

激光/电子束用于金属表面处理的物理冶金原理

葛云龙 胡壮麒 高薇

(中国科学院金属研究所)

六十年代末激光开始用于金属加工,如打孔、焊接等,后来在金属部件表面热处理中得到了广泛的应用^[1-3]。近几年,激光快速熔凝成为“急冷”金属研究中极为活跃的新领域^[4-10]。由于电子束与激光在很多特性及应用上相似^[11,12],这里一起来讨论。

一、激光/电子束的特点

1. 高能量密度热源

以脉冲固体激光器为例,当脉冲能量为100J,脉冲宽度为2—8ms时,峰值功率可达12.5—50kW,如焦斑直径为2mm,峰值功率密度则为400—1700kW/cm²。若是2kW输出的连续激光器,功率密度可达70kW/cm²。高功率激光或电子束设备,可作为高功率密度的热源。

相对于连续激光或电子束而言,脉冲激光可视为能量在时间上“聚焦”。这样高的能量足以使金属表面局部区域加热到几千度以上,使之熔化甚至气化。

2. 自身淬火快速凝固

因激光/电子束只加热金属表面一薄层,且在极短时间(10⁻³—10⁻⁸s)使其达到熔化温度,整体金属尚处于冷的状态。基底金属就成为熔化金属的“淬火剂”,将其迅速冷却(称为自淬火)。在不同金属中,由于导热性不同,冷却情况不一样。在一种材料中,冷却速度与熔区面积和深度有关。对Ni基合金,熔化深度为2.5 × 10⁻²mm时,冷却速度为5 × 10⁶°C/s;而熔化深度为2.5 × 10⁻¹mm时,冷却速度为5 × 10⁸°C/s。若外加强制冷却,可得到更高的冷却速度。一般用于表面处理的熔斑尺寸为

mm级,可称这种微区薄层熔化为在空间上“聚焦”。

因激光/电子束加热和冷却速度高达10⁴—10⁸°C/s,故称之为快速熔凝。此外,使用激光/电子束的一个很大优点是能量及作用时间可以灵活控制。

二、激光/电子束与金属表面作用的分类

按温度可分为三种:相变点之上熔点之下;熔点之上气化点之下;气化。

按性质可分为两种:只改变组织结构不改变成分;既改变成分又改变组织结构。

1. 成分不变

表面热处理(硬化处理):相变点之上,熔点以下,发生固态相变。

表面上釉: } 发生固相-液相-固相转变。
表面非晶化: }

冲击淬火: 气化,瞬间高压,冲击硬化。

2. 改变成分

表面合金化: }
表面喷涂(火燃或等离子)加激光/电 } 加入
子束熔化: } 新合
离子注入加激光/电子束熔化: } 金属
元素。

只要达到熔化,不论成分是否改变,均属快速熔凝。

三、快速熔凝的物理冶金原理

通过调整合金成分和控制组织结构获得理想的材料性能是金属材料研究中的两个重要环节,即成分-组织结构-材料性能

(冶炼)(加工、热处理)

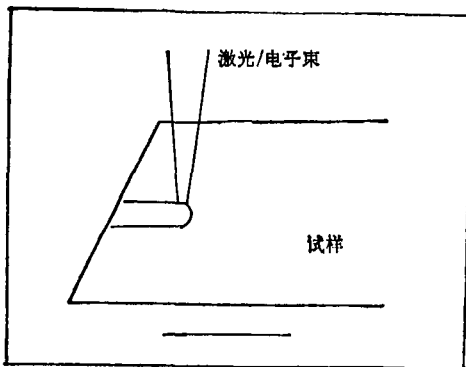
最古老的金属材料生产方法是熔炼后铸造,基本过程尽管已得到一系列改进(各种新的冶炼工艺和铸造技术),但其根本的缺点没得到彻底的克服。这些缺点是:(1)高熔点相(如常见的夹杂物,氧化物)在一般冶炼中难以熔化。(2)冷却缓慢,造成合金元素的局部偏析和合金相的离析。这限制了一些有益元素的加入量,也就难以得到性能更好的材料。

粉末冶金工艺,能把钢锭中的偏析局限于一个微小液滴(几个微米到几百个微米)之内,从而大大提高了材料性能,但仍然没有彻底消除偏析。由于一些制粉工艺中仍用普通冶炼方法,高熔点相难熔问题并没解决,高能量密度的激光/电子束快速熔凝技术的应用则提供了从根本上克服上述两个弱点的前提,因而近年来成为材料科学中的活跃领域。

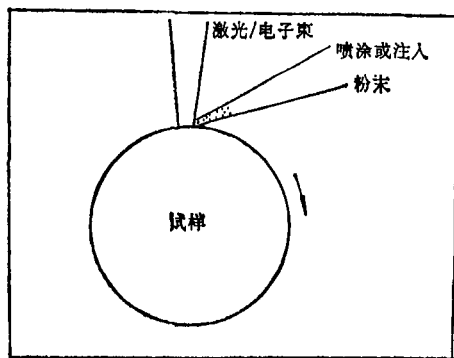
激光/电子束快速熔凝是用激光/电子束辐

照金属表面,使其迅速达到过热熔化,并迅速冷却。为了改变表面成分,可以通过各种方法合金化,基本工艺过程如图1所示。

使用激光/电子束作为高能热源,使材料表面达到过热熔化(高能激光可热至20000℃),一切难熔相均可熔化。以二元合金为例,分析其凝固结晶过程,就充分显示出快速冷却的优越性。当两组元在液态下互溶,固态下形成连续固溶体时,其相图如图2所示。若两组元在固态下有一定溶解度极限时,则凝固结晶过程之一可按图3进行。超过溶解度范围的成分,缓慢冷却时,不同温度(T_1 或 T_2)析出相及剩余液体的成分不同(按杠杆定律计算)。如温度为 T_1 时,析出 α 相的成分为 C_I ,液体成分为 $C_{I'}$;温度为 T_2 时, α 相成分为 C_{II} ,液体成分为 $C_{II'}$;在 T_E 之下则为成分连续变化的两个固相 $\alpha + \beta$;在最后凝固的液体中偏聚大量杂质和低



(a)



(b)

图1 激光/电子束熔凝或合金化示意图

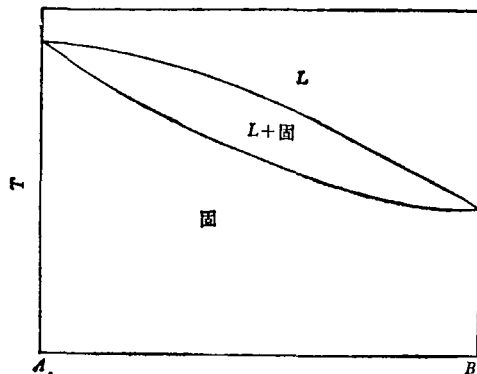


图2 固态完全互溶的相图

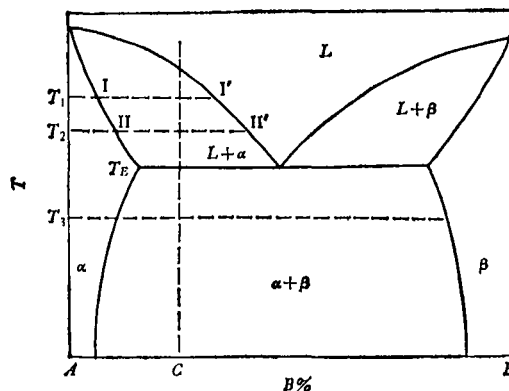


图3 固态部分固溶的相图

熔点元素，因此缓慢冷却时第二相的离析和元素偏析是不可避免的。尤其当钢锭尺寸较大时，偏析更加严重，达到宏观尺度，这将严重降低合金热加工和机械性能。即使是固态形成连续固溶体的情况(图2)，因冷却缓慢其结晶组织也是粗大的树枝状，在先后凝固的枝晶轴和枝晶间成分仍有很大差异。激光/电子束快速熔凝可保持液态下两组元完全互溶的特性，第二相来不及分离就凝固了，因此从原则上讲能无限扩大固溶度。

如 Ag-Cu 二元系本来是 Ag 固溶体和 Cu 固溶体形成的共晶系，快速凝固后，可以得到从纯银到纯铜的连续固溶体^[13]。

快速冷却 Zn-Cd 合金的最大固溶度可达到：5% wt Cd，而不是平衡图上的 2.6% wt Cd^[14]。

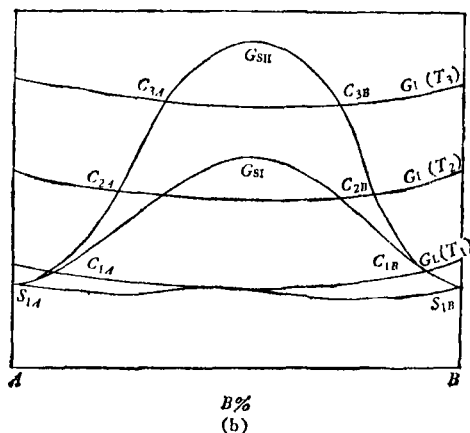
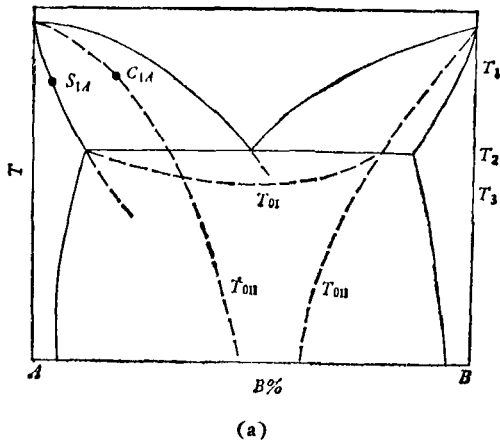


图4 快速凝固对 T_0 线的影响

(a) T_0 线在相图上的延伸；(b) 不同 G_s 得到不同 T_0 线

快速凝固时，平衡相图上的固相线和液相线能延伸下去(图4)。同样，固相摩尔自由能和液相摩尔自由能相等的 T_0 线，即图4(b)中的 G_L 和 G_S 相变点的轨迹也能延伸下去。不同的 G_S 线得到不同的 T_{0I} 和 T_{0II} 线。对 T_{0I} 可得到连续的亚稳相固溶体；相反，对 T_{0II} 则不可能获得连续的亚稳相固溶体^[15]。

在凝固过程中枝晶间距 d 与冷却速度或凝固时间有如下关系^[16]：

$$d = at_f^n = b(\varepsilon)^{-n},$$

其中 a, b 为常数(因材料而异)， t_f 为凝固时间， (ε) 为平均冷却速度， n 为常数，一般为 $1/3-1/2$ 。可见，枝晶间距与凝固时间 t_f 有关，与冷却速度 ε 有关，因此迅速凝固或高速冷却将获得极细的结晶组织。表1为不同工艺条件下冷却速度与枝晶间距的关系。

表1 生产工艺冷却速度与枝晶间距的关系

生产工艺	冷却速度 (K/s)	金属厚度	树枝晶臂间距
大型铸件	$10^{-6}-10^{-3}$	$>6\text{m}$	$5-0.5\text{mm}$
中小型铸件	$10^{-3}-10^0$	$6-0.2\text{m}$	$500-50\mu\text{m}$
薄板或压铸	10^0-10^3	$200-6\text{mm}$	$50-5\mu\text{m}$
喷雾制粉	10^3-10^6	$6-0.2\text{mm}$	$5-0.5\mu\text{m}$
激光快速熔凝	10^6-10^9	$200-6\mu\text{m}$	$0.5-0.05\mu\text{m}$

此外，在快速熔凝区可找到大量新的亚稳相，如在 Au-Si 合金中有两个不同的面心立方相和一个 γ 亚稳相^[17,18]，在 Au-Te 合金中发现了一个简单立方亚稳相^[19]，以及在 Fe-C 合金中找到了一个新的六角密堆亚稳相^[20]。

总之，激光/电子束快速熔凝具有：(1)扩大固溶度；(2)获得超细晶粒，精细结晶组织和高度弥散的第二相；(3)充分抑制了元素偏析等特点，克服了普通冶金方法的两大弊病。

四、研究快速熔凝的意义及其工程应用

虽然用激光处理表面时，受转换功率或吸收效率的限制，但仍不失其节能的价值。如欲使 6kg 重的零件表面硬化，用激光处理时只需加热其中的 55g(1/100)，加之，处理工件不变

形,表面光洁,无需再加工等优点使激光/电子束处理显示出特殊的优越性。

与激光相比电子束技术有着更大的节能意义,其能量转换效率高达80—90%。虽然目前多数要在真空中进行处理,不如激光方便,但已有非真空电子束的成功尝试,因此这两种技术会取得越来越广泛的工程应用。

改善材料表面性能是激光/电子束表面处理的重要应用。由于表面层显微组织结构特性的改变,能大大提高材料表面硬度,增加耐磨性,改善抗腐蚀和耐辐照能力,提高疲劳强度和寿命,消除表面缺陷,改善表面质量。美国已用逐层激光上釉方法生产出供试车用的航空发动机涡轮盘。英国在1982年展出过激光处理的涡轮叶片。

另一个重要用途是探索新型材料。各种改变表面成分的工艺,是筛选具有理想性能的新合金成分的既经济又方便的好办法。难熔材料熔化时,激光/电子束提供足够的热源,合金基底则作为自备的“坩埚”。

基于表面层快速熔凝原理,可以进行表面上釉。表面合金化(包括喷涂或离子注入后加激光/电子束熔化等复合技术),与现行的各种粉末冶金方法相比,不仅因熔化温度高,冷却速度快,可得到更加细微的显微组织,而且省去了粉末成型的复杂工艺过程。同时,还有一个更大的优点,即可作到不同部位有不同的成分、组织和性能。如用表面合金化或喷涂/注入加熔化复合技术,在零件基底上合金化各种元素。喷涂各种涂料便可在表层获得特殊的性能,真正作到“好钢用在刀刃上”。

由于激光/电子束快速熔凝具有高速冷却的特点,改变了过去关于一般凝固结晶过程和组织特性的概念。随着对快冷特性认识的深

入,将为探索和发展新型材料展示美好的前景。

参 考 文 献

- [1] D. S. Gnanamuthu, *Met. Prog.*, 108-3 (1975), 67.
- [2] D. S. Gnanamuthu, *Heat. Treating*, 11-9 (1979), 22.
- [3] H. Chandler, *Met. Prog.*, 117-5 (1980), 27.
- [4] E. M. Breinan, *Physics Today*, 29-11 (1976), 44.
- [5] B. H. Kear, E. M. Breinan, L. E. Greenwald, *Metal Technology*, 6 (1979), 121.
- [6] B. L. Mordike, H. W. Bergmann, in *Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*, ed. by B. H. Kear, B. C. Giessen, M. Cohen, Boston, MA, USA, (1981), 463.
- [7] P. R. Strutt, B. C. Lewis, B. H. Kear, in *Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*, ed. by B. H. Kear, B. C. Giessen, M. Cohen, Boston, MA, USA, (1981), 485.
- [8] E. M. Breinan, in *Proceedings of the International Conference on Rapid Solidification Processing*, Reston, Virginia, USA, (1977), 87.
- [9] D. B. Snow, in *Superalloy 1980. Proceedings of the Fourth International Symposium on Superalloys*, Seven Springs, PA, USA, (1980), 189.
- [10] 葛云龙、胡壮麟、高薇、师昌绪,中、美腐蚀磨损学术讨论会报告,1983年,中国沈阳。
- [11] G. Stahli, *Tribology International*, 14 (1981), 101.
- [12] T. R. Anthong, *J. Applied Phys.*, 48 (1977), 3888.
- [13] P. Duwez, *Trans. ASM*, 60 (1967), 607.
- [14] J. C. Baker, J. W. Cahn, *Acta Met.*, 17 (1969), 575.
- [15] B. C. Giessen, R. H. Willem, *Phase Diagrams: Materials Science and Technology*, Vol. III, (1970), 104.
- [16] R. Mehrabian, *Solidification Technology*, ed. by J. J. Burke, M. C. Flemings, A. E. Gorum, Brook Hill Publishing Company, Chestnut Hill, MA, USA, (1974), 299.
- [17] T. R. Anantharaman et al., *Nature*, 210 (1966), 1040.
- [18] P. Predecki, B. C. Giessen, N. J. Grant, *Trans. AIME*, 233 (1965), 1438.
- [19] H. L. Luo et al., *J. Chem. Phys.*, 36 (1962), 1870.
- [20] R. C. Rull, M. Cohen, *Acta Met.*, 15 (1967), 1959.
- [7] Harry H. Dooley et al., *Self-Luminous Light Sources Employing Fiber Optics*, USP, (1971), 3, 578, 973.

(上接第406页)

[6] U. S. Radium Corp., *Improvements In Self Luminous*, BP, (1961), 861, 256.