

热分析在 Fe-B 合金深过冷凝固过程中的应用

杨长林, 杨根仓, 刘 峰, 周尧和

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用熔融玻璃净化与循环过热相结合的深过冷技术, 研究了 Fe-B 共晶合金熔体的深过冷及超过冷凝固组织与冷却曲线的关系。凝固过程的热分析表明, 合金熔体冷却曲线的变化体现了熔体的过冷程度, 即通过对冷却曲线特征参量的分析能够直接确定深过冷/超过冷凝固组织的获得, 而且过冷度与初生相的形核、分布、晶粒大小及共晶组织形貌等凝固特征的对应关系也能够通过冷却曲线反映出来。

关键词: 热分析; 深过冷; 超过冷; Fe-B 合金

中图分类号: TG14; TG115.25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1745-04

凝固过程的热分析方法是利用冷却曲线, 记录金属及其合金在凝固过程中相变效应的一种能量分析方法。因其便捷、快速、高精度的特点而成为炉前在线测评的主要手段, 是预报铸件组织和力学性能的重要依据。早在 1961 年, V. B. Kurfman 就尝试利用热分析方法评估部分铝合金、镁合金的细化处理效果^[1]。作为基础理论应用于生产过程检测的成功实例, 目前, 热分析方法不仅可以定量地计算铁水的化学成分和机械性能, 而且也可以定性地评价铸铁的组织形态和凝固质量。不仅如此, 热分析技术对于新材料的制备也意义重大, 通过冷却曲线的分析, 可以获得凝固参量与凝固组织间的各种对应关系, 从而为精确控制凝固过程和新材料制备提供重要的实验依据。特别是合金熔体的超过冷等焓凝固不仅可以获得无偏析的凝固组织, 而且可以直接从熔体中获得新的凝固组织, 从而在不改变合金成分的条件为改善合金的性能提供一种有效的途径。另外, 由于深过冷快速凝固的形核过程可以近似为一个绝热过程, 其结晶潜热的释放能够真实反映固相体积分数的变化, 因而为凝固过程的热分析提供了理论依据。

本实验通过研究在深过冷和超过冷凝固条件下 Fe-B 共晶系合金熔体的冷却曲线, 揭示过冷度、过热度、再辉度等凝固参量与初生相、亚稳相及共晶组织的形成、形貌等凝固特征间的关系, 以期指导块体 Fe-B 共晶合金亚稳相材料的制备。

1 实 验

收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (20070420217)

作者简介: 杨长林, 男, 1974 年生, 博士, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88460374, E-mail: ycl@nwpu.edu.cn

实验用 Fe-B 共晶合金首先用纯度为 99.8% 的纯 Fe 和纯度为 99.5% 的分析纯 B 粉制备成中间合金, 然后根据共晶合金成分的要求调整实验合金成分。再将合金放入特制的高纯石英坩埚中, 并通过高频感应炉在高纯氩气保护下熔炼合金。为了使合金熔体达到深过冷及超过冷状态, 在合金熔体中预先加入配制的 B₂O₃ 玻璃作为净化剂, 并采用循环过热的方法使合金试样稳定地获得深过冷和超过冷。在凝固过程中, 采用红外测温系统测定并记录下冷却曲线, 该系统经过铂铑热电偶标定, 其响应时间为 5 ms, 测温误差小于 ±5 K。试样的成分分析、组织分析和相结构鉴定分别在电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP)、光学显微镜 (OM)、透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 仪上完成。

2 结果及分析

2.1 熔体的深过冷/超过冷

凝固过程的冷却曲线真实地记录了合金熔体凝固的每个细节, 然而, 如何从简单的冷却曲线提取更多的信息, 以及应该用哪些信息来评价合金的某一具体的性能指标, 这需要对合金的凝固机制作较为深入的研究。Fe-B 二元共晶系合金具有极强的非晶形成能力, 是制备非晶材料的理想合金, 这说明其合金熔体容易实现深过冷。如果选用合适的熔体净化剂和合理的净化工艺, 最大可能地抑制合金熔体在低过冷度下的异质形核, Fe-B 二元共晶系合金熔体就完全可以获得高过

冷甚至超过冷, 从而实现超过冷等焓快速凝固^[2]。

依据临界超过冷度(ΔT_{Hyper})计算的热力学公式, Fe-B 二元共晶合金熔体的 ΔT_{Hyper} 约为 300 K^[3]。而通过本实验, 在 Fe₈₃B₁₇ 共晶合金中成功获得了 300~460 K 的超过冷度, 从而使 Fe-B 共晶合金熔体开始形核前的初始过冷度达到了 0.3~0.4 T_m 的水平。同时也在非共晶点成分的 Fe-B 合金熔体中获得了高的过冷度, 实现了块体合金的深过冷快速凝固。

然而在实际凝固中, 由于过冷熔体的凝固属于远离平衡的非等温凝固, 用于超过冷度预测的热力学数据随温度不断变化, 这就不可避免的给临界超过冷度计算带来了误差。而且对于缺乏热力学数据的合金来说, 临界超过冷度也无法估算, 这就影响了对超过冷凝固组织的精确控制。为了解决这个问题, 则需要对超过冷快速凝固的热力学特征进行分析。

2.2 熔体深过冷/超过冷的热分析

图 1 是 Fe-B 共晶系合金熔体实现深过冷/超过冷快速凝固的冷却曲线。其中图 1a 是典型的亚共晶(或过共晶)成分合金熔体的冷却曲线, 图 1 中 b~f 是过冷度分别为 234、341、386、445 和 460 K 时 Fe₈₃B₁₇ 共晶合金熔体的冷却曲线。在图 1a 中有两次形核(T_{N1} , T_{N2} 分别为两次开始形核温度)和两次再辉(T_{R1} , T_{R2} 分别为两次再辉最高温度), 其分别对应初生相和共晶组织的形核和生长。在图 1 中 b~f 中只有一次形核和再辉, 其对应共晶反应的发生, 其中图 1 中 c~f 为超过冷快速凝固的冷却曲线。由图 1 可以明显看出, Fe-B 共晶系合金熔体的冷却曲线不同于一般合金熔体的是形核后并没有恒温平台的出现, 而这也说明了 Fe-B 合金易过冷、形核快速的特点。

针对非共晶成分的合金, 以 Fe₈₉B₁₁ 亚共晶合金

为研究对象, 对其深过冷快速凝固过程中的冷却曲线与凝固组织的关系进行了研究。Fe₈₉B₁₁ 亚共晶合金深过冷快速凝固的典型冷却曲线如图 1a 所示, 其中第 1 次再辉度($\Delta T_{R1} = T_{R1} - T_{N1}$)的大小反映了从液相中形核的初生相 α -Fe 的体积分数, 而第 2 次再辉度($\Delta T_{R2} = T_{R2} - T_{N2}$)则代表了共晶组织的体积分数。虽然结晶潜热的一部分被过冷熔体所吸收, 但由于过冷熔体的凝固近似于绝热凝固, 其热量的变化将最终反映在再辉度上, 因而在一定的外界环境条件下, 可以通过用 2 次再辉度的比值 $\Delta T_{R1}/\Delta T_{R2}$ 来比较初生相与共晶组织体积分数的变化。通过对不同过冷度下 Fe₈₉B₁₁ 亚共晶合金冷却曲线的测量和计算, 其 $\Delta T_{R1}/\Delta T_{R2}$ 与过冷度的变化如表 1 所示。由于该合金极易过冷, $\Delta T=0$ K 的过冷只能通过人工触发形核获得。此时, 结晶潜热更容易向环境散失, 因而在其冷却曲线上没有再辉出现。很显然, 通过表 1 中 $\Delta T_{R1}/\Delta T_{R2}$ 的变化则可获得 Fe₈₉B₁₁ 合金在不同过冷度下凝固所获组织中初生相 α -Fe 与共晶组织 (α -Fe/Fe₂B) 的体积分布。其中, $\Delta T_{R1}/\Delta T_{R2}$ 越高, 则表明初生 α -Fe 相的相对含量越多。

表 1 过冷的亚共晶 Fe₈₉B₁₁ 合金 $\Delta T_{R1}/\Delta T_{R2}$ 随 ΔT 的变化
Table 1 Influence of ΔT on $\Delta T_{R1}/\Delta T_{R2}$ in the undercooled Fe₈₉B₁₁ hypoeutectic alloy

Undercooling, ΔT /K	0	119	322	350	370
$\Delta T_{R1}/\Delta T_{R2}$	-	0.22	0.4	2.0	0.9

为了进一步验证上述实验结果, 对不同过冷度下的凝固组织进行分析, 其微观组织如图 2 所示。通过表 1 和图 2, 可以进一步得到, 初生相 α -Fe 的体积分数先增后减而共晶组织先减后增的变化规律, 而且存在一个 350 K 的特征过冷度表示了这一转变。另外, 随着过冷度的增大, 一方面, 合金中共晶组织呈现出由规则共晶与非规则共晶组成的混合组织向非规则共晶转变的一个变化趋势; 另一方面, 整个凝固组织也逐渐细化。由此说明了过冷度对凝固组织的影响: 通过获得不同的过冷度, 可精确控制凝固组织。

对于超过冷凝固过程的热分析, 选用 Fe₈₃B₁₇ 共晶合金为研究对象, 其深过冷/超过冷凝固的冷却曲线如图 1 中 b~f 所示。由图 1b 可以看出, 在过冷度 $\Delta T=234$ K, 即 $\Delta T < 300$ K 时, 相对于超过冷快速凝固(如图 1 中 c~f), 其再辉度($\Delta T_R = T_R - T_N$)比较小, 这是由于在低过冷度时形核率低, 结晶潜热释放缓慢, 而且固/液两相共存, 一部分热量消耗于固相的重熔。然而随着过冷度进入超过冷范围, 即 $\Delta T \geq 300$ K 时, 再辉温度 T_R 随超过冷度的增加而不断降低, 但是由于形核温度 T_N 降低的更快, 导致了再辉度 ΔT_R 随着超过冷度

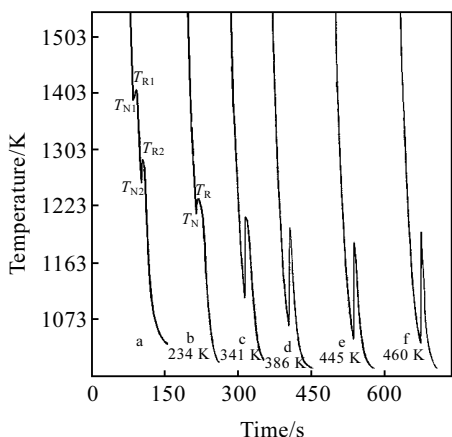


图 1 不同过冷度下 Fe-B 共晶合金的冷却曲线

Fig.1 Cooling curves of the undercooled Fe-B eutectic alloy melt with $\Delta T=234, 341, 386, 445$ and 460 K

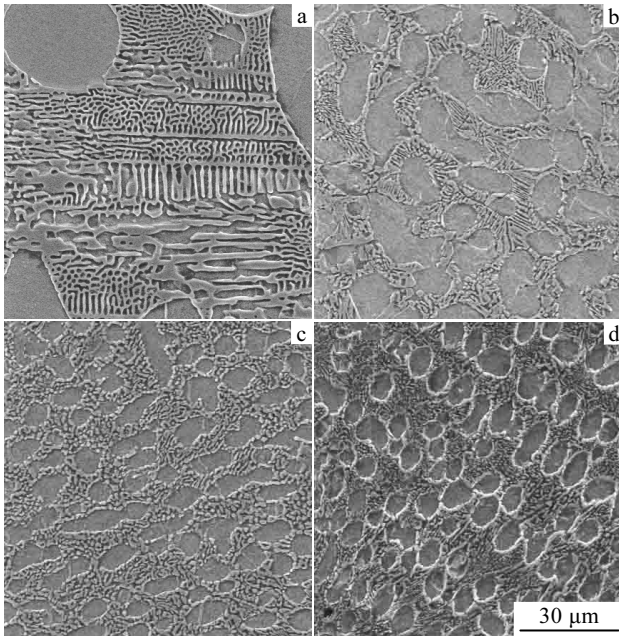


图 2 亚共晶合金 Fe₈₉B₁₁ 的深过冷凝固微观组织

Fig.2 Microstructure evolution of the undercooled hypoeutectic Fe₈₉B₁₁ alloy: (a) ΔT=0 K, (b) ΔT=322 K, (c) ΔT=350 K, and (d) ΔT=370 K

的增大而快速增加；同样，再辉阶段的再辉速度($v_s = dT/dt$)也急剧增加，意味着熔体发生了快速凝固转变。其中最明显的是再辉度 ΔT_R 的变化，虽然再辉度的大小也受试样大小及外界散热条件的影响，但依据超过冷凝固的原理，此时超过冷熔体在结晶潜热释放瞬间即可完成整体快速凝固，外界散热影响更加微弱，而且超过冷度越大，这种影响会更小。因而对于同样大小的试样，其再辉度的大小应该相同，然而由于实验中每个试样存在一定的差异，从而在实际的冷却曲线上表现为 ΔT_R 的差异，如图 1 中 c~f。进一步研究 ΔT_R 随超过冷度的变化表明， ΔT_R 随超过冷度增大而升高，二者之间存在一定的线性关系^[2]。依据分析结果，在实验过程中通过观察冷却曲线上 T_N 、 T_R 、 v_s 和 ΔT_R 的变化，可快捷准确地判定过冷熔体超过冷的获得。

同样，通过对 Fe₈₃B₁₇ 共晶合金熔体深过冷/超过冷快速凝固的热分析，结合凝固组织研究，在大量的重复性实验基础上发现，当 $\Delta T < 50$ K，形成了完全的规则层片 (α -Fe/Fe₂B) 共晶； $50 \text{ K} \leq \Delta T < 300 \text{ K}$ ，形成了初生相为 Fe₂B 的过共晶组织； $300 \text{ K} \leq \Delta T < 386 \text{ K}$ ，初生相 Fe₂B 消失，凝固组织逐渐成为完全的 α -Fe/Fe₂B 非规则共晶组织。 $\Delta T \geq 386 \text{ K}$ 时，亚稳相 Fe₃B 取代稳定相 Fe₂B 直接从液相中析出，形成了 α -Fe/Fe₃B 非规则共晶组织，并且 Fe₃B 相在随后的冷却过程中没有发生固态转变而被保留到了室温，其 XRD 分析结果如

图 3 所示。随后通过对合金成分的 ICP 分析，合金熔体成分并没有随过冷度的增大而改变。至于凝固组织的演化规律已经在文献[4,5]做了详细的讨论。因而，可以看出，对于过冷的 Fe₈₃B₁₇ 共晶合金来说，组成相的形貌、分布、体积含量及种类遵循严格的过冷度层次，在一定的过冷度范围，其相选择具有唯一性。然而，这些特殊的凝固组织特征首先可以通过凝固过程中的冷却曲线反映出来，因而通过对凝固过程的热分析，则可建立其对应关系。这也就能够准确控制合金组成相的分布、含量及种类，从而达到在线研究和精确控制合金组织的目的。

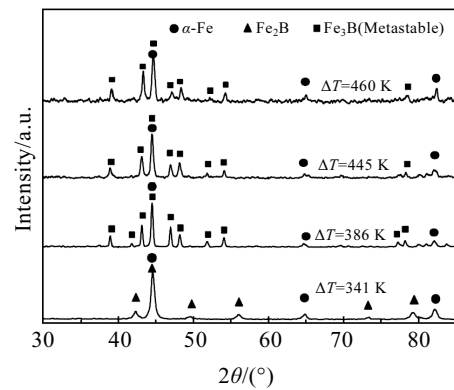


图 3 不同超过冷下 Fe₈₃B₁₇ 共晶合金的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of as-solidified Fe₈₃B₁₇ alloy with hypercoolings of 341, 386, 445 and 460 K

3 结 论

- 1) 合金组成相的形貌、分布、体积含量及种类遵循严格的过冷度层次，在一定的过冷度范围，其相选择具有唯一性。
- 2) 冷却曲线特征参量的变化直接反映了凝固组织特征，这为在线精确控制和预测深过冷快速凝固组织提供了切实可行的手段。

参考文献 References

[1] Kurfman V B. *AFS Transactions*[J], 1961, 69: 234
 [2] Yang Changlin(杨长林), Yang Gencang(杨根仓), Liu Feng(刘峰) et al. *Acta Metall Sin(金属学报)*[J], 2008, 44: 119
 [3] Battezzati L, Antonione C, Baricco M. *J Alloy Compd*[J], 1997, 247: 16
 [4] Yang C L, Liu F, Yag G C et al. *J Alloy Compd*[J], 2007, 441: 101
 [5] Yang C L, Liu F, Yang G C et al. *Mater Sci Eng*[J], 2007, 458A: 1

Application of Thermal Analysis in Solidification Process of Undercooled Fe-B Alloy

Yang Changlin, Yang Gencang, Liu Feng, Zhou Yaohe

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

Abstract: Adopting the undercooling technique combined molten glass denucleating with cyclical superheating, the solidification microstructures of undercooled and hypercooled Fe-B eutectic alloy melts were investigated by the thermal analysis of the cooling curves. The results show that the variations of cooling curves of alloy melts reveal the undercooling extent of melts, i.e. according to the analysis of the characteristic parameters in cooling curves the achievement of undercooled and hypercooled microstructures can be determined directly. And the corresponding relation between the nucleation, distribution, grain size as well as eutectic morphology of the primary phase and the undercooling degree can also be reflected by the cooling curves.

Key words: thermal analysis; undercooling; hypercooling; Fe-B alloy

Biography: Yang Changlin, Ph. D., State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88460374, E-mail: ycl@nwpu.edu.cn