

# 过冷 Ni-1at%Fe 合金晶粒细化及再结晶机理分析

杨亚楠<sup>1</sup>, 陈正<sup>1,2</sup>, 李德慧<sup>1</sup>, 唐跃跃<sup>1</sup>, 张乐<sup>1</sup>, 刘峰<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

(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:** 通过熔融玻璃净化与循环过热相结合的方法研究了过冷 Ni-1at%Fe 合金的微观组织演化及再结晶。通过再辉后快淬和空冷实验对比, 证明大过冷下的细化组织是再结晶的产物。结合无量纲过热度的计算, 系统考察了合金凝固组织随过冷度的演化规律。研究发现合金的凝固组织在所获得的过冷度范围内发生了两次晶粒细化, 第一次细化归因于枝晶的熟化和重熔导致的高度发达树枝晶碎断, 第二次细化归因于应力积累导致的再结晶。

**关键词:** Ni-1at%Fe 合金; 过冷; 晶粒细化; 再结晶

**中图分类号:** TG115.21; TG146

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2014)02-0336-05

深过冷通常是指通过消除异质晶核可以使液态金属冷却至远低于其平衡凝固点温度而不发生晶体形核。其突出的优点是, 不同于急冷快速凝固的瞬态过程, 深过冷熔体能够在慢速冷却条件下实现快速凝固, 从而为定量研究快速凝固过程的动力学机制提供了一条有效途径, 同时它还可以成为一种研制三维快速凝固金属材料的高技术制备工艺。自 1960 年 Duwez<sup>[1]</sup>首次通过熔体快淬在 Au-Si 合金中得到金属玻璃以来, 材料界对合金快速凝固的研究一直经久不息。深过冷快速凝固是研究快速凝固理论及应用的一种很好的方法。近几十年来, 金属的深过冷快速凝固一直倍受关注, 其中一个重要的发现就是, 当熔体凝固的初始过冷度超过某一临界值时, 合金的凝固组织会发生突然的细化<sup>[2,3]</sup>。人们还发现, 对于过冷单相合金, 凝固组织中的晶粒细化不仅会在大过冷度范围内发生, 而且会在小过冷度范围内发生, 即所谓的两次晶粒细化<sup>[4-8]</sup>。针对这个特殊的现象, 研究者们提出了多种不同的机制。如, 枝晶破断时间和再辉后糊状区时间的关系机制(即 Karma 模型)<sup>[4,9]</sup>、枝晶重熔机制<sup>[5]</sup>、应力破断再结晶机制<sup>[6]</sup>等。但究竟可以用何种机制来解释深过冷合金凝固组织中普遍存在的晶粒细化现象, 目前尚无定论, 仍有待于进一步研究。

Fe-Ni 合金是一类重要的工程合金, 该合金具有良好的软磁性能, 具有广泛的应用前景。20 世纪 70 年代以来, Fe-Ni 等 3d 过渡族金属合金磁性单晶薄膜

的各向异性磁电阻效应在磁传感器和磁记录、磁存储两个主要领域得到了大量研究和应用<sup>[10]</sup>, 近年来高分辨率和高磁电转换系数磁电阻薄膜的研究更是引起人们的关注。随着深过冷凝固技术的发展, 很多研究者对 Fe-Ni 合金深过冷组织进行研究, 但是到目前为止, 对富 Ni 区合金的研究却很少。本实验选择 Ni-1at%Fe 合金为研究对象, 通过熔融玻璃净化与循环过热相结合的方法, 系统分析其晶粒细化及再结晶机理。

## 1 实验

实验用的母合金采用纯度为 99.9% 的 Fe 和纯度为 99.9% 的 Ni 在石英坩埚中采用高频感应加热的方法进行原位熔配, 将熔配好的母合金分割成小块, 制成质量为 5 g 的金属试样。将试样和一定质量的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (一般为试样质量的 15%~20%) 装入石英坩埚后置于高频线圈中进行熔炼, 待试样的温度上升至熔点以上约 100 K 时, 保温 3~5 min, 使熔体与净化玻璃充分作用, 从而起到去除杂质的效果, 然后关闭电源让试样自然冷却凝固。重复上述过热-冷却工艺, 直至合金获得预期的过冷度。对于快淬实验, 则是在获得预定过冷度时, 将试样连同坩埚一起迅速淬入水中。需要说明的是, 为了避免再辉后潜热释放对后期凝固组织的影响, 最佳的快淬时机为试样再辉瞬间(图 1)。采用经标准双铂热电偶标定的红外测温仪监测温度, 响应时间为 1 ms, 测量精度 3 K。

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2013DXS03); 国家自然科学基金(51101169); 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放基金(SKLS201119)

作者简介: 杨亚楠, 女, 1987 年生, 硕士, 中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: silviayuhai@sina.cn

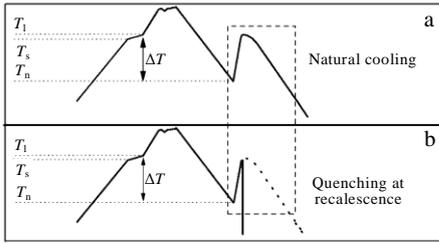


图 1 Ni-1at%Fe 合金快淬点选择示意图

Fig.1 Schematic illustration of the rapid-quenching moments

实验后，采用线切割的方法将试样沿直径剖开后镶嵌、打磨和抛光后，使用 5 g 氯化铁、10 mL 盐酸（浓度为 92%）和 100 mL 水的混合溶液进行腐蚀，采用 PMG3-OLYMPUS 型光学显微镜对试样微观组织进行观察分析。

## 2 结果及分析

实验过程中得到了 3~210 K 的过冷度，组织转变的特征过冷度  $\Delta T_1=15$  K、 $\Delta T_2=56$  K、 $\Delta T_3=80$  K、 $\Delta T_4=105$  K、 $\Delta T_5=158$  K。在该过冷度范围内 Ni-1at%Fe 合金发生了 3 次形态转变(图 2)。较小过冷度下(过冷度小于  $\Delta T_1$ )，凝固组织为粗大的普通树枝晶(图 2a)； $\Delta T_1\sim\Delta T_2$  过冷度范围内，随着过冷度的增大，树枝晶的侧向分支熔断成细小的粒状晶，但枝晶的主干仍然保留在凝固组织中(图 2b)；在  $\Delta T_2\sim\Delta T_3$  过冷度范围内凝固时，凝固组织完全演变为细小的粒状晶(图 2c)；进一步提高过冷度枝晶结构再次形成(图 2d)；当过冷度大于  $\Delta T_3$  时，发达的树枝晶结构再次被细化组织代替(图 2e)。随过冷度继续增大凝固组织形态及晶粒尺寸并没有发生突变(图 2f)。

通过对 Ni-1at%Fe 合金凝固组织的晶粒度进行测量，得到 Ni-1at%Fe 合金的晶粒度随过冷度变化关系如图 3。由图 3 可知，凝固组织在  $\Delta T_2<\Delta T<\Delta T_3$  和  $\Delta T>\Delta T_5$  两个过冷度区间内，出现了两次明显的晶粒细化现象。

考虑动力学效应对溶质再分配和界面过冷的影响，Boettinger 等<sup>[11]</sup>提出了过冷熔体中枝晶生长理论模型(BCT 模型)。根据 BCT 模型和表 1 中的 Ni-1at%Fe 合金的物性参数，求出枝晶生长过程中枝晶尖端的热过冷度  $\Delta T_1$ 、溶质过冷度  $\Delta T_c$ 、曲率过冷度  $\Delta T_r$  和动力学过冷度  $\Delta T_k$  与过冷度间的关系(图 4)。详细计算可参见文献[11]。

计算结果表明，随着形核前过冷度的增加，提供给枝晶生长的驱动力( $\Delta T_k$ )也越来越大，单位时间内排出的热量的增加也导致热过冷度  $\Delta T_1$  的增大。当  $\Delta T<56$  K 时，溶质过冷度( $\Delta T_c$ )远大于热过冷度( $\Delta T_1$ )，枝晶生

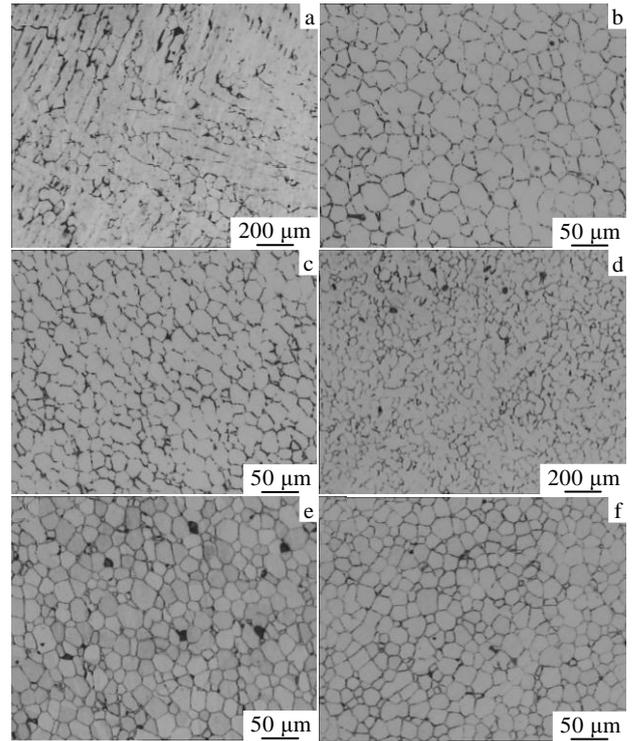


图 2 Ni-1at%Fe 合金在不同过冷度下再辉后快淬的典型组织

Fig.2 Typical microstructures of Ni-1at%Fe alloy after recalescence with rapid quenching at different undercoolings: (a)  $\Delta T=3$  K, (b)  $\Delta T=55$  K, (c)  $\Delta T=78$  K, (d)  $\Delta T=105$  K, (e)  $\Delta T=158$  K, and (f)  $\Delta T=210$  K

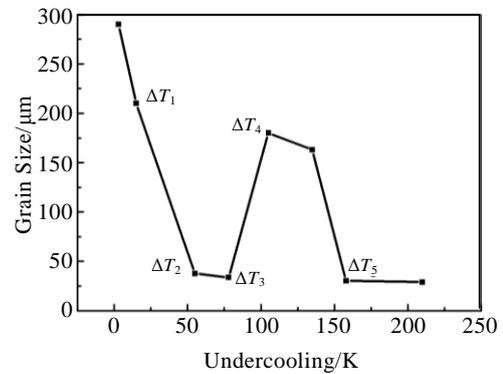


图 3 Ni-1at%Fe 过冷度-晶粒尺寸曲线图

Fig.3 Undercooling vs grain size of Ni-1at%Fe alloy

长主要受溶质扩散控制，得到了类似于普通凝固条件下的树枝晶(图 2a)。当  $56$  K $<\Delta T<80$  K 时，枝晶的生长过程由溶质扩散逐步转变为热扩散控制，过冷度越大，热过冷的作用越强，越有利于凝固过程中枝晶尖端潜热的消散。由非平衡溶质再分配 Aziz 模型<sup>[12]</sup>可知，此时晶体生长过程中的溶质截留效应比较显著，过冷度的增长导致  $\Delta T_c$  减小。再辉放出的潜热大多被过冷熔体自身吸收，这一时期最容易发生枝晶熟化现

表 1 Ni-1at%Fe 合金的物性参数  
Table 1 The physical parameters of Ni-1at%Fe alloys

Parameter	Symbol	Dimension	Value
Heat of fusion	$\Delta H$	J/mol	17150
Specific heat of liquid	$C_p$	J/mol K	50
Liquidus temperature	$T_L$	K	1727
Slope of equilibrium liquidus	$m_L$	K/at%	-0.9
Thermal diffusivity	$D_T$	$m^2/s$	$1.4 \times 10^{-6}$
Solute partition coefficient	$k_0$	None	0.52
Sound speed in liquid	$v_0$	m/s	1000
Solid-liquid interfacial energy	$\sigma$	$J/m^2$	0.43
Diffusion coefficient	$D$	$m^2/s$	$3 \times 10^{-9}$
Atom spacing	$a_0$	m	$5 \times 10^{-9}$
Atomic diffusive speed	$V_D$	m/s	20

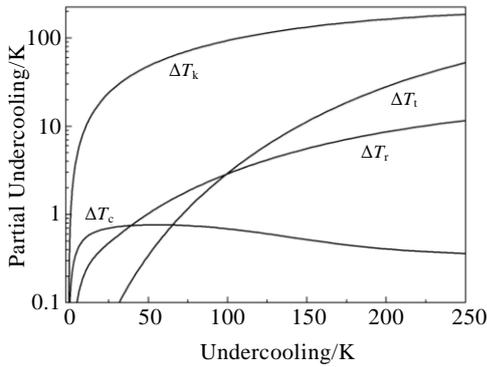


图 4 Ni-1at%Fe 合金枝晶尖端过冷度组成

Fig.4 Partial undercooling at the dendrite tip of Ni-1at%Fe

象，且凝固组织在过冷度  $\Delta T$  为 56~80 K 的范围内明显的出现了第一次粒化(图 2b、2c)。因此，推测小过冷度下的第一次晶粒细化与枝晶重熔有关。下面将利用热力学上的无量纲过热度这一概念解释这一现象。

过冷熔体凝固时首先经历快速凝固阶段，并伴随着显著的温度再辉现象，然后转入慢速凝固阶段，依靠向外界散热进行凝固，所以最早析出的枝晶骨架要经历一个过热过程，枝晶的重熔熟化比正常凝固时严重得多。因此，李金富<sup>[13]</sup>等研究指出：对于过冷熔体的凝固，可用最早析出的固相(即枝晶主干中心部分)在再辉过程中的无量纲过热度  $\overline{\Delta T'_S}$ <sup>[14]</sup>，衡量固相被重熔的程度。

$$\overline{\Delta T'_S} = \frac{T_R - T'_S}{\Delta T'_0} \quad (1)$$

式中， $T_R$  为过冷度为  $\Delta T$  时的最高再辉温度； $T'_S$  是该过冷度下析出的枝晶主干中心的固相成分  $C'_S$  所对应的平衡固相线温度； $\Delta T'_0$  为平衡相图上成分  $C'_S$  所对应的结晶温度范围。

$$T'_S = T_L + m_L \left( \frac{C'_S}{k_0} - C_0 \right) \quad (2)$$

$$\Delta T'_0 = m_L C'_S \left( 1 - \frac{1}{k_0} \right) \quad (3)$$

由过冷熔体中枝晶生长的稳态解可以求出枝晶主干中心的成分即为快速凝固时枝晶尖端的固相成分：

$$C'_S = \frac{kC_0}{1 - (1-k)I_V(P_C)} \quad (4)$$

式中， $C_0$  为伪二元合金中溶质原始浓度<sup>[15]</sup>； $m_L$  为平衡时液相线斜率； $T_L$  为合金平衡液相线温度； $k_0$  为溶质分配系数； $I_V(P_C)$  是溶质 Péclet 数  $P_C$  的 Ivantsov 函数； $k$  是与速度相关的非平衡凝固溶质分配系数，可以用来评价溶质截留进行的程度<sup>[16]</sup>。

若假设在再辉过程中试样处于绝热状态（这对于不与石英坩埚接触的试样主体是成立的），并且固液相的比热为常数且相等，强烈的重熔和扩散使液固相成分在  $T_R$  时分别达到类均匀化。则根据质量守恒和能量守恒定律<sup>[17]</sup>有：

$$f_S^R C_S^R + (1 - f_S^R) C_L^R = C_0 \quad (5)$$

式中， $C_L^R$ 、 $C_S^R$ 、 $f_S^R$  分别为  $T_R$  时体系的平衡液、固相成分和固相质量分数：

$$C_L^R = C_0 + \frac{T_R - T_L}{m_L} \quad (6)$$

$$C_S^R = k_0 C_L^R \quad (7)$$

$$f_S^R = \frac{T_R - T_N}{\Delta H / C_p} \quad (8)$$

式中， $T_N$  为形核温度。利用 BCT 模型并结合表 1 中的参数求得  $C'_S$ ，联立式(5)至(8)可求得  $T_R$ ，再将其带入式(1)，可以求得枝晶主干的无量纲过热度  $\overline{\Delta T'_S}$ 。过冷 Ni-1at%Fe 合金凝固时枝晶中最早析出固相的无量纲过热度与原始过冷度间的关系如图 5 所示。

图 5 表明，随过冷度的增加，再辉过程中重熔的固相成分(可用无量纲过热度衡量)先快速增加到最大值，随后降低。 $\overline{\Delta T'_S}$  的最大值位于第 1 次细化的过冷

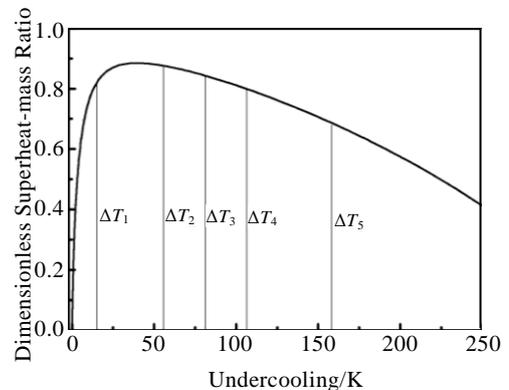


图 5 Ni-1at%Fe 合金的无量纲过热度与过冷度的关系

Fig.5 Relationship of the calculated dimensionless superheating with undercooling of Ni-1at%Fe

度范围内, 即  $\overline{\Delta T_5}$  的最大值所指示的过冷度区域与第 1 次细化发生的区域基本吻合。这表明在这个小过冷度范围内形成的枝晶在强烈的重熔作用下有着最大的瓦解趋势, 该过冷度范围内的晶粒细化应源于枝晶过热重熔。

图 5 还表明, 当过冷度高于临界过冷度  $\Delta T_2$ , 枝晶主干中心部位液相的无量纲过热度开始下降, 枝晶在这样的条件下所受到重熔作用较小, 再辉放出的结晶潜热不足以使枝晶发生熔断, 因此在  $\Delta T_3 < \Delta T < \Delta T_5$  的过冷度范围内, 初生的树枝晶骨架得以完整地保留在凝固组织中(图 2d)。然而, 当过冷度大于  $\Delta T_5$  时, 无量纲过热度已经降至非常低的水平, 所以在该过冷度范围内发生的第二次晶粒细化应归因于其它因素而不是枝晶的重熔。

过冷合金熔体凝固时, 界面因热扩散和溶质扩散的作用失稳形成树枝晶形态, 枝晶间是残留的液体。无论过冷度多大, 快速凝固过程中均存在一个固液共存区, 称之为糊状区。糊状区可以分为两种形态: 快速凝固糊状区(RMZ)和慢速凝固糊状区(SMZ)。过冷熔体中的枝晶一旦形核生长, 即可形成连续枝晶骨架, 同时凝固收缩引导的液相流动导致液固共存区具有一定的压力梯度。随着过冷度的增大, 液固共存区的压力梯度也增大。因此, 枝晶间液相的流动与枝晶间的相互作用, 造成枝晶骨架中的应力累积。正如 Walker<sup>[18]</sup>所暗示的那样, 这些应力会使枝晶骨架发生变形、扭曲甚至碎断。这些推理也在合金过冷至临界过冷度以上时, 在快速凝固过程的实验中发出的响亮的咔嚓声得以证实。

过冷熔体凝固过程中, 生长速度越大, 组织中的点、线、面缺陷越多<sup>[19]</sup>, 大量溶质的截留因晶格畸变而产生的巨大能量以缺陷形式存在于晶粒内部, 液-固相变中枝晶各部分不均匀收缩必将引起固相内应变能的骤然升高, 同时快速凝固阶段形成的细小枝晶骨架间高速流动的熔体冲刷细小枝晶也必将产生一定的应力, 共同促使枝晶变形、断裂, 引起细化。

图 6 所示为  $\Delta T=158\text{ K}$ 、 $\Delta T=210\text{ K}$  两个过冷度下再辉后空冷的典型组织。如图 6 与图 2e、2f 的对比所示, 在相似的过冷度下, 再辉后空凝固组织的尺寸明显大于再辉后快淬组织, 说明在再辉结束后已经开始了再结晶, 否则凝固组织不可能这么快的长大。另外, 在  $\Delta T=158\text{ K}$  的变形基体中发现了一些点状的细小痕迹(图 6a 圆圈处), 这是再结晶晶粒发生快速长大后留下的原始晶界的痕迹。进一步说明再辉结束后已经发生了再结晶, 否则就没有了之后的长大过程。对比图 6a、6b,  $\Delta T=210\text{ K}$  时的晶粒尺寸大于  $\Delta T=160$

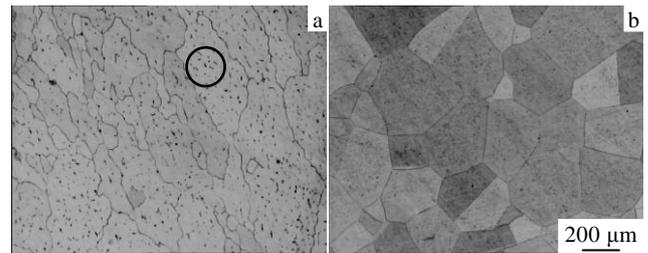


图 6 Ni-1at%Fe 合金在不同过冷度下再辉后空冷的典型组织

Fig.6 Typical microstructures at different undercooling degree of Ni-1at%Fe alloy with naturally cooling: (a)  $\Delta T=158\text{ K}$  and (b)  $\Delta T=210\text{ K}$

K 时, 且点状痕迹也明显偏少, 这是因为随过冷度增大, 由枝晶间较大的应力积累导致的晶粒长大驱动力较大, 长大速率较快。而再结晶的驱动力则是如上面分析的在应力作用下枝晶发生碎断及应变能共同作用的结果。

### 3 结 论

- 1) 通过熔融玻璃净化与循环过热相结合的方法使 Ni-1at%Fe 合金获得 210 K 的大过冷度。
- 2)  $\Delta T < 15\text{ K}$  时, 合金凝固形成粗大的树枝晶。
- 3) 当  $15\text{ K} < \Delta T < 80\text{ K}$  时, 受快速凝固再辉所产生的强烈重熔效应的影响, 初生的枝晶熔断形成细小的粒状晶组织
- 4) 当过冷度进一步增大至  $80\text{ K} < \Delta T < 105\text{ K}$  时, 枝晶生长主要受热扩散的控制, 同时在此过冷度区间内再辉所产生的重熔效应大大降低, 快速凝固的初生枝晶被保留下来, 从而形成发达的树枝晶组织。
- 5)  $\Delta T > 105\text{ K}$  时, 凝固组织的晶粒细化是在应力作用下枝晶发生碎断及其在应变能作用下发生再结晶的结果。

### 参考文献 References

- [1] Duwez P, Willens R H, Klement W. *J Appl Phys*[J], 1960, 31: 1136
- [2] Herlach D M. *Mater Sci Eng*[J], 1994, R12: 177
- [3] Herlach D M, Eckler K, Karma A *et al. Mater Sci Eng*[J], 2001, A304-306: 20
- [4] Schwarz M, Karma A, Eckler K *et al. Phy Rev Lett*[J], 1994, 73: 1380
- [5] Li J F, Liu Y C, Lu Y L *et al. J Crystal Growth*[J], 1998, 192: 462
- [6] Liu F, Yang G C, Guo X F. *Mater Sci Eng*[J], 2001, A311: 54

- [7] Eckler K, Norman A F, G r tner F *et al.* *J Cryst Growth*[J], 1997, 173: 528
- [8] Liu Ning(刘 宁), Yang Gencang(杨根仓), Chen Yuzeng(陈豫增) *et al.* *Progress in Natural Science*(自然科学进展)[J], 2006, 16(1): 120
- [9] Karma A. *International Journal of Non-Equi-Librium Processing*[J], 1998, 11: 201
- [10] Guo Zhancheng(郭占成), Liu Yuxing(刘宇星) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(2): 273
- [11] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R. *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies*[J], 1988, 4: 13
- [12] Aziz M J. *Journal of Applied Physics*[J], 1982, 53(2): 1158
- [13] Li Jinfu(李金富), Yang Gencang(杨根仓), Zhou Yaohe(周尧和). *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 1998, 34(2): 114
- [14] Li J F, Liu Y C, Yang G C *et al.* *Journal of Crystal Growth* [J], 1998, 192: 462
- [15] Guo Yongguan(郭勇冠), Li Shuangming(李双明), Liu Lin(刘林) *et al.* *Acta Metall Sin*(金属学报)[J], 2008, 44: 365
- [16] Aziz M J. *Acta Metall Mater*[J], 1996, 27A: 671
- [17] Piccone T P, Wu Y, Shiohara Y *et al.* *Metall Trans*[J], 1987, 18A: 925
- [18] Walker J L. *The Physical Chemistry of Process Metallurgy*[J], 1959, Part 2: 485
- [19] Liu F, Yang G C. *Journal of Crystal Growth*[J], 2001, 231(1-2): 295

## Research on Grain Refinement and Recrystallization Mechanism of Undercooled Ni-1at%Fe Alloy

Yang Yanan<sup>1</sup>, Chen Zheng<sup>1,2</sup>, Li Dehui<sup>1</sup>, Tang Yueyue<sup>1</sup>, Zhang Le<sup>1</sup>, Liu Feng<sup>2</sup>

(1. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

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

**Abstract:** The microstructure evolution and the recrystallization of undercooled Ni-1at%Fe alloy were investigated by employing the glass fluxing technique in combination with cyclical superheating. The experiments of rapid quenching and naturally cooling on Ni-1at%Fe alloy after recalescence were conducted. It is proved that the fine structure is the product of recrystallization under high undercooling. The evolution of microstructure was systematically investigated by applying the calculation of dimensionless superheating. Two grain refinements were detected. The first grain refinement occurs owing to the dendrite break-up or ripening induced by remelting. The second grain refinement occurs due to the recrystallization induced by stress cumulation.

**Key words:** Ni-1at%Fe alloy; undercooling; grain refinement; recrystallization

---

Corresponding author: Chen Zheng, Ph. D., School of Material Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: chenzheng1218@163.com