

等离子喷涂-激光重熔制备 AlCuFe 准晶涂层的研究

Preparation of AlCuFe QC Coatings by Plasma Spray and Laser Re-melting

袁伟东, 邵天敏, 瑟 岛, 陈大融

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

YUAN Wei-dong, SHAO Tian-min, SE Dao, CHEN Da-rong

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 报道了在氩气气氛下, 利用固体 YAG 激光对等离子喷涂 AlCuFe 准晶涂层进行激光重熔制备包含二十面体准晶 I 相及 类似相涂层的研究。结果表明, 在激光功率固定为 300W 的情况下, 随着激光扫描速度的增加, 低碳钢基体中 Fe 元素对涂层的稀释度减小, 从而使不同扫描速度下所得等离子喷涂-激光重熔涂层中 I 相和 相的含量比 1/ 依次增加。同时随着激光扫描速度的增加, 激光熔化涂层的熔池深度变浅。当激光扫描速度大于某一定值时, 涂层熔化深度达不到涂层与基体的结合界面从而无法使涂层与基体之间实现冶金结合, 不利于涂层结合力的提高。

关键词: 等离子喷涂; 激光重熔; AlCuFe 准晶态合金; 二十面体准晶相; 准晶类似相

中图分类号: TB13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 11-0007-04

Abstract: This paper reported the study on laser re-melting of plasma sprayed AlCuFe quasicrystalline coatings. The results show that with the laser power fixed at 300W, increasing the laser scanning speed, the melting depth decreases resulting in the decreasing of the dilution rate of the substrate material Fe, results in the ratio of icosahedral phase to its approximant phase to increase. When the laser scanning speed is above a certain value, the bottom of melting pool can not reach the interface of the coating and the substrate, the bonding strength is not improved.

Key words: plasma spray; laser re-melting; AlCuFe quasicrystalline alloys; icosahedral phase; QC approximant

准晶态合金是 1982 年以色列材料科学家谢切曼 (Shetchman) 在急冷 Al-Mn 合金的过程中发现的一种具有非晶体学旋转对称性及长程准周期性平移序的新型材料^[1]。结构的特殊性使得准晶态合金除了具有优良的电学、热学、磁学性能外, 还有耐腐蚀的化学性能, 以及高硬度、低磨损、低摩擦系数等力学性能^[2, 3]。准晶的机械性能同金属间化合物相似, 具有较高的硬度, 但在常温下较脆, 强度较低, 因而不易作为结构材料。而作为涂层材料在摩擦学领域有着广阔的应用前景^[4]。

热喷涂技术作为一种快速凝固技术被认为是一种特别适合于制备准晶涂层的表面工程技术。因为大多数准晶合金系需要以较高的冷却速度凝固方可形成, 而热喷涂过程能够使这一需要得以实现。同时, 准晶具有高温塑性, 而热喷涂过程正是利用粉末高温下处于熔融或高塑状态的粉末液滴与基体碰撞冷却后塑性变形而相互堆积形成涂层的, 因此国际上许多准

晶研究者利用等离子喷涂技术制备准晶涂层^[5, 6]。然而, 等离子喷涂技术所获得的涂层具有较高的孔隙度和裂纹, 通常其孔隙度可达 1% ~ 8%^[7]。等离子喷涂准晶涂层的耐磨、耐蚀等力学性能及作为功能涂层时的电学和磁学性能因气孔的存在而受到影响, 需采取一些合适工艺改进。

本工作报道了对利用等离子喷涂-激光重熔工艺制备 AlCuFe 准晶态合金涂层的研究结果。

1 实验过程

将 Al, Cu, Fe 三种金属按 Al62.5Cu22.5Fe15 的成份配比在氩气气氛下感应熔炼为铸态合金锭。再用气体雾化法制备成粉末。用网筛将粉末分为粒度分别为: > 150 μm , 70 ~ 150 μm , 45 ~ 74 μm , 38 ~ 45 μm , < 38 μm 的五种粉末。考虑不同尺寸的粉末中 I 相的含量以及等离子喷涂对粉末流动性的要求, 选取粒度为 38 ~ 74 μm 的粉末作为等离子喷涂的粉末材料。

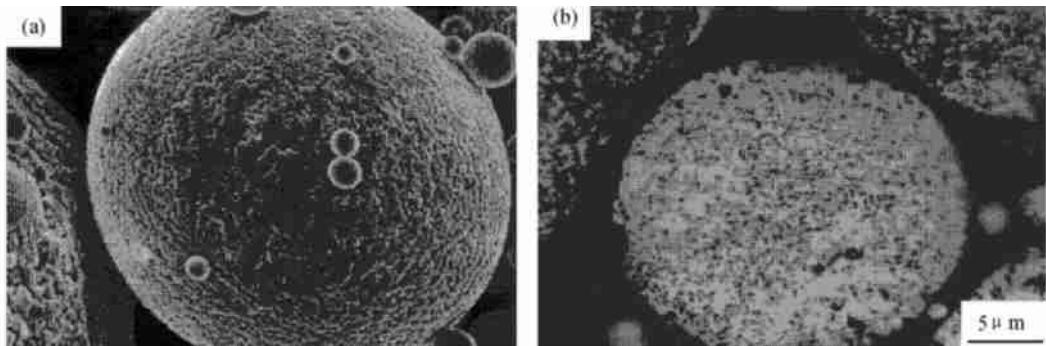


图1 等离子喷涂用 AlCuFe 准晶粉末的扫描电子显微像
(a) AlCuFe 准晶粉末外形扫描电子显微图像; (b) AlCuFe 准晶粉末剖面扫描电子显微像
Fig. 1 Scanning electron micrograph of AlCuFe quasicrystalline powder for plasma spray
(a) SEM of surface view; (b) SEM of cross-sectional view

表 1 AlCuFe 准晶粉末等离子喷涂的工艺参数		
Table 1 Parameters of plasma spray AlCuFe QC powder		
主气流量及压力 (Ar)	44L/ min	0. 61MPa
辅助气体流量及压力 (H ₂)	6L/ min	0. 44MPa
送粉气流量及压力 (Ar)	10L/ min	0. 41MPa
喷枪移动速度	500mm/ s	
喷涂角度	90 °	
冷却条件	双喷嘴以 0. 5MPa 的气压向表面吹空气	
等离子弧电流	400A	
喷涂距离	80mm	
送粉量	0. 31g/ s	
每次喷涂厚度	16. 0 m	
基体预热情况	150 ~ 230	

图 1 为等离子喷涂用气体雾化法所得 AlCuFe 准晶粉末的扫描电子显微像。从图 1a 所示的粉末外形扫描电子显微图像可以看出, 气体雾化法所得准晶粉末的外形为球状或椭球状。从图 1b 所示的粉末剖面扫描电子显微像可以看出气体雾化法所得 AlCuFe 准晶粉末由两相组成, 图中呈暗灰色的二十面体准晶相 (I 相) 为主相, 同时又夹杂着少量的亚稳相 -AlCu (Fe), 图中呈黑色。图 2 为待喷涂准晶粉末的 X 射线衍射分析结果。从图中可以看出预喷涂准晶粉末的主相是 I 相, 同时有一定的 相 (bcc CsCl 型 AlCu (Fe)) 和 相 (tetragonal-Al₂Cu)。

AlCuFe 准晶等离子喷涂涂层的制备是用 Metco 9M 等离子喷枪实现的。基体材料为低碳钢, 喷涂前作常规的表面喷砂处理以除去表面的油污及氧化皮达到一定的粗糙度, 从而提高涂层与基体的结合力。等离子喷涂实验所用的工艺参数如表 1 所示。从图 3 所

示的等离子喷涂准晶涂层的 X 射线衍射结果可以看出, 等离子喷涂准晶涂层主要由两相组成, 二十面体准晶相 (I 相) 和具有 bcc 型 CsCl 结构的 类似相。相对于原 AlCuFe 准晶粉末, 等离子喷涂后涂层中 I 相含量有所减少。利用自行研制的激光真空加工装置^[9]将所得等离子喷涂涂层在氩气气氛下作激光重熔处理。激光束光斑直径为 1mm, 激光功率固定为 300W, 激光扫描速度为 3, 4. 5, 6, 7. 5, 9, 11. 5mm/ s。用场发射扫描电子显微镜对所得等离子喷涂-激光重熔涂层作剖面显微结构观察, 并对涂层表面作 X 射线衍射分析, 以测试涂层的相结构。

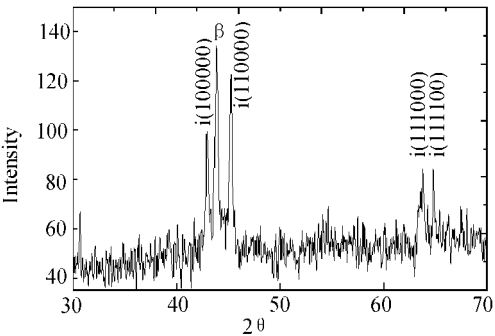


图2 气体雾化法所得 AlCuFe 准晶粉末的 X 射线衍射结果
Fig. 2 XRD of AlCuFe QC powder for plasma spray

2 结果与讨论

2. 1 激光扫描速度对涂层微观结构的影响

图 4a 为等离子喷涂涂层 300 倍扫描电子显微照片, 从图中可以看出等离子喷涂准晶涂层有很大的孔隙度, 涂层内部为处于熔融或高塑状态的准晶粉末与基体碰撞变形凝固后相互堆积在一起形成的层状结构, 涂层与基体之间是简单的机械结合。涂层中尚有

一定量的未熔准晶粉末。图 4b 为图 4a 中未熔生粉区的 2000 倍扫描电子显微照片。从图中可以看出, 气体雾化法所得准晶粉末在等离子喷涂过程中经等离子弧加热后颗粒由外向内熔化。同时有许多颗粒的内部尚未完全熔化, 而熔化后的颗粒外部由于 Al 元素的蒸汽压较高而相对 Fe 元素和 Cu 元素较多地蒸发逸失, 从而使成份有所偏离。颗粒内部中心核区的未熔部分则继续保持原气体雾化准晶粉末的成份。分别对图 4b 中黑色和灰色区域作 EDS 能谱分析发现, 黑色未熔生粉区的成份为 $\text{Al}_{55.37}\text{Cu}_{28.09}\text{Fe}_{16.54}$, 灰色熔化区域的成份为 $\text{Al}_{46.25}\text{Cu}_{33.74}\text{Fe}_{20.08}$ 。

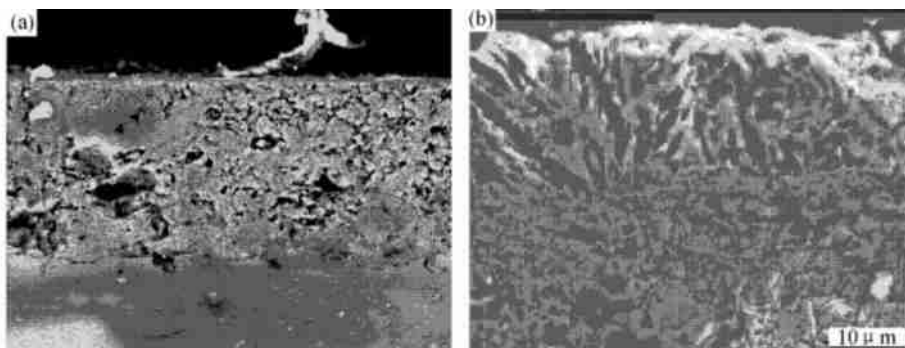


图 4 等离子喷涂涂层扫描电子显微照片

(a) 涂层剖面的 300 倍扫描扫描电子显微照片; (b) a 中黑色未熔区域的 2000 倍扫描电子显微照片

Fig. 4 Scanning electron micrograph of plasma spray AlCuFe QC coating

(a) Cross-sectional SEM of plasma spray coating (300 \times); (b) SEM of the unmelted area in (a) (2000 \times)

图 5 所示为激光功率 300W, 扫描速度分别为 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11.5mm/s 时, 实验所得等离子喷涂-激光重熔准晶涂层的剖面扫描电子显微像。从图中可以看出, 对于同种等离子喷涂工艺所得涂层, 在激光重熔过程中, 激光工艺参数的不同对涂层的显微结构均有不同程度的影响。当扫描速度较低 (3mm/s) 时, 所得涂层致密且熔池深度已越过涂层与基体的界面而到达基体内部。因而涂层与基体均被激光束加热熔化, 低碳钢基体中的铁元素与涂层内的 AlCuFe 准晶合金各组元元素在熔池内靠熔池张力的作用互相扩散实现涂层与基体的冶金结合。当激光功率固定为 300W 时, 随着扫描速度的增加, 熔池逐渐变浅且涂层内部也出现一定的熔化不充分区域。

由图 5a 和图 5b 可以看出, 激光束扫描速度分别为 3mm/s 和 4.5mm/s 的工艺过程所得等离子喷涂-激光重熔涂层的与基体熔化充分, 涂层形成细小的晶粒, 结构均匀致密。这表明, 激光扫描速度较低的情况下激光重熔过程中激光熔化涂层和基体所形成的熔池较深且熔池存在的时间相对较长, 这使得涂层中各组元原子有足够的时间充分扩散而均匀混合实

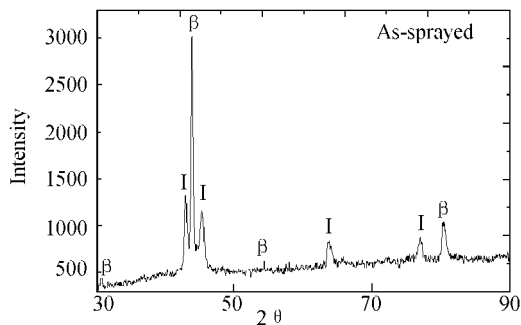


图 3 等离子喷涂 AlCuFe 准晶涂层的 X 射线衍射结果

Fig. 3 XRD of plasma spray AlCuFe QC coating

现合金化, 以生成成份均匀结构致密的新相。当激光扫描速度大于 7.5mm/s 时, 涂层中有局部区域熔化不充分。虽然相对于原等离子喷涂涂层, 激光重熔涂层的空隙度有很大程度的减小。但由于激光扫描速度过高, 在激光熔化过程中激光能量向涂层的耦合量不足以使涂层的熔化深度达到涂层-基体界面。同时涂层内部的熔化也不完全充分, 由于元素扩散不充分因而最终分布不均匀, 如图 5e 和 5f 所示, 从而影响涂层本身的性能以及涂层与基体的结合强度。

2.2 激光扫描速度对涂层相结构的影响

准晶态合金的形成对各组元金属的含量极为敏感, 因为在 Al-Cu-Fe 三元合金的相图中, 二十面体准晶仅存在于很窄的成份范围, 其理想成份为 $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_{15}$, 微小的成份偏移将会生成准晶类似相或其它晶相。同时准晶的形成也受熔体冷却速度的影响。AlCuFe 二十面体准晶相因冷却速度不同而有两种不同的形成机制^[8], 一是常规熔炼工艺过程中冷却速度较低的情况, 此时 I 相通过偏晶反应形成; 二是熔体自旋和气体雾化工艺过程中冷却速度较高的情况, I 相直接从过冷熔体中形成, 而没有 β 相和 γ 相的形成。

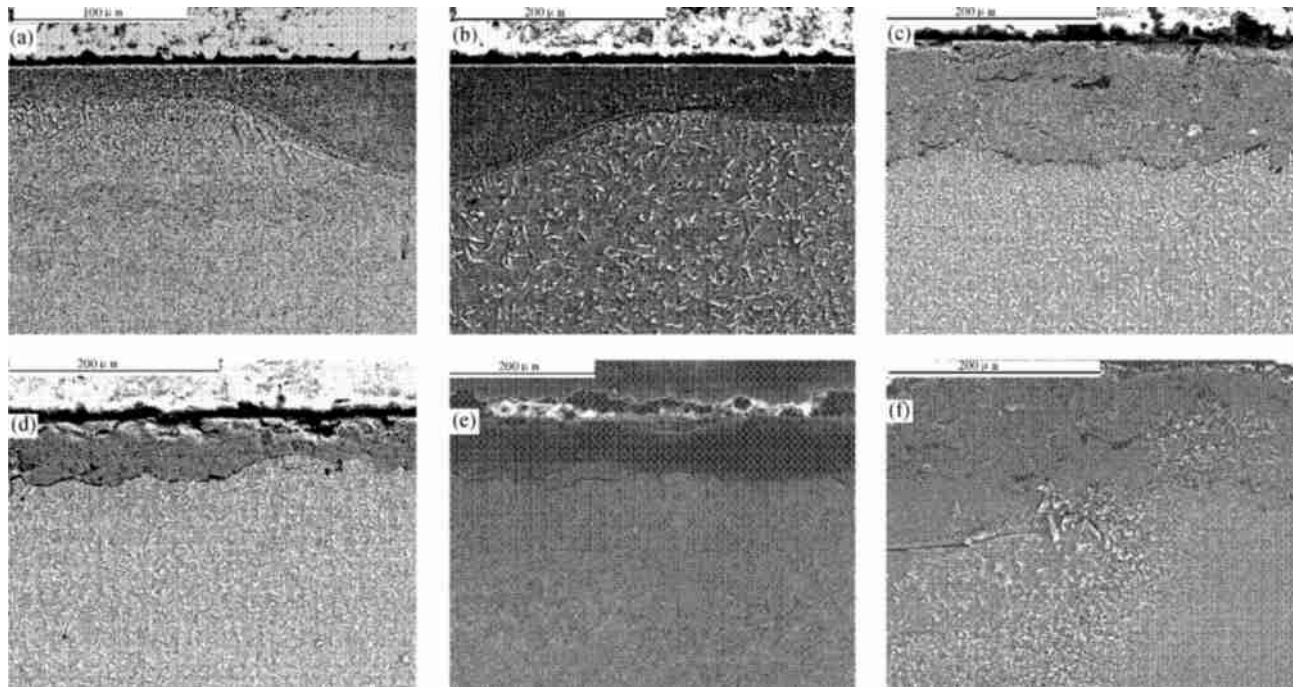


图 5 激光功率 300W, 激光扫描速度分别为 (a) 3mm/s, (b) 4.5mm/s, (c) 6mm/s, (d) 7.5mm/s, (e) 9mm/s, (f) 11.5mm/s 重熔 AlCuFe 准晶等离子喷涂涂层的剖面扫描电子显微照片

Fig. 5 Scanning electron micrograph of laser re-melted plasma spray AlCuFe QC coatings with the laser power fixed at 300W and laser scanning speed varied as (a) 3mm/s, (b) 4.5mm/s, (c) 6mm/s, (d) 7.5mm/s, (e) 9mm/s, (f) 11.5mm/s

在激光功率固定为 300W 的情况下, 随着激光扫描速度的增加, 涂层中 I 相与 相含量的比值 I/α 增加。这是因为随着激光扫描速度的增加, 涂层的熔凝行为发生了以下三方面的变化: 其一, 随着激光扫描速度的增加激光作用于准晶涂层所形成的熔池的寿命减小, 低碳钢基体中 Fe 元素向表面扩散的时间变短, 从而使 Fe 元素的扩散量减小。其二, 随着激光扫描速度的增加, 熔池的深度减小, 基体中的 Fe 元素在激光熔化等离子喷涂涂层和基体所形成的二者的合金化过程中, 向涂层的溶入量减少, 也就是说基体对涂层的稀释率减小。从而使涂层因基体的稀释而发生的成份变化的程度减小。涂层相对于 Al-Cu-Fe 二十面体准晶形成的理想成份的偏离量也减小。其三, 随着激光扫描速度的增加, 等离子喷涂准晶涂层在激光束扫描过后向基体热传导而获得的冷却速度增加。也就是说涂层在激光重熔过程中又经历了一次急冷过程, 且急冷过程的冷却速度随激光扫描速度的增加而增加。前已论述, 在高速冷却的过程中, I 相是从熔体中直接生成; 而在常规缓冷过程中 I 相是从熔体中通过 $\alpha + I$ 的偏晶反应生成。因此增加激光扫描速度从熔池寿命变短、熔池深度变浅、涂层冷却速度增加三个方面提高了涂层中 I 相的含量。两种等离子喷涂工艺所得准晶涂层作激光重熔处理后 I₁ 含

量比 I/α 随激光扫描速度的增加均呈增加趋势。

综上所述, 要同时保证涂层的结构致密性、涂层与基体的结合力以及涂层中二十面体准晶 I 相的含量, 对于一定的激光功率必须选择合适的激光扫描速度。对于本实验所用的 300W 激光, 扫描速度为 6.0~7.5mm/s 比较合适。

3 结论

(1) 采用等离子喷涂-激光重熔工艺成功制备了 AlCuFe 准晶涂层。

(2) 在激光功率固定为 300W 的情况下, 随着激光扫描速度的增加涂层的熔化深度减小。当扫描速度大于 7.5mm/s 时, 涂层的熔化深度未能达到涂层与基体的交界面, 从而使涂层不能与基体实现冶金结合。

(3) 在激光功率固定为 300W 的情况下, 随着激光扫描速度的增加, 基体对涂层的稀释度增加以及涂层在激光重熔过程中的冷却速度增加, 而使涂层中二十面体准晶相 (I 相) 和 类似相的含量比 I/α 增加。

(4) 要同时保证涂层的结构致密性、涂层与基体的结合力以及涂层中二十面体准晶 I 相的含量, 对于一定的激光功率必须选择合适的激光扫描速度。对于

(下转第 13 页)

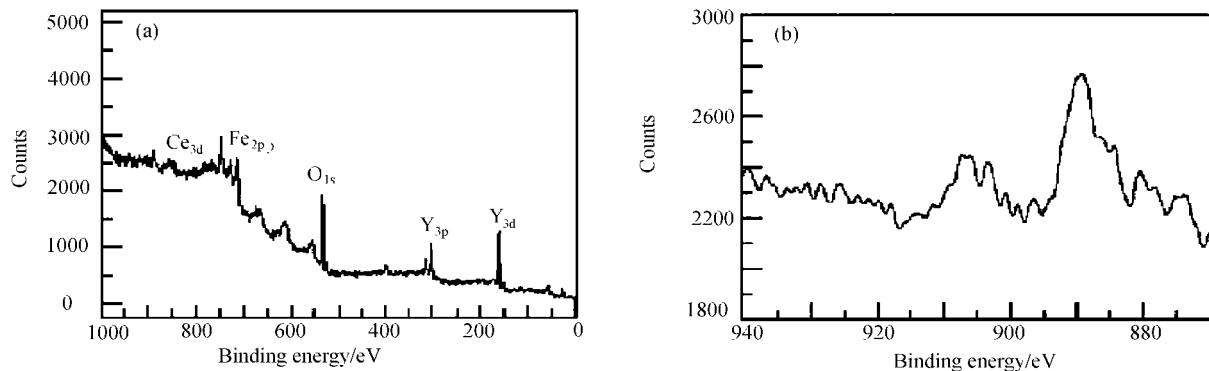


图4 Ce:YIG的XPS分析结果 (a) XPS全谱; (b) Ce离子的XPS图谱

Fig.4 XPS results of Ce:YIG (a) XPS total spectrogram; (b) XPS spectrogram of Ce ions

YIG的晶格。因为 Ce^{4+} 比 Ce^{3+} 化学稳定性高,如果 Ce^{3+} 离子没有掺入YIG晶格而以其它形式存在,则在高温很容易被氧化为 Ce^{4+} 离子。

3 结论

(1) 采用共沉淀法制备了YIG和Ce:YIG前驱体,并在900℃的煅烧温度下,得到了纯的YIG和Ce:YIG($\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{2.8}\text{FeO}_{12}$)相。

(2) Ce:YIG中没有 CeO_2 相的存在;Ce:YIG中Ce离子以正三价形式存在。 Ce^{3+} 离子被掺入到YIG的晶格。

(3) YIG和Ce:YIG颗粒呈球状,尺寸小于0.5 μm,且有一定程度的团聚。

参考文献

- [1] Sadao Higuchi, Yasunori Furukawa. Japanese Journal of Applied Physics. 1998 (38): 4122—4126.
- [2] You Xu, Jie Hui. Physical Review B. 1994, 50 (18): 428—434.
- [3] M Gomi, H Furuyama and M Abe. Journal of Applied Physics. 1990, (29): 56—58.
- [4] 江祖成, 蔡汝秀. 稀土分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [5] Y Okamura, T Kawakami and S Yamamoto. Journal of Applied Physics. 1997, 81 (8): 5653.
- [6] Xiaoyan ZHOU, Qiang LI. Valence control of Ce ions in Ce-doped yttrium iron garnets (Ce:YIG)[J]. Journal of materials Science Letters (Submitted).
- [7] M Jafelici Jr, R H M Godoi. Journal of Magnetic Materials. 2001 (226—230): 1421—1423.

收稿日期: 2002-05-17; 修订日期: 2002-09-06

作者简介: 周小燕(1978—), 女, 武汉理工大学材料学在读硕士, 研究方向为无机功能材料, 联系地址: 清华大学化学系(100084)。

* * * * *

(上接第10页)

本实验所用的300W激光,光斑直径为1mm时,扫描速度为6.0~7.5mm/s比较合适。

参考文献

- [1] D Shetchman, I Blech, D Gratias, J W Cahn. Metallic Phase with Long-Range Order and No Translational Symmetry[J]. Phy Rev Lett, 1984, 53: 1951—1953.
- [2] 董闯. 准晶材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [3] J M Dubios, S S Kan, J Vonstebut. Quasicrystalline low-friction coatings[J]. J Mater Sci Lett, 1991, 10: 537—541.
- [4] S S Kang, J M Dubios. Tribological properties of quasicrystalline coatings[J]. J Mater Res, 1993, 8 (10): 2471—2481.
- [5] E Fleury, S M Lee, W T Kim. Effects of air plasma spraying parameters on the Al-Cu-Fe quasicrystalline coating layer[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2000, 278: 194—204.
- [6] Sordelet D J Besser, M F, Logsdon J L. Abrasive wear behavior of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coatings[J]. Materials Science & Engineering A, 1998, A255 (1-2): 54—65.
- [7] 曲敬信, 汪泓宏. 表面工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [8] S M Lee, B H Kim, W T Kim, D H Kim. Characterization of thermal sprayed Al(Si)-Cu-Fe(Cr) quasicrystalline alloy coating layers[J]. Mater Sci Eng A.
- [9] 袁伟东, 邵天敏, 周明, 陈大融. 真空激光快速扫描/蒸发沉积装置的研制[J]. 中国激光, 2002, 2: 181—184.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50075042)

作者简介: 袁伟东(1975—), 男, 机械设计专业博士生, 研究方向为准晶态合金涂层的制备及摩擦学性能, 联系地址: 清华大学摩擦学重点实验室(100084)。