

激光熔敷镁铝非平衡合金的研究

王 安 安

(昆明工学院, 650093)

提要: 研究表明激光熔敷快速凝固产生的镁铝非平衡合金在组织组成, 各组分相对含量和固溶度等方面均与相应的平衡合金有很大差别; 改变激光工艺参数可以控制合金显微组织、提高固溶度极限, 获得预期的表面合金层。

关键词: 快速凝固, 稀释, 微晶, 固溶度, 冷却速度

Nonequilibrium Mg-Al alloys produced by laser cladding

Wang Anan

(Kunming Institute of Technology, Kunming)

Abstract: Three compositions Mg-Al laser cladding alloys have been obtained on pure Mg substrate, preliminary phase constitutions were identified, the effect of laser processing parameters upon the microstructure was investigated. The results indicates that the nonequilibrium Mg alloys are different from the corresponding equilibrium alloys to a great extent in respect of phase constitutions, fractions of phases and solid solubility due to the quick cooling associated with laser cladding. The constitutions and solid solubility can be controlled by changing the laser processing parameters in order to yield the nonequilibrium alloys with desired microstructure and properties.

Key words: nonequilibrium solidification, dilution, micro-crystal, solid solubility, cooling rate

引 言

在激光熔敷过程的快速凝固条件下产生的非平衡合金, 其显微组织特征将发生明显变化, 溶质原子在固相中的固溶度极限将显著提高, 因而往往具有相应的平衡合金所不及的各种优良性能, 所以研究合金系在激光过程中的非平衡凝固规律是利用这一技术实现材料表面改性的基础性工作。本文报道为在纯镁基底上获得耐蚀合金层而进行的镁铝二元系激光熔敷非平衡凝固研究的结果。

一、实验方法

1.1 激光辐照实验

为防止氧化, 镁的激光熔敷是在氩气保护下进行的(图1)。混合金属粉末由螺旋进料机

提供, 通过喷嘴由氩气辅助直接送入激光束和试样表面的相互作用区, 工作台运动由微机控制, 与激光辐照、粉末进给同步进行。实验是在 AVCO HPL 10kW, 模式为 TEM_{01} 的 CO_2 连续波激光器上完成的。经反复实验, 在表 1 所示的激光辐照工艺参数范围内得到了与基底有良好冶金结合, 厚度约为 2.5 mm, 宽度为 4 mm 的镁铝合金层。从同一单行覆层制备的不同分析试样在下文中均采用相同的编号。

1.2 显微组织与物相分析实验

我们用金相显微镜, 扫描电子显微镜 (Hitachi S-800) 及其附设的 X 射线能谱仪、X 射线衍射仪 (Rigako Geigerflex X-ray Diffract) 和热分析仪 (Perkin Elmer System 4/7) 对熔敷合金进行了显微组织观察、显微化学分析、物相鉴定和差热分析 (DTA)。后两项实验的试样取自覆层芯部纵断面, 覆层与基底间的界面组织已磨去。对部分试样还进行了透射电镜观察。

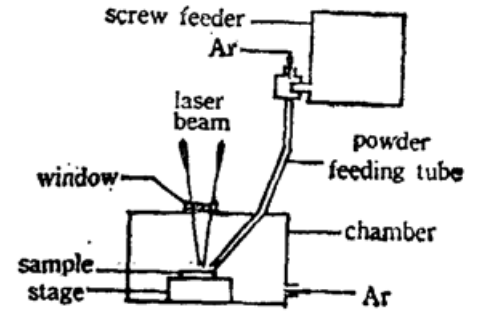


Fig. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

Table 1 Laser processing parameters

Parameters	Ranging unit
Laser power (P)	2.0~2.8 kW
Beam diameter (D)	3 mm
Travel speed (V)	2.5~5.0 mm/s
Powder feed rate	0.1~0.4 g/s
Sample surface Position below focal point	14 mm

二、实验结果及讨论

2.1 合金成分及控制

从表 2 所示的三组合金成分可知实际成分中铝的含量比标称值减少了 5~7 wt%, 这是稀释和蒸发两项效应的综合结果。文献 [1] 曾指出, 激光过程中的比能值 $E_s = \frac{P}{DV}$ (J/mm^2) 是

Table 2 Compositions of Mg-Al alloys

Alloy	Sample No.	Composition	At%		Wt%	
			Mg	Al	Mg	Al
A	A1~A12 A4	Nominal	27	73	25.0	75.0
		Actual	32	68	29.23	70.22
B	B1~B4 B1	Nominal	53	47	50.0	50.0
		Actual	58	42	55.79	44.15
C	C1~C4 C1	Nominal	72	28	70.0	30.0
		Actual	80	19	77.17	20.65

* Actual composition data from GAIBRAITH LAB. INC.

影响稀释度的主要原因。对低熔点金属，比能又是影响蒸发的因素。镁和铝的熔点和沸点分别为 649°C, 1105°C 和 660°C, 2450°C。比能大则镁基体熔池深度增加，所以熔池中镁含量增加，增加量可能大于蒸发损失量；如比能过大将导致熔池过热太甚从而导致铝的蒸发损失。因此为了控制合金的成分必须调整工艺参数、控制合适的比能值，必要时还可在配制混合金属粉末时引入适当的修正值。

2.2 显微组织与物相

图 2 为 Al-Mg 平衡相图^[2]，该图给出了在平衡凝固条件下实际成分的三组镁铝合金将生成的室温组织。但在激光熔敷过程的非平衡凝固条件下，合金的显微组织发生了下述的明显变化。

2.2.1 富镁合金的组织与物相

B、C 两组富镁合金的室温组织均由镁的初晶 α -Mg 和 Mg-Mg₁₇Al₁₂ 共晶形成的过共晶组织组成，还有少量的第三相。图 3 为试样 B1 的扫描电镜像。图 3(a) 中深色花朵状枝晶为镁的初晶，周围是共晶胞状组织，图 3(b) 为共晶组织的高倍率像，图 3(c) 为合金层与基体之间的界面形貌，光滑的弧形边界清晰可辨。图 3(d) 中字母 A 所示区即为少量的第三相，X 射线能谱分析表明该相富镁。对图 3 可作如下分析：随着激光的移开，熔池急冷，界面处温度梯度最大，冷却速度最大，镁的枝晶从这里开始不断析出，当剩余液相达共晶成分时随温度的降低在 α -Mg 周围凝固形成共晶胞状组织。合金继续冷却固溶度有所降低，从 α -Mg 固溶体中析出二次 Mg₁₇Al₁₂ 形成了枝晶边缘的白色外围区和共晶区中的白色点状物，电镜观察可见白色外围区一直延伸到共晶组织的白色片层中，形成共晶的一部分。在 B、C 两组合金中，各组分的相对含量不同，表 3 给出了从试样 B1 和 C1 中测取的各组分体积百分数。

图 4 为试样 C1 的 X 射线衍射谱，衍射峰标定^[3]表明其基本组成相为 α -Mg 和 γ -Mg₁₇Al₁₂。图 5 为试样 C1 的差热分析 (DTA) 结果，它表示共晶相在 436°C 时的等温熔融和温度继续升高时 α -Mg 的逐渐熔融过程，未发现其它相的吸热峰。第三相量少且分布于界面侧角

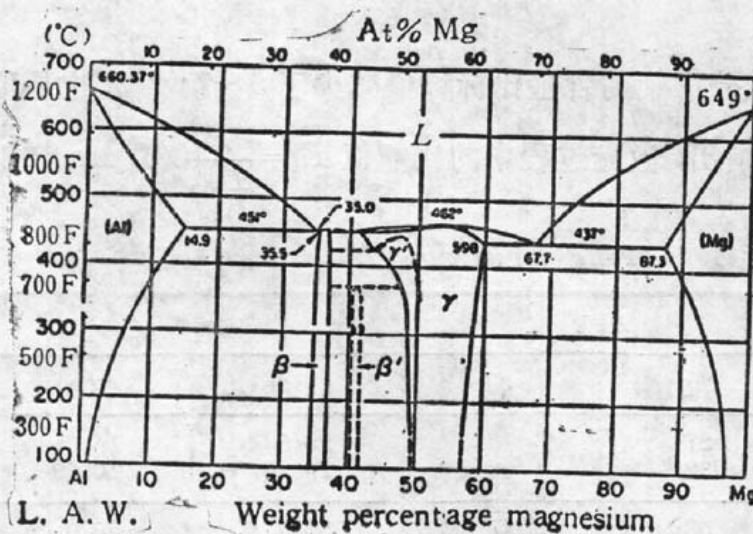


Fig. 2 Al-Mg equilibrium phase diagram

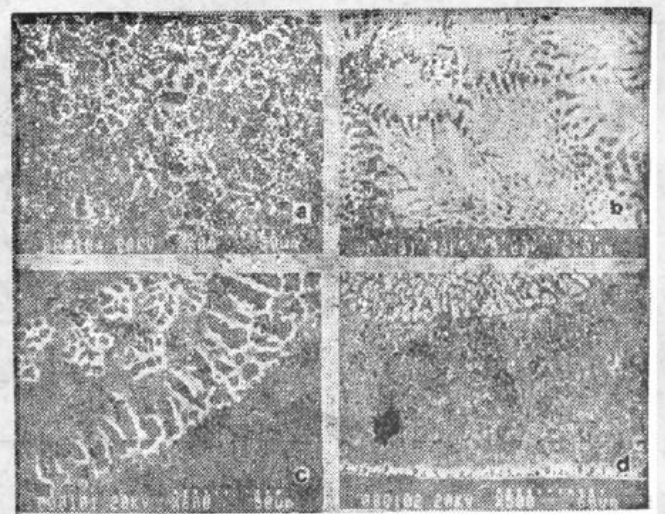


Fig. 3 SEM photographs of specimen B1
 (a) α -Mg surrounded by eutectic phase ($\times 600$);
 (b) Eutectic structure in higher magnification ($\times 5.00 K$);
 (c) Morphology of the clad-substrate interface, region ($\times 600$);
 (d) Region A is the third phase ($\times 500$)

Table 3 Phase zolume fraction in alloys B & C

Alloy	Sample Number	Parameters			Volume fraction (%)		
		P (kW)	D (mm)	V (mm/s)	α -Mg	Eutectic	Third phase
B	B1	2.2	3	3.0	15	78	7
C	C1	2.2	3	3.0	39	56	5

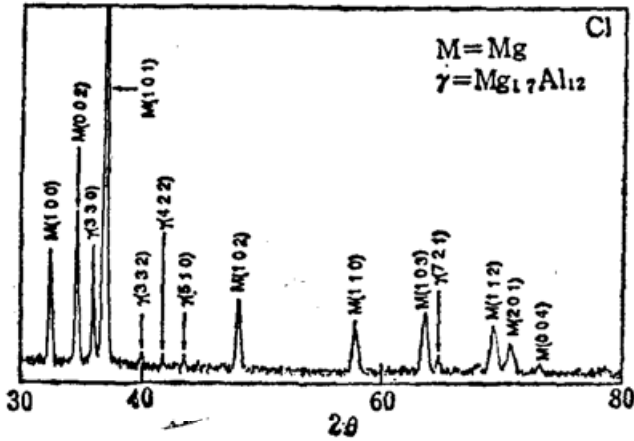


Fig. 4 X-ray diffraction spectrum for C1

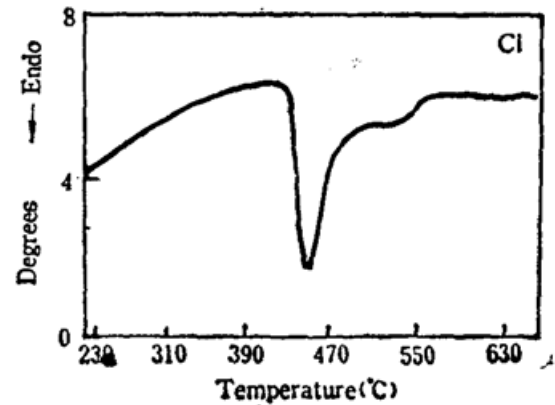


Fig. 5 DTA result for C1 (scan rate: 20.00 deg/min)

附近, 制备以上两项分析的试样时可能被磨去或因信号太弱而未测出, 因此尚需反复取样分析确定之, 不排除是新的亚稳相的可能。

2.2.2 富铝合金的组织与物相

A 组合金的室温组织由铝的初晶 α -Al 和其周围的第二相组成, 在界面上覆层一侧生成一共晶薄层, 如图 6 所示。图 6(a)、(b) 和 (c) 为工艺参数不同的试样 A2、A3 和 A4 的显微组织, 其中白色花絮状枝晶为 α -Al, 周围的第二相后来鉴定为 β - Mg_2Al_3 。图 6(d) 为 A4 界面共晶薄层的高倍率像, X 射线能谱分析表明这种共晶与 B、C 两组合金中的富镁共晶有基本相同的镁铝平均含量。由图 6 可作如下分析: 由图 2 知在富铝的共晶 $Al-Mg_2Al_3$ ^[4] 中, 铝的一相仅占 2% 左右, 由于熔池急冷, 大量 α -Al 枝晶析出, 使剩余液相中的铝含量很快就低于共晶成分而达 β - Mg_2Al_3 成分, 冷却而凝固在枝晶周围, 这样图 2 中富铝一侧的共晶反应完全被抑制了。界面富镁共晶层的形成显然是基底表层熔化的镁进入熔池下部增加了该区镁的含量而 α -Al 的析出又减少了熔池中的铝, 使该区剩余液相达到了富镁的共晶成分。而枝晶中部的灰色物则是二次 β 所形成的。

图 7 为试样 A4 的 X 射线衍射谱, 衍射峰标定^[3] 表明合金的组成相为 α -Al 和 β - Mg_2Al_3 。差热分析 (DTA) 结果图 8 表明 β 相的熔融发生于 447°C 而 α -Al 的熔融完成于 500°C 左右, 两吸热峰几乎完全重叠。对试样 A5 进行的透射电镜观察普遍得到了图 9 所示的多晶衍射环, 以及多晶环与单晶衍射斑点重叠的花样, 电镜观察晶粒大小不一, 尺寸最小的仅为数十 nm, 表明合金中生成了微晶结构。这是由于冷却速度大形核率高故使晶粒得到了细化。

2.3 工艺参数对显微组织的影响

对试样 A2、A3 和 A4 中两相分的体积百分数、界面共晶层厚和共晶片层距进行了测算, 对照图 6 归纳如下: (1) A4 比 A2 扫描速度慢一倍, 从而比能大一倍, 吸收能量多而冷却速度

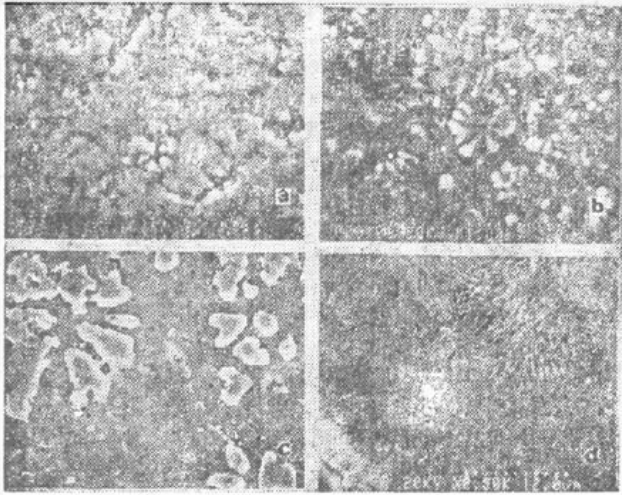


Fig. 6 SEM photographs for alloys A
($P=2.4\text{ kW}$, $D=3\text{ mm}$)

(a) α -Al and β in A2 ($\times 1.00\text{ K}$), $V=5\text{ mm/s}$; (b) α -Al and β in A3 ($\times 1.00\text{ K}$), $V=5\text{ mm/s}$, overlapped Clad; (c) α -Al and β in A4 ($\times 1.20\text{ K}$) $V=2.5\text{ mm/s}$; (d) Eutectic structure in the clad-substrate interface of A4 ($\times 2.50\text{ K}$)

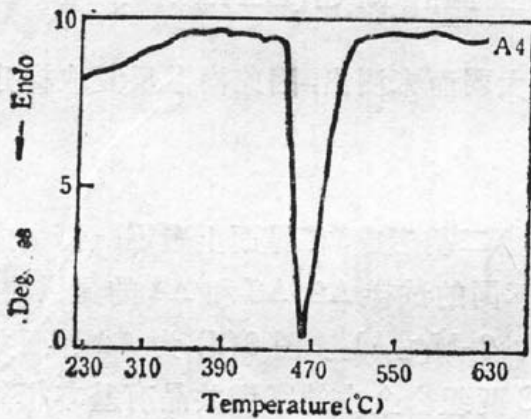


Fig. 8 DTA result for A4
(scan rate: 20.00 deg/min)

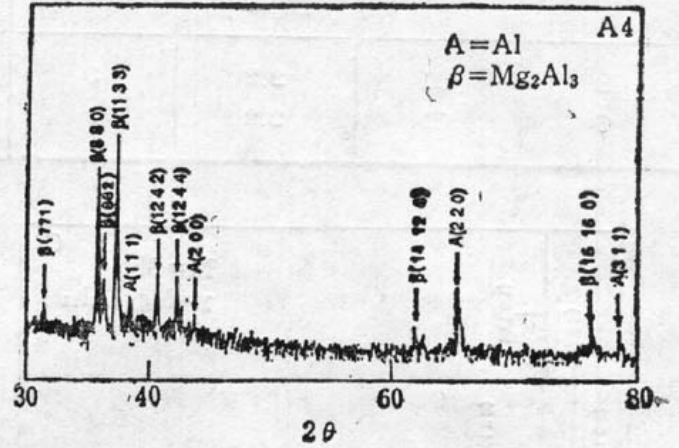


Fig. 7 X-ray diffraction spectrum for specimen A4

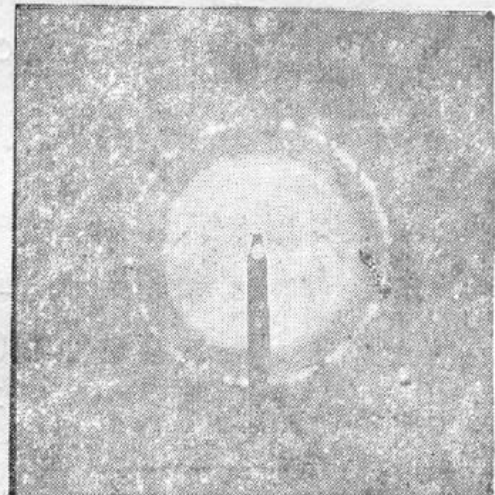


Fig. 9 Polycrystal diffraction rings taken from plane (110) of f. c. c. in α -Al of A5 by TEM

低^[5], 据 2.1 的分析, 这导致了 A4 中铝含量比 A2 中的低, 结果 A4 与 A2 中 β 相的体积百分数分别为 70% 和 20%; 界面共晶层厚度分别为 $25\ \mu\text{m}$ 和 $5\ \mu\text{m}$; 共晶片层距分别为 $0.4\ \mu\text{m}$ 和 $0.2\ \mu\text{m}$ 。(2) A3 是在 A2 的工艺条件下经重叠熔覆得到的, 结果 β 相体积百分数为 45%, 共晶层厚度也增大了。

2.4 固溶度和冷却速度

由 X 射线能谱测算得室温时 B1 的 α -Mg 中溶解了 8 wt% Al; A2 的 α -Al 中溶解了 16 wt% Mg, 比图 2 所示的平衡凝固条件下相应的室温固溶度极限分别提高了 5 wt% 和 14 wt%。据文献[6]的方法, 用 A4、B1 和 A2 的共晶片层距估算出它们的冷却速度分别为 $3 \times 10^5\ \text{K/s}$ 、 $6 \times 10^5\ \text{K/s}$ 和 $12 \times 10^5\ \text{K/s}$, 可见扫描速度越大则冷却速度越高, 固溶度极限提高幅度越大。

总之工艺参数决定了熔池吸收的热量和冷却的速度从而影响了激光熔敷镁铝合金的成

分、组织、各组分的相对含量和固溶度极限。

这项研究是作者在美国伊利诺伊大学(University of Illinois at Urbana-Champaign)机械系的激光辅助材料实研室(Laser Aided Material Lab.)进行的,曾得到 Prof. J. Mazumder 的指导和 Dr. S. Sircar 的帮助,谨此致谢。

参 考 文 献

- 1 G. J. Bruck, *J. Metals*, Feb., 10~13 (1987)
- 2 T. Lyman *et al.*, ed., *Metals Handbook ASM*, 8th Edition, Vol. 8, 1973, 261
- 3 JCPDS Powder Diffraction File Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data, 1989 Card 3~877, 1~1128, 28~48, 34~1035
- 4 T. Lyman *et al.* ed., *Metals Handbook ASM*, 8th Edition, Vol. 8, 1973, 156, 3101, 3102
- 5 H. E. Cline *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **48** (9), 3895~3900 (1977)
- 6 R. Trivedi and W. Kurz, *Solidification Processing of Eutectic Alloys*, The Metall Soc., 1988, 14~17

CHINESE JOURNAL OF LASERS (E.E.)

Vol. 1, No. 3 (Series No. 3), June 20, 1992

(May/June)

CONTENTS

LASER DEVICES

- Experimental study of actively mode-locked semiconductor laser with grating external cavity..... *Xianhua Wang, Guofu Chen et al.* (193)
- A rotating hollow cylinder Nd:glass laser..... *Guoxuan Zhang, Guosong Huang et al.* (203)
- Beam quality in a turbulent mixing medium..... *Chuanbao Wu, Baogen Wu et al.* (213)

LASER PHYSICS AND LASER CHEMISTRY

- Atomic coherent trapping and phase property of the field in the system of two-level atoms interacting with a single-mode field..... *Gaoxiang Li, Jinsheng Peng et al.* (221)
- Evaluation and analysis of the radiation force in laser trap..... *Zhou Wang et al.* (229)
- The enhanced nonlinear stimulated emission effect of an atomic beam by using an injection Fabry-Perot spherical cavity..... *Shoukua Chen, Shounan Chen et al.* (235)
- Investigation of waveguide and process parameter of nonlinear optical waveguide in $\text{GaS}_2\text{Se}_{1-x}$ doped glass..... *Jiayi Li, Chunfei Li* (243)
- Generation of new longitudinal modes in an amplifying dye solution..... *Shangli Yang* (249)
- UV and IR coherent radiation generated simultaneously by two-photon and hybrid excitations in sodium vapor..... *L. J. Qin, S. L. Deng et al.* (255)
- Study on characteristics of nonlinear optical material InS BaSO_4 *Qunli Yu, Xinwei Zha et al.* (259)
- High resolution spectra of the red fluorescence in chemical oxygen-iodine laser..... *T'jeii Cui, Xingbin Xie et al.* (263)

HOLOGRAPHY AND INFORMATION PROCESSING

- Study on 3-D arc plasma fields with holographic interferometry..... *Qi Kang, Yiqing Gao et al.* (269)
- Characteristics in optimization of CGH for array generator..... *Pin Long, Dahsiung Hsu* (283)

LASER APPLICATIONS

- A mathematical method for optimizing the process of heat treatment with powerful laser..... *Junchang Li, Lixia Yuan* (277)

LETTERS

- The investigation on VUV/XUV spectroscopy of clusters in a noble gas beam..... *Dounan Zhuang, Shizhan Lei et al.* (262)
- Progress in titanium-doped sapphire research and development..... *Peizhen Deng* (268)