

文章编号: 1003-7837(2005)04-0037-04

快速凝固技术的应用与发展

刘 城

(华南理工大学机械工程学院, 广东 广州 510641)

摘 要:快速凝固技术得到的合金与常规合金有着不同的组织和结构特征, 对材料科学和其它学科的理论研究以及开展实际生产应用起了重要的作用. 介绍了快速凝固技术在实际中的应用和发展趋势, 综述了最基本的和目前最新的快速凝固技术的原理和特点.

关键词:快速凝固; 合金; 微晶组织

中图分类号: TG111.4 **文献标识码:** A

随着对金属凝固技术的重视和深入研究, 产生了许多种控制凝固组织的方法, 其中快速凝固已成为一种挖掘金属材料潜在性能与应用前景的重要手段, 同时也成了凝固过程研究的一个特殊领域. 过去对凝固过程的模拟只考虑了在熔融状态下的热传导和凝固过程中潜热的释放, 很少考虑金属熔体在型腔内必然存在的流动以及金属熔体在凝固过程中存在的流动. 目前, 快速凝固技术作为一种研制新型合金材料的技术, 已开始研究合金在凝固时的各种组织形态的变化以及如何控制才能得到符合实际生活、生产要求的合金^[1]. 着重研究高的温度梯度和快的凝固速度的快速凝固技术正在走向逐步完善的阶段.

1 快速凝固原理及凝固组织

快速凝固是指通过对合金熔体的快速冷却($\geq 104 \sim 106 \text{ K/s}$)或非均质形核被遏制, 使合金在很大过冷度下, 发生高生长速率($\geq 1 \sim 100 \text{ cm/s}$)凝固^[2]. 由于凝固过程的快冷、起始形核过冷度大, 生长速率高使固液界面偏离平衡, 因而呈现出一系列与常规合金不同的组织和结构特征. 加快冷却速度和凝固速率所引起的组织及结构特征可以近似用图1来表示.

2 快速凝固的方法以及在材料加工中的应用

2.1 表面熔凝技术

表面熔凝技术的特点是用高密度能束扫描工件表面, 使其表层熔化, 熔体通过向下面冷的工件基体迅速传热而凝固, 该技术主要应用在材料表面改性方面.

2.1.1 激光熔凝

采用近于聚焦的激光束照射材料表面层, 使其熔化, 依靠向基材散热而自身冷却、快速凝固. 在熔凝层中形成的铸态组织非常细密, 能使材料性能得到改善, 增强材料表层的耐磨性和耐蚀性.

激光表面熔凝技术的应用基本上不受材料种类的限制, 可获得较深(可达 $2 \sim 3 \text{ mm}$)的高性能敷层, 易实现局部处理, 对基体的组织、性能、尺寸的影响很小, 而且操作工艺方便.

应用激光表面熔凝技术对可锻铸铁的摩托车凸轮轴表面进行处理, 可获得熔层厚 0.2 mm 、硬化层厚 0.7 mm 、宽 $3.4 \sim 3.6 \text{ mm}$, 表面硬度为 895 HV 的耐磨性很高的熔凝层. 对耐磨铸铁活塞环进行处理后, 其寿命提高一倍, 且与气缸的匹配效果良好.

收稿日期: 2004-12-16

作者简介: 刘城(1980-), 男, 湖北孝感人, 研究生.

对珠光体+铁素体基的铸铁梳棉机梳板进行处理后,其耐磨性和抗崩裂性明显提高,且保持了低的表面粗糙度.国外对 Al-8Fe($w(\text{Al})$ 含量为 1%)合金进行激光熔凝硬化处理后的熔区枝晶进行微观计算机模拟及测量,得出了枝晶细胞头部半径与凝固速度的关系式和凝固速度对枝晶分布的影响规律.利

用晶体生长的最小过冷度判据,对单晶合金激光重熔区组织的生长速度进行分析,建立了枝晶尖端生长速度与激光束扫描速度和固液面前进速度的关系.根据分析,发现激光熔池中枝晶组织生长方向强烈地受基材晶粒取向和激光束扫描方向的影响^[3].

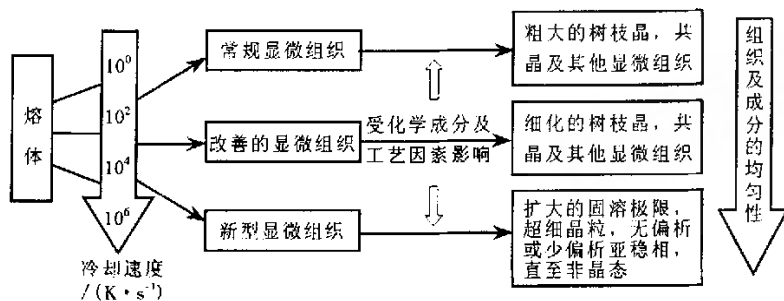


图 1 快速凝固引起的显微组织的变化

Fig. 1 Variation of microstructure caused by fast-solidification

2.1.2 激光超高温梯度快速凝固

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多得多的温度梯度的可能性.

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是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.由于它要求的检测手段更为高超,因而设备昂贵,还没能在实际生产中得到广泛的应用^[4,5].

2.2 快速凝固喷射成型技术

喷射成型技术是一种快速凝固近终成型材料的制备新技术.喷射成型工艺的基本过程是把金属原料置于坩锅中,在大气或真空中熔炼,达到一定过热后(典型值为 50~200℃),释放金属流进入雾化室.在雾化室中金属流被惰性气体分散成液滴飞向沉积器,沉积成致密的坯体.沉积器为板状或棒状,通常采用水冷或不冷却.根据沉积器形状及运动方式的不同,沉积坯可以为板状、棒状、管状或带状.喷射沉积工艺已广泛应用于铝、铜、镁合金及特种钢的成型制备中.

由此可见,喷射成型最突出的特点在于把液体金属的雾化(快速凝固)与雾化熔滴的沉积(动态致密固化)自然地结合起来,以一步冶金操作的方式,用最少的工序直接从液态金属制取整体致密、具有

快速凝固组织特征的接近零件实际形状的大块高性能材料(坯料)^[6],从而彻底解决了传统工艺生产高性能材料一直很难解决成分偏析、组织粗大及热加工困难等难题.同时也避免了粉末冶金工序复杂、成本较高及易受污染等弊端.为新材料的研制和发展提供了一个崭新的技术手段,有广阔的发展前景^[7,8].

2.3 表面沉积技术

表面沉积技术的特点主要是使通过雾化技术制得的粉末或已雾化的金属熔滴喷射到工件表面上,让其迅速冷凝沉积,形成与基体结合牢固、致密的喷涂层.其主要有等离子喷涂、电火花沉积等技术.

2.3.1 等离子喷涂技术

等离子喷涂是利用等离子火焰来加热、熔化喷涂粉末,使之形成涂层.等离子喷涂工作气体常用 Ar 或 N₂ 和 5%~10% 的 H₂,工作气体通过电弧加热离解形成等离子体,其中心温度高达 1500 K 以上,经孔道高压压缩后呈高速等离子体射流喷出.喷涂粉末被送粉气载入等离子焰流,很快呈熔化或半熔化状态,高速地打在经过预处理的零件表面并产生塑性变形,粘附在零件表面上.各熔滴之间通过塑性变形而相互钩接,从而获得良好的层状致密涂层.由于等离子喷涂具有形成的涂层结合强度高、孔隙率低及效率高、使用范围广等优点,故在航空、冶金、机械等领域中得到广泛的应用^[9,10].

2.3.2 电火花沉积技术

金属表面电火花沉积技术是近期发展起来的新技术,是在传统工艺基础上发展起来的新工艺,它具有较强的实用性。电火花沉积工艺是将电源存储的高能量电能,在金属电极(阳极)与金属母材(阴极)间瞬间高频释放,通过电极材料与母材间的空气电离形成通道,使母材表面产生瞬间高温、高压的微区,同时离子态的电极材料在微电场的作用下融渗到母材基体中,形成冶金结合。由于电火花沉积工艺是瞬间的高温—冷却过程,金属表面不仅会因迅速淬火而形成马氏体,而且在狭窄的沉积过渡区还会得到超细奥氏体组织。该工艺具有沉积层与基体结合非常牢固、不会使工件退火或变形、设备简单及造价低等优点,已在实际生产中得到广泛应用。

2.4 大过冷凝固技术

大过冷凝固技术的核心是利用金属本身的特点实现快速凝固的方法之一。其主要有快速蒸汽冷凝技术、快速卸压淬火等。

2.4.1 蒸汽快速冷凝法(ERC法)

ERC法是借助于低温液体将蒸发的金属蒸汽快速冷凝,在其聚结之前沉积到捕集器中或旋流收集器中,利用此法制得的金属粉末颗粒尺寸极细,而且粒度分布非常均匀^[11]。

2.4.2 快速卸压淬火

快速卸压淬火是一种有效的新的快速凝固方法,在适当的初始温度和压力下对熔体快速卸压达到固化。由于不受材料自身的热传导性质的限制,因而可获得大块亚稳材料甚至非晶,实现了快速凝固的原理,并对亚稳相的产生及非晶化成因提供了热力学上的合理解释^[12]。

大过冷凝固技术的特点是在熔体中形成尽可能接近均匀形核的凝固条件,从而在形核前获得大的过冷度。熔体主要是通过导热性差的介质传热或以辐射传热的方式冷却。目前,采用此技术制取的合金的尺寸、数量都很小,而且不能连续生产。因此,要使其不仅在理论上和实验研究中得到广泛应用,而且像急凝固技术那样应用于实际生产还需要做进一步的改进^[13]。

3 研究和发 展快速凝固技术的意义

快速凝固技术是1960年才开始出现的一种研制新型合金的技术,它对Fe-Mo-Al合金、改型304

不锈钢等新材料的研究与开发起到了关键性作用,特别是超塑性的利用更是其它方法所不能取代的。有关快速凝固及合金的理论研究将给材料科学和其它有关学科注入新的活力,而且对快速凝固合金的微观组织结构与凝固参数之间的关系、对合金相的形成,特别是亚稳晶态相、非晶和准晶形成机制的研究,都将对固体物理等基础理论构成严峻的挑战^[14]。对于用作结构材料的快速凝固合金,需要采用固结成型技术生产,固结成型技术的水平直接影响合金的最终性能和合金的应用广泛性,快速凝固技术基础理论的研究将促进固结成型技术的发展。现代凝固技术的研究与应用,迫切要求以液/固相变理论的新成果为指导,在研究对象的尺度上不局限于宏观的凝固过程的研究,而是要在原子尺度上对移动的液/固界面的行为进行分析,与凝固技术的发展相适应。近年来,凝固理论的研究在下列方面取得进展:从传热、传质和固/液界面动力学三个方面对凝固动力学过程给出了不断改进的定量描述;固/液界面形态稳定性理论继续完善,可在低速生长至高速生长的较宽范围内全面估计界面能、界面曲率、结晶潜热等对晶体形貌及显微结构的影响,提供晶体形态转变的定量判据;大过冷和高生长速率下凝固热力学和动力学研究的不断深入,为合金快速凝固过程的分析和设计提供了依据。快速凝固技术正在引起人们更多的重视,而且随着实际生产的需要也正在不断的深化。

4 结束语

目前,关于快速凝固技术的研究着重于母合金熔融后分成微小的熔滴,然后在通过冷的基体进行散热冷却,所解决的是传热问题。但从快速凝固各种技术现存的问题看,解决这些问题时不能靠单一的方法,它是一个系统工程,应从合金本身、金属液的净化、外部强制冷却手段等方面同时采取措施才行。为使快速凝固合金的研制工作走上完善的科学设计的道路,还有一系列的理论研究及实验测试工作有待进一步开展;计算和实测更多的二元及多元亚稳平衡相图,包括To线的走向;亚稳合金熔体中热物理参量及它们与温度之间的关系需要更多的实验测定工作;关于高生长速率下的胞状晶生长及枝晶向胞晶转变的实验观察和模型化工作;深入分析高生长速率下温度依从的扩散系数及界面附着动力学

(interface attachment kinetics)对枝晶和胞晶生长以及对界面形貌稳定性的影响;定量表述化学成分及熔体热历史对非均质形核的影响;相组成及显微结构与各种使用性能之间的关系。

最终采用计算机辅助工程(CAE)的手段,对快速凝固过程实现计算机模拟和定量分析,对合金化学成分及快速凝固工艺参数实现定量设计^[15~18]。

参考文献:

- [1] 李月珠. 快速凝固技术和材料[M]. 北京:国防工业出版社, 1993.
- [2] 沈宁福, 汤亚力, 关绍康, 等. 凝固理论进展与快速凝固[J]. 金属学报, 1996, 32(7): 673-684.
- [3] 杨森, 黄卫东, 刘文今, 等. 激光表面快速熔凝过程中熔区组织重构[J]. 应用激光, 2001, 21(4): 225-228.
- [4] 杨森, 钟敏震, 张茂庆, 等. 激光超高温梯度快速凝固条件下 Cu-Mn 合金的组织演化规律[J]. 航空材料学报, 2001, 21(2): 1-5.
- [5] Yang S, Huang W D, Lin Y, *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.
- [6] Willis T C. Spray Deposition Process for Metal Matrix Composite Manufacture[J]. Metals & Materials, 1998, (4): 485-492.
- [7] 王建强. 喷射成型技术的研究发展及展望[J]. 世界科技研究与发展, 2001, 22(1): 62-65.
- [8] 张永昌. 金属喷射成形的进展[J]. 粉末冶金工业, 2001, 11(6): 17-22.
- [9] 王文权, 宣兆志, 殷世强, 等. 汽车齿轮轴的等离子修
- 复[J]. 汽车工艺与材料, 2003, (8): 38-40.
- [10] Wang H. A Study on Abrasive Resistance of Ni-Based Coatings with a WC Hard Phase [J]. Wear, 1996, (195): 47-52.
- [11] 沈军, 蒋祖龄, 曾松岩, 等. 雾化沉积快速凝固过程的计算机模拟—I. 理论模型[J]. 金属学报, 1994, 30(8): B337-B341.
- [12] 揭端微, 张富祥, 刘日平, 等. 一种新的快速凝固方法—快速卸压淬火[J]. 物理学报, 1998, 47(2): 183-187.
- [13] 张瑞丰, 沈宁福. 快速凝固高强高导铜合金的研究现状及展望[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 143-147.
- [14] 程天一, 章守华. 快速凝固技术与新型合金[M]. 北京: 宇航出版社, 1990.
- [15] Liu Z, Chen Z H, Wang J N. Simulation study of heat transfer in multi stage rapid solidification[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A280: 229-232.
- [16] Upadha G, Ste Fanescu. Modeling of the crystalline to amorphous in rapidly solidified alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1992, A158: 215-217.
- [17] 顾林喻. 高温合金定向凝固枝晶间距与冷却速率的关系[J]. 西安工业学院学报, 1999, 19(2): 147-150.
- [18] 巴发海, 沈宁福. 平面流铸快速凝固过程的数值模拟研究进展[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 97-104.
- [19] 胡汉起, 沈宁福, 姚山, 等. 金属凝固原理[M]. 第2版. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [20] 周尧和, 胡壮麟, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.

Applications and developments of fast solidification technique

LIU Cheng

(Collage of Mechanical Engineering, South China University of Technology Mechanical Engineering Institute, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Alloys produced by fast solidification have different structural features compared with general alloys. It is important for fast solidification to develop theoretical research of material science, other subject and develop the real production application. The practical application of fast-solidification and its trend are introduced. The basic and up-to-date theory, method and characteristics of fast solidification are summarized in detail.

Key words: fast-solidification; alloy; microstructure