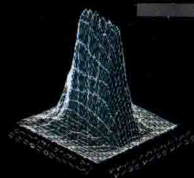
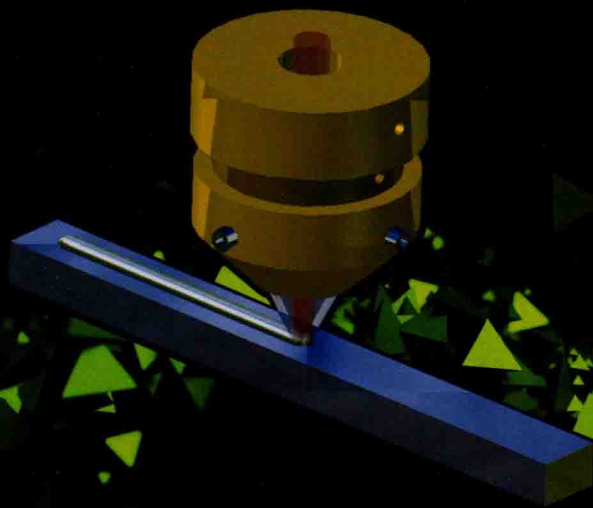


非晶复合涂层 大功率激光制备技术



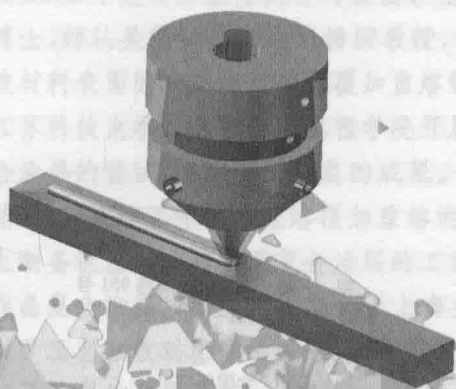
李瑞峰 李铸国 著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

非晶复合涂层 大功率激光制备技术

李瑞峰 李铸国 著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

本书分别采用激光熔覆加重熔两步法以及激光熔覆一步法在低碳钢表面上制备镍基与铁基非晶复合涂层;重点探讨了工艺参数对涂层微观组织、相组成以及非晶形成能力的影响规律;并系统测试了涂层的显微硬度、耐磨性能、电化学腐蚀性能和热稳定性等性能;最后借助非晶复合涂层激光制备过程温度演变的有限元模拟,阐明了涂层中非晶相的形成机制。

本书适合研究生、教师和科研工作者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

非晶复合涂层大功率激光制备技术/李瑞峰,李铸国著. —上海:上海交通大学出版社,2017

ISBN 978-7-313-16271-7

I. ①非… II. ①李…②李… III. ①非晶态材料—金属复合材料—大功率激光器—金属涂层—研究 IV. ①TN248

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 311335 号

非晶复合涂层大功率激光制备技术

著 者: 李瑞峰 李铸国

出版发行: 上海交通大学出版社

邮政编码: 200030

出 版 人: 郑益慧

印 制: 凤凰数码印务有限公司

开 本: 710mm×1000mm 1/16

字 数: 198 千字

版 次: 2017 年 1 月第 1 版

书 号: ISBN 978-7-313-16271-7/TN

定 价: 88.00 元

地 址: 上海市番禺路 951 号

电 话: 021-64071208

经 销: 全国新华书店

印 张: 11

印 次: 2017 年 1 月第 1 次印刷

版权所有 侵权必究

告读者: 如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话: 025-83657309

前言

非晶态合金,又称金属玻璃(metallic glass),是一种在原子排列上通常呈现长程无序但是短程呈现有序排列的金属材料。由于特殊的原子结构排列使其在许多方面具有比常规的晶态合金更加优异的物理、化学和力学行为,成为近年来材料领域的研究热点之一。利用激光熔覆技术或激光熔覆加重熔技术制备非晶涂层是对非晶合金制备技术的新拓展,不仅对非晶纳米晶在激光快速加热-冷却条件下的转变机制有着重要的理论价值,而且由于其工艺简单,熔覆合金系材料廉价易得,因此能够在实际生产中大量应用,是一种制备耐磨涂层的新工艺和新方法,具有广阔的应用前景。

上海交通大学材料科学与工程学院上海市激光制造与材料改性重点实验室于2006年起即开展传统材料表面铁基非晶的制备和研究工作。作者作为在职博士,师从吴毅雄教授与李铸国教授,于2008年起开展镍基非晶复合涂层在传统材料表面的大功率激光熔覆加重熔制备与表征工作,并且于2013年毕业后在江苏科技大学材料科学与工程学院开展了采用激光熔覆一步法制备镍基非晶复合涂层的尝试,并取得了一定的成果。本书是作者基于前期研究成果的系统总结,分别阐述了采用激光熔覆加重熔两步法以及激光熔覆一步法在低碳钢表面上制备镍基与铁基非晶复合涂层的工艺方法,获得了最佳的工艺参数,其中铁基非晶复合涂层的制备主要依托于上海交通大学朱彦彦老师的研究成果;重点探讨了工艺参数对涂层微观组织、相组成以及非晶形成能力的影响规律;并系统测试了涂层的显微硬度、耐磨性能、电化学腐蚀性能和热稳定性等性能;最后借助非晶复合涂层激光制备过程温度演变的有限元模拟,阐明了涂层中非晶相的形成机制。相关研究成果将为大功率激光制备非晶的过程控制、工艺优化及其非晶形成机制的进一步深入研究提供基础数据和技术支持。

本书第1章介绍了激光熔覆技术和激光重熔技术的基本原理、特点及大功率半导体激光和光纤激光的优缺点,阐述了采用激光熔覆加重熔工艺和激光熔覆工艺制备非晶复合涂层的原理基础和主要优势。同时,阐述了非晶涂层制备的背景及其可能的应用示例。并详细论述了目前国内外针对在传统材料表面开

展大功率激光制备非晶或非晶复合涂层的国内外研究现状,并给出了本书的研究内容。

第2章主要阐述了采用激光熔覆加重熔两步法工艺制备镍基非晶复合涂层所采用的实验材料、实验设备和实验方法。分析了激光工艺参数变化对涂层内部组织分布、相组成尤其是非晶体积含量的影响,重点探讨了稀释率对涂层非晶含量的影响,并对涂层的显微硬度和耐磨性能进行了描述和分析。通过第2章的阅读,有利于读者把握激光熔覆加重熔这一工艺制备非晶复合涂层的特点,从而为试图采用这种工艺进行非晶复合涂层的读者提供参考。

第3章和第4章分别阐述了采用激光熔覆一步法工艺制备铁基非晶复合涂层和镍基非晶复合涂层的实验材料、实验设备和实验方法。并分析了激光工艺参数对涂层内部组织分布、相组成尤其是非晶体积含量的影响规律,同时还探讨了在涂层不同截面组织的分布特征和产生原理。另外,详细给出了涂层在显微硬度实验、纳米压痕实验、摩擦磨损实验、电化学实验和高温加热实验时的性能和组织变化。通过这两章的阅读可以使读者更好地掌握激光熔覆制备非晶复合涂层的工艺特点,也可对非晶涂层的性能有更直观的了解。

第5章通过采用激光熔覆加重熔以及激光熔覆过程温度场变化的有限元模拟,并借助冶金学理论,阐述了采用大功率激光制备非晶复合涂层时各组织的形成机制。通过本章的阅读,可以使读者对非晶形成的机理有更深入的认识,同时还可了解采用大功率激光制备非晶复合涂层和传统铜模铸造制备大块非晶的异同。

本书综合考虑了实践性和理论性,并且相关理论都基于实验结果的推导与提炼,适合于研究生、教师及科研工作者阅读。本书各章之间具有连贯性,又有一定的独立性,读者可根据需要挑选有关章节参阅。

本书撰写过程中,参阅了大量国内外学者的研究成果,在此一并表示诚挚的谢意。

由于采用大功率激光制备非晶复合涂层影响因素多并且相互之间作用复杂,作者水平有限,书中不足之处敬请读者批评指正。

最后,感谢国家自然科学基金项目《激光熔覆 NbC 颗粒复合镍基非晶涂层结构调控及其强韧化机理》(51405206)和《高功率半导体激光熔覆铁基非晶涂层的机理与性能研究》(50971091)对本研究的资助。

第5章 非晶复合涂层的激光熔覆机制	徐林林等	111	135
5.1 激光熔覆非晶合金复合涂层原理	朱德鑫等	111	

目 录

5.1.2 激光熔覆非晶合金复合涂层的形成机制	111	127
5.1.3 激光熔覆非晶合金复合涂层的性能特点	111	127
5.1.4 激光熔覆非晶合金复合涂层的制备工艺	111	127
5.2 基于生死单元的激光熔覆非晶合金复合涂层的制备工艺	111	127

第1章 绪论		1
--------	--	---

1.1 引言	1	1
1.2 激光熔覆技术	2	2
1.3 激光重熔技术	6	6
1.4 大块非晶合金的发展	7	7
1.5 非晶态材料的制备技术	9	9
1.6 非晶涂层的激光制备研究现状	10	10
1.7 本书的研究内容	13	13

第2章 镍基非晶复合涂层的激光熔覆加重熔制备		14
------------------------	--	----

2.1 试验材料及方法	14	14
2.1.1 基体材料	14	14
2.1.2 合金粉末	15	15
2.1.3 激光熔覆及重熔试验	15	15
2.2 涂层组织观察和分析	19	19
2.2.1 稀释率对重熔涂层非晶形成能力的影响	19	19
2.2.2 组织均匀性对重熔涂层非晶形成能力的影响	28	28
2.2.3 重熔时激光扫描速度对涂层非晶形成能力的影响	35	35
2.3 涂层性能表征	38	38
2.3.1 显微硬度测试	38	38
2.3.2 纳米压痕测试	40	40
2.3.3 摩擦磨损性能	45	45
2.4 本章小结	50	50

第3章 镍基非晶复合涂层的激光熔覆制备		52
---------------------	--	----

3.1 试验材料及方法	52	52
-------------	----	----

3.1.1	基体材料	52
3.1.2	熔覆粉末	53
3.1.3	激光熔覆设备及方法	53
3.1.4	熔覆层组织及性能测试设备与方法	54
3.2	涂层组织观察和分析	55
3.2.1	稀释率对熔覆层界面组织的影响	55
3.2.2	稀释率对熔覆层中部组织的影响	57
3.2.3	不同稀释率下熔覆层元素分布	58
3.2.4	不同稀释率下熔覆层物相的分析	61
3.2.5	热输入变化对熔覆层组织的影响	64
3.3	涂层性能表征	72
3.3.1	显微硬度测试	72
3.3.2	摩擦磨损测试	73
3.4	本章小结	77
第4章	铁基非晶复合涂层的激光熔覆制备	78
4.1	试验材料及方法	78
4.1.1	基体材料	78
4.1.2	熔覆粉末	79
4.1.3	激光熔覆设备及方法	79
4.1.4	熔覆层组织及性能测试设备与方法	80
4.2	激光熔覆层宏观形貌及组织分析	83
4.2.1	激光工艺参数对熔覆层形貌及尺寸的影响	83
4.2.2	激光工艺参数对稀释率和熔覆层组织分布特征的影响	84
4.2.3	激光熔覆工艺对熔覆层非晶含量的影响	88
4.2.4	熔覆层的梯度组织结构分析	94
4.3	熔覆层性能表征	103
4.3.1	熔覆层的硬度和纳米压痕测试	103
4.3.2	摩擦磨损测试	108
4.3.3	熔覆层的电学腐蚀行为	111
4.3.4	熔覆层的热稳定性分析	113
4.3.5	热处理对熔覆层组织结构和性能的影响	115
4.4	本章小结	123

第5章 非晶复合涂层的组织形成机制	125
5.1 激光重熔过程温度场有限元模拟	125
5.1.1 模型的建立	126
5.1.2 模拟计算结果	127
5.1.3 激光熔覆+重熔制备镍基非晶复合涂层的热力学及动力学特征	132
5.1.4 激光熔覆+重熔制备镍基非晶复合涂层的形成机制	139
5.2 基于生死单元的激光熔覆温度场有限元模拟	141
5.2.1 实体模型的建立	142
5.2.2 边界条件与加载热源	143
5.2.3 材料属性	144
5.2.4 网格划分	144
5.2.5 模拟计算结果	145
5.2.6 熔覆层微观组织的形成机制	150
5.3 本章小结	153
参考文献	155
索引	164

第 1 章 绪 论

1.1 引言

非晶态合金又称为金属玻璃,具有长程无序、短程有序的亚稳态结构特征。固态时其原子的三维空间呈拓扑无序排列,并在一定温度范围内这种状态保持相对稳定。与传统的晶态合金相比,非晶合金具备很多优异的性能,如高强度、高硬度、耐磨和耐腐蚀等,因而引起人们极大的兴趣。目前,随着非晶合金体系的发展,镍基非晶合金形成能力得到很大提升,由于其具有优异的力学和物理性能及其相对于其他合金体系的蕴藏更加丰富,使得其越来越受到人们的重视,成为目前一种具有极大应用前景的非晶合金^[1, 2]。目前这些材料还没有大范围推广应用,主要是其制备工艺过程难以控制,在实际中很难制备大块非晶材料,其应用主要限制在薄带、细丝、粉末等低维度形状上,另外,非晶材料的本征脆性也在一定程度上限制了其应用,在绝大部分条件下不能作为结构材料使用。通过表面工程技术在传统材料表面获得一层非晶涂层可以大大提高其表面硬度、耐蚀及耐磨性能,在材料表面改性领域具有十分巨大的潜在应用价值,目前受到国内外学者的广泛重视,是当前表面工程技术领域研究的热点之一。

表面工程技术是再制造工程的支撑技术之一。表面工程技术是指对材料(金属、陶瓷、高分子和复合材料等)表面进行涂覆和改性等技术的处理,以改变材料表面形态、化学组成、组织结构或应力状态,获得所需表面性能的系统性工程。表面工程最大优势是能够以某种方法制备出优于基体材料性能的表面功能涂层,赋予零件耐高温、耐磨损腐蚀、抗疲劳和防辐射等性能。这层表面材料与制作部件的整体材料相比,厚度薄且面积小,但却承担着工作部件的绝大部分功能^[3]。激光熔覆技术是 20 世纪 70 年代随着大功率激光器的发展而兴起的一种新的表面工程技术,是指在激光束作用下将合金粉末或陶瓷粉末与基体表面迅速加热并熔化,激光束移开后自激冷却形成稀释率极低、与基体材料呈冶金结合的表面涂层,从而显著改善基体表面耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化及电气特性等的一

种表面强化方法^[4]。它是一门集激光加热熔化、熔池中物质交互作用及快速凝固成形等多学科交叉的新技术。而激光熔凝(激光重熔)处理是用较高功率密度的激光束,在金属或合金表面扫描,使表层金属熔化,随后快速冷却凝固,冷却速率通常为 $10^2 \sim 10^6$ K/s,有时甚至能达到 10^{12} K/s,从而得到细微的接近均匀的表层组织,比之未处理表面,通常具有较高的抗磨损和抗腐蚀性能。因此采用激光熔覆技术可获得稀释率极低的熔覆层,使得非晶合金体系的成分得到保证,由于激光熔覆时具有快速加热和快速冷却的特点,可实现在传统晶体材料表面制备非晶复合涂层。同时也可采用激光熔覆技术获得指定成分的涂层,再利用激光重熔产生的大冷却速率制备非晶复合涂层。

利用激光熔覆技术或激光熔覆加重熔技术制备非晶涂层是对非晶合金制备技术的新拓展,不仅对非晶纳米晶在激光快速加热-冷却条件下的转变机制有着重要的理论价值,而且由于其工艺简单、熔覆合金系材料廉价易得而能够在实际生产中大量应用,是一种制备耐磨涂层的新工艺和新方法,具有广阔的应用前景。

1.2 激光熔覆技术

激光熔覆(laser cladding)技术是 20 世纪 70 年代随着大功率激光器的发展而兴起的一种新的表面改性技术,是在激光束作用下将合金粉末或陶瓷粉末与基体表面迅速加热并熔化,光束移开后自激冷却形成稀释率极低、与基体材料呈冶金结合形成表面涂层,从而显著改善基体表面耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化及电气特性等的一种表面强化方法^[5-8]。

与堆焊、喷涂、电镀和气相沉积相比,激光熔覆具有稀释度小、组织致密、涂层与基体结合好、适合熔覆材料多、粒度及含量变化大等特点,因此激光熔覆技术应用前景十分广阔。

从当前激光熔覆的应用情况来看,其主要应用于三个方面:①对材料的表面改性,如燃气轮机叶片,轧辊,齿轮等。②对产品的表面修复,如转子、模具等。有关资料表明,修复后的部件强度可达到原强度的 90% 以上,其修复费用不到重置价格的 1/5,更重要的是缩短了维修时间,解决了大型企业重大成套设备连续可靠运行所必须解决的转动部件快速抢修难题。另外,对关键部件表面通过激光熔覆超耐磨抗蚀合金,可以在零部件表面不变形的情况下大大提高零部件的使用寿命;对模具表面进行激光熔覆处理,不仅提高模具强度,还可以降低 2/3 的制造成本,缩短 4/5 的制造周期。③快速原型制造。利用金属粉末的逐层烧结叠加,快速制造出模型。利用激光熔覆技术快速制造零件的技术,又称作

LENS (laser engineered net shaping)、DLF (direct laser fabrication)、DMD (direct metal deposition)、LC (laser consolidation) 等^[9]。

激光熔覆技术主要分为预置送粉式激光熔覆、同步送粉式激光熔覆和丝材激光熔覆等三类,其中同步送粉式激光熔覆应用最为广泛,在熔覆过程中激光束照射基材形成液态熔池,合金粉末在载气的带动下由送粉喷嘴射出,与激光作用后进入液态熔池,随着送粉喷嘴与激光束的同步移动形成熔覆层。同步送粉法具有易实现自动化控制、激光能量吸收率高、熔覆层内部无气孔和加工成形性良好等优点,尤其熔覆金属陶瓷可以提高熔覆层的抗裂性能,使硬质陶瓷相可以在熔覆层内均匀分布。若同时加载保护气,可防止熔池氧化,获得表面光亮的熔覆层,图 1-1 为同步送粉式激光熔覆在工业中的实际应用。

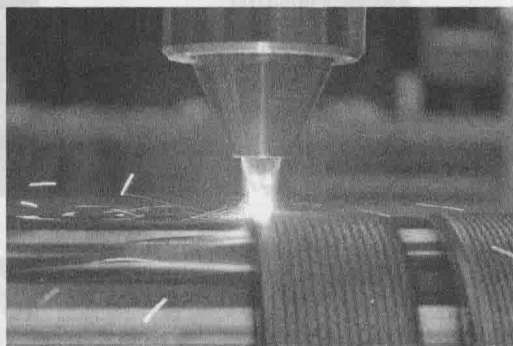


图 1-1 同步送粉式激光熔覆实例

目前应用于激光熔覆的激光器主要有 CO_2 激光器、YAG 激光器、半导体激光器及光纤激光器等。对于连续 CO_2 激光熔覆,国内外学者已做了大量研究。近年来高功率 YAG 激光器的研制发展迅速,YAG 激光器输出波长为 $1.06\text{ }\mu\text{m}$,较 CO_2 激光波长小 1 个数量级,主要用于有色合金表面改性。同时,随着激光光源技术的发展,大功率半导体激光也受到人们的关注。大功率半导体激光是一种典型的现代柔性热源,在模具表面改性上凸显其优良的应用特性,其优点有^[10-13]:

(1) 处理层质量高。研究表明,半导体激光表面处理层裂纹更少,开裂发生概率更小;处理层均匀,表面光滑。

(2) 一致性和重复性好。激光材料加工的工业应用需要考虑工艺的一致性和重复性。研究表明,半导体激光材料加工较其他激光材料加工,比如 Nd:YAG 激光材料加工,具有更好的一致性和重复性。

(3) 功率密度可调,一次处理范围大。大功率半导体激光具有矩形光斑能量分布,在慢轴上呈高帽分布,在快轴上呈高斯分布,如图 1-2 所示。这种独特的光斑能量分布使得大功率半导体激光器适合于大面积均匀加热,对实现激光硬化、合金化以及熔覆等表面改性十分有利。

(4) 吸收率高,适应性广。半导体激光的波长在 $800\sim 940\text{ nm}$ 范围,由于波长较短,金属材质表面对半导体激光的吸收率较 CO_2 激光大大提高。因此,大

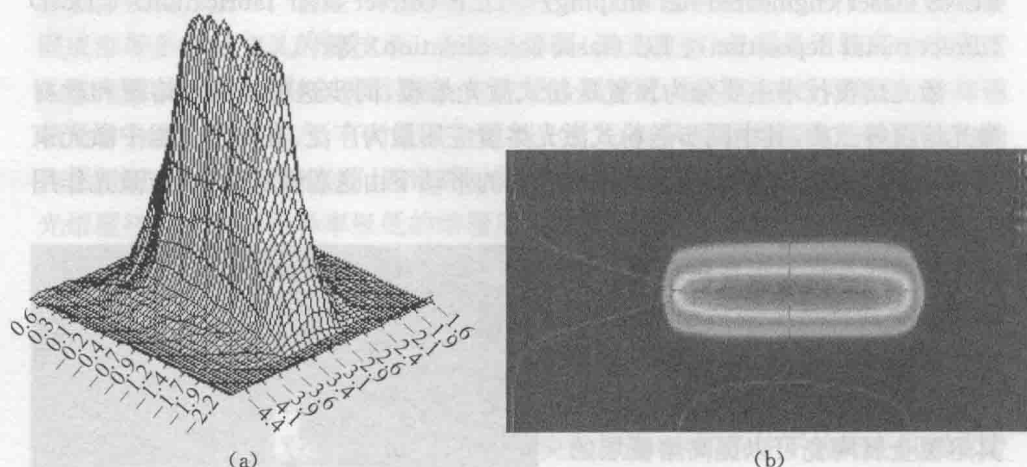


图 1-2 大功率半导体光斑能量分布

(a) 三维形貌 (b) 截面能量分布

功率半导体激光表面改性技术几乎可用于所有模具。

(5) 转换效率高,降低能耗。大功率半导体激光器具有高达 30% 以上的能量转换效率,相比 CO_2 激光器和 Nd: YAG 激光器,能量转换效率大大提高。因此,利用大功率半导体激光表面改性技术,可以有效节约能源。

(6) 绿色加工,降低环境负担。激光表面处理技术降低环境负担不仅表现在其本身是绿色加工技术,而且表现在对于模具的再制造功能。模具的激光表面再制造技术可以同时降低成本和环境负担。

(7) 柔性好,易三维运作。大功率半导体激光器结构紧凑,较同功率的 CO_2 激光器和 Nd: YAG 激光器,重量大大降低,可以集成在机器人手臂或者加工专机中,对于完成复杂结构模具复杂三维表面的表面改性,具有高度柔性。

(8) 投资成本和运行成本低。随着技术的进步,目前与同功率 CO_2 激光器、Nd: YAG 固体激光器和半导体激光器比较,大功率半导体激光器的投资成本已略低于 CO_2 激光器,大大低于 Nd: YAG 激光器;同时,由于大功率半导体激光器高达 30% 以上的转换效率和基本上不需要维修的特点,运行成本大大降低。

近年来,由于对激光加工柔性加工以及对光束质量的更高要求,光纤激光器随之诞生并得到广泛应用。光纤激光器的最大特点就是一根光纤穿到底,整台机器高度实现光纤一体化。除此之外,光纤激光还具有下列特点。

1) 免调节、免维护、高稳定性

传统激光器产生激光离不开谐振腔,而谐振腔的存在使得激光器调节、维护非常困难,如 CO_2 气体激光器、DISK 固体激光器等都需要在激光器安装时仔细

调整光学镜组,使用过程中还得定期检查维护相应的部件,才能保证激光器的正常使用。而光纤激光器光学谐振是在光纤内部完成,没有传统意义上的光学谐振腔,因此可以实现免维护、免调节而具有高的稳定性,这是对传统激光器质的突破。

2) 电光转换效率高

传统固体激光器的光电转换效率很低,如 Nd: YAG 激光器光电转换效率不超过 3%, DISK 激光器的光电转换效率不超过 20%,而光纤激光器转换效率不低于 27%,远远超过传统固体激光器。光纤激光器光电转换效率高的根本原因在于泵浦源采用双包层光纤泵浦技术,泵浦光在双包层的光纤中由于全反射原理而反复泵浦,增加能量吸收,而其他激光器却不具备这样的能量吸收模式,故光电转换效率低于光纤激光器。

3) 环境容忍度高

传统激光器由于存在复杂的光学镜组,因此对环境振动要求很高,如 DISK 激光器要求激光器安装位置必须要很严格的减震措施,而光纤激光没有传统意义的光学镜组,因此可以耐冲击、耐振动,即激光器挪位可以不用调整激光器,使得激光器现场施工成为可能。

传统激光器由于激光泵浦要求条件苛刻,对激光环境的温度、湿度及灰尘有严格的要求,而光纤激光器泵浦在光纤内部,且各个泵浦源是并联的二极管模块,灰尘对激光泵浦不会造成影响,同时温度、湿度要求条件也要宽泛的多,增强光纤激光器的环境容忍性,使野外及海上作业成为可能。

4) 体积小巧、光纤传输

光纤激光器没有复杂的光学镜组,光电转换效率高于传统激光器,因此光纤激光器的体积显著小于其他激光器,体积小巧使得激光器场地占用小,可以方便地集成在成套加工设备中,也可以方便地运输,便于应用于不同的现场作业。

光纤激光器采用光纤传输,同时一台激光器可以最多输出六路光纤,实现一机多位的加工作业;激光在光纤内部是全反射,能量损失小,可以远距离柔性传输(200 m 范围内),使得光纤加工应用非常灵活,减少加工准备工作,提高生产效率。

5) 光束质量优异

单模光纤激光器光束质量接近理论极限,多模光纤激光器光束质量接近 CO₂ 激光器 TEM₀₀ 模,优异的光束质量使得光纤激光器具备多个领域的应用能力,如焊接、切割、钻孔、熔覆等,同时加工对象也是其他激光器不能比拟的,如在铝合金、铜合金焊接方面,具有明显的优势。

光纤激光器的光束质量优异,对焊接而言,可以获得更大的熔深熔宽比,因

此与传统激光器相比,相同功率的激光器,可以获得更大的熔深、更快的焊接速度、更小的焊接变形量,从而保证更好的焊接质量。

自激光熔覆技术开发应用以来,最先应用和研究最广的涂层材料是自熔合金^[14]。在此基础上,根据服役条件和更加严格的性能要求,在自熔合金中加入各种高熔点的碳化物(TiC, SiC, BC 和 WC 等)、氮化物、硼化物和氧化物陶瓷颗粒,形成了复合涂层甚至纯陶瓷涂层^[15-17],使熔覆层的硬度和耐磨性得到了显著提高^[18-22]。

1.3 激光重熔技术

激光重熔是材料表面熔融强化技术的一种重要方法,它是利用高能量密度激光束将具有不同成分、性能的合金快速熔化,在基体表面形成与基体具有完全不同成分和性能的合金层的快速凝固过程。激光重熔属于激光熔覆技术中的合金预置法,是指将待熔的合金材料通过某种方式(如黏结、喷涂、电镀、预置丝材或板材等方法)预先覆盖在基体表面,然后采用激光束在合金预覆层表面扫描,合金预覆层表面吸收激光能量使温度升高并熔化,同时通过热传导将表面热量向内部传递,使整个合金预覆层及一部分基体熔化,激光束离开后熔化的金属快速凝固而在基体表面形成冶金结合的重熔层^[23]。

激光重熔工艺和激光熔覆工艺存在很大的不同,具有以下几方面的特点:

(1) 激光重熔加热和冷却速度极快,可以获得和基体不同的组织结构和性能(如晶粒细化、硬度增加或者产生新的相等)。

(2) 激光可以对需要处理的局部区域进行表面处理,无接触、无污染,对基体或者工件的热影响较小,并容易实现自动化工艺。

(3) 重熔涂层与基体的结合强度可以得到显著的改善,比一般喷涂过程可得到更大的结合力。

(4) 涂层的稀释度可以降低到最低限度,减少基体成分对重熔层组织和性能的影响,从而得到所设计的表面性能。

(5) 由于激光重熔过程速度快,因此容易在涂层和基体之间形成较大的内应力,并导致裂纹的产生,这一点需要特别注意。

(6) 由于激光重熔过程一般选择较快的重熔扫描速度,因此加热和冷却过程迅速,使得激光重熔对基体的热影响较小,一般不会引起大的变形。

目前,激光重熔技术已经广泛应用于汽车工业、航空航天工业、磨具和轧辊行业等需改善基体材料耐磨性或耐蚀性的场合,受到广泛的重视。

1.4 大块非晶合金的发展

自然界中存在的物质,从组成物质的原子模型考虑,物质可以分为有序结构和无序结构。晶体为典型的有序结构,而气态、液态和某些固体都属于无序结构^[7]。所谓的非晶态合金是指具有短程有序,但不具有长程有序结构的金属合金,又因为其具有金属合金的一些特性,故它们也称为玻璃态合金或者非晶合金^[8]。非晶态合金的长程无序但短程有序排列的结构通常是指该合金的原子在空间排列上不呈周期性和平移对称性,但在 $1\sim 2\text{ nm}$ 的微小局域内与近邻或次近邻原子间的键合呈周期性排列,如图1-3所示。

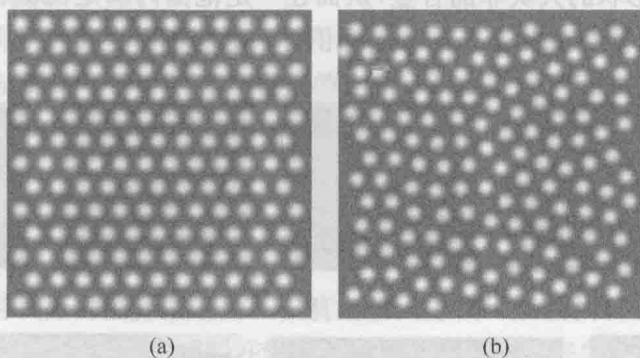


图1-3 晶体和非晶的原子排布

(a) 晶体 (b) 非晶体

即使在21世纪,金属及其合金仍然是人类所使用的材料中最重要的一种,包括结构材料、功能材料和生物材料等。几千年来,人们使用的大块金属材料也就是说可在三维空间使用的材料,也仅有晶体金属材料。在1990年以前,还未见到可以采用铜模铸造工艺来制备毫米级大块非晶材料的文献报道。直到1990年,毫米级的大块非晶合金(BGA)才通过选择特定多组元合金元素并具有较宽液体过冷区间的非晶合金体系实现成功制备^[6]。从通过铸造方式成功制备第一个大块非晶合金开始,近20年来,国内外学者开展了大量关于大块非晶合金制备及其性能表征的研究^[24, 25]。目前为止,通过铜模铸造方式制备的尺寸可以大于 2 cm 的非晶合金体系主要包括 $\text{Zr}^{[26, 27]}$, $\text{Zr}-\text{Be}^{[28]}$, $\text{Pd}^{[29]}$, $\text{Pt}^{[30]}$, $\text{Mg}^{[31]}$, $\text{La}^{[32, 33]}$, $\text{Ni}^{[34]}$ 和 $\text{Cu}^{[35]}$ 等,而尺寸可以大于 1 cm 的主要有 $\text{Fe}^{[36]}$, $\text{Co}^{[37]}$ 和 $\text{Ti}^{[38]}$ 等。同时,相关报道表明,目前制备大块非晶所需的最低临界冷却速率最低可达 0.0067 K/s ,而在20世纪90年代制备大块非晶和金时所需临界

冷却速率约是此值的 10^8 倍。过冷熔体热稳定性的急剧下降使得制备具有不同外形的大尺寸大块非晶合金成为可能。

到目前为止,采用 Pd-Cu-Ni-P 合金系可制备直径为 72 mm、高度为 75 mm^[39]和直径为 80 mm、高度为 85 mm 的铸锭,采用 Zr-Al-Ni-Cu^[40]、Cu-Zr-Al-Ag^[41]以及 Ni-Pd-P-B^[42]等合金系制得直径为 25~30 mm、高度为 40~50 mm 的锭形非晶合金;分别采用 Pd-Cu-Ni-P 系及 Pt-Pd-Cu-P 系合金制备直径为 25 mm、长度为 300 mm 以及直径为 40 mm、长度为 100 mm 的圆柱棒材;同时还可采用 Pd-Cu-Ni-P、Zr-Al-Ni-Cu 以及 La-Al-Ni-Cu 系合金制备直径为 10 mm,壁厚为 1 mm 的空心管状非晶合金,如图 1-4 所示^[43]。由图 1-4 可以看出,随着大块非晶制备理论的不断成熟,已可以制备不同尺寸、不同形状的大块非晶合金,从而在一定范围内满足机械零部件的制作需要。

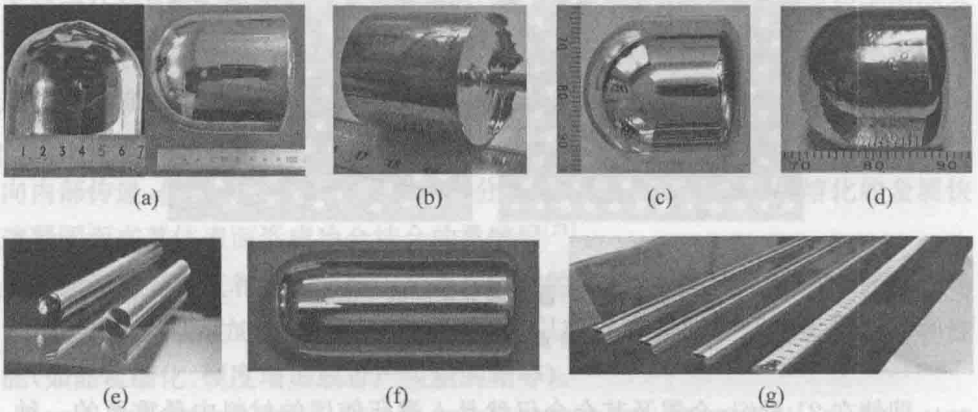


图 1-4 Pd、Ni、Cu 和 Zr 基厘米级大块非晶

(a) Pd-Cu-Ni-P (b) Zr-Al-Ni-Cu (c) Cu-Zr-Al-Ag (d) Ni-Pd-P-B (e) Pd-Cu-Ni-P (f) Pt-Pd-Cu-P (g) Pd-Cu-Ni-P

与传统晶态合金材料相比,块体非晶合金材料表现许多优异的性能,归纳总结为以下几个方面:

(1) 具有良好或优异的力学性能。如高屈服强度、大弹性应变极限、屈服前基本上完全弹性、屈服时基本上完全塑性、无加工硬化现象、高疲劳抗力以及高耐磨性等。其中 Mg 块体非晶合金,其强度值从 600 MPa,发展到了目前的 800 MPa^[44],对 Co-Fe-Ta-B 的块体非晶合金经过研究测试,其强度值在 5 000 MPa^[45]左右,在金属材料领域中,属于强度值比较大的^[46]。

(2) 具有良好的加工性能。在玻璃转变温度附近,块体非晶合金材料在塑

性变形过程中显示了不同程度的超塑性(延伸率可轻易达 15 000%),因此在实际中可针对不同的用途对块体非晶合金材料进行微米甚至纳米级精密加工变形。中国科学院物理所汪卫华研究组研制出一种“金属塑料”,可作为纳米、微米加工和复写的优良材料。该课题组通过微调合金成分比例,又开发了具有良好室温弯曲和压缩塑性的 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 等完全非晶材料^[47]。

(3) 较好的耐腐蚀性能。经过调查研究,在相似的成分体系下,非晶态材料通常比晶体材料的耐腐蚀性要高,所以这些材料可以用在对耐腐蚀性要求较高的环境例如海洋船舶中的相关设备。具有高耐蚀能力和良好的过冷液相区成形能力的块状非晶态合金已经应用于质子交换膜燃料电池(PEMFCs)^[48]。质子交换膜燃料电池具有高电流输出密度和低工作温度的特点,在家用和车用市场有很好的应用前景。

(4) 具有良好的生物相容性。利用块体非晶合金的高强度,可以减小植入器件的尺寸从而减小手术给患者带来的创伤。耐磨性和高耐腐蚀性,可以延长植入器在人体内的有效时间,减少或避免因植入器件失效而带来的二次植入手术。

(5) 首饰和装饰材料。非晶合金材料具有光亮的表面和高的反射比,是理想的装饰材料^[7]。

(6) 具有良好的温度稳定性。在航空航天方面,结构材料的服役环境处于温度变化剧烈的太空,要求材料在性能及尺寸方面具有很好的温度稳定性,块体非晶是理想的材料之一,物理性能及力学性能在 $-200\sim 400^\circ\text{C}$ 的温度范围内变化极小,而且具有比较低的体膨胀系数,显示了很好的尺寸稳定性,从而保证了航天飞行器正常工作,降低了各个环节的故障发生率。

1.5 非晶态材料的制备技术

非晶态材料的制备主要分为两部分,即块体非晶材料以及非晶薄膜、涂层的制备^[49]。

在块体非晶的发展历程中,发展了多种块体非晶的制备技术,主要的一些制备方法如下:

(1) 溶剂包敷法。它是一种抑制非均匀形核技术。可以通过熔炼时提高过热温度、采用电磁悬浮熔化、无容器壁冷凝的落管技术、以 B_2O_3 溶剂包裹吸收熔体表面乃至内部的杂质使合金纯化,以控制自发形核的发生。主要问题是:要求原材料有较高的 GFA、较高的纯度以及洁净的设备环境和高质量真空等。

(2) 金属模铸造法。将液态合金溶液倒入具有很好导热性的金属模具中,