

粉末状态对激光立体成形 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 块体非晶合金晶化行为的影响

张媛媛 林鑫 杨海欧 李加强 任永明

Influence of powdered state on crystallization during laser solid forming $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glasses

Zhang Yuan-Yuan Lin Xin Yang Hai-Ou Li Jia-Qiang Ren Yong-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 166402 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.166402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.166402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光立体成形中熔池凝固微观组织的元胞自动机模拟

Cellular automaton simulation of the molten pool of laser solid forming process

物理学报.2015, 64(1): 018103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.018103>

Al-Ni-RE 非晶合金的晶化行为和热稳定性

Crystallization behavior and thermal stability of Al-Ni-RE metallic glasses

物理学报.2013, 62(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.136401>

$Ca_{70}Mg_{30}$ 金属玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性转变机理的模拟研究

Simulation study on thermodynamic dynamic and structural transition mechanisms during the formation of $Ca_{70}Mg_{30}$ metallic glass

物理学报.2012, 61(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136401>

CrMg:GSGG 晶体生长、光谱性能及 Cr^{4+} 形成机理的研究

Study of growth spectra properties and Cr^{4+} formation mechanism of CrMg:GSGG crystal

物理学报.2012, 61(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.038102>

粉末状态对激光立体成形 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 块体非晶合金晶化行为的影响*

张媛媛 林鑫[†] 杨海欧 李加强 任永明

(西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2015年2月14日收到; 2015年4月17日收到修改稿)

基于金属熔体结构的遗传性, 激光熔池的快速熔凝导致粉末的晶化状态可能会对最终成形件的晶化产生重要影响, 理清其影响规律对于制备大块非晶合金具有重要意义. 本文选取等离子旋转电极法所制粉末和1000 K退火态粉末为沉积材料, 采用激光立体成形技术沉积 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 块体非晶合金, 考察了粉末中已有晶化相对熔池及热影响区晶化行为的影响. 结果发现, 原始粉末组织由非晶相及粗大的 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相组成; 当激光能量较低时, 相应熔覆层的熔池和热影响区皆含有 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相; 随着线能量的提高, 熔池中 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相消失, 保持了非晶态, 但热影响区晶化加重, 并有大量 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相析出; 当采用退火态粉末时, 即使线能量较小, 相应熔覆层仍主要由非晶构成, 几乎无 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相析出. 这是由于原始粉末在退火时其微观结构发生重排, 与 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相关的原子短程/中程有序结构减少, 导致已沉积层非晶区的热稳定性提高, 不利于 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相析出. 可见, 提高线能量将会加剧非晶沉积体的晶化, 而粉末中的 $Al_5Ni_3Zr_2$ 团簇相对状态对 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金沉积层的晶化有重要影响.

关键词: $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 块体非晶合金, 激光立体成形, 退火处理, 粉末状态

PACS: 64.70.pe, 81.16.Mk, 81.40.Ef, 81.20.Ev

DOI: 10.7498/aps.64.166402

1 引言

块体非晶合金(bulk metallic glass, BMG)具有普通晶态合金无法比拟的性能从而在很多领域具有广阔的应用前景^[1-3]. 采用传统铜模铸造法制备块体非晶合金时, 由于受到冷却速度的限制, 通常制备的块体非晶合金尺寸非常有限^[4]. 目前, 采用激光立体成形技术制备任意尺寸的三维大块体非晶合金已逐渐成为研究热点^[5,6]. Yang等^[7]采用激光快速熔凝和激光立体成形技术研究了 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金的晶化行为, 通过建立相关的物理模型, 指出了实现激光立体成形技术制备无尺寸限制的块体非晶合金的可能性. Zheng等^[8]采

用常规的激光立体成形技术制备Fe基大块非晶合金, 但发现随着沉积层数的增多, 激光多次熔覆沉积所产生的热累积效应导致熔覆层顶部出现严重晶化. Ye和Shin^[9]在激光快速成形非晶合金时, 每沉积一层就停留5 s再进行下一层的熔覆沉积来保持较高的冷却速率, 避免热累积效应所产生的晶化, 最终得到晶化体积分数较小的铁基大尺寸非晶合金. 以上研究表明, 采用激光立体成形制造技术可以制备出大块非晶合金, 但是由于在激光加工过程中, 已沉积非晶合金通常会承受后续沉积所导致的多次再加热处理以及热累积效应等, 进而导致发生晶化. 除此之外, 激光立体成形过程是一个激光-粉末-基材材料的快速相互作用过程, 熔覆沉积层的晶化特征也会受到粉末初始状态的遗

* 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20116102110016)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB610402)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2013AA031103)、国家自然科学基金(批准号: 51323008, 51271213, 51105311)和高等学校学科创新引智计划(批准号: 08040)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xlin@nwpu.edu.cn

传效应. 同育全等^[10]通过反复熔炼合金铸锭, 然后采用吸铸法制备非晶合金, 得出由于结构遗传性, 熔炼次数越多的合金铸锭所对应的非晶合金具有较高的热稳定性. 文大东等^[11]采用分子动力学方法模拟发现在快速凝固过程中 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金过冷液体中的某些二十面体中程序具有部分遗传特性. Balla 和 Bandyopadhyay^[12]在激光立体成形制备 $\Phi 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的 Fe 基非晶合金时, 就已经发现熔覆层晶化相的析出可能部分来源于原始粉末组织中的已有晶化相. 这说明在激光立体成形制备大块体非晶时, 除了常规工艺优化方面, 考虑到熔池熔凝时合金熔体结构的遗传性, 对粉末状态的把握也是一个重要的控制因素.

基于此, 本文采用不同晶化状态的粉末开展非晶合金的激光立体成形的研究, 以期明晰粉末状态对块体非晶激光立体成形晶化行为的影响. 实验中均采用等离子旋转电极雾化法 (plasma rotating electrode processing, PREP) 制备的 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 粉末. 相比氩气雾化法所制粉末, PREP 粉末中气体元素含量较低^[13], 可以降低因氧含量过高引起非晶玻璃形成能力的降低而产生晶化的可能性^[14]. 同时, PREP 制粉时的冷却速率较大, 也易于获得非晶粉末^[15]. 不过, 考虑到不同粒度的粉末所经历的冷却过程差异对粉末晶化状态可能的影响, 以及通常 PREP 所制备的粉末颗粒粒径较大的因素, 本文筛选 PREP 所制的 $104\text{--}150 \mu\text{m}$ 的粗粒度 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 粉末, 将粉末进行高温退火处理以改变其初始状态, 分别采用原始粉末和热处理后的粉末进行激光立体成形. 通过分析原始粉末及退火态粉末合金熔覆沉积层的晶化行为, 考察粉末中已有晶化相对激光熔池及热影响区晶化行为的影响机理, 以期为激光立体成形大块非晶合金提供实验基础和理论依据.

2 实验方法

实验基体材料为纯度 99.99 wt. % 的铝板, 尺寸为 $30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. 所用粉末以高纯 Zr (99.95 wt. %), Cu (99.9 wt. %), Al (99.9 wt. %), Ni (99.99 wt. %) 为原料, 首先在氩气保护的感应炉中熔炼铸造成合金棒, 并将其作为自耗电板, 然后采用 PREP 制备出名义成分为 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$

的合金粉末, 粉末成分如表 1 所列. 筛选尺寸为 $104\text{--}150 \mu\text{m}$ 的粗粒度粉末作沉积材料. 将合金粉末在 Ar 气保护下的管式炉中以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到 1000 K (即起始晶化温度 743 K 和熔点 1165 K 之间^[16]) 后直接随炉冷却. 分别采用原始粉末及退火处理后的粉末进行激光立体成形实验. 粉末中氧含量经 LECO TC600 氮氧分析仪测定为 1600 ppm.

表 1 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 合金粉末成分
Table 1. Composition of the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ alloy powder.

样品	Zr	Cu	Al	Ni	O
实测成分/wt. %	67.0	25.58	3.58	3.83	0.16
名义成分/wt. %	67.01	25.46	3.61	3.92	—

激光立体成形实验在本实验室建立的 LSF-IIIIB 激光立体成形系统上进行. 该系统由 CO_2 连续波激光器、光路系统、数控机床及送粉装置组成. 本文采用预置粉末法进行激光立体成形非晶合金的制备, 单层熔覆层的厚度为 0.3 mm. 试样制备过程的工艺参数见表 2. 表 2 中所采用的相关工艺参数主要是依据以往激光立体成形的沉积经验. 采用两种激光能量 (P/v , 其中 P 为激光功率, v 为扫描速度) 主要是为了保证得到较好的沉积效果, 同时又足以体现出工艺参数对晶化行为影响的差异. 试样 I 和试样 II 采用未热处理粉末在两种不同线能量下进行熔覆沉积, 试样 III 和试样 IV 采用 1000 K 退火态粉末在两种不同线能量下进行熔覆沉积, 由此观察激光能量和粉末状态对熔覆层晶化特征的影响. 试样 V 采用 1000 K 退火态粉末熔覆沉积 5 层, 观察晶化程度随熔覆层数的变化. 实验在氩气保护手套箱内完成, 成形过程中, 箱体内部的氧含量始终保持在 15—35 ppm. 成形件的氧含量为 1650 ppm. 激光立体成形实验前将基材用 100# 砂纸打磨光, 并用酒精和丙酮清洗干净. 采用 X' Pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu K}\alpha$) 对粉末和熔覆沉积试样进行 XRD 分析. 将粉末及熔覆试样的横截面经切割、抛光、腐蚀后 (腐蚀液配比为 10 mL HNO_3 : 10 mL H_2O : 1 mL HF), 用 Olympus 金相显微镜、Tescan VEGA 扫描电镜 (SEM) 观察其显微组织.

表2 激光立体成形的工艺参数
Table 2. Parameters of laser solid forming.

试样	粉末状态	功率 P/kW	扫描速度 $v/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	光斑半径 R/mm	搭接率/%	层数	激光能量 $P/v/\text{J}\cdot\text{mm}^{-1}$
I	未热处理	1400	200	0.5	50	3	7.0
II	未热处理	900	83	0.5	50	3	10.8
III	热处理	900	83	0.5	50	3	10.8
IV	热处理	1400	200	0.5	50	3	7.0
V	热处理	1400	200	0.5	50	5	7.0

3 实验结果

图1为未热处理粉末和经1000 K热处理后粉末的SEM组织及对应的XRD图谱。由图1(a)可以看出,粉末的大部分组织为白色无特征相,其中有少量尺寸为20 μm 左右的小平面相分布在无特征基体上。图1(b)为热处理后的粉末组织,相比未热处理的粉末组织,退火后的粉末组织完全晶化,晶粒尺寸细小弥散,不过其中仍保留有未热处理粉末中存在的小平面相。对两种粉末进行

XRD分析,结果如图1(c)所示,未热处理粉末的衍射曲线由宽化的漫散射峰和少量微弱的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 晶化峰组成,可见PREP法制粉过程中的冷却速度非常快,粉末组织中大面积的无特征基体相为非晶相,仅有少量 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 小平面相生成,这可能与 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶合金中本身就含有 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 结构的团簇有关^[17]。而退火态粉末的衍射曲线则呈现出了大量的尖锐衍射峰,说明粉末已完全晶化。除部分较弱的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相衍射峰外,还出现了较强的稳定晶化相 CuZr_2 , ZrAl 和 AlZr_3 相的衍射峰。

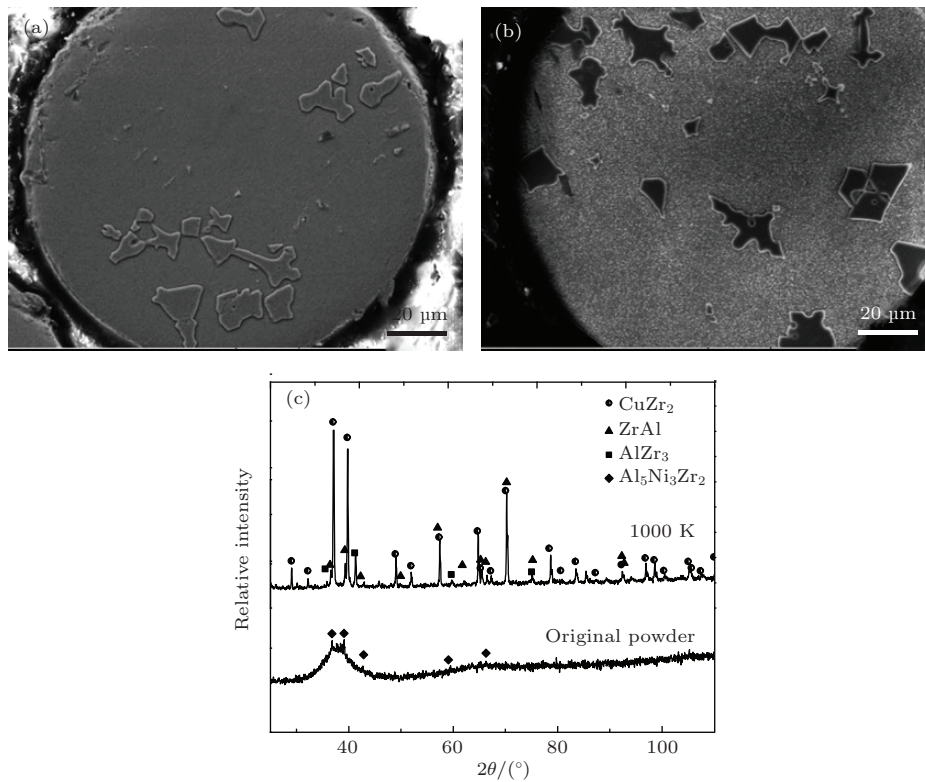


图1 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 粉末的SEM组织及XRD图谱 (a) 未热处理粉末的SEM组织; (b) 经1000 K热处理后粉末的SEM组织; (c) 粉末的XRD图谱

Fig. 1. SEM images and XRD patterns of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ powders: (a) SEM images of unannealed powders; (b) SEM images of annealed powders at 1000 K; (c) XRD patterns of these two powders.

图2为熔覆层横截面的光学金相组织. 采用未热处理粉末用不同激光能量熔覆沉积的合金熔覆层的组织形貌如图2(a)和图2(b)所示. 由图2(a)可以看出, 采用7 J/mm的激光能量时, 熔覆沉积层由部分白色无特征区域和晶化区组成. 与未热处理粉末中的无特征组织一致, 沉积层中的白色无特征组织应是非晶相. 其中尺寸约为15 μm的小平面相分布在无特征基体上, 该晶化相与未热处理粉末中小平面相的形貌、尺寸及成分均一致, 推测熔池中的小平面相即是来源于未热处理粉末中的Al₅Ni₃Zr₂相. 除了无特征组织外, 在沉积层间和道间的热影响区皆可看到带状的灰色、黑色组织, 且体积分数较大. 特别是沉积层近基材侧的组织几乎完全晶化. 随着激光能量增大, 如图2(b)所示, 熔池区域内粗大的Al₅Ni₃Zr₂小平面相的数量逐渐减少, 但在熔池边缘及晶化带表面仍

有大量小平面相析出, 而且沉积层中无特征区的面积较低激光能量时减少. 采用退火态粉末制备的合金熔覆层的组织形貌如图2(d)和图2(e)所示. 当采用10.8 J/mm的激光能量进行激光熔覆时, 图2(d)中白色无特征区域的体积分数较小, 在沉积层间和沉积道间仍可看到带状组织, 但分布在无特征基体及热影响区晶化带上小平面相的数量明显减少. 进一步观察7 J/mm激光能量熔覆沉积层的组织, 由图2(e)可以发现, 沉积层中熔池及热影响区的晶化程度最低, 白色无特征区域的体积分数最大, 热影响区的宽度最窄, 更重要的是无特征基体及晶化带上小平面相几乎消失. 当采用退火态粉末以7 J/mm的激光能量熔覆沉积5层后, 所有沉积层中的晶化区形貌均呈层带状分布, 随着沉积层数的增加, 沉积层中非晶的体积分数仍然很高.

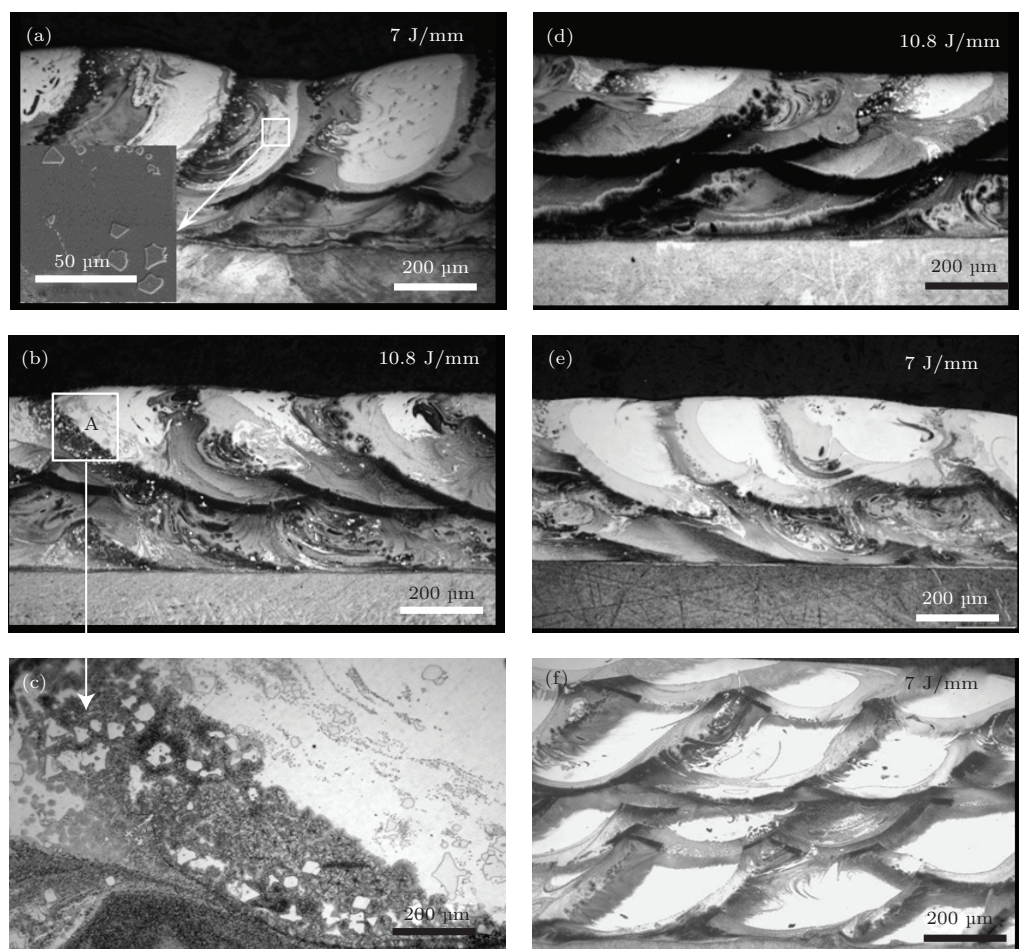


图2 沉积三层试样横截面组织形貌 (a) 试样 I; (b) 试样 II; (c) 图 (b) 中 A 区的放大图; (d) 试样 III; (e) 试样 IV; (f) 试样 V

Fig. 2. Microstructures of the Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ BMGs during multi-layers deposition: (a) sample I; (b) sample II; (c) magnification of region A in Fig. 2(b); (d) sample III; (e) sample IV; (f) sample V.

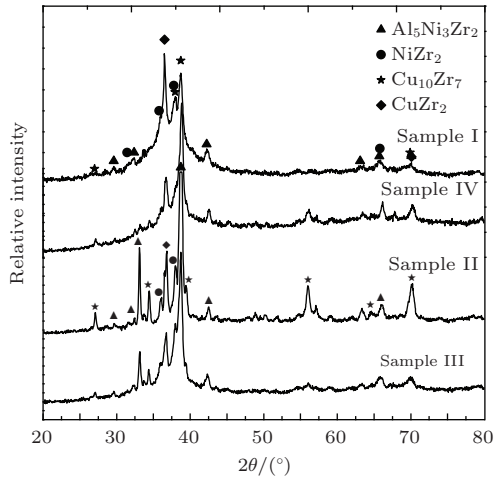


图3 沉积试样的XRD图谱

Fig. 3. XRD patterns of the deposited layers.

图3为采用不同状态粉末和激光能量熔覆沉积三层试样的XRD图谱. 其中采用未热处理粉末与退火态粉末在激光能量为7 J/mm时熔覆沉积的试样的衍射曲线基本相似, 均由非晶漫散射峰和少量晶化峰组成, 表明各试样熔覆层的主要组成为非晶, 除了保留粉末中 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相外, 还形成 NiZr_2 , $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 以及 CuZr_2 等晶化相. 在激光能量为10.8 J/mm时, 未热处理粉末和退火态粉末熔覆沉积的试样的衍射曲线均由非常尖锐的晶化峰

组成, 可见在较大的线能量下成形的熔覆沉积试样已接近完全晶化状态, 晶化相的相组成与低线能量下的相组成一致. 整体来看, 在激光能量为7 J/mm时退火态粉末的熔覆沉积试样的XRD图谱中 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 晶化峰的强度最低, 表明该熔覆沉积层中的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相的体积分数最小, 这与光学及SEM结果一致.

在7 J/mm的激光能量下, 未热处理粉末和退火态粉末合金熔覆层相邻道间的组织形貌如图4所示. 熔池底部区域(图4(a)右上角及图4(b)左上角)为黑色的无特征组织区域, 随着离熔池中心距离的增大, 无特征区域周围分布着大量细小的纳米晶. 纳米晶区则对应于图2中试样晶化带顶部的灰色区域, 由图2可看到有部分灰色晶化相在激光熔池的对流作用下被卷入白色无特征区域, 因此认为熔池底部的纳米晶是在熔体凝固过程中产生的. Sutton等^[18]研究 NiZr_2 非晶合金的等温晶化行为时表明, 在Zr-Ni组成的原子短程序基础上形成的fcc NiZr_2 亚稳相, 其结构非常接近于非晶态结构, 晶化形核较其他平衡相容易, 故易首先析出. 同时, 激光熔池的强过冷度和高凝固速率也为亚稳相的析出提供了可能性^[19]. 因此, 结合XRD谱线, 可以认定非晶基体的纳米晶应该是 NiZr_2 相.

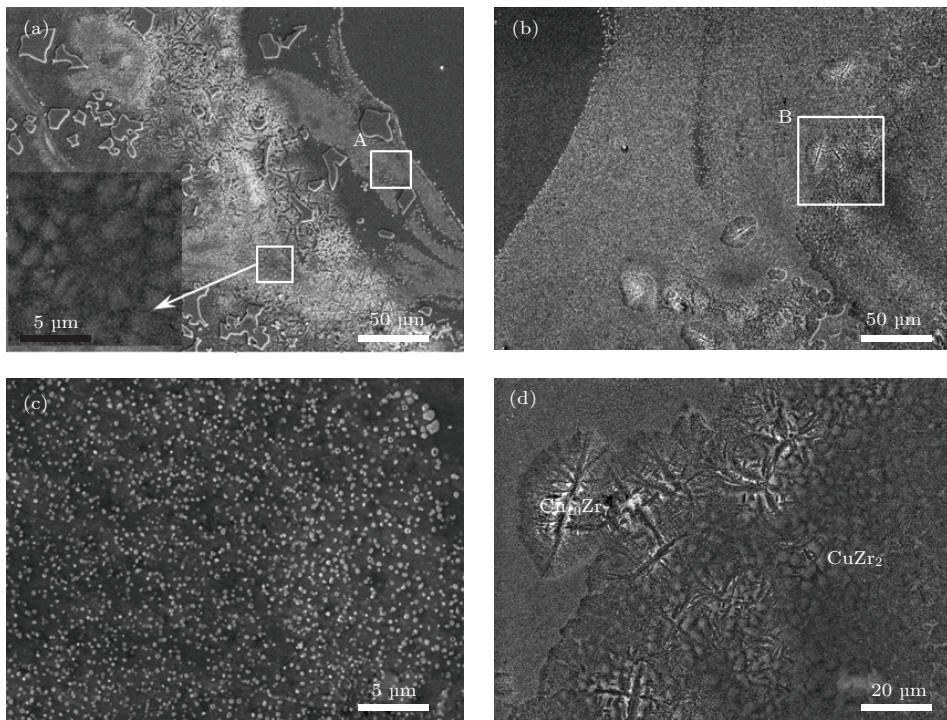


图4 熔覆沉积试样晶化区的SEM图 (a) 试样I; (b) 试样IV; (c) 图(a)中A区放大图; (d) 图(b)中B区放大图
Fig. 4. SEM images of crystallization band in deposited layers: (a) sample I; (b) sample IV; (c) magnification of region A in Fig.(a); (d) magnification of region B in Fig.(b).

过高的氧含量是促使NiZr₂纳米晶析出的一个重要因素^[20]. 此外, 紧邻纳米晶的区域有枝晶及球粒晶析出. 对这两种晶化相分别进行能谱面扫描(EDS), 得到的各元素的原子百分比如表3所列. 由表3的数据可以看到, 球粒晶中Zr的含量较高, Zr和Cu的原子比更接近于2:1; 而枝晶中Zr的含量较低, Cu的含量较高. 根据图3中XRD分析结果, 可推测图4中球粒晶相和枝晶相可能分别由CuZr₂相和Cu₁₀Zr₇相组成. 处于共晶成分点的Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅非晶合金的晶化过程较为复杂, Tariq等^[21,22]在脉冲激光熔凝及电子束焊接Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅非晶合金时, 得出其晶化相也主要由NiZr₂, CuZr₂和Cu₁₀Zr₇组成. 图4(a)显示在采用未热处理粉末制备的合金熔覆层中(试样I), 紧邻纳米晶的区域除了析出枝晶和球粒晶外, 还有大量的Al₅Ni₃Zr₂相析出. 而在采用退火态粉末制备的合金熔覆层中(试样IV), 仅有少量的枝晶+球粒晶相析出, Al₅Ni₃Zr₂小平面相几乎未出现.

表3 晶化相的成分分析
Table 3. Quantitative analysis of phases by EDS.

区域	Zr	Cu	Al	Ni
枝晶/at. %	52.22	30.30	11.61	5.87
球粒晶/at. %	63.00	23.58	8.38	5.04

4 讨论

采用连续波激光立体成形块体非晶合金时, 为了获得块体非晶, 必须采用多道多层方式进行熔覆沉积, 这使得大部分已熔覆沉积层都会在后续的熔覆沉积过程中作为热影响区经历从玻璃化转变温度到液相线(面)温度的多次反复加热和冷却的非等温退火/回火处理. 为了分析激光立体成形块体非晶合金的晶化行为, 本文通过Comsol软件模拟了在Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅合金基材表面以不同工艺参数下进行单道熔覆时熔池及热影响区所经历的再热循环过程. 模拟计算的三维数值模型所采用的基体尺寸为30 mm × 10 mm × 3 mm, 激光束垂直照射沉积样品的上表面, 且以一定的输出功率及速度沿上表面中线扫描, 激光能量分布近似为高斯分布. 激光熔覆过程中的热传导行为由瞬态热传导偏微分方程控制^[23], 其中排水法测得粉末材料密度为6.578 × 10³ kg/m³, 通过能量均分定理^[24]计算

得该合金的定压比热容为332 J/(kg·K), 随温度变化的热传导系数可参考文献^[25]. 计算模型采用第三类边界条件, 考虑了工件表面的对流换热和辐射换热. 模拟结果如图5所示. 熔池中心的热循环曲线如图5(a)所示, 熔池区域的最高温度远高于熔点(T_m), 在7 J/mm的工艺参数下, 熔池中心的平均冷却速率可达1.59 × 10⁵ K/s, 远远大于锆基非晶合金的临界冷却速度^[26], 理论上未热处理粉末合金熔覆层的熔池区域肯定能保持非晶状态. 但由于未热处理粉末中存在非常粗大的Al₅Ni₃Zr₂小平面相, 在激光快速加热和冷却时, 熔池中心在T_m以上的存在时间较短, 仅有0.015 s, 所以有部分小平面相可能来不及完全熔化而保留在熔池区(如图2(a)

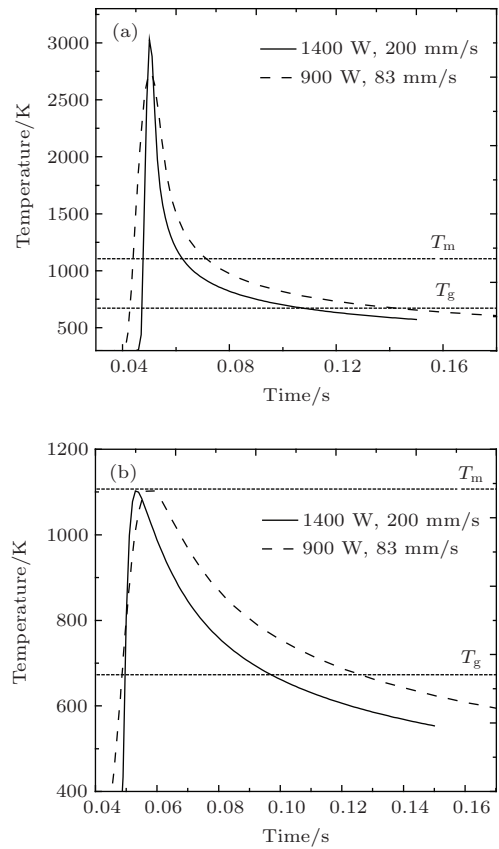


图5 单道熔覆Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅块体非晶合金时熔池和热影响区在工艺参数下的热循环曲线 (a) 熔池顶部中心的升降温曲线; (b) 熔池中心下方最高温度为T_m的热影响区升降温曲线

Fig. 5. Thermal cycle curves of the melt zone and HAZ of the Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ BMGs during one layer single-track deposition with different process parameters: (a) thermal cycle curves in the center of the melt zone; (b) thermal cycle curves of the maximum temperature T_m in heat affected zone immediately below the center of the melt zone.

所示), 这为后续熔覆时热影响区的晶化提供了形核质点. 如果提高激光能量, 在 10.8 J/mm 的激光能量下, 激光重熔时间延长至 0.028 s, 粉末中粗大的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 小平面相基本熔化, 未热处理的粉末合金熔覆层熔池中心区域的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 小平面相数量减少 (图 2(b)). 而靠近熔池底部的区域温度较低, 重熔时间较短, 所以还是会有部分小平面相晶粒未熔, 保留在熔池边缘区域 (图 2(c)), 而且在对流时, 靠近熔池底部的区域黏度更高, 一些未熔的小平面相晶粒在对流中也容易被黏滞在熔池底部区域.

热影响区中局域温度介于玻璃转变温度 (T_g) 和熔点 T_m 之间 [7]. 图 5(b) 为熔池中心正下方最高温度为 T_m (1107 K) 区域的热循环曲线. 由于未热处理的粉末中包含 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 小平面相, 同时, 陈季香等 [17] 在分析 Zr-Al-Ni 非晶体系中的合金相团簇规律时, 也指出 Zr-Al-Ni 非晶形成体系中存在 $\text{AlNiZr-Fe}_2\text{P}$, $\text{Al}_2\text{NiZr}_6\text{-InMg}_2$ 和 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2\text{-Mn}_{23}\text{Th}_6$ 结构 3 个团簇相. 既然非晶结构相当于高温熔体结构的冻结, 根据结构的遗传性 [27], 有理由相信激光快速熔化后的合金熔体中很可能存在与粉末结构特性类似的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 短程/中程有序结构或其他局域团簇结构, 这些短程/中程有序结构将作为快淬晶核在熔池快冷过程中保留在非晶相中, 最终成为后续再加热时晶化的晶核或晶坯. 正是已沉积熔池区的这些晶核及原子团簇的存在大大降低了非晶合金的热稳定性, 使得热影响区的非晶在加热和冷却过程中发生晶化. 未热处理的粉末合金熔覆层 (图 2(a) 和图 2(b)) 的热影响区中除了析出 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 小平面相外, 还有枝晶 + 球粒晶相的析出. Yang 等 [7] 通过研究脉冲激光立体成形 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶合金的晶化行为, 认为晶化相的析出可能是由过高的氧含量造成. 由图 5(a) 可看出, 大的激光能量下熔池的冷却速率较小, 合金液中起到形核作用的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 短程/中程有序结构有较为充分的时间和热力学温度恢复, 而且过热度较低, 有序团簇不会受到过度破坏 [28]. 因此大激光能量下, 合金熔体的结构遗传性较高. 也就是说, 虽然提高激光能量, 熔池区的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 小平面相被重熔, 但其中还是包含大量具有原料组织结构特性的近程有序结构. 实际上, 陈季香等 [29] 的研究显示, $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 团簇结构的存在并不利于 Zr-Al-Ni 非晶的形成. 这样, 这些原子团簇大大降

低了非晶合金的热稳定性, 促进了热影响区在加热过程中的晶化, 从图 2(b) 可看出高激光能量下未热处理的粉末合金熔覆层的热影响区仍有许多 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相析出. 此外, 图 5(b) 显示, 激光能量越大, 热影响区的升降温速率越小, 晶粒有更长的时间进行生长, 而且会导致基材温度升高, 从而降低冷却速度, 形成更加严重的晶化.

由上述分析可知, 未热处理的原始粉末组织中 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 小平面相的存在很可能促进了熔覆沉积层中熔池区及热影响区的晶化. 将初始粉末在高温进行退火处理后, 粉末中的亚稳态的非晶会通过结构弛豫、结晶、长大, 最后晶化成稳定的晶态物质. 在晶核的形成阶段, 通过原子不断的热运动与扩散, 非晶体系会出现不同构型的短程/中程有序晶核团簇, 导致体系的结构有序度增强, 而达到临界尺寸的晶核团簇则会快速长大, 出现长程有序结构进而形成晶粒 [30]. 退火温度决定了合金晶化后的相结构 [31], 经过高温退火处理的粉末在发生晶化时, 通过结构弛豫和合金原子的重组, 原始粉末中一些类 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相的短程、中程有序结构会进一步发生改变, 最终形成更稳定的晶化相. 因此, 经历激光快速熔化后, 熔体中类 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相的短程/中程有序结构的尺寸及数量减少, 退火后的晶态粉末在熔池快速冷却条件下形成非晶, 同时残留在已沉积层非晶区的 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 的团簇减少, 导致后续熔覆沉积层的热影响区几乎没有 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相的析出. 在低线能量下, 退火态粉末合金熔覆层热影响区的宽度明显小于未热处理的粉末合金熔覆层热影响区的宽度, 可见, 退火态粉末制备的合金熔覆层中已沉积层非晶区的热稳定性有一定程度的提高. 在大的激光能量下, 虽然 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相的析出减少, 但由于热影响区的再热效应更为显著, 导致热影响区仍出现较为严重的晶化. 当采用退火处理后的粉末在 7 J/mm 的激光能量下熔覆沉积 5 层非晶合金时, 由图 2(f) 可以看出, 沉积层的厚度大于热影响区的宽度, 这能够避免后续熔覆沉积时已沉积层热影响区的晶化加剧 [7], 以致随着熔覆层数的增多, 熔覆沉积层仍保持较高的非晶体积分数. 尽管通过调整粉末的晶化状态可以减少熔覆沉积层中 $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ 相析出, 但是要获得完美的块体非晶, 还需要进一步控制粉末中或者激光加工过程中环境中的氧含量, 优化工艺参数等, 以避免纳米晶及枝晶等相的析出.

5 结 论

激光立体成形所具有的熔池快速熔凝特征导致初始粉末的结构弛豫和晶化状态会对非晶合金熔覆沉积层的晶化行为产生重要的影响. 本文重点考察了 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金原始粉末晶化状态和激光能量对激光立体成形时的熔覆沉积层晶化状态的影响, 主要结论如下:

1) $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 原始粉末组织由非晶相及粗大的 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相组成, 经激光熔覆沉积后, 熔池区有 $Al_5Ni_3Zr_2$ 未熔相分布在非晶基体上, 同时, 熔池中类似 $Al_5Ni_3Zr_2$ 的短程/中程有序结构在熔池快冷时保留在非晶相中, 导致热影响区析出大量 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相, 此外还有 $NiZr_2$, $Cu_{10}Zr_7$, $CuZr_2$ 晶化相析出;

2) 通过提高激光能量, 原始粉末中的 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相重熔使得熔池区保持了非晶态, 但沉积层非晶区关于 $Al_5Ni_3Zr_2$ 的短程/中程有序结构并没有减少, 随着热影响区加热和冷却速率的降低及基体温度的升高, 热影响区的晶化程度加剧;

3) 退火态粉末组织由 $CuZr_2$, $ZrAl$ 及 $AlZr_3$ 的稳定相组成, 其熔覆沉积层熔池区能够保持非晶态, 热影响区几乎无 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相析出, 由于退火态粉末经过原子重排, 激光熔化时合金熔体中关于 $Al_5Ni_3Zr_2$ 的组织遗传性降低, 从而导致已沉积层非晶区的热稳定性提高, 抑制了 $Al_5Ni_3Zr_2$ 相的析出, 经激光熔覆沉积5层后, 熔覆层的晶化程度无明显增加.

参考文献

- [1] Hu Z Q, Zhang H F 2010 *Acta Metall. Sin.* **46** 1391 (in Chinese) [胡壮麒, 张海峰 2010 金属学报 **46** 1391]
- [2] Sun B R, Zhan Z J, Liang B, Zhang R J, Wang W K 2012 *Chin. Phys. B* **21** 056101
- [3] Imran M, Hussain F, Rashid M, Cai Y Q, Ahmad S A 2013 *Chin. Phys. B* **22** 096101
- [4] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [5] Pauly S, Löber L, Petters R, Stoica M, Scudino S, Kühn U, Eckert J 2013 *Mater. Today* **16** 37
- [6] Gan Y, Wang W X, Guan Z S, Cui Z Q 2015 *Opt. Laser Technol.* **69** 17
- [7] Yang G L, Lin X, Liu F C, Hu Q, Ma L, Li J F, Huang W D 2012 *Intermetallics* **22** 110
- [8] Zheng B, Zhou Y, Smugeresky J E, Lavernia E J 2009 *Metall. Mater. Trans. A* **40** 1235
- [9] Ye X Y, Shin Y C 2014 *Surf. Coat. Tech.* **239** 34
- [10] Tong Y Q, Shen B C, Gan Y S, Yan Z J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4557 (in Chinese) [同育全, 申宝成, 甘玉生, 闫志杰 2005 物理学报 **54** 4557]
- [11] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196101 (in Chinese) [文大东, 彭平, 蒋元祺, 田泽安, 刘让苏 2013 物理学报 **62** 196101]
- [12] Balla V K, Bandyopadhyay A 2010 *Surf. Coat. Tech.* **205** 2661
- [13] Zhang Y, Li S K, Chen S D 1998 *Powder Metall. Ind.* **8** 18 (in Chinese) [张莹, 李世魁, 陈生大 1998 粉末冶金工业 **8** 18]
- [14] Lin X H, Johnson W L 1997 *Mater. Trans.* **38** 473
- [15] Wosch E, Feldhaus S, Elgammal T 1995 *ISIJ Int.* **35** 764
- [16] Hu Q, Lin X, Yang G L, Huang W D, Li J F 2012 *Acta Metall. Sin.* **48** 1467 (in Chinese) [胡桥, 林鑫, 杨高林, 黄卫东, 李金富 2012 金属学报 **48** 1467]
- [17] Chen J X, Wang Q, Dong C 2011 *Rare Metal Mat. Eng.* **40** 69 (in Chinese) [陈季香, 王清, 董闯 2011 稀有金属材料与工程 **40** 69]
- [18] Sutton M, Yang Y S, Mainville J, Jordan-Sweet J L, Ludwig K F, Stephenson G B 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 288
- [19] Murty B S, Ping D H, Hono K, Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 3985
- [20] Eckert J, Mattern N, Zinkevitch M, Seidel M 1998 *Mater. Trans.* **39** 623
- [21] Tariq N H, Hasan B A, Akhter J I 2009 *J. Alloy. Compd.* **485** 212
- [22] Tariq N H, Iqbal M, Shaikh MA, Akhter J I, Ahmad M, Ali G, Hu Z Q 2008 *J. Alloy. Compd.* **460** 258
- [23] Xing J, Sun X G, Gao Y Q 2009 *Acta Photo. Sin.* **38** 1327 (in Chinese) [邢建, 孙晓刚, 高益庆 2009 光子学报 **38** 1327]
- [24] Zhang W H 1983 *Fundamentals of Statistical Physics* (Beijing: Tsinghua University Press) p208 (in Chinese) [朱文浩 1983 统计物理学基础 (北京: 清华大学出版社) 第208页]
- [25] Yamasaki M, Kagao S, Kawamura Y 2005 *Scripta Mater.* **53** 63
- [26] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mat. Sci. Eng. R* **44** 45
- [27] Bai Y W, Bian X F, Lv X Q, Pan S P, Qin J Y, Qin X B, Hu L N 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 083524
- [28] Zhao Y 2007 *M. S. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [赵宇 2007 硕士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [29] Chen J X, Dong C, Wang Q 2011 *Chem. Phys. Lett.* **502** 178
- [30] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [31] Zhang Q S, Deng Y F, He L L, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q 2003 *Acta Metall. Sin.* **39** 301 (in Chinese) [张庆生, 邓玉福, 贺连龙, 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒 2003 金属学报 **39** 301]

Influence of powdered state on crystallization during laser solid forming $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glasses*

Zhang Yuan-Yuan Lin Xin[†] Yang Hai-Ou Li Jia-Qiang Ren Yong-Ming

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 14 February 2015; revised manuscript received 17 April 2015)

Abstract

Laser solid forming (LSF) is a viable and promising manufacturing technique for preparing bulk metallic glasses (BMGs) without size limitation. Owing to the structural heredity of alloy melts, the crystallization characteristic of the powder has an important influence on that of the deposit during LSF process. In this work, the as-prepared $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (Zr55) alloy powder and the Zr55 alloy powder annealed at 1000 K are used for LSF of Zr55 BMGs. The influence of the crystallization characteristic of Zr55 alloy powder on the crystallization behavior of the remelted zone (RZ) and heat affected zone (HAZ) in the deposit are investigated. It is found that the as-prepared Zr55 powder prepared by plasma rotating electrode process (PREP) is composed of the amorphous phase and $Al_5Ni_3Zr_2$ phase. When the heat input of laser is low, there exist some $Al_5Ni_3Zr_2$ residual phases in the amorphous matrix in the RZ, and there appear some $Cu_{10}Zr_7$, $CuZr_2$ and $NiZr_2$ phases besides the $Al_5Ni_3Zr_2$ phase in the HAZ for the deposit fabricated by as-prepared Zr55 powders. With the increase of the heat input of laser, the RZ remains the amorphous state since the $Al_5Ni_3Zr_2$ phase is completely remelted, while there are a large quantity of $Al_5Ni_3Zr_2$ phases and some other crystallization phases precipitated in the HAZ because the heating and cooling rate decrease in the HAZ during LSF. Fabricated by the fully crystallized annealed powder, the deposit is mainly of the amorphous phase, and almost no $Al_5Ni_3Zr_2$ phase is found even if the incident laser power is low. It is shown that the crystallization of the deposit fabricated by the annealed powder at the low heat input does not change remarkably with the increase of the deposited layers. The Zr55 deposit with five deposited layers could still keep large volume fraction of amorphous phase. This is mainly because the powder experiences the structure relaxation entirely during the annealing treatment, and the volume fraction of the short/medium-range ordered structure associated with the $Al_5Ni_3Zr_2$ phase in the powder is reduced. Therefore, the volume fraction of the $Al_5Ni_3Zr_2$ clusters in re-solidified amorphous RZ in the deposited layer decreases during LSF, which is conducive to the increase of the thermal stability of the already-deposited layer. In result, the area of the HAZ in the subsequent deposition decreases and the precipitation of $Al_5Ni_3Zr_2$ phase is suppressed. In conclusion, increasing the heat input of laser aggravates the crystallization of the deposited layers, and the $Al_5Ni_3Zr_2$ cluster in the powder has an important influence on the crystallization behavior of the Zr55 deposited layers.

Keywords: $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass, laser solid forming, annealed, powder state

PACS: 64.70.pe, 81.16.Mk, 81.40.Ef, 81.20.Ev

DOI: 10.7498/aps.64.166402

* Project supported by Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20116102110016), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB610402), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA031103), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51323008, 51271213, 51105311), and the Program of Introducing Talents of Discipline to Universities, China (Grant No. 08040).

[†] Corresponding author. E-mail: mlin@nwpu.edu.cn