

⑫
65-70

连续激光作用下金属表面合金化的动态凝固特征

TG174.445

Dynamical Solidification Characteristic of Metal Surface Alloying by Action of Continuous Laser

刘江龙

Liu Jianglong

(重庆大学冶金及材料工程系)

摘要 研究了激光表面合金化的动态特征。在实验的基础上讨论了激光合金化的凝固组织特征及其形核机制,分析了运动熔池形状效应对凝固特征的影响。实验表明其动态凝固特征主要受控于激光合金化工艺参数和熔池形状特征等的综合作用。另一方面,激光合金化的凝固形核机制主要为异质外延形核和非均匀形核。

关键词 激光加热; 激光应用; 表面合金化; 凝固相; 显微组织

金属

中国图书资料分类法分类号 TG174.445; TG156.99

ABSTRACT The solidification microstructures and their nucleation models are discussed, and the effect of the shape effect of moving molten pool on the solidification features is analyzed on the basis of experiments. The experimental results show that its solidification behavior is complex, because the continuous laser alloying is a dynamical process. The reason for this complexity is that the dynamical solidification characteristic is significantly controlled by the laser alloying parameters and the molten pool shape. On the other hand, the solidification structures of laser alloying have a series of specialities, and their nucleation mechanisms are mainly heteroepitaxial growth and heterogeneous nucleation growth.

KEYWORDS laser heating; laser application; surface alloying; solidifying phase; microstructure

0 前 言

从本质上讲,金属表面的激光合金化过程实际上是一个动态变质熔凝过程。这与金属焊接和激光重熔过程有相似之处。但由于激光束的高能量密度特点,使其对材料表面的加热作用极短($10^{-3} \sim 10^{-1}$ sec),相应地其熔体的冷却速度可以达到 $10^4 \sim 10^7$ K/s。显然这种激冷条件下的凝固特征异于慢速和中速的凝固特征。另一方面,在激光束的作用下,其合金熔池内

的合金熔体的运动特征异于常规焊接条件下的焊接金属熔体的运动特征,这也使它们的凝固特征出现差异,对于激光重熔,由于在其动态熔凝过程中没有化学成分含量的宏观改变,则其凝固条件与激光合金化的凝固条件不完全一致。到目前为止,对于焊接金属和激光重熔金属的凝固行为及其组织已有较多的研究,而动态激光合金化的凝固组织及其行为却是一个新的研究课题。为此,本文拟对激光合金化的动态凝固特征进行探讨。

1 实验方法

试验基材为珠光体灰铸铁。其成分为:3.0C、2.2Si、1.0Mn、0.40Cr、 ≤ 0.08 P、0.10S(%wt.)。相应地,其共晶度0.84。原始组织为片状石墨加珠光体团。合金化材料为Ni基、Si基、T15合金粉末。其化学成分列于表1。粉末粒度为200目。

表1 合金化粉末材料的化学成分(%wt)

	Si	Mn	Cr	P	S	Fe	Ni	B	W	V	Co	C
Ni基粉	2.8		13			≤ 17	余量	2.5				0.45
Si粉	75	< 0.5	< 0.5	< 0.04	< 0.02	余量						
T15粉			4.4			余量		12.50	4.8	5.0	1.60	

采用HJ-2型横流式CO₂CW激光器和FANUC-BESK3M激光加工机进行激光合金化实验。在激光作用之前,将合金粉末与丙酮松香溶液混合,然后以膏状涂刷于样品表面。其预涂层厚度0.3~0.5mm。激光合金化工艺参数为激光功率1200~1350W,扫描速度200~300mm/min,透镜焦距300mm,离焦量0~+5.0mm。激光处理过程中用Ar气保护熔池。

金属表面激光合金化后,利用王水和加热对样品进行深腐蚀,以显示激光合金化的组织细节。利用光学金相和电子金相分析了合金化的凝固特征及其统计尺寸。

2 实验结果及其讨论

2.1 基本概念

在连续激光合金化的过程中,整个合金熔池处于动态熔化与结晶凝固状态,即激光束的前沿方向处于熔化状态而其后沿方向处于凝固状态。如将熔池的后半部分从熔池中取出,则其形态如图1所示。在激光合金化过程中,熔池的几何形状由激光功率、扫描速度、光斑尺寸,材料的热物性等因素控制。J. C. Chen的研究表明激光扫描速度对熔池形状具有显著的影响^[1]。

从凝固时间顺序看,合金熔池的凝固部分实际上由两部分所构成。

①温度处于固-液相间,成分处于基体与合金化区间,在熔池冷却中首先凝固部分,即

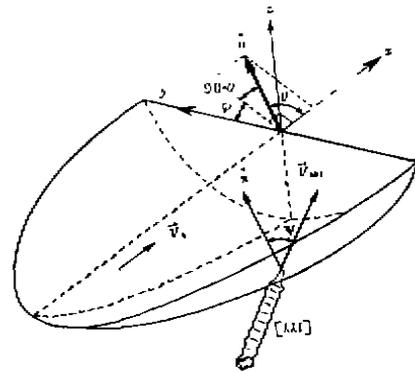


图1 即将凝固的熔池后半部示意
 \vec{v}_s :激光的扫描速度, \vec{v}_{s1} :某枝晶的凝固速度,
 θ, φ, ψ 用来定义熔池和枝晶的取向。

熔池的边缘区域。

②温度在液相界之上,成分完全异于基体,在激光束移开熔池 Δt 之后,才开始凝固的部分,即熔池的中央区。

为了讨论方便,下面分别加以考虑。

2.2 熔池的边缘区域

激光合金化的熔池边缘的组织特征如图2所示。在不同的激光功率、扫描速度、光斑尺寸和化学成分的条件下,其组织特征可以是平面晶、胞状枝晶、枝晶、或共晶型枝晶。在SEM的深入观察下发现对于同一熔池,在其不同的边缘位置,其凝固组织可具有明显的差异。

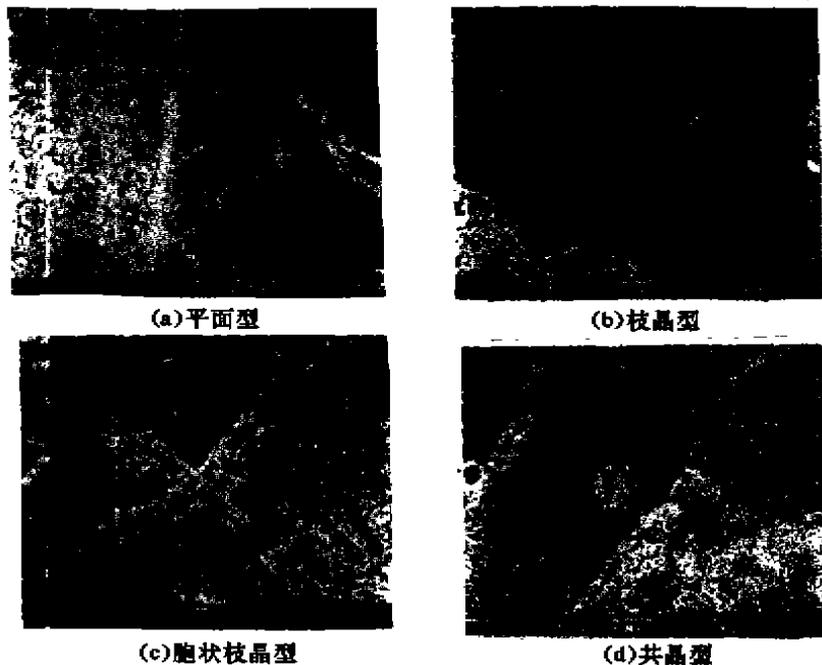


图2 激光合金化的凝固组织特征

AZ, 合金化区; SUB, 基体

2.3 熔池的中央区

这一区域的凝固是在其边缘区域的凝固之基础上进行的,如图3所示。其凝固组织特征也可以是胞晶、枝晶或共晶。对于这一区域的凝固组织已有较多的报导,在此不赘述,不过应指出这一区域的组织类型具有复合型的特点,往往不是某种单一的凝固形态。

在激光合金化区,其树枝晶具有鲜明的晶体学特征。另一方面,在给定激光功率密度和扫描速度的情况下,合金熔池内各处的热循环过程,即其温度场的分布是各不相同的,因而其冷却速度和温度梯度在各处也存在差异。在这种情况下,合金熔池各处的结晶组织特征和组织尺度也是不一致的。

应当指出,在激光超快速加热作用下,其结晶凝固组织并非呈典型的平面晶、胞晶、或枝晶特征。如图3右上角,就是一种独特的凝固形态。实际上,在金属焊接过程中, J. A. Brooks 也发现其焊接凝固组织的形态可能为骨架状(skeletal)、板条状(lathy)、或魏氏状(Widmanstätten)^[2]。大多数高温结晶凝固组织在急冷至室温时,还将发生固态相变。所以其最终室温显微组织特征是熔体凝固行为和其固态相变的综合产物。

进一步的研究发现在激光合金化区,其结晶凝固组织的晶体主干取向并不完全平行其熔体的最大散热方向。其晶体的取向较紊乱,如图4所示。似乎在激光合金区的中央区域其晶体的生长取向受到了熔体对流运动的干扰。

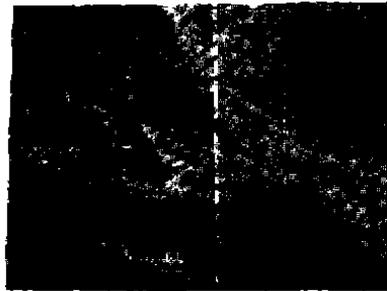


图3 合金化区的上部(top)与下部(bottom)交界处的组织特征

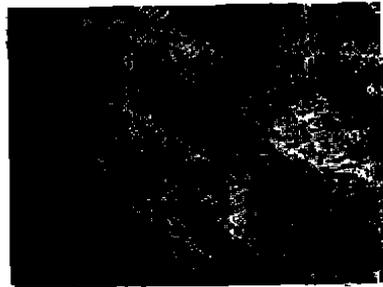


图4 凝固晶体的结晶取向分布

在激光重熔条件下,曾有类似报导^[9]。由此推论在激光合金化熔池的中央区域内,在同一微观区域,其结晶过程并不完全都是在同一瞬间同时完成的。对于图4,首先是树枝晶体的无约束自由生长,然后在树枝晶生长告一段落之后,该区域的剩余液相再凝固结晶。这意味着激光合金熔池的凝固过程和其凝固行为较复杂。一方面受控于合金熔体中的对流运动所导致的合金熔体的成分均匀性,另一方面受控于熔池的几何特性和动态特征所决定的具体冷却条件。

2.4 凝固形核模型

从热力学可知,某一系统出现凝固形核的条件是整个系统的自由能变化满足:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi r_{SL}^3}{3\Delta G_v} \cdot \frac{2 + \cos\beta}{4} \cdot (1 - \cos\beta)^2$$

其中

$$\cos\beta = \frac{r_{ML} - r_{SM}}{r_{SL}}$$

式中 ΔG^* 为形核功, ΔG_v 为两相的体积自由能差, r_{SL} 为晶核/熔体界面能, r_{ML} 为金属基体/熔体界面能, r_{SM} 为晶核/金属基体界面能。

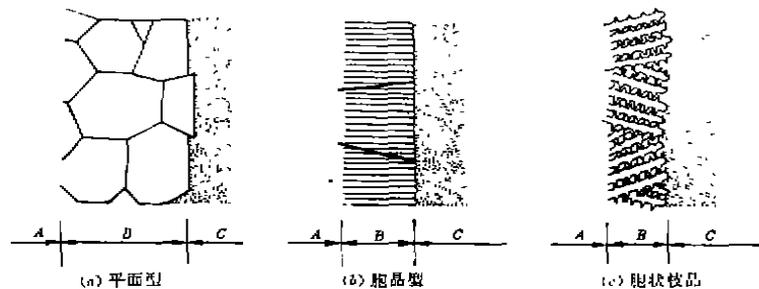


图5 在激光合金熔池的凝固开始时,各种组织形态的形核模型
A, 基体 B, 凝固微区 C, 熔体

在激光合金化时,由于熔池边界区域的熔体成分接近熔池边界附近的基体成分,所以金属基质与凝固晶核核心的界面能 r_{SM} 的值极小,几乎近似为零,而且 $r_{ML} = r_{SL}$ 。由此 $\cos\beta = 1$, ΔG^* 恒为零。其合金熔体的形核能障完全消失。一旦该区域的温度低于液相面温度,则将

自发形核凝固,显然,这是一种异质外延生长形核模式,如图5所示。

尽管激光合金化时,其熔池内强烈过热,但由于熔池的冷却极快($> 10^4$ K/s),大约仅需 10^{-2} 秒就可将熔池边界区域的熔体冷至其液相面温度之下,使其固-液界面前沿的局部熔体实际上处于过冷状态。则在同一基质晶粒上将有多数形核的有利位置,可使凝固晶粒超细化。图2.b就是在3个基质晶粒上形成超细化枝晶的实验佐证。由此看来激光合金化的凝固组织尺寸与原始组织的尺寸无关。

对于激光合金化熔池边缘区域以外的其它区域,其凝固形核有两种模式。一是依赖熔池边缘区域的已凝固部分,继续以异质外延生长方式形核,如图3的右下角区域。激光合金化区的合金成分与其边界区已有较大差异,因此这种异质外延方式不是主要形核方式。在这一区域,其主要形核方式为非均质形核。

对于枝晶凝固,特别是共晶凝固,在实际的激光合金化的条件($10^4 \sim 10^6$ W/cm²)下,其凝固过程仍然存在溶质元素的再分配。由于凝固组织的超细化(枝晶主干的统计尺寸为 $0.90 \sim 1.52 \mu\text{m}$),使溶质的短程扩散就可完成其再分配,进而使凝固过程继续不断地进行。

2.5 晶体生长中的竞争

在凝固晶体形核及其生长过程中,由于熔池的特殊几何条件和快速动态熔凝特征,使其诸晶体在形核及其生长中相互“竞争”。其竞争的动力来自晶体生长动力学的各向异性。由图1可知,某一取向 $[hkl]$ 晶体的生长速度 $\vec{v}_{\omega} = \vec{v}_s \cdot \cos\theta / \cos\phi$ 。因此,某一取向晶体的生长速度实际上由激光扫描运动方向与熔池边界固-液界面的法向之夹角 θ 和熔池边界固-液界面的法向与晶体的 $[hkl]$ 取向之夹角 ϕ 综合决定。因激光合金化过程是一个动态过程,所以其熔池的界面法向在不断地变化,则其 θ 和 ϕ 也随之变化。实际上,晶体生长的动力学受到晶体取向的各向异性、熔池的几何形状特征和激光扫描速度及其方向的控制,其结果是在凝固过程中晶体的生长方向在不断变化。

对于立方晶体,其最易生长方向是6个 $\langle 100 \rangle$ 取向。合金熔池的最易散热方向是垂直其固-液界面的方向。故只有最大限度满足这些条件的取向的晶体,其生长速度最快。W. Kurz^[4]指出由于固-液界面能和生长动力学的各向异性,枝晶将沿与热流方向最接近的方向优先结晶而胞晶则以其轴与热流平行方向生长。

在晶体生长过程中,为了适应熔池的温度梯度分布特征,其生长还可能发生弯曲生长现象(如图2.c所示),以使其晶体生长方向的阻力最小。

2.6 动态凝固的特征

在激光束的扫描运动作用下,合金熔池将发生动态熔凝过程。其凝固晶体将沿着激光束的扫描方向和熔池表面中心方向之合成方向进行生长,也就是沿着运动的熔池表面中心方向生长。这可由S. A. David的实验结果加以证实^[6]。而且沿这一方向,将不断地形核和长大。在这种情况下,同一形态的晶体在不同取向的金相空间剖面上可以出现不同的晶体二维截面特征。在观察和分析凝固组织特征时,对此应特别小心。

大量的研究表明激光合金化的熔池形状受到合金化工艺参数的影响^[6,7]。对不同的激光合金化工艺方式,其合金熔池的形状也是不同的。由于激光合金化过程的动态特征,因而在同一激光扫描速度下的凝固中,在同一个 Δt 时刻内,在熔池边缘的不同区域,其凝固量是有差异的。由此可以推出在动态熔池的不同凝固部位,其宏观结晶速度是有差异的。

对于运动的激光合金化熔池,由于其形状为不同规则的圆弧形(区别于静止激光束的合

合金化熔池),因而其熔池中的熔体对流特征和温度分布特征将随之调整以适应其熔池形状。

如果动态熔池的形状不同,则将导致熔池各处的凝固形核及其生长条件出现差异,从而使其凝固组织的类型和尺度存在差异。另一方面,不同的熔池形状可能影响合金熔体成分的均匀性^[8],这也使其凝固特征发生变化。

3 结 论

1)在不同的激光合金化工艺条件下,在动态熔池的不同区域可以获得不同类型的激光合金化的凝固显微组织。这些显微组织的特性在于:①尺度上的超细化;②分布上的不均匀性;③形态上的变异性。

2)激光合金化的动态特征在于:①合金熔池的宏观凝固速度受激光扫描速度和熔池形状特征的综合制约,并呈周期性变化;②凝固晶体的取向受合金熔池形状、熔体流动和激光的运动方向控制,并且其取向间的生长相互“竞争”,但其主要取向为运动的熔池表面中心方向;③激光合金化的凝固过程中仍有溶质原子的再分配或短程扩散。

3)激光合金化的动态凝固机制主要有两种类型。一种是以固-液界面上的基体的某一取向为基底,熔体以异质外延的方式形核凝固。另一种是在已凝固的晶体基础上,在其胞间、枝晶间熔体以非均匀的方式形核凝固。

参 考 文 献

- 1 Chen J C. Thermocapillary flows of surface melting due to a moving heat flux. *International J. Heat & Mass Transfer*, 1991, 34(3), 663~671
- 2 Brooks J A. Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds. *International Materials Reviews*, 1991, 36(1), 16~44
- 3 Liu J L. Anomalous characteristic of dynamical solidification of surface on CrWMn steel affected by laser. *Key Eng. Mat.*, 1990, 46/47, 265~274
- 4 Kurz W. *Fundamentals of solidification*. Switzerland, Trans Tech Publications, 1986
- 5 David S A. Microstructure of stainless steel single-crystal electron beam welds. *Met. Trans.*, 1990, 21A(6), 1753~1766
- 6 Hoadley A F. Heat-flow simulation of laser remelting with experimental validation. *Met. Trans.*, 1991, 22B(1), 101~109
- 7 Voelkel D D. Visualization of a laser melt pool. *Applied Optics*, 1990, 29(12), 1718~1720
- 8 梁勇. 激光合金化熔池成分均匀性与形状系数的关系. *金属学报*, 1990, 26(2), B114~118