

液氮冷却条件下激光快速熔凝 Ni-28 wt%Sn 合金组织演变

曹永青 林鑫 汪志太 王理林 黄卫东

Microstructural evolution of laser surface remelting Ni-28 wt%Sn alloy under liquid nitrogen cooling

Cao Yong-Qing Lin Xin Wang Zhi-Tai Wang Li-Lin Huang Wei-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 108103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.108103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[晶体生长角和凝固速率对贵金属电子束区域熔炼晶体生长的作用](#)

[Effects of growth angle and solidification rate on crystal growth of precious metal prepared by electron beam floating zone method](#)

物理学报.2015, 64(10): 108101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108101>

[Ca<sub>0.64</sub>WO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.24</sub> 陶瓷的高温相变机理及其对发光性能的影响](#)

[Mechanism of phase transition induced by high temperatures and its influences on the luminescence of Ca<sub>0.64</sub>WO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.24</sub> ceramics](#)

物理学报.2014, 63(21): 218102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.218102>

[基于元胞自动机方法的定向凝固枝晶竞争生长数值模拟](#)

[Simulation of dendritic competitive growth during directional solidification using modified cellular automaton method](#)

物理学报.2014, 63(18): 188102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.188102>

[多晶凝固及后续调幅分解过程的晶体相场法模拟](#)

[Simulation of multi-grain solidification and subsequent spinodal decomposition by using phase field crystal model](#)

物理学报.2011, 60(8): 088104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.088104>

[界面动力学对过冷熔体中球晶生长界面形态的影响](#)

[Effect of interface kinetics on the interface morphology of a spherical crystal in the undercooled melt](#)

物理学报.2011, 60(6): 068103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.068103>

# 液氮冷却条件下激光快速熔凝Ni-28 wt%Sn 合金组织演变\*

曹永青 林鑫<sup>†</sup> 汪志太 王理林 黄卫东

(西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2014年9月30日收到; 2014年11月20日收到修改稿)

研究了在液氮冷却条件下激光快速熔凝Ni-28 wt%Sn 亚共晶合金的组织演化过程。结果显示, 熔池从上至下可以分为三个区域: 表层为平行激光扫描方向的 $\alpha$ -Ni 转向枝晶区; 中部为近乎垂直于熔池底部外延生长的 $\alpha$ -Ni 柱状晶区; 底部为少量的残留 $\alpha$ -Ni 初生相和大量的枝晶间( $\alpha$ -Ni+Ni<sub>3</sub>Sn) 共晶组织。激光熔凝区组织受原始基材组织的影响很大, 熔池中的 $\alpha$ -Ni 枝晶生长方向受到了热流方向和枝晶择优取向的双重影响。与基材中存在的层片状、棒状和少量离异( $\alpha$ -Ni+Ni<sub>3</sub>Sn) 共晶的混合组织相比, 熔池内的共晶组织皆为细小的规则( $\alpha$ -Ni+Ni<sub>3</sub>Sn) 层片状共晶, 皆垂直于熔池底部外延生长, 并且从熔池顶部至底部, 共晶层片间距逐渐增大。分别应用描述快速枝晶生长的Kurz-Giovanola-Trivedi 模型和描述快速共晶生长的Trivedi-Magnin-Kurz 模型对熔池表层凝固界面前沿的过冷度进行估算, 发现熔池表层 $\alpha$ -Ni 枝晶和( $\alpha$ -Ni+Ni<sub>3</sub>Sn) 层片共晶的生长过冷度在50.4—112.5 K 之间, 远大于相应深过冷凝固( $\alpha$ -Ni+Ni<sub>3</sub>Sn) 反常共晶生长的临界过冷度20 K, 这说明文献报道的临界过冷度并不是反常共晶出现的充分条件。

**关键词:** 快速凝固, 转向枝晶, Ni-Sn 共晶, 过冷度

**PACS:** 81.40.-z, 81.10.Fq, 81.10.-h, 81.30.-t

**DOI:** 10.7498/aps.64.108103

## 1 引言

快速凝固技术不仅可以显著改善传统材料的微观组织结构并提高其性能, 还可以获得在常规条件下难以制备、具有优异性能的新型材料。材料非平衡快速凝固技术及快速凝固理论研究已成为当今材料科学与工程及凝聚态物理研究领域的国际前沿热点之一<sup>[1-4]</sup>。快速凝固技术包括深过冷快速凝固和急冷快速凝固。在深过冷快速凝固中, 其主要控制参数是熔体过冷度, 也就是说将合金熔体在较大的过冷度下进行促发形核和快速生长。但是, 当促发过冷熔体发生形核后, 其随后的生长速率将无法进行控制。急冷凝固技术包含雾化法、单辊法、

高能束快速熔凝等多种方法, 其中激光快速熔凝技术是目前凝固研究中应用最为普遍的一种方法。激光快速熔凝技术的主要控制参数是激光功率和扫描速度, 它利用高能量密度的激光以很高的速率扫描基材表面, 在大体积基材表面瞬间形成小熔池, 从而在基体的强制冷却条件下实现快速凝固<sup>[5]</sup>。当熔池达到稳态后, 可以根据激光扫描速率和熔池形状准确获得熔池界面移动速度, 进而准确地揭示生长速率对合金相结构与显微组织的影响, 并对快速凝固生长动力学理论模型的准确性做出实验验证<sup>[6]</sup>。因此, 激光快速熔凝技术越来越广泛地应用于快速非平衡凝固理论和技术的研究中。

早在1970年, Kattamis 和 Flemings<sup>[7]</sup> 对Ni-Sn 共晶合金的研究发现, 在深过冷条件下, 随着

\* 国家自然科学基金(批准号: 51323008, 51105311, 51271213)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB610402)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2013AA031103)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20116102110016)和中国高等学校学科创新引智计划(批准号: 08040)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: [xlin@nwpu.edu.cn](mailto:xlin@nwpu.edu.cn)

过冷度增加, 共晶组织将由完全的规则层片状逐渐转变为部分反常共晶+规则层片共晶组织。随后国内外研究者如 Piccone 等<sup>[8,9]</sup>, Wei 等<sup>[10]</sup>以及 Li 等<sup>[11]</sup>都对 Ni-Sn 共晶合金在深过冷条件下的非平衡凝固行为和非规则反常共晶的形成机理进行了研究。大部分研究者普遍认为 Ni-Sn 反常共晶是快速凝固条件下的产物, 在慢速凝固条件下, 共晶才以规则层片或者棒状存在。由于在快速凝固规则耦合共晶生长的理论分析中, Trivedi 等<sup>[12]</sup>发现共晶两相耦合生长存在一个生长速度极限, 因此, 许多研究者<sup>[13-16]</sup>推测共晶生长发生规则→反常共晶的转变是由于达到某一临界过冷度, 凝固界面生长速度超过共晶两相的耦合生长速度, 导致共晶两相解耦生长产生的。也就是说, 当凝固界面前沿的过冷度超过某一临界过冷度时, 凝固组织中应该就会有反常共晶产生。

基于此, 本文以 Ni-28 wt%Sn 亚共晶合金为研究对象, 采用激光快速熔凝技术对 Ni-Sn 共晶合金在快速非平衡凝固条件下的组织进行研究, 并与深过冷凝固条件下获得的反常共晶组织的临界生长过冷度进行对比, 以期进一步明晰产生 Ni-Sn 反常共晶的必要条件。为了强化激光熔池中的强制性外延生长行为, 本文采用液氮对熔池和基材进行了强制冷却。

## 2 实验材料与方法

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-28 wt%Sn 的纽扣状铸锭, 然后将铸锭线切割成厚度为 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。

用导热胶将基材黏在自制的导热铜盘中, 置于数控工作台上, 同时调节激光器光斑使聚焦点位于试样表面。在盘中倒入液氮并使其液面刚好浸没基材表面, 然后进行激光熔凝实验。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。采用 PRC2000 型  $\text{CO}_2$  连续波激光器进行激光表面快速熔凝实验, 激光快速熔凝实验的工艺参数如下: 激光功率  $P$  为 1950 W, 激光扫描速率  $V_b$  为  $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , 光斑直径约 2 mm。

采用精密湿式切割轮将熔凝试样进行切割。定义垂直激光扫描方向的截面为横向剖面, 平行于激光扫描方向和熔池深度方向的平面为纵向剖面。切

割后的试样经过镶嵌, 打磨和抛光后在 TESCAN VEGAII LMH 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行组织形貌观察。利用 E-ruler 1.07 图像测量软件对枝晶一次间距和共晶层片间距进行测量。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 Ni-28 wt% 合金铸锭的组织形貌

图 1 为采用真空电弧熔炼制备的 Ni-28 wt% 亚共晶合金基材铸锭组织形貌的背散射电子像 (BSE)。从图 1(a) 中可以看到黑色的  $\alpha$ -Ni 初生枝晶非常粗大, 取向也比较杂乱。从高倍组织放大图可以看到, 初生  $\alpha$ -Ni 枝晶间为共晶 ( $\alpha$ -Ni +  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ) 组织 [图 1(b)]。枝晶间共晶组织主要为规则层片状和棒状共晶的混合体, 局部有少量的离异共晶。枝晶间的共晶生长无方向性, 取向杂乱。

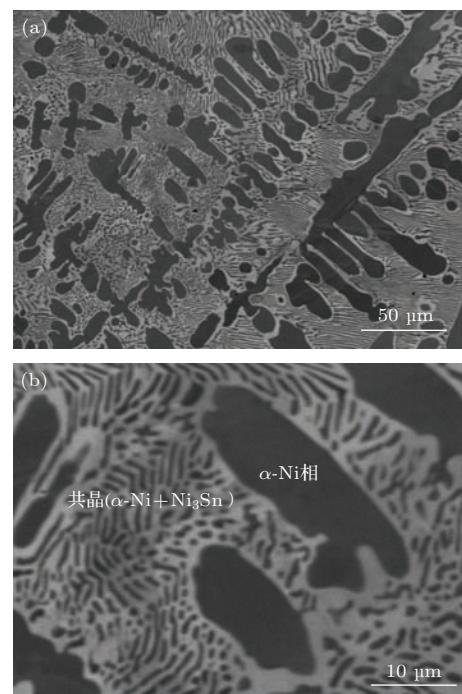


图 1 Ni-28 wt%Sn 亚共晶基材铸锭的组织形貌背散射电子像 (a) 低倍; (b) 高倍

Fig. 1. Backscattered electron images showing typical microstructure of Ni-28 wt%Sn hypoeutectic cast ingot: (a) at low magnification; (b) at high magnification.

### 3.2 液氮冷却条件下熔凝区的组织形貌

图 2 为在液氮冷却条件下 Ni-28 wt%Sn 合金激光熔凝区横向剖面各部分的组织形貌图。图 2(a) 为熔凝试样的整体形貌, 从上至下可将其分为三

个区域, 如图 2(a) 中白色矩形框所示: ①区, ②区和③区依次为熔池顶部、熔池中下部和部分熔融区。图 2(b) 为熔池的侧端部, 从中可见熔凝区组织相比基材显著细化, 并且熔池中的枝晶与基材中的枝晶有很好的延续性, 熔池中细化的枝晶 [如图 2(b) 中白色椭圆区域 A 所示] 是在基材中的  $\alpha$ -Ni 相枝晶臂上外延生长的。同时, 在熔凝区的外延枝晶由于局部凝固速率较快, 进一步通过三次枝晶臂生长形成新的定向生长一次枝晶臂, 进而使熔凝区的一次

臂间距明显细化。在熔池的侧面, 可以看到一些交叉生长的枝晶 [如图 2(b) 中白色椭圆区域 B 所示], 该部位的生长形态实际上同样是由基材决定的, 可以看到此处基材的取向不如靠近熔池底部那部分基材的取向一致性好, 即激光熔凝区组织受原始基材组织影响很大。这也表明对于枝晶生长而言, 由于枝晶生长的择优取向问题, 枝晶生长并不完全受热流的控制, 而是选择与热流方向最为接近的择优取向进行生长<sup>[17]</sup>。

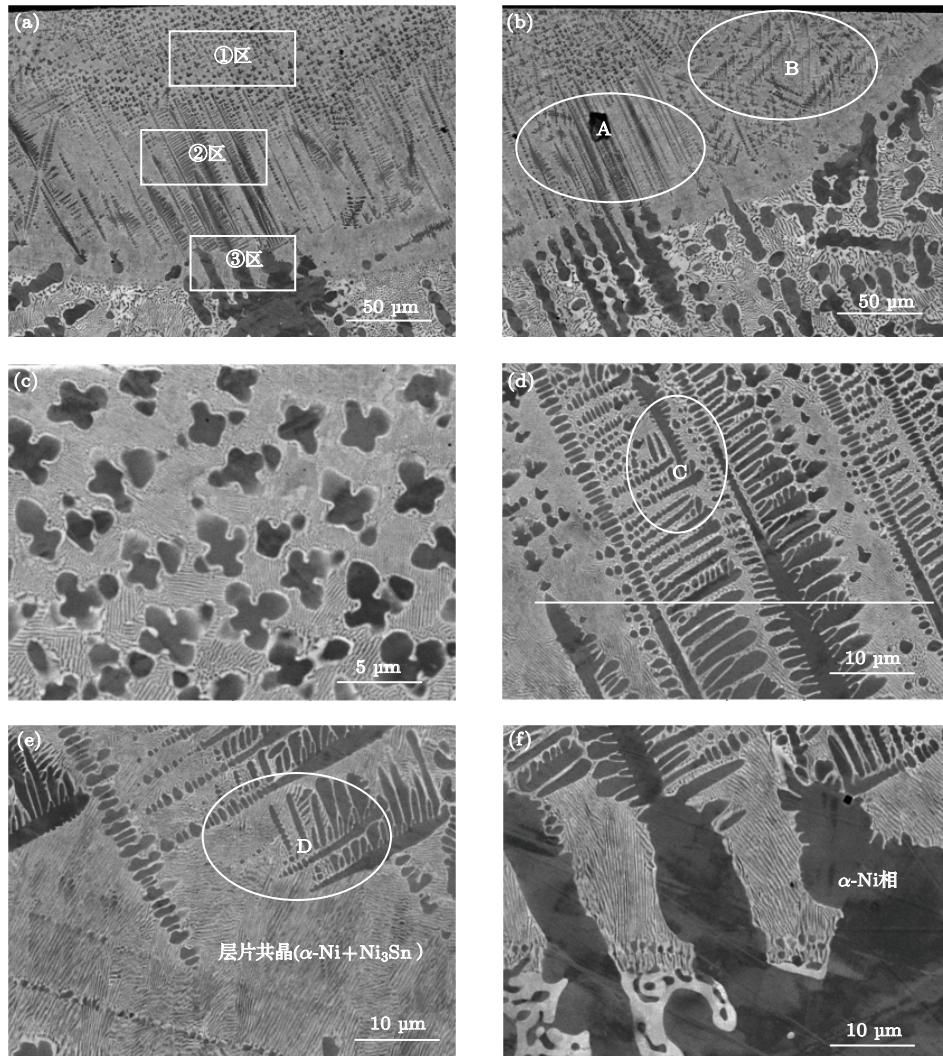


图 2 Ni-28 wt%Sn 合金在液氮冷却条件下激光熔凝区横向剖面组织形貌 (a) 熔凝区整体形貌; (b) 熔池侧端部; (c) 熔池顶部; (d) 熔池中下部; (e), (f) 熔池底部; (c), (d) 和 (f) 分别对应 (a) 中白色矩形框所标示的①, ②和③区的高倍组织图; 白色椭圆区域中 A 为从基材  $\alpha$ -Ni 相外延生长的枝晶, B 为熔池端部交叉生长的枝晶, C 和 D 为二次枝晶臂上分枝的三次枝晶

Fig. 2. Typical microstructures of cross section of Ni-28 wt%Sn alloy by laser rapid remelting cooling in liquid nitrogen: (a)overall microstructure of molten pool; (b) the edge of molten pool; (c) the top of molten pool; (d) near the middle of molten pool; (e), (f) the bottom of molten pool; (c), (d) and (f) corresponded to the higher magnification of white rectangle ①, ② and ③ marked in picture (a); white ellipse area marked A showing  $\alpha$ -Ni dendrites epitaxial growth from the base material, B showing the cross dendrites at the edge of molten pool, C and D showing dendritic branchs from the secondary dendrite arms ( $P = 1950$  W,  $V_b = 10$  mm/s).

熔池顶部高倍组织形貌如图 2(c) 所示, 由沿扫描方向生长的柱状  $\alpha$ -Ni 相树枝晶 + 枝晶间共晶 ( $\alpha$ -Ni+Ni<sub>3</sub>Sn) 组成。熔凝区微观组织的生长方向在一定程度上与合金自身的凝固特性有关。从激光熔池的底部到熔池顶部, 凝固界面的温度梯度方向逐渐从垂直扫描方向转向平行扫描方向, 特别是液氮冷却条件下, 熔池的温度梯度进一步增大, 使得在熔池中下部外延生长的枝晶, 在熔池顶部其枝晶臂将沿与顶部热流方向相近的择优取向生长。也就是说, 由初始外延的一次臂方向转向二次臂方向生长, 使组织的生长方向发生了改变, 在液氮冷却不熔凝区表层产生转向枝晶。因熔池顶部为转向枝晶区, 此处的柱状树枝晶生长方向与观察面垂直, 因此, 此处看到的是柱状晶的横截面。在液氮冷却条件下, 熔凝区表层转向一次枝晶间距范围在 4.19—6.91  $\mu\text{m}$  之间。枝晶间的共晶 ( $\alpha$ -Ni + Ni<sub>3</sub>Sn) 为规则的层片状, 并且从上至下共晶层片间距逐渐增大。这主要是由于共晶间距  $\lambda_E$  主要受液固界面生长速率  $v$  的影响, 满足  $\lambda_E^2 v = \text{常数}$ <sup>[18]</sup>, 由于激光熔凝过程中, 从熔池顶部到熔池底部液固界面移动速率不断减小, 因此熔池从上至下, 共晶层片间距不断增大。

图 2(d) 为熔池的中下部, 即图 2(a) 中的②区放大照片。从中可以看到组织为沿着基材枝晶外延方向生长的柱状树枝晶, 二次枝晶臂比较发达, 在图中白色线以上部分二次枝晶臂上有三次枝晶臂。甚至在局部, 如图中白色椭圆区域 C 中, 在三次枝晶臂上有四次枝晶臂出现。枝晶间基本上为规则的细小层片共晶组织。同样在熔池底部边缘可以看到, 在激光快速熔凝条件下, 熔池中枝晶的细化是通过一次枝晶臂的分枝调整机理来实现的, 即在一次枝晶臂上出现二次枝晶臂, 甚至分枝形成三次枝晶臂或者四次枝晶臂, 如图 2(e) 中白色椭圆区域 D 所示。

从图 2(f) 可以看到, 熔池底部凝固组织主要由粗大的局部熔融的残留  $\alpha$ -Ni 枝晶 + 细化的层片状共晶组成, 由于 ( $\alpha$ -Ni+Ni<sub>3</sub>Sn) 共晶温度较低, 明显低于初生  $\alpha$ -Ni 相的液相线温度, 这样, 基材在进行表面激光熔凝时, 枝晶间共晶区的熔化深度要大于初生相的熔化深度, 进而造成在熔池底部残留有基材粗大的初生  $\alpha$ -Ni 枝晶, 而枝晶间的共晶组织由于激光快速熔凝发生显著细化, 共晶组织均为规则的细小层片状, 并且基本沿着熔池底部的法线外延生长。这主要是由于共晶层片的生长特性决定了其

主要沿反向平行热流方向生长<sup>[19]</sup>, 熔池界面处的热流方向平行于界面法向, 使得界面处的共晶层片沿着熔池界面的法向生长。

### 3.3 熔凝区枝晶组织形貌特征分析

从图 2(a) 和 (b) 中可以看到, 基材在液氮冷却条件下进行激光熔凝后, 熔凝区中的  $\alpha$ -Ni 枝晶相比于基材铸锭明显细化, 另外熔池中的  $\alpha$ -Ni 相柱状树枝晶生长的方向性和枝晶的疏密程度受基材组织的影响很大, 外延生长特征很明显。外延生长的  $\alpha$ -Ni 相柱状树枝晶间距明显减小。有研究表明, 柱状枝晶间距调整机制是以枝晶尖端分叉来调整一次臂间距<sup>[20]</sup>, 但是在本实验中观察到的是通过侧枝晶臂上长出新的枝晶臂来进行间距调整, 调整的驱动力是一次枝晶臂间隙里的成分过冷<sup>[21]</sup>。同时, 柱状晶一次臂间距的改变具有历史相关性<sup>[22]</sup>, 即平均一次间距不但与生长速率的变化经历有关, 而且还与温度梯度的变化经历相关, 其稳态一次臂间距并非固定值, 而是随凝固控制参数选择处于一个较宽的分布范围。

另外, 基材在液氮冷却条件下, 熔池表层有大量平行于激光扫描方向的定向凝固柱状晶, 约占熔凝区的一半(即图 2(a) 中①区)。这是由于液氮对试样的冷却主要取决于试样表面的散热。由于液氮对试样接近表面的区域冷却能力强, 使得对熔池表面的冷却能力要比熔池底部的冷却能力强, 即熔池中界面温度梯度趋向激光扫描方向的界面区域增大, 这样转向枝晶区域也就增大, 从而导致熔凝区表层平行热流方向生长的转向枝晶区增多。另外熔池底部的柱状晶呈现出了典型的外延枝晶生长, 具有较强的方向性; 而在熔池侧端部的柱状晶尽管同样呈现典型的外延生长, 但是由于熔池侧端部基材中的初始铸态枝晶取向较为杂乱, 整体的生长方向性不如前者明显。也就是说, 激光熔凝 Ni-28 wt%Sn 合金熔池中的枝晶生长方向受到了热流取向和晶粒择优取向的双重影响。

需要说明的一点是, 图 2(c) 为熔池顶部的转向枝晶区, 但是仅仅从横向剖面观察比较容易与等轴晶混淆。选取平行于激光扫描方向的试样表面进行观察, 如图 3 所示, 其中白色箭头所指的方向为激光扫描方向。从图 3 可以看到, 试样表面确实是沿着激光扫描方向生长的柱状枝晶, 而非等轴晶。因为等轴晶是自由形核产生的, 生长没有方向性。而试样表面的柱状晶基本都是沿着平行激光扫描方

向, 排列比较整齐, 所以图 2(c) 显示的实际上是熔池顶部转向柱状枝晶列的横向剖面。

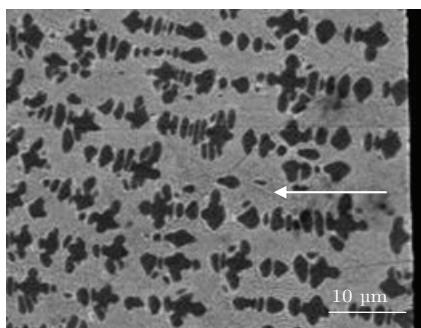


图3 激光熔凝试样表面熔池组织形貌, 其中白色箭头所指的方向为激光扫描方向

Fig. 3. Typical microstructure of molten pool in the sample surface by laser rapid remelting, in which the direction of white arrow was the laser scanning direction.

### 3.4 熔凝区共晶组织形貌特征分析

熔凝区的枝晶间共晶组织主要是规则层片共晶组织, 片层间距明显细化。另外, 可以看到在熔凝区底部, 共晶层片基本上都是沿着平行界面法向的方向进行生长。同时, 从熔池底部到熔池顶部, 共晶层片间距逐渐减小。对共晶层片间距的测量结果为: 熔池底部为  $0.42 \mu\text{m} \pm 0.02 \mu\text{m}$  [图 2(e) 和 (f)], 熔池中部为  $0.35 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$  [图 2(d)], 熔池顶部为  $0.23 \mu\text{m} \pm 0.01 \mu\text{m}$  [图 2(c)]。而基材中的枝晶间共晶组织则是层片共晶、棒状共晶和少量离异共晶的混合体, 也看不到共晶生长的方向性, 如图 1(b) 所示。由此推测, 规则共晶层片状与棒状形态的转化与凝固速率和热流的方向密切相关: 基材是真空电弧炉熔炼的铸锭, 铸锭的凝固速率比较缓慢, 散热方向是向四周发散的, 这样枝晶间的共晶组织生长较为杂乱, 同时较大范围的成分偏析也导致在枝晶间存在层片和棒状共晶的混合体; 而在激光快速熔凝条件下, 熔池底部散热方向是沿着界面法向, 层片共晶沿着逆热流方向生长, 形成规则的层片共晶组织, 而棒状共晶消失。

对于层片共晶和棒状共晶这两种形态间的转变, 也一直是凝固理论中比较有争议的问题。在非小平面/非小平面型共晶中, 经典的共晶凝固理论认为共晶形态的层-棒转变与共晶两相的体积分数有关, 在界面能各向同性的条件下, 当某一相的体积分数小于  $1/\pi$  时, 该相以棒状形态生长; 超过这一分数, 共晶组织趋向层片状生长。Jackson 和

Hunt<sup>[23]</sup>发现共晶组织形态的转变与生长方向有关: 当组织生长方向与共晶生长方向一致时是层片状, 当组织生长方向与共晶生长方向不一致时将以棒状生长。Trivedi 等<sup>[24]</sup>计算了规则共晶生长中不同形态界面的界面能与两相体积分数的关系, 计算得到棒状共晶组织形态的最大体积分数为 28%。Tiller<sup>[25]</sup>研究表明, 共晶组织以何种形态出现与生长速率有关, 生长速率低时共晶组织呈片状生长, 生长速率较高时共晶组织以棒状生长。另外, 杨玉娟等<sup>[26]</sup>用多相场法研究了共晶形态的层-棒转变过程, 模拟结果表明: 在抽拉速率较低时, 层片共晶首先发生合并现象, 然后继续以层片形态生长; 增大抽拉速率, 层片发生合并后共晶形态由层片向棒状转变; 进一步增大抽拉速率, 层片不发生合并, 仅以初始层片间距进行稳态层片生长。从本实验结果发现, 熔池中下部的枝晶间共晶组织基本上是规则的层片状, 并且具有很强的方向性; 而基材铸锭中的枝晶间共晶组织是层片状和棒状共晶的混合体, 层片共晶的方向性很弱。需要指出的是: 相较于慢速凝固的基材, 在激光熔凝快速凝固条件下, 枝晶间共晶由层片和棒状共晶的混合体转变为趋向于层片状生长。这不同于之前 Tiller 提出的生长速率较高时, 共晶由层片向棒状转变这一结论, 也与杨玉娟等的相场模拟结果不完全符合。这主要是由于以往的研究中所采用的共晶凝固温度梯度较低, 而激光快速熔凝过程中, 尽管从激光熔池的底部到熔池顶部, 凝固界面的温度梯度方向逐渐从垂直扫描方向转向平行扫描方向, 但是熔池中的温度梯度较高, 通常可达  $10^5$ — $10^6 \text{ K}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

最近赵朋等<sup>[27]</sup>在研究 Al-40%Cu 合金的定向凝固时发现, 当抽拉速率从  $2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  突然跃迁到  $500 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 三维共晶组织形态从层片向棒状转变, 并指出这种转变不是由于合金中两相体积分数变化造成的, 而是主要由于凝固工艺参数(凝固速率)的改变造成的。此外, 王雷等<sup>[28]</sup>通过对高速增长条件下的“层片-棒状”共晶转变机理的分析也指出, 体积分数在临界值附近很小的范围内, 生长速率和溶质分配系数的增大可引起棒状共晶向层片共晶的转变。本工作中, 基材是由真空电弧熔炼炉熔炼的铸锭, 铸锭凝固速率较低, 而激光熔凝的凝固速率很高, 由于凝固速率的增大, 导致基材中的棒状共晶组织经过重熔后向熔凝区中的规则层片共晶组织转变。

### 3.5 激光熔凝条件下过冷度的估算

前面引言中已经提到, Ni-Sn 共晶合金在深过冷快速凝固条件下, 当过冷度达到一个临界值, 共晶组织形貌会发生很大的转变, 从规则的层片共晶变为非规则反常共晶。因此考虑分别采用描述快速定向凝固枝晶生长的 Kurz-Giovanola-Trivedi (KGT) [29] 模型和描述快速共晶生长的 Trivedi-Magnin-Kurz (TMK) [12] 模型来估算激光熔凝条件下熔池中的过冷度。

根据描述快速凝固枝晶生长的 KGT 模型, 可知枝晶尖端生长速率  $V_d$  满足:

$$V_d^2 \frac{\pi^2 \Gamma}{P_d^2 D^2} + V_d \frac{m_v C_0 (1 - k_v) \xi_c}{D [1 - (1 - k_v) I_v(P_d)]} + G = 0, \quad (1)$$

其中,

$$P_d = \frac{V_d R}{2D}, \quad (2)$$

$$\xi_c = 1 - \frac{2k_v}{[1 + (2\pi/P_d)^2]^{1/2} - 1 + 2k_v}, \quad (3)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{R_g T}\right), \quad (4)$$

$$k_v = \frac{k_0 + (a_0 V_d / D)}{1 + (a_0 V_d / D)}, \quad (5)$$

$$m_v = m_0 F(k_v), \quad (6)$$

$$F(k_v) = 1 + \frac{k_0 - k_v [1 - \ln(k_v/k_0)]}{1 - k_0}, \quad (7)$$

式中,  $\pi$  为圆周率,  $\Gamma$  为 Gibbs-Thomson 常数,  $C_0$  为名义液相浓度,  $I_v$  为 Ivantsov 函数 ( $I_v(P_d) = P_d \exp(P_d) E_1(P_d)$ ,  $P_d$  是枝晶尖端 Peclet 数,  $R$  为枝晶尖端半径,  $E_1$  是指数积分函数),  $G$  为温度梯度,  $D$  为液相扩散系数,  $D_0$  为扩散常数,  $Q$  为扩散激活能,  $R_g$  为气体常数,  $T$  为界面前沿温度,  $k_v$  为非平衡溶质分配系数,  $k_0$  为平衡溶质分配系数,  $a_0$  为原子跃迁距离,  $m_v$  为非平衡液相线斜率,  $m_0$  为平衡液相线斜率。

由 Kurz 和 Fisher 的枝晶模型 [17] 可知, 一次枝晶间距  $\lambda_1$  与枝晶尖端半径  $R$  之间有如下关系:

$$\lambda_1 = (3\Delta T_d R/G)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

式中,  $\Delta T_d$  为枝晶尖端温度与枝晶间残余液相的熔点之差。这样, 联立求解(1)–(8)式, 即可近似获得过冷度  $\Delta T_d$  随枝晶生长速率  $V_d$  的变化关系曲线 (如图 4 所示)。本实验在液氮冷却条件下进行激光熔凝, 试样表层的转向枝晶区的枝晶生长方向平行

于激光扫描方向, 此区域枝晶生长速率约等于激光扫描速率  $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算所采用的相关热物性参数由纯 Ni 和 Sn 的物性参数 [30] 进行加权平均而成。依据修正的 Rosenthal 法 [31] 求解激光熔池中的温度场获得温度梯度  $G$  为  $8 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ 。因此, 根据 KGT 模型估算出液氮冷却激光熔凝实验中试样表层枝晶组织凝固时的过冷度约为 50.4 K。

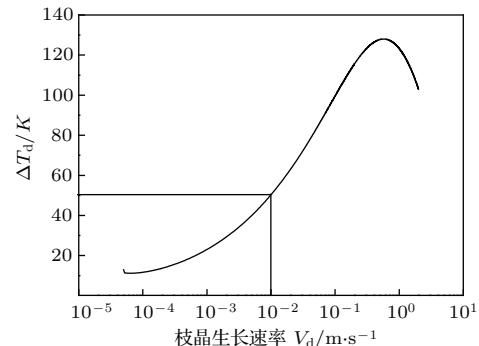


图 4 根据 KGT 模型估算过冷度  $\Delta T_d$  随枝晶生长速率  $V_d$  的变化关系

Fig. 4. The variation curve of undercooling  $\Delta T_d$  with the dendrite tip growth velocity  $V_d$  estimated by the KGT model.

另外, 根据描述快速共晶生长的 TMK 模型可知, 共晶层片间距  $\lambda_E$ , 共晶生长速率  $V_E$  和共晶界面过冷度  $\Delta T_E$  三者之间有如下关系:

$$\lambda_E^2 V_E = \alpha^L / Q^L, \quad (9)$$

$$\lambda_E \Delta T_E = m \alpha^L \left[ 1 + \frac{P}{P + \lambda_E (\partial P / \partial \lambda_E)} \right], \quad (10)$$

其中,

$$\alpha^L = 2 \left[ \frac{\alpha_\alpha^L}{f m_\alpha} + \frac{\alpha_\beta^L}{(1-f) m_\beta} \right], \quad (11)$$

$$Q^L = \frac{1-k}{f(1-f)D} \left( P + \lambda_E \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right), \quad (12)$$

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n\pi} \right)^3 [\sin(n\pi f)]^2 \times \frac{p_n}{\sqrt{1+p_n^2} - 1 + 2k}, \quad (13)$$

$$P + \lambda_E \left( \frac{\partial P}{\partial \lambda_E} \right) = \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n\pi} \right)^3 [\sin(n\pi f)]^2 \times \left[ \frac{p_n}{\sqrt{1+p_n^2} - 1 + 2k} \right]^2 \frac{p_n}{\sqrt{1+p_n^2}}, \quad (14)$$

式中,  $m = m_\alpha m_\beta / (m_\alpha + m_\beta)$ ,  $m_\alpha$  和  $m_\beta$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相的液相线斜率;  $a_\alpha^L$  和  $a_\beta^L$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$

相的毛细常数;  $p_n = 2n\pi/p$ ,  $p = V_E \lambda_E / 2D$  为共晶生长的 Peclet 数;  $f$  是  $\alpha$ -Ni 相在共晶组织中的体积分数, 为 0.318<sup>[13]</sup>.

联立求解(9)–(14)式, 可得到共晶界面过冷度  $\Delta T_E$  与共晶生长速率  $V_E$  之间的变化关系如图 5 所示。根据 TMK 模型, 估算出激光熔凝实验中试样表层平行激光扫描方向的共晶组织在凝固时界面的过冷度约为 112.5 K。

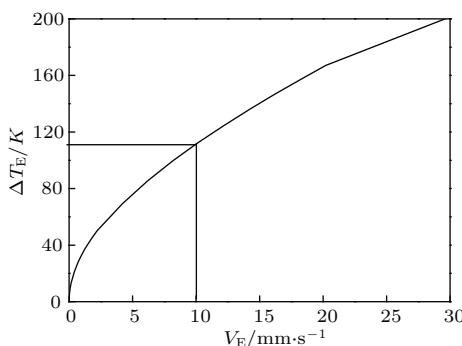


图 5 根据 TMK 模型估算过冷度  $\Delta T_E$  随共晶生长速率  $V_E$  的变化关系

Fig. 5. The variation curve of undercooling  $\Delta T_E$  with the eutectic growth velocity  $V_E$  estimated by the TMK model.

Li 等<sup>[13]</sup>对 Ni-Sn 共晶进行深过冷快速凝固, 发现在过冷度超过 20 K 时凝固组织中就有 Ni-Sn 非规则反常共晶出现。但是在激光快速熔凝条件下, 根据 KGT 模型估算出实验中试样表层平行激光扫描方向的枝晶组织凝固时的过冷度约为 50.4 K; 根据 TMK 模型估算出实验中试样表层平行于激光扫描方向的共晶组织在凝固时界面的过冷度约为 112.5 K。即 Ni-Sn 共晶激光熔凝时, 尽管试样表层组织凝固时的过冷度在 50.4 K 和 112.5 K 之间, 远大于深过冷凝固时的反常共晶出现的临界过冷度 20 K, 但是熔凝区枝晶间共晶组织仍然呈现规则的层片状, 并未发现非规则反常共晶组织。这表明文献报道的临界过冷度并不是反常共晶出现的充分条件。需要指出的是, 激光快速凝固组织主要呈现从熔池底部的外延生长方式, 而深过冷凝固主要呈现组织自由生长的方式, 由前述分析可以推断, 自由凝固和生长很可能是 Ni-Sn 共晶组织出现反常共晶生长的必要条件。

## 4 结 论

本文采用液氮冷却 Ni-28 wt%Sn 亚共晶合金, 研究了经激光快速熔凝后组织的演化行为, 分析了

熔池中枝晶和枝晶间共晶形貌特征的产生条件, 并利用枝晶和共晶生长理论模型对凝固过程中的过冷度进行估算, 主要获得以下结论:

1) 在液氮冷却条件下进行激光熔凝后, 熔凝区组织可分为三部分, 即表层转向枝晶区(约占整个熔池的一半)、中部柱状枝晶区、底部部分熔融区, 组织相比于基材明显细化。熔池中的枝晶生长方向受到了热流方向和枝晶择优取向的双重影响。

2) 基材中枝晶间共晶由层片状、棒状共晶和少量离异共晶的混合体组成, 而熔凝区的枝晶间共晶组织基本为规则的细小层片状组织, 这种转变主要是由凝固速率的改变造成的。

3) 分别应用描述快速枝晶生长的 KGT 模型和描述快速共晶生长的 TMK 估算了激光熔凝条件下熔池表层的过冷度约在 50.4—112.5 K 之间, 远超过在深过冷条件下产生 Ni-Sn 反常共晶的临界过冷度 20 K, 但未发现反常共晶组织。这表明文献中所报道的临界过冷度不是 Ni-Sn 共晶组织出现反常共晶生长的充分条件。

感谢西北工业大学凝固技术国家重点实验室的杨海欧老师和温晓莉老师对论文工作的支持与指导, 同时感谢宋梦华师兄、刘丰刚等同学在实验过程中的帮助。

## 参考文献

- [1] Clpoet C R, Cochrane R F, Mullis A M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 031906
- [2] Zhao S, Li J F, Liu L, Zhou Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1917
- [3] Sobolev S L 2014 *Phys. Lett. A* **378** 475
- [4] Cao C D 2006 *Chin. Phys. B* **15** 872
- [5] Steen W M, Mazumder J 2010 *Laser Material Processing* (4th Ed.) (London: Springer-Verlag) p310
- [6] Wang N 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4168
- [7] Kattamis T Z, Flemings M C 1970 *Metall. Trans.* **1** 1449
- [8] Piccone T J, Wu Y, Shiohara Y, Flemings M C 1987 *Metall. Trans. A* **18** 925
- [9] Wu Y, Piccone T J, Shiohara Y, Flemings M C 1988 *Metall. Trans. A* **19** 1109
- [10] Wei B B, Yang G C, Zhou Y H 1991 *Acta Metall. Mater.* **39** 1249
- [11] Li M J, Nagashii K, Ishikawa T, Yoda S, Kurabayashi K 2005 *Acta Mater.* **53** 731
- [12] Trivedi R, Magnin P, Kurz W 1987 *Acta Metall.* **35** 971
- [13] Li J F, Jie W Q, Zhao S, Zhou Y H 2007 *Metall. Mater. Trans. A* **38** 1806
- [14] Li J F, Li X L, Liu L, Lu S Y 2008 *J. Mater. Res.* **23** 2139

- [15] Yang C, Gao J, Zhang Y K, Kolbe M, Herlach D M 2011 *Acta Mater.* **59** 3915
- [16] Geng D L, Xie W J, Wei B 2012 *Appl. Phys. A* **109** 239
- [17] Kurz W, Fisher D J 1992 *Fundamentals of Solidification* (3rd Ed.) (Switzerland: Trans Tech Publications) p83
- [18] Trivedi R, Kurz W 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 15
- [19] Rappaz M, David S A, Vitek J M, Boatner L A 1989 *Metall. Mater. Trans. A* **20** 1125
- [20] Shi Y F, Xu Q Y, Gong M, Liu B C 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 620 (in Chinese) [石玉峰, 许庆彦, 龚铭, 柳百成 2011 金属学报 **47** 620]
- [21] Flemings M C (translated by Guan Y L) 1981 *Solidification Processing* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p154 (in Chinese) [弗莱明斯 M C 著, 关玉龙 译 1981 凝固过程 (北京: 冶金工业出版社) 第 154 页]
- [22] Lin X, Yue T M, Yang H O, Huang W D 2006 *Acta Mater.* **54** 1901
- [23] Jackson K A, Hunt J D 1966 *TMS-AIME* **236** 1129
- [24] Trivedi R, Mason J T, Verhoeran J D, Kurz W 1991 *Metall. Trans. A* **22** 2523
- [25] Tiller W A 1958 *Liquid Metals and Solidification* (Cleveland: ASM) pp276–279
- [26] Yang Y J, Wang J C, Zhang Y X, Zhu Y C, Yang G C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 650 (in Chinese) [杨玉娟, 王锦程, 张玉祥, 朱耀产, 杨根仓 2009 物理学报 **58** 650]
- [27] Zhao P, Li S M, Fu H Z 2012 *Acta Metall. Sin.* **48** 33 (in Chinese) [赵朋, 李双明, 傅恒志 2012 金属学报 **48** 33]
- [28] Wang L, Wang N, Ji L, Yao W J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 216801 (in Chinese) [王雷, 王楠, 冀林, 姚文静 2013 物理学报 **62** 216801]
- [29] Kurz W, Giovanola B, Trivedi R 1986 *Acta Metall.* **34** 823
- [30] Brandes E A 1983 *Smithells Metals Reference Book* (6th Ed.) (Bodmin, Cornwall: Butterworth & Co. Ltd) pp41–43
- [31] Gaumann M, Bezençon C, Canalis P, Kurz W 2001 *Acta Mater.* **49** 1051

# Microstructural evolution of laser surface remelting Ni-28 wt%Sn alloy under liquid nitrogen cooling\*

Cao Yong-Qing Lin Xin<sup>†</sup> Wang Zhi-Tai Wang Li-Lin Huang Wei-Dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 30 September 2014; revised manuscript received 20 November 2014)

## Abstract

The substrate of as-cast Ni-28 wt% Sn hypoeutectic alloy immersed in liquid nitrogen is rapidly remolten and solidified by laser surface remelting with a scanning velocity of 10 mm/s and the laser power of 1950 W. The microstructure of the substrate and its effect on the microstructure of the molten pool are investigated by scanning electron microscope carefully. It is found that the substrate of the Ni-28 wt%Sn ingot is composed of coarse primary  $\alpha$ -Ni dendrites and the interdendritic ( $\alpha$ -Ni+ $Ni_3Sn$ ) eutectic. The growth orientations of  $\alpha$ -Ni dendrites and the interdendritic eutectic are distributed nearly randomly in the as-cast substrate. There are three kinds of microstructure characteristic zones from the top to the bottom of melted pool. The growth directions of  $\alpha$ -Ni dendrites with the primary dendritic spacings ranging from 4.19 to 6.91  $\mu m$  are approximately parallel to the laser scanning direction at the top of the molten pool due to the fact that the temperature gradient at the interface between the molten pool and substrate tends to be parallel to the laser scanning direction. In the middle of the molten pool, the epitaxial  $\alpha$ -Ni columnar dendrites are found to be inclined to grow in the direction vertical to the bottom of the molten pool due to the fact that the temperature gradients in most zones of the molten pool are perpendicular to the bottom of the molten pool. The formation of new primary dendrites by the growth of the tertiary arm results in the decrease of primary dendritic spacing in comparison with that at the bottom of the molten pool. There are a small quantity of residual  $\alpha$ -Ni primary phase and a large amount of ( $\alpha$ -Ni+ $Ni_3Sn$ ) eutectic at the bottom of the molten pool. The microstructure of laser remolten zone is greatly influenced by the substrate microstructure, and the growth direction of the  $\alpha$ -Ni dendrite in the molten pool is also affected remarkably by both the heat flux and the preferred crystal orientations for dendritic growth. Compared with the mixed lamella, rod and divorced ( $\alpha$ -Ni+ $Ni_3Sn$ ) eutectic microstructures in the substrate, the eutectic structure in the molten pool is completely composed of the refined lamellar eutectic, which grows epitaxially in the direction perpendicular to the interface between the molten pool and the substrate at the bottom of molten pool. The eutectic lamellar spacing increases from the top ( $0.23 \mu m \pm 0.01 \mu m$ ) to the bottom ( $0.42 \mu m \pm 0.02 \mu m$ ) of the molten pool due to the interface growth velocity decreasing from the top to the bottom. The Kurz-Giovanola-Trivedi model for rapid dendritic growth and the Trivedi-Magnin-Kurz model for eutectic growth are used to estimate the growth undercooling of the microstructure in the molten pool respectively. It is found that the growth undercooling of dendrites and the eutectic in the molten pool should be between 50.4 K and 112.5 K, which is much larger than the critical undercooling for anomalous eutectic growth found in the high undercooled solidification in the previous researches. This phenomenon means that the critical undercooling for anomalous eutectic growth reported in the previous literature may be not the sufficient condition for generating the anomalous eutectic.

**Keywords:** rapid solidification, turned dendrite, Ni-Sn eutectic, undercooling

**PACS:** 81.40.-z, 81.10.Fq, 81.10.-h, 81.30.-t

**DOI:** 10.7498/aps.64.108103

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51323008, 51105311, 51271213), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB610402), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2013AA031103), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20116102110016), and the Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities, China (Grant No. 08040).

† Corresponding author. E-mail: [xlin@nwpu.edu.cn](mailto:xlin@nwpu.edu.cn)