

激光熔覆制备 Ni/Ni₃Al 基双性能材料及其内部 微观组织分析

杨胶溪 王艳芳 王志成

北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

摘要 为解决激光熔覆工艺制备 Ni/Ni₃Al 基双性能材料过程中产生的裂纹问题并使之保持良好的力学性能, 采用优化工艺参数获得了冶金质量良好的双性能样品。研究发现, 对制备过程中裂纹产生的原因与机理进行分析, 通过改变激光参数能够有效降低涂层的开裂倾向。采用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等检测手段对单层和多层涂层进行微观组织形貌、成分分析, 物相表征, 结果发现单层熔覆样品由于 Ni 基合金的稀释作用在涂层中形成了少量 Al₈Cr₇ 和 Al₄CrNi₁₅ 相, 而进行多层熔覆后, 涂层样品物相为单一的 Ni₃Al 相, 单一的物相组成可保持 Ni₃Al 基材料优异的性能, 更能充分体现双性能材料的特点。对激光熔覆制备双性能原始样品和经过 870 °C 时效处理之后的试样分别进行硬度测试, 结果表明, 制备得到的双性能样品在较高温度下依然能够保持较高的硬度值。

关键词 激光熔覆; 双性能材料; 裂纹敏感性; 显微硬度; 时效处理

中图分类号 TG174.44

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0306001

Laser Cladding Ni/Ni₃Al Based Double Performance Materials and Internal Microstructure Analysis

Yang Jiaoxi Wang Yanfang Wang Zhicheng

Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract Ni/Ni₃Al double performance coatings with good metallurgical quality are obtained through optimizing the process parameters and using multi-laser cladding. Double performance materials crack-sensitivity can be reduced effectively by changing the laser processing parameters. The generation and mechanism of cracks in the laser processing are investigated. The microstructure, composition and phase constitution of the coatings are characterized using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), respectively. The results reveal that small amount phases of Al₈Cr₇ and Al₄CrNi₁₅ are precipitated in the single clad coating due to the dilution of Ni-based alloy. Additionally, a single Ni₃Al phase is produced in the coating by means of multilayer cladding, which can keep good properties of Ni₃Al-based materials and perform the characteristics of double-properties materials more sufficiently. The micro-hardness testing of the coatings show that the double-properties material is able to maintain high hardness even under higher temperature.

Key words double performance materials; laser cladding; crack-sensitivity; micro-hardness; aging treatment

OCIS codes 140.3390; 140.5960; 160.3900; 350.3390

1 引言

伴随高科技的发展以及服役环境对材料的较高要求, 在航空航天领域, 双性能材料有着其独有的魅力。例如, 涡轮盘是航空发动机关键的热端部件之一, 随着航空发动机推重比的提高, 先进发动机的涡轮盘工作温度已高达 1750 °C, 而发动机涡轮盘的盘心与盘缘处于不同的工作温度, 因此对双性能涡轮盘的制造

收稿日期: 2014-09-01; 收到修改稿日期: 2014-10-10

基金项目: 国家 973 计划(2011CB606365-3)、国家自然科学基金(50971004)、研究生创新平台建设(101000543214524)

作者简介: 杨胶溪(1971—), 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事激光熔覆技术方面的研究。E-mail: yangjiaoxi@bjut.edu.cn

提出了要求;对于特种管道材料,由于其内、外部所服役环境不同,要求与不同环境介质接触的材料具有不同的特殊性能,从而对双性能复合管提出了要求,这些都促进了双性能材料的研究和发展^[1-3]。

伴随最近几年激光器制造以及数控技术的发展,以激光增材制造技术为代表的激光加工技术获得飞速发展,使用数字化的激光熔化沉积技术制备异种材料构成的双性能零部件成为现实。众所周知,Ni基高温合金因其优良的高温综合性能,一直是航空工业中使用的重要金属材料,而作为很有潜力替代Ni基高温合金的高温结构材料Al系金属间化合物,其密度低、抗氧化性能优异,在1100℃以上高温拉伸性能、持久蠕变性能等均超过国内外当前用于航空航天发动机的所有变形和铸造等轴晶高温合金材料,因此引起了广泛研究^[4-5]。Ni₃Al基材料具有熔点高、高温比强度大、良好的抗高温氧化性等特点,因此以Ni基合金Inconel718(IN718)和目前研究比较广泛的Ni₃Al基合金为研究对象,运用激光熔化沉积技术来制备Ni/Ni₃Al基双性能材料。

2 试验材料与方法

采用退火态45#钢作为激光熔覆时所用基材,板材尺寸为100 mm×60 mm×10 mm,使用前用无水乙醇清洗。激光熔覆所用材料为IN718镍基合金粉末(主要元素质量分数为:50~55% Ni,17~21% Cr,2.8~3.3% Mo,0.2~1.15% Al,0.7~5.5% Ti,余量其他),以及Ni₃Al基粉末(质量分数为:8.2% Al,7.8% Cr,0.6% Zr,0.05% B,0.1% C,1.0% Ti,余量Ni),Ni₃Al基粉末形貌如图1所示,以上两种粉末粒度为-140~+325目。试验采用Trumpf 6000 W二氧化碳激光器,离焦量为60 mm,光斑尺寸为3 mm,使用Metco TWIN 10C双筒送粉器进行同步送粉。首先进行镍基合金粉末激光熔覆沉积,功率2400 W,扫描速度200 mm/min,送粉18 g/min,使用Ar作为保护气,在此工艺参数条件下熔覆Ni基合金,厚度为400 μm左右,然后进行Ni₃Al基粉末熔覆沉积,工艺参数如表1所示。通过使用LEO 1450型扫描电镜(SEM)观察形貌,用其附件EDAX Genesis2000 X-射线能量分散谱仪(EDS)进行相关微观组织成分分析,并使用X射线衍射仪(XRD)D8 ADVANCE BUR进行熔覆层相关物相分析,选用Cu的K α 射线,工作电压和电流分别为50 kV和300 mA,扫描速度为4 deg/min,扫描步长为0.05°。

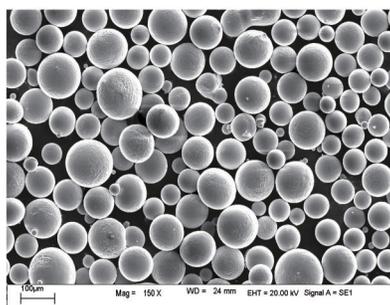


图1 Ni₃Al基粉末形貌

Fig.1 Morphology of Ni₃Al based powder

表1 Ni₃Al基合金激光熔覆试验工艺方案

Table 1 Experimental program of Ni₃Al based alloy

Sample number	Laser power /W	Scan rate /(mm/min)	Powder feed rate /(g/min)	Ar flow rate /(L/min)	Number of cladding layers
NA1	2400	200	15	5	1
NA2	2400	200	15	5	2
NA3	3000	200	15	5	1
NA4	3000	200	15	5	2

3 试验结果及分析

3.1 激光熔覆制备双性能材料表面质量

制备得到样品宏观表面如图2所示,观察发现在NA1,NA2两组表面均存在明显裂纹,且NA2试样较NA1的裂纹有增大增多趋势,NA4试样表面裂纹明显减少,涂层状态良好。

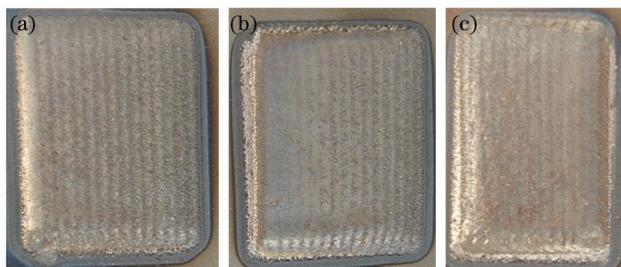


图2 Ni/Ni₃Al基样品宏观形貌。(a) NA1; (b) NA2; (c) NA4

Fig.2 Macro-morphology of Ni/Ni₃Al based sample. (a) NA1; (b) NA2; (c) NA4

对各组样品进行线切割分别得到 12 mm×12 mm×12 mm 的样品,对观察面进行打磨、抛光,并采用试剂 HCL:HNO₃:冰醋酸:甘油=4:3:2:1 加以腐蚀,制备 SEM 样品进行样品内部微观组织分析。

3.2 双性能材料截面形貌

由于 NA4 组状态良好,进行相关检测时以 NA4 为主,在 SEM 下对腐蚀好的样品进行纵向切面截面观察如图 3 所示。

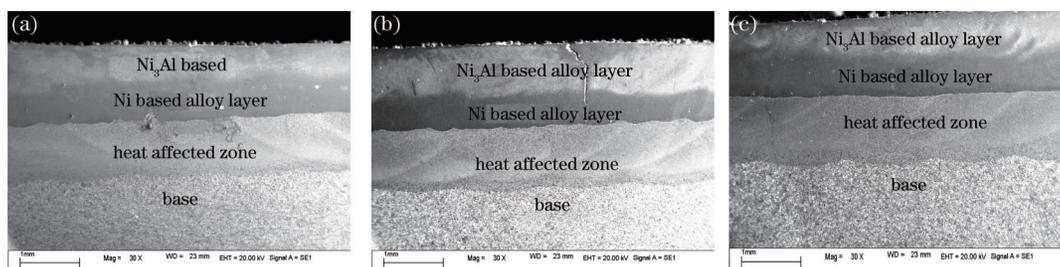


图3 Ni/Ni₃Al基双性能材料截面形貌。(a) NA1; (b) NA2; (c) NA4

Fig.3 Morphology of Ni/Ni₃Al based double performance material section. (a) NA1; (b) NA2; (c) NA4

观察各样品截面宏观状态,发现在样品 NA2 中出现明显的贯穿 Ni₃Al 基及 Ni 基合金层的裂纹,裂纹上粗下细,可以初步判断裂纹从 Ni₃Al 基材料顶层开始,沿几乎垂直于扫描速度的方向向下扩展,终止于 Ni 基合金层与基体的结合面。这可能是因为第一层 Ni₃Al 基合金熔覆层的表面缺陷如裂纹、凹坑等,影响第二层 Ni₃Al 基合金熔覆层,使得两层熔覆后裂纹的敏感性增大。而对于完成两层激光熔覆的 NA4 样品,没有发现明显裂纹。因此推测,通过增加功率值可以明显减小裂纹生成倾向,达到优化涂层的目的。

3.3 裂纹产生的原因与机制

对 NA1 样品进行 SEM 检测,观察裂纹形貌,如图 4 所示,从图中可以看到裂纹呈现出中间粗两边细的状态,判断裂纹产生于 Ni 基合金层和 Ni₃Al 基合金层结合处,并沿着与扫描速度垂直方向向两边扩展。其原因在于 Ni 基合金层和 Ni₃Al 基合金层交界处,两材料自身的物理性能不尽相同,在两合金熔覆层交界处产生较高的应力。当此应力达到材料的强度极限时,Ni 基合金层和 Ni₃Al 基合金层界面上将产生裂纹,由于沿着扫描方向处应力值最大,因而裂纹沿着与扫描速度垂直的方向传播。

对比图 3(b)中 NA2 样品裂纹状态发现,NA1 样品裂纹没有贯穿 Ni₃Al 基合金层,说明由于重复熔覆使得微裂纹被放大,并贯穿 Ni₃Al 基合金层,严重破坏熔覆层的整体性。观察图 4(c)可以判断熔覆层产生的裂纹主要为沿晶断裂,根据相关 Ni₃Al 基材料焊接的相关资料,分析裂纹产生有两种原因^[6-10]:首先在熔池凝固过程中,晶体间残余液相的不充分扩散,有低熔点共晶物在晶界形成,这种液态薄膜在热拉应力的基础上产生开裂而形成凝固裂纹;其次,由于 Ni₃Al 基合金含有低熔点相,在激光熔覆过程中富集到晶粒晶界上形成晶间液体,在收缩应力的作用下发生开裂而形成热影响区液化裂纹。

结合试验发现,当提高激光输入量即增加功率后,样品 NA3 和样品 NA4 裂纹敏感性显著降低,证明在双性能材料制备过程中,激光加工工艺参数和低熔点共晶和晶间液态薄膜的分布特点对裂纹的形成及扩展有着重要影响。对图 4(c)中裂纹产生 A 处进行 EDS 检测,结果如表 2 所示。对比 Ni₃Al 基粉末成分发现,Ti 元素的含量明显高于原粉末中平均含量,结合高温合金定向凝固相关知识,判断在进行激光熔化沉积 Ni₃Al 过程

中,Ti元素向晶界处富集,并反应生成低熔点共晶化合物,使得在涂层凝固过程中形成晶界液化薄膜,这种薄膜的抗热应力性远低于基体物质,最后导致裂纹出现。提高功率后,裂纹的敏感性降低的可能原因为:一方面,激光功率提高使前一金属间化合物涂层的重熔深度加大,有利于裂纹的焊合;另一方面,激光功率增加,加速合金元素的扩散速率和合金熔体的对流强度,进而降低了晶间偏析,且使得凝固过程中温度梯度增大,凝固速度提高,增加了晶内低熔点元素的捕捉率,由此减少了低熔点共晶组织的形成,使得裂纹倾向降低。

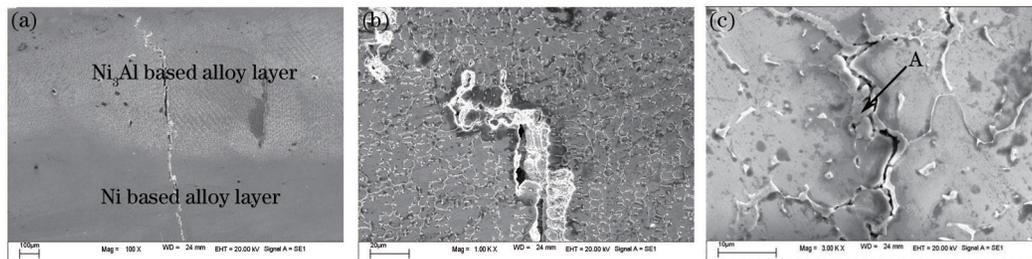


图4 NA1样品裂纹状态。(a)宏观裂纹状态;(b)裂纹尖端放大状态;(c)裂纹结束处状态

Fig.4 Crack state of NA1 sample. (a) Macro crack state; (b) amplification state of crack tip; (c) state of crack end

表2 EDS检测数据结果

Table 2 Results of EDS test

Element	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
Weight /%	4.90	1.06	0.85	1.18	12.26	79.75

3.4 双性能材料内部微观组织分析

通过优化工艺参数,改进双性能材料制备过程,最终得到冶金质量较好的双性能材料样品,以NA3和NA4为重点,对Ni₃Al基合金层内部微观组成进行分析。

图5所示为Ni基和Ni₃Al基合金层界面处微观组织,在Ni基合金层中枝晶生长以柱状晶为主,并伴随存在二次枝晶,在凝固过程中液相对凝固态柱状晶的二次枝晶进行阻断,形成细小柱状晶,得到如图6(b)所示的Ni基合金熔覆层微观组织。Ni₃Al基涂层中主要以细小柱状晶形式存在,由于在熔覆过程中进行多道搭接,所以Ni₃Al基合金层内部枝晶生长方向出现差异。

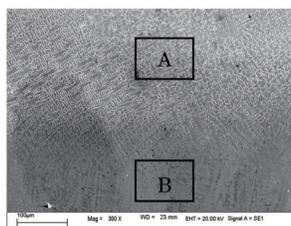


图5 Ni基与Ni₃Al基合金层界面处微观组织

Fig.5 Microstructure of interface between Ni based layer and Ni₃Al based alloy layer

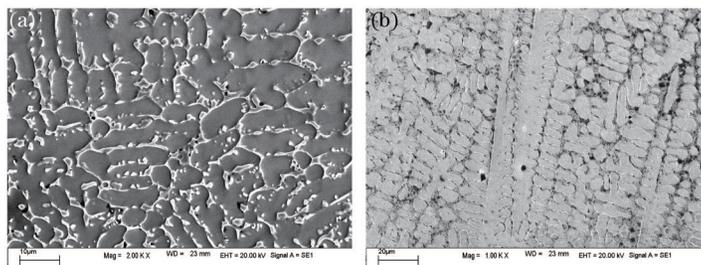


图6 涂层内部微观组织形貌。(a) A区域;(b) B区域

Fig.6 Microstructure of internal laser cladding coating. (a) Area A; (b) area B

观察图7中C区域由于二次加热,快速冷却,晶粒进一步细化。D区域枝晶生长方向,如箭头所示,晶体生长方向出现转变,这是由于上一道熔覆和基体产生一定温度,而熔覆加工的搭接率为50%,导致在下一道熔覆时以上一道的侧面和基体Ni层为界面,对于体心和面心立方材料,<100>方向是晶体学最佳生长方向,

而最大的温度梯度方向存在于固液界面的垂直方向,因此在激光熔覆过程中晶体生长方向偏向于垂直于基体和上一道熔覆的侧面,总体上出现了晶体生长偏转^[11-12]。

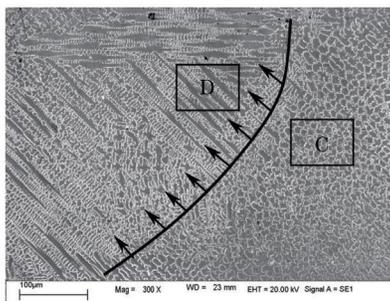


图7 Ni₃Al基合金层内部枝晶生长方向

Fig.7 Dendrite growth direction inside of Ni₃Al based alloy coating

3.5 双性能熔覆层物相分析

对样品 NA3 和 NA4 进行 XRD 检测分析,如图 8 所示。从 XRD 分析可以看出,在进行第一层 Ni₃Al 熔覆时,由于 Ni 基合金层的稀释作用,与 Ni₃Al 基材料产生冶金反应,形成新物相 Al₈Cr₅ 和 Al₄CrNi₅;伴随着第二层 Ni₃Al 基合金层熔覆的进行,XRD 检测结果与只进行一次 Ni₃Al 基合金熔覆层的物相明显不同,如图 8(b)所示。对比两样品 XRD 检测结果,可以推断,进行多次熔覆后的 Ni₃Al 基合金样品,熔覆层 Ni₃Al 物相得到了完全的保留,形成了没有裂纹缺陷的 Ni₃Al 熔覆层,从而保证了 Ni/Ni₃Al 基双性能材料中 Ni₃Al 物相的稳定,确保了 Ni₃Al 基材料独特的物理化学性能。

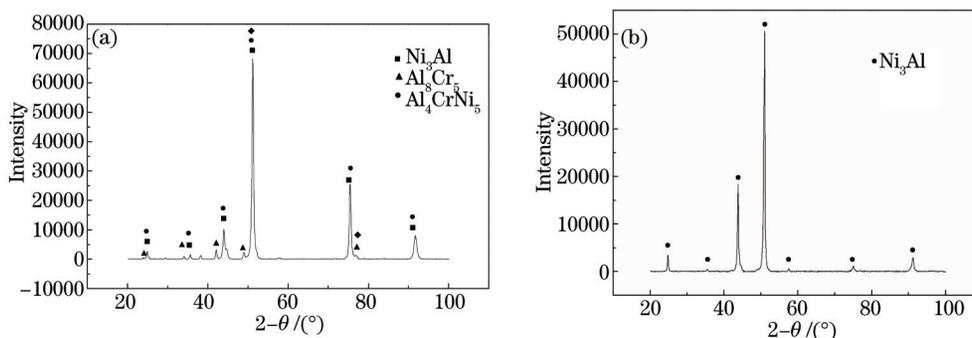


图8 XRD 检测结果。(a) NA3 样品; (b) NA4 样品

Fig.8 XRD results. (a) Sample of NA3; (b) sample of NA4

3.6 Ni/Ni₃Al 基双性能材料硬度测试

高温合金一般都需经过热处理后才能应用,适当的热处理可以调整高温合金中的各种相的溶解、析出,并使强化相的数量、尺寸、形态和分布获得最佳配合,进一步发挥合金的性能潜力^[13-14]。因此,将制备得到的 Ni/Ni₃Al 双性能样品在热处理炉中,真空状态 870 °C,保温 4 h^[14],炉冷。使用 HV1000 型显微硬度计分别对制备得到的 Ni/Ni₃Al 基双性能样品与经过时效处理后的试样进行显微硬度测试,试验条件为载荷 200 g,加载

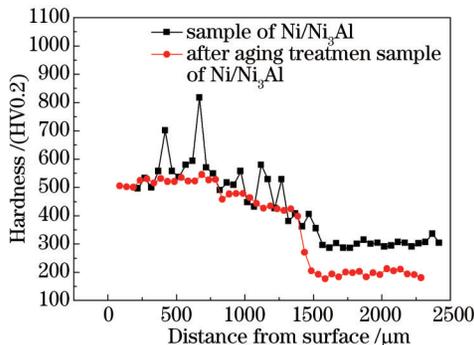


图9 Ni/Ni₃Al 基双性能材料整体显微硬度曲线

Fig.9 Micro-hardness curve of Ni/Ni₃Al based double performance materials

时间 10 s。显微硬度曲线如图 9 所示。

从激光熔覆制备得到的 Ni/Ni₃Al 基双性能材料的硬度曲线可以看出,原始状态激光熔覆层的硬度值波动较大,Ni₃Al 基合金层显微硬度平均值为 535 HV,Ni 基合金区域显微硬度平均值为 420 HV 左右,在进行 Ni₃Al 基合金材料熔覆过程中,Ni 基合金区域等同于回火处理,导致内部枝晶粗大,并进一步释放内应力,使得 Ni 基合金涂层显微硬度下降。而过渡区由于 Ni 基合金在快速冷却条件下凝固,使得组织进一步细化,导致过渡区显微硬度较大。

时效处理后的 Ni/Ni₃Al 基双性能材料,整体上显微硬度曲线的波动变小。Ni₃Al 基合金平均硬度值变化很小,这是因为时效处理的温度调整了 Ni₃Al 合金中 γ' 相的正方度,对其尺寸、数量、形状的影响较小^[14];而 Ni 基合金区的硬度稍有所降低,这是因为在时效温度为 870 °C 时,仍存在未溶解的第二相强化^[15],且此时样品的基体处于退火状态,硬度降低幅度较大。对热处理后的双性能样品进行 SEM 检测,结果如图 10 所示。对比发现,热处理后样品中 Ni 基合金与 Ni₃Al 基合金之间的分界面变得比较模糊,使得微观组织趋向均匀。结合热处理后样品的显微硬度曲线表明,双性能材料在一定温度下保持较长时间后依然能够保持较高的硬度值。

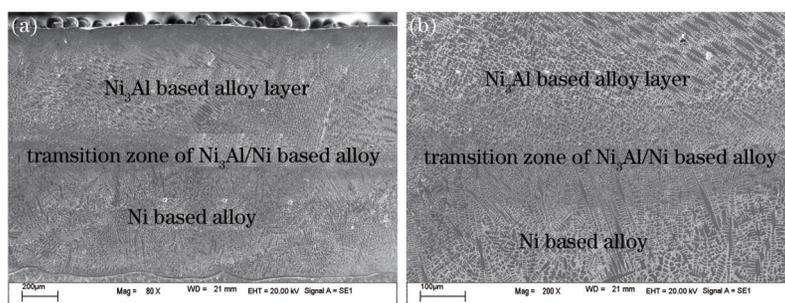


图 10 时效处理后 Ni/Ni₃Al 基双性能材料微观结构。(a) 整体截面形貌; (b) 界面形貌

Fig.10 Microstructure of aging treatment Ni / Ni₃Al based double performance materials. (a) Overall cross-section morphology; (b) interface morphology

4 结 论

1) 通过改进工艺参数,在功率 3000 W,扫描速度 200 mm/min,送粉 15 g/min 的工艺方案下制备得到了宏观状态良好的 Ni₃Al 基材料,从而形成质量良好的 Ni/Ni₃Al 基双性能材料。对材料制备过程中裂纹产生的机理进行分析,讨论改进工艺参数对样品裂纹率的影响,证明在 Ni 基合金层上熔化沉积 Ni₃Al 基材料的过程中温度梯度是熔覆层开裂的主要原因。

2) 通过 XRD 检测手段对比分析进行一层熔覆的 Ni₃Al 基合金层和两层熔覆的 Ni₃Al 基层物相构成,证明通过多次熔覆,可以得到物相单一的 Ni₃Al 层,进而确保了双性能材料的独特性能。

3) 对 Ni/Ni₃Al 基双性能样品在 870 °C 保温 4 h 后进行时效处理,并分别对试样在时效处理前后的显微硬度进行测试,通过对显微硬度曲线的分析表明,所制备得到的双性能样品在高温条件下仍能保持较高的硬度值。

参 考 文 献

- 1 U E Klotz, M B Henderson, I M Wilcock, *et al.*. Manufacture and microstructural characterization of bimetallic gas turbine discs[J]. *Materials Science and Technology*, 2005, 21(2): 218-224.
- 2 Chen Huanming, Hu Benfu, Zhang Yiwen, *et al.*. Recent development in nickel-based powder superalloy used in aircraft turbines [J]. *Materials Review*, 2002, 16(11): 17-19.
陈焕铭, 胡本芙, 张义文, 等. 飞机涡轮盘用镍基粉末高温合金研究进展[J]. *材料导报*, 2002, 16(11): 17-19.
- 3 Wei Shicheng, Han Qing, Wei Xujun. Current status of compound pipes research[J]. *Materials Review*, 2003, 17(9): 64-67.
魏世承, 韩庆, 魏绪钧. 复合材料管研究现状[J]. *材料导报*, 2003, 17(9): 64-67.
- 4 Meng Jie, Jia Chengchang, Wang Kaiming. Review of formation of Ni₃Al intermetallics compounds by mechanical alloying[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2006, 24(4): 300-309.
孟杰, 贾成厂, 王开明. 机械合金化金属间化合物 Ni₃Al 研究现状[J]. *粉末冶金技术*, 2006, 24(4): 300-309.
- 5 Guo Jianting. Practical research on the NiAl based alloy[J]. *Materials Review*, 2001, 15(2): 9.

- 郭建亭. NiAl基合金的实用化研究[J]. 材料导报, 2001, 15(2): 9.
- 6 L C Lim, J Z Yi, N Liu, *et al.*. Mechanism of post-weld heat treatment cracking in Rene 80 nickel based superalloy[J]. Materials Science and Technology, 2002, 18(4): 407-412.
- 7 D Dye, O Hunziker, R C Reed. Numerical analysis of the weld ability of superalloys[J]. Acta Materialia, 2001, 49(4): 683-690.
- 8 R G Ding, O A Ojo, M C Chaturvedi. Fusion zone microstructure of laser beam welded directionally solidified Ni₃Al-base alloy IC6 [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(5): 859-864.
- 9 X B Liu, G Yu, J Guo. Research on laser welding of cast Ni-based superalloy K418 turbo disk and alloy steel 42CrMo shaft[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 453(1-2): 371-378.
- 10 Y J Yu, J S Zhou, J M Chen, *et al.*. Preparation, microstructure and tribological properties of Ni₃Al intermetallic compound coating by laser cladding[J]. Intermetallics, 2010, (18): 871-876.
- 11 M Gäumann, C Bezencon, P Canalis, *et al.*. Single-crystal laser deposition of superalloys: Processing-microstructure maps[J]. Acta Materialia, 2001, 49(6): 1051-1062.
- 12 Liu Chaoyang, Qi Huan. Study of crystal growth and microstructure formation in multi-track laser powder deposition of Nickel-base single crystal superalloy[J]. Electromachining and Mould, 2004, (1): 41-46.
- 刘朝阳, 齐 欢. 镍基单晶高温合金激光多道搭接熔覆过程晶体生长行为和微观组织分布的研究[J]. 电加工与模具, 2004, (1): 41-46.
- 13 S R Hegde, R M Kearsey, J C Beddoes. Designing homogenization solution heat treatments for single crystal superalloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(21-22): 5528.
- 14 Wei Li, Zhang Hen, Li Shusuo, *et al.*. Influence of heat treatments on microstructure of single crystal Ni₃Al-base superalloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(2): 179-183.
- 魏 丽, 张 恒, 李树索, 等. 热处理对一种 Ni₃Al基单晶合金组织的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(2): 179-183.
- 15 Song Yisi, Gao Wanfu, Hu Zhuochan. Influence of heat treatment on microstructure and corrosion resistant performance of Inconel718 Nickel-based alloy[J]. Journal of Petrochemical University, 2009, 22(4): 67-70.
- 宋宜四, 高万夫, 胡卓婵. 热处理对 Inconel718 镍基合金组织及耐蚀性能的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2009, 22(4): 67-70.

栏目编辑: 张浩佳