

# Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金深过冷凝固组织演化的温度曲线及高速摄影分析

张柯<sup>1</sup>, 刘峰<sup>2</sup>

(1. 宝鸡文理学院 机械工程学院 陕西省机器人关键零部件先进制造与评估省市共建重点实验室, 陕西 宝鸡 721016)

(2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 采用红外测温仪结合高速摄影, 对 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> (at%) 共晶合金深过冷熔凝过程温度曲线及凝固过程影像进行监测和记录。基于获得的高速摄影图像及温度曲线结果, 结合合金对应凝固条件下组织特征分析, 发现深过冷条件下合金的凝固组织随过冷度 ( $\Delta T$ ) 存在 3 个典型演化过程:  $\Delta T=170\sim 230$  K, 规则棒状亚稳相共晶团组织初始形成, 随后残余液相中稳定两相凝固及初始亚稳组织重熔, 分别对应温度曲线及高速摄影图像中的一、二次再辉;  $\Delta T=230\sim 260$  K, 规则棒状及近非规则亚稳相共晶团组织形成、亚稳相分解及残余液相中稳定相外延生长, 表现为温度曲线及高速摄影图像中仅有一次再辉过程;  $\Delta T=260\sim 300$  K, 非耦合生长非规则亚稳相共晶团组织的形成, 亚稳相的后续分解, 表现为温度曲线中出现拐折及高速摄影图像中存在二次再辉现象。高速摄影测得一次再辉对应凝固速率表明, 大过冷范围随着  $\Delta T$  增大, 初生组织凝固速率出现先增大而后稳定的现象; 采用枝晶生长模型近似计算的亚稳相生长速率在中大过冷范围与测得一次凝固速率较好吻合, 更大过冷范围速率稳定归因于生长机制转变为两相的非耦合生长, 也很好的印证了以上组织演化规律。

**关键词:** 共晶合金; 深过冷; 温度曲线; 高速摄影

中图分类号: TG113.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1813-08

材料凝固组织是其凝固历史的直观反映, 同时也决定了材料的最终使用性能。合金在小过冷度  $\Delta T$  下的凝固过程往往遵循或近似遵循其平衡相图, 凝固组织的相组成符合相图结果, 而组织形貌也可由近平衡条件下共晶生长或枝晶生长理论来描述。而随着过冷度增大, 由于溶质截留等动力学效应以及各相热力学参数随温度变化存在差异等热力学效应, 凝固组织中往往会出现平衡条件不存在的相, 存在着不同相及组织形貌的竞争问题<sup>[1-5]</sup>; 而组织形貌也会偏离平衡条件形貌<sup>[6-12]</sup>, 出现界面形貌的胞-枝-平界面转变等, 还会出现熔断引起的组织细化等现象<sup>[13]</sup>。而合金凝固条件的改变不仅会在最终凝固组织中留下印迹, 而且会反映在整个凝固过程的差异上。因此只有将深过冷凝固过程信息(温度、图像等)与最终凝固组织特征相对比, 结合非平衡凝固理论分析, 才能充分理解非平衡条件下凝固组织的形成规律。

过冷熔体凝固潜热的释放, 会使凝固体系温度升高, 引起再辉现象。再辉过程既可以反映在合金体系温度变化上, 也可以反映在试样局部亮度的变化上, 因

此可以通过温度测量技术和高速摄影技术观测和记录再辉现象, 这也为凝固过程分析提供直观依据<sup>[14,15]</sup>。相对于单相固溶体合金, 即使在大过冷条件下 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶系合金凝固转变过程也很缓慢, 因此便于对其进行实时观测分析。同时 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金平衡凝固组织及其相组成相对简单, 这也为合金深过冷凝固组织演化的比对研究提供了便利, 本实验以 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金为对象, 结合凝固温度曲线监测及高速摄影, 研究分析其大过冷 ( $\Delta T \geq 170$  K) 凝固组织演化规律。

## 1 实验

实验原料为纯度大于 99.8% 的 Fe 和 Ni 块以及 B 粉, 在抽完真空并充入 Ar 气的高频感应熔炼设备上完成 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub>(at%) 共晶母合金熔配, 并采用 ICP 结合质量损失法, 确保合金成分准确。在同样的高频感应设备中, 采用 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔融玻璃净化结合循环过热方法, 获得过冷 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金熔体, 随着熔体过热度提升及循环次数增多, 可以稳定获得大过冷合金熔体<sup>[16]</sup>。

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划 (19JK0037); 陕西省重点研发计划 (2021GY-326); 国家自然科学基金 (8207070740)

作者简介: 张柯, 男, 1984 年生, 博士, 宝鸡文理学院陕西省机器人关键零部件先进制造与评估省市共建重点实验室, 陕西 宝鸡 721016, E-mail: zhangke@mail.nwpu.edu.cn

本实验实现了  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  共晶合金 170 至 300 K 的稳定大过冷度凝固, 并获得了各条件下的合金凝固组织。采用高精度单色红外测温仪 (Marathon Series FA/FR) 记录合金体系在融化与凝固过程温度变化, 测温仪响应时间 2 ms, 经过标定的红外发射率为 0.5; 同时采用高速摄影 (OLYMPUS I-Speed 3 MONO) 记录熔体在不同过冷度下的凝固再辉过程, 摄影频率为 500 帧/s。实验装置示意如图 1 所示。对不同过冷度下获得凝固试样制取金相及透射电镜样品, 对其截面内部组织形貌及相组成进行检测和分析。

## 2 实验结果

### 2.1 温度曲线

红外测温记录的不同过冷度  $\Delta T$  下  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  共晶合金凝固过程的典型温度曲线如图 2 所示。依据凝固温度曲线上再辉阶段 (即, 再辉曲线) 特征的差异, 可以将温度曲线分为 3 类, 进而可将合金的大过冷凝固分为 3 个过冷度区间描述。第 1 区间,  $\Delta T$  为 170 至 230 K, 再辉曲线表现为先迅速升至一固定温度 (1293 K), 而后出现一拐折平台, 再进一步升至平衡熔点 1323 K 附近 (图 2a)。第 2 区间,  $\Delta T$  为 230 至 260 K, 此时再辉曲线上仅存在 1 次尖锐的再辉峰, 再辉最高温度达到 1293 K 左右, 此温度与第 1 类再辉曲线拐折温度基本相同; 随着过冷度的增加, 再辉最高温度逐渐低于 1293 K; 再辉到达最高温度之后的降温阶段速率存在先小后大两阶段 (图 2b)。第 3 区间,  $\Delta T$  为 260 至 300 K, 再辉最高温度低于 1293 K, 且再辉最高温度附近温度曲线出现拐折, 这一拐折将再辉曲线分为两部分, 即拐折前的迅速上升阶段及拐折后的缓慢升高阶段 (图 2c)。

### 2.2 再辉过程典型高速摄影图像

图 3a 至 3c 分别给出 3 类过冷度区间合金凝固再

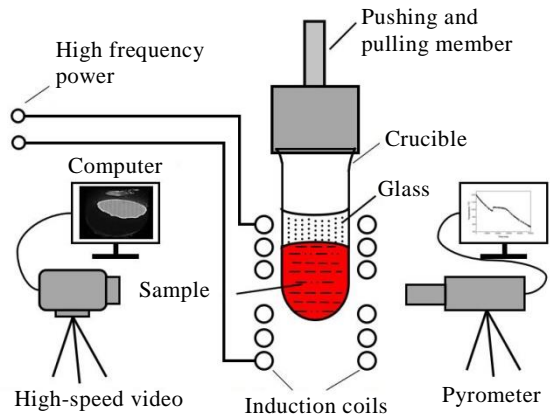


图 1 深过冷凝固实验、测温及高速摄影装置示意图

Fig.1 Schematic of apparatus for deep undercooling solidification, temperature measurement and high speed video

辉过程中典型高速摄影图像。由于过冷熔体快速凝固过程中凝固潜热的迅速释放, 导致已凝固固相温度迅速升高, 因而已凝固固相区 (亮色区域) 与过冷液相区 (暗色区域) 差异显著, 2 个区域间存在一个界面, 即再辉界面。再辉界面的移动直观的反映了凝固过程宏观液/固相界面的推移。高速摄影图像可以看出, 大过冷下典型凝固再辉过程表现为: 从试样一点开始, 再辉界面快速从试样一端推向另一端。高速摄影所观测到的再辉界面不是凝固过程真实的液/固相界面, 而是凝固潜热释放引起的快速推进的温度场界面<sup>[8]</sup>, 真实的液/固相界面会滞后于再辉界面。而当前实验中试样体积很小, 同时再辉界面总是以一定的方向从试样一端推向另一端, 再辉速率测量时仅考虑沿界面推进方向的速率, 因此可以用它来近似凝固速率, 通过将试样沿界面迁移方向的距离与界面迁移所需时间相除, 计算第 1 次、第 2 次再辉界面移动速率结果如图 4 中数据点所示。

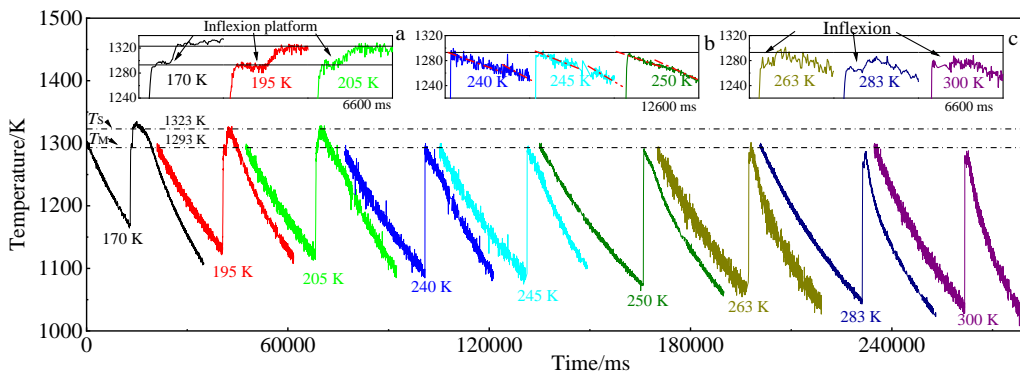


图 2 大过冷度下  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  合金熔体凝固的冷却曲线

Fig.2 Temperature curves during solidification of highly undercooled  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  melts subjected to different  $\Delta T$ : (a)  $\Delta T=170\sim 230$  K, (b)  $\Delta T=230\sim 260$  K, and (c)  $\Delta T=260\sim 300$  K

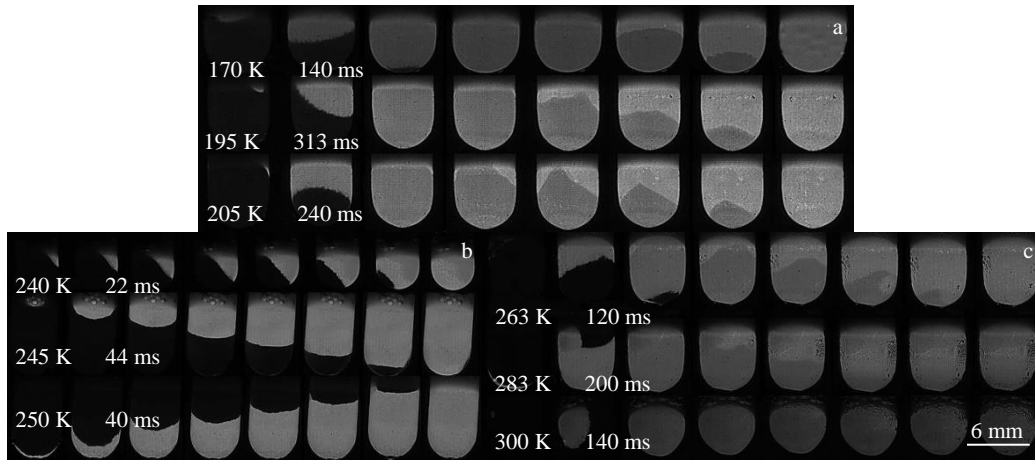


图 3 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 合金凝固再辉过程高速摄影图像

Fig.3 High speed video (HSV) images for solidification of the highly undercooled Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> melts (the corresponding  $\Delta T$  and the time intervals between two images are marked): (a)  $\Delta T=170\sim 230$  K, (b)  $\Delta T=230\sim 260$  K, and (c)  $\Delta T=260\sim 300$  K

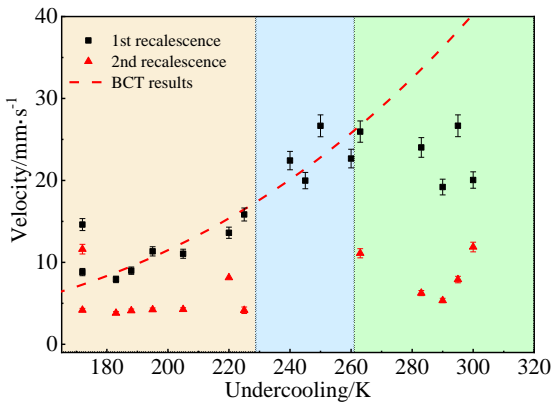


图 4 过冷 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 合金中再辉速率实验测量结果及(Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> 相枝晶生长速率模型预测结果

Fig.4 Growth velocities for (Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> dendrite solidification of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> alloy from model prediction and experiment measurement

对比不同  $\Delta T$  下合金凝固高速摄影图像可以看出,  $\Delta T=170\sim 230$  K 时, 合金凝固过程存在 2 次再辉(图 3a)。由于过冷熔体亮度低, 第 1 次再辉很显著。1 次再辉界面扫过试样后间隔一段时间, 第 2 次再辉发生, 第 2 次再辉亮度超过第 1 次; 随着过冷度增大 2 次再辉开始发生的时间间隔减小。当  $\Delta T=230\sim 260$  K, 凝固过程仅存在 1 次再辉(图 3b), 随着过冷度的增加, 再辉进行速率加快(凝固速率增大)。当  $\Delta T>260$  K, 凝固过程再次出现 2 次再辉, 与  $\Delta T=170\sim 230$  K 试样凝固 2 次再辉过程相比, 此 2 次再辉几乎无时间间隔, 1 次再辉界面未完全扫过整个试样, 第 2 次再辉已经在 1 次再辉发生过的区域内开始, 而且第 2 次再辉的再辉度(再辉过程试

样变亮的程度) 很低(图 3c)。

### 3 分析与讨论

大过冷凝固 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 合金室温组织 XRD 相分析结果及透射电镜分析结果如图 5 所示, 表明大过冷凝固合金室温相依然为稳定相  $\gamma$ -(Fe,Ni) 固溶体和 (Fe,Ni)<sub>3</sub>B 金属间化合物。已有 DSC 实验结果表明<sup>[4]</sup>, DSC 小试样凝固过程亚稳相会形成, 对应熔点为 1293 K, 合金平衡熔点为 1323 K, 分别对应于图 2 的  $T_M$  和  $T_S$ ; 亚稳相在随后冷却过程会分解成为稳定相  $\gamma$ -(Fe,Ni) 和 (Fe,Ni)<sub>3</sub>B, 因此合金大过冷凝固过程可能存在亚稳相组织演化, 有待进一步分析。

大体积试样的过冷凝固中, 当熔体温度低于亚稳相熔点, 同样会出现亚稳相组织与稳定相的竞争。对于块体 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金试样, 当过冷度大于 170 K 时, 亚稳相组织优先形成并迅速生长, 这表现为再辉曲线在亚稳相熔点附近存在拐折(图 2a), 甚至最高再辉温度  $T_R$  低于亚稳相熔点(图 2b, 2c)。此时亚稳相组织以 3 种可能形式出现: 1 种是亚稳相与固溶体  $\gamma$ -(Fe,Ni) 相耦合生长, 形成规则棒状共晶团; 另 1 种是亚稳相与固溶体  $\gamma$ -(Fe,Ni) 相以非耦合生长方式形成非规则共晶团; 第 3 种是大过冷下亚稳相作为单一相枝晶生长。与 (Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> 相相比,  $\gamma$ -(Fe,Ni) 相 B 含量很低, 形成过程需要排出大量多余的 B 原子, 涉及更多原子的扩散, 生长相对困难<sup>[17-19]</sup>。同时, (Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> 与  $\gamma$ -(Fe,Ni) 相的熔化熵等热力学参数不同, 这也会导致两相生长速率及生长方式存在差异。随着过冷度的增加, 液/固相变的驱动力增加, 与固溶体相相比, 生长阻力小的亚稳相生长速率增加更快, 两相生长速率差异更加凸现, 最终引起两相

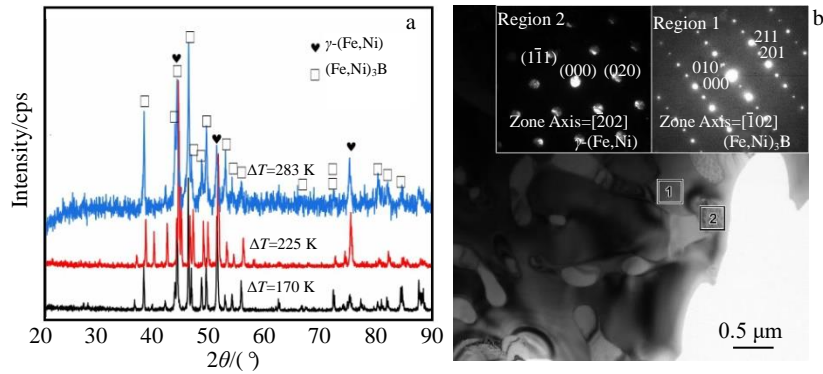


图 5 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金大过冷凝固组织 XRD 图谱, ΔT=190 K 凝固组织透射电镜照片及相应选区电子衍射花样

Fig.5 XRD patterns (a) of deeply undercooling as-solidified Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> alloy (a), TEM image and selected area electron diffraction patterns (SADPs) for Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> alloy with ΔT=190 K (b)

的非耦合生长, 导致两相非规则组织形成。团状组织的生长方式上, 根据晶体生长理论<sup>[20-22]</sup>, 熔化熵高的金属间化合物相更趋向于以小平面方式生长, 因此中小过冷下化合物为基体相的共晶组织团整体形貌表现为小平面生长形成的规则块状; 随着过冷度增大, 由于固液界面多原子层厚度增加, 化合物相生长方式逐渐转变为非小平面方式, 共晶团整体形貌逐渐转变为圆滑枝晶形状, 不同过冷度对应合金凝固试样表面低倍形貌如图 6 所示, 较好的反映了团状组织生长方式的改变。

### 3.1 组织演化

ΔT=170~230 K 合金凝固再辉曲线在亚稳熔点 1293 K 附近出现拐折 (图 2a), 表明拐折前的再辉过程是由于亚稳相组织凝固造成, 拐折之后体系温度又迅速升高至平衡共晶点附近, 表明此再辉是由残余熔体中稳定相凝固所引起, 这与高速摄影图像中第 2 次再辉亮度更高相一致。若初生组织为单一的亚稳相, 拐折之后的再辉过程体系温度高于亚稳熔点, 亚稳相将会被彻底重

熔形成液相, 由于此时体系温度在平衡共晶点附近, 重新凝固组织应为均匀的共晶组织。然而实际凝固组织中团状结构清晰可见 (图 7a), 表明亚稳组织的骨架结构在后续凝固中不会完全消失, 排除单一亚稳相凝固的可能。因此在此过冷范围, 亚稳组织为亚稳(Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> 相与γ-(Fe,Ni)相耦合生长形成的棒状共晶组织, 团状组织规则的外观形貌也符合基体化合物相小平面的生长方式 (图 6a)。受到残余液相凝固过程潜热释放影响及亚稳相后续转变, 最终团状内部组织部分重熔转变为非规则共晶 (图 7a); 团之间残余液相凝固组织为非规则稳定两相组织 (图 7a)。为了减小潜热释放对凝固组织的影响, 过冷约 170 K 试样凝固再辉过程, 对试样进行快淬处理, 使凝固潜热迅速导出。组织观察表明, 此条件下室温凝固组织中团状边缘会保留一定的两相规则棒状共晶组织 (图 7b), 这进一步证实了该过冷下亚稳规则棒状共晶形成机制, 而团状间残余液相凝固因热量的潜热的快速导出, 也会形成稳定两相规则层片共晶。

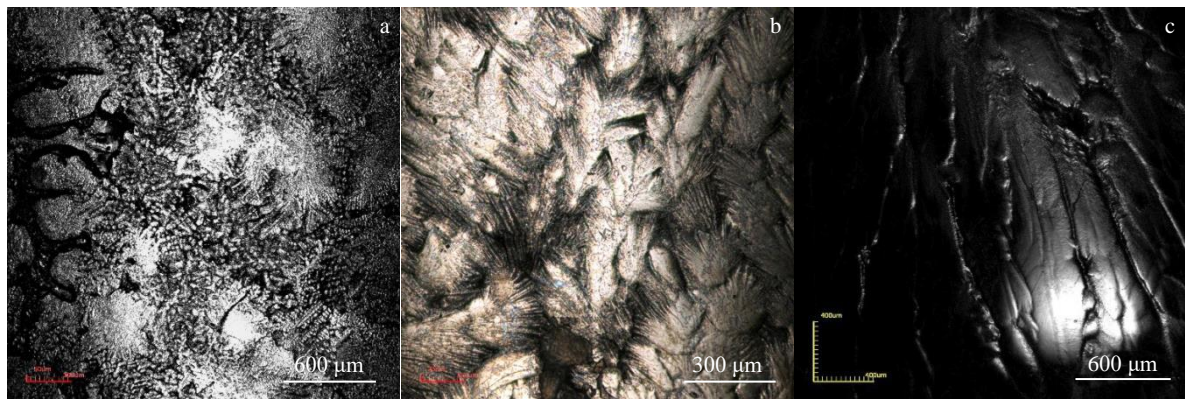


图 6 大过冷凝固试样典型表面组织形貌光学照片

Fig.6 Surface morphology of as-solidified Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> sample: (a) ΔT=170 K, (b) ΔT=245 K, and (c) ΔT=283 K

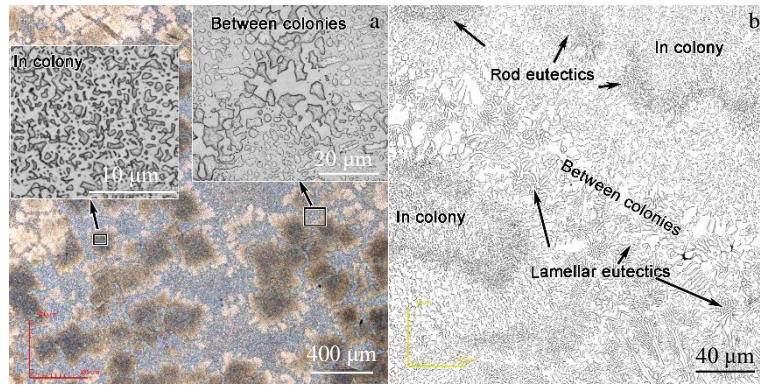


图 7  $\Delta T$  在 170~230 K 时, 自然冷却及再辉后快冷 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金凝固组织

Fig.7 As-solidified microstructures for Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> sample with  $\Delta T$  of 170~230 K: (a) natural cooling and (b) rapid cooling after recalescence

$\Delta T=230\sim 260$  K 合金凝固过程只存在 1 次再辉(图 2b), 再辉最高温度在亚稳相熔点附近, 这表明整个凝固过程几乎是一次完成, 而且凝固组织主要为低熔点的亚稳相组织。由温度曲线可知,  $\Delta T>230$  K 合金凝固再辉温度逐渐低于亚稳熔点, 凝固组织不会发生重熔, 只可能存在亚稳相固态转变, 合金初始凝固组织形貌较大程度与室温凝固组织一致, 因此依据室温组织形貌可以推断合金凝固过程。由于合金初始过冷度较大, 初始凝固的两相生长速率差异较大, 两相以规则形貌耦合生长的方式逐渐被打破<sup>[7,8,23]</sup>, 团状内部形成两相近似非规则结构(图 8a)。随着凝固过程进行, 凝固潜热使得团状边缘后凝固熔体温度上升到亚稳相熔点附近, 团状结构边缘凝固组织恢复为亚稳棒状规则共晶组织, 且边缘局部形貌表现为小平面形式(图 6b)。随后温度在亚稳熔点附近的残余液相凝固以化合物相(Fe,Ni)<sub>3</sub>B 依附已凝固组织外延并与  $\gamma$ -(Fe,Ni) 非耦合生长方式一次完成(图 8a)。亚稳(Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> 相随即在亚稳熔点附近发生固态转变, 转变为(Fe,Ni)<sub>3</sub>B 并析出细小  $\gamma$ -(Fe,Ni) 颗粒, 此过

程也反映在冷却阶段温度曲线上, 初期降温曲线斜率绝对值较小, 即降温速率较慢, 稍后曲线斜率绝对值变大, 即降温速率加快。为了减小潜热释放对凝固组织的影响, 过冷约 230 K 试样凝固再辉过程, 对试样进行快淬处理。组织观察表明, 此条件下室温凝固组织中, 团状结构内部出现两相列状非耦合生长组织(图 8b), 同时团状结构边缘的规则共晶组织显著减少(对比图 8b 和 7b), 这也证实了大过冷下亚稳组织非耦合生长形成机制。

当  $\Delta T=260\sim 300$  K 时, 合金团状组织之间几乎不存在残余液相凝固组织(图 9)。由于液固转变驱动力的进一步增大, 两相生长速率差异更大, 共晶团内部亚稳化合物相以列状方式沿一定取向快速生长, 固溶体相在列状外侧贫溶质区域独立形成, 并对亚稳化合物相生长形成一定阻碍, 最终形成列状两相非耦合生长组织(图 9)。由于固液界面多原子层厚度增加, 化合物相为基体相的共晶团生长方式转变为非小平面的方式, 团状整体形状变得圆滑(图 6c), 仅在液相凝固末期, 潜热致使残余液相过冷度显出降低时出现小平面的生长, 表现为大块

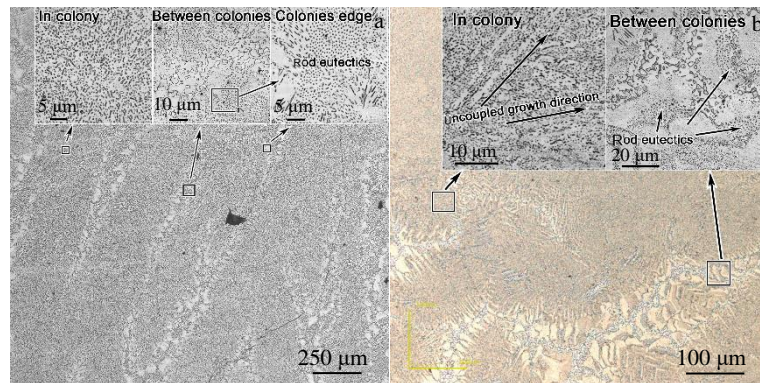


图 8  $\Delta T$  在 230~260 K, 自然冷却及再辉后快冷 Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金凝固组织

Fig.8 As-solidified microstructures of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> sample with  $\Delta T$  of 230~260 K: (a) air cooling and (b) rapid cooling after recalescence

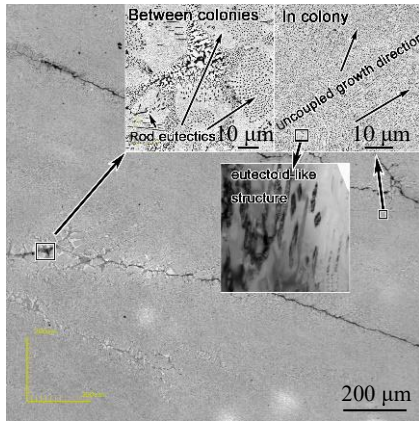


图 9  $\Delta T$  在 260~300 K,  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  共晶合金试样凝固组织  
Fig.9 As-solidified microstructures of  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  sample with  $\Delta T=260\sim 300$  K

团状边缘少量规则形状的棒状共晶组织（图 9）。由于再辉最高温度低于亚稳相组织熔点，亚稳相组织在再辉过程不会重熔或分解，只会发生后续亚稳相固态转变，而共晶中稳定  $\gamma(Fe,Ni)$  相形貌不发生改变，因而共晶团内部两相列状组织形貌，及边缘棒状共晶组织形貌会保留至室温（图 9），这也与室温金相组织观察结果一致。初始凝固组织中的亚稳相以类似共析转变方式发生固态转变<sup>[4]</sup>，微观组织如图 9 中透射电镜照片所示，会引起已凝固区域的二次再辉，这与冷却曲线上的拐折及高速摄影图像中已凝固区域的二次再辉相一致。

### 3.2 凝固速率

如上所述，高速摄影第 1 次再辉界面迁移对应亚稳共晶团组织凝固，通过将试样沿界面迁移方向的距离与迁移所需时间相除，可以近似计算凝固组织的生长速率（凝固速率），得到不同过冷度下  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  合金亚稳共晶的凝固速率如图 4 中方点所示。依据组织观测中大过冷度下，合金初始凝固团状组织整体表现为枝晶形貌，采用 Boettinger, Coriell, Trivedi（BCT）建立的枝晶生长模型对  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  合金凝固过程亚稳相  $(Fe,Ni)_{23}B_6$  相枝晶生长速率进行计算<sup>[23]</sup>。非平衡条件下，枝晶尖端的过冷度由 4 部分组成<sup>[23]</sup>：

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k \quad (1)$$

式中， $\Delta T_t$ ， $\Delta T_c$ ， $\Delta T_r$  和  $\Delta T_k$  分别为热过冷度，溶质过冷度，曲率过冷度和动力学过冷度，具体表达式如下：

$$\Delta T_c = m_c C_0 \left[ 1 - \frac{m/m_c}{1 - (1 - k')Iv(P_c)} \right],$$

$$\Delta T_k = \frac{V}{\mu}, \Delta T_t = \frac{2\Gamma}{R}, \Delta T_r = \left( \frac{\Delta H_f}{C_p} \right) Iv(P_t) \quad (2)$$

各参数的含义及计算式参见文献[24]，由于已知的  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  三元共晶合金的相关热力学数据较少，而其凝

固各相中 Fe, Ni 原子可以任意配比置换，其凝固过程也类似于二元共晶  $FeB$  和  $NiB$ <sup>[25,26]</sup>，因此可将其视为准二元合金  $X_{80}B_{20}$  ( $X=Fe+Ni$ )， $(Fe,Ni)_{23}B_6$  相晶格常数及组分与二元  $NiB$  共晶合金亚稳相  $Ni_{23}B_6$  相近，因此用相应二元合金参数近似代替 3 种相部分未知参数。 $(Fe,Ni)_{23}B_6$  是金属间化合物，结构比固溶体相复杂很多，界面动力学系数  $\mu$  取值较小，计算过程所需参数见表 1。

模型计算结果如图中线条所示，与实验测量结果对比可以发现，170~260 K 过冷下，BCT 模型计算得到亚稳相  $(Fe,Ni)_{23}B_6$  枝晶生长速率与实验得到的初生组织凝固速率结果相一致。如以上组织演化分析，此过冷范围团状组织以亚稳共晶凝固方式形成，其中占主要的化合物相决定了团状组织整体形貌及形成速率。根据 B 元素质量守恒，对以亚稳共晶规则棒状形式生长过程两相分数进行估算：

$$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}(20\%B) \rightarrow (1-X)(FeNi)_{23}B_6(20.69\%B) + X\gamma(Fe,Ni)(0\%B) \quad (3)$$

其中， $X$  为  $\gamma(Fe,Ni)$  相的体积分数，各相后括号内为其 B 含量。计算得出理想条件下亚稳共晶组织中  $\gamma(Fe,Ni)$  的体积分数约为 3.5%，共晶团中亚稳相化合物相占主要。而大过冷下棒状组织形成的组织结果，也与共晶中某一相体积分数低于 32% 将形成棒状共晶形成的判据相符<sup>[30]</sup>，进一步印证了大过冷亚稳棒状共晶团形成的演化规律。高速摄影结果发现，230~260 K 过冷区间个别试样初始凝固生长速率远大于模型计算结果，速率约 96 mm/s，原因在于模型计算为单相亚稳相凝固，未考虑残余液相的凝固。230~260 K 过冷度区间残余液相的凝固以稳定化合物相依附初生团状组织基体外延，与固溶体非耦合生长形成离异共晶的方式进行，残余液相凝固与初始团状组织凝固在 1 次再辉过程完成，因此实验测得凝固速率包含残余液相生长部分。以稳定化合物相外延生长方式为主的残余液相凝固速率远大于亚稳组织凝固速率，如图 10 所示，对于残余液相较多（共晶团间组织较

表 1 BCT 模型计算  $(Fe,Ni)_{23}B_6$  枝晶生长速率所需热物性参数  
Table 1 Thermal-physical parameters of  $(Fe,Ni)_{23}B_6$  for dendrite growth velocity calculation

Parameters	Values	Refs.
$C_p/J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	32.08	[10, 11]
$T_l/K$	1293	[4, 27]
$\Delta H_f/J \text{ mol}^{-1}$	23 650	[28]
$D_L/m^2 \text{ s}^{-1}$	$2.42 \times 10^{-9}$	[10, 11]
$V_d/m \text{ s}^{-1}$	7.6	[10, 11]
$m_l/K \text{ at}^{-1}$	1400	[28]
$k_c$	1.034	Calculated
$\sigma/J \text{ m}^{-2}$	0.5	Evaluated from [29]
$V_m/m^3 \text{ mol}^{-1}$	$5.92 \times 10^{-6}$	Calculated from [28]
$\mu/ms^{-1} \text{ K}^{-1}$	0.0028	Calculated

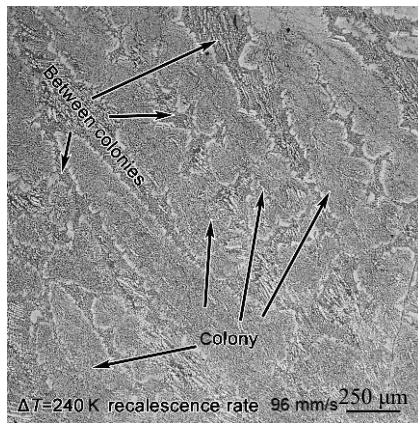


图10  $\Delta T=244$  K Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 共晶合金试样凝固组织, 对应1次再辉速率为96 mm/s

Fig.10 As-solidified microstructures of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> sample ( $\Delta T=244$  K) with recalescence velocity of 96 mm/s

多)情况, 实验测得凝固速率会大于理论计算亚稳相枝晶生长速率。

在更大过冷范围, 模型计算与高速摄影测得凝固速率偏离, 这归因于此时共晶团凝固方式发生转变, 变为亚稳化合物相和固溶体相的非耦合生长, 因溶质再分配及界面效应, 列状化合物相生长一定程度受到其两侧固溶体阻碍, 凝固速率趋于稳定值。

## 4 结论

1) Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 合金大过冷( $\Delta T \geq 170$  K)凝固过程中, 亚稳相组织形成引起再辉曲线在亚稳熔点处出现拐折平台, 或导致最高再辉温度在亚稳熔点附近。

2)  $170 \text{ K} < \Delta T < 230 \text{ K}$ , 亚稳相(Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub>与 $\gamma$ -(Fe,Ni)相以耦合生长方式形成棒状亚稳共晶组织, 亚稳相为基体相, 后续残余液相凝固引起凝固再辉曲线发生拐折和进一步升高。

3)  $230 \text{ K} < \Delta T < 260 \text{ K}$ , 初生共晶团中亚稳相(Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub>与 $\gamma$ -(Fe,Ni)生长方式从规则棒状耦合逐渐转变为非耦合方式, 残余液相中(Fe,Ni)<sub>3</sub>B以外延生长方式依附于初生亚稳组织形成, 温度曲线表现为一次再辉过程。

4)  $\Delta T > 260 \text{ K}$ , 非耦合生长两相构成的亚稳非规则共晶团组织从过冷熔体中凝固, 随后亚稳相发生固态转变, 并引起再辉曲线的拐折。

5) 中大过冷范围, 初生团状组织以亚稳相为主要基体相, BCT模型计算得到的亚稳相枝晶生长速率与高速摄影测得的1次凝固速率较好吻合; 过冷度进一步增大, 初生团状组织中两相生长方式转变为非耦合生长, 实验测得凝固速率趋于稳定值, 模型计算结果与测量结果偏离。

## 参考文献 References

- [1] Herlach D M. *Metals*[J], 2014, 4: 196
- [2] Battezzati L, Antonione C, Baricco M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1997, 247: 164
- [3] Yang Changlin(杨长林), Yang Gencang(杨根仓), Liu Feng(刘峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1745
- [4] Zhang K, Liu F, Gu B et al. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2014, 94(3): 172
- [5] Li Yun(李芸), Liu Lianjie(刘连杰), Li Xinming(李新明) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(8): 1165
- [6] Kattamis T Z, Flemings M C. *Metallurgical and Materials Transactions*[J], 1970, 1: 1449
- [7] Wei B B, Yang G C, Zhou Y H. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1991, 39: 1249
- [8] Li M J, Nagashio K, Kuribayashi K. *Acta Materialia*[J], 2002, 50: 3239
- [9] Dong H, Chen Y Z, Zhang Z R et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 59: 173
- [10] Xu J F, Liu F, Zhang D. *Journal of Materials Research*[J], 2013, 28(14): 1891
- [11] Liu F, Xu J F, Zhang D et al. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2014, 45: 4810
- [12] Zhang D, Xu J F, Liu F. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2015, 46: 5232
- [13] Li Jingfu(李金富), Zhou Yaohe(周尧和). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(5): 627
- [14] Li Delin(李德林), Yang Gencang(杨根仓), Zhou Yaohe(周尧和). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1992, 28(10): 421
- [15] Li Zhuo(李卓), Xu Junfeng(许军锋), Fan Dandan(樊丹丹) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2020, 69(2): 21
- [16] Xu J F, Fan D D, Zhang T. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*[J], 2021, 44(16): 12 351
- [17] Eckler K, Cochrane R F, Herlach D M et al. *Physical Review B*[J], 1992, 45: 5019
- [18] Schwarz M, Arnold C B, Aziz M J et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 226-228: 420
- [19] Gao J R, Volkman T, Herlach D M. *Acta Materialia*[J], 2002, 50: 3003
- [20] Lu Y P, Yang G C, Liu F et al. *Europhysics Letters*[J], 2006, 74(2): 281
- [21] Hu Hanqi(胡汉起). *Metal Solidification Principle*(金属凝固原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2012: 93
- [22] Stefanescu D M. *Science and Engineering of Casting Solidification, 3rd Ed*[M]. Switzerland: Springer, 2015: 197

- [23] Gu B, Liu F, Dong X Q *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2013, 28(20): 2861
- [24] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R. In: Mehrabian R, Parrish P A Eds. *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies IV*[C]. Baton Rouge, LA: Claitor's Publishing, 1988: 13
- [25] Xu Junfeng(许军锋). *Study on Non-equilibrium Solidification of Ni-Ni<sub>3</sub>B Alloys*(Ni-Ni<sub>3</sub>B 合金的非平衡凝固过程研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2013: 82
- [26] Yang Changlin(杨长林). *Metastable Phase and Non-equilibrium Solidification in Hypercooled Bulk Fe-B Eutectic Alloys*(超过冷 Fe-B 共晶合金中的亚稳相及非平衡凝固规律)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007: 94
- [27] Raghavan V. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2007, 28: 377
- [28] Franke P, Neuschütz D. *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry Series Volume 19B2, Binary Systems: B-Ni*[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004: 1
- [29] Thompson C V, Spaepen F. *Acta Metallurgica*[J], 1983, 31(12): 2021
- [30] Jackson K A, Hunt J D. *Trans Metall Soc AIME*[J], 1966, 236: 1129

## Microstructure Evolution of Deeply Undercooled Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> Eutectic Alloys: Cooling Curves and HSV Images Analysis

Zhang Ke<sup>1</sup>, Liu Feng<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Advanced Manufacturing and Evaluation of Robot Key Components, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721016, China)

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

**Abstract:** The temperature curves and the images of solidification for Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> (at%) eutectic alloys were detected and recorded by using the infrared pyrometer and the high speed video (HSV). Combining with the previous DSC results, three evolution regions can be deduced for the microstructure with initial melts undercoolings ( $\Delta T$ ):  $\Delta T=170\sim 230$  K, the rod eutectic colonies of metastable phase (Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> and  $\gamma$ -(Fe,Ni) forms initially which gives birth to the first recalescence in temperature curve and HSV Images. Subsequently, the stable phases  $\gamma$ -(Fe,Ni) and (Fe,Ni)<sub>3</sub>B solidify from remaining melts and the metastable phases remelt which causes the second recalescence;  $\Delta T=230\sim 260$  K, the rod eutectic colonies or near uncoupled two phases with metastable phase solidify from undercooled melts initially and transform into stable phases during further cooling, the stable phase form epitaxially from the matrix phase of the initial colonies almost simultaneously. Therefore only one sharp recalescence peak can be obtained from temperature curve which corresponding to one brightening process from HSV.  $\Delta T=260\sim 300$  K, The uncoupled growth between  $\gamma$ -(Fe,Ni) and (Fe,Ni)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> appears and forms the anomalous eutectic structure. The severe decomposition of metastable give rise to the inflexion on the temperature curve and the second recalescence in HSV images. The solidification rates of metastable phase were calculated by using BCT model which coincide with the rates first recalescence in the region of medium and large  $\Delta T$ . With further increasing  $\Delta T$ , the recalescence rates deviate from the model results and keep almost steady values due to uncoupled growth of two phases.

**Key words:** eutectic alloys; deep undercooling; temperature curves; high speed video

Corresponding author: Zhang Ke, Ph. D., Shaanxi Key Laboratory of Advanced Manufacturing and Evaluation of Robot Key Components, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721016, P. R. China, E-mail: zhangke@mail.nwpu.edu.cn