

文章编号: 0258-7025(2003)05-0471-05

激光诱导自蔓延反应合成非晶 复合材料组织与性能

王存山, 夏元良, 李刚, 高林辉, 王彦芳, 董闯

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要 利用构成 Zr 基大块非晶合金体系的主要组元之间具有很大的负混合焓而能发生很强放热反应的特点, 设计了激光诱导自蔓延反应合成大块非晶合金的工艺。针对 Zr-Al-Ni-Cu 合金体系的初步研究表明, 合成产物主要是由非晶, Zr_3Al_2 及 Zr_2Cu 型金属间化合物所构成。随着掺杂(Zr,C)含量的增加, 合成产物中非晶比例降低, 而硬度及耐磨性增加。

关键词 非晶材料; 激光诱导自蔓延反应; 放热反应; 大块非晶合金; 复合材料; Zr 基合金

中图分类号 TG 193⁺.8; TN 249 **文献标识码** A

Microstructure and Properties of Amorphous-based Composite Fabricated by Laser-induced Self-propagating Reaction Synthesis

WANG Cun-shan, XIA Yuan-liang, LI Gang,

GAO Lin-hui, WANG Yan-fang, DONG Chuang

(State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams,

Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract Noticing that strong exothermic reaction due to large negative enthalpy of mixing can occur among major components of bulk metallic glass forming alloy systems, a new technique to fabricate an amorphous-based composite material using laser-induced self-propagating reaction synthesis (LSRS) is developed. The LSRS for Zr-Al-Ni-Cu alloy system shows that the products mainly consist of amorphous, Zr_3Al_2 and Zr_2Cu phases. With increasing of impure (Zr,C) in raw powder mixtures, the amount of amorphous phase in products decreases, while microhardness and wear resistance of products increase.

Key words noncrystal materials; laser-induced self-propagating reaction; exothermic reaction; bulk amorphous alloy; composite material; Zr-based alloys

1 引言

自 20 世纪 90 年代初期 Inoue 等发现新型块体非晶并提出了其化学成分设计准则以来, 大块非晶合金研究在国际上不断取得突破性进展, 一系列具有高非晶形成能力的合金体系相继被发现, 如 Zr 基, Ti 基, Pa 基, Mg 基, La 基等合金体系^[1,2]。由此, 非晶合金的制备方法突破了传统非晶合金工艺的限制, 一些新的方法和成型工艺相继开发成功, 如金属模铸造、负压铸造、压铸成型、水淬、定向凝固、

射流成型等^[3,4]。最近, Choi-Yim 等^[5]尝试以 Zr 及 Cu 基大块非晶合金为基体, 加入 SiC, WC, TiC 及金属 W 和 Ta 作第二相增强材料制作大块非晶合金复合材料, 取得了满意的效果。

我们注意到组成许多大块非晶合金体系的主要组元之间具有很大的负混合焓, 因而能够发生很强的放热反应(如 Zr-Al-Ni-Cu 合金体系中的 Zr-Al, Zr-Ni 及 Al-Ni 组元之间都能发生强的放热结合反应, 而且是已知自蔓延高温合成金属间化合物的合

收稿日期: 2002-01-14; 收到修改稿日期: 2002-03-19

作者简介: 王存山(1963—), 男, 大连理工大学副教授, 博士, 主要从事激光材料加工研究。E-mail: lascr@dlut.edu.cn

金体系^[6~8])。利用这一特点,我们开展了激光诱导自蔓延反应合成大块非晶合金的工艺研究。与常规合成工艺相比,该工艺的主要特点是利用化学反应自身放热的特点来制备材料,其加热和冷却速度快,工艺过程简单。

2 实验材料及方法

选取 Zr, Al, Ni, Cu 元素粉末为合成材料,并按 Inoue 合金原子配比混制成粉末混合体。另外,向上述粉末混合体内分别添加 5 wt.-%, 15 wt.-% 和 25 wt.-% 的 Zr 和 C 混合粉(原子比为 1:1),以研究掺杂组元对合成产物组织性能的影响。表 1 给出了原始粉末的物理特征。

表 1 原始粉末特征

Table 1 Characteristic of raw powders

	Zr	Cu	Al	Ni	C
Purity/mass. %	99.90	99.80	99.90	99.90	99.00
Granularity/mesh	200	200	250	200	350

首先将多元粉末混合体在惰性气体保护下低速球磨 4 h,以使非均质性原始粉末充分混合,然后压制成 $\phi 8 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$, 相对密度约为 55% 的粉末压坯。将压坯置于充有氩气的反应容器内,采用连续 CO_2 激光器在压坯一端进行点火(激光功率 1.5 kW, 点火时间 3 s, 光斑尺寸 $\phi 8 \text{ mm}$), 引发自蔓延反应。图 1 给出了合成试样典型的宏观形貌,其密度约为 6.28 g/cm^3 。

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, JSM-5600LV 型扫描电镜(配有 OXFORD ISIS-3 型能谱仪)和 JEM-100CX II 透射电镜对合成产物的物相、成分及微观结构进行分析。利用 DMH-2LS 型努氏硬度计沿合成试样纵截面测试其显微硬度,载

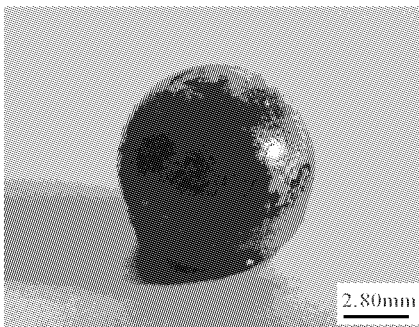


图 1 合成试样的宏观形貌

Fig. 1 Macro-morphology of product

荷 10 g, 加载时间 15 s。摩擦磨损试验在 SRV 磨损实验机上进行,采用球盘接触。上试样为直径 10 mm 的 GCr15 钢球,硬度为 HRC55,下试样为合成试样。试验中,上试样所加法向载荷为 20 N, 振幅 1 mm, 频率 25 Hz, 时间 20 min。采用扫描电镜对合成试样磨损表面进行形貌观察和磨痕尺寸测试。并按公式 $V = \pi d_1^2 d_2^2 / 64R$ 计算磨损体积^[9], 式中, d_1 和 d_2 分别为垂直和平行于磨损方向的磨痕宽度, R 为上试样半径。

3 实验结果与分析

3.1 Zr 基合成产物的微观结构

图 2 所示为 Zr 基合成产物的 X 射线衍射图。可见,在 2θ 为 $35^\circ \sim 45^\circ$ 的范围内出现了表征非晶态的漫散射峰,其上叠加较强的晶化相衍射峰。经鉴别晶化相为 Zr_2Cu 和 Zr_3Al_2 型金属间化合物。这表明合成产物主要是由非晶和金属间化合物所组成。

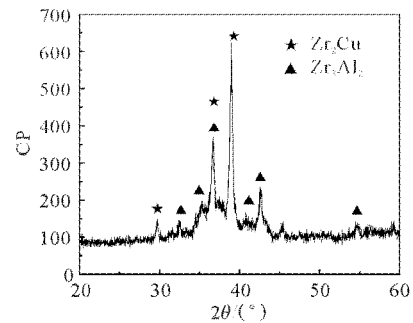


图 2 Zr 基合成产物 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of Zr-based LSRS product

为精细确定合成产物的相结构,用 TEM 做了进一步的形貌观察和电子衍射分析。图 3(a) 为合成产物有代表性的 TEM 照片。可见,在同一微观视野下主要分布着一些尺寸介于 $0.8 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 的胞状区,以浅色相为基体,以细小的颗粒状物为第二相,且第二相的分布很不均匀,在胞状区边缘及部分胞状区内部出现了明显的团簇颗粒。在高倍视场下对胞状区进一步观察发现(图 3(b)),其基体相具有明显的非晶化相衬度特征,且相应的选区电子衍射谱为宽化的漫散射晕环(图 3(c)),由此可以证明基体相为非晶组织。而对平均尺寸约为 47 nm 的颗粒状物进行多处选区电子衍射分析发现,该组织为底心正交结构的 ZrAl 金属间化合物,图 3(d) 为其

有代表性的衍射花样。由图 3(d)可见,在非晶晕环外侧分别出现了表征该相(111)和(131)晶面组的衍射斑环。

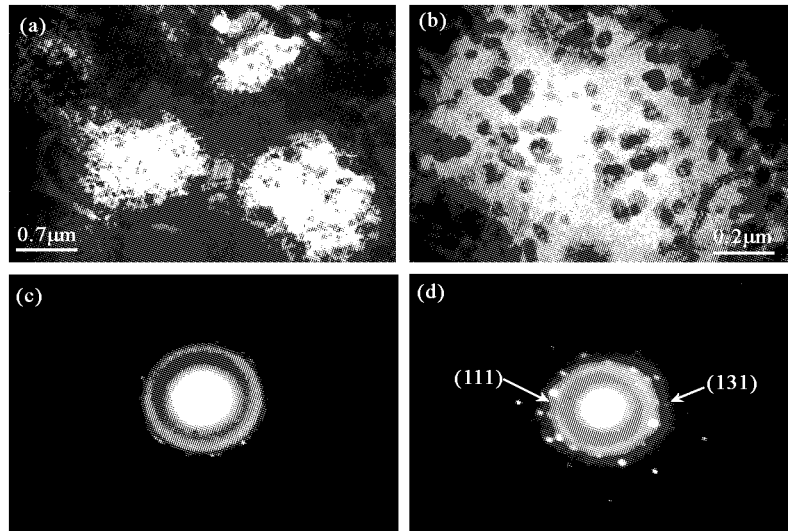


图 3 胞状区明场像(a),放大像(b),非晶基体(c)和纳米 ZrAl 团簇相(d)选区电子衍射图

Fig. 3 Bright-field image (a) and magnified image (b) of the cellular region; selected electron diffraction patterns of amorphous matrix (c) and nano ZrAl aggregate (d) from the cellular region

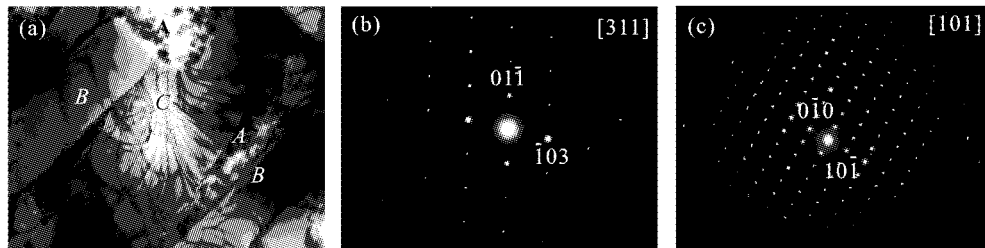


图 4 金属间化合物组织形貌及选区电子衍射图

(a) 金属间化合物 Zr_2Cu 和 Zr_3Al_2 的形貌; (b) Zr_2Cu 的电子衍射图; (c) Zr_3Al_2 的电子衍射图

Fig. 4 Morphology and SED patterns of intermetallics

(a) morphology of Zr_2Cu and Zr_3Al_2 ; (b) SED pattern of Zr_2Cu ; (c) SED patterns of Zr_3Al_2

图 4(a)为另一视场下观察到的合成产物组织形貌。在这区域内除分布着由非晶和微晶复合物构成的细小微区外(图中标为 A),主要出现了具有明显质量衬度的晶体生长区,且一些晶化相显示出典型带状形貌特征(标为 B)。进一步选区电子衍射分析表明,带状组织为具有体心四方结构的 Zr_2Cu 金属间化合物,晶格常数为: $a = c = 0.32 \text{ nm}$, $b = 1.10 \text{ nm}$,图 4(b)为其有代表性的衍射花样。而对带状组织晶间区(标为 C)进行选区电子衍射分析表明,图 4(c)的微区是由简单正方结构的 Zr_3Al_2 金属间化合物所构成,其晶格常数为: $a = b = 0.76 \text{ nm}$, $c = 0.69 \text{ nm}$ 。在扫描电镜下作进一步观察发现(腐蚀剂为三氯化铁溶液),一些细小的块状 Zr_2Cu 相主要以聚合生长方式不均匀地分布在灰色

基体上,而 Zr_3Al_2 相不连续地分布在灰色基体的边缘及内部局部微区内,且没有明显的形貌特征。对图 2 所示的 X 射线衍射图进行定量相分析表明,合成产物内 Zr_2Cu 与 Zr_3Al_2 重量比约为 3:1。

在合成产物内非晶相与多种金属间化合物共存除与其成分因素有关外,主要是由于受原料粉末颗粒非均质性、多组元竞争反应以及反应合成非平衡性等因素的影响,将不可避免地导致液相产物出现成分偏析,甚至存在着中间反应产物的未熔质点。因而,在液态冷却过程中金属间化合物将成为非晶亚稳相有力竞争生长相而优先形核与长大。在晶体生长前沿推移过程中,因液相粘滞性的不断提高,加上冷却速度快,使液相内晶粒难以通过原子的长程扩散来维持液-固界面近邻原子的重排,从而抑制

了液相内晶核的长大,最终在晶间区形成了非晶和微晶两相复合物。

3.2 掺杂组元对合成产物微观结构的影响

图 5 为掺杂不同(Zr,C)含量下合成产物的 X 射线衍射图。可见,掺杂不同含量(Zr,C)组元后,合成产物中的基本组成相没有发生改变,均是由非晶, Zr_2Cu 及 Zr_3Al_2 金属间化合物组成,且在测试范围内未发现有 ZrC 碳化物存在。进一步半定量分析表明,随着掺杂(Zr,C)含量的增加,因其对合金成分稀释程度的增大,结果导致合成产物中非晶比例降低,金属间化合物比例增高。

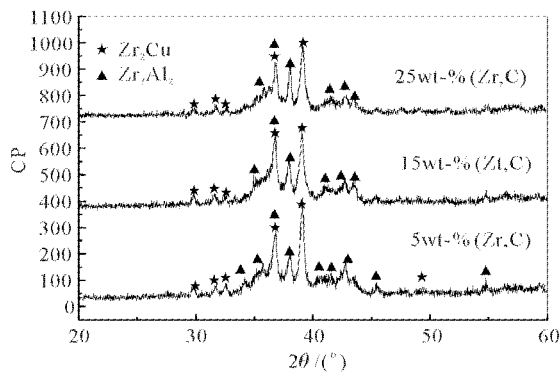


图 5 掺杂不同(Zr,C)含量下合成产物的 X 射线衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction spectrum of LSRS products with different content of (Zr,C)

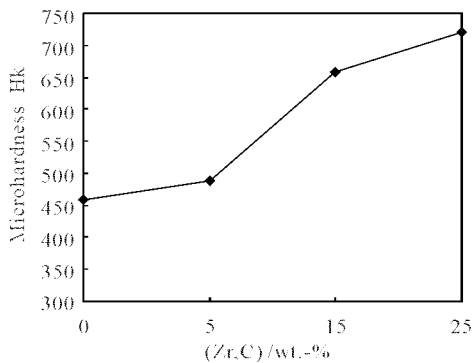


图 6 掺杂不同(Zr,C)含量对合成产物硬度的影响

Fig. 6 Dependence of hardness of LSRS products on content of (Zr,C)

3.3 掺杂组元对合成产物性能的影响

图 6 和图 7 分别为掺杂(Zr,C)含量对合成产物显微硬度及耐磨性的影响。可见,随着掺杂(Zr,C)含量的增加,因合成产物中增强金属间化合物数量的增多,不仅增加了合成产物的显微硬度,而且因抗剥层磨损和粘着磨损能力的增强,合成产物的耐

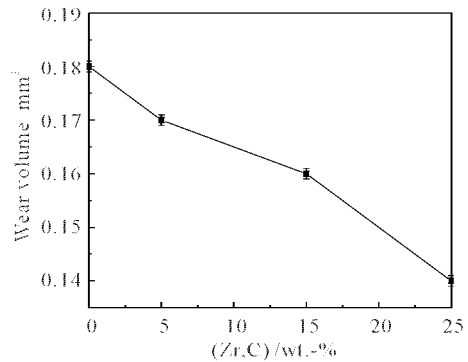


图 7 掺杂不同(Zr,C)含量对合成样品磨损体积的影响

Fig. 7 Influence of content of (Zr,C) on wear volume of LSRS products

磨性也随之提高。

图 8 为 Zr 基合成样品磨损表面扫描电镜照片。由图 8(a)可见,合成样品磨痕中心区除因发生剥层磨损而形成的剥落片外,还存在一些深色附着物。能谱分析表明,附着物主要是由 Fe 和 O 两种元素构成,其化学组成可表示为: $Fe_{28.58}Zr_{12.11}Al_{1.03}Ni_{2.04}Cu_{4.63}O_{51.62}$ 。这表明在摩擦磨损过程中因粘着而发生了材料转移,并因摩擦生热而发生氧化。在磨痕边缘区(图 8(b)),一些呈游离状态且质地坚硬的磨损碎片在磨损过程中因被不断排挤到磨痕边缘,进而作为磨粒参与到磨损过程中,结果在磨痕边缘区形成了表征磨粒磨损特征的犁沟。

图 9 所示为掺杂不同(Zr,C)含量合成样品的磨损表面形貌。当掺杂的(Zr,C)质量分数为 5% 时,合成样品磨损表面除因剥层磨损而沿滑动方向产生了许多剥落坑外,由于受粘着磨损控制,在磨损表面上出现明显的擦伤痕迹(图 9(a));当(Zr,C)质量分数为 15% 时,磨损表面同样也出现了剥落坑和擦伤划痕。但由于合成产物中增强金属间化合物数量的增加,抵抗粘着磨损能力的增强,使磨损表面擦伤磨损程度明显减弱(图 9(b));当(Zr,C)质量分数为 25% 时,合成产物中增强金属间化合物数量的进一步增加,不仅大大提高了表面抗擦伤能力,而且有效地降低了亚表层裂纹的形核深度和扩展速度,提高了抗剥层磨损能力。其结果是磨损表面只出现了十分轻微的擦伤划痕,且剥落坑的尺寸降低,数量减少(图 9(c))。

4 结 论

1) Zr-Al-Ni-Cu 系激光诱导自蔓延反应合成产

物主要是由非晶及 Zr_3Al_2 和 Zr_2Cu 两种类型的金属间化合物所组成;非晶组织主要呈胞状形貌特征,并在其上分布有 $ZrAl$ 金属间化合物微晶颗粒;

2) 当反应体系内添加(Zr,C)组元时,合成产物

中的基本组成相没有发生改变。但随着添加组元含量的增加,合成产物中非晶比例降低,而硬度及耐磨性则随之增加。

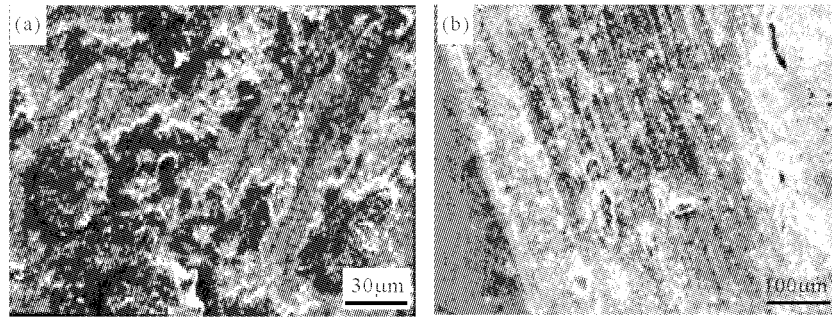


图 8 Zr 基合成样品磨损表面形貌

Fig. 8 Morphology of worn surface of Zr-based alloy product

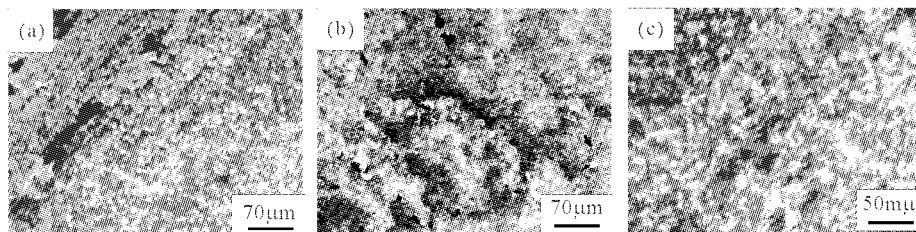


图 9 掺杂不同(Zr,C)含量合成样品磨损表面形貌

掺杂(Zr,C)含量为:(a) 5 wt.-%; (b) 15 wt.-%; (c) 25 wt.-%

Fig. 9 Morphology of worn surface of products with different content of (Zr,C)

(a) produce with 5 wt.-% (Zr,C); (b) produce with 15 wt.-% (Zr,C); (c) produce with 25 wt.-% (Zr,C)

参 考 文 献

- 1 Akihisa Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloy [J]. *Acta Mater.*, 2000, **48** (1):279~306
- 2 Akihisa Inoue, Tao Zhang, Tsuyoshi Masumoto. Glass-forming ability of alloys [J]. *Journal of Non-crystalline Solid*, 1993, **156~158**:473~480
- 3 Xiao Fan, Han Ming, Wang Xiao-xiang. Recent advances in bulk amorphous alloys [J]. *Material Science and Engineering* (材料科学与工程), 1999, **17**(2):76~80 (in Chinese)
- 4 Akihisa Inoue, Tao Zhang, Tsuyoshi Masumoto. Preparation of bulk amorphous Zr-Al-Co-Ni-Cu alloys by copper mold casting and their thermal and mechanical properties [J]. *Materials Transaction*, 1995, **36**(3):391~398
- 5 H. Choi-Yim, W. L. Johnson. Bulk metallic glass matrix composites [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (26):3808~3810
- 6 Yin Sheng. Combustion Synthesis [M]. Beijing: Publishing Company of Metallurgy Industry, 1999. 368~376 (in Chinese)
- 7 Chikashi Nishimura, Muncyuki Amano, Yoshinari Kaiceda. Reaction process in the combustion synthesis of ZrNi [J]. *Materials Transaction*, 1990, **31**(6):471~477
- 8 U. Anselmi, G. Sipnolo, G. Flor. Combustion synthesis of Zr-Al intermetallic compounds [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, **247**(1-2):190~194
- 9 Xu Guizhen, Zhou Zhongyong, Liu Jiajun. A comparative study on fretting wear-resistant properties of ion-plated TiN and magnetron-sputtered MoS_2 coatings [J]. *Wear*, 1999, **224**:211~215