

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0335-03

激光诱导自蔓延反应合成 Zr-Ti-Ni 准晶合金

王存山, 王彦芳, 潘学民, 高雅丽, 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 11023)

摘要 利用构成 Zr-Ti-Ni 稳态准晶合金体系组元间具有负的混合焓而能发生放热反应的热力学特征,进行了激光诱导自蔓延反应合成准晶的工艺研究。研究表明,激光诱导自蔓延反应合成 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$, $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 和 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 产物皆是由准晶 I 相, α (Ti/Zr) 固溶体及具有 $MgZn_{12}$ 晶体结构的 Laves 相所组成, 但各组成相的含量有所不同。当反应体系成分由 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ 依次变为 $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 和 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 时, 产物中准晶相的相对含量逐渐降低。随着合成产物中准晶含量的增加, 合成样品的显微硬度增加。

关键词 激光技术; 自蔓延反应; 准晶; Zr-Ti 基合金

中图分类号 TG139.8; TN249

文献标识码 A

Laser-Induced Self-Propagating Reaction Synthesis of Zr-Ti-Ni Quasicrystal

WANG Cun-shan, WANG Yan-fang, Pan Xue-min, Gao Ya-li, DONG Chuang

(State Key Laboratory for Materials Modification, 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 the Zr-Ti-Ni quasicrystalline alloy systems, a new technique to fabricate quasicrystalline material using laser-induced self-propagating reaction synthesis (LSRS) is developed. The LSRS for Zr-Ti-Ni alloy system shows that the product is mainly composed of the quasicrystalline I-phase, the α (Ti/Zr) solid-solution and the Laves phase with $MgZn_{12}$ structure type. However, the content of the I-phase in the products changes with the composition of the raw powder mixtures. When the composition of the raw powder mixtures changes from $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ to $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ and $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$, the content of the I-phase decreases. The microhardness of the samples increases with the increase of the content of the I-phase.

Key words laser technique; self-propagating reaction; quasicrystal; Zr-Ti-based alloys

1 引言

准晶(Quasicrystal)的概念是相对于晶体而提出的,在准晶发现之前,人们通常认为固态物质仅有两种形态,即晶体和非晶体。前者的结构可用一个结构单元的周期性排列来描述;后者则结构无长程有序,不存在任何对称性,仅有近程有序性。而准晶是同时具有长程准周期平移序和非晶体学旋转对称性的固态有序相。准周期性和非晶体学旋转对称性构成了准晶定义的两个核心^[1]。

准晶的研究从 1984 年至今基本上可分为三个阶段:第一阶段始于首例 Al-Mn 准晶的发现,此期间用液态急冷法发现了一大批准晶。第二阶段始于 1987 年,发现了稳定而结构完整的 Al-Cu-过渡族金属三元准晶,可用常规方法制备材料。第三阶段,以应用为主的新阶段^[2,3]。

准晶从结构的角度看是一种新的物质形态,但实际上它们仅在特定的金属合金中形成,是成分范

围较窄的金属间化合物。而许多构成这类金属间化合物的金属元素之间因具有负的混合焓而能发生放热反应。利用这一热力学特征,我们开展了激光诱导自蔓延反应合成准晶合金的工艺研究。

2 实验材料及方法

实验用原材料为化学分析纯 Zr 粉(-300 目), Ti 粉(-200 目)和 Ni 粉(-200 目),质量纯度均大于 99.8%。首先分别按照 $Ti_{44}Zr_{40}Ni_{16}$, $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 和 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 的原子比计算出粉末的单重,然后将粉末按比例称重并进行长时间均匀混合。混合好的粉末在压力机上压制成尺寸为 $\phi 5\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的圆柱形试样。将试样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,引发自蔓延反应。激光点火时优选工艺参数为:激光功率 0.8 kW,点火时间 2.5 s,光斑尺寸 $\phi 5\text{ mm}$ 。

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, JSM-

作者简介: 王存山(1963-),男,大连理工大学副教授,博士,主要从事激光表面改性和材料合成研究。

E-mail: Laser@dlut.edu.cn

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 型努氏硬度计测试合成产物的显微硬度,载荷 10 g,加载时间 15 s,每个试样测试 30 点,取其算术平均值。

3 实验结果与分析

3.1 合成产物的微观结构

图 1 所示为 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ 合成产物的 X 射线衍射谱。可见,合成产物主要是由准晶 I-相、Laves 相及 $\alpha(Ti/Zr)$ 相所组成。其中,Laves 相为 $MgZn_2$ 型拓扑密堆相,其空间群结构为 $P6_3/mmc$ 。 $\alpha(Ti/Zr)$ 为 Ti 和 Zr 的固熔体,其晶体结构为 h.c.p($P6_3/mmc$)。由于 Ti 和 Zr 元素间可完全错配,而使其相对应的衍射峰出现了明显的宽化特征。

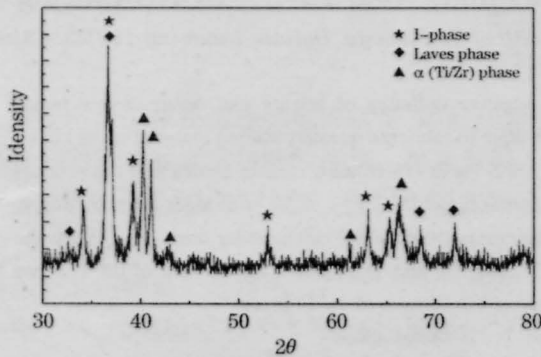


图 1 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ 的合成产物的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction spectrum of LSHS of $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ product

图 2 所示为扫描电镜下观察到的 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ 合成样品典型的微观组织形貌。可见,在同一微观视野下主要分布着以放射状群集形态生长的树枝初晶和精细的鱼骨状共晶组织。定量成分分析表明,树枝晶初晶内主要富含 Zr 和 Ti 两种元素,而明显贫 Ni,其具体化学组成为 $Ti_{45.56}Zr_{32.81}Ni_{1.63}$,应为 $\alpha(Ti/Zr)$ 固熔体。因受冷却速度和微区成分等因素的综合影

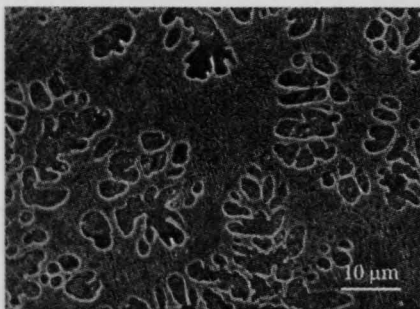


图 2 $Ti_{44}Zr_{40}Ni_{16}$ 合成样品的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of LSHS $Ti_{44}Zr_{40}Ni_{16}$ product

响,共晶组织的组成相及成分随合成试样的区域不同而发生明显改变。在试样横断面直径约 1.2 mm 的中心区,共晶是由 Laves 相和 $\alpha(Ti/Zr)$ 固熔体所组成,其中 Laves 相内 Zr, Ti 和 Ni 之间的原子比近似为 1:1:1,具体化学组成为 $Zr_{31.95}Ti_{34.11}Ni_{33.94}$;而在试样横断面的边缘区,共晶组织则是由准晶 I 相和 $\alpha(Ti/Zr)$ 固熔体所构成,其中准晶 I 相内的 Zr, Ti 和 Ni 之间的原子比近似为 2:2:1,具体化学组成为 $Zr_{38.6}Ti_{44.2}Ni_{17.2}$ 。

图 3 所示为透射电镜下观察到的 Laves 相 + $\alpha(Ti/Zr)$ 和 I 相 + $\alpha(Ti/Zr)$ 两种共晶组织的典型形貌。其中,图 3(a) 和图 3(b) 中的深色相分别为 Laves 相和准晶 I 相,而两种共晶组织中的浅色相皆为 $\alpha(Ti/Zr)$ 固熔体组织。

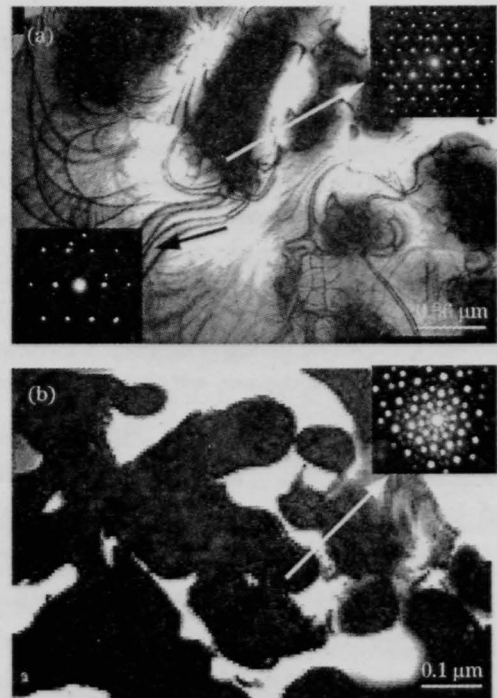


图 3 Laves 相 + $\alpha-(Ti, Zr)$ (a) 和 I 相 + $\alpha-(Ti, Zr)$ (b) 两种共晶组织的 TEM 形貌

Fig.3 TEM morphologies of the Laves phase + $\alpha-(Ti, Zr)$ (a) and the I phase + $\alpha-(Ti, Zr)$ (b) eutectics

$Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 合成产物 X 射线衍射分析表明,该合成产物同样是由准晶 I-相、Laves 相及 $\alpha(Ti/Zr)$ 相所组成。但半定量分析表明,该合成试样中准晶 I-相的相对含量较 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ 合成样品有所降低。合成产物中组织形态的主要变化是出现了呈网状分布的 $\alpha(Ti/Zr)$ 固熔体初生相。同时,Laves 相 + $\alpha(Ti/Zr)$ 共晶组织分布的区域有所扩大(约在横断面直径为 1.4 mm 中心区范围内)。

在成分为 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 的合成产物中,虽然三种

基本组成相的种类没有发生改变,但准晶 I-相的相对含量却进一步降低。在扫描电镜下观察发现,该成分合成产物的组织形貌与成分为 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ 的合成产物十分相似,也是由以放射状群集形态生长的树枝初晶和精细的鱼骨状共晶组织所构成。但 Laves 相+ α (Ti/Zr)共晶组织分布的区域有进一步扩大趋势(约在横断面直径为 1.5 mm 的中心区范围内)。同时,初生相 α (Ti/Zr)固熔体的相对含量较成分为 $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 的合成产物有所降低。

3.2 合成产物的显微硬度

图 4 所示为不同成分合成样品的显微硬度。合成产物的显微硬度主要与准晶的相对含量有关。当反应体系的成分由 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ 依次变为 $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 和 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 时,因合成产物中准晶的相对含量逐渐降

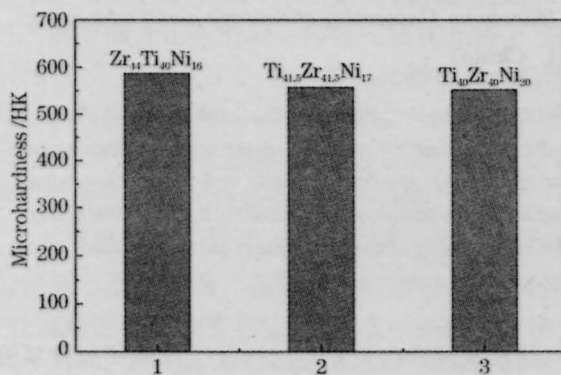


图 4 成分对合成样品显微硬度的影响

Fig.4 Influence of composition on microhardness of LSRS products

低,显微硬度也随之降低。但这种降低程度还与其它两相的相对含量有关。虽然成分为 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 合成样品中准晶的相对含量较成分为 $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 的合成样品为低,但因 α (Ti/Zr) 固熔体相含量相对较低,而 Laves 相的含量相对较高,所以其整体硬度水平与成分为 $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 的合成样品显微硬度比较相近。

4 结 论

1) 激光诱导自蔓延反应合成 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$, $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 和 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 产物皆是由准晶 I 相, α (Ti/Zr)固熔体及具有 $MgZn_2$ 晶体结构的 Laves 相所组成,但各组成相的含量有所不同。当反应体系成分由 $Zr_{44}Ti_{40}Ni_{16}$ 依次变为 $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ 和 $Ti_{40}Zr_{40}Ni_{20}$ 时,产物中准晶相的相对含量逐渐降低。

2) 合成产物的显微硬度主要与准晶相的相对含量有关。产物中准晶相的相对含量越高,显微硬度也越高。

参 考 文 献

- 1 Dong Chuang. Quasicrystalline Material [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1998. 1-2
董 闯. 准晶材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998. 1-2
- 2 I. R. Fisher, M. J. Kramer, A. I. Goldman, Recent advances in the study of quasicrystals[J]. *Micron*, 2000, 31:469-473
- 3 Guo Kexin. Recent progress of quasicrystal theory [J]. *Physics*, 2000, 29(12): 708-711
郭可信. 准晶理论的新进展[J]. 物理, 2000, 29(12): 708-711