

ZL111 铝合金表面 Ni-Cr-Al 激光 熔覆层中的非晶组织

李现勤 程兆谷

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

梁工英

(西安交通大学机械工程学院 西安 710049)

提要 利用 5 kW CO₂ 激光器激光熔覆铝合金表面的 Ni-Cr-Al 涂层, SEM 与 TEM 分析结果表明, 在激光熔覆层中存在有非晶组织, 非晶组织呈空间扭曲薄片或杉叶状, 它们分别存在于熔覆层颗粒间白色网状组织与颗粒中。

关键词 铝合金, 激光熔覆, 非晶

1 引 言

铝合金是工业中用量最大的有色金属, 在航空、航天及动力机械中得到了广泛的应用^[1,2]。但由于硬度很低, 耐磨性较差, 限制了其进一步的应用。据文献报道^[3~6], 激光熔覆技术可有效地提高铝合金表面的耐磨性能。研究发现, 铝合金的激光熔覆大大细化了熔覆层组织的晶粒, 扩大了固溶极限, 并产生了一些新相、非平衡相甚至非晶。

非晶具有类似液体原子排列的短程有序结构, 而不具有象晶体一样的原子长程有序结构, 这一特殊结构使非晶具有许多优异性能, 例如具有很高的机械强度, 很好的耐磨性等, 由于在显微结构中不存在晶体的一般缺陷(如晶界、位错等), 使非晶具有很高的耐腐蚀性能。近年来, 非晶材料已成为材料科学研究的重点。

制取全非晶材料需要在化学成分与冷却速度两方面满足热力学与动力学条件。化学成分一般选在易形成非晶的合金系的深共晶反应附近, 冷却速度要求较高(例如 10⁶ K/s)。激光表面处理一般具有较高的冷却速度。利用激光表面非晶化技术在低碳钢和不锈钢表面制备非晶层已有文献报道^[7], 但是, 在低熔点的铝合金表面能否利用激光表面处理产生非晶组织却未见报道。本文采用商业用 Ni-Cr-Al 合金粉末, 在 ZAlSi₈Cu₁MgTi(ZL111) 合金表面经等离子喷涂后进行激光熔覆。应用 SEM 和 TEM 对熔覆层中的晶化相、非晶化相进行研究及讨论, 为研究铝合金表面 Ni-Cr-Al 激光熔覆层的摩擦学特性及非晶组织对摩擦学特性的影响作准备工作。

2 试验方法

基底材料采用 ZL111 合金, 其成分如表 1 所示。试样浇注后加工成 50 mm × 35 mm × 10

mm 的矩形板, 试样经质量分数为 10% NaOH 溶液热腐蚀及喷沙处理后, 用 METCO 4HC 型等离子热喷涂装置在试样表面进行喷涂处理, 喷涂合金为 Ni 基合金粉末, 其成分如表 1 所示。喷涂工艺参数如下: 喷涂电压为 65 V, 喷涂电流为 500 A, 载粉气体为 Ar, 载粉气压为 0.65 MPa, 粉末送粉速度为 121 g/min, 喷涂距离为 120 mm, 喷涂厚度为 0.28 mm。

表 1 基底材料与喷涂粉末的化学成份

Table 1 Chemical composition of substrate and sprayed powder

Elements	Si	Mg	Cu	Ti	Mn	Cr	Al	Ni
Substrate alloy (wt-%)	8.23	0.056	1.5	0.057	0.5	-	balance	-
Sprayed power (wt-%)	-	-	-	-	-	14.7	6.5	balance

激光熔覆采用 ROFIN-SINAR 850 5 kW CO₂ 连续横流激光器。光斑直径为 2.5 mm, 激光功率密度为 36.7 kW/cm², 激光扫描速度为 8 mm/s, 保护气体(Ar) 流量为 5 L/min。激光熔覆后, 熔化区深度为 1.5 mm, 熔覆层厚度为 0.3 mm。

沿激光扫描道的垂直方向切取横截面制取金相面, 采用 Ni 基材料的腐蚀剂深腐蚀后用 NEOPHOT 21 光学相显微镜和 S2700 扫描电子显微镜观察熔覆层显微组织形貌, 利用 S2700 扫描电镜所附带的 X 射线能谱仪进行不同区域和各相的成分分析。采用 D/MAX-B X 射线衍射仪进行整体相分析, X 射线为 CoK_α。从激光熔区顶部切取约 0.4 mm 的薄片, 把熔覆层完全取出, 然后机械减薄至 0.05 mm。用双喷电解抛光法在 MTP-1 双喷电解减薄器上制取 TEM 试样, 由 JEM-2000 EX 透射电子显微镜进行组织结构分析。

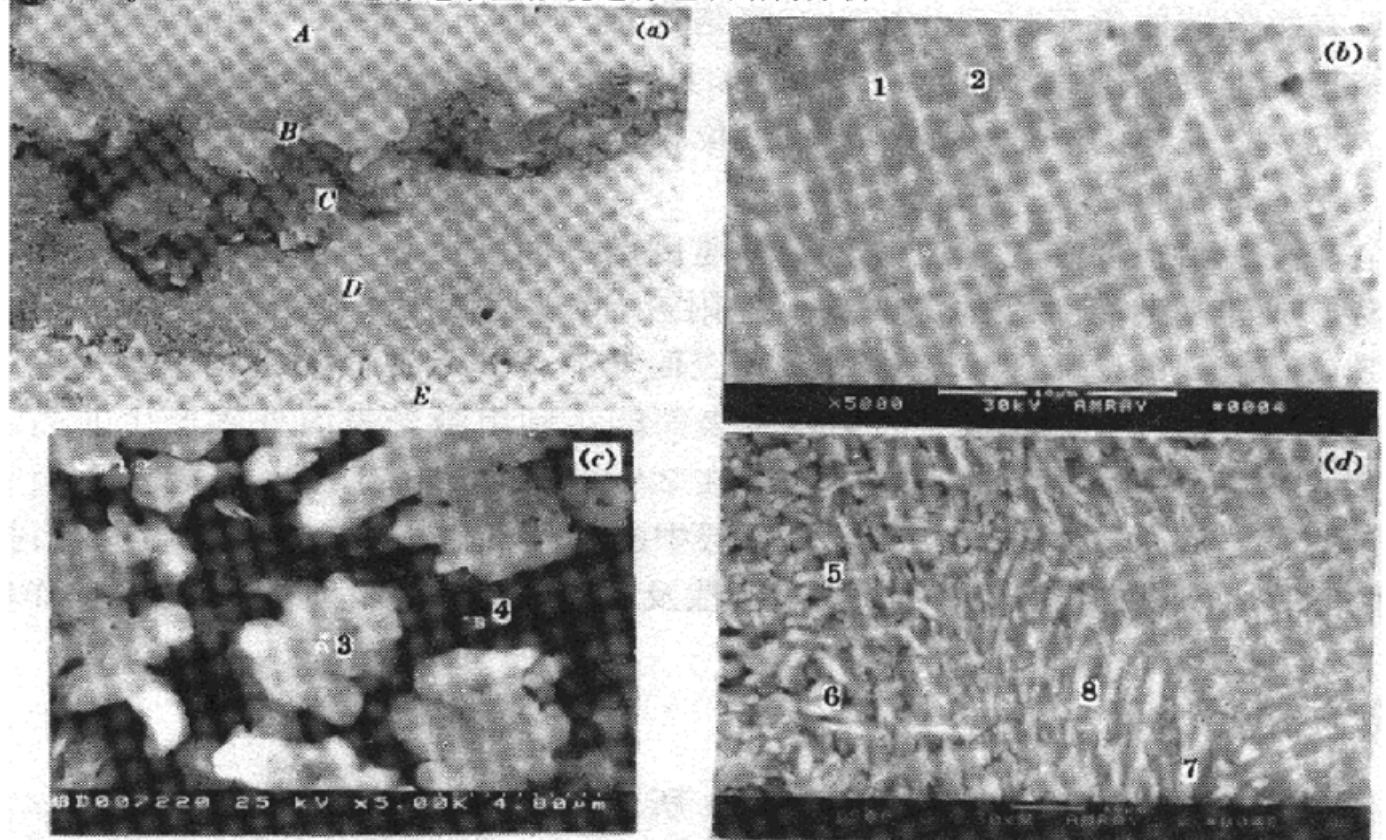


图 1 激光熔区横截面的显微组织照片

Fig. 1 Microstructure photoes of laser melted zones

3 试验结果及讨论

图 1 为激光熔区显微组织照片。图 1(a) 为扫描道横截面金相照片。A 处组织的放大照片如图 1(b), B 处组织的放大照片如图 1(c), C 处组织的放大照片如图 1(d), D 处为热影响区, 为重熔 Al 组织, E 处为基底 Al 合金组织。依据组织的不同, 可以把熔覆区域分为三层: A, B 为熔覆层; C 为过渡层, D 为 Al 的重熔区。

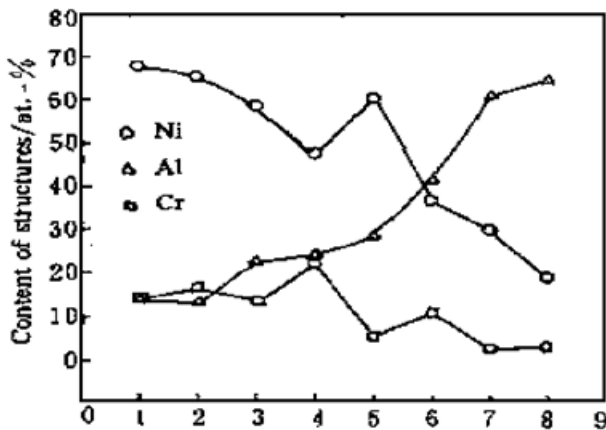


图 2 熔区各组织成份

Fig. 2 Content of structures in the melted zone

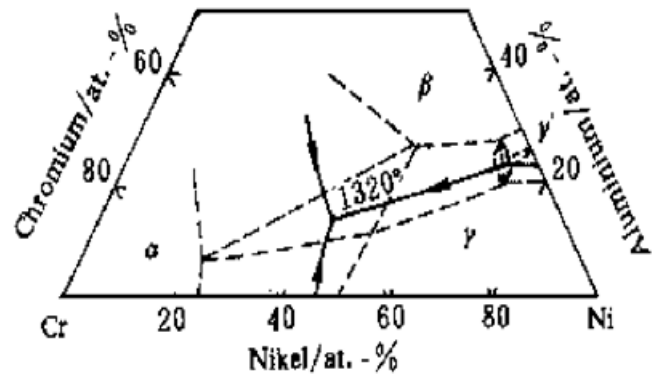


图 3 Ni-Cr-Al 液相面投影图

Fig. 3 Ni-Cr-Al projective phase diagram

图 2 表示图 1 中各组织的 Ni, Cr, Al 成分。横坐标 1 到 8 分别代表白色网状组织、颗粒状组织、雪花状组织、雪花间组织、杆状组织、杆间组织、片状组织、片间组织。大体上看, 这些组织由外向内呈纵深分布。Ni 含量逐渐从 68.23% (原子百分数) 降到 19.39% (原子百分数), 而 Al 含量从 14.06% (原子百分数) 上升到 64.49% (原子百分数)。Cr 以雪花间组织中最多。图 3 为 Ni-Cr-Al 三元合金液相面投影图。图 4 为 X 射线衍射结果, 其中 (a) 为熔覆层的衍射图, (b) 为过渡区的衍射图。结合成分、相图与衍射结果, 并参考文献[8], 可以大略地定出各区晶体相: 熔覆层中, 网状组织主要为 γ' -Ni₃Al 与少量 γ 组织, 颗粒状组织主要为面心立方的 γ 组织, 雪花状区晶化相组织主要为 Ni₃Al 组织; 在过渡区中, 杆状组织主要为 NiAl 相, 片状组织主要为 Ni₂Al₃ 相, 片间组织主要为 NiAl₃ 与 Al 的混合组织。

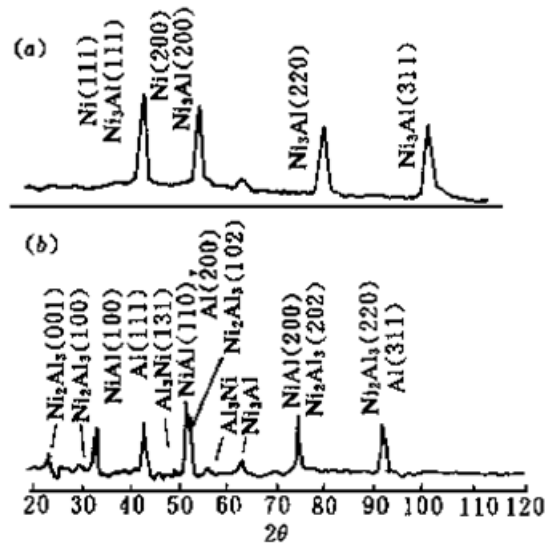


图 4 熔区 X 射线图

Fig. 4 X-ray picture of the melted zone

图 5 为熔覆层 TEM 照片, (a), (b) 分别为组织形貌及其电子衍射照片。从图 5(b) 中可以看出, 该衍射花样为典型的非晶晕, 说明(a) 中的空间扭曲薄片形貌的组织为非晶组织。图 5(c) 的衍射花样如图 5(d), 这也是典型的非晶晕, 说明(c) 中的杉叶状组织也为非晶组织。

因为非晶具有良好的耐腐蚀性能, 在一般的腐蚀剂中不易被腐蚀, 因此可以推测图 1 (b) 中的耐腐蚀的白色网状组织有非晶组织, 这种非晶组织是在颗粒状晶化相之间形成的, 并在这些颗粒的生长过程中受挤压而形成空间扭曲薄片状, 组织形态如图 5(a) 所示。

图 6 为熔覆层中非晶与晶体共存图, 图 6(a) 中 B 处组织形貌与图 5(c) 的形貌相同, 都为

杉叶状组织, 电子衍射图为图 6(b), 这是一个非晶晕, 说明 B 处组织为非晶组织。图 6(a) 中 A 处的电子衍射图为图 6(c), 可按 Ni_3Al $\{104\}$ 取向标定。这种大块晶体在制 TEM 试样时没有被腐蚀掉, 说明是在凝固初期便形成并在凝固过程中长大的呈连续状的晶体。在制备 TEM 试样的过程中, 这种晶体只被腐蚀掉一部分, 从而暴露出晶体内的非晶组织, 因此, 杉叶状非晶组织周围为大块的 Ni_3Al 晶体, 如图 6(a) 所示, 这说明杉叶状非晶组织存在于晶体内部, 它是与晶体组织同时在生长过程中形成的。从图 1(b) 可知, 晶体相主要为颗粒状组织, 因此, 杉叶状非晶组织主要存在于颗粒状组织内部。

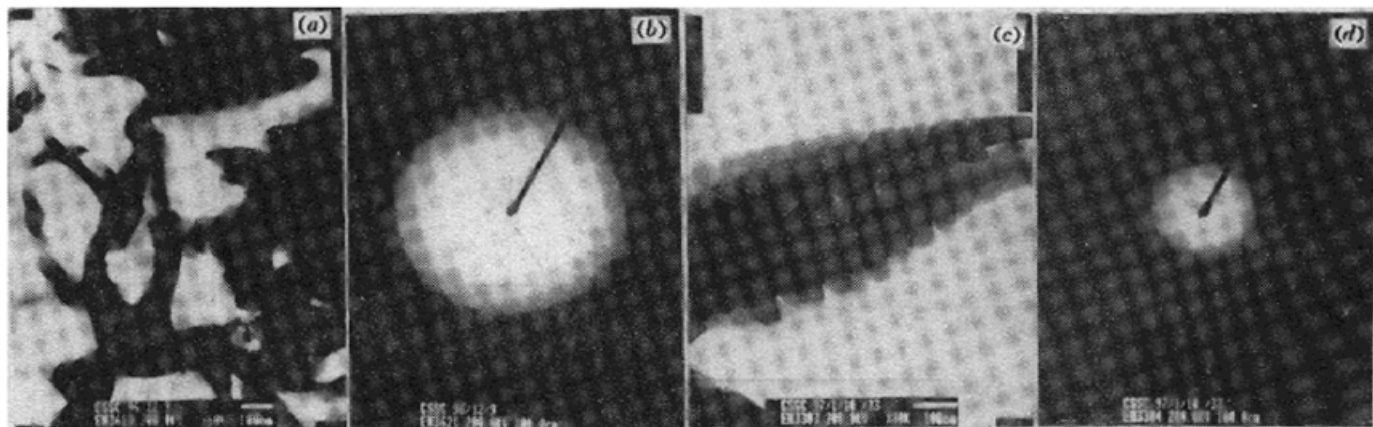


图 5 熔覆层 TEM 照片

Fig. 5 Transmission electron micrographs of Ni-base cladding

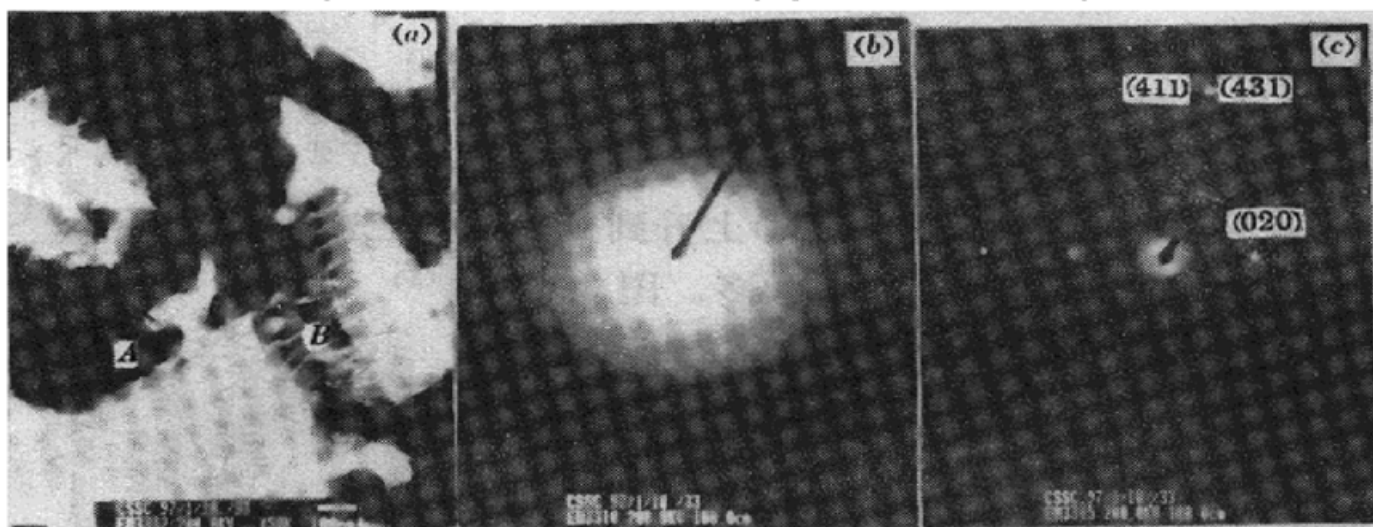


图 6 熔覆层中非晶与晶体共存图

Fig. 6 Coexistent pictures of amorphous structures and crystals

从成分上看, 网状组织与颗粒状组织的成分点处于平衡相图的 Ni 角, 在此部分有个由 $L \rightarrow \gamma + \gamma'$ 和 $L \rightarrow \gamma + \beta$ 组成的三相平衡的二元共晶反应。通常, 非晶组织容易在共晶反应附近形成, 这不仅因为共晶反应附近液相线 T_l 较低, 造成约化玻璃转变温度 T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_l$, T_g 为玻璃化转变温度) 增大, 而 T_{rg} 为非晶形成能力的标志; 还因为在共晶反应时, 要由单相液相生成两个固相, 凝固过程必然会发生比较复杂的结构变化并伴随着大量的原子扩散, 这在过冷度较大、冷却速度较大的情况下是很难在短时间内完成的, 也就不易形成共晶结晶, 因而凝固完成后很可能形成亚稳组织, 甚至非晶组织。

需要指出的一点是, 在图 4 的 X 射线衍射结果中, 并没有获得所期望的非晶的“馒头”峰特征。这主要是由于熔覆层并非全非晶组织, 它以晶体相为主, 衍射结果中即使有非晶组织的

“馒头”峰, 也被结晶组织的尖锐峰所掩盖。

4 结 论

ZL111 铝合金表面激光熔覆 Ni-Cr-Al 合金, 在熔覆层存在的组织较多, 主要以 Ni₃Al 晶体相为主, 在熔覆层中还存在着两种形态的非晶组织, 呈现空间扭曲薄片的非晶组织主要存在于颗粒间的白色网状组织中, 呈现杉叶状的组织主要存在于颗粒中。

参 考 文 献

- 1 Fan Changgang, Wang Aihua, Xie Changsheng. Development in laser surface strengthening of aluminum alloys. *Materials Review* (材料导报), 1996, (2): 20~ 24 (in Chinese)
- 2 Y. M. Brandt. The growing use of aluminum in today's automobiles. *Light Metal Age*, 1994, **52**(9~10): 88~ 89
- 3 Y. Liu, J. Mazumder, K. Shibata. Laser cladding of Ni-Al bronze on Al alloy AA555. *Metall. Mater. Trans.*, 1994, **B25**(10): 749~ 759
- 4 P. Sallamand, J. M. Pelletier. Laser cladding on aluminum-base alloy: microstructural features. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, **A171**(1~ 2): 265~ 270
- 5 Liang Gongying, Li Chenglao, Su Junyi. Laser remelted Ni-Cr-B-Si coating on Al-Si alloy. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1997, **55**(5): 515~ 519 (in Chinese)
- 6 Li Qiang, Ouyang Jiahu, Lei Tingquan. Recent development in laser cladding of materials surfaces. *Material Science & Technology* (材料科学与工艺), 1996, **4**(4): 22~ 36 (in Chinese)
- 7 O. Knotek, F. Löffler. Amorphous and crystalline phase in PVD coating after laser. *Mater. Sci. Eng.*, 1991, **A140**(1~ 2): 655~ 661
- 8 Guo Jianting, Li Hui, Sun Chao *et al.*. Effect of Zr, Cr and B additives on microstructure and mechanical properties of Ni₃Al alloys. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1989, **25**(6): A406~ A412 (in Chinese)

Amorphous Structures in Laser-clad Ni-Cr-Al on ZL111 Aluminum Alloy

Li Xianqin Cheng Zhaogu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Liang Gongying

(Mechanical and Engineering Institute, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The coating zone (Ni-Cr-Al) on an aluminum alloy surface was clad by a 5 kW CO₂ laser. The SEM and TEM observation revealed that there were amorphous structures in the laser cladding. The amorphous structures exhibited two different morphologies. One was space curved plate-like, which existed in the white web-like structures. The other was fir leaf-like, which existed in the grain-like structures.

Key words aluminum alloy, laser cladding, amorphous structure