

文章编号: 1001-3806(2012)06-0767-04

## 激光合成 $Ni_{85}Al_{15}$ 掺杂钨精矿粉合金组织及性能研究

李刚 罗崇辉 于君娜

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院 阜新 123000)

**摘要:** 为了提高复合材料的硬度、强度及耐磨性能,采用高能束激光诱发自蔓延原位自生反应合成金属陶瓷颗粒增强复合材料的方法,在过共晶  $Ni_{85}Al_{15}$  粉末中添加质量分数为 0.01、0.015 和 0.02 的钨精矿粉并压制成坯激光烧结后,得到了烧结合金的 X 射线衍射和扫描电子显微硬度、磨损测试结果。未添加钨精矿粉时,烧结合金的合成产物主要有 NiAl、 $Ni_3Al$  和  $Al_2O_3$  等相;添加钨精矿粉后,烧结合金产物增加了  $Ni_4W$  和  $WO_3$  相;当钨精矿粉的质量分数为 0.01 时,烧结合金相对密度最高为  $5.84g/cm^3$ ,其孔隙率最低为 0.13%,合金硬度最高为 325.2HK,磨损率最低为  $0.27mg/mm^2$ 。结果表明,钨精矿粉的加入,能够增加材料的硬度及其耐磨性能,当其质量分数达到 0.01 时,材料的硬度和材料的耐磨性能最优。

**关键词:** 激光技术;激光合成;自蔓延;Ni-Al;钨精矿;硬度

**中图分类号:** TB331;TG113 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.06.014

## Microstructure and properties of $Ni_{85}Al_{15}$ composite material blended with tungsten concentrate powder by laser synthesis

LI Gang, LUO Chong-hui, YU Jun-na

(College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract:** In order to increase the hardness, strength and wear resistance of the compound material, based on the in-situ synthesis self-propagation reaction induced by high energy laser, the NiAl composite material was prepared by synthesizing the reinforced metal-ceramic hard particles. Added 0.01, 0.015 and 0.02 (mass fraction  $w$ ) of tungsten concentrate powder respectively, combined hypereutectic  $Ni_{85}Al_{15}$  powder was pressed into three kinds of billets. After sintering, the results of the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), hardness and wear resistance of the sintering alloy were obtained. The results show that when the tungsten concentrate powder is not added, the main product phase of the sintering alloy are NiAl,  $Ni_3Al$  and  $Al_2O_3$ ; while if the tungsten concentrate powder is added, the sintering alloy products will produce  $Ni_4W$  and  $WO_3$  phase on the side. When the mass fraction of tungsten is 0.01, the relative density of the sintering alloy is the biggest, which is  $5.84g/cm^3$ ; the porosity rate is the lowest, which is 0.13%; the hardness rate of the sintering alloy is the highest, which is 325.2HK; the wear rate is the lowest, which is  $0.27mg/mm^2$ . The results show that the powder of tungsten concentrate can increase the hardness and wear resistance of the material, the material has the best hardness and wear resistance when its mass fraction is 0.01.

**Key words:** laser technique; laser synthesis; self-propagating; Ni-Al; tungsten concentrate; hardness

### 引言

粉末冶金法 (powder metallurgy, PM) 是最早也是最常用的制备金属陶瓷、金属基复合材料等先进材料的技术<sup>[1]</sup>。其过程是将增强相硬质颗粒与金属粉末进行机械混合,然后把混合充分的粉末压制成坯后将

其高温下进行烧结或者热压烧结,使增强相与金属粘结相结合成一体形成金属陶瓷或者金属基复合材料的方法<sup>[2]</sup>。而其中的自蔓延高温合成,也称燃烧合成,是 20 世纪 60 年代发展起来的一种合成材料的新技术<sup>[3-4]</sup>,其基本原理是利用外部提供的热源诱发高热反应体系内的化学反应,放出的热量蔓延引起未反应的邻近部分继续燃烧反应,直至整个体系反应完全,最终获得所需的合金材料。

NiAl 金属间化合物具有熔点高、密度低、热传导性良好、比强度高、抗氧化性高等一系列的优异性能,是目前应用最广泛的高温结构材料之一<sup>[5-8]</sup>,而其中的  $Ni_3Al$  基金属目前已在各种工业领域,特别是高温模具、增压

基金项目:辽宁省科学事业公益研究基金资助项目

作者简介:李刚(1969-),男,博士,教授,现从事高能束材料表面强化的研究。

E-mail: stars2387@vip.sina.com

收稿日期:2012-03-12;收到修改稿日期:2012-05-08

器涡轮和导向叶片等方面得到广泛应用<sup>[9]</sup>。NiAl 合金由于 Ni-Al 原子间交互作用的短程性,造成(110)面解理强度低,同时它是 B2 结构,从而导致室温和高温强度不足,阻碍了其实际应用<sup>[10-12]</sup>。因此 NiAl 金属间化合物整体强度和硬度都不高。研究表明<sup>[12-17]</sup>通过添加微量合金元素如 B、Fe、W、Mo 或 Cr 等方法,可大大改善 NiAl 金属间化合物的塑性、强度等综合性能。

作者以铝粉和镍粉为主要原料,通过加入不同含量钨精矿粉,利用自蔓延高温合成技术制备过共晶 Ni-Al 系复合材料,探讨钨精矿粉加入量对烧结合金组织结构、相对密度和孔隙率以及力学性能的影响。钨精矿粉中的钨元素是原位自生纳米级复相陶瓷增强颗粒组元,对基体的硬度和耐磨有积极贡献,而夹杂物可以做为控制自蔓延燃烧合成速率的稀释剂。

### 1 实验材料、设备及方法

实验原料采用纯 Ni 粉、纯 Al 粉和钨精矿粉,其粒度和纯度如表 1 所示。

Table 1 The nature of the original powder

material name	purity (mass fraction)	granularity	mass faration of impurities
nickel powder	≥0.99	200 mesh	w( Zn ) < 0.00002 , w( Sn ) < 0.00002 , w( Mg ) < 0.00015 , w( Cu ) < 0.0003 , w( Fe ) < 0.0003 , w( Si ) < 0.0001
aluminum powder	≥0.99	100 mesh ~ 200 mesh	w( Fe ) < 0.0017 , w( Si ) < 0.0011 , w( Cu ) < 0.0001
tungsten concentrate	w( WO <sub>3</sub> ) ≥ 0.80	100 mesh ~ 200 mesh	w( S ) ≤ 0.004 , w( P ) ≤ 0.0003 , w( As ) ≤ 0.0008 , w( Cu ) ≤ 0.0005 , w( Sn ) ≤ 0.001 , w( SiO <sub>2</sub> ) ≤ 0.005 , w( Ca ) ≤ 0.004 , w( Sb ) ≤ 0.0005 , w( Bi ) ≤ 0.0005 , w( Pb ) ≤ 0.0005

实验中合金成分选取 Ni-Al 相图中的过共晶成分(如图 1 中竖线所示),具体成分为 Ni<sub>85</sub>Al<sub>15</sub>,并向其中添加质量分数为 0.01、0.015 和 0.02 的钨精矿粉。

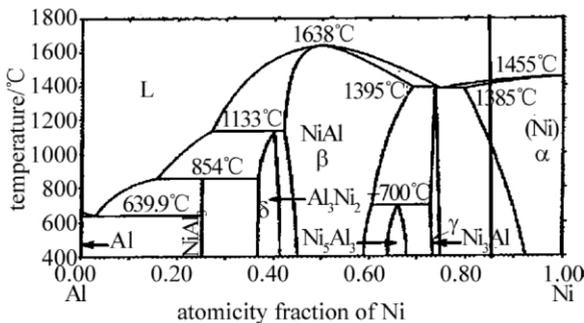


Fig. 1 Ni-Al phase diagram

采用 QM-4SP2 型行星式球磨机进行球磨,球磨时间为 4h,球磨前粉末装罐后抽真空以防止球磨过程中的氧化。

采用 WE-30 型液压万能试验机将合金粉末在自制磨具中压制成 ∅16mm × 15mm 的柱形式样,其中压制压力为 60kN。

采用 HL-1500 型无氨横流 CO<sub>2</sub> 激光加工机进行激光引燃烧结。激光功率为 1100W,光斑直径为 ∅16mm,烧结时间为 15s,烧结前将试样表面涂涂料以增强光能量吸收。

根据阿基米德法测定式样烧结前后密度,并计算其孔隙率。计算公式如下:

$$\rho = \frac{\delta m_1}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

式中 ρ 为烧结合金密度(g/cm<sup>3</sup>),δ 为液体密度(g/cm<sup>3</sup>),m<sub>1</sub> 为式样在空气中的质量(g),m<sub>2</sub> 为式样排开液体的质量(g)。

用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对式样进行物相分析(Cu 靶,扫描速率为 2°/min,扫描角度范围为 20°~100°);采用 DMH-2LS 努氏硬度计进行烧结合金的硬度测试,载荷为 25g,保载时间为 20s;用 ML-100 型磨粒磨损试验机进行磨粒磨损性能测试,磨损的时间为 3min,载荷为 200N,转速为 180r/min,干磨。单位面积磨损率 W 计算公式如下:

$$W = \frac{\Delta W}{S} \quad (2)$$

式中 W 为磨损率(g/mm<sup>2</sup>),ΔW 为磨损量(g),S 为磨损面积(mm<sup>2</sup>)。

### 2 实验结果及分析

#### 2.1 物相分析

图 2 为各烧结合金 X 射线衍射图谱。可见:未添

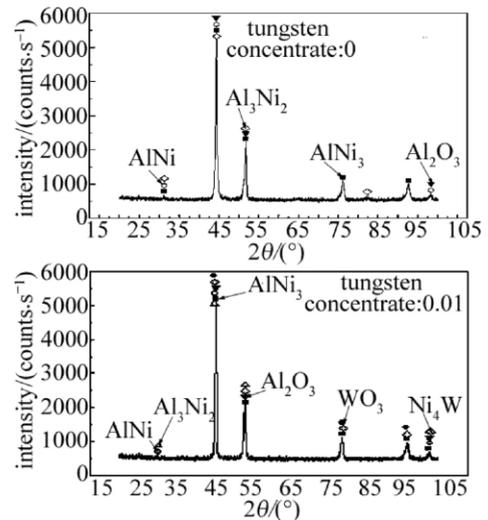


Fig. 2 Sintered alloy by XRD phase analysis

加钨精矿粉时,合金中生成了  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$  和  $Al_2O_3$  等相;当添加钨精矿粉后,烧结合金新增了  $Ni_4W$  和  $WO_3$  相。这表明高能量密度激光束使合金压坯在极短时间内达到其熔化温度。随着温度的升高,合金粉末中 Al 粉率先熔化后, Ni 粉通过 Al-Ni 界面开始向 Al 液滴中部分溶解,液态 Al 和固态 Ni 之间形成反应扩散层,从而在 Ni 粉表层形成  $Al_3Ni$ , 次表层形成  $Ni_2Al_3$ ; 当温度继续升高,  $Al_3Ni$  不断溶解并重新形成,使 Ni 粉粒不断溶解。而温度高于  $Al_3Ni$  熔点后, Ni 粉次表层的  $Ni_2Al_3$  不断溶解和形成  $Ni_3Al$ , 并放出极高的热量。在停止加热后,合金压坯自身能通过自蔓延反应,从而使压坯反应完全。由于自蔓延速率较快且在空气中冷却,使其不能充分的形成  $Ni_3Al$ , 从而导致了冷却后烧结合金保存了形成过程中  $NiAl$  等中间物相。而添加钨精矿后的烧结合金在激光 1100W 功率下烧结,短时间内能达到熔融状态,与余量的 Ni 和空气中的氧反应原位自生成  $Ni_4W$  和  $WO_3$  等强化颗粒相。

### 2.2 显微组织

图 3 为钨精矿粉含量不同的烧结 Ni-Al 合金的扫描电子显微镜显微组织照片。由图可见,烧结合金都出现了小的孔隙。由图 1 和图 2 再结合图 3 可见:未添加钨精矿粉时,烧结合金组织呈现出较均匀的条状和树枝状,是典型的  $Ni_3Al$  相组织;添加钨精矿粉后,烧结合金组织由胞状、条状和枝状组织混合构成。这是因为加入钨精矿粉后,生成了  $Ni_4W$  和  $WO_3$  等硬质颗粒,在烧结合金快速冷却时以其硬质颗粒作为中心形核,促进晶粒长大。

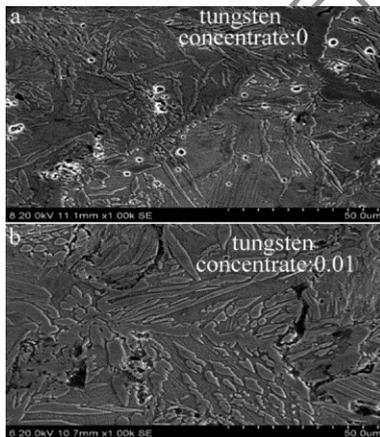


Fig. 3 Microstructure of different content sintered tungsten powder of Ni-Al alloy

### 2.3 相对密度及孔隙率

图 4 是不同含量的钨精矿粉对烧结 Ni-Al 合金的相对密度和孔隙率的影响规律图。由图 4 可见:随着钨精矿粉添加量的增加,烧结合金的相对密度先增大后减小,孔隙率先减小后增大;当钨精矿粉的质量分数

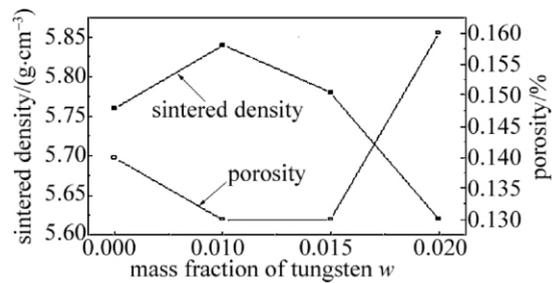


Fig. 4 Effect mass fraction of tungsten on relative density and porosity of sintered Ni-Al alloy

为 0.01 时,烧结合金相对密度最高为  $5.84g/cm^3$ , 其孔隙率最低为 0.13%。这是因为 Ni 和 Al 粉末在压制过程,压制压力不大,使得压坯本身存在一定的孔隙,加上自蔓延高反应产生高温能使原始压坯内存在的某些杂质气化而挥发,从而产生孔隙;再者钨精矿粉的相对密度比 Ni-Al 金属间化合物的相对密度较高。而当其质量分数为 0.02 时,钨精矿粉反应的杂质气体最多,由于反应剧烈,气体逸出,使得孔隙增多,相对密度降低,这在图 3 中得到验证。

### 2.4 硬度测试

图 5 为烧结合金的硬度测试结果,可知钨精矿粉的适量加入,能显著改善烧结合金的硬度。加入的钨精矿粉质量分数为 0.01 时,硬度值达到最高,为 325.2HK;在添加钨精矿粉的质量分数为 0.02 时,烧结合金硬度值最低,为 185.0HK。由图 2 可知,添加钨精矿粉后,烧结合金新增  $Ni_4W$  和  $WO_3$  等硬质相,由图 3 可见其弥散分布于基体中,在一定程度上能够强化硬度较低的基体,因此硬度增加。随着钨精矿粉的继续添加,生成较多的氧化物夹杂和孔隙,从而割裂基体,而大量孔隙的存在能够影响测试硬度时压头的压痕深浅,这使测试出的硬度较真实值低。

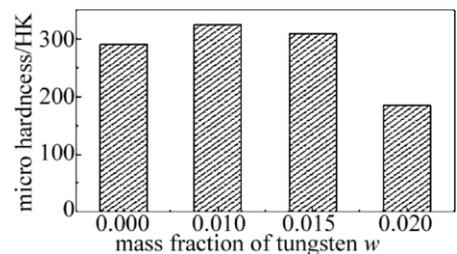


Fig. 5 Effect of mass fraction of tungsten on the micro hardness of the Ni-Al alloy

### 2.5 磨损性能

图 6 为烧结合金磨损率柱状图,可知随着钨精矿加入量的增加,试样的耐磨性能先升高后降低,添加钨精矿粉的质量分数为 0.01 时,合金耐磨性最好,其磨损率最低,为  $0.27mg/mm^2$ ,这是由于钨精矿粉的加入,使得烧结合中还还原出的钨元素与镍和空气中的氧反应新生成  $Ni_4W$  和  $WO_3$  等硬质颗粒相,其起到固溶强化和钉扎晶界作用。因此当其弥散分布于基体中,

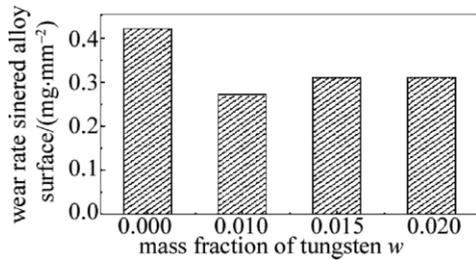


Fig. 6 Effect of mass fraction of tungsten on the wear-resisting performance of the Ni-Al alloy

使得合金耐磨性能增加。而另一方面从图 3 可见,钨精矿粉的加入,生成的硬质相割裂基体组织;加上杂质气体生成增多,产生的孔隙增加,而不规则的孔隙在载荷作用下,容易在尖角处造成应力集中从而产生裂纹。因此,当钨精矿粉加入的质量分数为 0.02 时,合金的耐磨性能反而下降。

### 3 结论

采用激光引燃自蔓延烧结工艺,选用过共晶 Ni-Al 系合金粉末,并向其加入不同含量的钨精矿粉压制造成坯进行烧结合成,采用扫描电子显微和 X 射线衍射进行微观组织及结构分析,并进行孔隙率、硬度、耐磨性和耐蚀性能测试。

(1) 未添加钨精矿粉时,烧结合金产物主要有 Ni<sub>3</sub>Al 相、NiAl 相和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相;加入钨精矿后新增了 Ni<sub>4</sub>W 和 WO<sub>3</sub> 等相,组织晶粒更为粗大,呈树枝状、条状和胞状混合相。

(2) 当钨精矿粉的质量分数为 0.01 时,其相对密度最高为 5.84g/cm<sup>3</sup>,其孔隙率最低为 0.13%;当钨精矿粉的质量分数为 0.02 时,其相对密度最低为 5.62 g/cm<sup>3</sup>,孔隙率最高为 0.16%。

(3) 钨精矿粉的加入能增加材料的硬度,且当质量分数为 0.01 时,其硬度达到最高的 325.2HK。

(4) 随着钨精矿粉含量的增加,材料的耐磨性能得到提高,且当其质量分数为 0.01 时,其磨损率最低,达到 0.27mg/mm<sup>2</sup>。

### 参考文献

- [1] ZHAN L. Combustion synthesis reaction behaviors and mechanism of the Ni-Ti-C/B<sub>4</sub>C-BN systems [D]. Changchun: Jilin University, 2010: 7-8( in Chinese) .
- [2] YIN Sh. Combustion synthesis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 1-2, 35-36( in Chinese) .
- [3] LI G, CHEN Y J, SHUI D L, *et al.* Preparation and properties of Fe-Al alloy by laser-induced self-propagating reaction synthesis [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32( 4) : 17( in Chinese) .
- [4] MU B Ch, HAO D Zh, ZHOU X, *et al.* Effect of chemical composition on Ni-Al intermetallic compounds by self-propagation high-temperature synthesis [J]. Powder Metallurgy Industry, 2006, 35( 2) : 25-27( in Chinese) .
- [5] MOORE J J, FENG H J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. reaction parameters [J]. Progress in Materials Science, 1995, 39( 4/5) : 243-273.
- [6] PENG Ch Q, HUANG B Y, HE Y H. Development of intermetallic compound in Ni-Al, Fe-Al and Ti<sub>3</sub>Al base system [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2001( 6) : 27-28( in Chinese) .
- [7] DONG H X, HE Y H. Progress in research on Ni<sub>3</sub>Al intermetallic alloys [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14( 2) : 83-84( in Chinese) .
- [8] QIN L J. A fundamental study on combustion synthesis welding of Ni-Al metal powder materials and steels [D]. Changchun: Jilin University, 2009: 1-2( in Chinese) .
- [9] FARAOUN H, AOURAG H, ESLING C, *et al.* Elastic properties of binary NiAl, NiCr and AlCr and ternary Ni<sub>2</sub>AlCr alloys from molecular dynamic and Abinitio simulation [J]. Computational Materials Science, 2005, 33( 1/3) : 184-190.
- [10] XING Zh P, HAN Y F. Development and application of melting and casting processes for intermetallics [J]. Materials Review, 2000, 14( 3) : 26-28( in Chinese) .
- [11] WU Ch J, CHEN G L, QIANG W J. Metal material science [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 273-274( in Chinese) .
- [12] ZHENG Y F. Composition design and laser fabrication of nickel-based intermetallic compound alloys [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008: 4-6( in Chinese) .
- [13] XU Y, XU D, WANG Zh, *et al.* Melting and casting technology of intermetallics [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1996, 19( 5) : 43-48( in Chinese) .
- [14] REN W L. Microstructure and mechanical properties of NiAl-based eutectic alloys and alloying behavior of rare earths [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002: 16-19( in Chinese) .
- [15] LIN W M, WEI Y H, HOU L F. Effect of alloy elements in Ni<sub>3</sub>Al-based intermetallic compound [J]. Materials Review, 2008, 22( 8) : 62-63( in Chinese) .
- [16] TENG Y. Study on the reaction joint and the structure property of laser-induced Ni-Al powder materials and stainless steel [D]. Changchun: Jilin University, 2008: 12-13( in Chinese) .
- [17] JIANG S Y, LI Sh Ch. Analysis on valence electron structures and properties of intermetallic compounds in Ni-Al system [J]. Materials Review, 2010, 24( 9) : 72-75( in Chinese) .