工艺参数对激光快速成型 Fe 基合金组织与 晶化行为的影响

王刚1, 刘亚萍1, 吕云卓2, 徐海涛1, 张荣芸1, 黄仲佳1

1安徽工程大学高性能有色金属材料省级重点实验室,安徽 芜湖 241000;

²大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028

摘要 利用激光成型技术制备了 Fe 基合金样品,研究了激光扫描速度对成型的 Fe 基合金组织与晶化行为的影响。结果表明,在一定激光功率下,随着扫描速度的增大,熔化区和热影响区内均发生了大面积的晶化,熔化区内的析出相的形貌和尺寸未发生明显的变化,而热影响区内的析出相的尺寸不断减小。采用 Marc 有限元软件模拟了激光快速成型过程,得到了各扫描速度下合金的熔化区和热影响区内的热循环曲线,分析了 Fe 基合金未能获得非晶相的原因。

关键词 激光技术;激光成型;Fe基合金;熔化区;热影响区;热循环
 中图分类号 TG456.7 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.041403

Influence of Process Parameter on Microstructure and Crystallization Behavior of Fe-Based Alloy Processed by Laser Rapid Forming

Wang Gang¹, Liu Yaping¹, Lu Yunzhuo², Xu Haitao¹, Zhang Rongyun¹, Huang Zhongjia¹

¹Anhui Key Laboratory of High-Performance Non-Ferrous Metal Materials, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China;

² School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian, Liaoning 116028, China

Abstract Fe-based alloys are prepared by the laser rapid forming technique. The influence of scanning speed on the microstructure and crystallization behavior of the formed Fe-based alloys is studied. The results show that, under a certain laser power, the large area of crystallization occurs both in the fusion zone and the heat affected zone with the increase of the scanning speed. The morphology and size of the precipitated phase in the fusion zone do not change obviously, however, the size of the precipitated phase in the heat affected zone decreases gradually. The laser rapid forming process is simulated by the Marc finite-element software, the thermal cycling curves in the fusion zone and the heat affected zone under different scanning speeds are obtained, and the reason why non-crystallization phase occurs for Fe-based alloys is analyzed.

Key words laser technique; laser forming; Fe-based alloy; fusion zone; heat affected zone; thermal cycle OCIS codes 140.3300; 160.2750; 180.5810

1 引 言

非晶材料是 20 世纪 60 年代出现的一种新型金 属材料。由于其原子排列长程无序、短程有序的特 点,非晶合金呈现出一系列传统晶体合金所不具备 的优异特性^[1]。然而,采用传统的技术只能制备出 临界尺寸较小的非晶合金^[2-4],突破非晶合金临界的 尺寸限制是实现其在工程领域大规模应用的关键。 近年来,激光加工技术的迅猛发展为解决上述难题 提供了契机^[5-6]。

激光成型是一种以金属粉末为原料,激光束为 热源,通过逐点、逐层添加材料获得完全致密金属零 件的先进制造技术^[7-8]。由于该技术是一种逐点离 散熔覆沉积的成型方法,每点受激光加热的面积较

收稿日期: 2017-10-30; 收到修改稿日期: 2017-11-10

基金项目:国家自然科学基金(51704001)、安徽省重点研究与开发计划(1704a0902056)

作者简介: 王刚(1985—),男,博士,副教授,主要从事新材料连接方面的研究。E-mail: gangwang@ahpu.edu.cn

小,激光熔池的热量可以迅速向基体扩散,其冷却速 率大于非晶合金的临界冷却速率,理论上可以避免 样品晶化而获得非晶态结果^[9]。Zheng 等^[10]发现, 采用激光快速成型技术制备的 Fe 基非晶合金晶化 十分严重,仅在成型构件顶部和底部获得少量的非 晶态组织。Sun 等^[11]利用激光快速成型技术制备 Zr 基和 Cu 基非晶合金,同样发现获得的试件晶化 非常严重。杨高林等[12]采用预置粉末的方式激光 快速成型 Zr 基非晶合金,发现打印尺寸越大,非晶 合金的晶化越严重。从上述结果可以看出,目前利 用激光快速成型技术所制备出的非晶合金都发生了 晶化,而对于产生严重晶化的机理没有一致的解释。 本文以 Fe 基非晶合金粉末为研究对象,研究了扫 描速度对快速成型 Fe 基合金显微组织与晶化行为 的影响规律,探讨了 Fe 基合金快速成型过程中发 生晶化的机理。

2 实 验

实验所用的 $Fe_{42.87}Cr_{15.98}Mo_{16.33}C_{15.94}B_{8.88}$ 非晶合 金粉末通过气雾化方法制得,通过 X 射线衍射 (XRD)仪确定其非晶态结构,该粉末的玻璃转变温 度 T_g 、初始晶化温度 T_x 和熔点 T_m 均可参考文献 [13-14]。激光快速成型设备是一种以光纤激光器为 核心的金属激光快速成型系统。在实验过程中,激光 功率为 1200 W,激光束斑直径为 2 mm,激光扫描速 度分别为 400,600,1000 mm•min⁻¹,采用氯气保护。

采用德国布鲁克公司 D8 型 X 射线衍射仪对成



型试样进行 XRD 分析。快速成型得到的合金试样 经切割、抛光、腐蚀后,采用扫描电子显微镜(SEM) 进行显微组织观察。采用的有限元模拟软件为商用 的 MSC.Marc 软件。根据高能束激光焊接的本征 特性,热源采用高斯面热源与体热源耦合的复合热 源模型,具体数学表达式^[15-17]为

$$q_{s}(r) = \frac{3Q}{\pi r_{0}^{2}} \exp\left(-\frac{3r^{2}}{r_{0}^{2}}\right),$$
 (1)

式中 $q_s(r)$ 为半径r处的表面热流密度,Q为输入的激光能量, r_0 为热流分布特征半径,r为距热源中心的距离。

$$q_{v}(r_{v},h) = \frac{\beta \varphi_{v}}{2\pi r_{0}^{\prime 2} H} \exp\left(\frac{\beta r_{v}}{r_{0}^{\prime}}\right) \left(\frac{mh+r_{0}}{r_{0}^{\prime}}\right), \quad (2)$$

式中 q_v 为体热流密度,h 为加热位置离焊缝表面的距 离, β 为体热源能量集中系数, φ_v 为体热源热功率, r'_0 为体热源作用半径, r_v 为热源作用位置与焊缝中心间 的距离,H 为体热源作用深度,m 为能量衰减系数。

3 结果与讨论

图 1(a) 所示为气雾化 Fe 基合金粉末 XRD 图 谱。由图 1(a) 可知, XRD 图谱呈现出非晶相特有的 漫散射峰, 没有尖锐的晶化相析出, 整个粉末表现出 均一的非晶态特征。图 1(a) 中插图所示为 Fe 基合 金粉末形貌。可以看出,该粉末整体呈圆球状, 少数 粉末呈椭球形。图 1(b) 所示为 Fe 基合金粉末激光 粒度分析结果。由图 1(b) 可知, 该粉末的粒径分布 范围较广, 大部分位于 20~40 µm 之间。





Fig. 1 Analysis of Fe-based alloy powder sam 在激光功率 1200 W 和不同扫描速度(400, 600,1000 mm•min⁻¹)下得到的快速成型 Fe 基合 金样品外观形貌如图 2 所示,从图中可以看出,各个 样品表面均有明显的扫描痕迹。400 mm•min⁻¹扫 描速度下样品的堆积效果较差,样品表面不平整且 有明显的裂纹,如图 2(a)所示;600 mm•min⁻¹扫描 速度下样品的堆积效果较好,样品表面较为平整,但

Fig. 1 Analysis of Fe-based alloy powder sample. (a) XRD result; (b) particle size distribution

是仍然有明显的裂纹,如图 2(b)所示; 1000 mm•min⁻¹扫描速度下样品的堆积效果最差, 样品表面有大量空洞,如图 2(c)所示。这是由于激 光扫描速度太快,前道熔化的熔滴还没来得及凝固 就被后道熔化的熔滴覆盖,因此前道熔化的熔滴下 陷,如此不断循环积累,最终整个样品出现塌陷和 空洞。



图 2 不同扫描速度下激光快速成型 Fe 基合金样品的表面形貌。(a) 400 mm•min⁻¹; (b) 600 mm•min⁻¹;(c) 1000 mm•min⁻¹

Fig. 2 Surface morphologies of Fe-based alloy samples formed by laser rapid forming under different scanning speeds.
(a) 400 mm•min⁻¹; (b) 600 mm•min⁻¹; (c) 1000 mm•min⁻¹

采用激光快速成型 Fe 基合金时,为了获得具有 一定三维尺寸的合金,必须采用多道多层方式进行熔 化堆积,该过程中已熔化堆积层会在后续的熔化堆积 过程中成为热影响区(HAZ),并经历反复加热和冷却 的非等温退火过程。因此,在研究快速成型 Fe 基合 金微观组织时,需要从熔化区(FZ)和热影响区两个方 面进行考察。激光功率 1200 W 和不同扫描速度下 (400,600,1000 mm•min⁻¹)熔化区和热影响区的组 织形貌如图 3 所示。由图 3 可知,熔化区和热影响区 具有明显的界限,如图 3(a)、(d)、(g)所示。熔化区主 要由直径为 10~15 μm 的花瓣状析出相、长度为15~ 20 μm的黑色块状析出相,以及介于两者之间的大量 羽毛状的组织组成,且随扫描速度的增大,熔化区内 析出相的形态和尺寸没有发生明显变化,如 图 3(b)、(e)、(h)所示。热影响区主要由黑色的基 体相以及大量块状白色析出相组成,且随扫描速度 的增大,块状白色析出相的尺寸不断减小,由扫描速 度为 400 mm•min⁻¹时的 5~10 μ m,减小至扫描速 度为 1000 mm•min⁻¹时的 2~3 μ m,如图 3(c)、(f)、 (i)所示。从上述分析可以得出,在保持其他条件不 变的情况下,激光功率相同时,随扫描速度的增大,熔 化区和热影响区内均发生了大面积晶化,且熔化区内 析出相的形貌和尺寸未发生明显变化,而热影响区内 析出相的尺寸不断减小。



图 3 不同扫描速度下 Fe 基合金快速成型过程中熔化区和热影响区的形貌。

(a)~(c) 400 mm·min⁻¹; (d)~(f) 600 mm·min⁻¹; (g)~(i) 1000 mm·min⁻¹

Fig. 3 Morphologies of fusion zone and heat affected zone of Fe-based alloy in process of laser rapid forming under different scanning speeds. (a)-(c) 400 mm·min⁻¹; (d)-(f) 600 mm·min⁻¹; (g)-(i) 1000 mm·min⁻¹

图 3(b)、(c)所示熔化区和热影响区内各析出 相的能谱结果见表 1。熔化区内花瓣状的 A 相以 Fe、Mo 和 C 元素为主,三者之间的原子数分数比例 约为 2:1:1,含有极少量的 Cr 和 B;黑色的 B 相含 有大量的 Fe、Cr 和 C 元素;C 以 Fe 元素为主。热 影响区内黑色基体 D 相以 Fe 和 C 元素为主,两者 之间的原子数分数比例约为 3:1;白色块状析出相 E 含有大量的 Mo 元素,其次为 C 元素,Fe 和 Cr 元 素的含量基本相同。为了进一步确定熔化区和热影 响区内晶化的产物种类,采用 XRD 对熔化区和热 影响区进行检测,结果如图 4 所示。由图 4可知, XRD 曲线有明显的晶态衍射峰,结合上述各析出相 的能谱结果得出,熔化区和热影响区对应的主要析 出相 A ~ E 依次为 Fe₂MoC、(Cr,Fe)₇C₃、γ-Fe、 Fe₃C和 Mo₂C 相。

表 1 熔化区和热影响区析出相的化学成分(原子数分数,%) Table 1 Chemical compositions of precipitated phases in fusion zone and heat affected zone (atomic fraction, %)

Precipitate	Fe	Cr	Mo	С	В
А	43.49	2.89	25.62	27.87	0.13
В	48.33	14.80	5.99	30.72	0.16
С	65.75	9.68	13.77	10.72	0.08
D	56.31	10.09	10.60	20.68	2.32
Е	15.05	12.98	46.04	24.81	1.12



图 4 激光快速成型 Fe 基合金的 XRD 图谱 Fig. 4 XRD patterns of Fe-based alloy formed by laser rapid forming

为进一步研究激光快速成型 Fe 基合金的过程,采用有限元模拟软件 Marc,模拟了不同工艺参数下成型的 Fe 基合金表面熔化区和热影响区内的 热循环曲线。以高斯表面热源和圆柱体热源相结合的复合热源作为焊接热源,粉末材料参数可参考文献[18-20],计算模型采用第三类边界条件,考虑了 工件表面的对流换热和辐射换热。熔池中心的热循 环曲线如图 5 所示。熔池区域的最高温度远高于熔 点(1389 K),当扫描速度为400,600, 1000 mm·min⁻¹时,熔池中心的平均冷却速率分别 为1.2×104,1.0×104,和9.8×103 K·s⁻¹,远远大于 Fe 基非晶合金的临界冷却速率[14],因此,理论上 Fe 基合金熔化层的熔池区域应该能够获得非晶态结 构。实验中的激光快速成型过程不是在真空条件下 进行,空气中存在其他气体,特别是氧的存在会改变 合金的原始成分,严重阻碍非晶合金玻璃的形成。 Liu 等^[21]分别采用商业 Zr 和高纯 Zr 制备了 Zr 基 非晶合金。结果表明,以高纯 Zr 为原料可以制备得 到直径为 6.4 mm 的完全非晶合金, 而采用商业 Zr 制备的直径为 6.4 mm 的样品内部含有大量的析出 相。这表明氧的存在会极大地降低非晶合金的玻璃 形成能力。此外,氧的存在还会诱发一些亚稳相的 析出,Gebert 等^[22]研究了氧对非晶合金玻璃形成能 力和热稳定性的影响。结果表明,随氧含量的增大, 样品中的晶化程度越来越大,这说明氧的加入极大 地削弱了合金的玻璃形成能力。氧的存在诱发了亚 稳态纳米晶 Zr₂Ni 的析出,而这些纳米级的析出相 会成为后续其他稳态金属间化合物的异质形核质 点,从而导致大量晶化相的析出。



图 5 当激光功率为 1200 W 时, 不同扫描速度下的熔池热循环曲线

Fig. 5 Thermal cycling curves of fusion zone under different scanning speeds when laser power is 1200 W

在激光快速成型过程中,熔合线附近靠近热影响 区的峰值温度是热影响区中最高的,若该区域能保持 非晶态,则整个热影响区能保持完全的非晶态结构。 因此,通过分析熔合线附近靠近热影响区位置处的热 循环曲线,可预测焊接过程中是否能获得完全非晶态 的接头。当激光功率为1200 W时,不同扫描速度下 的熔池中心下方热影响区的热循环曲线如图6所示, 所取位置为最高温度略低于合金熔点处。热影响区 内Fe基合金的大量晶化问题可以从两个方面解释: 1)快速成型过程中熔化区内靠近熔合线处析出的一 些纳米级的亚稳相保留在熔化区,为后续熔化时热影 响区的晶化提供了形核质点;2)在激光成型过程中, 热影响区的热循环曲线冷却过程可以分为两个冷却 速度明显不同的过程,刚开始是高温快速冷却阶段, 而后进入一个温度较低的相对缓慢的冷却阶 段[23-25]。激光加工过程能量集中,作用时间极短,作 用范围窄,合金在极短的时间内可达到极高的温度, 并且在很小的范围内产生较大的温度梯度。因此, 高温下单位时间内的能量损失较大,在热循环曲线 上就表现为温度的迅速降低,即高的冷却速度。 Belhadi 等^[23]研究了 Mg 基合金激光焊接过程中的 热循环问题,发现在热影响区冷却过程中,从峰值温 度降到 423 K 的过程只需要 0.6 s, 而从 423 K 降低 到 373 K 的过程却至少需要 2 s。随着温度的降低, 合金内部以及合金与外部环境的温度梯度急剧减 小,单位时间内的能量散失减少;另一方面,Fe 非晶 合金的导热系数、热扩散系数也不断减小,最终导致 单位时间内的能量损失减小,在热循环曲线上就表 现为冷却速度的减小。由图 6 可知,当扫描速度为 400,600,1000 mm·min⁻¹时,完成快速冷却过程的 时间越来越短,且快速冷却过程结束时对应的温度 均高于 Fe 基非晶粉末的晶化温度 $(T_x = 940 \text{ K})$,这 导致在随后的缓慢冷却过程中,热影响区内的合金 会在晶化温度上停留一段时间。如图 6 所示,当扫 描速度为 400 mm·min⁻¹ 和 600 mm·min⁻¹ 时,从 缓慢冷却开始,温度降至晶化温度的停留时间超过 1 s,晶体相有足够的时间形核长大,且会导致基材 温度升高,从而减小冷却速度,发生更严重的晶化。 非晶合金在晶化温度以上的热稳定性极差,导致在 快速成型过程中该 Fe 基合金热影响区极易发生晶 化。该结果与上述 SEM 结果一致。此外,从图 6 可以看出,当扫描速度为1000 mm·min⁻¹时,热影 响区内合金在晶化温度上停留的时间小于扫描速度





Fig. 6 Thermal cycling curves of heat affected zone under different scanning speeds when laser power is 1200 W

为 400 mm•min⁻¹ 和 600 mm•min⁻¹ 时的,故其热 影响区内晶化相尺寸相对较小。

4 结 论

以非晶态 Fe 基合金粉末为对象,研究了工艺 参数对激光快速成型 Fe 基合金组织与晶化行为的 影响。不同参数下获得的合金样品的熔化区和热影 响区均发生了完全的晶化,未检测到非晶相的出现, 析出相主要为 Fe₂MoC、(Cr,Fe)₇C₃、γ-Fe、Fe₃C 和 Mo₂C。熔化区未能获得非晶态结构的原因可能在 于氧的存在,以及 Fe 基合金本身玻璃形成能力不 足。成型过程中熔化区内靠近熔合线附近析出的纳 米相为热影响区的晶化提供了形核质点,冷却过程 中合金温度从熔点降至晶化温度的冷却速率较小也 是热影响区晶化的原因之一。

参考文献

- [1] Schroers J. Processing of bulk metallic glass [J]. Advanced Materials, 2010, 22(14): 1566-1597.
- [2] Mattern N, Hermann H, Roth S, et al. Structural behavior of Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ bulk metallic glass below and above the glass transition[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(16): 2589-2591.
- Bei H, Xie S, George E P. Softening caused by profuse shear banding in a bulk metallic glass[J].
 Physical Review Letters, 2006, 96(10): 105503.
- [4] Schroers J. The superplastic forming of bulk metallic glasses[J]. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2005, 57(5): 35-39.
- [5] Wang H M. Materials' fundamental issues of laser additive manufacturing for high-performance large metallic components [J]. Acta Aeronautica ET Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2690-2698.
 王华明.高性能大型金属构件激光增材制造:若干材 料基础问题[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2690-2698.
- [6] Zhang G Q, Yang Y Q, Zhang Z M, et al. Optimal design of support structure in selective laser melting of parts [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43 (12): 1202002.

张国庆,杨永强,张自勉,等.激光选区熔化成型零 件支撑结构优化设计[J].中国激光,2016,43(12): 1202002.

[7] Zhang G Q, Yang Y Q, Lin H, et al. Study on tribology performance of CoCrMo alloy parts manufactured by selective laser melting [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(8): 173-182. 张国庆,杨永强,林辉,等.激光选区熔化成型 CoCrMo 合金摩擦学性能研究[J].中国激光,2016, 43(8):173-182.

- [8] Zhang B, Li D C, Cao Y, et al. Error analysis in formation direction of selective laser melting based on powder melting[J]. Laser &. Optoelectronics Progress, 2017, 54(1): 011406.
 张博,李涤尘,曹毅,等.基于粉体熔化的选区激光 熔化成型方向误差分析[J].激光与光电子学进展, 2017, 54(1): 011406.
- [9] Li X P, Kang C W, Huang H, et al. Selective laser melting of an Al₈₆ Ni₆ Y_{4.5} Co₂ La_{1.5} metallic glass: Processing, microstructure evolution and mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 606: 370-379.
- [10] Zheng B, Zhou Y, Smugeresky J E, et al. Processing and behavior of Fe-based metallic glass components via laser-engineered net shaping[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40(5): 1235-1245.
- [11] Sun H, Flores K M. Spherulitic crystallization mechanism of a Zr-based bulk metallic glass during laser processing[J]. Intermetallics, 2013, 43: 53-59.
- [12] Yang G L, Lin X, Liu F C, et al. Laser solid forming Zr-based bulk metallic glass [J]. Intermetallics, 2012, 22: 110-115.
- [13] Wang G, Xiao P, Huang Z J, et al. Microstructure and wear properties of Fe-based amorphous coatings deposited by high-velocity oxygen fuel spraying[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2016, 23(7): 699-704.
- Pang S J, Zhang T, Asami K, et al. Bulk glassy Fe-Cr-Mo-C-B alloys with high corrosion resistance [J].
 Corrosion Science, 2002, 44(8): 1847-1856.
- [15] Wang Q, Zhang Y H. Numerical simulation on electron beam welding temperature field of heatresisting superalloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(6): 97-100.
 王庆,张彦华.高温合金等离子束焊接温度场数值模 拟[J]. 焊接学报, 2007, 28(6): 97-100.
- [16] Ma L, Yuan J P, Zhang P, et al. Finite numerical simulation of temperature field in multi-pass laser cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(7): 109-112.

马琳,原津萍,张平,等.多道激光熔覆温度场的有限元数值模拟[J].焊接学报,2007,28(7):109-112.

- [17] Wang G, Huang Y J, Shen J, et al. Laser welding behavior of TiZrNiCuBe bulk metallic glass and numerical simulation of temperature fields [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43 (11): 2713-2718.
 王刚,黄永江,沈军,等. TiZrNiCuBe 块体非晶合金 激光焊接行为及温度场数值模拟研究[J]. 稀有金属 材料与工程, 2014, 43(11): 2713-2718.
- [18] Lu Y Z, Huang Y J, Wei X S, et al. Close correlation between transport properties and glassforming ability of an FeCoCrMoCBY alloy system [J]. Intermetallics, 2012, 30: 144-147.
- [19] Lu Y Z, Huang Y J, Lu X, et al. Specific heat capacities of Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y bulk metallic glasses and their correlation with glass-forming ability[J]. Materials Letters, 2015, 143: 191-193.
- [20] Pang S J, Zhang T, Asami K, et al. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P bulk metallic glasses with high corrosion resistance[J]. Acta Materialia, 2002, 50(3): 489-497.
- [21] Gebert A, Eckert J, Schultz L. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled Zr₆₅ Al_{7.5} Cu_{17.5} Ni₁₀ metallic glass [J]. Acta Materialia, 1998, 46(15): 5475-5482.
- [22] Liu C T, Chisholm M F, Miller M K. Oxygen impurity and micro-alloying effect in a Zr-based bulk metallic glass alloy[J]. Intermetallics, 2002, 10(11/12): 1105-1112.
- Belhadj A, Bessrour J, Masse J E, et al. Finite element simulation of magnesium alloy laser beam welding [J].
 Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(9): 1131-1137.
- [24] Wu C S, Wang H L, Zhang Y M. Numerical analysis of the temperature profiles and weld dimension in high power direct-diode laser welding [J]. Computational Materials Science, 2009, 46(1): 49-56.
- [25] Tian Y H, Wang C Q, Zhu D Y, et al. Finite element modeling of electron beam welding of a large complex Al alloy structure by parallel computations
 [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1-3): 41-48.