

文章编号: 1001-3806(2003)01-0021-03

激光熔覆 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 复合涂层组织结构

李 刚 王彦芳 王存山 夏元良 董 闯

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连, 116023)

摘要: 在 Ti 基体上激光熔覆 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金粉末, 得到含非晶、纳米晶复合涂层。涂层由金属间化合物和非晶、纳米晶构成。涂层按组织形貌分为 3 层: 表面枝晶区、中部细晶区和结合区枝晶区。金属间化合物为 Al_2Zr_3 , $CuZr_2$ 和 Zr_2Ni , 纳米晶为简单四方 Al_2Zr_3 相, 晶格常数为: $a = b = 76.18\text{nm}$, $c = 69.85\text{nm}$ 。

关键词: 激光熔覆 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$; 金属间化合物; 非晶

中图分类号: TG665 文献标识码: A

Microstructure of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ composite coatings produced by laser cladding

Li Gang, Wang Yanfang, Wang Cunshang, Xia Yuanliang, Dong Chuang

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian, 116023)

Abstract: $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ composite coatings on a Ti substrate were produced by laser cladding. The microstructure of the coating was investigated by means of SEM, TEM and XRD. The results show that the coatings mainly consist of intermetallic phases, amorphous phase and nanocrystallitic phase. The intermetallic phases are Al_2Zr_3 , $CuZr_2$ and Zr_2Ni . The nanocrystallitic phase is Al_2Zr_3 with $P4_2$ structure, whose cell parameters are $a = b = 76.18\text{nm}$, $c = 69.85\text{nm}$. The coating can be divided into three layers according to the difference of microstructure morphology: dendrite zone on the surface, fine crystallitic zone in the middle and bonding zone.

Key words: laser cladding $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$; intermetallic compounds; amorphous

引 言

激光熔覆工艺可以形成常规处理所不能获得的组织, 如亚稳相、超强弥散相甚至非晶相^[1,2]。激光熔覆非晶研究最早报道见于 1987 年, Yoshioka 等人在低碳钢表面激光熔覆 $Ni-Cr-P-B$ 非晶合金, 当合金成分严格控制在一个很窄的范围内时, 获得了单一的非晶合金涂层^[3]。国内实验研究开始于 90 年代初, 沈阳金属腐蚀与防护研究所王茂才^[4]在 Cu 基材表面激光熔覆 PdCuSi 合金, 发现熔覆区分为 5 层组织结构状态, 其中第 3 层为厚约 $5\mu\text{m}$ 的非晶层。钟敏霖等人^[5]在铸铁表面预置 $Fe-C-Si-B$ 合金, 通过激光扫描合金化, 在整个熔化区获得了超过 80% 的非晶层。通过分析可知, 白亮层由 3 层组成: 上层是均匀的纳米晶, 中间一层为非晶层, 下层为不均匀的纳米晶。

激光表面非晶化可显著提高材料表面的机械性能及理化性能。但利用激光加工技术在材料表面得到均一的非晶, 不但工艺复杂, 而且对基体材料及熔覆粉末成分、实验装置等要求都比较苛刻。并且均一的处于亚稳态的非晶组织在材料的使用过程当中, 其稳定性也将严重影响其应用。

Zr 基非晶合金体系是 90 年代初, 由 Inoue 等学者发现的具有极大玻璃形成能力的合金体系。该合金系既不含贵金属, 也不含有毒元素, 且具有优良的机械、物理和化学性能, 因而具有广阔的应用前景。

笔者在 Ti 基体上激光熔覆具有大非晶形成能力的 Zr 基非晶复合材料涂层, 利用 Zr 基合金成分中所形成金属间化合物的高比强度、高硬度及高抗氧化性等优异特性, 其间又夹杂高强度、高韧性的非晶及纳米晶, 这种复合组织将会使涂层具有更优异的性能, 为在 Ti 及 Ti 合金表面激光熔覆优异性能涂层提供理论依据。

作者简介: 李 刚, 男, 1969 年 2 月出生。博士研究生。主要研究方向为激光加工应用基础。

收稿日期: 2002-01-29; 收到修改稿日期: 2002-03-12

1 试验材料及方法

基体材料选用 99.99% 的纯钛。粉末成分为 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 。分别将 200 目~ 300 目上述 4 种粉末按原子比均匀混合。将混合均匀的上述粉末预涂在基体表面,用 HL-1500 型无氦横流 CO_2 激光器,在 Ar 气保护反应容器内进行激光熔覆实验。实验工艺参数为光斑尺寸为 $\varnothing 3mm$,扫描速度为 $4mm/s$,熔覆功率为 1400W。

用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察涂层组织形貌并进行元素成分分析。用 JEM 2600 型透射电镜分析组织结构特征,用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析。

2 试验结果

2.1 物相分析

图 1 是涂层的 X 射线衍射图谱。可见,涂层中出现了表征非晶相的漫散包,其上叠加着晶化相衍射峰。说明在涂层中含有一定量的非晶。另外还形成了 Al_2Zr_3 , Zr_2Cu 和 Zr_2Ni 等 Zr 基金属间化合物, O_2 与 Zr 形成 ZrO_2 。

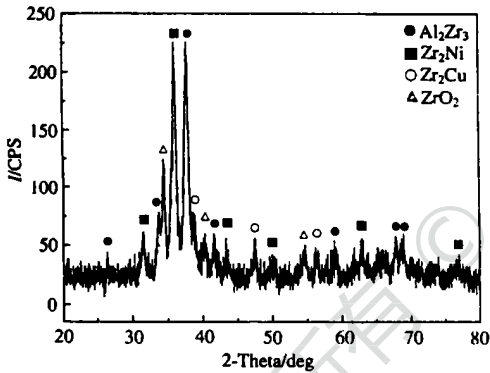


Fig. 1 X ray diffraction spectrum of cladding coating

激光熔覆其机理与常规处理(如粉末合金、铸造等)截然不同。常规急冷时熔体经较长时间的加热,本质上是均匀的,熔体与急冷散热体之间的换热系数有限,因而常规急冷制备大块非晶的临界冷却速率,可以认为是均匀熔体以均匀成核为主要机制。而激光熔覆是一种快速加热冷却过程,熔体液态驻留时间很短,本质上是不均匀的,且基体界面与熔体的换热系数趋于无穷大。这些特点使熔池中非均匀形核质点增多,再加上在基体与熔池界面区域处,基体晶体不经成核就向熔体快速外延生长,诸多因素提高了激光熔覆非晶的临界冷却速率,降低了其非晶形成能力^[5]。又由于采用合金粉末预涂敷,粉末

间不可避免夹杂进对非晶形成能力有较大影响的氧,因而更增大了非晶熔覆层形成的难度,故在制备非晶熔覆层工艺中,用常规铜模铸造就可以制得大块非晶的 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 成分,在此也只能得到金属间化合物与非晶的复合组织。

2.2 组织形貌及能谱分析

图 2 为涂层与基体界面 SEM 照片,可以看出,整个涂层由表及里依次可以划分为以下 3 层(对应图 2 中的 a, b, c 图): a 层中黑色细树枝晶与少量白色相混合分布在灰色基体上; b 层为大量白色相组织,其间夹杂小球状的黑色组织,二者共同分布在灰色基体上,黑色组织经能谱分析可知为 $CuZr_2$ 相,灰色基体经能谱分析可知为 $\gamma(Ti, Zr)$ 固溶体,白色相经能谱分析为非晶成分,从其具有高的抗腐蚀性也可知为非晶相; c 层为涂层与基体结合区,该层中白色非晶相明显减少,黑色 $CuZr_2$ 相增多,且大部为灰色基体相,可知在结合区由于基体 Ti 的稀释,使 Ti 元素含量明显增多,成分大大偏离非晶成分点,因而没有非晶相形成。

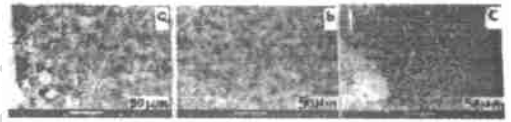


Fig. 2 Cross section morphology of the laser clad coating from surface (a) to substrate (c)

由于在 a 层中熔池表面有侧吹氩气冷却,而 c 层中有基体 Ti 对熔池的强烈过冷。所以,这两层冷却速度较 b 层要大,使黑色 $CuZr_2$ 相呈细枝晶分布。而在 b 层由于冷却速度较慢,因而黑色相以球状颗粒分布。从 3 层组织形貌可知,该成分非晶显然与冷却速度关系不大,而只与成分有关。

图 3 为图 2 中 c 层的放大像,可见基体 Ti 对熔覆层具有较强的稀释,并且基体 Ti 是以外延生长的方式,以柱状晶形态向涂层内部生长的。

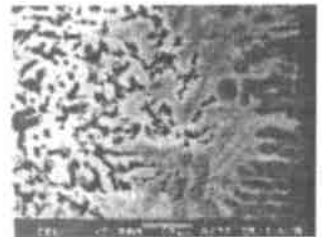


Fig. 3 Magnified image of interface in the laser clad layer

图 4 是图 3 所对应涂层及界面区域中 Zr, Al, Ni, Cu 及基体成分 Ti 的线扫描能谱图。在界面区,基体成分 Ti 由界面到涂层内部,成分缓慢过渡,可知熔覆涂层与基体之间的结合为牢固的冶金结合,这对于涂层的结合性能及机械性能的提高都极为有利。从 Al, Cu 的线扫描图谱中也能得出如上结论。

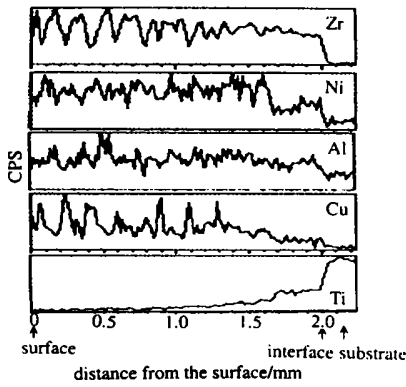


Fig. 4 Linear distribution of element in the laser clad layer

2.3 TEM 分析

为进一步了解这种特殊涂层的组织结构形态,对涂层 c(见图 2c)进行了 TEM 观察。图 5a 为其明场像。图 5a 中 B 区为非晶区,图 5b 为其选区电子衍射,从表征非晶态的衍射晕环可以判定 B 区白色相为非晶组织, C 区为 Zr_2Cu 。可以看出金属间化合物其形状、大小各异,其间夹带少量纳米晶,纳米晶如图 5a 中 A 区所示, SAD 图谱如图 6 所示,表明为简单四方金属间化合物 Al_2Zr_3 , 晶格常数为: $a = b = 76.18\text{nm}$, $c = 69.85\text{nm}$ 。这主要是由于激光熔覆工艺的快速加热、快速冷却特性,使得涂层粉末在加热过程中迅速熔化,在冷却凝固过程中各元素也来不及进行长程扩散与成分再分布,故只能进行短距离的扩散与结合,从而形成非晶或纳米晶相。该复合组织有利于提高涂层组织的弥散度,这种高弥散度的金属间化合物、纳米晶与有较高韧性的非晶相夹杂的复合组织有益于提高涂层的力学性能。

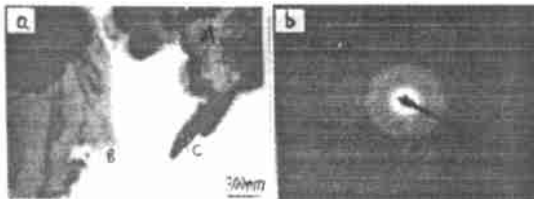


Fig. 5 TEM photographs of laser clad layer
a- morphology of amorphous and Al_2Zr_3 intermetallic
b- SAD pattern of amorphous

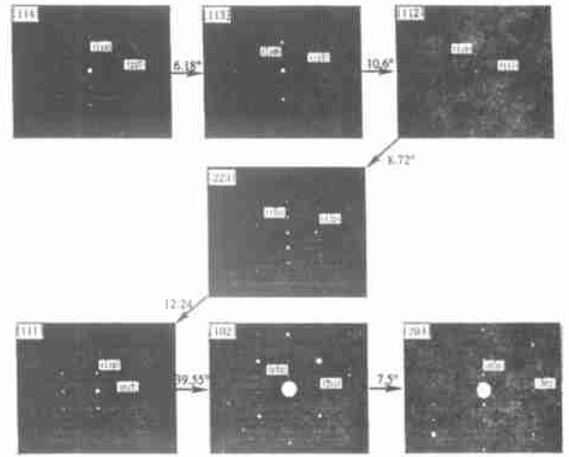


Fig. 6 SAD pattern of Al_2Zr_3 intermetallic

3 结 论

(1) 在 Ti 基体上激光熔覆 $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金粉末,涂层由金属间化合物和非晶、纳米晶构成。涂层按组织形貌分为 3 层: 表面枝晶区、中部细晶区和结合区枝晶区。金属间化合物为 Al_2Zr_3 , $CuZr_2$ 和 Zr_2Ni , 纳米晶为简单四方 Al_2Zr_3 相, 晶格常数为: $a = b = 76.18\text{nm}$, $c = 69.85\text{nm}$ 。

(2) 在界面区元素成分过渡平缓,基体 Ti 以外延生长的方式,以柱状晶的形态向涂层内部生长。这种牢固的冶金结合,对于提高涂层的结合性能及机械性能都极为有利。

参 考 文 献

[1] Song W L, Echigoya J, Zhu B D *et al.* Surface and Coatings Technology, 2000, 126(1): 76~ 80.
 [2] Hidouci A, Pelletier J M, Ducoin F *et al.* Surface and Coatings Technology, 2000, 123 (1): 17~ 23.
 [3] Yoshioka H, Asami K, Kawashima A *et al.* Corrosion Science, 1987, 27(9): 981~ 995.
 [4] 王茂才, 吴维文, 冯晓臣 *et al.* 中国激光, 1995, A22 (3): 228~ 232.
 [5] Zhong M L, Liu W J, Ren J L *et al.* Zhongguo Jiguang/ Chinese Journal of Lasers, 1997, 24(9): 847~ 852.