

激光超高温梯度快速定向凝固研究

杨森¹, 黄卫东², 刘文今¹, 苏云鹏², 周尧和²

(¹ 清华大学机械系, 北京 100084; ² 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西西安 710072)

摘要 研究了激光重熔工艺参数对三种不同成分的 Cu-Mn 合金重熔区微观组织生长方向的影响。结果表明, 熔池中微观组织的生长方向强烈地受激光工艺参数(激光输出功率和扫描速度)和合金成分的影响。通过选择合适的工艺参数, 实现了与 Bridgman 法类似的超高温梯度快速定向凝固, 其温度梯度可高达 10^6 K/m, 速度可高达 24 mm/s。利用激光表面熔凝技术实现超高温梯度快速定向凝固的关键在于: 1) 在激光熔池内获得与激光扫描速度方向一致的温度梯度; 2) 根据合金凝固特性选择适当的激光工艺参数以获得胞晶组织。

关键词 激光表面熔凝, 超高温梯度, 定向凝固

中图分类号 TG 111 文献标识码 A

Research on Laser Rapid Directional Solidification with Ultra-high Temperature Gradient

YANG Sen¹, HUANG Wei-dong², LIU Wen-jin¹, SU Yun-peng², ZHOU Yao-he²

¹Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

²State Key Lab of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Abstract Detailed laser surface remelting experiments of three kinds of Cu-Mn alloys were carried out to study the effects of technology parameters (scanning velocity, laser output power) on the growth direction of microstructure in the molten pool. The experimental results show that growth direction of microstructure are strongly affected by laser technology parameters and alloy composition. Ultra-high temperature gradient directional solidification can be realized on the surface of samples by laser surface remelting, whose temperature gradient can reach 10^6 K/m and growth velocity can reach 24 mm/s, and the solidification microstructure grows along the laser beam scanning direction. In order to obtain ultra-high temperature gradient and rapid directional solidification with laser surface remelting, the key problems are: 1) to ensure temperature gradient in the molten pool parallel to laser beam scanning direction; 2) to select adequate technology parameters to ensure cellular growth.

Key words laser surface remelting, ultra-high temperature gradient, directional solidification

1 引言

定向凝固技术作为一种有效的工艺方法, 在提高传统材料的性能和新材料的开发中发挥了重要的作用^[1]。同时, 定向凝固也是凝固理论研究重要的实验手段。因为在定向凝固过程中温度梯度和凝固速率这两个重要的凝固参数能够独立变化, 从而可以分别研究它们对凝固过程的影响。此外, 定向凝固组

织非常规则, 便于准确测量其形态和尺度特征。

定向凝固技术发展的历史就是不断提高温度梯度和凝固速率的历史。随着快速凝固技术的发展及其在材料研究和制备中的广泛应用, 以往建立在低速低温梯度条件下的凝固理论逐渐显现出其局限性, 有的甚至不再适用, 理论迫切需要建立在更高的温度梯度和凝固速率范围内的定向凝固实验规律,

收稿日期: 2001-02-15; 收到修改稿日期: 2001-04-23

基金项目: 国家自然科学基金(59771054), 清华大学 985 重点基金(081100500)和清华一中大博士后科学基金资助项目。

作者简介: 杨森(1967—), 男, 副教授, 博士, 主要从事凝固理论和激光材料表面改性方面的研究。E-mail: yangsen@mail.

特别是凝固体系在靠近绝对稳定性速度时的凝固行为^[2]。常规的定向凝固方法(包括区熔液态金属冷却法^[3])由于受加热方法的限制,温度梯度不可能再有很大的提高。要使温度梯度产生新的飞跃,必须寻求新的热源或加热方式。激光能量高度集中的特性,使它具备了在作为定向凝固热源时可能获得比现有定向凝固方法高得多的温度梯度的可能性。但一般的激光表面熔凝过程与 Bridgman 法定向凝固不同,是从熔池底部到顶部短距离定向凝固,而不是沿扫描速度方向长距离连续定向凝固。从熔池底部到顶部温度梯度和凝固速度是不断变化的,且两者不能独立控制;同时,凝固组织是从基体外延生长的,界面上不同位置的生长方向也不相同,这样对凝固组织进行定量分析时,势必会对分析结果产生影响^[4]。

本文将通过对激光表面快速熔凝过程中熔凝组织生长方向的研究,来探索实现激光定向凝固的工艺方法和规律,解决主要工艺参数(激光能量密度、扫描速度等)的优化与选择问题。

2 实验方法

用电解铜($\text{Cu} > 99.97\%$)和纯锰($\text{Mn} > 99.9\%$)在真空感应炉中配制 Cu-26.6, 27.3 和 31.4 wt.-%Mn 合金,坩埚为高纯石墨坩埚,在表面刷有 Al_2O_3 涂料,化清后浇入内腔为 $20\text{ mm} \times 120\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ 的铜模。为了去除表面的氧化皮,各表面分别切掉 3 mm,然后再切成 $6\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的小试块。用 800# 砂纸轻轻打磨其中的一个表面,并用丙酮清洗,确保所有激光重熔表面都具有相同的状况。

实验所用激光器为 5 kW 连续 CO_2 激光器(Rofin-Sinar850),光斑直径为 0.3 mm。为避免表面氧化,实验过程同时吹入 He 气进行保护,气流量为 5 L/min。激光束扫描速度 V_b 介于 5~100 mm/s 之间。

为了观察试样的组织形态变化,把试样分别沿激光扫描道的中心线切开。对重熔区的纵截面进行打磨抛光,经氯化氨铜水溶液腐蚀后,用扫描电镜(SEM)观察表面熔化层的组织形态。

3 实验结果及分析

3.1 Cu-26.6wt.-%Mn 合金

Cu-26.6wt.-%Mn 合金由于结晶温度区间较

宽,因此经激光表面重熔后,从熔池底部到顶部,随着生长速度的增大和温度梯度的减小,组织由胞晶转变为枝晶。图 1 是激光器输出功率为 3.25 kW,扫描速度为 24 mm/s 时,熔池顶部的微观组织。由于受多晶基材取向的影响出现的是与热流方向无关的紊乱枝晶组织。当激光束的功率密度较小,而扫描速度又较高时,组织虽然以胞晶形式生长,但由于熔池很浅,熔池中温度梯度的方向主要是向上的,不与扫描速度方向一致,因此重熔区组织逆着热流的方向以外延生长的方式从熔池底部直接长到顶部,如图 2 所示。

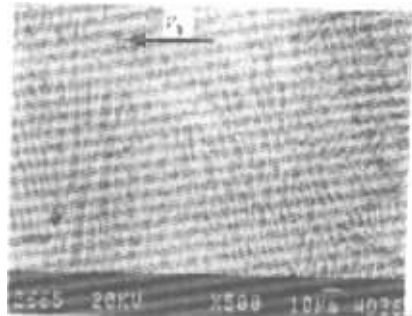


图 1 熔池顶部的紊乱枝晶组织

Fig. 1 Mussy dendritic growth Cu-26.6 wt.-%Mn
 $P = 3.25\text{ kW}$, $V_b = 24\text{ mm/s}$

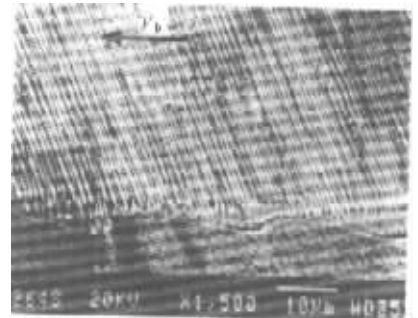


图 2 规则胞晶组织

Fig. 2 Regular cellular Cu-26.6 wt.-%Mn
 $P = 2.0\text{ kW}$, $V_b = 66.6\text{ mm/s}$

3.2 Cu-27.3wt.-%Mn 合金

图 3(a), (b)和图 4 是 Cu-27.3 wt.-%Mn 合金在不同工艺条件下经激光重熔后得到的重熔区纵截面组织。可以看出,在扫描速度较高的条件下(因此时熔池较浅),熔池中温度梯度的方向主要是向上的,而不与扫描速度的方向一致,熔池底部向上的生长占了主导地位,故在熔池表面没有得到与扫描速度方向一致的定向生长组织,见图 3(a)。当扫描速度降低时,熔池深度增加,在熔池最表层的温度梯度

开始变得与扫描速度方向一致,因此在熔池的顶部获得一层很薄的定向生长组织,如图 3(b)所示。而当扫描速度进一步降低时,获得一层很厚的定向生

长组织,与扫描速度方向完全一致,见图 4。所获得的胞状组织显示了明显的转向生长,在所有生长速度范围内无枝晶组织出现。

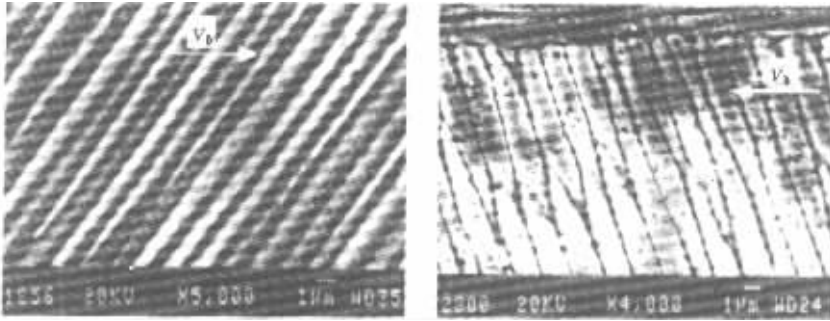


图 3 熔池顶部纵截面组织

Fig. 3 Micrograph of the longitudinal section at the top of the molten pool

(a) Cu-27.3 wt.-%Mn, $P = 1.5$ kW, $V_b = 24$ mm/s; (b) Cu-27.3 wt.-%Mn, $P = 1.5$ kW, $V_b = 11.4$ mm/s

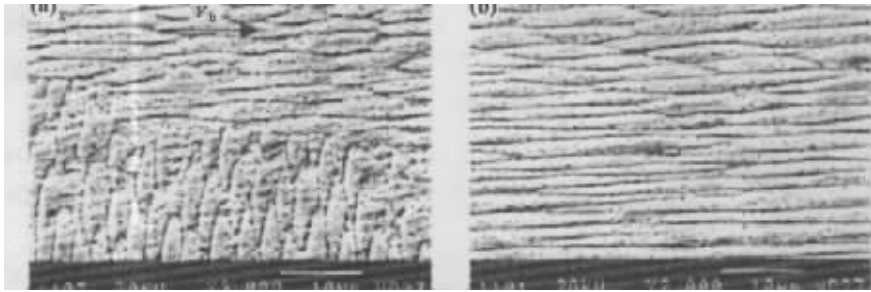


图 4 熔池纵截面组织, Cu-27.3 wt.-%Mn, $P = 1.5$ kW, $V_b = 5$ mm/s

(a) 熔池中上部; (b) 顶部

Fig. 4 Micrographs of the longitudinal section, Cu-27.3 wt.-%Mn, $P = 1.5$ kW, $V_b = 5$ mm/s

(a) up-middle; (b) top

在低速扫描时,熔池较深,温度梯度的方向在熔池中随深度变化较大,在底部原本垂直向上的温度梯度,随着深度的减小逐渐趋向于平行扫描方向,这种温度梯度的显著变化造成了熔池组织生长方向的明显偏转。由前述可知,由于在熔池底部温度梯度垂直向上,此时,胞晶生长的 $\langle 100 \rangle$ 方向与梯度方向基本一致,故胞晶组织向上生长,而当靠近熔池上表面时,温度梯度逐渐趋向与扫描方向一致,此时原本就在胞晶侧壁存在的另一 $\langle 100 \rangle$ 方向的扰动受该方向温度梯度的激发,逐渐加强,加速生长,渐渐抑制了垂直温度梯度方向的原 $\langle 100 \rangle$ 生长方向的胞晶,因此在熔池的顶部出现了一层与扫描速度方向一致的定向生长组织。

可见,在一定的功率(功率密度)下,随着扫描速度的减小在熔池表面容易获得与扫描速度方向一致的定向生长组织。

3.3 Cu-31.4wt.-%Mn 合金

图 5 是 Cu-31.4 wt.-%Mn 合金的激光重熔区组织纵截面图。由图可见,重熔区组织生长非常规则,从熔池底部到顶部胞晶组织生长方向受熔池中温度梯度场的影响逐渐偏转,最后在顶部变得完全与激光束的扫描方向一致,而且由于该合金的结晶温度区间较前两合金的小,因此在实验给定的速度范围内(5~24 mm/s)都出现了平行于扫描方向的定向组织。

表 1 列出了 Cu-31.4 wt.-%Mn 合金在不同激光工艺条件下测得的熔池大小及熔池顶部沿扫描方向定向生长层的厚度,表中 W , D , δ 和 δ/D 分别表示熔池的宽度、深度、定向生长层厚度和定向生长层相对于熔池的相对厚度。可见,随扫描速度的增大,定向生长层的厚度减小。

表 1 熔池大小及定向生长层厚度测量结果

Table 1 Experimental results of the depth of the directional solidification structure

V_b /mm/s	P /kW	W / μm	D / μm	δ / μm	D/W	δ/D
24	2.50	1074.43	770.52	22.23	0.71	0.029
19	1.75	977.70	595.47	45.73	0.61	0.077
10.4	1.50	1553.4	1171.81	72.15	0.75	0.062
5	0.80	812.30	504.85	171.80	0.62	0.340
5	1.00	957.93	740.78	273.28	0.77	0.369

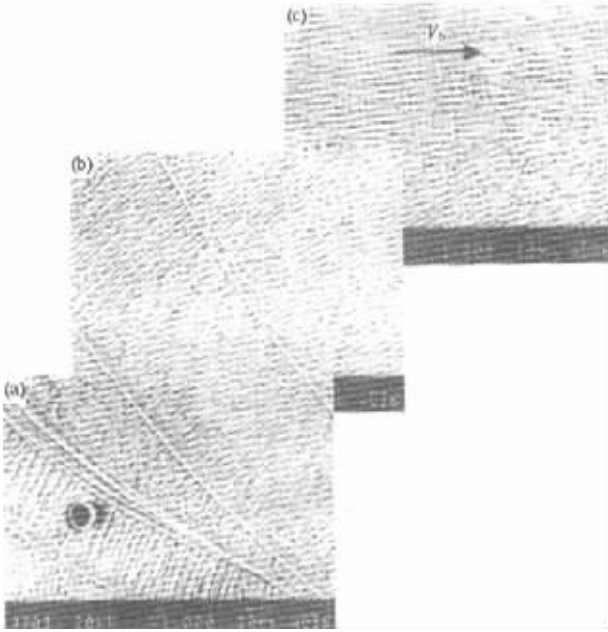


图 5 熔池纵截面组织

(a) 熔池底部; (b) 中部; (c) 顶部

Fig. 5 Micrographs of the longitudinal section of the molten pool

Cu-31.4 wt.-%Mn, $P = 1.0$ kW, $V_b = 5$ mm/s

(a) bottom; (b) middle; (c) top

4 综合分析

在通常条件下晶体的生长方向主要受温度场、浓度场和晶体的生长特性的影响。对于胞晶生长,胞晶轴介于 $\langle 100 \rangle$ 方向和热流方向之间,并随温度梯度 G_L 和生长速度 V 的比值 G_L/V 的减小而逐渐接近 $\langle 100 \rangle$ 方向。而枝晶生长时,晶轴沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长,热流方向不改变晶轴生长方向,只是选择三个 $\langle 100 \rangle$ 方向中与热流方向夹角最小的一个方向生长^[5]。因此要想利用激光作为热源来实现类似于 Bridgman 法的超高温梯度快速定向凝固,即使生长方向与扫描速度方向一致,实现长距离的连续定向凝固,就

必须分别考虑胞晶和枝晶两种情况,因在枝晶生长时,其生长方向主要受晶体择优取向的影响,例如在(001)面上沿 $[100]$ 方向扫描时,在保证足够的熔池深度的前提下,在熔区的上部就可以得到与扫描速度方向完全一致的沿 $[100]$ 方向生长的枝晶组织。而对于胞晶生长,因其主要受热流方向影响,因此要想实现与扫描速度方向一致的定向生长,就必须首先保证在熔池顶部温度梯度的方向与扫描速度的方向一致,其次要保证合金的生长处于胞晶生长区。

Cu-26.6 wt.-%Mn, Cu-27.3 wt.-%Mn 和 Cu-31.4 wt.-%Mn 三种成分合金的结晶温度区间分别为 14.92 K, 10.45 K 和 6.50 K。在激光表面熔凝快速凝固条件下,三种合金呈现不同的凝固特性。对于实验用的 Cu-27.3 wt.-%Mn 和 Cu-31.4 wt.-%Mn 合金,实验结果表明在这样高的温度梯度条件下(10^6 K/m),其生长以全胞晶形式进行,因此它们的生长主要受热流方向的影响。而对于 Cu-26.6 wt.-%Mn,由于存在枝晶生长区,相对来说对其生长方向进行控制要困难得多,因熔池中一旦出现枝晶组织,其生长方向将由其择优取向控制。因此,在一定的工艺条件下,即在一定的温度梯度和生长速度条件下,合金的结晶温度区间越窄,合金越容易以胞晶形式生长,而胞晶组织的生长方向主要受热流方向的控制。

此外,为了获得沿扫描速度方向的连续的定向凝固组织,必须保证熔池具有一定的深度(形状),以获得与扫描速度方向一致的温度梯度,这就要求激光工艺参数(功率和扫描速度)必须匹配。激光熔池的深度 D 与激光器输出功率 P 和扫描速度 V_b 有下述关系^[6]

$$D = \beta \cdot P^{1/2} \cdot V_b^{-\gamma} \quad (1)$$

式中, β, γ 为常数。把 Cu-Mn 合金的实验结果代入上式,可求得各自的 β 和 γ 值,列于表 2。只要激光工艺参数满足式(1),就可获得稳定的熔池形状,从而可确保在激光熔池的上部获得与扫描速度方向一致

的温度梯度,这样可保证在熔池上部有稳定的定向凝固组织出现。

表 2 实验确定的 β 和 γ 值

Table 2 β and γ determined from experiments

Alloy	β	γ
Cu-26.6 wt.-%Mn	38.4	0.43
Cu-27.3 wt.-%Mn	32.8	0.30
Cu-31.4 wt.-%Mn	50.0	0.40

W. Kurz 等给出了快速凝固条件下胞/枝晶一次间距的表达式^[7]

$$\lambda_1 = 4.3(\Delta T_0 D_L \Gamma / k_0)^{1/4} G_L^{-1/2} V^{-1/4} \quad (2)$$

式中液相扩散系数 $D_L = 1.75 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, 吉布斯-汤姆逊系数 $\Gamma = 3 \times 10^{-7} \text{ mK}$, ΔT_0 为合金的结晶温度区间, k_0 为溶质分配系数。对于 Cu-31.4 wt.-% Mn 合金, 在 5~24 mm/s 的速度范围内, 实验测得其胞晶间距介于 1.07~2.23 μm 之间, 于是根据式 (2) 可求得熔池顶部的定向生长层中温度梯度介于 $(3.29 \sim 6.57) \times 10^6 \text{ K/m}$, 较区熔液态金属冷却法 (ZMLMC) 的最大温度梯度 $1.3 \times 10^5 \text{ K/m}$ 高一个数量级。结合本实验所达到的最大定向生长速度 24 mm/s, 可知激光超高温梯度快速定向凝固技术的冷却速率较区熔液态金属冷却法的冷却速率大大提高 (约为三个数量级)。

5 结 论

通过对三种不同成分的 Cu-Mn 合金的激光表面快速熔凝实验研究, 得出以下结论:

1) 利用激光快速熔凝方法可以实现与 Bridgman 法相似的超高温梯度快速定向凝固, 其温度梯度可高达 10^6 K/m , 速度可高达 24 mm/s, 冷却速

度较区熔液态金属冷却法大大提高 (约为三个数量级)。

2) 利用激光表面熔凝技术实现超高温梯度快速定向凝固的关键在于: 在激光熔池内获得与激光扫描速度方向一致的温度梯度; 根据合金凝固特性选择适当的激光工艺参数以获得胞晶组织。

3) 结晶温度区间范围小的合金较结晶温度区间范围大的合金更易实现与扫描速度方向一致的定向生长。

参 考 文 献

- 1 Yang Sen, Huang Weidong, Su Yunpeng *et al.*. Microstructure characteristics and microsegregation of DD2 single crystal by laser surface remelting [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**(2): 186~188 (in Chinese)
- 2 R. A. Pratt, R. N. Grugel. Microstructural response to controlled accelerations during the directional solidification of Al-7 wt. %Si alloys [J]. *Mater Charact.*, 1993, **31**: 225~231
- 3 H. Z. Fu, X. G. Gen, J. G. Li *et al.*. Nearly rapid directional solidification and its superfine microstructure [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (English Edition), 1996, **9**: 497~502
- 4 Sen Yang, Weidong Huang, Xin Lin *et al.*. On cellular spacing selection of Cu-Mn alloy under ultra-high temperature gradient and rapid solidification condition [J]. *Scripta Mater.*, 2000, **42**: 543~548
- 5 Huang Weidong, Mao Zhiying, Zhou Yaohe. Effects of heat flux on crystal growth under directional solidification condition [J]. *Acta Metall Sinica* (金属学报), 1986, **22B**: 240~241 (in Chinese)
- 6 Wang Jiajin ed.. *Laser Processing Technologies* [M]. Beijing: China Metric Press, 1992. 398 (in Chinese)
- 7 W. Kurz, D. J. Fisher. Dendrite growth at the limit of stability tip radius and spacing [J]. *Acta Metall.*, 1981, **29**: 11~20