

激光熔敷 PdCuSi 合金非晶涂层的研究

王茂才 吴维岷

冯晓臣 穆光华

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 沈阳 110015)

(沈阳工业学院, 沈阳 110015)

提要 研究了采用 5 kW CO₂ 连续激光器和 200 W YAG 脉冲激光器在 Cu 基材上进行熔敷 PdCuSi 合金非晶态涂层, 讨论了两种激光器辐照条件下该合金的非晶形成能力和 Ni-P 非晶预镀层的作用。

关键词 PdCuSi 合金, 激光熔敷, 非晶

1 引言

材料表面非晶化处理可以使材料具有晶体和非晶体的复合性能。目前的处理方法有离子注入与溅射、电化学沉积等。但这些方法只能制取微米级非晶层, 并受到化学组成的限制。离子喷涂非晶涂层也仅限于有限的化学组成材料, 且存在结合强度不高等问题。利用高能激光束的辐照制取非晶态的研究进展很快, 但多是使材料表面薄层形成微晶或非晶^[1]。关于采用激光熔敷技术在材料表面形成不同组成的非晶合金涂层的报道尚不多见^[2]。作为初始探讨, 本文选择了较易进行非晶转变的 PdCuSi 合金作为涂敷材料, 导电良好的 Cu 作为基材, 以适应 PdCuSi 金属玻璃电接点的制做。PdCuSi 金属玻璃电接点具有在高温 He₂S 气氛中长期使用接触电阻变化很小, 广泛地应用在军事、航空与航天的电控与通讯等重要装置上^[3]。但此金属玻璃成型困难、价格昂贵。采用激光非晶熔敷方法将合金涂敷在电极触头的所需部位, 便可节省合金用量和避免成型加工的困难。

2 实验方法与结果

2.1 PdCuSi 合金的制备

采用真空感应炉熔铸尺寸为 $\phi 10 \times 15$ mm 的 PdCuSi 合金圆棒, 其重量百分比组成为 Si: 2.772%, Cu: 5.518%, Pd: 91.71%, 与合金 Si₅Cu₄Pd₉₁ 有一定的偏离。采用旋转阳极 X-ray 衍射仪垂直衍射(XD)进行物相分析。图 1(a) 为铸造合金样的金相组织, 而图 1(b) 为 XD 谱, 可以看到明显的枝晶组织与弥散分布其间的第二相, 合金的物相组成为 Pd₄Si₅ Pd₅Si 和富 Pd 相与富 Cu 相。

* 本文得到中国科学院金属腐蚀与防护研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室项目的资助。

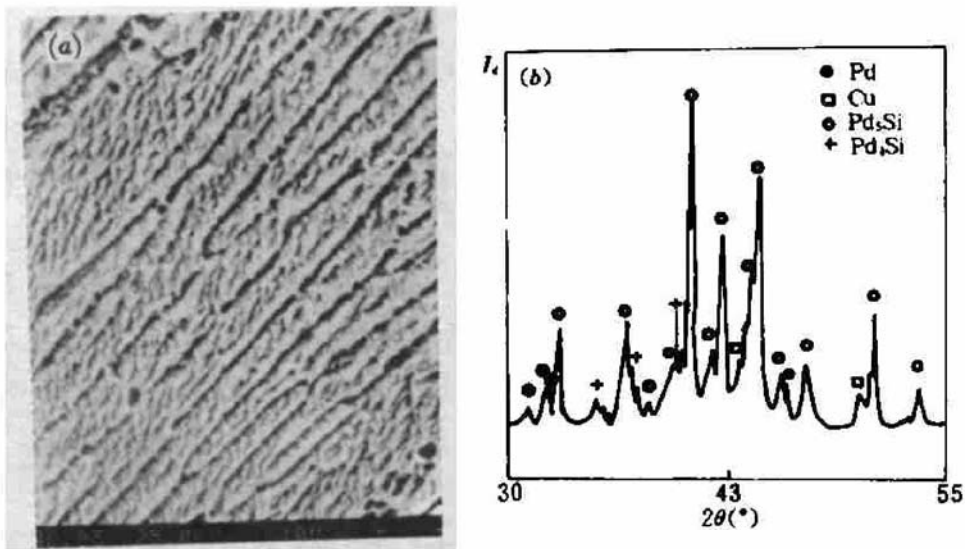


Fig. 1 Microstructure of the cast PdCuSi alloy (a) and its X-ray diffraction profile (b)

2.2 PdCuSi 合金的激光熔凝

作为激光熔敷的比较,对铸态 PdCuSi 合金进行了激光表面熔凝处理。激光辐照是采用 5 kW CO₂ 横流激光器,激光功率为 4 kW,光斑直径为 ϕ 1.5 mm,扫描速度为 8 m/min 和 17 m/min,道间搭接尺寸为 0.5 mm,氩气保护。

图 2(a) 为熔凝区断面的二次电子像,与图 1(a) 比较无明显的枝晶生长,熔凝区的表层(a)区厚约为 20 μ m,无明显的晶粒组织。表面 XD 谱〔图 2(b)〕表示出物相的峰值较图 1(b) 明显地降低,而且在 2θ 为 40° 附近出现漫散包,表明熔凝区表层中发生了一定量的非晶转变。

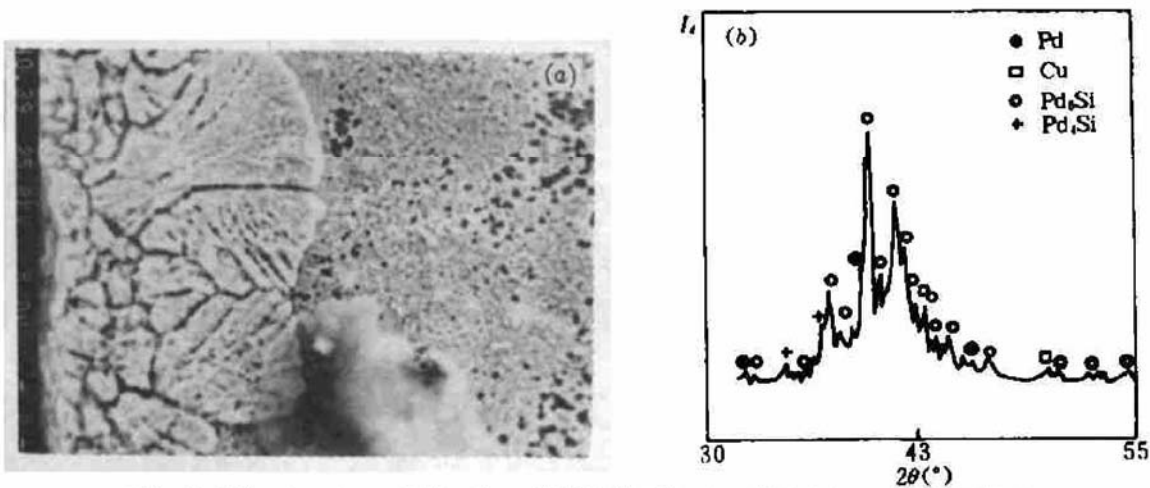


Fig. 2 Microstructure of the glazed PdCuSi alloy irradiated by a 4 kW CO₂ laser beam of 1.5 mm diameter at a scan rate of 8 m/min

2.3 PdCuSi 合金的激光熔敷

选用轧制的无氧铜板为熔敷基材,试样尺寸为 10×4×4 mm³。试样经抛光、清洗、干燥处理,表面预镀非晶 Ni-P 层,厚约 10 μ m。PdCuSi 合金在熔敷使用的是粉末或薄片,粉末粒度为 100 目,薄片厚 0.05 mm,是采用机械与电加工方法从 PdCuSi 合金铸棒上制取的。

激光辐照为 5 kW CO₂ 连续激光器与 200 W YAG 脉冲激光器。CO₂ 激光的辐照光束功率为 4 kW,扫描速率为 1.7 m/min,光斑直径为 ϕ 1.5 mm,作用时间为 0.005 s;YAG 激光的脉冲辐照频率为 1 Hz,脉宽为 2 ms,光斑直径为 ϕ 1.5 mm,单脉冲能量为 24 J。

图 3 (a) 是 CO_2 激光熔敷层横断面经浓度为 50% 的 HNO_3 溶液腐蚀后明显的五层组织结构状态。表层 A 为白亮层, 无结晶组织, 厚约 $20\ \mu\text{m}$; B 层为过渡区, 与微小白亮区与黑色区相混合组织, 厚约 $20\ \mu\text{m}$; C 层为单一灰色层, 厚约 $5.5\ \mu\text{m}$; D 层又为厚度均匀单一白亮层, 厚约 $5\ \mu\text{m}$; E 层为基材 Cu 的粗大晶粒组织, 但不是枝晶组织, 表明 Cu 基材未发生熔凝。显然 D 层是 Ni-P 非晶镀层, 但比所镀的 Ni-P 层薄了约 $5\ \mu\text{m}$, 应是贡献给了 PdCuSi 合金与 Ni-P 层之间过渡区 C 层。该涂层的表面 XRD 谱如图 3 (b), 表明白亮层 A 有非晶形成。在图 3 (a) 中, Ni-P 非晶预镀层 D 将合金熔敷层 PdCuSi 与基材 Cu 隔离开, 起到了阻止 Cu 基材在激光熔敷过程中被熔化而产生对 PdCuSi 合金成分的改性和其晶态结构对非晶生长的影响。Ni-P 非晶镀层其熔点为 $1163\ \text{K}$, 稍低于 Cu 基材 ($1356\ \text{K}$), 而高于 PdCuSi 合金 ($1015\ \text{K}$), 即表明在 PdCuSi 合金熔化过程中, Ni-P 层可以固相存在。根据戴维斯的计算^[4], $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金形成玻璃态的临界冷却速率为 $120\ \text{K/s}$, 比 PdCuSi 合金还低, 因此预镀 Ni-P 层在激光熔敷过程中的熔解进入 PdCuSi 合金对该涂层的非晶化转变不会产生不利的作用。

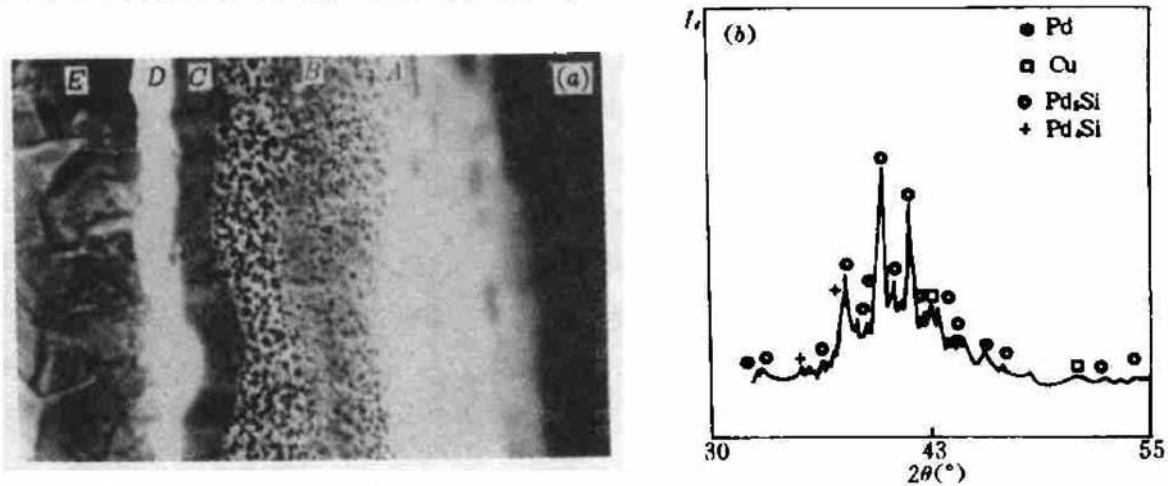


Fig. 3 Microstructure of the cladded PdCuSi alloy on Cu substrate with Ni-P amorphous plating by use of a 4 kW CO_2 laser beam of 1.5 mm diameter at a scan rate of 17 m/min

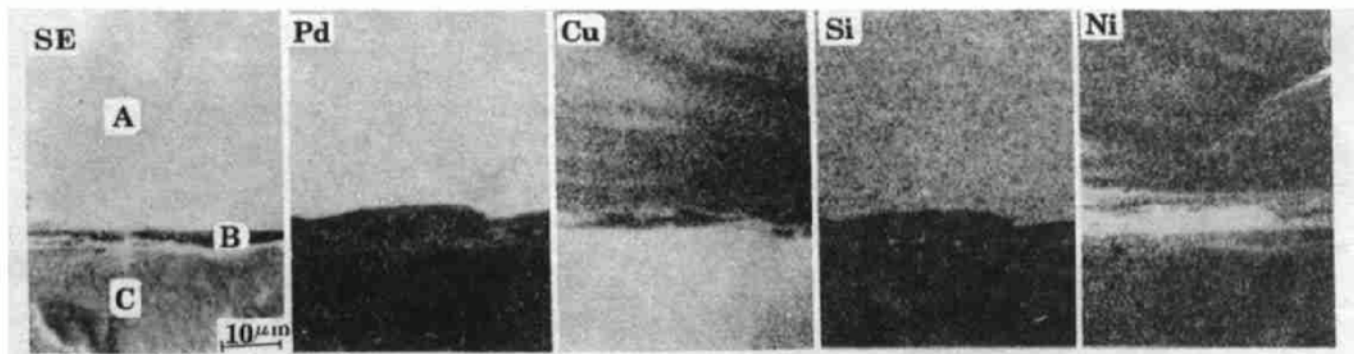


Fig. 4 Microstructure of the cladded PdCuSi alloy on Cu substrate with Ni-P amorphous plating by use of a 200 W Nd:YAG laser beam of 1.5 mm diameter at a repetition rate of 1 Hz (SE) and the X-ray maps of elements Pd, Cu, Si and Ni

图 4 为 Nd:YAG 激光熔敷的横断面扫描电子像和元素面分布像。与图 3 (a) 相比较有所不同, 仅仅能看到三个层次, 即 $30\ \mu\text{m}$ 厚的白亮层 (A), 基材 Cu 层 (C) 和它们之间的灰黑色过渡层 (B), 其厚度约为 $5\ \mu\text{m}$ 。元素分布像分析表明, 过渡层 (B) 主要是 Cu 与 Ni 的互溶区, 原镀的 Ni-P 非晶层已不复存在, 因此易被腐蚀剂 HNO_3 所腐蚀而呈灰黑色。这表明在本辐照条件下, PdCuSi 合金片层, Ni-P 预镀层和 Cu 基材的表层均发生熔化, 并在界面处互溶形成富 Ni 区

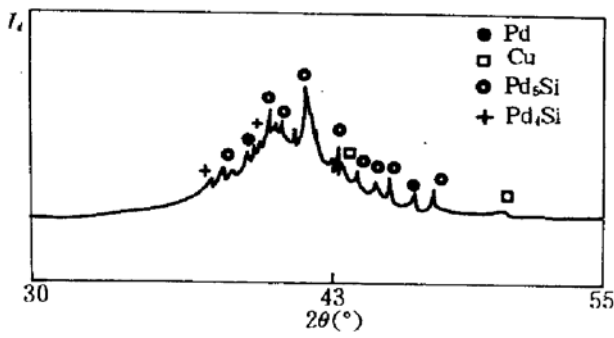


Fig. 5 XRD results of Fig. 4

3 讨 论

依据一维热流模型^[5], 熔区的冷却速率为

$$\dot{T}_c(x, t) = \frac{q_0}{K} \left\{ \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \exp\left[-\left(\frac{x \cdot x}{4\alpha t}\right)\right] - \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \exp\left[-\left(\frac{x \cdot x}{4\alpha t}\right)\right] \right\}$$

$$\alpha = K/\rho c$$

对于图 4 的具体条件, 上式中各参数可取如下值: $\rho = 10.4 \text{ g/cm}^3$, $K = 0.934 \text{ J/}^\circ\text{C} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$, $c = 0.331 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$, $\alpha = 0.27 \text{ cm}^2/\text{s}$, $d = 0.15 \text{ cm}$, $Q = 4 \text{ kW}$, $V = 17 \text{ m/min}$, $T_0 = 293 \text{ K}$, $q_0 = 4Q/\pi d^2 = 2.3 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$.

计算机数值计算结果如图 6 所示, 它表示出在熔敷层的 0.2 mm 处的冷却速率为 10^4 K/s , 大于 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金的临界冷却速率 ($Q^* = 320 \text{ K/s}^{[4]}$), 因此熔敷层应有不少于 0.2 mm 厚的非晶态层, 而图 3 中仅 20 μm 厚白亮层, 这可能是由于实际成分与非晶成分有较大偏离共晶成分, 如图 7^[6], 需要更大的冷却速率。Pd₄Si 和 Pd₅Si 是 Pd-Si 深共晶的二个共晶组成相, 它们均是面心立方结构。在深共晶合金中单相凝固是比较困难的, 与非晶相竞争的正是其共晶组织。因共晶各相的结构和成分不同, 将因动力学上的困难而提高 GFA。

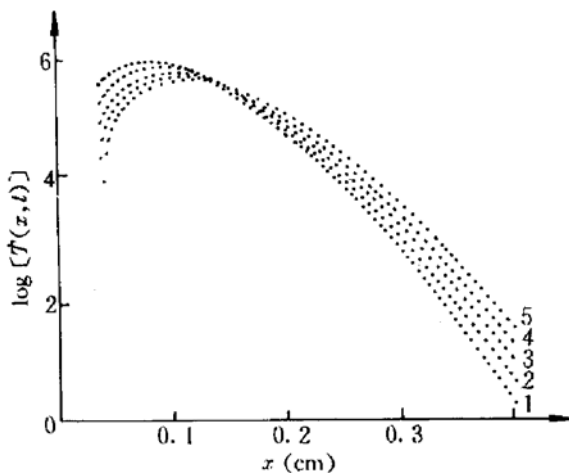


Fig. 6 Cooling rate-time-depth distribution profile calculated after an one-dimensional heat flow model of ref. [7] for the case as shown in Fig. 6.

1; $t = 0.008 \text{ s}$; 2; $t = 0.0085 \text{ s}$; 3; $t = 0.009 \text{ s}$; 4; $t = 0.0095 \text{ s}$; 5; $t = 0.01 \text{ s}$

B 层。熔敷层的 XRD 谱(图 5)中的物相峰值比图 3 (b) 更低, 衍射迹线更趋于非晶的漫散包状。熔敷层中 Pd, Cu, Si 和 Ni 的元素面分布像表明, 除了在过渡区 (B) 存在 Ni 的局部富集外, A 层内分布均匀, 无明显的元素偏聚现象, 为均一的非晶态结构。该非晶敷层表面显微硬度为 $\text{HV}_{150g} 738$, 比铸态 PdCuSi 合金高出 $\text{HV}204$ 。

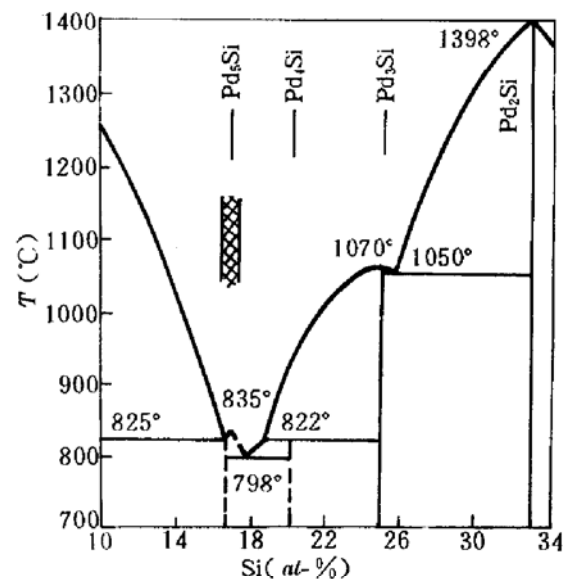


Fig. 7 Pd-Si partial phase diagram. The shadow zone shows the range of percentage of Si in the PdCuSi alloy

在图 4,图 5 情况下,采用 YAG 脉冲激光辐照,则其

$$q_0 = 4Q/\pi d^2$$

$$Q = \text{单脉冲能量} / \text{脉宽} = 24 \text{ J} / 2 \text{ ms} = 12 \times 10^3 \text{ W}$$

$$q_0 = \frac{4 \times 12 \times 10^3}{3.14 \times 0.15^2} \approx 1 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$$

其辐照的功率密度大于图 3 CO₂ 激光辐照情况近一个数量级,而作用时间为 2 ms,较图 3 的 5 ms 小一倍以上,由此可获得如图 4 所示的较厚的非晶层。

非晶相的形成除了受冷却速率的限制外,还受到竞争相的形核温度 T_n 、面心立方结构、其元素分配结晶动力学特征和面心立方晶体外延生长行为的限制,这些都极大地影响了非晶的形成。竞争相 Pd₄Si 和 Pd₅Si 在其 T_n 温度下形核和长大可发生在凝固界面及其前沿的过冷熔体中。它们与非晶相共存,是由于非晶相在晶核周围形成而阻止了其晶粒长大。

参 考 文 献

- 1 P. A. Molion, H. S. Rajasekhara. Laser glazing of boronized iron and tool steels. *Surface Engineering*, 1986, 2 (4): 269
- 2 阎毓禾, 杨永强, 赵长明 等. Ni-Nb 及 Ni-Nb-Cr 合金激光非晶化及其耐腐蚀性能的研究. *金属学报*, 1992, 28(8): 339
- 3 谭庆麟, 阙振寰 主编. 铂族金属. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 495
- 4 王一禾, 杨鹰善 主编. 非晶态合金. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 22
- 5 李恒德, 肖纪美 主编. 材料表面与界面. 北京: 清华大学出版社, 1990. 29
- 6 谭庆麟, 阙振寰 主编. 铂族金属. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 449

Study on Amorphous Laser-cladding of PdCuSi Alloy

Wang Maocei Wu Weitao

(*Institute of Corrosion and Protection of Metals, Academia Sinica, Shenyang 110015*)

Feng Xiaochen Mu Guanghua

(*Shenyang Institute of Technology, Shenyang 110015*)

Abstract Amorphous laser-cladding of PdCuSi alloy on a copper substrate was studied using both a CW 5 kW CO₂ laser and a 200 W pulsed Nd : YAG laser with the help of pre-plated Ni-P amorphous plating. X-ray diffraction experiment showed that an amorphous layer of more than 20 μm containing a little of Pd₄Si and Pd₅Si phases was formed. The Ni-P plating seemed to play a role in resistance to the effect of the copper substrate on component dilution and solidification process of the PdCuSi alloy. This study implied an interesting way of making amorphous Pd-alloy based electrical contact elements by laser cladding.

Key words PdCuSi alloy, laser cladding, amorphous