

热处理对激光熔覆 GX4CrNi13-4 显微组织和力学性能的影响

何凌欢¹ 李家民¹ 张华炜¹ 侯 娟¹ 田馨妮^{2,3,4} 黄爱军^{2,3}

1(上海理工大学 材料与化学学院 上海 200082)

2(蒙纳士大学 增材制造中心 澳大利亚 诺丁山 3168)

3(蒙纳士大学 材料科学与工程系 澳大利亚 克莱顿 3800)

4(苏州工业园区蒙纳士科技研究院 苏州 215004)

摘要 激光熔覆凭借低成本、高效率被激光再制造领域重点关注,激光熔覆制造的 GX4CrNi13-4 马氏体不锈钢是一种核电站中应用广泛的结构材料。为改善激光熔覆件低塑性问题,需进行热处理组织结构调控,改善其力学性能。采用激光熔覆技术制备了 GX4CrNi13-4 不锈钢样品,对其热处理组织开展调控研究。首先通过热膨胀试验推导出该合金的奥氏体相变开始温度为 620 °C,作为热处理工艺开发的基准参考温度。分别制定了固溶时效(1 050 °C保温 1 h+550 °C保温 4 h,简称固溶时效处理)和单时效(620 °C保温 2 h,简称单时效处理)两种热处理工艺,对比研究了热处理对覆层金属显微组织和力学性能的影响作用。然后采用 X 射线衍射仪、光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对热处理后的显微组织结构和物相分布等进行表征,并对热处理前后的样品进行室温拉伸性能测试。结果表明:激光熔覆 GX4CrNi13-4 马氏体不锈钢沉积态样品基体组织主要为马氏体/铁素体双相组织,铁素体相呈连续网状结构,沿马氏体晶界析出,此外还存在少量残余奥氏体。经固溶时效热处理后,基体仍主要由马氏体和铁素体组成,但连续网状铁素体发生分解,且出现大量微米级马氏体晶内析出物,这导致材料塑性略有提升,但强度显著下降。对覆层样品进行单时效热处理,由于温度处于奥氏体相转变临界温度,样品中产生了逆变奥氏体相,该相在拉伸过程中引发相变诱发塑性(Transformation Induced Plasticity, TRIP)效应。此外,单时效处理后沿马氏体析出的网状铁素体进一步得到分解,呈离散分布。TRIP 效应和铁素体分解的共同作用下,有效改善了激光熔覆 GX4CrNi13-4 不锈钢的塑性同时使得强度被较好地保持。激光熔覆工艺在修复和再制造领域具有广泛的应用前景,但熔覆过程的高冷却速度、复杂的热循环对材料的组织结构产生影响,使得修复件往往具有高强度但塑韧性不足。开展合适的热处理组织性能调控是改善材料综合力学性能的有效手段,在激光熔覆 GX4CrNi13-4 不锈钢的热处理工艺研究中,选择奥氏体相变温度作为时效温度,利用逆变奥氏体 TRIP 效应和网状铁素体分解的联合作用,获得强度-塑性匹配的良好力学性能。

关键词 马氏体不锈钢, 激光熔覆, 逆变奥氏体, 热处理增韧, 热膨胀系数, 奥氏体转变温度

中图分类号 TG142.1, TL374^{+.5}

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.060503

深圳市协同创新科技计划-国际科技合作项目(No.GJHZ20200731095203011)资助

第一作者: 何凌欢, 男, 2000 年出生, 2022 年毕业于上海工程技术大学, 现为硕士研究生, 研究领域为激光熔覆

通信作者: 侯娟, E-mail: hou18217727686@163.com

收稿日期: 2023-12-04, 修回日期: 2024-01-21

Supported by Shenzhen Collaborative Innovation Technology Plan - International Science and Technology Cooperation Project (No. GJHZ20200731095203011)

First author: HE Linghuan, male, born in 2000, graduated from Shanghai University of Engineering Science in 2022, master student, focusing on laser cladding

Corresponding author: HOU Juan, E-mail: hou18217727686@163.com

Received date: 2023-12-04, revised date: 2024-01-21

Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical property of GX4CrNi13-4 manufactured by laser cladding

HE Linghuan¹ LI Jiamin¹ ZHANG Huawei¹ HOU Juan¹ TIAN Xinni^{2,3,4} HUANG Aijun^{2,3}

¹(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200082, China)

²(Monash Center for Additive Manufacturing, Monash University, Notting Hill, VIC 3168, Australia)

³(Department of Materials Science and Engineering, Monash University, Clayton, VIC 3800, Australia)

⁴(Suzhou Industrial Park Monash Research Institute of Science and Technology, Suzhou 215004, China)

Abstract [Background] Laser cladding, recognized for its cost-effectiveness and high efficiency, has become a focal point in the field of laser remanufacturing. GX4CrNi13-4 martensitic stainless steel produced by laser cladding is a widely used structural material in nuclear power plants. [Purpose] This study aims to enhance the mechanical properties of GX4CrNi13-4 martensitic stainless steel, fabricated using laser cladding technology, through different heat treatments that cause microstructure modification. [Methods] The GX4CrNi13-4 stainless steel sample was prepared using laser cladding technology, and its heat treatment microstructure was studied in details. Firstly, thermal expansion experiments identified the onset temperature of austenitic phase transformation of sample at 620 °C, serving as a pivotal reference for developing heat treatment schemes. Two distinct heat treatment processes, i.e., solution treatment plus aging (STPA) at 1 050 °C for 1 h followed by a similar treatment at 550 °C for 4 h and single aging (SA) at 620 °C for 2 h, were applied to experiments. The effects of these treatments on the microstructure and mechanical performance of the cladding were comparatively analyzed by using X-ray diffraction (XRD), optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) were employed to characterize the post-treatment microstructure and phase distribution. Tensile tests at room temperature were performed on samples before and after heat treatment. [Results] Experimental results indicate that the as-cladded GX4CrNi13-4 stainless steel exhibits a dual-phase microstructure primarily comprising martensite and ferrite, with continuous network-like ferrite precipitated along martensitic boundaries, accompanied by a minor presence of residual austenite. Post STPA, the matrix still predominantly comprises martensite and ferrite, but the continuous network-like ferrite decomposes, and numerous micrometer-scale transgranular precipitates within the martensite are observed. This led to a slight improvement in plasticity but a significant decrease in strength. The SA treatment of the cladded samples, performed at the critical temperature for austenitic phase transformation, induces the formation of the reversed austenitic phase. This phase, during tensile deformation, triggers the transformation induced plasticity (TRIP) effect. Furthermore, the network-like ferrite precipitated along the martensite decomposes into a dispersed distribution post-SA. The combined effect of TRIP and ferrite decomposition notably enhances the plasticity of the laser-cladded GX4CrNi13-4 stainless steel while effectively maintaining its strength. [Conclusions] The use of austenitic phase transition temperature for aging in this study, coupled with the synergistic effect of reversed austenite TRIP and ferrite decomposition, successfully achieves a balanced strength-plasticity performance in laser-cladded GX4CrNi13-4 stainless steel. Appropriate heat treatment and microstructural control emerge as effective strategies to improve the comprehensive mechanical properties of materials.

Key words Martensitic stainless steel, Laser cladding, Reversed austenite, Toughening heat treatment, Coefficient of thermal expansion, Austenite transformation temperature

核能是我国能源结构调整中重要的布局,是关系到能源安全和国际地位的重要战略技术产业^[1-3]。经过几十年的积累和实践,中国的核电技术经历了引进、消化、吸收和再创新的发展过程,已经从第1代发展到具有自主知识产权的第3代核电技术,现阶段正在积极研发和试验第4代核电技术^[4-6]。核电

站体系庞大且复杂,安全性和经济性是发展和利用核能的首要前提,这就对核电结构材料提出更严苛的要求。当前中国在建和运行的核电站以压水堆为主,关键结构材料主要包括奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、低合金钢、镍基合金、锆合金等,其中马氏体不锈钢具有优异的强度、耐腐蚀性和焊接性,适合在高

温高压环境下长期服役,因此成为核电站中应用非常广泛的结构材料^[7-10]。

GX4CrNi13-4 材料属于 Cr-Ni 系马氏体不锈钢,常用于制造压水堆回路中主泵和叶轮等关键构件,服役环境复杂苛刻,通常面临高压和高温度、极高的水流速度和转速,其中主泵叶轮的转速可达 2 000 r·min⁻¹。如此严苛的服役环境大幅削减了马氏体不锈钢的寿命,产生冲刷腐蚀、空泡腐蚀、脆性断裂等材料损伤,最终导致零部件失效。主泵和叶轮等重要构件造价昂贵,生产过程复杂,因此对失效构件的修复和再利用具有极高的经济价值和现场工程意义。马氏体不锈钢失效后,传统上常采用重新制造并更换的方式修复,存在长周期、高成本问题,亟须寻找新的修复方式。

激光熔覆属于直接能量沉积类增材制造技术,相对于传统修复技术的高成本、高时耗,激光熔覆对失效构件的修复具有显著优势:可满足任意形状的零件修复需求;短时间内可完成大面积修复任务;修复前期准备简单,修复周期、成本降低;修复层为低稀释率的冶金结合,结合牢固,且强度、抗磨损性能优异。大量文献指出修复件性能能够达到原服役要求:张全文等^[11]使用激光熔覆技术修复飞机起落架外筒,修复区域抗拉强度、屈服强度、延伸率以及冲击韧性均超过基体性能的 90%,满足修复应用要求;陈正科等^[12]对汽车悬架表面裂缝进行激光修复,结果显示裂缝被完整地修复,且修复处光滑平整,变形值较小,经悬架的控制性能测试,修复后的悬架操控性能接近理想值。Zhang 等^[13]使用 Co 基合金、Ni 基合金粉末对 1Cr12 马氏体不锈钢进行激光熔覆再制

造实验,结果表明再制造部分及热影响区致密度均超过 99%,异种材料的再制造使构件继承了原有材料的性能同时又获得了优异的表面耐磨损和抗腐蚀性能,在修复失效零件的同时大幅提高了材料的使用寿命。虽然激光熔覆在金属构件的再制造和修复领域已积累了一些研究基础并获得了应用,但关于 GX4CrNi13-4 马氏体不锈钢的激光熔覆研究非常有限,缺乏可用的工艺参数和性能评估,亟须开展相关研究。因此,为了满足工程化应用需求,本工作围绕 GX4CrNi13-4 马氏体不锈钢的激光熔覆工艺开发、微观组织结构表征和力学性能评价开展系统研究工作,并阐述了热处理制度对激光熔覆成形 GX4CrNi13-4 合金的微观组织和力学性能的影响,可为激光熔覆成形 GX4CrNi13-4 合金的工艺开发、组织调控和性能优化提供试验参考和理论依据。

1 试验

1.1 覆层制备

激光熔覆所用的原材料粉末为 GX4CrNi13-4 马氏体不锈钢粉末,粒径范围 50~180 μm,球形度较好,粉末颗粒显微形貌与粒径分布如图 1 所示,粉末成分如表 1 所示。所用成形基板为锻造态 GX4CrNi13-4 合金同质材料,基板尺寸为 Ø200 mm×20 mm。激光熔覆开始前,首先对粉末进行 100 ℃保温 60 min 的烘干处理,以去除粉末中残留的水分。基板使用 180~400 目砂纸依次打磨以去除表面氧化层,随后使用无水乙醇冲洗去除油污。

表 1 激光熔覆用 GX4CrNi13-4 合金钢粉末化学成分
Table 1 Alloy powder composition for laser cladding

铬 Cr	铜 Cu	锰 Mn	钼 Mo	镍 Ni	磷 P	硅 Si	钒 V	钨 W	碳 C	氢 H	氧 O	铁 Fe
13.72	0.195	0.682	0.534	4.02	0.021	1.09	0.074	<0.01	0.038	0.000 66	0.059	Bal.

激光熔覆试验在天津辉锐激光科技有限公司 Metal+[®]one 高通量材料制备 3D 打印设备上进行,设备配备峰值输出功率为 3 kW 的 RFL-C3000S 连续光纤激光器、HR-PFH-DT1N06 送粉器、D52WL 粉斑同轴激光熔覆头以及氛围保护箱。根据已有激光熔覆工艺研究经验,激光功率与送粉量的大小对熔覆质量起着关键作用,是最重要的工艺参数,直接影响熔覆层的几何形貌和组织结构。由于不锈钢的熔点较高(超过 1 300 K),需要足够的激光能量密度以保证合金粉末的完全熔化,并与基板形成冶金结合,所以应选择小直径光斑。根据不锈钢激光熔覆工艺研究结果^[14-15],并结合设备硬件条件,本研究中光斑直径选择 3 mm 作为基准光斑,但本次实验采用熔覆设

备的激光光斑是随聚焦镜焦距改变的,无法精准调控光斑直径,最终使用的焦距对应 3.7 mm 光斑直径。Chen 等^[16]研究激光熔覆工艺参数的影响作用,指出搭接率与成形样品应力水平的作用关系,较高的搭接率使更多的区域发生激光重熔,进而释放应力,但过高搭接率造成的长扫描路径会大幅增加累积热能,温度梯度升高造成残余应力增加,并且给出了激光熔覆适合的搭接率范围为 25%~50%。基于此,本试验中选择搭接率为 40%。保护气与送粉器均采用 Ar 气,待氛围箱氧含量下降至 50×10⁻⁶后开始激光熔覆实验。激光功率是最重要的工艺参数,激光功率过高会导致过烧,而功率较低又会导致熔融不充分产生熔覆缺陷。在本文前期工作中发现,当

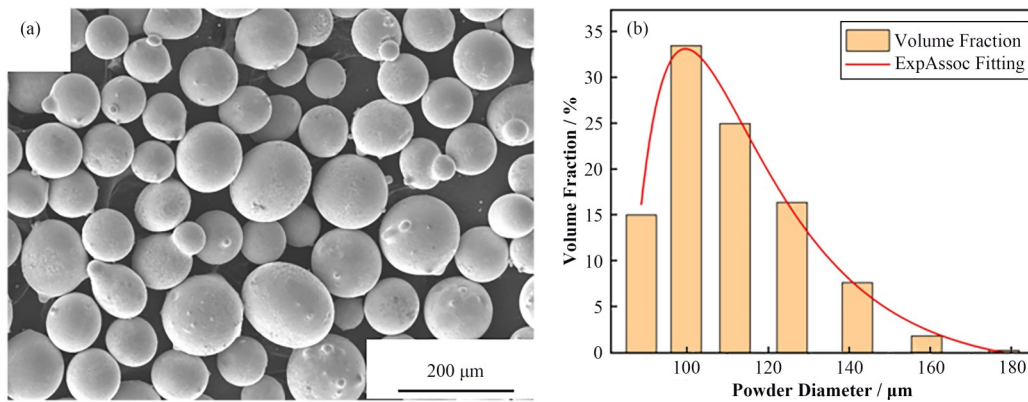


图1 合金粉末颗粒显微形貌(a)与粒径分布(b)
Fig.1 Micromorphology (a) and particle size distribution (b) of alloy powder

激光功率超过 2 000 W 时,熔覆过程中产生大量黑烟,覆层表面呈黑褐色,出现严重过烧痕迹,由此逐步减少激光功率进行单道实验,最终结果表明 1 900 W 功率制备的覆层不再过烧,而功率进一步下降到 1 800 W 时,覆层表面同时兼顾了良好的表面光洁度,故激光功率选择 1 800 W。粉末供给速度与激光扫描速度是关联度很高的工艺参数,经研究发现不合适的参数搭配会极大影响覆层致密度,这是因为高送粉量引起的大润湿角会导致缺陷在搭接时无法充分逸出,本次实验将以致密度为评价标准选择送粉率与扫描速度。熔覆具体工艺参数见表 2,激光熔覆层宏观形貌如图 2 所示。

表 2 激光熔覆工艺参数
Table 2 Laser cladding process parameters

工艺参数 Parameters	值 Values
激光功率 Laser power / W	1 800
送粉速率 Powder feed speed / $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	10.6
激光扫描速度 Laser scan speed / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	10
光斑直径 Spot diameter / mm	3.7
搭接率 Overlapping rate / %	40
保护气流量 Shielding gas flow rate / $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	15
送粉气流量 Powder carrier gas flow rate / $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	7



图2 激光熔覆层宏观形貌
Fig.2 Macromorphology of laser cladding layer

1.2 热膨胀系数实验

为了验证熔覆金属与母材的相容性,对熔覆层和母材分别进行热膨胀系数测量。将 GX4CrNi13-4 覆层金属加工成 $\text{Ø}6 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的圆柱,柱面通过车床光整加工,两端面抛光至镜面。使用 NETZSCH DIL 402SU 热膨胀仪测试相变点,将样品固定于石英支架上,以 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 加热速率将试样从室温升高至 700°C ,测量试样线膨胀以获得热膨胀系数曲线,并推算出奥氏体相转变点。

1.3 热处理实验

激光熔覆过程产生了大量非平衡组织和残余应力,沉积态样品的性能强度高但塑性差。为了改善合金的综合性能,需要对沉积态的激光熔覆样品进行热处理。本工作中对比研究两种热处理工艺对激光熔覆 GX4CrNi13-4 合金的组织性能影响,分别为固溶时效处理和单时效处理。固溶时效处理是先将合金加热至高温单相区获得过饱和固溶体,随后在较低温度下通过时效处理使第二相质点弥散析出的热处理方法,稳定的相组织、弥散分布的析出相、较低的残余应力使材料的性能获得提升。单时效处理通常选择相变温度作为热处理温度,使马氏体不锈钢发生奥氏体转变,此类逆变奥氏体在形变过程中会发生相变诱导塑性 (Transformation Induced Plasticity, TRIP) 效应,进而改善材料塑性。使用 N 250/85 HA 箱式炉对样品进行热处理,样品到温入炉,保温时间结束后取出至开阔区域空冷。

1.4 拉伸实验

对热处理后的试样进行室温拉伸力学性能测试。拉伸测试按照金属材料拉伸试验第一部分 (GB/T 228.1) 执行,拉伸过程的加载速率以屈服点为界分为两部分,屈服前以应变速率控制加载速度,

而屈服后则以横梁位移速度控制,即屈服前 $0.000\ 07\ \text{s}^{-1}$,屈服后 $0.42\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$,检测的力学性能指标为屈服强度、极限抗拉强度、断后延伸率。

1.5 XRD、光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜实验

对热处理前后的 GX4CrNi13-4 熔覆样品进行显微组织分析表征,样品经过打磨、抛光至镜面后,使用硝酸-氢氟酸水溶液 (90% H_2O +2% 浓 HF +8% 浓 HNO_3) 蚀刻 3 s,并用乙醇冲洗干净,随后进行显微组织分析表征,利用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪进行物相分析,6XD-3 型光学显微镜进行金相分析,使用 Sigma 300 型扫描电子显微镜进行显微结构观察和拉伸试样断口分析,使用 TenuPol-5 型电解双喷仪制备透射电镜样品并采用 F20 S-TWIN 透射电镜观察样品微区形貌。

2 结果及分析

2.1 热膨胀系数曲线及相变点分析

王培等^[17]对 Cr-Ni 系马氏体不锈钢进行了完整的热膨胀曲线测定,测试过程中将温度升高到完全奥氏体温度后降至室温,结果显示即使热处理温度都处于奥氏体转变温度范围内,但冷却后马氏体相、逆变奥氏体相的数量、性质均存在差异,奥氏体转变

开始温度与其他相变点温度相比,吉布斯自由能差较小,充分的扩散作用使生成的逆变奥氏体中富集了更多的奥氏体化元素,形成的逆变奥氏体稳定性好,能够完整的保留至室温。基于前人的实验结果,本文将测定奥氏体转变开始温度,将该临界温度作为热处理温度,旨在形成稳定的逆变奥氏体相。图 3 为以 $5\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 加热速率将试样升温至 $700\ ^\circ\text{C}$ 的热膨胀系数曲线,曲线在近 $620\ ^\circ\text{C}$ 处热膨胀系数发生变化,所以该材料的奥氏体转变开始温度为 $620\ ^\circ\text{C}$ 左右。根据热膨胀实验结果与马氏体钢常用固溶时效方法制定热处理方案,热处理工艺参数如表 3 所示。

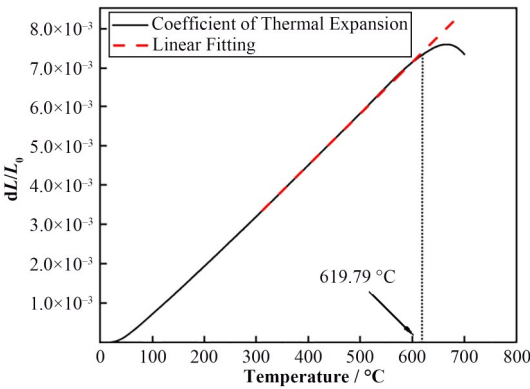


图3 GX4CrNi13-4 试样热膨胀曲线
Fig.3 Dilatometric curve of the GX4CrNi13-4 sample

表3 热处理方案
Table 3 Heat treatment schemes

样品编号 Sample number	沉积态 As-cladded	单时效 Single aging	固溶时效 Solution aging
加热过程 Heating processes	—	620 $^{\circ}\text{C}$ /2 h	1 050 $^{\circ}\text{C}$ /1 h+550 $^{\circ}\text{C}$ /4 h
冷却方法 Cooling method		空冷 Air cooling	空冷 Air cooling

2.2 覆层组织结构

根据前人研究结果并结合热膨胀测量结果,制定 $620\ ^\circ\text{C}$ 保温 2 h 单时效和 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 保温 1 h 固溶+ $550\ ^\circ\text{C}$ 保温 4 h 时效处理两种热处理工艺,如表 3 所示。对激光熔覆 GX4CrNi13-4 不锈钢样品进行不同工艺的热处理,对比热处理前后组织状态演变及其对力学性能的影响。图 4 为 GX4CrNi13-4 不锈钢激光熔覆样品经过不同热处理后的 XRD 物相分析图谱,图中显示热处理前后三种状态样品均由马氏体、铁素体、奥氏体组成。由于马氏体与铁素体都属于 C 原子溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 的固溶体,且均为体心立方结构,两相衍射峰位置相同。此外,在三种样品的 XRD 图谱中还观察到了 $\gamma\text{-Fe}$ 的衍射峰,即样品中存在奥氏体相,按照奥氏体衍射峰强度从强至弱对三种样品进行排列,依次为单时效样品、沉积态样品、固溶时

效样品。沉积态样品在制备过程中,快速凝固和大量热累积导致凝固过程中马氏体相变转变不充分,因而在基体中残留少量残余奥氏体,相似的实验现象在文献中也被多次报道^[18-21]。单时效样品中奥氏体衍射峰的强度最明显,这是由于单时效处理温度为奥氏体转变的临界温度,在该温度下的保温会使样品发生奥氏体转变,形成逆变奥氏体,该结果与王培等^[17]对马氏体回火相变过程的研究结果相同,即在 $620\ ^\circ\text{C}$ 的温度下可获得最多的逆变奥氏体。相较于熔覆沉积态和单时效样品,固溶时效样品几乎观察不到奥氏体的衍射峰,这可能是由于合金元素在固溶阶段发生了充分的扩散,形成了成分均匀的奥氏体,再经后续的冷却与时效处理,几乎完全向马氏体组织发生了转变^[22]。

图 5 为 GX4CrNi13-4 不锈钢激光熔覆层经过不同热处理后的金相照片,三种状态样品相组成均为

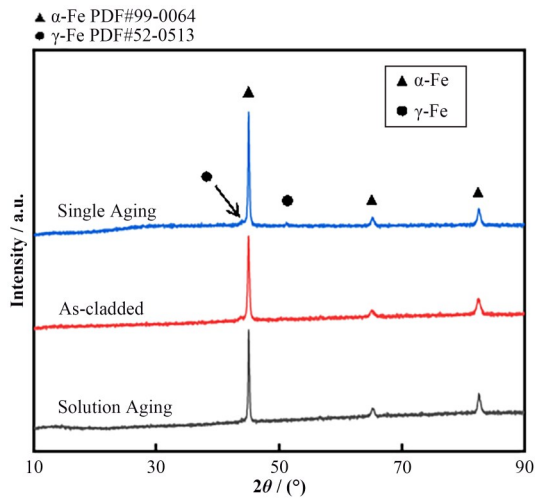


图4 不同热处理制度下GX4CrNi13-4的XRD图谱
Fig.4 XRD spectrum of GX4CrNi13-4 cladding at different heat treatment schemes

马氏体、铁素体。沉积态样品中灰黑色铁素体相将马氏体基体划分成无数个岛状结构,晶粒呈现等轴晶形式,晶粒尺寸分布较均匀,但是固溶时效处理后的样品中马氏体晶内碳化物析出显著增多,远多于其余两种状态。此外,根据图4的奥氏体衍射峰,三

种样品中都存在奥氏体组织,Slamani^[23]等同样在13Cr-4Ni系马氏体不锈钢显微结构中发现奥氏体,沿板条马氏体边界析出,尺寸为数百纳米,但是由于尺度过小,在金相照片中无法观察到,需使用透射电镜进行进一步表征。

通过金相观察对不同热处理状态的激光熔覆13Cr-4Ni合金显微组织有了初步了解,但样品的微细组织结构不能被很好地观察和对比。为了观察更微观的组织结构,使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)拍摄二次电子形貌照片,如图6所示,可见晶界处铁素体呈网状结构,晶内分布有板条状马氏体。结合金相和SEM观察结果可知,激光熔覆样品的晶粒组织十分细小,铁素体主要分布在晶界且呈连续网状,起到“隔断”马氏体基体的作用,造成材料微观组织不均匀。热处理后,微观组织结构发生变化,固溶时效态样品的二次电子形貌照片显示网状铁素体结构逐渐分解,向棒状结构转变,马氏体基体间的连续性得到改善,但铁素体依然沿着马氏体晶界分布,而单时效处理则可以显著改变铁素体的分布形式,形成分散于基体的块状、板条状铁素体,该相分布形式的转变大幅提高了材料两相的均匀性。

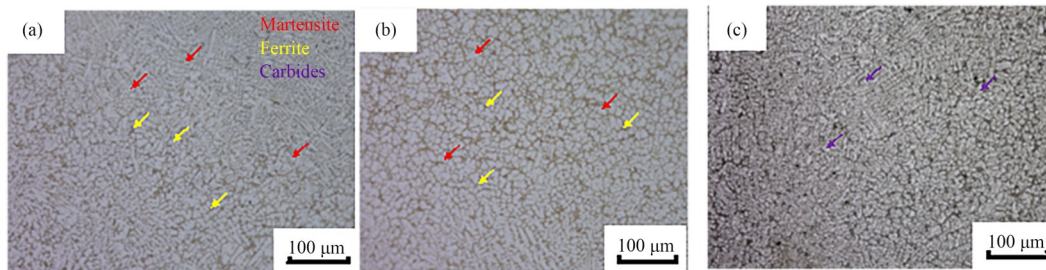


图5 不同热处理制度下GX4CrNi13-4的金相形貌
(a) 沉积态样品, (b) 单时效样品, (c) 固溶时效样品
Fig.5 Metallographs of GX4CrNi13-4 cladding at different heat treatment schemes
(a) As-built sample, (b) Single aging sample, (c) Solution aging sample

2.3 力学性能

对制备的GX4CrNi13-4覆层进行室温拉伸测试,测试熔覆金属各项强度、塑性指标,三组试样的拉伸曲线及性能数据如表4和图7所示。沉积态试样的极限抗拉强度为1 142 MPa,平均断裂后延伸率为5%;经过固溶时效处理后试样的抗拉强度为881 MPa,强度降低了约22.85%,断后延伸率为8%,提高了60%;经过单时效处理后,试样的极限抗拉强度达到931 MPa,相较于沉积态试样,强度降低了18.48%,延伸率则提升至12%,提高了140%。由上述力学性能可知,经过固溶时效处理后,强度明显降低,塑性有小幅提高,而单时效样品在保证强度的

同时增高了材料的塑性。

从室温拉伸力学性能测试的结果可知,未经热处理的熔覆沉积态样品具有极高的强度和较低的塑性延伸率,这是因为沉积态样品在制备过程中具有极高的冷却速度,冷却过程中的高温梯度将会极大地缩短晶粒形核-生长的过程,由此而来的细晶强化机制使该状态的试样具有极高的屈服强度与极限抗拉强度。关于沉积态样品较低的延伸率,在已有研究也有相关报道,Liu等^[24]从材料的微观组织特性对塑性的影响作用开展了分析与讨论,并做出了解释,打印态试样在拉伸过程中具有独特的位错滑移机制,只有在熔道、激光影响区处才能观察到位错

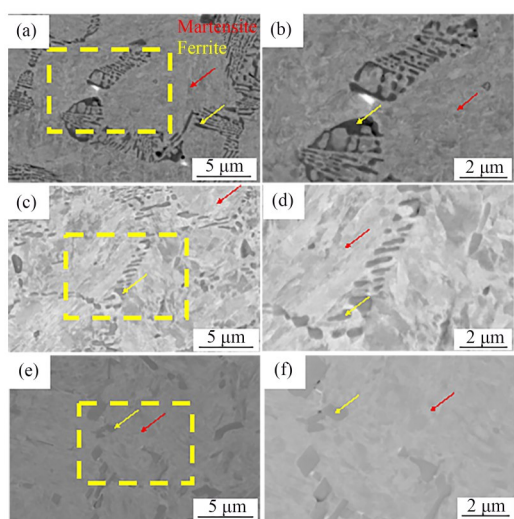


图6 不同热处理制度下GX4CrNi13-4的二次电子SEM形貌照片(彩图见网络版)

(a, b) 沉积态, (c, d) 固溶时效态, (e, f) 单时效态

Fig.6 SEM morphology of GX4CrNi13-4 cladding at different heat treatment schemes gained by secondary electron signal (color online)

(a, b) As-built sample, (c, d) Solution aging sample, (e, f) Single aging sample

的积塞,进而大幅削弱延展性能。本研究中激光熔覆GX4CrNi13-4试样的塑性延伸率也表现出相似的趋势。另一方面,沉积态试样基体结构主要为马氏体和少量铁素体双相组织,如图6(a、b)所示,从图中可以观察到两相分布离散程度高,铁素体相沿马氏体相界面分布,形成连续网状结构,打断了基体相的连续性,这可能是造成塑性较低的主要原因。经过固溶时效处理后,材料的显微组织发生了变化,网状

铁素体被分解,含量降低,形状主要为短棒状,马氏体相连续程度改善,从而使材料的塑性延伸率获得改善。此外,固溶时效样品马氏体基体中析出了更多的大尺寸析出物,与纳米级析出相的第二相强化机制相反,此类析出相增加了应力集中点,为拉伸过程中的薄弱点,这可能是塑性无法进一步改善的直接原因。经过固溶时效热处理后,虽然材料获得了一定程度的固溶强化和析出强化,但是热处理导致的残余应力消除和再结晶长大抵消了固溶强化、析出强化的强化作用,使材料的屈服强度、极限抗拉强度同时下降。单时效热处理的温度选择620℃,为奥氏体相变临界温度,王培等^[17]研究了奥氏体转变临界温度对材料组织、性能的影响,研究表明,在奥氏体临界温度下对样品进行热处理能够通过扩散相变的形式在板条马氏体相界处产生逆变奥氏体,且该奥氏体较稳定,不会随着冷却过程发生新的马氏体转变。根据图3可知,GX4CrNi13-4覆层金属的热膨胀曲线在近620℃处发生斜率变化,即奥氏体转变开始进行,所以单时效样品显微结构中存在一定量的稳定逆变奥氏体,图3中两处奥氏体组织的衍射峰也验证了这一观点。在拉伸过程中,逆变奥氏体在载荷作用下发生应力诱导相变成为马氏体,该马氏体因加工硬化效应难以继续形变,变形转而在较软处的其他奥氏体发生,即延长了塑性变形的过程,提高了材料的塑性指标^[25]。同时又因为铁素体、马氏体的均匀分布,单时效样品的塑性由此得到提高,达到强度、塑性的良好匹配。

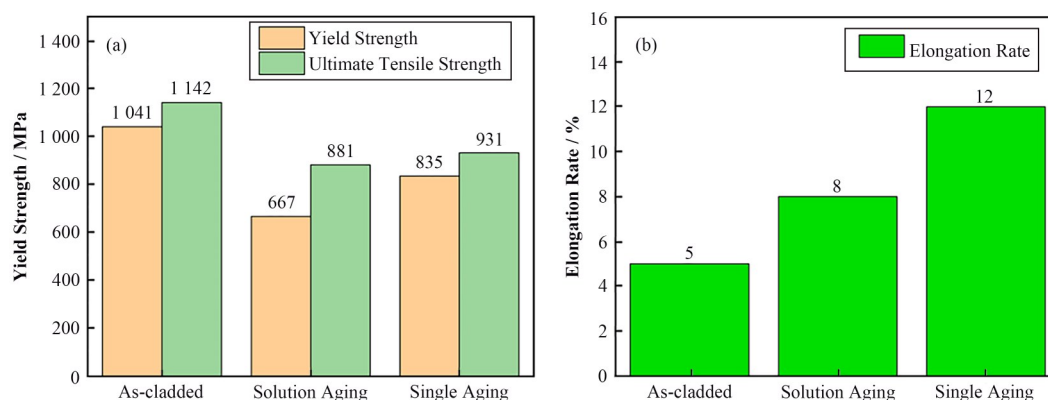


图7 不同热处理制度下GX4CrNi13-4覆层金属的室温拉伸性能对比

(a) 拉伸强度对比, (b) 断后延伸率对比

Fig.7 Comparison of tensile properties of GX4CrNi13-4 alloy at room temperature treated by different heat treatments

(a) Comparison of tensile strength, (b) Comparison of elongation after fracture

2.4 断口分析

图8为不同状态样品的拉伸断口形貌。图8(a、b)为沉积态拉伸试样低倍、高倍断口表面形貌,低倍

断口形貌可以观察到断口表面呈撕裂岭形状,同时,在高倍断面形貌观察到的韧窝小而浅^[26],因此表现出较低的塑性。经过固溶时效处理后,低倍显微形

表4 力学性能
Table 4 Stress-strain

	屈服强度 Yield strength / MPa	极限抗拉强度 Ultimate tensile strength / MPa	断后延伸率 Elongation rate / %
沉积态 As-cladded	1 041	1 142	5
单时效态 Single aging	835	931	8
固溶时效态 Solution aging	667	881	12

貌(图8(c))仍然表现为典型脆性断裂的平直断口,高倍断口形貌(图8(d))也为较浅的韧窝,但相比于沉积态,该状态下的样品断后延伸率由5%提高到8%,提高了近60%,这与沿马氏体相界析出的网状铁素体有关。经过单时效处理后的试样表现出良好的塑性,这与图8(f)中的微孔聚集断口形貌相对应。

单时效热处理的温度为奥氏体转变温度,在马氏体相界生成了部分逆变奥氏体(如图9所示),在拉伸过程中延长了塑性变形的过程,同时在单时效样品中网状铁素体发生分解,残余少量块状和短棒状铁素体,使得马氏体基体更连续,两者的协同作用使材料获得了匹配性良好的强度-塑性性能。

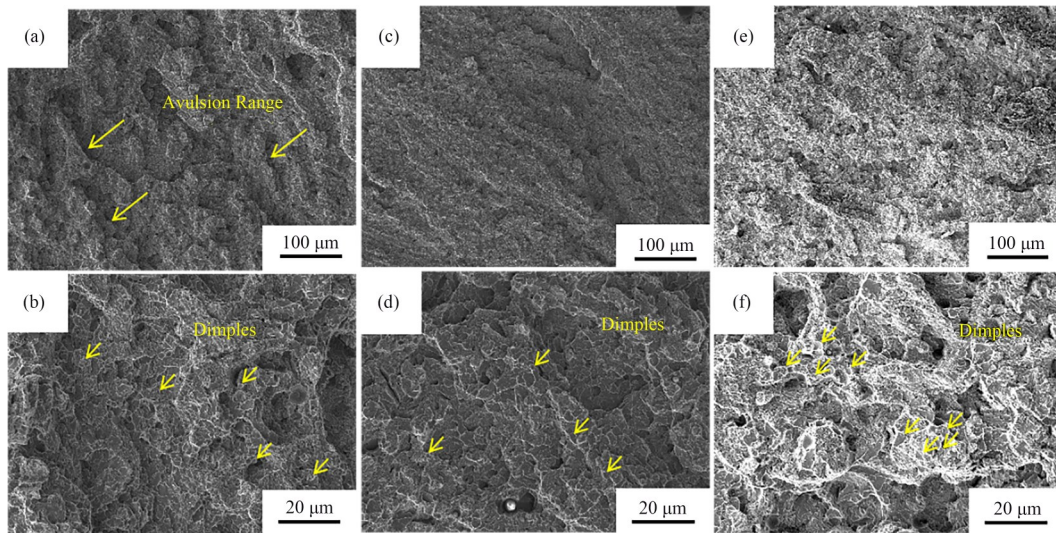


图8 不同热处理制度下GX4CrNi13-4覆层金属样品的断口形貌
(a, b) 沉积态样品, (c, d) 固溶时效样品, (e, f) 单时效样品
Fig.8 Fracture morphology of GX4CrNi13-4 alloy sample treated by different heat treatments
(a, b) As-built sample, (c, d) Solution aging sample, (e, f) Single aging sample

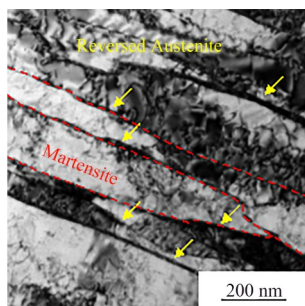


图9 单时效试样中逆变奥氏体的TEM形貌
Fig.9 TEM morphology of reversed austenite in 620 °C single aging sample

3 结语

1)激光熔覆是制备GX4CrNi13-4合金的可靠手段,使用合适的工艺参数能够制备出致密度高、结合

牢固的熔覆层,具有铁素体与马氏体复相组织,屈服强度、极限抗拉强度均超过1 000 MPa,但塑性较差,断后延伸率低于5%;

2)沉积态覆层样品经过固溶时效处理后,铁素体的网状分布形式被“打断”,马氏体基体中存在大量微米级第二相颗粒,屈服强度、极限抗拉强度分别下降至667 MPa、881 MPa,但塑性得到提升,可达到8%;单时效热处理后,样品内部生成部分逆变奥氏体,且连续网状铁素体被完全打散,样品的断后延伸率提升至12%,屈服强度、极限抗拉强度分别达到835 MPa、931 MPa;

3)激光熔覆工艺是一种制备高强度不锈钢的可靠手段,但通常伴随低塑性问题,本研究通过奥氏体相变临界温度单时效热处理使材料获得良好的强度-塑性匹配性,但单时效温度范围较大,在对单时

效处理的温度精准选择上具有重大研究意义,相信未来经过大量实验研究后,有望获得最佳性能 GX4CrNi13-4 激光熔覆成形件。

作者贡献声明 何凌欢完成主要研究工作及论文撰写;李家民、张华炜提供技术支持与指导;侯娟、田馨妮、黄爱军提出研究思路,统筹论文总体规划及修改。

参考文献

- 赵媛. 世界核电发展趋势与我国核电建设[J]. 地域研究与开发, 2000, **19**(1): 42 - 45. DOI: 10.3969/j.issn.1003-2363.2000.01.011.
ZHAO Yuan. The trend of nuclear energy development in the world and the strategic think of Chinese nuclear energy[J]. Areal Research and Development, 2000, **19**(1): 42 - 45. DOI: 10.3969/j.issn.1003-2363.2000.01.011.
- 白云生, 王茜, 李言瑞. 全球核电发展最新趋向[J]. 中国核工业, 2019(3): 25 - 28. DOI: 10.3969/j.issn.1007-8282.2019.03.008.
BAI Yunsheng, WANG Qian, LI Yanrui. The latest trend of global nuclear power development[J]. China Nuclear Industry, 2019(3): 25 - 28. DOI: 10.3969/j.issn.1007-8282.2019.03.008.
- 欧阳予. 世界核电国家的发展战略历程与我国核电发展[J]. 中国核电, 2008, **1**(2): 118 - 125.
OUYANG Yu. Development strategy and process of world nuclear power states and nuclear power development in China[J]. China Nuclear Power, 2008, **1**(2): 118 - 125.
- 赵琛, 王一帆, 李思颖, 等. 中国未来核电发展趋势与关键技术[J]. 能源与节能, 2020(11): 46 - 49, 67. DOI: 10.3969/j.issn.2095-0802.2020.11.021.
ZHAO Chen, WANG Yifan, LI Siying, *et al.* Development trend and key technologies of nuclear power in China in the future[J]. Energy and Energy Conservation, 2020(11): 46 - 49, 67. DOI: 10.3969/j.issn.2095-0802.2020.11.021.
- 周景月, 张培栋, 徐艳, 等. “后福岛时代”中国核电发展现状与趋势[J]. 未来与发展, 2015, **39**(9): 42 - 46. DOI: 10.3969/j.issn.1003-0166.2015.09.009.
ZHOU Jingyue, ZHANG Peidong, XU Yan, *et al.* Chinese nuclear power status quo and development trends in "post fukushima era"[J]. Future and Development, 2015, **39**(9): 42 - 46. DOI: 10.3969/j.issn.1003-0166.2015.09.009.
- 余剑锋. 中国核能发展离不开世界 世界核能发展也需要中国[J]. 中国核工业, 2019(3): 9. DOI: 10.1142/9789813209305.
YU Jianfeng. China cannot develop nuclear energy without the world, the world also needs China to develop nuclear energy[J]. China Nuclear Industry, 2019(3): 9. DOI: 10.1142/9789813209305.
- 焦殿辉. 不锈钢在核电中的应用[J]. 中国金属通报, 2012(2): 38 - 39.
JIAO Dianhui. Application of stainless steel in nuclear power[J]. China Metal Bulletin, 2012(2): 38 - 39.
- 王永强, 杨滨, 武焕春, 等. 揭秘核电材料: 核电站一回路主管道材料及其制备工艺[J]. 金属世界, 2013(1): 37 - 41. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6826.2013.01.009.
WANG Yongqiang, YANG Bin, WU Huanchun, *et al.* Uncovered the truth of nuclear power material—materials of primary coolant pipe in nuclear power plants and their processing[J]. Metal World, 2013(1): 37 - 41. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6826.2013.01.009.
- 崔大伟, 曲选辉, 李科. 高氮低镍奥氏体不锈钢的研究进展[J]. 材料导报, 2005, **19**(12): 64 - 67, 71. DOI: 10.3321/j.issn:1005-023X.2005.12.018.
CUI Dawei, QU Xuanhui, LI Ke. Research progress in high-nitrogen low-nickel austenitic stainless steels[J]. Materials Review, 2005, **19**(12): 64 - 67, 71. DOI: 10.3321/j.issn:1005-023X.2005.12.018.
- 王永强, 李时磊, 杨滨, 等. 核电站一回路主管道铸造奥氏体不锈钢热老化研究现状与展望[J]. 材料导报, 2012, **26**(3): 101 - 105, 115. DOI: 10.3969/j.issn.1005-023X.2012.03.020.
WANG Yongqiang, LI Shilei, YANG Bin, *et al.* Research status and outlook on thermal aging of cast austenitic stainless steels used in primary coolant pipes of nuclear power plant[J]. Materials Reports, 2012, **26**(3): 101 - 105, 115. DOI: 10.3969/j.issn.1005-023X.2012.03.020.
- 张全文, 王桂兰, 赵旭山, 等. 飞机起落架外筒激光熔覆修复工艺及性能研究[J]. 应用激光, 2022, **42**(7): 34 - 42. DOI: 10.14128/j.cnki.al.20224207.034.
ZHANG Quanwen, WANG Guilan, ZHAO Xushan, *et al.* Research on laser cladding repair technology and performance of aircraft landing gear outer cylinder[J].

- Applied Laser, 2022, **42**(7): 34 - 42. DOI: 10.14128/j.cnki.al.20224207.034.
- 12 陈正科, 詹慧贞. 电动汽车悬架系统控制与材料表面裂缝激光熔覆修复方法[J]. 应用激光, 2022, **42**(6): 29 - 35. DOI: 10.14128/j.cnki.al.20224206.029.
CHEN Zhengke, ZHAN Huizhen. Electric vehicle suspension system control and laser cladding repair method for material surface cracks[J]. Applied Laser, 2022, **42**(6): 29 - 35. DOI: 10.14128/j.cnki.al.20224206.029.
 - 13 Zhang W, Shang X H, Hu M L, *et al.* Microstructure and corrosion-wear behaviors for laser cladding repaired martensitic stainless steels using Co-based and Ni-based Powders[J]. Materials Today Communications, 2023, **35**: 106287. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106287.
 - 14 郭卫, 张亚普, 胡磊, 等. 激光熔覆 304 不锈钢组织与力学性能研究[J]. 应用激光, 2019, **39**(2): 191 - 197. DOI: 10.14128/j.cnki.al.20193902.191.
GUO Wei, ZHANG Yapu, HU Lei, *et al.* Microstructure and mechanical properties of laser cladding 304 stainless steel[J]. Applied Laser, 2019, **39**(2): 191 - 197. DOI: 10.14128/j.cnki.al.20193902.191.
 - 15 郭卫, 菅含含, 柴蓉霞, 等. 27SiMn 钢表面激光熔覆的数值模拟与验证[J]. 热加工工艺, 2016, **45**(18): 1 - 6. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2016.18.001.
GUO Wei, JIAN Hanhan, CHAI Rongxia, *et al.* Numerical simulation and verification of laser cladding on 27SiMn steel surface[J]. Hot Working Technology, 2016, **45**(18): 1 - 6. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2016.18.001.
 - 16 Chen C P, Yin J, Zhu H H, *et al.* Effect of overlap rate and pattern on residual stress in selective laser melting[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2019, **145**: 103433. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2019.103433.
 - 17 王培, 陆善平, 李殿中, 等. 低加热速率下 ZG06Cr₁₃Ni₄Mo 低碳马氏体不锈钢回火过程的相变研究[J]. 金属学报, 2008, **44**(6): 681 - 685. DOI: 10.3321/j.issn: 0412-1961.2008.06.008.
WANG Pei, LU Shanping, LI Dianzhong, *et al.* Investigation on phase transformation of low carbon martensitic stainless steel ZG06Cr₁₃Ni₄Mo in tempering process with low heating rate[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, **44**(6): 681 - 685. DOI: 10.3321/j.issn: 0412-1961.2008.06.008.
 - 18 卢红杰, 刘建永. 热锻模药芯焊丝电弧增材制造熔覆层摩擦磨损性能[J]. 精密成形工程, 2023, **15**(6): 127 - 135. DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2023.06.016.
LU Hongjie, LIU Jianyong. Tribological properties of hot forging die flux cored wire cladding layer by arc additive manufacturing[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, **15**(6): 127 - 135. DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2023.06.016.
 - 19 Guo Y B, Li Z G, Yao C W, *et al.* Microstructure evolution of Fe-based nanostructured bainite coating by laser cladding[J]. Materials & Design, 2014, **63**: 100 - 108. DOI: 10.1016/j.matdes.2014.05.041.
 - 20 Niu H J, Chang I T H. Microstructural evolution during laser cladding of M2 high-speed steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, **31**(10): 2615 - 2625. DOI: 10.1007/s11661-000-0206-z.
 - 21 Jiao X Y, Wang J, Wang C M, *et al.* Effect of laser scanning speed on microstructure and wear properties of T15M cladding coating fabricated by laser cladding technology[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2018, **110**: 163 - 171. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2018.05.024.
 - 22 王欣宇, 边丽萍, 梁义维, 等. 固溶处理对 AISI 631 不锈钢薄带组织与力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2022, **51**(14): 149 - 152. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20200549.
WANG Xinyu, BIAN Liping, LIANG Yiwei, *et al.* Effects of solution treatment on microstructure and mechanical properties of AISI 631 stainless steel strip[J]. Hot Working Technology, 2022, **51**(14): 149 - 152. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20200549.
 - 23 Slamani F, Thibault D, Verreman Y, *et al.* A new morphology of retained austenite obtained by intercritical tempering of 13Cr-4Ni martensitic stainless steel[J]. Materials Characterization, 2022, **193**: 112255. DOI: 10.1016/j.matchar.2022.112255.
 - 24 Liu L F, Ding Q Q, Zhong Y, *et al.* Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength - ductility trade-off[J]. Materials Today, 2018, **21**(4): 354 - 361. DOI: 10.1016/j.mattod.2017.11.004.
 - 25 张盛华, 王培, 李殿中, 等. ZG06Cr₁₃Ni₄Mo 马氏体不锈钢中 TRIP 效应的同步辐射高能 X 射线原位研究[J]. 金

属学报, 2015, **51**(11): 1306 - 1314. DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00057.

ZHANG Shenghua, WANG Pei, LI Dianzhong, *et al.* Investigation of trip effect in ZG06Cr₁₃Ni₄Mo martensitic stainless steel by *in situ* synchrotron high energy X-ray diffraction[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, **51**(11): 1306 - 1314. DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00057.

26 闫泰起, 唐鹏钧, 陈冰清, 等. 能量密度对激光选区熔化

成形 AlSi₁₀Mg 合金缺陷及力学性能的影响[J]. 机械工程学报, 2020, **56**(24): 96 - 105. DOI: 10.3901/JME.2020.24.096.

YAN Taiqi, TANG Pengjun, CHEN Bingqing, *et al.* Effect of energy density on defects and mechanical properties of AlSi₁₀Mg alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, **56**(24): 96 - 105. DOI: 10.3901/JME.2020.24.096.