, **32**(7): 60~64
- 2 Lou Dan, Ding Qingming, Lou Chenghua *et al.*. Influences of laser surface treatment on microstructure and wear resistance of electroless composite plated NiAl/nano Al₂O₃ coatings[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, **47**(10): 101405
楼 聃, 丁庆明, 楼程华 等. 激光表面处理对 NiAl/纳米 Al₂O₃ 复合镀层组织及其耐磨性的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, **47**(10): 101405
- 3 Xu Chunmei, Guo Jianting. Effect of NiAl microcrystalline coating on high temperature oxidation behaviors of two NiAl-based eutectic alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, **38**(7): 673~678
徐春梅, 郭建亭. NiAl 微晶涂层对两种 NiAl 基共晶合金高温氧化性能的影响[J]. *金属学报*, 2002, **38**(7): 673~678
- 4 Y. Wang, Z. Wang, Y. Yang *et al.*. The effects of ceria on the mechanical properties and thermal shock resistance of thermal sprayed NiAl intermetallic coatings [J]. *Intermetallics*, 2008, **16**(5): 682~688
- 5 D. Zhong, J. J. Moore, E. Sutter *et al.*. Microstructure, composition and oxidation resistance of nanostructured NiAl and Ni-Al-N coatings produced by magnetron sputtering [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, **200**(5-6): 1236~1241
- 6 Hongbo Guo, Lidong Sun, Hefei Li *et al.*. High temperature oxidation behavior of hafnium modified NiAl bond coat in EB-PVD thermal barrier coating system[J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(16): 5732~5735
- 7 Sun Ronglu, Liu Zhiyong, Niu Wei *et al.*. Influence of Ti substrate dilution on the microstructure of NiCrBSiC laser clad coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1741~1745
孙荣禄, 刘智勇, 牛 伟 等. 钛合金稀释作用对 NiCrBSiC 激光熔覆层微观结构的影响 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(11): 1741~1745
- 8 Chen Yongzhe, Wang Cunshan, Li Ting *et al.*. Composition design and properties of laser clad Ni-Zr-Al alloy coating on the magnesium surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2187~2191
陈永哲, 王存山, 李 婷 等. 镁合金表面激光熔覆 Ni-Zr-Al 合金涂层成分设计与组织性能 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2187~2191
- 9 W. W. Lee, D. B. Lee, M. H. Kim *et al.*. High temperature oxidation of an oxide-dispersion strengthened NiAl [J]. *Intermetallics*, 1999, **7**(12): 1361~1366
- 10 Xu Songhua, Xiao Yang, Li Jian. Organization property researches of the laser repair technology in the helicopter engine turbine oriented implement [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2311~2316
徐松华, 肖 阳, 李 健. 直升机发动机涡轮导向器激光修复组织性能研究 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(8): 2311~2316
- 11 Luo Fang, Yao Jianhua, Hu Xiaxia *et al.*. Effect of laser power on the cladding temperature field and the heat affected zone[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2011, **18**(1): 73~78
- 12 Liu Zhonghua. Research on Microstructure and Properties of Ni-Based Composite Coating by Laser Cladding on Titanium Surface Alloys [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007. 22~25
刘中华. 钛合金表面激光熔覆镍基复合涂层组织性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007. 22~25
- 13 John G. Goedjen, David A. Shores. The effect of alloy grain size on the transient oxidation behavior of an alumina-forming alloy [J]. *Oxidation of Metals*, 1992, **37**(3/4): 125~142
- 14 Lou Hanyi, Wang Fuhui, Xia Bangjie *et al.*. High-temperature oxidation resistance of sputtered micro-grain superalloy K38G[J]. *Oxidation of Metals*, 1992, **38**(3/4): 299~307
- 15 Liu Zhenyu, Gao Wei, Karl L. Dahm *et al.*. Improved oxide spallation resistance of microcrystalline Ni-Cr-Al coatings [J]. *Oxidation of Metals*, 1998, **50**(1/2): 51~69