

激光上釉非晶层的组织结构研究

郑启光 辜建辉 王 涛 李家镛 李再光*

胡汉起*

(华中理工大学激光技术国家实验室, 武昌 430074)

(北京科技大学冶金系, 北京 100083)

摘要 本文研究在 Fe-Ni-Cr-Si-B 合金和铸态共晶等试样上采用 10 kW 高功率连续 CO₂ 激光上釉方法获得的激光非晶薄层。观察了激光上釉非晶化熔区的组织特征, 分析了组织转变的过程。分析了激光上釉熔区表层的白亮组织, 确认了非晶态的存在, 并用显微硬度计检测了激光上釉熔区的硬度分布。

关键词 激光上釉, Fe-Ni-Cr-Si-B, 非晶, 晶化现象

Study of structure amorphous layer by laser glazing

ZHENG Qiguang, GU Jianhui, WANG Tao, LI Jiarong, LI Zaiguang

(National Laboratory of Laser Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

HU Hanqi, LI Meiping, WU Tong

(Metallurgy Department, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The constructure characteristics of laser glazing Fe-Ni-Cr-Si-B alloy melted on to a low carbon steel substrates in vacuum furnace. Were investigated by using of electron microscopes and X-ray diffraction (XRD). The existance of the amorphous layer was confirmed.

Key words laser glazing, Fe-Ni-Cr-Si-B, amorphous, recrystallization

非晶态具有优良的性能,如非晶态强度比晶态材料高得多,非晶态的无序结构和高强度使得它具有比一般合金高得多的硬度及很高的耐磨性能。激光非晶方法较多,例如有脉冲激光、连续激光、激光溅射沉积和激光化学沉积等^[1]。本文的激光上釉非晶是指采用高功率连续 CO₂ 激光束(功率密度大于 10⁶ W · cm⁻²)快速扫描材料,使材料表面产生一层薄的熔融层,非常高的比能量使表面以极高的熔化效率局部熔化,并可使基体基本保持冷态。极高的冷却速率可使材料表面产生各种有趣的显微结构,包括非晶态^[2]。这种连续激光上釉非晶与脉冲激光、激光

收稿日期: 1992 年 10 月 6 日;收到修改稿日期: 1993 年 3 月 17 日。

* 参加此项工作的还有华中理工大学的陶星之,北京科技大学的李梅萍,吴彤。

沉积等形成的非晶的方法相比,具有速度快、上釉非晶层厚(可达数百微米)^[3],适于大面积厚层非晶化。

1 试验条件及设备

根据以激光上釉非晶层获得高耐 H₂S 腐蚀性的宗旨,拟采用 Fe-Ni-Cr-P-Si-B-C 系列合金作为激光上釉非晶试样成份,如 Fe₄₀Ni₄₀P₁₆B₁(1 号试样),Fe₄₀Ni₃₆Cr₂Si₈B₁₄(4 号试样)和 Fe_{41.6}Ni₂₅Cr₁₂P₁₂B₆C₂(10 号试样)等。激光上釉试样按二种方法制备,一种是采用立式氩气保护钼丝炉熔炼,每炉 1.0 kg,两次熔炼后均经 600 °C 熔烧的砂型中浇铸成 $\phi 18 \times 20$ mm 的圆柱棒,另一种是采用真空熔焊方法将上述成份非晶薄带熔附在 $40 \times 10 \times 10$ mm³ 的低碳钢基体上,非晶带层厚度约 100 μ m。

激光上釉试验是在万瓦级 CO₂ 激光器上进行的。被处理的试样放置在一个旋转的圆盘的四周,放置试样的伸长臂可调整旋转半径,以便得到不同的扫描速度。高功率激光束经 80 mm 焦长的 GaAs 透镜聚焦,聚焦光斑尺寸在 0.4~1.5 mm 范围。在激光上釉试验中采用惰性气体(Ar)对试样表面进行保护,以防止试样氧化。激光上釉采用 8~10 kW 激光功率,光斑尺寸在 0.4~0.9 mm,扫描速度在 1.2~5.7 m·s⁻¹。所得到的激光上釉层深度约在 0.01~0.09 mm 左右。经激光上釉后的试样用金相显微镜和 JSM-35CF 型扫描电镜观察了激光上釉熔区的形貌,用 CM12/120 kV 透射电镜和 X 衍射仪分析了激光上釉熔区的白亮层。此外还检测了激光上釉熔区的显微硬度分布。

2 试验结果及分析

2.1 激光上釉非晶熔区的组织

在试样设计成份符合要求后,要获得非晶的核心是提高冷却速度。在激光上釉试验中先采用较低的激光功率(3.0 kW,光斑尺寸 1.5 mm)和较低的扫描速度(137 mm·s⁻¹)对试样表面进行第一次扫描,其熔区较宽较深(其工艺可认为是激光熔覆),然后在这个熔区上用高功率(10 kW,光斑尺寸 0.4~0.9 mm)和高扫描速度(>5700 mm·s⁻¹)进行激光第二次重叠扫描(见图 1(a)),显然第二次扫描熔区较窄较浅。通过第一次扫描,熔区成份得到均匀,组织得到细化(枝晶臂长约 40 μ m),再经过第二次高功率快速扫描,熔区组织得到更进一步的均匀和细化,细化的枝晶少于 10 μ m,以致可达到白亮层或非晶的程度(这里所指的白亮层是指在试样用王水反复浸蚀 40 min 或用 3 ml H₂SO₄+97ml H₂O 的电解液浸蚀 20 s(6 V 电压)后而浸蚀不出的组织区域)。总之从原试样的铸态共晶→树枝晶→细枝晶→白亮层的转变完全是由激光功率密度和扫描速度的逐步提高而得到的。

图 1 给出 10-5 试样激光上釉熔区中细枝晶和白亮组织的分布。从图 1(b)中看到熔区底部是垂直于底面向熔区内生长的细长树枝晶,枝晶的一次臂发达几乎没有二次臂。另一个现象是这些枝晶分为三层,每层之间都有一个位置移动,这种移动是熔化时激光束搅动造成的,在冷却最初期,底部枝晶向熔区快速生长,遇到激光束对熔区上部未凝液相的搅拌,使熔区的浓度梯度和温度梯度随流动液相有了移动(这种移动是由于熔池内同时存在传热、对流和传质等复杂的动态输运过程所引起的),枝晶是沿温度梯度和固液界面的浓度梯度方向生长的,这种移动导致枝晶生长方向随之变化,就出现了第一层枝晶移动,当光束搅拌产生新的浓度梯度和温度梯度的变化时,又出现了第二层枝晶的移动,从而产生如图 1(b)所示的现象。图 1(c)是

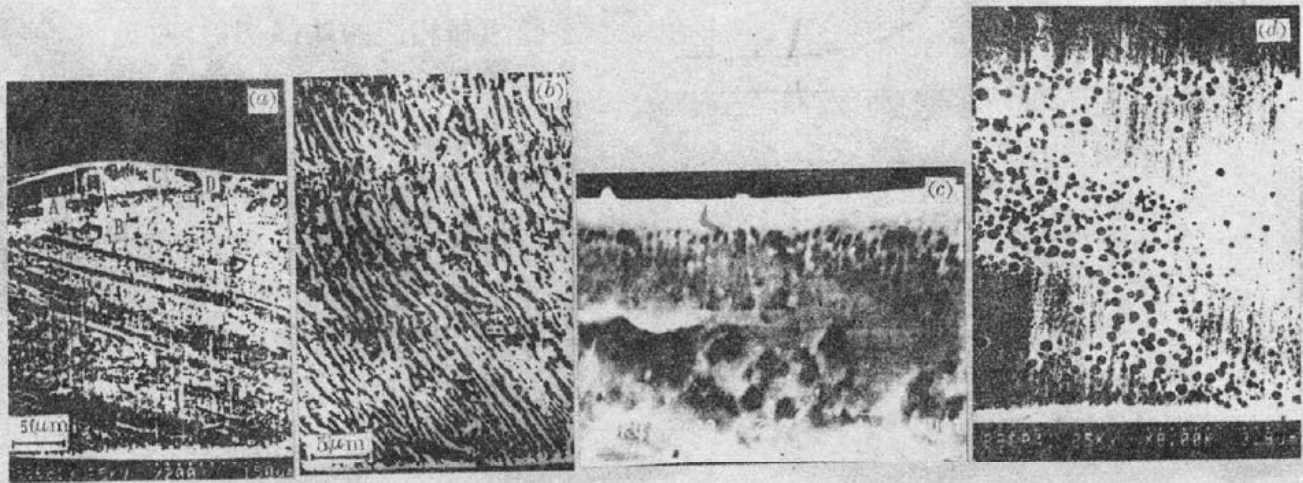


Fig. 1 The microstructure of laser glazing zone

(a) The melt zone by double laser scanning ($P = 3 \text{ kW}$, $V = 0.14 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ the first scanning parameters, $P = 10 \text{ kW}$, $V = 5.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ the second fast scanning parameters); (b) The magnification of melt zone A; (c) The microstructure of melt zone D; (d) The magnification of melt zone C

枝晶到白亮组织的过渡,在熔区中、上部细小枝晶有了二次臂产生,当枝晶一次臂顶尖深入到白亮层中一定程度就停止生长了。在冷却速率相当快的情况下,枝晶二次臂还来不及生长时,枝晶尖端的液相就开始凝固,随着冷却速度的增加($> 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{s}$),组织的枝晶状态就越不明显,最后完全失去了枝晶的外形而形成白亮组织。正因为极高的冷却速度,使晶体形核和生长的时间不能匹配,从而抑制晶体的成核和长大而形成非晶态。当然除了高冷却速率和形核条件外,试样成份也是制约形成非晶的一个条件,距基底近的液相多为刚熔的粗大共晶物,距下面基底远的中、上部受激光搅拌大,液相温度高,成份较均匀,从晶态生长条件讲,基底未熔粗大共晶物表面为其共格或近似共格的熔区晶态组织提供生长基面,使晶态组织能优先沿熔区方向生长,而使枝晶具有外延生长的特性。且即使熔区底部的冷却速度比熔区中、上部大,由于没有能提供均匀处于共晶点附近的成份和存在晶态组织能沿熔区方向生长的基面,故容易在急冷中产生非晶。图 1(d) 是熔区上部 C 的放大照片。图 1(c), (d) 中还表明底部的枝晶和上部的白亮层(非晶)是同时生长的,当两种组织相遇时,枝晶间的液相转变成粘度系数很大的液相,使其中的原子无法扩散到枝晶尖表面,使其长大,进而粘稠液相转变成非晶形成了与枝晶共存的过渡区;至于枝晶会和非晶同时生长可理解为熔区以极快速度冷却($> 10^6 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$),当激光束移走瞬间,熔区的液相会出现深度过冷,在枝晶向熔区中、上部液相生长的同时,液相的深过冷导致粘度系数迅速增大,并抑制液相中原子扩散,使其形成晶体核心困难且过冷度 $\Delta T > T_m - T_g$ (T_m - 熔点, T_g - 非晶形成温度),故可形成非晶。用 X 衍射对激光上釉熔区白亮组织进行分析(X 衍射试样为 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 的上釉表面经抛光而成)。图示出了激光上釉熔区的 X 衍射与非晶薄带的 X 衍射对比曲线,从图中看到激光上釉熔区白亮组织和非晶薄带的衍射峰形状几乎一致,而且 2θ 的角度也大致相同,从而初步确认这些白亮组织内有非晶态。非晶层厚度在 $2 \sim 10 \text{ } \mu\text{m}$ 之间(按白亮层估算)。

2.2 激光上釉非晶熔区的 TEM 分析

为进一步确证激光上釉熔区表面白亮层内的非晶态,对激光上釉非晶试样采用 TEM 观察白亮组织的形貌和进行电子衍射分析。图 3 示出 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{B}_{14}$ 试样透射电镜的电子显微相和电子衍射图,在激光非平衡快速凝聚条件下,始态结构的主要特征表现为无规密堆,从而形

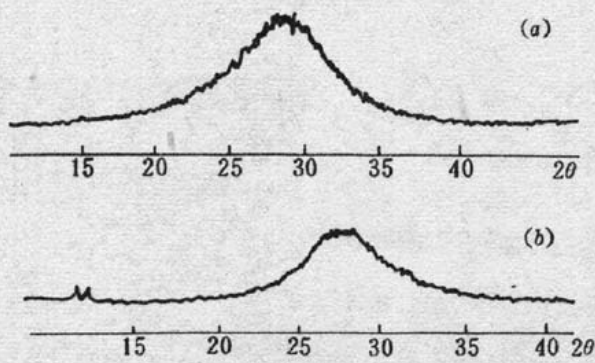


Fig. 2 The XRD pattern

- (a) The specimen of laser glazing with the same parameters as Fig. 1 (a);
 (b) The specimen of original amorphous ribbon (Fe-Cr-P-B-C)

为该区晶粒的放大,从图中看到粗粒组织,且晶粒从两侧向中间有长大的趋势。晶化的晶粒尺寸约为 $10\ \mu\text{m}$ 左右。



Fig. 3 The electron microphotograph and corresponding electron diffraction pattern of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_2\text{Si}_8\text{B}_{14}$ alloy with laser glazing

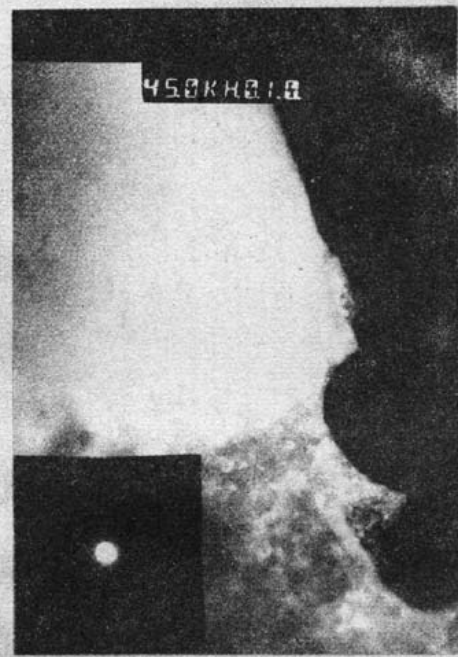


Fig. 4 The electron microphotograph and corresponding electron diffraction of $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$ alloy with laser glazing

激光重叠区出现晶化现象显然是第一条扫描带区形成的非晶经第二条扫描带边缘光强回火所引起的。图 6 示出激光重叠搭接扫描上釉试样表面的透射电镜显微像和相应的电子衍射图。从显微像中观察,初步认为是上釉熔区晶化初期析出的 Ni 固溶体,其原因是由于激光束光强的高斯分布,在重叠搭接扫描时,第二条扫描带对第一条回火,致使第一条扫描带的上釉非晶化区升至晶化温度而导致某种程度的晶化,即在第二条扫描带的热影响区会较易发生结构弛豫,这种结构弛豫只需在 $250\sim 360\ ^\circ\text{C}$ 左右的温度,而不需要孕育形核和扩散改变结构,只要原子组态发生变化即可^[4,5]。对于急冷的 Fe-Ni-Cr-Si-B 大约在 $360\ ^\circ\text{C}$ 开始析出晶化相^[6]。图 6 表明在非晶基体上析出的晶体形貌明显可见,且相应的电子衍射图表明该区为微晶和非晶并存。

上述研究表明,在激光重叠搭接区有可能出现多个亚稳晶态,晶化后处于亚稳晶态取决于晶化过程的动力学条件和激光重叠扫描时的温度梯度以及冷却效果。

$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 试样表面也观察到类似的电子显微相和相应的非晶衍射环(见图 4)。

采用激光束重叠搭接扫描上釉,在搭接上釉试样表面也得到了非晶,值得指出的是这种非晶层分布是不均匀的,且在重叠搭接区出现了晶化现象。图 5 示出激光重叠搭接区的金相照片和电镜扫描形貌,图 5 (a) 的中间为重叠扫描区,上、下两边为未重叠的扫描处,显然在激光束重叠区看到晶粒形貌,说明该区已经晶化,图 5 (b)

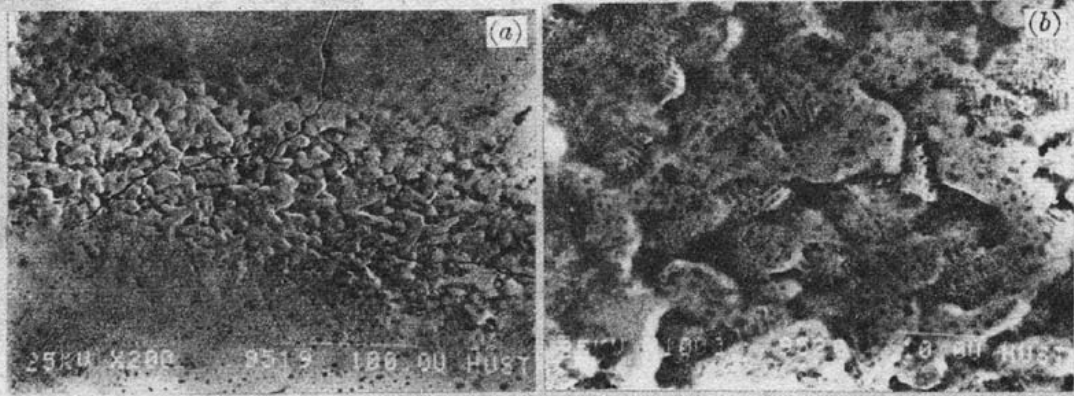


Fig. 5 The laser overlapped glazing

(a) The microstructure of laser overlapped glazing area; (b) The magnification of Fig. 5 (a)

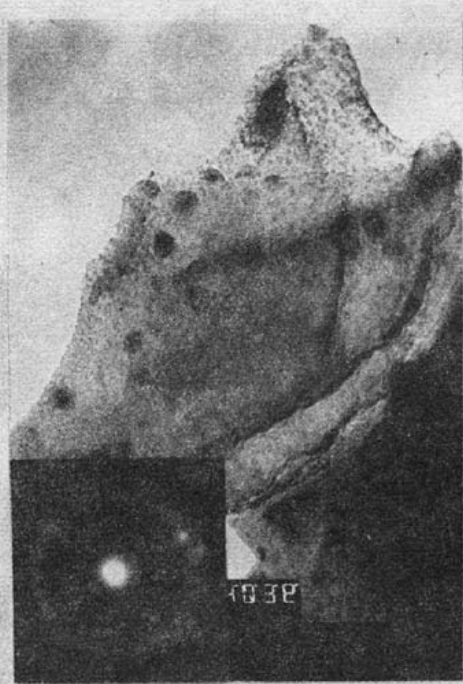


Fig. 6 The electron microphotograph of the initially crystallizing of amorphous

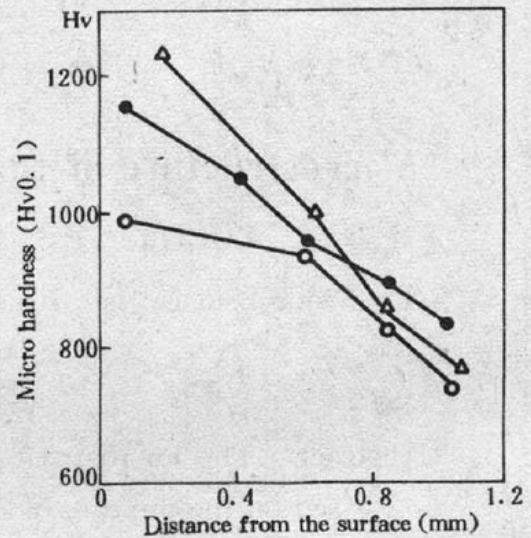


Fig. 7 The microhardness distribution of laser glazing melt zone
 ○—10-1, 4 kW/276 mm · s⁻¹, △—10-7, 10 kW/245 mm · s⁻¹, ●—10-5, 10 kW/5700 mm · s⁻¹

2.3 激光上釉非晶熔区的硬度分布

图 7 示出不同工艺参数对激光上釉熔区的硬度分布,对 10 号试样来说,10-1 试样的硬度主要是靠熔体过饱和提供的,10-5 试样熔区上部的硬度较高,这是由于激光非晶无序结构特征提供的,而在熔区底部硬度比 10-1 试样硬度高,显然是因冷速增大造成的。总的来说激光熔区的硬度都是随冷却速度的提高而提高的。

参 考 文 献

- 1 P. Mazdidi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 88(1980)
- 2 S. E. M. Berinan, B. H. Kear, *Phys. Today*, **29**(11), 43(1976)
- 3 R. Becher *et al.*, *Scripta Metallurgic*, **14**, 1283(1980)
- 4 Bergmann *et al.*, *Z. Metallkde*, **71**, 658(1980)
- 5 Borodina G. G., *Dokl. Akad. Nauk.*, **259**, 826(1981)
- 6 黄胜涛, 非晶态材料的结构和结构分析, 科学出版社, 1987 年, 193