# 激光熔化沉积 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温 涂层组织演变行为研究

季雪1\*\*, 孙中刚1,2\*, 唱丽丽3, 常辉1,2, 册飞3

<sup>1</sup>南京工业大学材料科学与工程学院新材料研究院,江苏南京 211816; <sup>2</sup>南京尚吉增材制造研究院有限公司,江苏南京 210009; <sup>3</sup>南京中科煜宸激光技术有限公司,江苏南京 210038

**摘要** 采用激光熔化沉积技术制备了组织致密,无裂纹、无孔洞等缺陷的 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层,通 过扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射等分析技术对梯度涂层的显微组织、成分及相变进行研究。结果表明:随着成分 梯度的变化,涂层的显微组织由片层  $\alpha$  和  $\beta$  相组成的片层组织转变为等轴组织,且随着镍基合金含量的增多,合金 元素数量增多,液相熔池中的溶质浓度增加,成分过冷明显,形核率增大,组织进一步细化;梯度耐高温涂层的相组 成发生了如下变化: $\alpha+\beta \rightarrow \alpha+\beta+Ti_2Ni \rightarrow Ti_2Ni+\beta \rightarrow Ti_2Ni+CrNi_2 + \gamma-Ni$ ,在晶间区域内存在  $\beta$ -Ti 与 Ti\_2Ni 离析 共晶,此外还存在 CrNi<sub>2</sub> 相;随着 Inconel625 含量增加,梯度涂层的硬度增大,当镍基合金的体积分数为 100%时, 在共析强化和固溶强化的共同作用下,硬度达到峰值 855 HV;梯度涂层的硬度主要与  $\beta$  相、Ti<sub>2</sub>Ni 析出物和 CrNi<sub>2</sub> 化合物以及溶质元素的含量有关。

关键词 激光技术;激光熔化沉积;梯度耐高温涂层;钛合金;镍基合金 中图分类号 TG146.2 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201946.1102008

# Microstructure Evolution Behavior in Laser Melting Deposition of Ti6Al4V/Inconel625 Gradient High-Temperature Resistant Coating

Ji Xiao<sup>1\*\*</sup>, Sun Zhonggang<sup>1\*</sup>, Chang Lili<sup>2,3</sup>, Chang Hui<sup>1</sup>, Xing Fei<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tech Institute for Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, Jiangsu 211816, China;

<sup>2</sup> Nanjing Shangji Additive Manufacturing Research Institute Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210009, China; <sup>3</sup> Nanjing Zhongke Raycham Laser Technology Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu 210038, China

Abstract Herein, Ti6Al4V/Inconel625 gradient high-temperature resistant coating with dense microstructure, no cracks, holes, and other defects is prepared via laser melting deposition. The microstructure, composition, and phase transformation of the gradient coating are studied via scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction. Results show the microstructure changes from a lamellar structure comprising lamellar  $\alpha$  and  $\beta$  phases to an equiaxed structure with changes in the compositional gradient. Further, as the nickel-based alloy composition increases, the amount of alloying elements and concentration of solute in the liquid molten phase increase. Additionally, when the coating composition is too cold, the nucleation rate increases and the microstructure is further refined. The phase composition of the gradient high-temperature resistant coating changes as follows:  $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + Ti_2 Ni \rightarrow Ti_2 Ni + \beta \rightarrow Ti_2 Ni + CrNi_2 + \gamma -Ni$ .  $\beta$ -Ti and Ti<sub>2</sub>Ni exist as isolated eutectic phases in the intergranular region, in the presence of a CrNi<sub>2</sub> phase. As the Inconel625 content increases, the hardness of the gradient coating increases. When the volume fraction of the nickel-based alloy reaches 100%, the hardness reaches a peak of 855 HV under the combined action of eutectoid strengthening and solid-solution strengthening. The hardness of the gradient coating is mainly related to the contents of  $\beta$  phase, Ti<sub>2</sub> Ni precipitates, CrNi<sub>2</sub> compounds, and solute elements.

<sup>\*</sup> E-mail: sunzgg@njtech.edu.cn; \*\* E-mail: 201761100192@njtech.edu.cn

Key words laser technique; laser melting deposition; gradient high-temperature resistant coating; titanium alloy; nickel-based alloy

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3390

# 1 引 言

材料制造技术近几十年间的快速发展进一步扩 大了超级合金的应用范围,其中包括飞机喷气发动 机中的涡轮叶片以及发电机中的燃气轮机叶片。这 些部件的局部区域会遇到极高温环境,单组分合金 无法满足在极高温环境下应用的要求,而具有成分 梯度变化的功能梯度材料(FGM)可以满足这一要 求,同时,这种材料还可以降低材料成本以及部件的 最终质量[1],是航天航空领域重要的潜在结构材料。 改变 FGM 的化学成分或微观结构,可使组件的局 部性质发生变化,使得组件具有异质性(力学性能、 热学性能、光学性能、磁性等),这一特性通常不能采 用传统的冶金方法获得。目前用于制造 FGM 结构 的技术包括气相沉积法(主要用于功能梯度涂层)、 超声波焊接、熔焊、层/盘再熔、粉末冶金以及离心方 法等。但这些方法仅适用于生成长度小于1 mm 的 梯度<sup>[2]</sup>。近几年发展起来的增材制造(AM)技术成 为制造金属功能梯度材料的关键技术,其中,激光熔 化沉积(LMD)技术基于快速原型制造的基本原理, 以金属粉末为原材料,采用高能量激光作为能量源, 按照预定的加工路径,将同步送给的金属粉末通过 喷嘴输送到熔池中熔化,通过快速凝固和逐层沉积 实现金属零件的直接制造,可实现较大长度(大约几 十毫米)上的化学成分变化[3-7]。激光熔化沉积技术 可以通过改变两个或者多个送粉管输送到熔池中的 粉末的相对比例来制造功能梯度材料[8-12]。

研究者们研究了各种具有不同组分的 FGM,包括 TiC/Ti<sup>[13]</sup>、TiB<sub>2</sub>/TiB<sup>[14]</sup>、Ti/TiAl<sup>[15]</sup>和 Fe/ FeAl<sup>[16]</sup>。Carroll等<sup>[17]</sup>利用激光熔化沉积技术制造 了从 AISI 型 304L 不锈钢到 Inconel625 的 FGM, 并研究了它的化学成分、微观结构、显微硬度以及初 级和次级相及其组成。虽然该组件是在没有宏观裂 缝的情况下成功制造的,但作者通过实验和计算分 析发现在梯度区域形成的第二相(即过渡金属化合物)可导致微裂纹。Lin 等<sup>[18]</sup>研究了由激光快速成 形(LRF)技术制造的分级 SS316/Rene88DT、Ti/ Rene88DT 和 Ti6Al4V/Rene88DT 合金,并分析了 成分变化对相变和微观结构演变的影响。 Reichardt 等<sup>[19]</sup>的研究表明,采用激光熔化沉积技 术制造的从 Ti6Al4V 到 304L 不锈钢的 FGM,在制 造过程中破裂,这是因为当不锈钢被引入成形时会 形成脆性 ε相(FeTi和 Fe-V-Cr),Reichardt等基于 这些信息和 Thermo-Calc 软件生成的 Fe-V-Cr 相 图,提出了可以避免形成 ε相的交替梯度路径。

上述研究表明,合理地选择合金成分,避免打 印过程中应力开裂及脆性相析出是功能梯度材料 制备的关键<sup>[20]</sup>。钛合金具有良好的力学性能和耐 腐蚀性能,由其制造的大型金属结构部件越来越 多地应用于航天、航空等领域[21-23],但钛合金的耐 高温性能较差,如何提高钛合金的耐高温性能具 有重要意义。通过激光熔化沉积技术在钛合金表 层产生耐高温梯度材料,不仅可以满足其耐高温 需求,还可以显著降低工艺成本[24-25]。鉴于此,本 研究选用 Ti6Al4V 航空钛合金粉以及 Inconel625 镍基高温合金粉为原料,采用激光熔化沉积技术 制备了组织致密、无裂纹的 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层,研究了其组分变化及其对梯度 材料中微观结构演变的影响,针对梯度涂层中成 分梯度渐变对组织、相组成的影响进行深入分析, 并对显微组织、成分、相组成和硬度沿梯度方向的 演变规律进行了研究。

### 2 实验方法

实验材料选用 Ti6Al4V 钛合金球形粉末(粒径 为 100~200 μm)和 Inconel625 镍基高温合金球形 粉末(粒径为 53~150 μm),粉末化学成分见表 1。 采用激光熔化沉积系统制备 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层,LMD-8060型激光增材制造系统 由 YLS-3000 光钎激光器、同轴送粉激光头、气载式 双桶送粉器以及三轴数控机床等构成。打印基板材 料为 Ti6Al4V 锻造板材,打印试样尺寸为 35 mm× 35 mm×10 mm。实验在氩气保护氛围下进行,选 择激光功率为 1500~1800 W, 扫描速度为 600 mm/min,送粉速率为 1.0 r/min,光斑直径为 3 mm,搭接率为 50%,层厚为 0.7 mm,采用往复蛇 形扫描策略制备 11 种不同成分的 Ti6Al4V/ Inconel625 复合材料(体积分数的变化步长为 10%),从中选取成形良好、无裂纹的4种成分比例 (Inconel625 复合材料的体积分数分别为 0%、

10%、20%、100%)进行后续实验,选择 90% Ti6Al4V + 10%Inconel625 与 80% Ti6Al4V + 20%Inconel625(体积分数,下同)两种成分作为 Ti6Al4V/Inconel625梯度涂层的梯度过渡路径。 Ti6Al4V/Inconel625梯度涂层制备时选择激光功 率为1800W,扫描速度为480 mm/min,送粉速率 为1.0 r/min,光斑直径为3 mm,搭接率为50%,层 厚为0.8 mm。激光熔化沉积先成形5 层 100% Ti6Al4V,作为梯度涂层的基层,成形第6层时,改 变双桶送粉器的粉末输送比例,输送粉末为90% Ti6Al4V+10%Inconel625,成形第7层时,改变双 桶送粉器的粉末输送比例,输送粉末为80% Ti6Al4V+20%Inconel625,作为梯度涂层的中间梯 度过渡层,最后沉积5层100%Inconel625涂层,得 到组织致密、无裂纹的Ti6Al4V/Inconel625梯度耐 高温涂层,梯度涂层结构如图1所示。

表 1 Ti6Al4V 合金粉的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Ti6Al4V alloy powder									
Element	С	Fe	Al	О	Н	Ν	Si	V	Ti
Mass fraction $/\%$	0.06	0.15	6.02	0.16	0.009	0.03	0.04	4	Bal.
表 2 Inconel625 合金粉的化学成分									
Table 2 Chemical compositions of Inconel625 alloy powder									
Element		С	Fe	Al	Mo	Nb	Cr	Ti	Ni
Mass fraction / %		0.1	3.4	0.18	9.8	3.9	22.9	0.3	Bal.



图 1 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂层的结构示意图 Fig. 1 Structural schematic of Ti6Al4V/Inconel625 gradient coating

使用线切割截取 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂 层横截面试样,采用标准金相技术进行研磨和抛光, 选用 Kroll's 试剂(HF、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 的体积比为 1:2:7)腐蚀 15~30 s,然后用 Zeiss 光学显微镜 (OM)观察梯度涂层的组织及形貌;采用 HVS-1000 显微硬度计沿成分梯度方向测量梯度涂层的显微硬 度,加载的载荷为 0.98 N,保压时间为 10 s;使用 SmartLabTM 3KW 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物 相分析;采用 JSM-5900 型扫描电镜(SEM)观察涂 层的微观组织,采用扫描电镜附带的能谱仪(EDS) 对涂层的物相进行分析。

3 实验结果与分析

 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂层的成分选择及 优化

采用激光熔化沉积技术制备 11 种不同成分比

例的 Ti6Al4V/Inconel625 复合材料,发现其中 Inconel625 镍基合金体积分数为 30%~70% 的 Ti6Al4V/Inconel625 复合材料试样破裂,而 Inconel625 镍基合金体积分数为 0%、10%、20%、 100%这4种成分比例的复合材料无裂纹缺陷,如 图 2所示。成形件试样破裂的原因如下:1)随着镍 基合金含量增大,材料内部脆性相析出的种类和数 量增加,如C36、C14相先后出现,导致材料性能下 降;2)随着镍基合金比例增大,脆性相不仅增多,而 且易聚集形成粗大的颗粒,造成内部应力集中,从而 产生晶界裂纹:3)制造过程中的循环加热使材料快 速熔化,凝固后快速冷却,从而导致应力集中,进一 步加快了裂纹的产生和扩展。因此拟计划在 Ti6Al4V/Inconel625梯度涂层的中间梯度过渡层 选用镍基合金体积分数为 10%、20%、80%、90% 这 4 种成分比例,由于镍基合金体积分数为80%、90% 时与镍基合金分数为10%、20%的梯度过渡较大, 界面结合不良好,并且镍基合金的体积分数为 80%、90%时在制备梯度涂层过程中有裂纹产生,因 此选用 90% Ti6Al4V+ 10% Inconel625 与 80% Ti6Al4V+20%Inconel625,制备组织致密、无裂纹 和孔洞等缺陷的梯度过渡层。

# 3.2 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层的宏观 组织及形貌

图 3 为 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂层的显微 组织,沉积顺序如下:第 1~5 层为 Ti6Al4V 基层, 第 6 层为 90% Ti6Al4V+10% Inconel625 梯度过渡 层,第7层为80% Ti6Al4V+20% Inconel625梯度





过渡层,第 8~12 层为 Inconel625 涂层。从图 3 可 以看出:梯度过渡区域结合良好,组织也随着成分梯 度变化而逐渐转变,由片层 α 和 β 相组成的片层组 织转化为等轴组织;且随着合金成分的变化,合金元 素数量增多,液相熔池的溶质浓度升高,导致成分过 冷,形核率增大,在凝固过程中组织进一步细化。



图 3 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂层的显微组织 Fig. 3 Microstructure of Ti6Al4V/Inconel625 gradient coating

# 3.3 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层的成分 变化

图 4 为不同梯度界面的 X 射线能谱分析线扫 描图。图 4(a)所示为 Ti6Al4V 与 90% Ti6Al4V+ 10% Inconel625的界面,线扫描方向如图 4(a)、(b) 所示,可以发现在界面结合部位,Ti 元素曲线的波 动很大,出现急剧下降的现象,其他元素的变化不明 显。图 4(c)为 90% Ti6Al4V+10% Inconel625 与 80% Ti6Al4V+20% Inconel625 结合部位,Ti、V 和 Al 元素曲线出现了急剧下降的现象,Ni 元素曲线 出现上升的趋势,其他元素曲线的波动较小。 图 4(e)、(f)中的 Ti 元素在扫描位置处出现含量急 剧下降的趋势,Ni、Cr、Mo 元素含量增加,曲线波动 较大,这是因为在 20% Inconel625 与 100% Inconel625 过渡区域,合金元素的含量变化很大。 从图 4(f)可以看出 Ti、Ni、Cr、Mo 元素曲线波动较 大,其中 Mo 元素原子半径(0.201 nm)与 Ti 元素原 子半径(0.2 nm)相差很小,而 Ni 元素原子半径 (0.162 nm)以及 Cr 元素原子半径(0.185 nm)与 Ti 元素原子半径(0.2 nm)相差很大,相互扩散能力较 强,在熔化冷却过程中,各元素之间将形成金属间化 合物,从而印证了在制造过程中 Ti<sub>2</sub>Ni 与 CrNi<sub>2</sub> 金 属间化合物的产生。

#### 3.4 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层的相结构

图 5 为 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层 的 X 射线衍射图谱,可以发现,随着镍基合金含量 增加,沿着梯度成分发生了一系列相变: $a+\beta \rightarrow \alpha+$  $\beta+$  Ti<sub>2</sub>Ni  $\rightarrow$  Ti<sub>2</sub>Ni +  $\beta \rightarrow \gamma$ -Ni。在 Ti6Al4V/ Inconel625 梯度涂层中发现,在 Inconel625 涂层区 域中,Cr 元素与 Ni 元素在高温下发生共晶反应,生 成了 CrNi<sub>2</sub> 金属化合物,并且该化合物在凝固冷却 过程中存留了下来,因此梯度耐高温涂层的相组成 发生了如下变化: $a+\beta \rightarrow \alpha+\beta+$ Ti<sub>2</sub>Ni $\rightarrow$ Ti<sub>2</sub>Ni+ $\beta \rightarrow$ Ti<sub>2</sub>Ni+CrNi<sub>2</sub>+ $\gamma$ -Ni。

图 6(a)为基层 100%Ti6Al4V 的显微组织,主要由片层  $\alpha$  和  $\beta$  相组成,晶内存在针状细小的马氏体  $\alpha'$ ,且原始  $\beta$  晶界清晰可见,这些都是片层组织的主要特征,表现为具有一定相位关系且规则平行排列的呈细长针状的  $\alpha$  相束以及  $\alpha$  相束间的  $\beta$  相,同时在高温快速冷却时晶界上的原始  $\beta$  相保留了下来。在晶界周围的  $\alpha$  片层生长成集束状, $\alpha$  片层大小分布不均,局部存在短粗的  $\alpha$  相。在激光熔化沉积过程中初生  $\alpha$  相在晶界或晶内形核生长,沿不同的生长方向互相接触后停止生长,从而造成生长速度快的  $\alpha$  相呈长条状,而生长速度慢的  $\alpha$  相呈短粗条状。图 6(b)为 90% Ti6Al4V + 10% Inconel625梯度过渡层的显微组织,其组织为等轴组织,由初生



图 4 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂层界面的 EDS 线扫描图。(a)(b) Ti6Al4V 与 90% Ti6Al4V+10% Inconel625 界面区域 的 EDS; (c)(d) 90% Ti6Al4V + 10% Inconel625 与 80% Ti6Al4V + 20% Inconel625 界面区域的 EDS; (e)(f) 80% Ti6Al4V+20% Inconel625 与 100% Inconel625 界面区域的 EDS

Fig. 4 EDS of Ti6Al4V/Inconel625 gradient coating interfaces. (a) (b) EDS of Ti6Al4V and 90% Ti6Al4V + 10% Inconel625 combined interface area; (c) (d) EDS of 90% Ti6Al4V + 10% Inconel625 and 80% Ti6Al4V + 20% Inconel625 combined interface area; (e) (f) EDS of 80% Ti6Al4V + 20% Inconel625 and 100% Inconel625 combined interface area





β和晶间  $\beta$ +Ti<sub>2</sub>Ni 共晶组成。图 6(c) 所示为 80% Ti6Al4V+20% Inconel625 梯度过渡层的显微组 织,组织发生了细化。随着成形的进行,一方面由于 热量的累积,已成形的沉积层对激光熔池的散热速 率下降,使得激光熔池的温度升高以及定向温度梯 度减小,导致激光熔池凝固速度降低;另一方面由于 镍基合金含量的增加,合金元素数量增多,液相熔池 中的溶质浓度增大,从而成分过冷明显,在凝固过程 中,形核率增大,因而造成组织细化<sup>[25]</sup>。图 6(d)为 涂层 100%Inconel625 镍基高温合金沉积区域的显 微组织,可见,组织得到进一步细化,这源于热量的 连续累积以及更大的成分过冷。同时可以发现在沉 积区域到靠近涂层表面的方向,弥散分布的黑色斑 点逐渐增多,这是因为 Cr 元素与 Ni 元素在激光熔 化过程中的高温环境下发生了共晶反应<sup>[26-27]</sup>,生成 了 CrNi<sub>2</sub> 金属化合物,该化合物在随后的凝固冷却 过程中存留了下来。



图 6 Ti6Al4V/Inconel625梯度涂层不同部位的显微组织。(a) 100%Ti6Al4V基层; (b) 90%Ti6Al4V+10%Inconel625梯度过渡层;(c) 80%Ti6Al4V+20%Inconel625梯度过渡层;(d) 100%Inconel625涂层 Fig. 6 Microstructures of different parts in Ti6Al4V/Inconel625 gradient coating. (a) Base layer in 100% Ti6Al4V; (b) gradient transition layer in 90%Ti6Al4V+10%Inconel625; (c) gradient transition layer in 80%Ti6Al4V+ 20%Inconel625; (d) 100%Inconel625 coating

### 3.5 Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层界面的 组织结构分析

图 7 为 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂层界面区

域的 SEM 形貌。图 7(a)显示了从 100% Ti6Al4V 到 90% Ti6Al4V + 10% Inconel625 过渡的结合部 位,Ti6Al4V 沉积区域的微观结构由原始 β 晶粒中



- 图 7 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂层的 SEM 形貌。(a) 100%Ti6Al4V 与 90%Ti6Al4V+10%Inconel625 界面;(b) 90%Ti6Al4V+ 10%Inconel625 和 80%Ti6Al4V+20%Inconel625 界面;(c) 80%Ti6Al4V+20%Inconel625 和 100%Inconel625 界面
  - $\label{eq:Fig.7} Fig.~7~SEM~images~of~100\%~Ti6Al4V/Inconel625~gradient~coating.~(a)~Interface~of~100\%~Ti6Al4V~and~90\%~Ti6Al4V+ 10\%~Inconel625~and~80\%~Ti6Al4V+ 20\%~Inconel625;~(c)~interface~of~80\%~Ti6Al4V+ 20\%~Inconel625~and~80\%~Ti6Al4V+ 20\%~Inconel625$

的α结构组成,具有针状形态的长正交取向马氏体  ${ tal } \alpha'$ 。随着激光沉积成形的进行,针状马氏体  $\alpha'$ 含 量逐渐减少,这是因为随着沉积层增加,热量逐渐累 积,沿着沉积方向的冷却速率降低。当 Inconel625 镍基合金的体积分数达到 10%时,较粗的 α-Ti 沉淀 物与剩余的β晶粒中的精细 α-Ti 沉淀物,以及离散 的 Ti<sub>2</sub>Ni 板条颗粒混合在一起。图 7(b) 所示为 90%Ti6Al4V+10%Inconel625 与 80%Ti6Al4V+ 20%Inconel625过渡的结合部位,Inconel625 镍基合 金含量进一步增加导致一些离散的、相对粗糙的 α-Ti 沉淀物和精细 α-Ti 沉淀物在原始 β 晶粒中均匀 分布,且出现一些连续的 Ti<sub>2</sub>Ni 相和离散的 Ti<sub>2</sub>Ni 相。与具有较少 Inconel625 合金含量的微观组织 相比,原始β晶粒的边界尺寸减小,在基质内生成了 更多的 Ti<sub>2</sub>Ni 沉淀物,且伴随着 α-Ti 板条消失。图 7(c)所示为 80% Ti6Al4V + 20% Inconel625 与 Inconel625 的结合部位,在晶间区域内β-Ti与Ti<sub>2</sub>Ni 离析共晶存在,且存在 CrNi<sub>2</sub>相。此外,在结合部分 还发现了 Ti<sub>2</sub>Ni 相含量增加,并观察到了不规则的异 常共晶结构,其由连续的 Ti<sub>2</sub>Ni 基质中的不连续 β-Ti 颗粒组成。β-Ti/Ti<sub>2</sub>Ni 异常共晶结构的形成是由于 其在实验中的生长速度超过了耦合共晶结构发展的 最大生长速度。这些β-Ti颗粒表现为核心结构,在 核心存在小颗粒,该小颗粒是富含 Ni 的 β-Ti 相<sup>[18]</sup>。 在凝固的快速冷却过程中,一部分 Ni 与 Ti 元素生成 Ti<sub>2</sub>Ni 化合物,剩余的 Ni 与 Cr 元素便在先形成的 Ti<sub>2</sub>Ni 化合物表面形成 CrNi<sub>2</sub>相。

#### 3.6 梯度成分渐变对梯度耐高温涂层硬度的影响

由图 8 可知:基层 100% Ti6Al4V 区域的硬度 几乎没有变化,平均硬度为 345 HV;随着成分梯度 变化,Inconel625 镍基合金含量增加,涂层中出现了 金属间化合物 Ti<sub>2</sub>Ni, 使得其硬度逐渐增大; 当 Inconel625 镍基合金的体积分数达到 20%时,涂层 中出现了大量 Ti<sub>2</sub>Ni 化合物,硬度急剧增大;当 Inconel625 镍基合金体积分数达到 100%时,该区 域存在大量 Ti<sub>2</sub>Ni 化合物,同时由于在激光熔化沉 积的高温反应下发生了共晶反应,生成了 CrNi<sub>2</sub> 化 合物,硬度达到峰值,为855 HV。根据微观结构以 及相组成的变化可以得到硬度增大的原因:1)β相 和 Ti<sub>2</sub>Ni 析出物增多,且伴随着 a 相的变化;2)生成 了沉淀物;3)由于β相富含更多的溶质元素,如Ni、 Cr等,随着 Inconel625 镍基合金含量增加,固溶硬 化效果得以增强<sup>[1]</sup>。此外,当 Inconel625 镍基合金 体积分数达到100%时,硬度达到峰值,这是因为在 γ-Ni 上析出了大量 Ti<sub>2</sub>Ni 化合物以及 CrNi<sub>2</sub> 化合物,在析出强化和固溶强化的共同作用下,梯度涂层的硬度达到峰值。



图 8 Ti6Al4V/Inconel625 梯度涂层的硬度分布 Fig. 8 Hardness distribution along gradient direction of Ti6Al4V/Inconel625 gradient coating

## 4 结 论

采用激光熔化沉积技术制备了 Ti6Al4V/ Inconel625梯度耐高温涂层,梯度涂层的组织致密, 没有裂纹、孔洞等成形缺陷。随着成分梯度的变化, 组织由片层 α 和 β 相组成的片层组织转化为等轴组 织;随着合金成分的变化,合金元素数量增多,液相 熔池的溶质浓度升高,导致成分过冷,形核率增大, 在凝固过程中导致组织进一步细化。

随着 Inconel625 合金含量增加, Ti6Al4V/ Inconel625梯度耐高温涂层的相组成发生了如下变化: $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta + Ti_2Ni \rightarrow Ti_2Ni + \beta \rightarrow Ti_2Ni + CrNi_2 + \gamma - Ni$ 。在晶间区域内, $\beta$ -Ti 与 Ti<sub>2</sub>Ni 离析共晶存在,且存在 CrNi<sub>2</sub>相,不规则的 $\beta$ -Ti/Ti<sub>2</sub>Ni 异常共晶结构由连续的 Ti<sub>2</sub>Ni 基质中的不连续 $\beta$ -Ti 颗粒组成;在凝固快速冷却过程中,一部分 Ni 与 Ti 元素先生成 Ti<sub>2</sub>Ni 化合物,剩余的 Ni 与 Cr 元素便在先形成的 Ti<sub>2</sub>Ni 化合物表面形成 CrNi<sub>2</sub>相。

随着 Inconel625 含量增加, Ti<sub>2</sub>Ni 化合物出现, Ti6Al4V/Inconel625 梯度耐高温涂层的硬度增大; 当镍基合金体积分数达到 100%时,在 Ti<sub>2</sub>Ni 与 CrNi<sub>2</sub> 析出强化和固溶强化的共同作用下,硬度达 到峰值 855 HV。梯度涂层的硬度主要取决于 Ti<sub>2</sub>Ni、CrNi、 $\alpha$ + $\beta$ +Ti<sub>2</sub>Ni 共析体相的量和形态,硬 度的增大主要与  $\beta$  相、Ti<sub>2</sub>Ni 析出物和 CrNi<sub>2</sub> 化合物以及溶质元素含量的增加有关。

#### 参考文献

and phase evolution in laser rapid forming of a functionally graded Ti-Rene88DT alloy [J]. Acta Materialia, 2006, 54(7): 1901-1915.

- [2] Bobbio L D, Otis R A, Borgonia J P, et al. Additive manufacturing of a functionally graded material from Ti-6Al-4V to invar: experimental characterization and thermodynamic calculations [J]. Acta Materialia, 2017, 127: 133-142.
- [3] Feng X T, Gu H, Zhou S F, et al. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of TC4 titanium alloy cladding layer prepared with powder feeding laser additive manufacturing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0302003.
  冯晓甜,顾宏,周圣丰,等.送粉式激光增材制造 TC4 钛合金熔覆层组织及电化学腐蚀行为的研究 [J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0302003.
- Wang Y D, Tang H B, Fang Y L, et al. Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited 1Cr12Ni2WMoVNb steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527 (18/19): 4804-4809.
- [5] Zhang Q, Chen J, Lin X, et al. Grain morphology control and texture characterization of laser solid formed Ti6Al2Sn2Zr3Mo1.5Cr2Nb titanium alloy [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 238: 202-211.
- [6] Zhang Q L, Yao J H, Mazumder J. Laser direct metal deposition technology and microstructure and composition segregation of inconel 718 superalloy[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2011, 18(4): 73-78.
- [7] Liu F C, Lin X, Huang C P, et al. The effect of laser scanning path on microstructures and mechanical properties of laser solid formed nickelbase superalloy inconel 718[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(13): 4505-4509.
- [8] Wu X H, Liang J, Mei J F, et al. Microstructures of laser-deposited Ti-6Al-4V[J]. Materials & Design, 2004, 25(2): 137-144.
- [9] Wang H M, Zhang S Q, Wang X M. Progress and challenges of laser direct manufacturing of large titanium structural components [J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(12): 3204-3209.
  王华明,张述泉,王向明.大型钛合金结构件激光直 接制造的进展与挑战[J].中国激光, 2009, 36(12): 3204-3209.
- [10] Liu C M, Tian X J, Tang H B, *et al.* Microstructural characterization of laser melting deposited Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe near  $\beta$  titanium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 572: 17-24.

- [11] Liu C M, Wang H M, Tian X J, et al. Microstructure and tensile properties of laser melting deposited Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe near β titanium alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 586: 323-329.
- [12] Lin X, Yue T M. Phase formation and microstructure evolution in laser rapid forming of graded SS316L/Rene88DT alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 402(1/2): 294-306.
- [13] Liu W P, DuPont J N. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(9): 1337-1342.
- Lin Y H, Lei Y P, Li X Q, et al. A study of TiB<sub>2</sub>/ TiB gradient coating by laser cladding on titanium alloy[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2016, 82: 48-55.
- Qu H P, Li P, Zhang S Q, et al. Microstructure and mechanical property of laser melting deposition (LMD) Ti/TiAl structural gradient material [J]. Materials & Design, 2010, 31(1): 574-582.
- [16] Shen C, Pan Z X, Cuiuri D, et al. Fabrication of Fe-FeAl functionally graded material using the wire-arc additive manufacturing process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(1): 763-772.
- [17] Carroll B E, Otis R A, Borgonia J P, et al. Functionally graded material of 304L stainless steel and inconel 625 fabricated by directed energy deposition: characterization and thermodynamic modeling[J]. Acta Materialia, 2016, 108: 46-54.
- Lin X, Yue T M, Yang H O, et al. Solidification behavior and the evolution of phase in laser rapid forming of graded Ti6Al4V-Rene88DT alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007, 38(1): 127-137.
- [19] Reichardt A, Dillon R P, Borgonia J P, et al. Development and characterization of Ti-6Al-4V to 304L stainless steel gradient components fabricated with laser deposition additive manufacturing [J]. Materials & Design, 2016, 104: 404-413.
- [20] Li J, Wang H M. Aging response of laser melting deposited Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 560: 193-199.
- [21] Huang D M, Wang H L, Chen X, et al. Influence of forging process on microstructure and mechanical properties of large section Ti-6.5Al-1Mo-1V-2Zr alloy bars [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2276-2282.
- [22] Zhou Q J, Yan Z Y, Han X, et al. Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited

TC11 titanium alloys[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(11): 1102005. 周庆军, 严振宇, 韩旭, 等. 激光熔化沉积 TC11 钛

合金的组织与力学性能[J].中国激光,2018,45 (11):1102005.

- [23] Liang Y J, Tian X J, Zhu Y Y, et al. Compositional variation and microstructural evolution in laser additive manufactured Ti/Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V graded structural material [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 599: 242-246.
- [24] Fan W G, Zhang Y M, Gao Q W, et al. Microstructure and tensile properties of laser solid formed TC4 alloy [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2018, 42(11): 58-61, 66.
  樊伟刚,张亚梅,高倩雯,等.激光立体成形 TC4 合 金的显微组织和拉伸性能[J]. 机械工程材料, 2018, 42(11): 58-61, 66.
- [25] Xi M Z, Zhang Y Z, Tu Y, et al. 316L stainless steel/Ni-based alloy/Ti6A14V gradient materials prepared by laser rapid forming process [J]. Acta

Metallurgica Sinica. 2008, 44(7): 826-830. 席明哲,张永忠,涂义,等.激光快速成形 316L 不 锈钢/镍基合金/Ti6A14V 梯度材料[J].金属学报, 2008, 44(7): 826-830.

- [26] Zhang Y Y, Wei J S, Qi Y C, et al. Microstructure and property of fusion welding butt joints of TA2/Q235 composite plate with Ni alloy transition layers
  [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(1): 75-79, 164.
  张亚运,魏金山,齐彦昌,等. TA2/Q235 复合板用 Ni 基过渡层熔焊接头组织和性能[J]. 焊接学报, 2019, 40(1): 75-79, 164.
- [27] Wu W G, Zhang M, Ding X, et al. Microstructure and mechanical property of fusion weld butt joints of TA1/X80 composite plate with TiNi and NiCrMo double-transition layers [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016, 30(5): 372-378.
  吴伟刚,张敏,丁旭,等.TA1/X80复合板用 TiNi/ NiCrMo 双过渡层熔焊对接接头组织及性能[J].材 料研究学报, 2016, 30(5): 372-378.