

外部冷却条件对激光熔凝 Ni-Sn 合金反常共晶形成的影响

汪志太^{1,2} 林 鑫^{1*} 曹永青¹ 黄卫东¹

(¹西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)
(²南昌航空大学工程训练中心, 江西 南昌 330063)

摘要 分别对置于铜、钛及耐火砖导热台上的 Ni-33%Sn(质量分数,下同)合金进行激光熔凝实验,以研究不同的导热条件下激光重熔对 Ni-33%Sn 合金微观组织的影响。结果显示,在 Ni-33%Sn 合金试样被熔透的条件下,三种不同导热台上试样微观组织比较相似,熔池底部均产生了反常共晶组织,并且铜台上试样反常共晶区域明显大于其他两种导热台。分析认为,试样熔池底部的自由形核及快速生长导致了反常共晶的产生,而熔池两侧的外延生长行为以及熔池底部在经历高速自由形核生长后的外延生长条件的建立,使得只能在熔池底部的小区域内形成反常共晶。铜导热台由于具有更大的导热系数使得铜台上试样在底部有更大的冷却速率,从而获得更大的形核区域,所以该导热台上试样底部反常共晶区域要大于其他两种导热台的共晶区域。

关键词 材料;激光熔凝;反常共晶;冷却条件

中图分类号 TN249; TG146 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.1203006

External Cooling Condition Effects on Formation of Anomalous Eutectic in Ni-Sn Alloy by Laser Remelting

Wang Zhitai^{1,2} Lin Xin¹ Cao Yongqing¹ Huang Weidong¹

¹State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University,
Xi'an, Shaanxi 710072, China

²Engineering Training Center, Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China

Abstract Microstructure evolution of Ni-33%Sn (mass fraction, similarly hereinafter) alloys during laser remelting is investigated by placing on the copper plate, titanium plate and refractory brick, respectively. The result shows that the microstructure of samples on three different cooling plates is quite similar as for thoroughly melting of Ni-33%Sn alloy and the anomalous eutectic structure can be obtained at the bottom of the molten pool. The area of anomalous eutectic on copper plate is significantly larger than those on the other two cooling plates. Free nucleation at the bottom of the molten pool and rapid growth lead to the generation of anomalous eutectic. The epitaxial growth behavior on both sides of the molten pool and the epitaxial growth conditions after high speed free nucleation and growth at the bottom of the molten pool lead to the small area of the anomalous eutectic at the bottom of the pool. The greater thermal conductivity of copper plate makes faster cooling rate and larger nucleation region at the bottom of the sample, which leads to larger area of anomalous eutectic than those of the other two cooling plates.

Key words materials; laser remelting; anomalous eutectic; cooling condition

OCIS codes 160.3900; 140.3380; 140.3390

收稿日期: 2014-05-14; **收到修改稿日期**: 2014-07-02

基金项目: 国家 973 计划(2011CB610402)、国家 863 计划(2013AA031103)、国家自然科学基金(51323008)、高等学校博士学科点专项科研基金(20116102110016)

作者简介: 汪志太(1983—),男,博士研究生,主要从事凝固理论和激光立体成形等方面的研究。

E-mail: wangzt83@163.com

导师简介: 黄卫东(1956—),男,教授,博士生导师,主要从事凝固理论和激光立体成形等方面的研究。

E-mail: huang@nwpu.edu.cn

* **通信联系人**。E-mail: xinl@nwpu.edu.cn

1 引言

非小面-非小面共晶在平衡凝固条件下,通常会形成规则的层片或棒状组织^[1]。而通常认为,在快速非平衡凝固条件下,即使是规则共晶体系也会发生由规则层片或棒状生长向非规则反常共晶生长的转变^[2-5]。反常共晶作为一种在特定条件下生成的独特共晶组织,近年来受到了研究者的广泛重视。不过,对于反常共晶的形成机理,目前的研究还存在一定的争议。Kattamis 等^[6]提出了反常共晶形成的过饱和和固溶体分解机制,他们认为反常共晶实际上应该是由其中过饱和 $\alpha(\text{Ni})$ 相的枝晶首先生长,随后饱和共晶 $\alpha(\text{Ni})$ 相在再辉过程中发生分解,形成了非规则反常共晶两相 $\alpha(\text{Ni}) + \beta(\text{Ni}_3\text{Sn})$ 。Jones 等^[7]通过分析几种过冷凝固 Ag-Cu 共晶合金的微观结构,认为非规则反常共晶应该是起源于共晶两相在过冷熔体中的同时解耦生长。Goetzinger 等^[8]认为,非规则共晶的形成是在再辉过程中层片共晶所具有的高界面能导致层片碎断的结果。Li 等^[9]采用电子背散射衍射(EBSD)技术对过冷 Ni-Sn 合金的非规则反常共晶形成机制进行了进一步的研究,发现共晶两相的耦合和解耦枝晶生长都可能导致反常共晶的形成。

目前,对于反常共晶的研究主要采用深过冷快速凝固方法。但是深过冷凝固技术仅能对凝固初期的熔体过冷度进行控制,同时凝固过程中的再辉过程还会对初始凝固组织产生影响,进而影响对熔体初始凝固行为的分析。而采用激光快速熔凝技术^[10-12],可以在保证快速凝固行为的基础上,根据激光扫描速率(V_b)及熔凝层晶粒位向准确获得凝固界面前沿的凝固速率(V_s),较为准确地揭示凝固控制参数对共晶合金相结构与显微组织演化的影响机制^[13]。本文作者前期工作正是通过激光熔凝 Ni-Sn 过共晶合金,发现了反常共晶组织形成的一个新机制,即共晶两相的自由形核以及快速自由生长

很可能是反常共晶生成的必要条件^[14]。为了进一步明晰反常共晶的可能形成机制,本文通过采用不同热导率的平台,通过控制置于平台上的试样的冷却强度,考察不同基材导热条件对激光快速熔凝 Ni-Sn 合金反常共晶形成的影响。

2 实验材料及方法

将纯镍块($\text{Ni} > 99.99\%$)和高纯锡粒($\text{Sn} > 99.999\%$)在真空电弧熔炼炉中熔配成名义成分为 Ni-33%Sn(质量分数,下同)过共晶合金的纽扣状铸锭。然后将铸锭用精密湿式切割轮切割成厚度 2 mm 的小试样。激光熔凝实验前将试样在 600 # 砂纸上打磨后再用丙酮擦洗,以保证各试样有基本相同的表面状态。

采用 LSF-II 型激光立体成形及再制造装备进行激光表面快速熔凝实验。为了获得不同的基材冷却强度,将三块试样分别固定于耐火砖、纯钛板和铜台上(其中铜的导热系数大于 Ni-Sn 合金,纯钛导热系数与 Ni-Sn 合金接近,而耐火砖导热系数小于 Ni-Sn 合金),再放置在数控工作台上,调节激光光斑使聚焦点位于试样表面。为防止试样熔池区在高温下被氧化,整个实验在充满氩气的气氛保护箱中进行。基于前期研究,采用的熔凝工艺参数为:CO₂ 激光,波长为 10.6 μm ,光斑直径约 2.5 mm,激光功率 P 为 1950 W,激光扫描速率 V_b 为 0.1 mm/s。

采用精密砂轮切割机将试样沿垂直激光扫描方向切开。试样经磨抛后用 TESCANVEGA II-LMH 型扫描电子显微镜(SEM)进行组织形貌观察。

3 实验结果

3.1 铜台上试样组织

铜台上的 Ni-33%Sn 合金试样沿激光扫描方向横截面组织形貌如图1所示。可以看出,图1(a)中

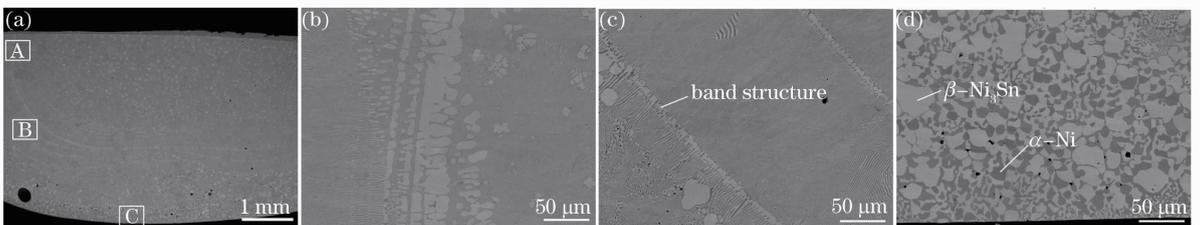


图1 铜导热台上 Ni-33%Sn 合金经激光熔凝后的微观组织。(a) 总体形貌;(b) 顶部微观组织;(c) 中部微观组织;(d) 底部微观组织

Fig. 1 Microstructure evolution of Ni-33%Sn alloy from the top to the bottom of molten sample placed on copper plate. (a) Overall morphology, and (b)~(d) are from top to the bottom

激光重熔试样底部有凸出,可以知道试样在激光熔凝过程中被熔透。重熔部分可大体分为 3 个部分,分别如图 1(a)中方框 A、B、C 所示,即顶部呈现初生相 + 规则层片共晶 + 粗带状组织 (Band Structure) 区,初生 β -Ni₃Sn 相以等轴枝晶形式,均匀分布于规则层片共晶基体上,不过局部存在粗化的初生 Ni₃Sn 带状组织[图 1(b)];而中部呈现少量初生相 + 规则层片共晶 + 细带状组织区[图 1(c)],初生 β -Ni₃Sn 相体积分数相比顶部明显减少,初生 Ni₃Sn 带状组织也明显细化;底部则存在少量的反常共晶区[图 1(d)],其中, α -Ni 和 β -Ni₃Sn 两相以不规则的多边形均匀交织分布,反常共晶组织区的最大厚度约为 500 μm ,经过测算,反常共晶区域所占比例约为 9.35%。

3.2 钛板上的试样组织

图 2 显示了钛板上的 Ni-33%Sn 合金试样沿激光扫描方向横截面总体组织形貌以及不同部分的微

观组织。可以看出,图 2(a)中左侧为激光熔化部分(图中有孔洞是由于试样铸锭中存在孔洞),且底部有凸出,同样可以知道试样被熔透。重熔部分也可大体分为 3 个部分,分别如图 2(a)中方框 A、B、C 所示,即顶部的初生相 + 规则层片共晶区[图 2(b)],初生 β -Ni₃Sn 相以等轴枝晶形式,分布于规则层片共晶中;而中部的初生相 + 规则层片共晶 + 低速带状组织 + 少量的竹节状组织 (Bamboo-like Structure) 区[图 2(c)],低速带状组织以 β -Ni₃Sn 相为主,竹节状组织主要分布于这一区域的中下部;以及底部凸起处少量的反常共晶区[图 2(d)]。对比铜台上的试样组织特征,可以发现它们总体比较类似,并且都在试样底部出现了反常共晶组织,反常共晶组织最大厚度约为 200 μm ,相比铜台,反常共晶区域的面积明显要小很多。经过测算,反常共晶区域所占比例约为 1.81%。

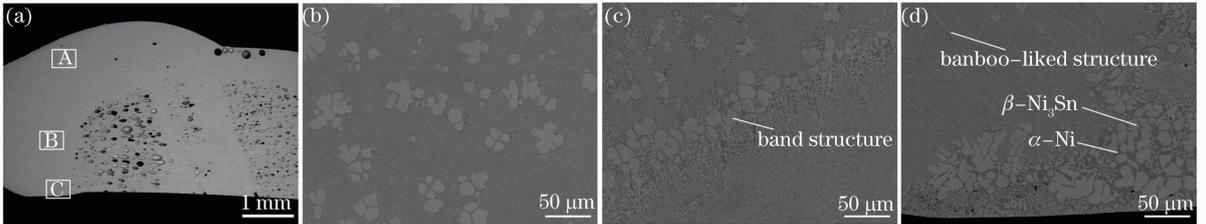


图 2 钛导热台上 Ni-33%Sn 合金经激光熔凝后的微观组织。(a) 总体形貌; (b) 顶部微观组织; (c) 中部微观组织; (d) 底部微观组织

Fig. 2 Microstructure evolution of Ni-33%Sn alloy from the top to the bottom of molten sample placed on titanium plate.

(a) Overall morphology, and (b)~(d) are from the top to the bottom

3.3 耐火砖上的试样组织

为了进一步考察基材冷却强度对激光熔凝反常共晶形成的影响,选择了耐火砖作为导热材料。图 3 显示了耐火砖上 Ni-33%Sn 合金试样沿激光扫描方向横截面的总体组织形貌以及不同部分的微观组织,图 3(a)中有孔洞是由于试样铸锭中存在孔洞。重熔部分也可大体分为 3 个部分,分别如图 3

(a)中方框 A、B、C 所示,即顶部的规则层片共晶区 + 竹节状组织[图 3(b)],竹节状组织没有特定的方向性,方向随机均匀分布于规则的层片共晶中;而中部主要由初生相 + 规则层片共晶 + 低速带状组织 + 少量的竹节状组织组成,低速带状组织以 β -Ni₃Sn 相为主,竹节状组织也是方向随机均匀分布于规则的层片共晶中[图 3(c)];以及底部少量的反常共晶

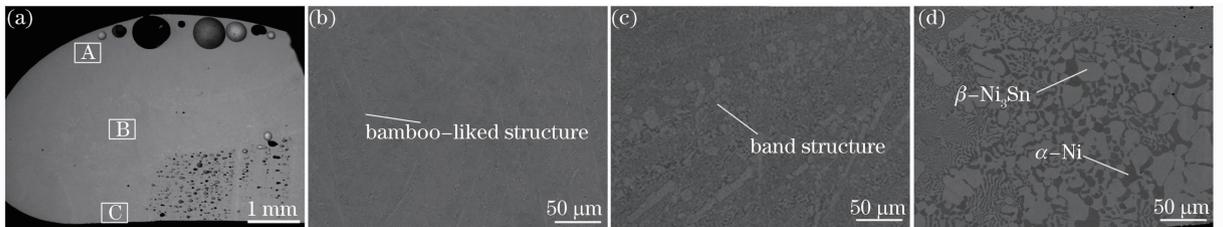


图 3 耐火砖导热台上 Ni-33%Sn 合金经激光熔凝后的微观组织。(a) 总体形貌; (b) 顶部微观组织; (c) 中部微观组织; (d) 底部微观组织

Fig. 3 Microstructure evolution of Ni-33%Sn alloy from the top to the bottom of molten sample placed on refractory brick.

(a) Overall morphology, and (b)~(d) are from the top to the bottom

区[图 3(d)]。可以看出,耐火砖上的试样组织与钛板上的试样组织也很相似,都是在试样底部出现了反常共晶组织,且反常共晶组织区最大厚度也约为 200 μm ,反常共晶区域的面积与钛板上的比较接近。经过测算,反常共晶区域所占比例约为 1.26%。

4 分析与讨论

反常共晶作为一种在特定条件下生成的独特共晶组织,受到了广大研究者的重视,并分别提出了不同的形成机制^[6-9,15]。然而这些研究大部分都是采用深过冷的手段,本文作者前期工作通过激光熔凝 Ni-33%Sn 过共晶合金的方法获得了典型的反常共晶组织,并通过对比不同激光扫描速率下的微观组织,发现两相自由形核以及快速自由生长更可能是反常共晶生成的必要条件,在外延生长条件下,生长速度提高仅会造成规则共晶层片的不断细化,不会发生从规则层片共晶到非规则反常共晶的转变^[14]。

激光熔凝过程中,在 Ni-33%Sn 合金基材与导热平台接触的底部获得反常共晶组织,主要是由于试样在低扫描速率下被熔透,熔化的液态 Ni-33%Sn 合金与导热平台接触,相当于发生了底部激冷,导致熔体底部 $\alpha\text{-Ni}$ 和 $\beta\text{-Ni}_3\text{Sn}$ 两相瞬间快速自由形核,并且依靠导热平台以及合金自身的导热条件,快速自由生长,最终导致了非规则反常共晶的形成。对比三种不同导热平台,在熔凝工艺参数相同的情况下,铜导热台上的 Ni-33%Sn 合金基材所获得反常共晶区域面积明显要大于钛导热台及耐火砖导热台。这是由于相比钛和耐火砖,铜的导热系数要大得多,使得激光熔化的 Ni-33%Sn 合金熔体底部能获得更高的冷却速率。

液态金属冷却过程中,当熔体中出现一个稳定的晶核质点时,则开始发生凝固,该过程可表示为^[16]

$$\int_{T_N}^{T_L} IV_m \frac{dT}{R_c} = 1, \quad (1)$$

式中 T_L 为液相线温度, T_N 为开始形核的温度, I 为形核速率, V_m 为熔体体积。由(1)式可知,对于同一合金熔体,在 I 、 V_m 及 T_L 不变的条件下,形核发生温度 T_N 随冷却速率 R_c 的增加而下降,即冷却速率越大,凝固发生时过冷度越大。

Han 等^[17-18]研究表明,对于规则的层片共晶,当过冷度大于某一临界过冷度 ΔT_1 时,会发生部分反常共晶转变,当过冷度进一步增大至临界过冷度

ΔT_2 时,规则层片共晶则完全转变为反常共晶。在过冷度为 $\Delta T_1 \sim \Delta T_2$ 之间时,反常共晶所占的体积分数随过冷度的增加而增大。对于规则层片共晶+非规则反常共晶混合的组织,通常是每个团簇中,反常共晶位于中部,而层片共晶处于外围。激光熔凝过程中,在 Ni-Sn 合金底部获得的是完全相连的反常共晶组织。可以推断,在生成反常共晶的区域内,激光熔凝 Ni-33%Sn 合金熔体底部的过冷度可能大于临界过冷度 ΔT_2 。

基于前一节的结果分析,可以推断激光熔凝 Ni-33%Sn 合金熔池中组织形成过程:试样顶部及中部组织是熔池外延生长的结果,其中顶部组织中含有初生相而中部没有,是由于熔池中部的凝固速率大于顶部的凝固速率;而熔池底部反常共晶组织的形成则是共晶两相自由形核及随后的快速自由生长的结果,熔池两侧的外延生长行为以及熔池底部在经历高速自由形核生长后的外延生长条件的建立使得只能在熔池底部的小区域内形成反常共晶。外延生长和形核自由生长的分界处就是规则层片共晶和非规则反常共晶的分界处。为了验证这一推断,采用 COMSOL 软件对激光熔凝过程中,不同导热平台上激光熔池的温度场进行了模拟。为了便于计算,将问题简化为激光熔凝之后的熔体冷却过程,由于已知试样被熔透,所以熔池横截面形状简化为矩形[图 4(a)]。熔池初始温度为 2000 K,其余部分为 300 K,基材与导热台为固态传热,整个装置外围设置为热绝缘。

三种不同导热平台上的熔池冷却速率分布如图 4 所示。图 4(a)所示为试样及导热台沿激光扫描方向横截面初始温度分布,其中上部分为试样,上部中间高温区域所示小方块为熔池区域,下部分为导热台。图 4(b)、(c)、(d)分别为铜、钛及耐火砖导热条件下熔池内 0.0005 s 时刻的冷却速率分布。对于铜导热台,熔化区域内,熔池左右两侧的冷却速率要小于底部的冷却速率;而对于钛、耐火砖导热台,熔化区域内,熔池左右两侧的冷却速率要大于底部的冷却速率。熔池两侧往内冷却凝固的方式是依靠未熔化的 Ni-33%Sn 合金基材进行外延生长,而底部由于没有外延生长的条件,凝固初期主要依靠自由形核快速生长。从图中可以看出,铜导热条件下,试样底部的冷却速率可以达到 $8.26 \times 10^5 \text{ K/s}$,明显要大于钛、耐火砖导热条件下的试样底部冷却速率,由于铜的高热导率,试样的高冷却速率的范围也要显著大于钛、耐火砖台上的试样。这样,铜导热台上

的试样更容易在底部获得自由形核生长的外界条件,所以铜导热台上的试样就有更大的自由形核生长区域,如前所述,自由形核快速生长导致反常共晶

的形成,因此,相比其他两个导热台,铜导热台上的试样反常共晶区域所占比例更大。

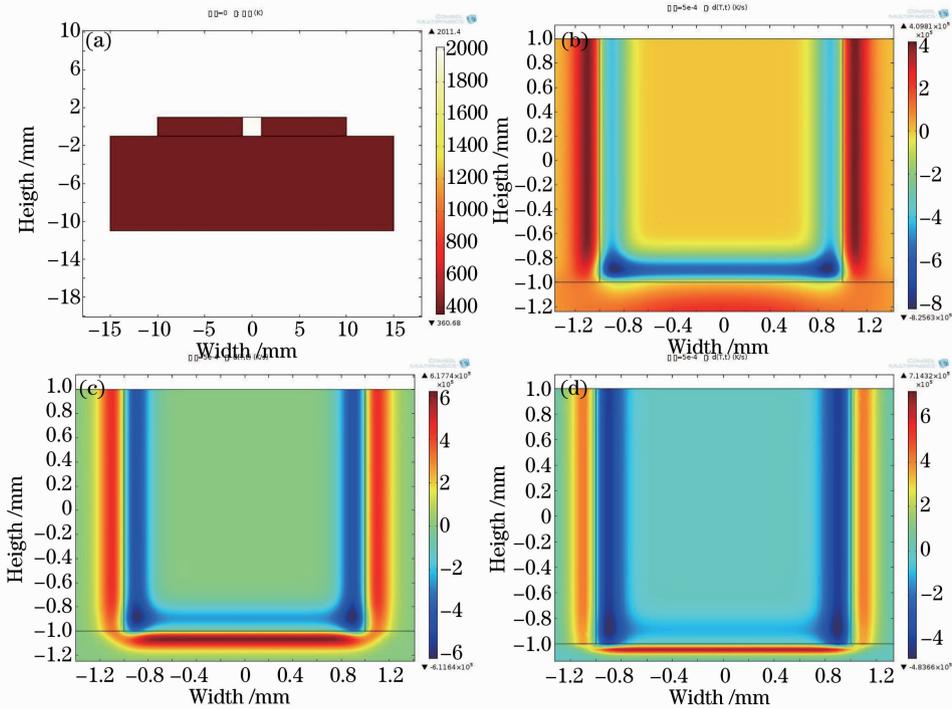


图4 初始时刻温度及不同导热台上 0.0005 s 熔池冷却速率分布图。(a) 初始时刻温度; (b) 铜导热台; (c) 钛导热台; (d) 耐火砖导热台

Fig. 4 Initial temperature and cooling rate distribution of different cooling plates at 0.0005 s. (a) Initial temperature; (b) copper plate; (c) titanium plate; (d) refractory brick

5 结 论

1) 扫描速度为 0.1 mm/s 条件下,铜、钛及耐火砖导热台上的 Ni-33%Sn 合金经激光熔凝实验后微观组织比较相似,大体都是由顶部的初生相+规则层片共晶区;中部的初生相+规则层片共晶+低速带状组织区;以及底部少量的反常共晶区组成。

2) 三种导热台上 Ni-33%Sn 合金试样底部的反常共晶都是在试样被熔透的条件下形成的,且铜台上试样反常共晶区域明显大于其他两种导热台。

3) 试样熔池底部的自由形核及快速生长导致了反常共晶的产生,而熔池两侧的外延生长行为以及熔池底部在经历高速自由形核生长后的外延生长条件的建立使得只能在熔池底部的小区域内形成反常共晶。铜导热台由于有更大的导热系数使得铜台上试样在底部有更大的冷却速度,从而获得更大的形核区域,所以该导热台上试样底部反常共晶区域要大于其他两种导热台。

参 考 文 献

- 1 K A Jackson, J D Hunt. Lamellar and rod eutectic growth[J]. AIME Met Soc Trans, 1966, 236: 1129—1142.
- 2 B B Wei, G C Yang, Y H Zhou. High undercooling and rapid solidification of Ni-32.5% Sn eutectic alloy[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39(6): 1249—1258.
- 3 M Leonhardt, W Loser, H G Lindenkrenz. Metastable phase formation in undercooled eutectic Ni_{78.6}Si_{21.4} melts[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 271(1-2): 31—37.
- 4 M Li, K Nagashio, K Kuribayashi. Reexamination of the solidification behavior of undercooled Ni-Sn eutectic melts[J]. Acta Materialia, 2002, 50(12): 3241—3252.
- 5 Li Mingjun, Nagashio Kosuke, Ishikawa Takehiko, et al.. Microtexture and macrotexture formation in the containerless solidification of undercooled Ni-18.7 at. % Sn eutectic melts[J]. Acta Materialia, 2005, 53(3): 731—741.
- 6 T Z Kattamis, M C Flemings. Structure of undercooled Ni-Sn eutectic[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1970, 1(5): 1449—1451.
- 7 B L Jones, G M Weston, R T Southin. Coupled and uncoupled growth in silver-copper alloys[J]. Journal of Crystal Growth, 1971, 10(4): 313—319.
- 8 R Goetzinger, M Barth, D M Herlach. Mechanism of formation of the anomalous eutectic structure in rapidly solidified Ni-Si, Co-Sb and Ni-Al-Ti alloys[J]. Acta Materialia, 1998, 46(5): 1647—1655.
- 9 J F Li, W Q Jie, S Zhao, et al.. Structural evidence for the

- transition from coupled to decoupled growth in the solidification of undercooled Ni-Sn eutectic melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007, 38A(8): 1806–1816.
- 10 Cao Yongqing, Lin Xin, Wang Zhitai, *et al.*. Microstructure evolution of Ni-Sn eutectic alloy in laser rapid solidification[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(5): 540–547.
曹永青, 林 鑫, 汪志太, 等. 激光快速熔凝 Ni-Sn 共晶合金的组织演变[J]. 金属学报, 2011, 47(5): 540–547.
- 11 Zhang Fengying, Tan Hua, Chen Jing, *et al.*. Mechanical properties of laser solid formed Ti-Al-V ternary system titanium alloys[J]. Chinese J Lasers, 2012(6): 0603004.
张凤英, 谭 华, 陈 静, 等. 激光立体成形 Ti-Al-V 系的合金力学性能[J]. 中国激光, 2012(6): 0603004.
- 12 Zhang Ying, Lin Xin, Yang Gaolin, *et al.*. Structural characteristics of laser solid forming Zr-based bulk metallic glass [J]. Chinese J Lasers, 2013(3): 0303005.
张 莹, 林 鑫, 杨高林, 等. 激光立体成形锆基块体非晶合金的组织特征[J]. 中国激光, 2013(3): 0303005.
- 13 M Rappaz, S A David, J M Vitek, *et al.*. Analysis of solidification microstructures in Fe-Ni-Cr single-crystal welds[J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21(6): 1767–1782.
- 14 Z T Wang, X Lin, Y Q Cao, *et al.*. Microstructure evolution in laser surface remelting of Ni-33%Sn alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 577: 309–314.
- 15 J F Li, X L Li, L Liu, *et al.*. Mechanism of anomalous eutectic formation in the solidification of undercooled Ni-Sn eutectic alloy [J]. Journal of Materials Research, 2008, 23(8): 2139–2148.
- 16 Li Jinfu. Structure Formation and Directional Solidification of Undercooled Ni-Sn Alloys[D]. Xi'anNorthwestern Polytechnical University, 1998.
李金富. 过冷 Ni-Cu 合金的组织形成规律及其定向凝固[D]. 西安: 西北工业大学, 1998.
- 17 X J Han, B Wei. Microstructural characteristics of Ni-Sb eutectic alloys under substantial undercooling and containerless solidification conditions [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(4): 1221–1228.
- 18 C Yang, J Gao, Y K Zhang, *et al.*. New evidence for the dual origin of anomalous eutectic structures in undercooled Ni-Sn alloys: *In situ* observations and EBSD characterization[J]. Acta Materialia, 2011, 59(10): 3915–3926.

栏目编辑:张浩佳