

Fe-C-Si-B 合金连续激光非晶化层的 组织构成研究

钟敏霖 刘文今 任家烈 姚可夫 赵 宏 胡姝婧

(清华大学机械系激光加工中心 北京 100084)

提要 在铸铁表面 Fe-C-Si-B 激光共晶合金化层上获得了许多表征非晶态的白亮层, 其中最大的占整个熔池面积的 80% 以上。共晶基体外延生长层的突然中断是得到白亮层的首要条件。经透射电镜和高分辨率扫描电镜分析发现, 白亮层由结构不同的三个亚层组成: 表层为均匀的纳米晶, 中部为非晶态, 底层是不均匀的纳米晶。

关键词 激光非晶化, Fe-C-Si-B, 非晶态, 纳米晶

非晶态金属合金具有晶态金属难以达到的高强韧性、良好的电学性能、良好的软磁特性和高耐蚀性等综合性能^[1-3], 因而具有广泛的应用前景。目前, 对非晶态金属的研究、开发和应用已成为材料科学的重要领域之一。由于获得非晶态金属通常需要高达 10^6 K/s 的冷却速度从液态急冷, 故一般只能得到几十微米的薄带、细丝和粉末, 且无法用焊接的办法使其结合而不晶化, 很大程度上限制了非晶金属的应用范围。用高能激光束直接在金属表面快速加热, 依靠金属本体的快速热传导冷却而获得非晶层的研究一直吸引着广泛的注意并已在一些材料上获得了非晶态组织^[4-12]。但直到现在, 对连续激光非晶化的影响因素和机理以及大面积激光非晶化的手段尚缺乏全面系统的研究和认识, 使得激光非晶化的优势难以发挥。连续激光非晶化仍需在理论和实验上进一步深入研究开发。

本文基于最常用的 Fe-C 合金工程材料(铸铁和 45 号钢), 通过在 Fe-C 合金基体表面添加 Si, B 和其他元素, 首先用激光合金化获得 Fe-C-Si-B 四元共晶层, 以此为基础, 实现了 Fe-C-Si-B 合金的激光非晶化, 并运用多种测试手段对 Fe-C-Si-B 激光非晶化层的结构进行了深入研究, 以求对连续激光非晶化有进一步的理解。

1 实 验

准备尺寸为 $50 \times 12.5 \times 12.5$ (mm) 的珠光体球墨铸铁和灰铸铁试样, 表面刷涂厚度为 0.3~0.6 mm 的清华大学 TH-2 共晶合金化涂料(C-Si-B-RE 加粘结剂), 用 PRC3000 快轴流 CO₂ 激光器进行激光合金化处理(激光功率为 2100~2300 W, GaAs 透镜焦距为 200 mm, 焦斑直径为 3.0~3.5 mm, 扫描速度为 0.17~0.2 m/min, N₂ 气保护), 可以稳定获得 Fe-C-Si-

B 共晶组织。然后再对 Fe-C-Si-B 共晶层作预处理(激光功率密度为 $2.94 \times 10^4 \sim 4.38 \times 10^5$ W/cm^2 , 焦斑直径为 0.8~3.0 mm, 扫描速度为 0.5~6 m/min, N_2 气保护)。最后将试样置于自制的小型快速旋转台(无级调速范围为 200~2200 mm/s)上,用进口 6000 W Turbo 型快轴流 CO_2 激光器进行非晶化处理:激光功率为 5000 W, 焦斑直径为 0.55, 0.75 mm, 扫描速度分别为 600, 1000, 1600, 2100 mm/s, Ar 气保护。每次激光处理前均涂清华大学 TH-1 涂料以增加激光功率吸收。

用 Olympus 型金相显微镜, Rigaku MSG-158 型微区 X 衍射仪, Opton CSM-950 型扫描电镜(配 TN5402 能谱仪), Hitachi H-800 型透射电镜和 Pentafet LINK OXFORD S-4200 型高分辨率扫描电镜进行形貌、相结构和组织分析。所有金相试样均用王水(3 份盐酸, 1 份硝酸)腐蚀, 透射电镜试样在机械磨薄后用 LBS-1 型离子薄化装置减薄。

2 实验结果

2.1 Fe-C-Si-B 激光合金化层的共晶组织

采用独特的激光合金化工艺, 在珠光体球墨铸铁、灰铸铁表面稳定地获得了 Fe-C-Si-B 多元共晶和过共晶组织(图 1)。该组织主要由奥氏体(室温下为马氏体和残余奥氏体)和以 Fe_3C , $Fe_{23}(C, B)_6$, $Fe_3(Si, B)$ 为主的多种介稳碳化物和硼化物组成, 其显微硬度为 HV 860-950。众所周知, 共晶和深共晶合金具有较强的非晶形成倾向, 因此在多种常用 Fe-C 合金表面可靠地获得 Fe-C-Si-B 多元共晶介稳组织成为本研究的基础。

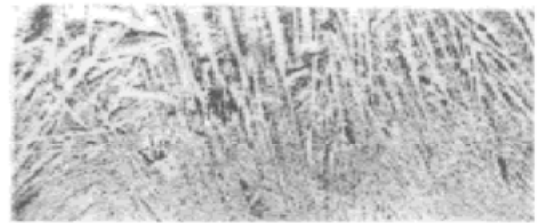


图 1 FeCSiB 共晶和过共晶组织
Fig. 1 FeCSiB eutectic and hypereutectic microstructure

2.2 白亮层的获得

在预处理过的 Fe-C-Si-B 共晶合金表层经高功率密度激光快速熔凝后得到了一系列大小不同的白亮层(图 2(a), (b))。其中 N2-5 试样(图 2(a)) 的白亮层为最大: 宽 0.65 mm, 深 0.07 mm, 覆盖了整个熔池面积的 80% 以上。其处理条件为: 激光功率密度为 2.11×10^6 W/cm^2 , 扫描速度为 2100 mm/s, 预处理激光功率密度为 7×10^4 W/cm^2 , 扫描速度为 2 m/min。实验发现激光非晶化时存在熔池底部晶态基体的外延生长和熔池中的非均匀成核现象(图 3(a), (b))。从图 3(a) 可以很清楚地看出, 共晶基体向溶池的生长完全是外延式的, 外延层沿热流方向垂直于熔池底线, 其中奥氏体相为外延生长的领先相。晶态基体的外延生长现象在所

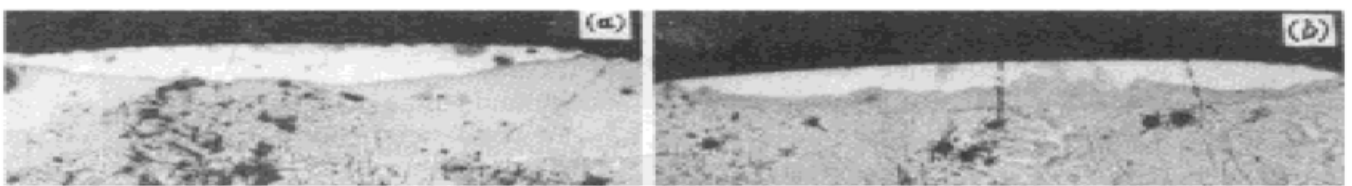


图 2 各种白亮层
Fig. 2 Various bright layers

有实验条件下无一例外地出现,说明激光非晶化时外延生长是一种普遍现象。实验表明只有当晶态基体的外延生长突然中断时才会出现白亮层,说明外延生长的中断是实现非晶的首要条件。在 Fe-C-Si-B 共晶合金化层不经预处理而直接用高功率激光快速熔凝时,熔池将由在粗大共晶基体上外延生长的相对细小的共晶所覆盖,在各种非晶化速度下均无白亮层。说明通过预处理调理 Fe-C-Si-B 共晶合金化层来获得适当的成分均匀性和组织细化程度是非常重要的,有利于抑制外延生长和促成白亮层的形成。非均匀成核核心主要来源于熔池中的未熔质点和熔池表面的氧化物(氧化物主要是由于激光处理时气体保护不够周密而形成),图 3(b) 显示由未熔质点和表面氧化物生成的枝晶在快速冷却时被冻结在白亮层中。鉴于非均匀成核枝晶在激光快速熔凝条件下并非必定出现,即便出现也是数量有限,因而非均匀成核并非是影响非晶形成的最关键因素。

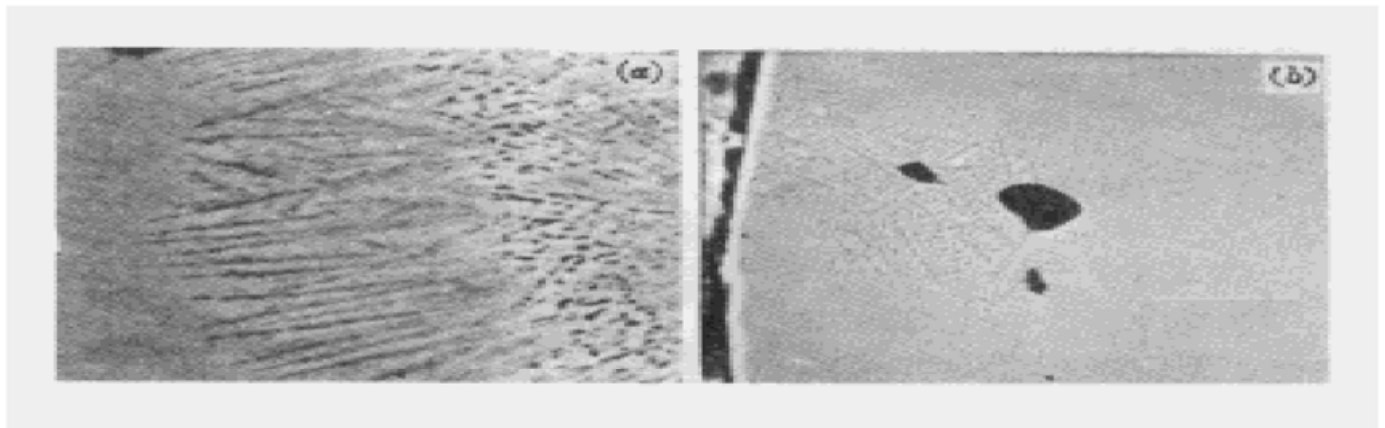


图 3 (a) 熔池底部晶态基体的外延生长;(b) 熔池中的非均匀成核

Fig. 3 (a) Epitaxial growth from the crystalline substrate; (b) heterogeneous nucleation within the melt pool

2.3 微区 X 衍射分析

对白亮层进行了微区 X 射线衍射分析, X 射线的分析斑径为 0.1 mm, 对准扫描道的表面。从图 4 看出在 2θ 为 $65\sim 70^\circ$ 范围内隐约出现了表征非晶态的漫散包, 其上迭加明显的较强峰, 说明白亮层表层内可能含有少量非晶态, 但绝大部分仍为晶态。

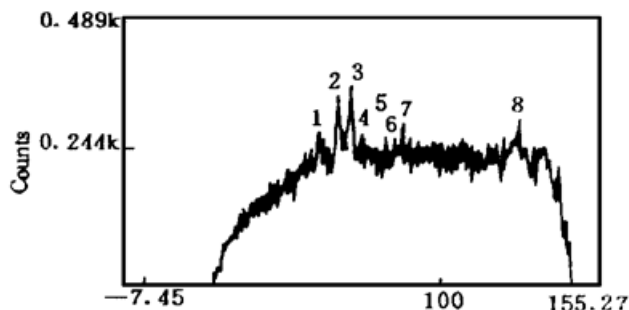


图 4 白亮层表面的微区 X 射线衍射

Fig. 4 Micro region X-ray diffraction of the bright layer

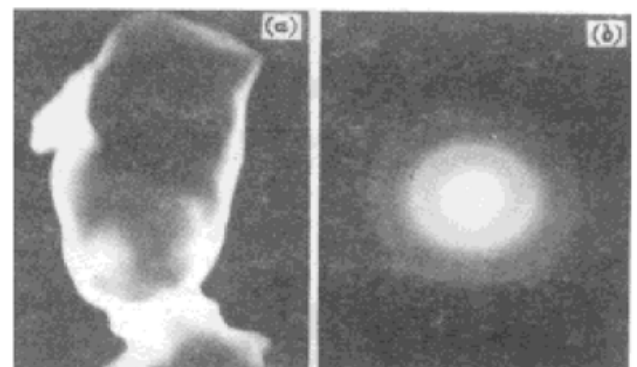


图 5 非晶区的 TEM 暗场形貌和电子选区衍射

Fig. 5 Dark field morphology of the amorphous area and its SAED diffraction

2.4 TEM 分析

对白亮层进一步进行透射电镜分析。电镜试样分两种,一种沿垂直于扫描道的截面切割,另一种平行于表面切割。在截面试样中发现了许多较大块的非晶区,图 5 暗场的无结构特征形

貌及电子选区衍射的宽化漫散晕环证明了典型的非晶组织。由于白亮区较小,经机械减薄和离子减薄穿孔后,已无法确定非晶区属于白亮层中哪一部分。平行于表面的试样中发现了大量的极细晶粒,不同区域晶粒大小有所差别,但其尺寸均属于纳米晶范围(1~ 100 nm),图 6 为其暗场形貌和衍射环。说明白亮层存在内部非晶和纳米晶亚结构。鉴于纳米晶是一种稳定相,具有量子效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和表面效应等一系列独特的性能^[13],纳米材料研究又是目前材料科学的最热门领域之一,因此,用激光快速熔凝直接在材料表面实现纳米晶这一新发现将具有重要的意义。

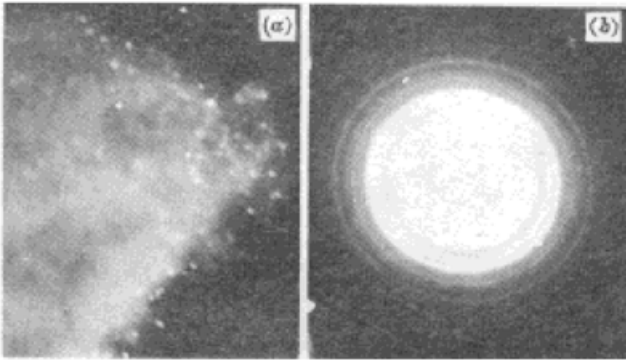


图 6 细晶区的 TEM 暗场形貌和电子选区衍射
Fig. 6 Dark field of the nanocrystalline area and its SAED diffraction



图 7 白亮层表层的微观组织
Fig. 7 Microstructure of the upper part in the bright layer

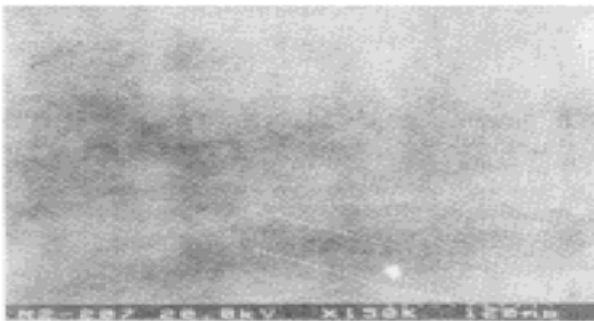


图 8 白亮层中部的微观组织
Fig. 8 Microstructure of the middle part in the bright layer



图 9 白亮层下部的微观组织
Fig. 9 Microstructure of the lower part in the bright layer

2.5 高分辨率扫描电镜分析

为确定白亮层中非晶区域和纳米晶区域的分布情况,借助高分辨率扫描电镜来分析。实验发现:白亮层表面为大小比较均匀的纳米晶(图 7),尺寸为 60~ 80 nm。白亮层中部为非晶区(图 8),在 15 万倍下无任何组织。白亮层底部由大小相差很大的晶粒构成(图 9),小晶粒约 40 nm 而大晶粒则约 200 nm,熔池底部外延生长层尖端呈枝晶形态,中止于含有微小晶粒的基体上,这种基体由 70~ 100 nm 的晶粒组成。因而,高分辨率扫描电镜清楚地证实了白亮区中的分层结构(图 10),同时也证实微区 X 衍射得到的峰线实际上是表层纳米晶的衍射结果。

2.6 白亮层的硬度分布

图 11 为实测的白亮层显微硬度分布,可见白亮层表层和底层硬度相对较低而中部硬度最

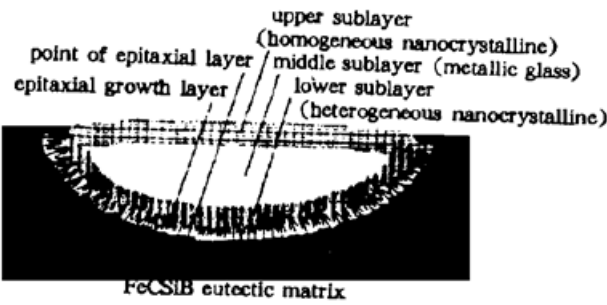


图 10 白亮层亚结构示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the sublayer structure in the bright layer

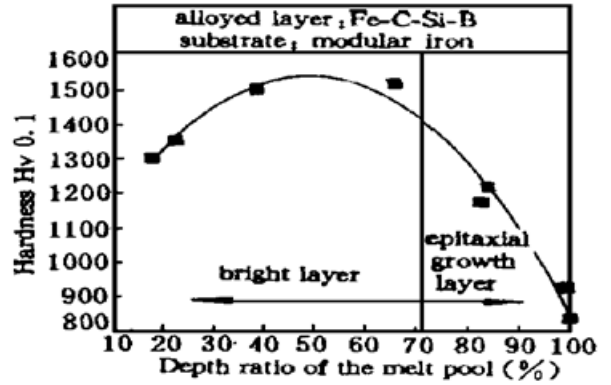


图 11 白亮层和外延生长层的硬度分布

Fig. 11 Hardness distribution in the bright and epitaxial growth layers

高,正好符合非晶态硬度高于晶态硬度的事实。

3 结果分析

文献[14]已论证了激光非晶化时外延生长往往是难以避免的,其原因在于:熔体是从基体表面局部熔化而来,与基体成分相同,熔体与晶态基体紧密接触、无人为界面,且可能的结晶相与基体有相近的晶体结构和晶格常数,冷却条件良好,这些条件很容易促使底部晶体不经成核就向熔体快速外延生长。激光非晶化实质上将是非晶相与外延生长晶相及其它亚稳相在热力学和动力学方面的综合竞争。在 Fe-C-Si-B 合金化层中获得白亮层和非晶态是由多种因素共同促成的:由于共晶基体向熔池的凝固要求液相中成分的再分配和原子的扩散重组造成了动力学障碍;由于预处理所造成的组织细化和成分均匀化减弱了液态中的浓度起伏因而减弱形成两相组织所需的原子扩散动力;由于足够高的激光功率密度熔化了可能存在的非均匀成核质点;由于快速扫描所获得的高冷却速度,这些因素的综合作用使得外延生长的速度大大降低,在快速凝固过程中被中断而出现白亮层,使得非晶相由于动力学上优势而最终获胜。

纳米晶是在低于临界冷却速度的高冷速下,由很高的过冷度所造成的高形核率和由温度急剧下降所限制的低生长率作用的结果。理论分析^[15]表明,冷却速度从熔池底部到熔池表面是降低的。外延层枝晶间由于枝晶生长产生浓度波动,在高冷速下形成细晶;白亮层底部同样受到外延结晶造成的成分偏析的影响,出现成分不同的微区,在高冷速下由于生长率不同而形成大小不同的纳米晶;白亮层中部由于成分均匀、冷速很高而形成非晶态;白亮层上部虽然成分均匀,但由于冷却速度的降低以及由于表层元素的烧损,使局部成分偏离所造成的局部临界冷速的提高,结果形成大小相近的纳米晶。

4 结 论

4.1 在铸铁表面 Fe-C-Si-B 激光共晶合金化层上获得了许多白亮层,其中最大的占整个熔池面积的 80% 以上。白亮层是在共晶基体的外延生长层突然中断才得到的。

4.2 白亮层由结构不同的三个亚层组成:表层为均匀的纳米晶,中部为非晶态,底层是不均匀

的纳米晶。

参 考 文 献

- 1 章熙康 编著. 非晶态材料及其应用. 北京: 北京科学技术出版社, 1987, 7
- 2 戴道生, 韩汝琪 编著. 非晶态物理. 北京: 电子工业出版社, 1989, 3
- 3 阎毓禾, 钟敏霖 编著. 高功率激光加工及其应用. 天津: 天津科技出版社, 1994, 168~ 171
- 4 H. W. Bergmann, B. L. Mordike. Laser and electron-beam melted amorphous layers. *J. Mat. Sci.*, 1981, **16**: 863~ 869
- 5 P. A. Molian, H. S. Rajasekhara. Laser glazing of boronized iron and stool steels. *Surface Engineering*, 1986, **2**(4): 269~ 276
- 6 H. Yoshioka, K. Asami. Laser-processed corrosion-resistant amorphous Ni-Cr-P-B surface alloys on a mild steel. *Corrosion Science*, 1987, **27**(9): 981~ 995
- 7 Erhard Hornbogen, Sabine Staniek. The origin of the three-zone structure at the surface of laser melted eutectic Fe-B-C alloys. *Z. Metallkde Bd.*, 1988, **79**(H6): 375~ 380
- 8 David G. Morrie. Glass-forming conditions during laser surface melting. *Mat. Sci. and Eng.*, 1988, **97**: 177~ 180
- 9 阎毓禾, 杨永强, 赵长明 等. Ni-Nb 及 Ni-Nb-Cr 合金激光非晶化及其耐腐蚀性能的研究. 金属学报, 1992, **28**(8): B334~ 337
- 10 郑启光, 辜建辉, 王 涛 等. 激光上釉非晶层的组织结构研究. 中国激光, 1993, **A20**(10): 773~ 777
- 11 王茂才, 吴维 , 冯晓臣 等. 激光熔覆 PdCuSi 合金非晶涂层的研究. 中国激光, 1995, **A22**(3): 228~ 232
- 12 陈兰英, 崔季秀, 陈泽兴 等. 碳-氮共渗层激光非晶态的研究. 中国激光, 1992, **A19**(4): 316~ 320
- 13 张立德, 牟季美 著. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994, 10
- 14 钟敏霖, 刘文今, 任家烈. 合金表面连续激光非晶化的研究和进展. 机械工程材料, 1996, **20**(5): 51~ 54
- 15 E. M. Breinan, B. H. Kear. Rapid solidification laser processing at high power density. *Laser Materials Processing*. Edited by M. Bass, 1983

Research on Constitution of the cw Laser Glazed Fe-C-Si-B Eutectic Alloy Layer

Zhong Minlin Liu Wenjin Ren Jialie Yao Kefu Zhao Hong Hu Shuqiang
(Laser Processing Center, Mechanical Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Bright layers covering 80% of the melt area have been achieved by laser glazing on Fe-C-Si-B eutectic matrix prealloyed by laser on cast iron substrates. The bright layers appear only when the epitaxial growth from the Fe-C-Si-B eutectic matrix stops abruptly during solidification. It is proved by TEM and HR SEM analyses that the bright layer consists of three sublayers: the upper sublayer is homogeneous nanocrystalline, the middle sublayer is metallic glass, and the lower sublayer is heterogeneous nanocrystalline.

Key words laser glazing, Fe-C-Si-B alloy, metallic glass, nanocrystalline