

文章编号: 1001-3806(2007)05-0462-03

化学反应热效应对激光熔凝区几何特征的影响

熊 征^{1,2}, 曾晓雁^{*}

(1 华中科技大学 光电子科学与工程学院 武汉光电国家实验室, 武汉 430074 2 海军工程大学 理学院, 武汉 430033)

摘要: 为了研究附加化学反应热的激光熔凝区特征, 采用在低合金钢表面预制 Mg、Al 和 Fe₃O₄ 涂层进行激光处理, 得到了化学反应热影响激光熔凝区形貌的实验结果。结果表明, 引入化学反应热源, 使激光熔化区宽度、热影响区宽度和深度增加, 熔化区的深宽比降低; Al 和 Fe₃O₄ 涂层的熔化深度比表面黑化处理的熔深深, Mg 和 Fe₃O₄ 涂层的熔化深度比表面黑化处理的熔深浅; 利用多元合金氧化物还原化学反应热和激光形成复合热源, 可以快速形成多元合金共渗的熔凝层。

关键词: 激光技术; 激光熔凝; 几何特征; 热效应; Mg、Al 和 Fe₃O₄

中图分类号: TG665 **文献标识码:** A

Influence of calorific effect of chemical reaction on geometric characteristics of laser remelting zone

XIONG Zheng^{1,2}, ZENG Xiaoyan^{*}

(1. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics School of Optoelectronics Science and Engineering Huazhong University Science and Technology, Wuhan 430074, China 2. College of Science, Naval University of Engineering Wuhan 430033, China)

Abstract In order to study the geometric characteristics of laser remelting zone with additional chemical reaction heat the experiments of laser cladding with a CO₂ laser were conducted by prefabricated coating of Al or Mg and Fe₃O₄ on the surface of low alloy steel. The effects of chemical reaction heat on morphology of laser remelting zone were obtained. The results show that the chemical reaction heat makes the increase of the width of laser remelting zone and heat affected zone, and the decrease of the depth-to-width ratio of laser remelting zone. The melting depth adding Al and Fe₃O₄ coating is larger than that of blackened surface, and the melting depth adding Mg and Fe₃O₄ coating is lower than that of blackened surface. The multicomponent alloy permeating layer may be formed quickly in laser remelting zone by means of multicomponent reducing reaction of alloying oxidate.

Key words laser technique; laser remelting; geometric characteristics; calorific effect; Mg, Al and Fe₃O₄

引 言

激光加工如激光焊接、激光淬火、激光熔覆与合金化都是利用高能密度的激光束产生的快速熔凝过程。由于激光自身的特点, 单热源激光加工时可能因能量偏低、冷速过快可能引起熔化区和热影响区产生裂纹、气孔等缺陷。因此, 在解决激光加工缺陷的问题时, 采取了利用其它热源与激光形成复合热源的工艺方法^[1], 主要有激光与电弧^[2]、激光与等离子弧^[3]、激光与感应热源的复合^[4]。在激光熔凝、熔覆方面, 主要开展了激光功率、扫描速度、激光模式、离焦量、合金粉末等因素对激光熔凝层和熔覆层的几何形貌、组织和

熔覆层性能的影响^[5-8]。而对在激光熔凝淬火、激光熔覆与合金化中引入其它热源的研究较少, 因此, 作者通过热力学分析, 计算了化学反应过程中的热效应, 利用金相分析方法, 研究了化学反应热与激光形成复合热源对激光熔凝区几何特征影响。

1 热力学理论分析与热效应计算

在激光的作用下, 温度高, 升温速度快, 在此条件下进行的化学反应将接近平衡过程, 可以近似按平衡状态计算。

根据合金热力学理论, 在一定的温度和压力下, 系统的自由能 G 可以表示为: $G = \sum_i X_i \mu_i$, 式中, X_i 为第 i 种物质的摩尔数; μ_i 为第 i 种物质的化学位; $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$, 式中, $\mu_i^0(T)$ 为标准化学位, 它只与温度 T 有关; a_i 为第 i 种物质的活度。

对于凝聚态纯物质, $a_i = 1$, 即 $\mu_i = \mu_i^0(T) = \Delta H_{T_i}^0 -$

作者简介: 熊 征 (1965-), 男, 副教授, 博士研究生, 主要从事材料的激光焊接和改性方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: xyzen@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2006-08-03 收到修改稿日期: 2006-09-07

$T\Delta S_T^0 = (H_T^0 - H_{298}^0 + \Delta H_{298}^0)_i - T\Delta S_T^0$, 对于凝聚态纯物质参与的化学反应系统自由能 ΔG 的变化为: $\Delta G = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \sum G_{\text{resultant}} - \sum G_{\text{reactant}} = \sum_j (X_j \mu_j)_{\text{resultant}} - \sum_i (X_i \mu_i)_{\text{reactant}} = \sum_j X_j (H_T^0 - H_{298}^0 + \Delta H_{298}^0)_j_{\text{resultant}} - \sum_i X_i (H_T^0 - H_{298}^0 + \Delta H_{298}^0)_i_{\text{reactant}} - T(\sum_j X_j \Delta S_T^0_{j_{\text{resultant}}} - \sum_i X_i \Delta S_T^0_{i_{\text{reactant}}})$.

在等压条件下, ΔH_T^0 为化学反应的热效应, ΔH_T^0 为负值表示化学反应为放热反应; ΔH_T^0 为正值表示化学反应为吸热反应; $T\Delta S$ 是熵变引起的能量变化。即在温度 T 下化学反应的热效应 ΔH_T^0 为:

$$\Delta H_T^0 = \sum_j X_j (H_T^0 - H_{298}^0 + \Delta H_{298}^0)_j_{\text{resultant}} - \sum_i X_i (H_T^0 - H_{298}^0 + \Delta H_{298}^0)_i_{\text{reactant}} \quad (1)$$

Table 2 The calculating value of abtrific effect in chemical reaction (2) and (3) at 1800K

| | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{Mg} = 3\text{Fe} + 4\text{MgO}$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8/3\text{Al} = 3\text{Fe} + 4/3\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|---|---|--|
| $\sum X_i [(H_{1800}^0 - H_{298}^0) + \Delta H_{298}^0]_{i_{\text{reactant}}}$ | - 110.95 | - 662.78 |
| $\sum X_j [(H_{1800}^0 - H_{298}^0) + \Delta H_{298}^0]_{j_{\text{resultant}}}$ | - 1881.17 | - 1736.14 |
| $\Delta H_{1800}^0 / \text{kJ}$ | - 1770.22 | - 1073.33 |

上述热力学计算表明, Al Mg 和 Fe_3O_4 发生化学反应可以放出大量的热, 因此, 经激光引燃后, 化学反应热效应可以作为激光加工过程中的辅助热源。

2 实验材料和方法

2.1 实验材料

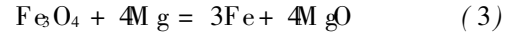
选用化学纯的镁粉、铝粉和 Fe_3O_4 (粒度 ≥ 160 目), 按 (1) 式、(2) 式完全发生化学反应的配比在球磨机中混合均匀后, 用有机溶剂粘接在 $60\text{mm} \times 40\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的 12MnCrNi 低合金钢表面, 制成厚度为 1mm 的预制涂层, 与之对比的基材表面用碳素墨水涂黑, 供激光熔覆实验用。

2.2 实验方法

将试样在 150°C 烘焙 60min 后, 采用额定输出功率为 5kW 德国 Rofin 公司制造的 ROFN TR050 型快轴流 CO_2 激光器 (TEM₁₀) 进行激光熔覆实验。聚焦镜由一个平面镜和一个凹球面镜铜镜 (焦距为 286mm) 组成, 采用正离焦得到直径 3mm 光斑。实验采用单道单层, 激光功率 P 选定在 3kW ~ 4.5kW, 激光扫描速率 v_s 均为 180mm/min, 熔覆过程中采用 Ar 作为保护气体, Ar 气流量为 3.6L/min。

采用金相检测法观察和测量熔化层或熔凝区的宏观形貌和几何尺寸。

在本实验中选用化学纯的 Al Mg 和 Fe_3O_4 , 其化学反应式为: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8/3\text{Al} = 3\text{Fe} + 4/3\text{Al}_2\text{O}_3$ (2)



从后面的实验中可以看到, 在激光和辅助热源的共同作用下, 基材已经熔化。可以假设激光作用下熔池的温度为 1800K。根据文献 [9], 各物质的热力学数据见表 1。

Table 1 Value of ΔH_{298}^0 and $H_{1800}^0 - H_{298}^0$ on chemical compounds

| | Fe | Fe_3O_4 | Al | Al_2O_3 | Mg | MgO |
|--|-------|-------------------------|-------|-------------------------|--------|----------|
| $\Delta H_{298}^0 / \text{kJ}$ | 0 | - 1119.13 | 0 | - 1674.42 | 0 | - 601.64 |
| $(H_{1800}^0 - H_{298}^0) / \text{kJ}$ | 74.69 | 305.82 | 56.45 | 204.59 | 175.59 | 75.33 |

* 将文献中数据单位卡 $\times 4.1868$ 换算成焦耳

根据 (1) 式, 可以计算化学反应, 而由 (2) 式和 (3) 式计算在 1800K 下反应的热效应, 结果见表 2。

3 实验结果及讨论

激光处理后试样横截面的形貌见图 1。宏观组织观察表明, 在激光和化学反应热源作用下, 组织形貌分为两部分: 熔化区和热影响区。在金相显微镜下, 分别测量熔化区的宽度 W_1 和深度 h_1 , 以及热影响区的宽度 W_2 和深度 h_2 。

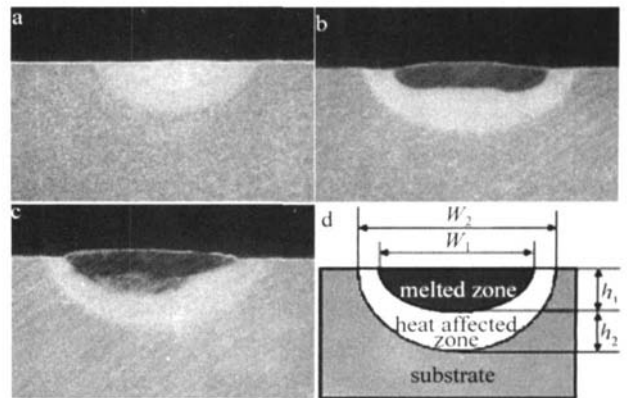


Fig 1 The geometrical morphology of the laser melted layer at 3kW laser power
a- substrate b- substrate+ Mg+ Fe_3O_4 c- substrate+ Al+ Fe_3O_4 d- schematic drawing of the melted layer

图 2 是激光功率和化学反应热对热影响区宽度和深度影响的关系曲线。随着激光功率增加, 热影响区宽度和深度均增加, 而表面预制有 Al+ Fe_3O_4 和 Mg+

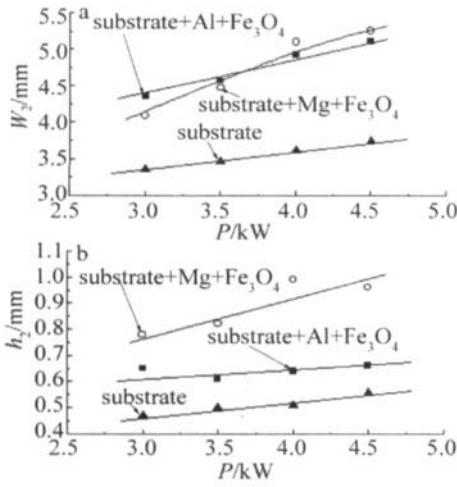


Fig 2 Effect of laser power and coating on width W_2 and depth h_2 of heat affected zone

Fe_3O_4 涂层的热影响区宽度和深度明显大于表面黑化处理基材的宽度和深度,这说明激光引燃放热化学反应 $Al + Fe_3O_4$ 和 $Mg + Fe_3O_4$ 涂层,使基体表面温度升高,热量沿宽度和深度方向传导,使热影响区宽度和深度增加。根据表 2 热效应计算结果, $Mg + Fe_3O_4$ 发生化学反应放出的热量比 $Al + Fe_3O_4$ 反应放出的热量大,在激光的作用下,热量沿金属厚度方向传导加快,从而使预制 $Mg + Fe_3O_4$ 涂层的热影响区比预制 $Al + Fe_3O_4$ 涂层的深,对熔化宽度影响不大。

激光功率和化学反应热对熔凝层宽度影响如图 3 所示。随着激光功率增加,熔化区宽度增加,在本试

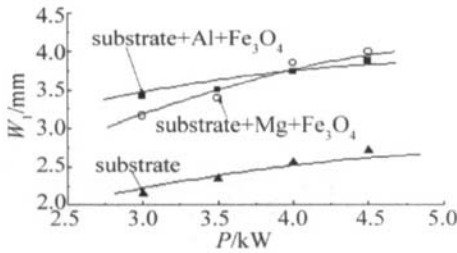


Fig 3 Effect of laser power and coating on melted width

的激光功率范围内,表面黑化处理基材的熔化宽度没有超过光斑直径的大小,而辅之以化学反应热源的基材表面熔化宽度均大于激光光斑直径,可见,辅助热源使激光熔化区宽度明显增加。

图 4 是激光功率和化学反应热对熔凝层深度影响的关系曲线。可见,激光功率增加,熔化区深度增加。

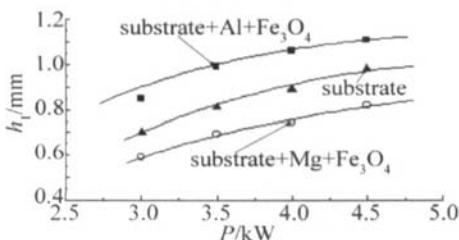


Fig 4 Effect of laser power and coating on melted depth

有趣的是,尽管 $Mg + Fe_3O_4$ 涂层反应放出的热量比 $Al + Fe_3O_4$ 涂层放出的热量多,预制 $Mg + Fe_3O_4$ 涂层的熔化深度却比基体表面黑化处理的熔深小,而预制 $Al + Fe_3O_4$ 涂层的熔化深度最大。其原因可能与 Mg 燃烧后改变了低阶模激光束的功率密度分布有关,这还需进一步研究。

本实验采用低阶模 (TEM_{10}) 激光束,根据文献 [10],低阶模激光束能量密度分布呈锥形,激光束中心的功率密度远高于光束边缘功率密度分布,因而造成熔凝层的几何形状“锐化”,见图 1a 图 1c 熔凝层的深宽比较大,见图 5;而 $Mg + Fe_3O_4$ 涂层熔凝区的几何形状比较平直,熔凝层的深宽比小,见图 1b。这将改变熔池结晶组织的形态和热影响区的应力分布,有利于防止熔化区和热影响区裂纹^[11]。

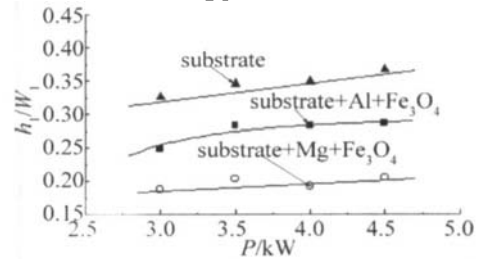


Fig 5 Effect of laser power and coating on the depth to width ratio of melted zone

在本实验中采用了镁粉、铝粉和 Fe_3O_4 发生放热反应形成复合热源。根据合金热力学理论,许多合金氧化物,如 Cr_2O_3 , NiO , B_2O_3 等在被还原时均可放出大量的热,与激光形成复合热源。因此,在激光作用下,利用还原多元合金氧化物放热反应,既可以在基材表面快速形成多元合金共渗,又提高了激光加工效率。

4 结 论

(1)与表面黑化处理相比,预制放热化学反应 $Al + Fe_3O_4$ 涂层,其反应热使熔凝层熔化区宽度和深度、热影响区宽度和深度增加,熔化区的深宽比降低;预制放热化学反应 $Mg + Fe_3O_4$ 涂层,其反应热使熔凝层熔化区宽度、热影响区宽度和深度增加,熔化区的深宽比降低;预制 $Mg + Fe_3O_4$ 涂层的熔化深度比表面黑化处理的熔深浅。

(2)在激光表面处理过程中,利用激光和还原多元合金氧化物放热反应,形成复合热源,可以快速进行熔凝区多元合金共渗,并提高激光加工的效率。

参 考 文 献

[1] LIU J Ch, LI L J, ZHU X D *et al* Discussion on laser welding combined with other heat resources [J]. *Laser Technology*, 2003, 27(5): 486~ 489. (in Chinese).

导致激光能量密度降低,小孔穿透能力下降,如图 7b和图 7d焊缝形貌所示:焊接熔深急剧降低,而焊接熔深直接决定于激光小孔的穿透深度。最终,当 $D \geq 4\text{mm}$ 时, δ 迅速降低,甚至表现为负值,最低达 -59.3% 。

当激光功率为 1.5kW 时,激光能量密度较小,只能形成微弱的等离子,这导致激光-电弧等离子体相互作用非常微弱,如图 4a所示。激光表现为热传导焊模式,缺乏“小孔”效应。虽然存在电弧的预热效应,但不足以提高激光能量密度至深熔焊所需的能量密度阈值并形成强烈的等离子体相互作用。从而,两热源相互作用缺乏强烈的等离子体相互作用,主要表现为热量的简单叠加,造成 δ 变化微弱。

由此可以认为,在激光-电弧复合焊接中,等离子体相互作用是提高热源相互作用程度的决定性作用机制,能更大程度的改变复合焊接热源相互作用。

3 结 论

(1)只有在优化的工艺参数组合下,激光和电弧的相互作用才有助于提高焊接熔深和工艺稳定性。
(2)定义了无量纲参数——复合焊接熔化效率增量 δ 来表征热源相互作用的变化。该参数能够对激光-电弧复合焊接的热源相互作用进行半定量分析。在本试验中, δ 最高可达 83.6% ,最低至 -59.3% 。(3)激光光致等离子体和电弧等离子体之间存在一个导电通道,两者通过此导电通道进行带电粒子的传输,发生相互

作用。(4)激光-电弧等离子体相互作用才是提高热源相互作用程度的关键机制;电弧通过对工件的预热作用能够提高激光能量的利用率,增强热源相互作用。

参 考 文 献

- (上接第 464 页)
- [1] STEEN W M. Arc augmented laser processing of materials [J]. J A P, 1980 51(11): 5636~ 5641
 - [2] BAGGER C, OLSEN F O. Review of laser hybrid welding [J]. Journal of Laser Applications 2005, 1(17): 2~ 14
 - [3] TU SEK J, SUBAN M. Hybrid welding with arc and laser beam [J]. Science and Technology of Welding and Joining 1999 4(5): 308~ 311.
 - [4] GAO M, ZENG X Y, YAN J. CO₂ laser-pulsed MAG hybrid welding of mild steel [J]. Laser Technology, 2006, 30(5): 498~ 500(in Chinese).
 - [5] FU JINAGA S, OHASHI R, KATAYAMA S. Improvements of welding characteristics of aluminum alloys with YAG laser and TIG arc hybrid system [J]. SPIE, 2002, 4831: 301~ 306
 - [6] READY J F. Industrial applications of lasers [M]. New York: Academic Press 1978. 380~ 382
 - [7] GAO M, ZENG X Y, YAN J. State and development of laser arc hybrid welding technology [J]. China Welding Industry, 2005(2): 1~ 6 (in Chinese).
 - [8] CHEN Y B, LEI Zh L, LIL Q. Study of welding characteristics in CO₂ laser-TIG hybrid welding process [A]. Proceedings of ICALEO 2003 [C]. Jacksonville, FL: LIA, 2003. 41~ 47
 - [9] GAO M, ZENG X Y, HU Q W. Effects of welding parameters on melting energy of CO₂ laser-GMA hybrid welding [J]. Science and Technology of Welding and Joining 2006 11(5): 517~ 522
 - [10] XIAO R Sh, CHEN JM, CHEN T *et al*. On the critical power density of CO₂ laser penetration welding [J]. Applied Laser 200 20(1): 1~ 3(in Chinese).
 - [2] TUSEK J, SUBAN M. Hybrid welding with arc and laser beam [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 1999 4(5): 308~ 311
 - [3] PAGE C J, DEVERMANN T, BIFFIN T *et al*. Plasma augmented laser welding and its applications [J]. Science and Technology of Welding and Joining 2002 7(1): 1~ 10.
 - [4] KHERSONSKY A, LEE H. Induction heating for efficient laser applications [J]. Advanced Materials and Processes 2000 157(4): 39~ 41
 - [5] LIX Sh, SHI Y Sh, HUANG Sh H. Model of scanning laser energy and its distribution in selective laser sintering [J]. Laser Technology 2003, 27(2): 143~ 144(in Chinese).
 - [6] LU X B, WANG H M. The influence of processing parameters on laser cladding composite coatings on TiAl intermetallic alloy [J]. Laser Technology 2006, 30(1): 67~ 69(in Chinese).
 - [7] ZHAO Y Zh, LIU J P, SHI Y W. Study on the property of laser remelting high carbon high alloy steel [J]. Laser Technology, 2003 27(6): 205~ 207(in Chinese).
 - [8] LUO G X, WU X L, CHEN G N. The effect of power intensity and pulse time on remelting characteristics in pulsed Nd:YAG laser spot processing [J]. Transactions of Metallurgical Heat Treatment 1999, 20(1): 48~ 52(in Chinese).
 - [9] YE D L. A practical handbook of inorganic compounds thermodynamics data [M]. Beijing Metallurgical Industry Press 1982 56 74 321, 338, 512, 520(in Chinese).
 - [10] LI Sh HU Q W, ZENG X Y. Effect of laser mode on the quality of laser cladding layer [J]. Laser Technology, 2005, 29(6): 667~ 669 (in Chinese).
 - [11] CHEN B L. Principle of welding metallurgy [M]. Beijing Tsinghua University Press 1991 488(in Chinese).