# 激光熔覆 Ni 包 Al+1% $Y_2O_3$ 覆层的组织分析

顾伟
(安徽机电职业技术学院 机械工程系, 芜湖 241000)

[摘 要] 以 Ni 包 Al 粉末和少量 $Y_2O_3$ 粉末为原料,在 20 钢基体表面激光熔覆 Ni-Al 金属间化合物,获得了质量良好的熔覆层。运用光学显微镜、扫描电子显微镜分析了熔覆层的组织结构,利用能谱仪、X-ray 衍射仪分析了熔覆层的成分与相结构,研究了热处理对其组织、性能和有序化的影响。结果表明:熔覆层主要由 $Ni_3Al$, γ-(Fe,Al),NiAl,AlNiY 和 $Al_2Y$ 等相组成,热处理后,$Ni_3Al$ 相由无序化转变成有序化,并且 NiAl 相的有序化得以保留。

[关键词] Ni 包 Al; 激光熔覆; 金属间化合物; 熔覆层; 组织结构; 相结构; 有序化
[中图分类号]TG174.44 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)06-0022-04

# Analysis of Laser Cladding Ni Coated Al+1% $Y_2O_3$ Coating Organization

*GU Wei*
(Department of Mechanical Engineering, Anhui Technical College of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhu 241000, China)

[**Abstract**] Taking Ni+Al powder and a small amount of $Y_2O_3$ powder as raw material, on the 20 steel surface the Ni-Al intermetallic compound was cladded by laser. The cladding layer with good quality was obtained. Using optical microscope, scanning electron microscope the microstructure of the cladding coating was analyzed. Using energy dispersive spectrometer, X-ray diffraction the composition and structure of cladding layer were analyzed. The effect of the heat treatment on the microstructure, properties and ordering was studied. The results show that the main phases of the cladding layer are $Ni_3Al$, γ-(Fe,Al), NiAl, AlNiY and $Al_2Y$. After heat treatment $Ni_3Al$ phase is changed into ordering from disordering, while the NiAl phase ordering is to be retained.

[**Key words**] Ni-coated Al; laser cladding; intermetallic compounds; cladding layer; microstructure; phase structure; ordering

与传统的固溶体材料相比,金属间化合物材料具有更多的优良特性,例如:键合类型多样,除了金属键外,还有共价键或离子键;具有特殊的晶体结构、电子结构和能带结构。固溶体材料的强度随温度升高而降低,但某些金属间化合物的强度随温度升高而增加。此外,金属间化合物既可以作结构材料,也可以作功能材料。据不完全统计,目前已约有 250 ~ 300 种金属间化合物作为功能材料在高新技术中得到应用。这极大地促进了当代高新技术的进步和发展,提高了效率,降低了能耗,促进了结构与元件的小型化、轻量化、集成化和智能化[1]。但是到目前为止,人们关于铝基金属间化合物的研究主要集中于 Al-Ti 系,对 Ni-Al 系的研究不多,尤其是在铁基上激光熔覆 Ni-Al 系金属间化合物的报道更少,而镍包铝粉末激光熔覆层在低于 850 ℃的温度下具有耐磨、抗氧化、抗热腐蚀及抗热震等优良性能,研究激光熔覆 Ni-Al 系金属间化合物具有重要意义。

## 1 试验

基体材料为 20 钢,熔覆材料为镍包铝粉末(北京矿冶研究院金属材料研究所生产)和 $Y_2O_3$ 粉末。镍包铝粉末粒度为-140 ~ +320 目,化学成分(以质量分数计)如下:Al 30% ~ 35%,杂质低于 1%,余量为 Ni。

[收稿日期]2012-06-12; [修回日期]2012-07-03
[作者简介]顾伟(1980—),男,安徽芜湖人,硕士,讲师,主要研究方向为材料加工工程。

将 20 钢制成 150 mm×60 mm×10 mm 的试板，表面经刨床加工以除去氧化皮，并于 150 ℃左右预热处理 2 h。将镍包铝粉末及占预熔覆粉末总质量 1% 的微米级 $Y_2O_3$ 混匀，用 JN 型电热干燥箱加热至 120 ℃并保温 2 h。

在 5 kW 的 $CO_2$ 横流连续激光器（安徽工业大学激光加工研究中心）上，采用预置粉末法分别进行单道和多道激光熔覆。熔覆时通 Ar 保护熔池，以防止氧化。具体工艺参数如下：预置粉末层厚度 1 mm，光斑直径 6 mm，扫描速度 250 mm/min，多道搭接率 50%，输出功率 1.5 ~ 3.2 kW。

将单道和多道熔覆试样切割成若干小样，都分成两组，其中一组进行热处理。热处理方法为：试样放置于热处理炉内的耐火砖上，试样与试样之间保持一定间距，从 400 ℃左右连续加热到 1000 ℃，保温 4 h，随炉冷却。

单道熔覆试样经砂轮粗打磨、金相砂纸细打磨、抛光机抛光后，制成无划痕、脏斑等人工缺陷的金相试样，采用分层腐蚀试剂、4%（质量分数）的硝酸酒精和王水腐蚀。利用 OLPUMS-PME3 金相显微镜和 JSM-35C 扫描电镜拍摄具有代表性的组织，进行组织分析和成分分析。

多道熔覆试样经砂轮粗打磨，通过 X-ray 衍射试验进行物相分析。X-ray 衍射试验在东南大学分析与测试中心 X-ray 衍射仪上进行，参数为：Cu 靶，$U=40$ kV，$I=30$ mA，CPS 为 1000。根据 X 射线衍射谱查出其八强线和典型金属的晶面指数。

## 2　试验结果

### 2.1　显微组织

图 1 为单道熔覆试样剖面放大 50 倍的宏观金相图。图 2 与图 3 分别是热处理前后的熔覆层沿垂直于激光扫描方向的金相组织，图中可以看到界限分明的三个区域。图 4 为熔覆层在 2000 倍 SEM 下的形貌。

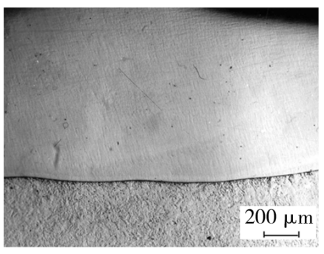



图 1　试样的宏观剖面（OP）

Fig. 1 Macro section of the specimen（OP）

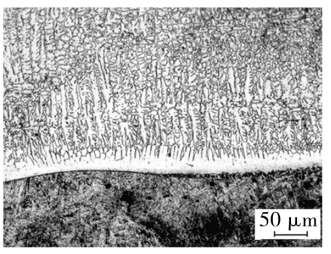



图 2　热处理前剖面组织（OP）

Fig. 2 The profile organizations before heat treatment（OP）

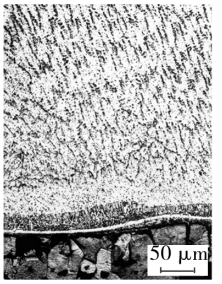



图 3　热处理后剖面组织（OP）

Fig. 3 The profile organizations after heat treatment（OP）

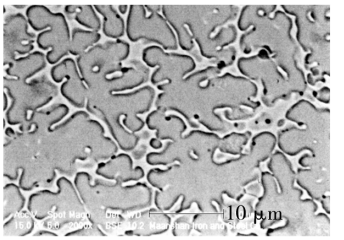



图 4　熔覆层中上部组织（SEM）

Fig. 4 The upper cladding layer（SEM）

### 2.2　成分及相组成

表 1 是熔覆层中上部的能谱分析结果。图 5 和 6 分别是熔覆层热处理前后的 X-ray 衍射谱，可见熔覆层主要含 $Ni_3Al$，NiAl，γ-(Fe，Al)，AlNiY 及 $Al_2Y$ 相。$Ni_3Al$ 和 NiAl 晶面间距的理论值和实测值分别见表 2、表 3。

**表 1　熔覆层中上部化学成分**

**Tab. 1 The chemical composition in the upper cladding layer**

| 位置 | 元素的原子数分数/% | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Fe | Ni | Al | Si |
| 晶内 | 24.44 | 43.22 | 31.99 | 0.35 |
| 晶间 | 37.80 | 43.58 | 18.72 | 0 |

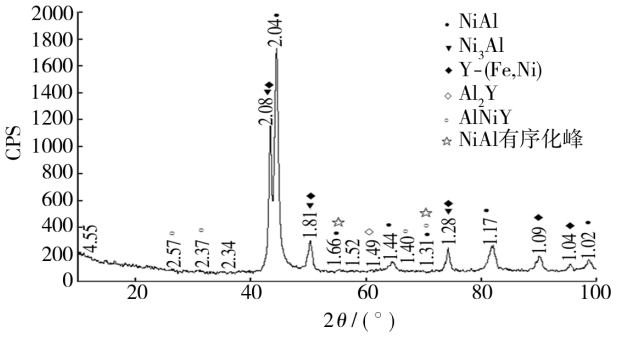



图 5　熔覆层热处理前的 X-ray 衍射谱

Fig. 5 The X-ray diffraction spectra of cladding layer before heat treatment

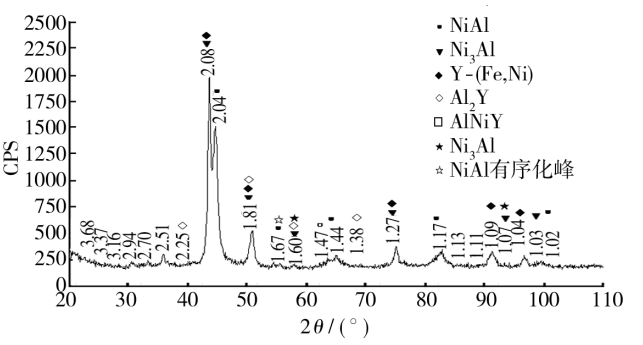



图 6　熔覆层热处理后的 X-ray 衍射谱

Fig. 6 The X-ray diffraction spectra of cladding layer after heat treatment

表 2 $Ni_3Al$ 的理论值和实测值

Tab. 2 The theoretical and measured values of the $Ni_3Al$ phase

| 晶面指数(*hkl*) | (111) | (200) | (331) | (420) | (220) | (311) | (110) | (210) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 理论值 | 2.08 | 1.80 | 0.82 | 0.80 | 1.27 | 1.08 | 2.55 | 1.60 |
| 热处理前实测 | 2.08 | 1.81 | — | — | 1.28 | — | — | 2.57 |
| 热处理后实测 | 2.08 | 1.81 | — | — | 1.27 | 1.07 | 1.60 | — |

表 3 NiAl 的理论值和实测值

Tab. 3 The theoretical and measured values of the NiAl phase

| 晶面指数(*hkl*) | (110) | (100) | (211) | (200) | (310) | (220) | (111) | (210) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 理论值 | 2.04 | 2.89 | 1.18 | 1.44 | 0.91 | 1.02 | 1.67 | 1.29 |
| 热处理前实测 | 2.04 | — | 1.17 | 1.44 | — | 1.02 | 1.28 | 1.66 |
| 热处理后实测 | 2.04 | — | 1.17 | 1.44 | — | 1.02 | 1.27 | 1.67 |

## 3 试验结果分析

### 3.1 显微组织分析

用肉眼直接观察热处理前和热处理后的熔覆试样,发现熔覆效果比较理想,熔覆层致密,无气孔、裂纹、夹渣等缺陷。图 1 中,上部为灰白色的熔覆层,下部为基体,可见熔覆层与基体之间有一条明显的黑色分界线。直接观察单道和多道熔覆试样,发现多道熔覆层比单道熔覆层平整,质量更优,但它们都不如自熔性 Ni 基和 Co 基合金的熔覆效果好,表面仍然起伏不平整,成形性也较自熔性 Ni 基和 Co 基合金差。熔覆层内的 Al 没有发生氧化,说明 Al 颗粒外层包裹的 Ni 可以有效地防止 Al 的氧化[2]。熔覆层热处理后,只在表层发生了微量氧化,而熔覆层仍然比较完整,没有出现裂纹,但基体氧化比较严重,基体的表面发生了严重的层状剥落。

图 2 和图 3 中由上而下,分为三个区域——熔化区、结合区、基体热影响区。对比可见,熔覆层热处理后,热影响区的晶粒已发生明显粗化。熔覆层快速凝固后,熔化区表现出明显的枝晶生长特征,且枝晶大致沿热流方向垂直于结合界面生长[3]。从靠近结合区到表面依次为胞状枝晶、树枝晶和等轴晶。图 2 中明显的白亮带便是结合区,是激光熔覆时,基体元素与熔覆层元素交互扩散而形成,从图中可以看到这条结合带比较窄,表明激光熔覆的扩散层非常小,这也是激光熔覆的优点。

图 4 是熔池凝固过程中,先析出初生树枝状晶,然后由晶间剩余的液相形成的晶间组织。图 4 中未发现白色组织之间存在明显的晶界,可见白色的组织为剩余液相形成的单相组织,并非共晶组织,这也说明激光熔覆的组织凝固时,变化区域范围很大,剩余的液相没有从共晶处凝固。

### 3.2 成分及相结构分析

表 1 中不存在加入的稀土钇,主要是因为加入的氧化钇很少,再加上熔覆时的元素烧损,所以未能分析出来。从表 1 可知,晶内和晶间的主要化学成分都是 Ni,Al 和 Fe,晶内的原子比为 44∶32∶24,晶间的原子比为 43∶19∶38,枝晶内和枝晶间都存在一定量的 Fe。

镍铝金属间化合物发生有序化的温度一般比较高,NiAl 和 $Ni_3Al$ 分别为 1640 ℃和 1390 ℃[4],在熔点附近,材料就可发生有序化,所以镍铝金属间化合物的结构很稳定,只要控制好化学成分,一般可以得到所需的化合物。本实验材料选择 Ni 包 Al 和 $Y_2O_3$,主要是因为镍包铝化学成分比较稳定,在熔覆时,组织结构不会发生变化,加入氧化钇是为了细化晶粒和净化晶界。

依据表 1 计算可得,Al,Ni 和 Fe 的平均原子比为 25.4∶43.4∶31.2,Al 和 Ni 的平均原子比为 37∶63。对比表 1 与熔覆粉末的成分可发现,熔覆层的化学成分与最初粉末的成分有所不同:熔覆后,Al 和 Ni 所占的比例都下降。这主要是由于熔覆层中扩散进了 Fe 元素,相当于对 Al 和 Ni 元素进行了稀释。通过对比熔覆前后 Al 和 Ni 的原子比可知,Ni 的比例有所下降,原因可能是 Ni 元素发生了烧损,并且由于 Ni 的扩散系数大于 Al 的扩散系数,部分 Ni 会扩散至基体的热影响区中。Fe 元素的含量相当高,主要是由于能谱分析的地方接近结合区。图 5 中 γ-Fe 峰的强度不高,说明含有的 γ-Fe 相不多,主要是因为激光熔覆时,基体元素向熔覆层扩散的程度比较小,这也使得 Fe 在熔覆层中的浓度梯度非常大,对熔覆层的影响也非常有限。

对比图 5 和图 6 可以发现,热处理基本没有使熔覆层中的相发生变化,热处理后,熔覆层中的 γ′-$Ni_3Al$ 相增多了,出现了 $Ni_3Al$ 超点阵峰。$Ni_3Al$ 的有序化结构为 L12 型。热处理前的 $Ni_3Al$ 为无序状态,Ni 原子和 Al 原子可以无区别地占据某一点阵,经过热处理之后,由于热处理可以给 $Ni_3Al$ 从无序状态转变成有序状态提供能量,使得 Ni 原子和 Al 原子的亚点阵位置发生变化,Al 原子会占据立方单胞的角位置(000),三个 Ni 原子占据立方单胞的面心位置($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$),

($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)和(0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)。对于 $Ni_3Al$ 面心结构,当晶面指数 $h,k,l$ 为全奇或全偶时,就会产生基本的衍射峰;当晶面指数 $h,k,l$ 奇偶兼有时,超结构衍射峰就会出现[5]。因此,在相同晶面间距下,有序状态的晶面间距为无序状态的两倍,对于有序结构,在布拉格衍射图谱上就会出现超结构衍射线[6]。

NiAl 的有序化结构为 B2 型,当晶面指数满足 $h+k+l=2n$ 时,B2 型结构就会出现基本结构衍射线;当晶面指数满足 $h+k+l=2n+1$ 时,会出现超结构衍射线[7]。由图 5 可见,NiAl 在热处理前就出现了超点阵峰,说明 NiAl 的有序化能非常低,有序化过程非常容易实现,即使是在激光熔覆的快速凝固情况下,也能实现有序化过程。由图 6 可见,热处理后,NiAl 结构仍为有序化,说明 NiAl 相结构非常稳定。

从有序化过程来看,虽然 $Ni_3Al$ 和 NiAl 有序化的温度都为熔点温度,但 NiAl 的有序化更容易实现。笔者认为可能是以下原因:1) NiAl 有序化的温度高于 $Ni_3Al$,当 Ni-Al 系合金从液态凝固时,NiAl 先发生凝固,所以 NiAl 有序化的时间比 $Ni_3Al$ 长;2) NiAl 为先析出相,所以 NiAl 会比 $Ni_3Al$ 相更纯;3) 有序化的过程相当于扩散过程,所以 NiAl 会比 $Ni_3Al$ 更容易实现有序化。

## 4　结语

激光熔覆可以使材料表面获得高质量和高性能,金属间化合物具有许多优异的特性,利用激光熔覆工艺获得金属间化合物熔覆层可以使材料的表面性能得到很大改进,若能实现熔覆层中韧性相的合理分布,将有利于改善熔覆层的韧性,而有序化的实现也最终对熔覆层的表面性能起到改善作用。但是激光设备投资大,操作环境要求严格,熔覆效率低,成本高。近年来又出现了等离子熔覆技术,与激光熔覆相比,等离子熔覆具有优质、高效、低成本的优点,负压等离子束熔覆复合新材料强化技术代表着这一领域的领先水平,已成功应用于煤矿采掘运输设备中[8—9]。

[ 参 考 文 献 ]

[1] 尹衍升,施忠良,刘俊友. 铁铝金属间化合物[M]. 上海:上海交通大学出版社,1996.
[2] 斯松华,袁晓敏,何宜柱. 激光熔覆钴基合金涂层的组织结构[J]. 激光杂志,2002(4):58—59.
[3] 张文钺. 焊接冶金学[M]. 北京:机械工业出版社,1995.
[4] 陈国良. 有序金属间化合物结构材料的物理金属学基础[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.
[5] 李超. 金属学原理[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1989.
[6] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.
[7] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(下册)[M]. 北京:科学出版社,2002.
[8] 师昌绪,徐滨士,张平,等. 21 世纪表面工程的发展趋势[J]. 中国表面工程,2001,14(1):2—7.
[9] 李敏,李惠东,李惠琪,等. 等离子体表面改性技术的发展[J]. 金属热处理,2004,29(7):5—9.

(上接第 21 页)

[6] WANG L,WANG Y,SUN X G,et al. Finite Element Simulation of Residual Stress of Double-ceramic-layer $La_2Zr_2O_7$/8YSZ Thermal Barrier Coatings Using Birth and Death Element Technique[J]. Computational Materials,2012,53(1):117—127.
[7] BENGTSSON P,PERSSON C. Modeled and Measured Residual Stresses in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings [J]. Surface and Coating Technology,1997,191(92):78—86.
[8] NG H W,GAN Z. A Finite Element Analysis Technique for Predicting as-sprayed Residual Stresses Generated by the Plasma Spray Coating Process[J]. Finite Elements in Analysis and Design,2005,41(13):1235—1254.
[9] ZHU J,XIE H,HU Z,et al. Residual Stress in Thermal Spray Coatings Measured by Curvature Based on 3D Digital Image Correlation Technique[J]. Surface and Coating Technology,2011,206(6):1396—1402.
[10] SUJANTO W,ANDI M L,TICK H Y. Modeling of Residual Stresses in a Plasma-sprayed Zirconia/Alumina Functionally Graded-Thermal Barrier Coating[J]. Thin Solid Films,2003,434(1/2):216—227.
[11] 侯平均,王汉功,汪刘应,等. 等离子喷涂双层热障涂层沉积过程的数值模拟[J]. 焊接学报,2009,30(11):97—104.
[12] GHAFOURI-AZAR R,MOSTAGHIMI J,CHANDRA S. Modeling Development of Residual Stresses in Thermal Spray Coatings[J]. Computational Materials Science,2006,35(1):13—26.
[13] 王桂兰,胡帮友,严波,等. 三维等离子喷涂的涂层生长过程温度场数值模拟[J]. 固体力学学报,2005,26(2):151—156.
[14] 张显程,巩建鸣,涂善东. 等离子喷涂沉积过程与残余应力分析[J]. 设计计算,2003,20(1):33—36.
[15] ZHANG X C,XU B S,WANG H D,et al. Prediction of Three-dimensional Residual Stresses in the Multilayer Coating-based Systems with Cylindrical Geometry[J]. Composites Science and Technology,2006,66(13):2249—2256.