

文章编号: 0258-7025(2005)03-0436-05

激光制备 SiCp/Al 复合材料组织研究

杨洗陈¹, 王云山¹, 李会山¹, 李向阳¹, 雷建波¹, 马 冰², 衣影辉²

(¹ 天津工业大学激光技术研究所, 天津 300160; ² 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103)

摘要 采用激光粒子注入/熔覆方法制备了 SiCp/Al 颗粒增强表面材料, 所用的材料为绿色的 SiCp 粉末, 基体为 LY12 铝材。激光功率为 1000~1200 W, 速度为 3.0 mm/s, 送粉量为 5~10 g/min。采用扫描电镜(SEM), 能谱仪器(EDX)和 X 射线衍射仪(XRD)研究了 SiCp/Al 复合表面层结构。结果发现其主要相为 SiCp 和 Al, 并含有少量的 Al₄SiC₄ 和 Si。SiC 颗粒均匀分布于 Al 基体中。激光层中的 SiCp 粒子具有 3C, 6H 和 5H 三种晶形, 其中 3C 和 6H 为 SiCp 的两种原始晶形, 并发现了激光作用下新产生的 5H 晶形。

关键词 激光技术; 激光熔覆; SiC 颗粒增强; 铝; 微观结构

中图分类号 TG 249; TN 249 **文献标识码** A

Study on Microstructure of SiCp/Al Composite Materials by CO₂ Laser Cladding/Injection

YANG Xi-chen¹, WANG Yun-shan¹, LI Hui-shan¹,

LI Xiang-yang¹, LEI Jian-bo¹, MA Bing², YI Ying-hui²

(¹Laser Processing Center, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China

²Ningbo Branch, The National Weapons Science Research Academy, Ningbo, Zhejiang 315103, China)

Abstract SiC/Al composite coating has been produced by laser particle cladding/injection. Materials used are as follows: green SiCp powder, based materials LY12 aluminum. Laser processing parameters with $P = 1000 \sim 1200$ W, $V = 3.0$ mm/s and $M_p = 5 \sim 10$ g/min have been selected. Microstructure of SiC/Al composite has been examined with SEM (scanning electron microscope), EDX (energy dispersive X-ray analyzer) and XRD (X-ray diffractometer). It is shown that there are the main phases of SiCp particles and Al, as well as a few phases of Al₄SiC₄ and Si in the composite coating; SiC particles are uniformly distributed in Al solution; there are three crystalline forms of 3C, 6H and 5H for SiC particles in the laser coating, in which both crystalline forms of 3C and 6H belong to the original one, the new crystalline forms of 5H is produced during laser cladding.

Key words laser technique; laser cladding; reinforced by particles SiC; aluminum; microstructure

1 引 言

纳微米颗粒增强复合材料是目前国内外研究较多的一种新型材料, 尤其是铝合金材料经 SiCp 颗粒增强后生成的 SiCp/Al 复合材料具有高比强度, 高温性能好, 抗磨损等优异性能, 可用于航空、航天、武器、汽车等重要领域。然而近年来的工作大都集中在采用铸造或模压等方法制备块状材料的研制上。

实际上铝合金零部件的损坏主要发生在表面, 铝合金材料表面增强具有重要的经济价值。激光熔覆是一种先进的加工与制造技术^[1~4], 目前国内外采用激光熔覆的方法对金属表面进行颗粒增强已有若干报道^[5~8], 但基体材料都是钢铁或钛合金。为了提高 SiC 颗粒与基体的结合性能, 大都采用 Ni 基合金粉末或 Co 基合金粉末作粘接相材料, 从而降低了

收稿日期: 2003-12-23; 收到修改稿日期: 2004-07-01

基金项目: 天津市科委重点攻关项目(033188011)资助课题。

作者简介: 杨洗陈(1941—), 男, 天津工业大学教授, 博士生导师, 主要从事激光与材料相互作用及激光加工制造研究。

E-mail: yangxich@126.com

表面层性能。激光熔覆制备 SiCp 增强铝基复合材料的熔点差(分别为 2500℃和 650℃),高温大气条件下的分解氧化,降低了两者表面浸润性能,使得这一技术具有较大挑战性。本文利用铝合金熔液在 SiC 颗粒间毛细浸润原理,采用激光粒子注入/熔覆方法实现 SiCp 与铝基材料的自粘接,制备了 SiC/Al 颗粒增强表面材料。经初步性能测试表明,它具有优异的表面性能:SiC 粒子以很高的体积密度均匀浸沉在 Al 熔液中,从表面至基体呈梯度分布, SiC 分布密度(SiC:Al)在表面高达 90%:10%,基体界面为 50%:50%,平均分布密度约 70%:30%;因而它具有很高的硬度并呈梯度分布(表层硬度为 $HV_{0.3}$ 1360,界面硬度为 $HV_{0.3}$ 800,平均硬度为 $HV_{0.3}$ 1060)和很强的耐磨性能(比基材提高 5~6 倍),本文重点报道此种新型表面的组织结构研究结果。

2 试验方法

2.1 试验材料

SiCp 粉末作为铝合金增强相, SiCp 粉:粒度 20~40 μm ,绿色,纯度 >99.99%。基体为 LY12 铝材,成分为:Cu 的质量分数为 3.8%~4.0%,Mg 的质量分数为 1.2%~1.8%,Mn 的质量分数为 0.3%~0.99%,其余为 Al,机械加工成 20 mm×30 mm×60 mm 试样。

2.2 试验仪器

采用 HL-5000 W 横流 CO₂ 激光器,5 轴联动数控机床,JKF-6 型激光涂敷送粉器和同轴送粉工件头作为激光熔覆设备^[11]。用 HJ-02 型立式光学显微镜(OM)和 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)观

料工作已有少量报道^[9,10]。由于 SiCp 和 Al 具有很测熔覆层组织形貌,用 Link ISIS300 型能谱仪器(EDX)检测熔覆层元素分布,用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析熔覆层相组成。

2.3 试验工艺

采用激光同步送粉方法将 SiC 粉末注入铝基体表面的激光熔池中。工艺参数如下:激光功率 $P = 1000 \sim 1200 \text{ W}$,送粉量 $M_p = 5 \sim 10 \text{ g/min}$,机床移动速度 $V = 3.0 \text{ mm/s}$ 。激光经抛物聚焦镜组聚焦,聚焦长度 $f = 315 \text{ mm}$,激光在试件表面的焦斑直径 $D = 3 \text{ mm}$ 。为防止氧化,采用 Ar 气保护,Ar 气流量为 30 mL/min,并在铝合金试块表面涂刷一薄层脱氧剂。制备的 SiC 熔覆层厚度为 0.4 mm, 0.7 mm 和 0.9 mm。

3 试验结果

3.1 SiCp/Al 激光颗粒增强层界面形貌

图 1(a)是 SiCp/Al 激光颗粒增强表面层与基体之间过渡层的扫描电镜形貌照片,图 1(b)为该区 Al 元素能谱分布扫描照片,图 1(c)为该区 Si 元素能谱分布扫描照片。此外,还作了 C 元素面扫描,显示与 Si 元素分布相一致的图像,因此可以采用 Si 元素扫描表示 SiC 的存在。图 1(b)中的白色区域为铝元素;图 1(c)中的白色颗粒(对应于图 1(b)中的黑色颗粒)是 SiC 粒子,仍呈多角形颗粒形状,无规则分布于 Al 基体中。可以看出:Al 作粘接相, SiCp 粒子作为增强相镶嵌在 Al 液中。Al 元素从基体开始沿着 SiCp 粒子间隙,在对流作用下,依据毛细原理,从底部向上部渗透,将 SiCp 包围浸润,实

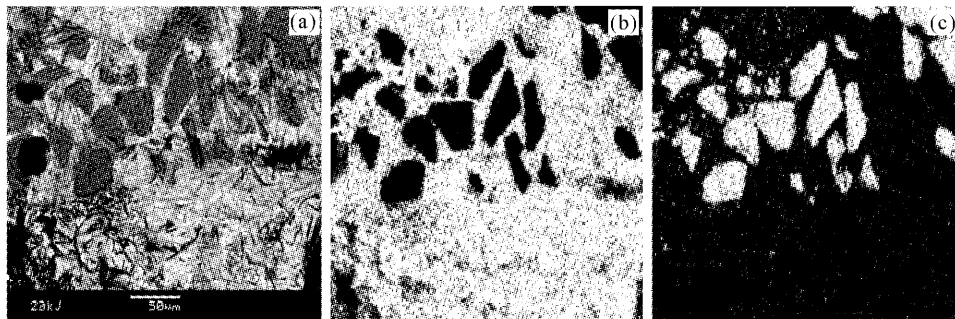


图 1 SiCp/Al 激光颗粒增强层界面形貌

(a) SiCp/Al 表面层与基体之间过渡层的扫描电镜形貌;

(b) 与(a)对应的 Al 元素能谱分布扫描照片;(c) 与(a)对应的 Si 元素能谱分布扫描照片

Fig. 1 Microstructure on the interface of SiCp/Al by laser injection

(a) SEM of interface SiCp/Al; (b) EDX of Al element in face-scan, corresponding to (a);

(c) EDX of Si element in face-scan, corresponding to (a)

现了 Al 基材料对 SiCp 颗粒的自粘接。在图 1(a) 上部 SiCp/Al 颗粒增强区, SiC 和 Al 所占面积百分数大约为 50% : 50%, 而在增强层下方是铝基体。因而呈现 SiCp/Al 颗粒增强区与基体之间自然过渡界面。此外 Al 基底上发现有少量细小的离散分布 Si 元素。

试验表明, SiCp/Al 激光增强层界面与 Ni 基或 Co 基自熔性合金/钢的激光熔覆界面存在显著不同, SiC 增强层与 Al 基体之间没有平直界面, Al 从基体一直浸入 SiC 粒子间隙, 结构上是连续的, 化学成分是一致的。而 Ni 或 Co/钢界面存在一个明显的平直过渡层, 极少量 (<5%) 的基体钢进入 Ni 或 Co 基熔覆层, 熔覆层基本保持熔覆层材料的成分和性能。

3.2 SiCp/Al 激光颗粒增强层内部组织

图 2(a) 为 SiCp/Al 激光颗粒增强层内部组织扫描电镜照片。图 2(b) 为对应区域 Al 元素(白色)的面分布能谱扫描照片。图 2(c) 为对应区域 Si 元素(白色)的面分布能谱扫描照片, 可以看出增强层主要由 SiCp 颗粒和 Al 组成, 所占面积比例大约为 85% : 15%。SiCp 粒子呈大颗粒多角形状, 平均粒度 30 ~ 40 μm , 其上有黑色斑点, 表明原生一次 SiCp 粒子有局部熔化。它们聚集相接镶嵌在 Al 相中, Al 熔液通过对流从 Al 基体向上进入 SiCp 涂层中, 通过毛细作用将 SiCp 全部浸润。进一步表明利用 SiCp/Al 之间的自粘接机制, 可以获得致密的良好颗粒增强表面层。

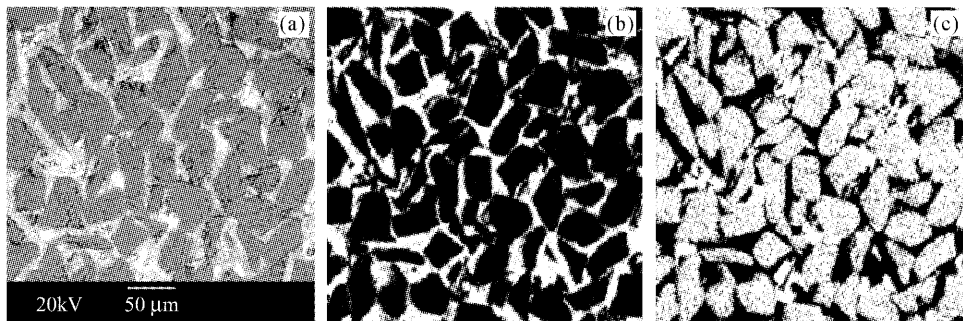


图 2 SiCp/Al 激光颗粒增强层内部组织

(a) SiCp/Al 增强层扫描电镜照片; (b) 与(a)对应的增强层 Al 元素面扫描能谱分布(白色);
(c) 与(a)对应的增强层 Si 元素面扫描能谱分布(白色)

Fig. 2 Microstructure of the interlayer of SiCp/Al by laser injection

(a) SEM of interlayer SiCp/Al; (b) EDX of Al element in face-scan, corresponding to (a);
(c) EDX of Si element in face-scan, corresponding to (a)

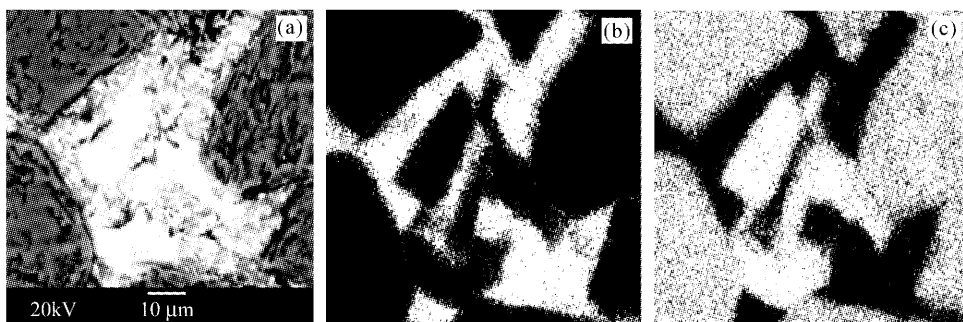


图 3 激光增强层内大块 SiC 粒子间的细微组织

(a) 大 SiC 粒子间隙细微组织形貌扫描电镜照片; (b) 与(a)对应的 Al 元素能谱分布面扫描;
(c) 与(a)对应的 Si 元素能谱分布面扫描

Fig. 3 Fine microstructure on the gap among larger particles by laser injection

(a) SEM of the gap among larger particles; (b) EDX of Al element in face-scan, corresponding to (a);
(c) EDX of Si element in face-scan, corresponding to (a)

3.3 SiCp 粒子间组织分析

为了进一步了解图 2(a) 中的大块 SiCp 粒子间

组织, 图 3(a) ~ (c) 分别给出其放大的扫描电镜组织形貌照片, Al 元素能谱分布面扫描和 Si 元素能

谱分布面扫描照片。结果发现,在原生的 SiC 大颗粒(20~50 μm)之间分布着若干尺寸为 5~10 μm 的小颗粒 SiCp,它们仍呈多角形状,与大块 SiCp 粒子表面不同,小 SiCp 粒子表面没有黑斑,呈光滑状态,在扫描电镜形貌中反射强烈,呈模糊白色形貌,小粒子间细微结构显示不清晰,而在 Si 元素能谱中才显示其颗粒形状。这似乎表明,在熔池冷却过程中,未熔化的一次原始大颗粒 SiCp 粒子仍浸在 Al

液中,少量融入 Al 液的 SiCp 二次析出,成为尺寸微小的 SiCp 颗粒浸入大颗粒 SiCp 周围的 Al 基体中。

3.4 X 射线相分析

图 4 是 SiCp/Al 激光注入颗粒增强层的 X 射线衍射图谱。

测试参数为:Cu $K\alpha$ 靶,未加滤色片,40 kV,100 mA。扫描方式:连续,扫描速度:4°/min,扫描步长:0.02°,扫描范围:10°~100°。

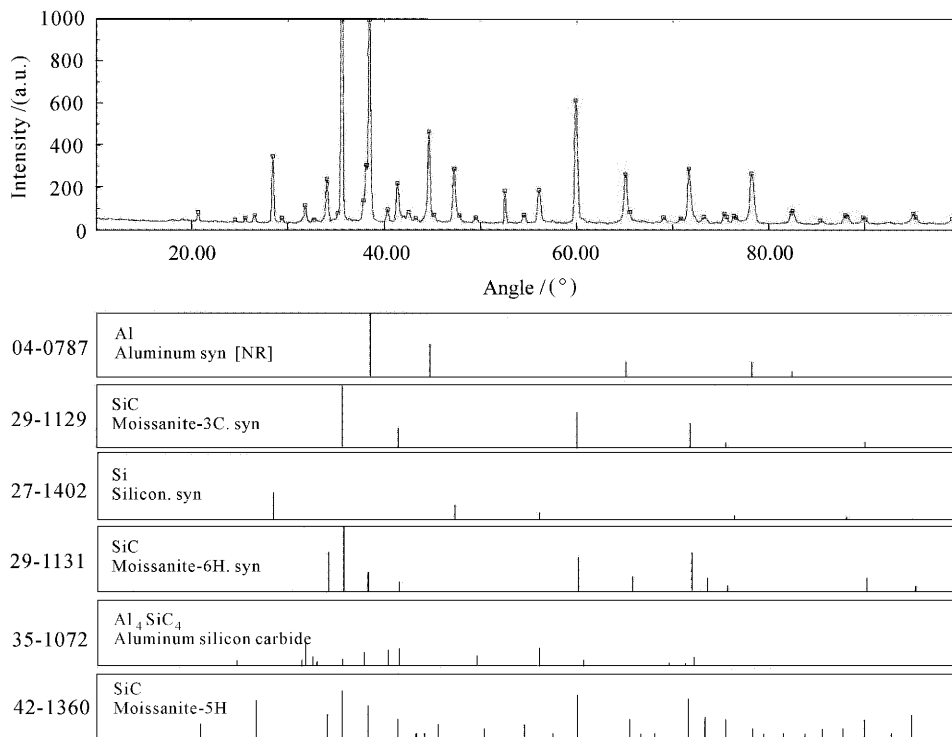


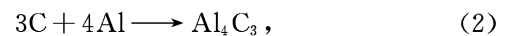
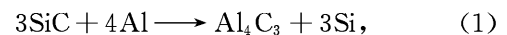
图 4 SiCp/Al 激光颗粒增强层的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD spectroscopy of specimens SiCp/Al by laser injection

X 射线相分析表明,其相组成为 Al + SiC + Al_4SiC_4 + Si,其中 Al 和 SiC 是主要相。SiC 具有 3C,6H 和 5H 三种晶形。为了解激光作用下 SiC 呈现的结构变化,又对原始 SiC 粉末进行了 X 射线衍射分析,结果发现,其相组成仅为 3C+6H 两种晶形的 SiC。这表明 5H 晶形系激光作用下新产生的 SiC 晶形,与 3C+6H 比较,5H 峰值强度较弱,表明含量较小,很可能是激光作用下,SiC 熔化后二次再结晶产物。在 X 射线衍射图谱中,还发现 Al_4SiC_4 衍射比 Al 和 SiC 衍射峰强度弱得多,表明其含量微小。

Al_4SiC_4 的产生主要由于在激光高温作用下 Al 基体熔化,注入高温 Al 熔池中的 SiC 粒子极易与 Al 液发生反应,而 SiC 表面可能有 C 存在,则 SiC,

Al 和 C 之间可能产生如下反应^[12]



Al_4C_3 , Al_4SiC_4 和 Si 在 SiCp/Al 复合材料中存在形式已有多个学者开展研究^[12],一般认为,Si 主要固溶于 Al 中,它可有效控制 Al_4C_3 的生长。而 SiC 在 Al 液中溶解时,激光作用时间短,即使生成 Al_4C_3 ,由于 Al_4C_3 存在时间短,随即与 SiC 发生反应,生成 Al_4SiC_4 。这可能是本文在激光 SiCp/Al 复合增强层中仅发现 Al_4SiC_4 ,而未发现 Al_4C_3 存在的原因。

4 结 论

采用激光粒子注入方法在铝基材料表面制备了 SiCp/Al 颗粒增强层。SiCp/Al 颗粒增强层相组成为: SiCp 粒子, Al, Al₄SiC₄ 和 Si, SiC 和 Al 是主要相, Al₄SiC₄ 和 Si 含量很少。靠激光熔池对流效应驱动, SiCp 粒子以很高的体积密度均匀分布于铝基体中, 发现在一次大颗粒 SiCp 之间, 存在二次析出的 SiCp 微小粒子。X 射线衍射仪研究发现, 激光制备 SiCp/Al 颗粒增强层中, SiC 具有 3C, 6H 和 5H 三种晶形。其中 3C+6H 属于 SiC 原始晶形, 5H 是激光作用下新产生的 SiC 晶形。

参 考 文 献

- Zhong Minlin, Yang lin, Liu Wenjin *et al.*. Laser direct manufacturing W/Ni telescope collimation component [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4):482~486
钟敏霖, 杨 林, 刘文今等. 激光快速直接制造 W/Ni 合金太空望远镜准直器[J]. *中国激光*, 2004, **31**(4):482~486
- Tian Nailiang, Du Rongjian, Zhou Changchi. Study on stress status of WC doped Ni-based alloy by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4):505~508
田乃良, 杜荣建, 周昌炽. 激光熔覆添加碳化钨的镍基合金应力状况研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(4):505~508
- Wang Cunshan, Xia Yuanliang, Li Gang *et al.*. Microstructure and properties of amorphous-based composite fabricated by laser-induced self-propagating reaction synthesis [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(5):471~475
王存山, 夏元良, 李 刚等. 激光诱导自蔓延反应合成非晶复合材料组织与性能[J]. *中国激光*, 2003, **30**(5):471~475
- Ye Yunfen, Zhu Ronglin. Application of laser in the execution of microband antenna on curved surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(4):361~363
叶匀分, 朱荣林. 激光在曲面微带天线制作中的应用[J]. *中国激光*, 2003, **30**(4):361~363
- Zhang Song, Zhang Chunhua, Man Huachung *et al.*. Cavitation erosion performance of laser surface cladding MMC of Si₃N₄ on AA6061 aluminium alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(2):185~188
张 松, 张春华, 文効忠等. AA6061Al 合金表面 Si₃N₄ 激光熔敷层的空泡腐蚀性能[J]. *中国激光*, 2003, **30**(2):185~188
- Y. T. Pei, J. H. Ouyang, T. C. Lei. Microstructure of laser-clad SiC-Ni alloy composite coating [J]. *Materials Science & Engineering*, 1995, **A194**(2):219~224
- A. Bylica, J. Polit, I. Stefaniuk. Creation of films enriched with SiC in steel by laser treatment [C]. *SPIE*, 1994, **2202**:552~555
- Steffen Nowotny, Anne Muller, Anja Techel *et al.*. Laser surface cladding of aluminium with oxide ceramics [C]. *Proceedings of ICALEO*, 1998, Orlando, FL, USA, Laser Institute of America. 207~214
- H. C. Man, C. T. Kwok, T. M. Yue. Laser surface cladding of SiC/ Si₃N₄ on AA6061 aluminium alloy [C]. *Proceedings of ICALEO*, 1999, San Diego, CA, USA, Laser Institute of America. 216~221
- Tang Shouchun, Yang Yongqiang, Wang Guorong *et al.*. Study of microstructure and properties of the laser cladding of SiC/MMC on the aluminium alloy [J]. *Applied Laser*, 1999, **19**(5):201~205
唐守春, 杨永强, 王国荣等. 铝合金表面熔覆 SiC/金属基复合涂层的组织与性能研究[J]. *应用激光*, 1999, **19**(5):201~205
- Yang Xichen, Wang Jianjun, Liu Yunwu *et al.*. Research on new coaxial feed laser cladding without carrying gas [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(1):120~124
杨洗陈, 王建军, 刘运武等. 非载气式激光同轴送粉试验研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(1):120~124
- Chen Jian, Pan Fushen, Liu Tianmo. Present status of study on the interfacial bonding mechanism in the Al/SiC composites [J]. *Light Metal*, 2000, (9):52~54
陈 建, 潘复生, 刘天模. Al/SiC 界面结合机制的研究现状[J]. *轻金属*, 2000, (9):52~54