

# Ni-3.2%B 合金熔体过冷处理对凝固组织和硬度的影响

汪 肖<sup>1</sup>, 许军锋<sup>1, 2</sup>

(1. 西安工业大学光电功能材料与器件陕西省重点实验室, 陕西西安 710021; 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:** 熔体过热和过冷保温处理对合金的组织 and 性能都有显著的影响。目前过热保温处理的研究较多, 由于过冷状态很难控制, 所以关于熔体过冷保温处理的研究报道甚少。文中通过传统的玻璃净化和循环过热法使Ni-3.2%B合金熔体得到充分净化, 再在降温中通过调节设备的加热功率控制凝固中的温度变化, 实现过冷熔体在凝固之前经历一段接近恒温的处理过程, 最终获得过冷保温时间长达508 s的样品, 进而分析不同过冷时间对凝固组织、硬度以及初生相分数的影响。结果发现: 随着过冷熔体处理时间的延长, 初生相 $\alpha$ -Ni相分数逐渐增大, 边角形貌变圆, 显微硬度下降, 从HV289(过冷处理时间9 s)降到HV160(508 s); 共晶组织从长条层片状变成网状, 又变成细小层片状, 显微硬度缓慢上升, 最高达到HV726; Ni<sub>3</sub>B相的显微硬度也逐渐上升, 最高可达HV1 033。

**关键词:** Ni-B合金; 过冷; 保温处理; 显微硬度; 相分数

## 作者简介:

汪 肖(1993-), 男, 硕士, 主要研究非平衡凝固的共晶转变机制。E-mail: 528982179@qq.com

## 通讯作者:

许军锋, 男, 副教授, 研究生导师。电话: 13572495176, E-mail: xujunfeng@xatu.edu.cn

中图分类号: TG146.1<sup>+5</sup>  
文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2020)12-1265-07

## 基金项目:

陕西省科技新星项目(2016KJXX-87); 国家自然科学基金(51671156)。

## 收稿日期:

2020-03-26 收到初稿,  
2020-05-07 收到修订稿。

过冷是液态金属凝固赖以进行的前提。受熔体中固相质点或铸型壁的影响, 常规凝固条件下晶体在很小的过冷度下开始形核, 生长速率相应也较为缓慢, 如果采取一定的措施限制甚至消除固相衬底对形核的触发作用, 液态金属凝固的过冷度可以大幅度提高, 热力学结晶驱动力也提高, 从而实现在慢速冷却条件下的快速凝固技术, 此即深过冷凝固技术<sup>[1-4]</sup>。在深过冷凝固技术中, 最常见的研究就是过冷度对凝固路径和组织的影响<sup>[5-6]</sup>, 其次是过热处理对组织的影响<sup>[7-8]</sup>, 而对过冷熔体进行恒温处理的研究尚未见报道。

众所周知, 保温处理(恒温处理)可以降低熔体成分分布梯度, 使组织均匀化、稳定化, 从而对材料的力学性能产生重要影响<sup>[9-13]</sup>。刘海娟<sup>[14]</sup>等人对55CrMo钢进行加热升温 and 延长保温时间发现, 促进了奥氏体均匀化和抑制了贝氏体转变, 并增加均匀细小的马氏体组织, 提高了整体的硬度; 张新明<sup>[15]</sup>等人对2519A铝合金研究发现, 随着保温时间的延长, 析出相和强度均发生改变; 对于半固态合金<sup>[16-22]</sup>研究发现, 随着保温时间的延长, 初生固相的平均尺寸减小, 球状趋势变得明显; Liu K<sup>[23]</sup>等人对低碳高强度钢在900 °C下进行不同时间的等温处理发现, 随保温时间的延长, 以马氏体为主的组织中会产生贝氏体, 拉伸强度提高; 卢竹青<sup>[24]</sup>等人对含铝Monel合金研究发现, 随着保温时间的延长, 合金的组织发生改变, 布氏硬度先增大后减小。众多研究均说明保温处理对材料组织和性能有重要的影响, 但由于过冷熔体很难实现过冷状态下保温条件<sup>[25-26]</sup>, 所以研究很少。因此研究过冷熔体的保温处理对深过冷凝固组织的影响很有必要。

本试验以Ni-B合金为研究对象, 研究过冷保温处理对共晶转变的影响。由于理想的共晶合金(Ni-3.6%B)在熔炼的过程中会出现硼含量损耗, 很难达到完全的共晶合金, 所以以近共晶Ni-3.2%B合金为研究对象, 通过控制凝固过程的感应设备功率实现熔体的过冷状态保温处理, 研究过冷熔体的过冷时间对凝固组织和硬度的影

响,进而揭示相关科学规律。

## 1 试验方法

试验原料为高纯Ni(99.99%)和B(99.999%)。按照预定的比例配好母合金的质量,熔炼在高频感应加热装置和真空电弧炉中进行,加入 $B_2O_3$ 作为除杂和净化作用,熔融3-5遍使合金均匀,这样就可以得到50 g左右的母合金,再将母合金用线切割机切成每个为6 g左右的小试样进行后续的试验。本次试验通过玻璃净化和循环过热法使熔体的过冷度达到稳定,然后通过调节高频感应设备的功率减缓熔体的冷却速率,使其在凝固前有一段近似保温的效果,从而对不同过冷保温时间的组织和硬度进行研究。采用型号为PYROSPOT DG 54N红外测温仪记录过冷熔体保温处理和再辉过程的温度变化,设备的温度分辨率为 $\pm 1$  K,误差为 $\pm 5$  K,响应时间10 ms,设备测得的温度直接显示在电脑软件上。为了防止试样发射率带来的测量误差,最终测量温度采用傅里叶定律校对方程进行温度校准<sup>[27]</sup>。用光学显微镜对微观组织进行观测与分析,再通过型号为402MVD显微硬度机,加载力100 g,加载时间10 s,测出在不同过冷保温时间下合金的显微硬度,表征其力学性能的变化。

## 2 试验结果

### 2.1 不同样品的冷却曲线

通过成分测定,合金为Ni-3.2%B。通过相图可以确定其成分对应的平衡条件下的组织为初生 $\alpha$ -Ni及共晶Ni+Ni<sub>3</sub>B组织。图1分别为试样1-6不同过冷保温时间的冷却曲线,其中 $\Delta t$ 为二次再辉最高温度以下过冷熔体保温的时间, $\Delta T$ 为共晶转变的再辉度,即共晶转变的再辉起始温度和再辉最高温度的差值。需要说明的是由于本文采用的是高灵敏红外测温仪测温,要获得准确过冷度,就需要对直接测试的温度结合样品的发射率进行校准,校准过程较为复杂,也容易引进新的误差,因此为了方便本文都采用再辉度代替过冷度,这是基于大量研究得到再辉度和过冷度是一一对应的事实,而且再辉度相对容易准确测量。

由图1可知,试样1和2再辉度相等( $\Delta T=110$  K),但过冷保温时间相差154 s,试样1保温时间只有9 s,相当于快冷,即为没有保温处理的样品。试样4和6中,再辉度也相等( $\Delta T=125$  K),但过冷保温处理时间都相对较长,试样4的保温时间为327 s,试样6的保温时间为508 s,这两个试样的保温时间相差181 s,所以它们的性能可以展现过冷保温处理的效果。试样4和5,过冷保温处理相差不大,但再辉度相差10 K,可以研究再辉度对组织和性能的影响。6个试样具体的再辉度和过冷保温处理时间如表1所示。

表1 保温处理试样的再辉度和保温时间  
Table 1 The recalescence undercooling and holding time of samples

项目	1	2	3	4	5	6
$\Delta T/K$	110	109	120	125	114	126
$\Delta t/s$	9	163	289	327	351	508

注:  $\Delta T$ -再辉度;  $\Delta t$ -保温时间。

### 2.2 凝固组织

图2-7为试样1-6的凝固组织。试样1是快冷凝固,它与试样2再辉度相等,保温处理时间相差154 s。从组织可以看出,随保温时间的延长,试样2相对于1,初生相分数有明显的增大,形貌从圆球状变成棒状或连接在一起,共晶相由快冷的均匀长条层片状变成细小的层片状。试样4与6,保温时间都在300 s以上,再辉度基本相等(125 K),并且两者保温时间相差181 s,试样4的初生相呈球状,由于再辉度变大,初生相有变小的趋势,且共晶相呈现网状;试样6的保温处理时间最长(508 s),初生相的边角更加圆滑,共晶相呈现细小的片层状。这是由于再辉度较大,形核驱动力增大,初生相形核更加容易,并且硼原子在液固界面的富集促进共晶相的形成。随着保温处理时间的延长,硼原子充分扩散,形成了细小的粒状共晶和片层状共晶。试样4和5,保温处理时间相差较小,再辉度相差10 K,共晶相从网状变成片层状,初生相形貌变化不大,这说明共晶转变再辉度对初生相影响较小,对共晶相的影响较大。

### 2.3 显微硬度

由图8a可知,随着保温时间的延长,初生相 $\alpha$ -Ni的显微硬度逐渐减小,这可能是由于硼原子固溶度降低的原因。图8b为共晶相Ni+Ni<sub>3</sub>B的硬度变化图,试样1保温时间最短,显微硬度为HV357,试样6的保温时间最长,显微硬度达到HV726,虽然数值会有所波动,但整体呈上升的趋势。由图8c可知,随保温时间的延长,析出相Ni<sub>3</sub>B的显微硬度也呈上升的趋势。试样1的显微硬度最低,为HV705,试样6的最高,为HV1033。试样4和6的再辉度相同,但试样6比4的保温时间长,试样6的整体硬度比试样4大,所以过冷保温处理对析出相Ni<sub>3</sub>B的显微硬度起促进作用。

### 2.4 初生相分数

由于再辉时间会对凝固组织分数产生很大影响,所以再辉之前的过冷熔体处理也会对组织产生影响。利用图像分析技术<sup>[28]</sup>,把相同倍数的组织照片分割成4 800个小格子,数出初生相中全满( $N_1$ )和半满( $N_2$ )的格子数目,则初生相分数为 $(N_1+N_2/2)/4 800$ 。图9为初生相分数随再辉度和保温时间的变化关系图,

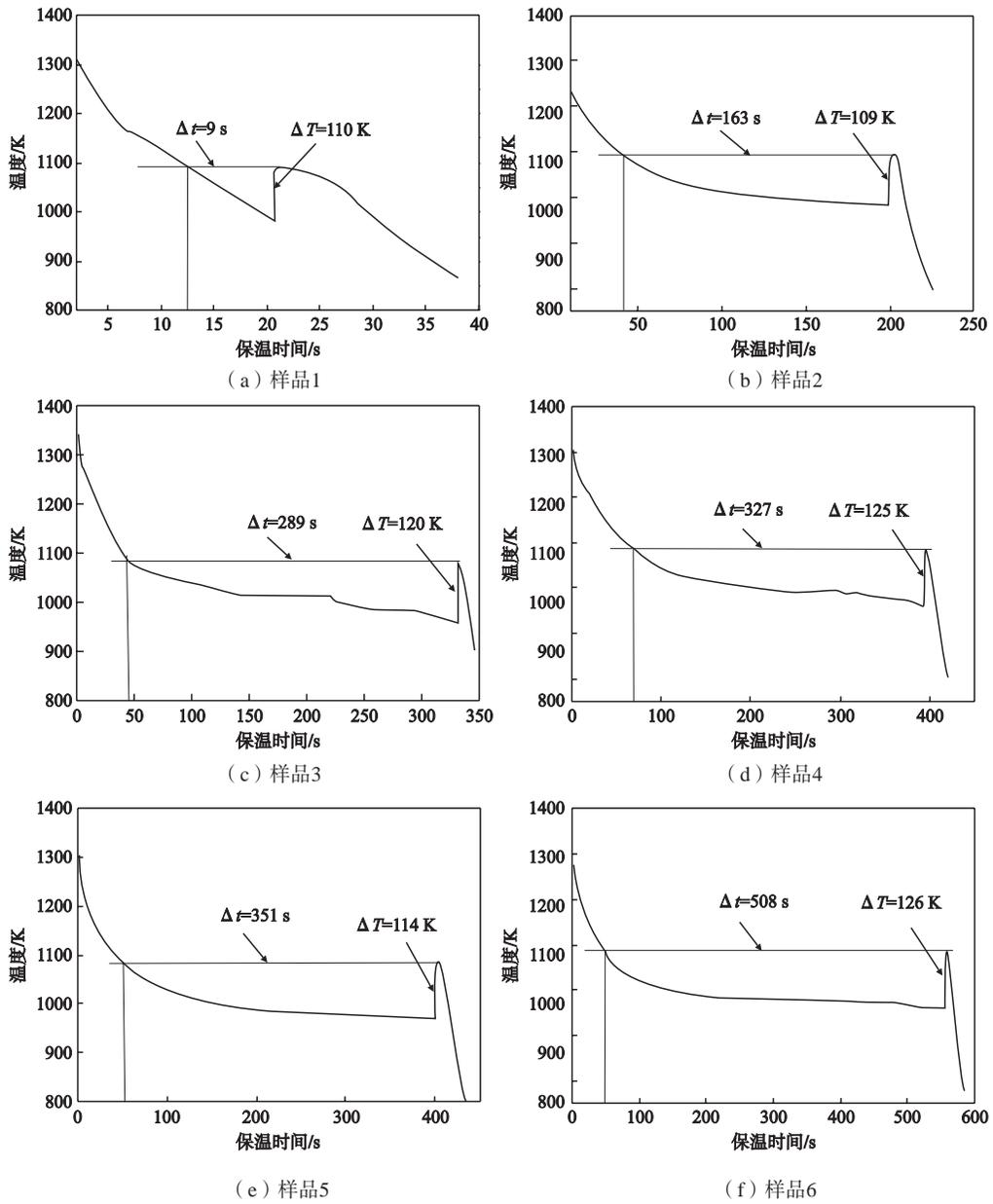
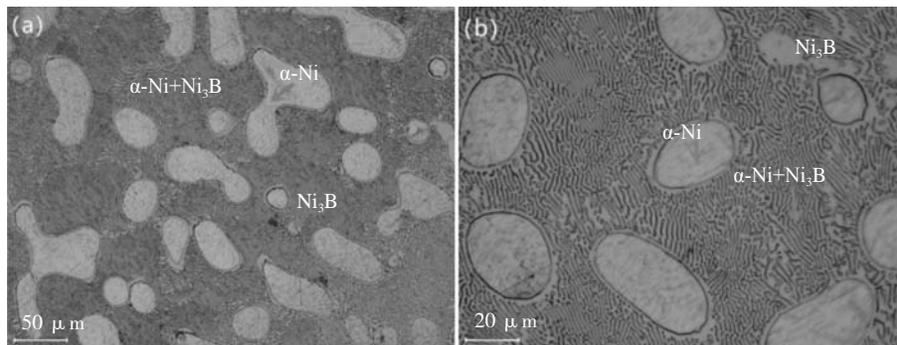


图1 不同过冷保温处理的试样冷却曲线

Fig. 1 The cooling curves of samples with different holding times during isothermal treatment of undercooled melt



(a) 低放大倍数

(b) 高放大倍数

图2 快冷试样1的凝固组织

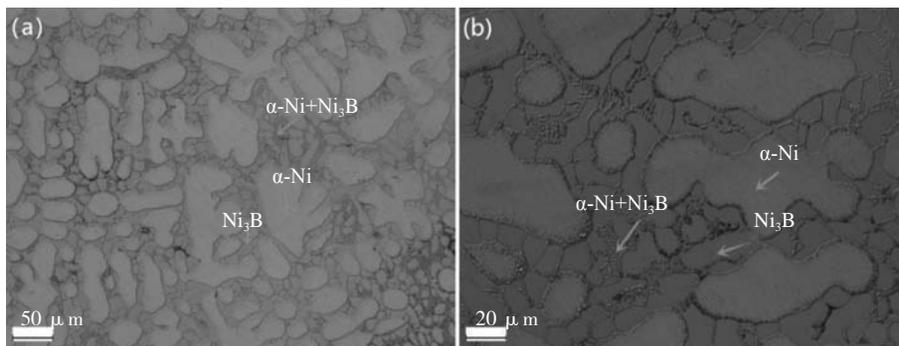
Fig. 2 Microstructure of rapidly solidified sample 1

可以看出初生相分数随保温时间的延长而增大,但是增幅随着保温时间的延长而减小。如在相同再辉度(110 K)的试样1和2中,试样2(163 s)的相分数为65%,快冷试样1的相分数为32%,相分数增长了50%;而在相同再辉度(125 K)的试样4和6中,试样6(508 s)的相分数为85%,试样4(327 s)的相分数为78%,相分数仅增长了7%。初生相分数也受再辉度的影响,如在试样4和5中,保温时间都为330 s左右,试样4的再辉度比试样5大10 K,相分数增长了4%。这说明再辉度和过冷保温处理均对初生相分数产生影响,并且

保温处理的作用会随时间的延长而减弱。

## 2.5 分析讨论

从不同过冷保温时间处理下的凝固组织、显微硬度和初生相分数的结果来看,保温处理对此均产生一定的影响。从保温处理后的凝固组织看出(如图2-7),快冷试样1(9 s)的初生相为圆球状,共晶相为规则层片状,这是由于冷速很快,热传输系数远远大于原子扩散系数,热量迅速导出,相当于增加了原子扩散阻力, $\text{Ni}_3\text{B}$ 和 $\alpha\text{-Ni}$ 的生长速率相等,所以形成

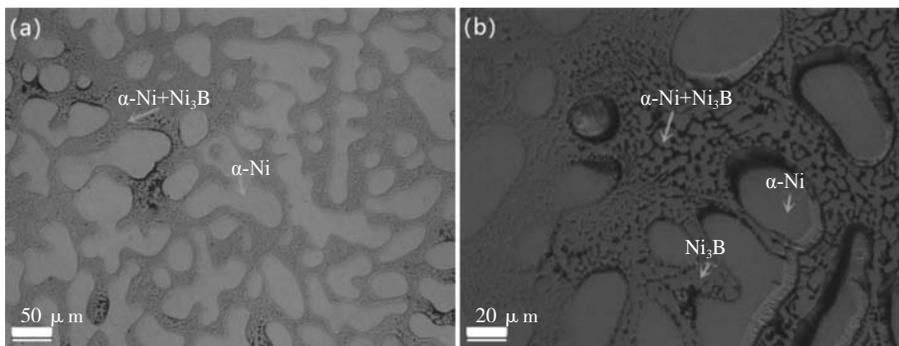


(a) 低放大倍数

(b) 高放大倍数

图3 试样2(保温时间为163 s)的凝固组织

Fig. 3 Microstructure of sample 2 with  $\Delta t=163$  s

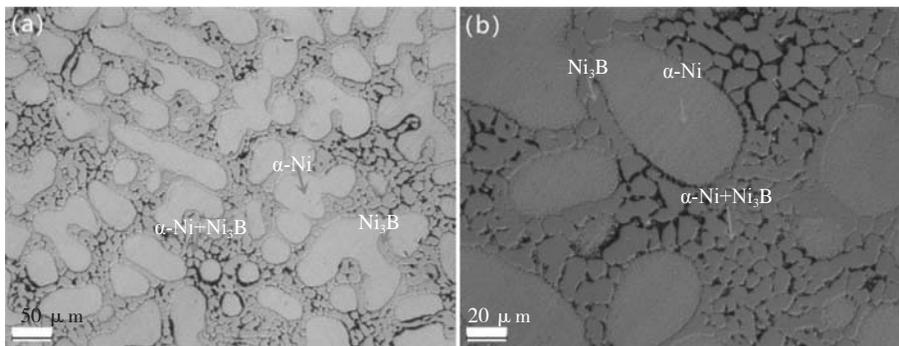


(a) 低放大倍数

(b) 高放大倍数

图4 试样3(保温时间为289 s)的凝固组织

Fig. 4 Microstructure of sample 3 with  $\Delta t=289$  s



(a) 低放大倍数

(b) 高放大倍数

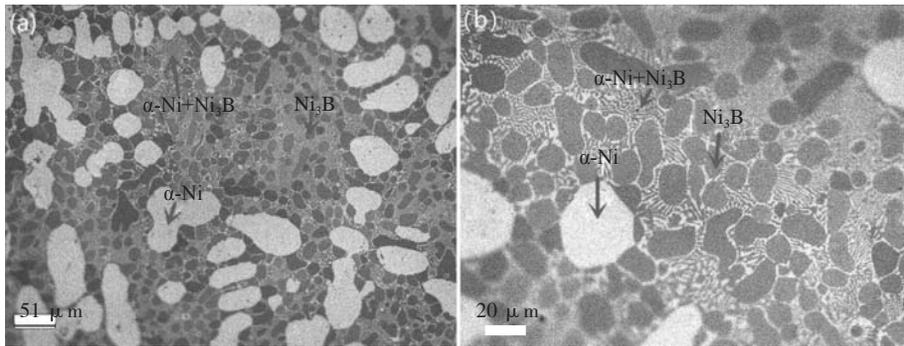
图5 试样4(保温时间为327 s)的凝固组织

Fig. 5 Microstructure of sample 4 with  $\Delta t=327$  s

长条状层片规则共晶。随着保温时间的延长，初生相呈棒状和球状，边角变得光滑，为非小平面生长；共晶相从长条的片层状变成网状再到细小层片状。这是由于保温处理延缓熔体中结晶潜热的释放，为初生相的生长创造了时间条件，减缓被重熔的影响，同时液/固界面前沿硼原子富集，为Ni<sub>3</sub>B相的产生创造了形核条件，即促进共晶相的形成。保温时间较短时，结晶潜热释放很快，大部分共晶组织经过再辉过程的熟化和熔断，呈颗粒状生长；而相对于保温时间较长的，液态金属凝固过程缓慢，共晶相在初生相间以细小层

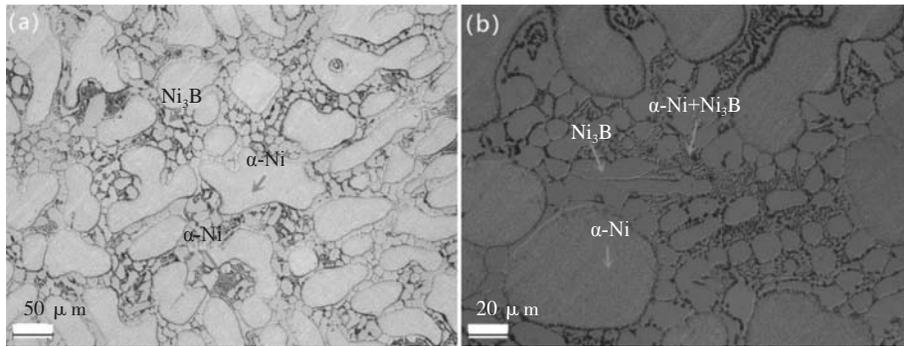
状或网状形式生长。

材料的硬度取决于硬质相的数量，Ni-B合金中硼化物为硬质相，所以硼原子对合金的显微硬度起着关键作用。Silva<sup>[29]</sup>等人研究Al-Fe合金中，Fe的含量和组织形貌对硬度有一定的影响；沙莎<sup>[30]</sup>等人对Co-Mo过共晶合金研究发现，初生枝晶中Co元素含量的增高，其维氏硬度逐渐升高。由于保温处理的作用，减缓冷速且抑制结晶潜热释放，熔断现象减少，硼原子充分扩散，初生相中硼原子的固溶度减小，所以初生相的显微硬度值呈现下降的趋势（图8a）。过冷状态使硼原



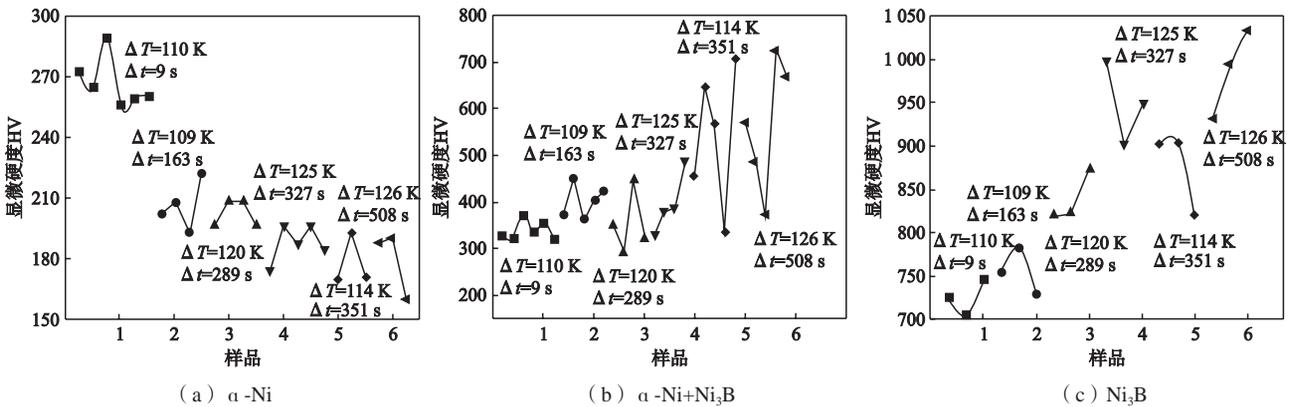
(a) 低放大倍数 (b) 高放大倍数

图6 试样5（保温时间为351 s）的凝固组织  
Fig. 6 Microstructure of sample 5 with  $\Delta t=351$  s



(a) 低放大倍数 (b) 高放大倍数

图7 试样6（保温时间为508 s）的凝固组织  
Fig. 7 Microstructure of sample 6 with  $\Delta t=508$  s



(a) α-Ni

(b) α-Ni+Ni<sub>3</sub>B

(c) Ni<sub>3</sub>B

图8 不同试样的显微硬度变化图

Fig. 8 Microhardness change trends of different phases in different samples

子在固液界面富集，保温处理使得硼原子充分扩散，促进硬质相 $\text{Ni}_3\text{B}$ 的形成，导致共晶相硬度整体呈现增长的趋势（图8b）。

如图9所示，随着再辉度的增大，初生相分数逐渐增大。Xu<sup>[31]</sup>等人对Ni-B合金研究发现，初生相分数的大小取决于共晶转变过冷度，初生相的形态取决于初生相转变过冷度；Paliwal<sup>[32]</sup>等人对Mg-Al合金研究发现，第二相分数不仅取决于冷却速率，还和温度梯度有关。本试验不仅验证了共晶转变过冷度对初生相分数的影响，而且发现保温时间也影响初生相分数。随着保温时间的延长，初生相分数增大，但是增幅会缓慢减小，这是因为初生相的增长是有限的，并不会无限长大。

### 3 结论

(1) 随着过冷熔体保温处理时间的延长，初生相 $\alpha$ -Ni的形貌由棒状转为球状，边角变圆滑，其硬度从HV289下降到HV160；共晶相Ni+ $\text{Ni}_3\text{B}$ 的形貌从长条片层状转到网状，再转到细小的片层状，其硬度从

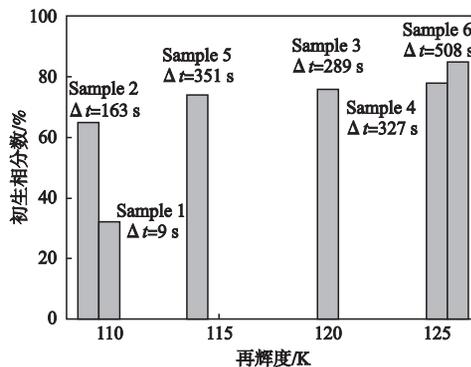


图9 不同试样的初生相分数变化图

Fig. 9 The fraction change of primary phase in different samples HV302到HV726逐渐上升； $\text{Ni}_3\text{B}$ 相的硬度也逐渐上升，最高达到HV1033。

(2) 随着再辉度的增大，初生相 $\alpha$ -Ni的相分数从快冷试样1（110 K）的32%逐渐增大到试样6（126 K）的85%；在相同再辉度下，随着保温处理时间的延长，相分数逐渐增大，但是增幅逐渐减小。说明过冷熔体的初生相分数受再辉度和保温处理的共同影响。

#### 参考文献:

- HERLACH D M. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts [J]. Key Engineering Materials, 1993, 81-83 (2) : 83-94.
- 李德林, 杨根仓, 周尧和. 深过冷合金再辉与凝固组织的研究 [J]. 金属学报, 1990, 28 (10) : 422-425.
- WILLNECKER R, HERLACH D M, FEUERBACHER B. Evidence of nonequilibrium processes in rapid solidification of undercooled metals [J]. Physical Review Letters, 1989, 62 (23) : 2707-2710.
- WEI B, HERLACH D M, SOMMER F, et al. Rapid solidification of undercooled eutectic and monotectic alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 1993, 173 (1-2) : 355-359.
- MUNITZ A, VENKERT A, LANDAU P, et al. Microstructure and phase selection in supercooled copper alloys exhibiting metastable liquid miscibility gaps [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47 (23) : 7955-7970.
- MUNITZ A, BAMBERGER M, VENKERT A, et al. Phase selection in supercooled Cu-Nb alloys [J]. Journal of Materials Science, 2009, 44 (1) : 64-73.
- WANG C, ZHANG J, LIU L, et al. Effect of melt superheating treatment on directional solidification interface morphology of multi-component alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27 (7) : 668-672.
- WANG H, SU H, ZHANG J, et al. Effect of melt thermal history on solidification behavior and microstructural characteristics of a third-generation Ni-based single crystal superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 430-437.
- YANG J, WANG X, CAO B, et al. Tailoring the microstructure of a  $\beta$ -Solidifying TiAl alloy by controlled post-solidification isothermal holding and cooling [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2017, 48 (10) : 5095-5105.
- MUNITZ A. Liquid separation effects in Fe-Cu alloys solidified under different cooling rates [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 1987, 18 (3) : 565-575.
- MUNITZ A, BAMBERGER A M, WANNAPARHUN S, et al. Effects of supercooling and cooling rate on the microstructure of Cu-Co-Fe alloys [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41 (10) : 2749-2759.
- BATTEZZATI L, CURIOTTO S, JOHNSON E. Undercooling and demixing in rapidly solidified Cu-Co alloys [J]. Materials science & Engineering A, 2007, 449-451 (none) : 7-11.
- KENEL C, LEINENBACH C. Influence of cooling rate on microstructure formation during rapid solidification of binary TiAl alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 637: 242-247.
- 刘海娟, 李辉平, 侯弘历, 等. 加热温度及保温时间对55CrMo钢相变的影响 [J]. 金属热处理, 2017 (12) : 140-147.
- 张新明, 刘波, 刘瑛, 等. 温度与保温时间对2519A铝合金高温力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2007 (10) : 1561-1566.
- ZHANG L, LIU Y B, CAO Z Y, et al. Effects of isothermal process parameters on the microstructure of semisolid AZ91D alloy produced by SIMA [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209 (2) : 792-797.
- LI Qingchun, YANG Bo, LI Chong, et al. Influence of semi-solid isothermal treatment on eutectic carbide in Cr12MoV steel [J]. China Foundry, 2014, 11 (6) : 498-502.
- ZHANG Y, HUANG X F, MA Y, et al. Effects of Sm addition on microstructural evolution of Mg-6Zn-0.4Zr alloy during semi-solid

- isothermal heat treatment [J]. *China Foundry*, 2017, 14 (2) : 85–92.
- [19] YANG M B, PAN F S. Effects of holding temperature and time on semi-solid isothermal heat-treated microstructure of ZA84 magnesium alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18 (3) : 566–572.
- [20] QIN Q D, ZHAO Y G, LIU C, et al. Effect of holding temperature on semisolid microstructure of Mg<sub>2</sub>Si/Al composite [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 416 (1-2) : 143–147.
- [21] CAO L J, GUO-RUI M A, TANG C C. The effect of isothermal holding on the microstructures and mechanical properties of a low carbon alloy steel [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22 (10) : 2364–2369.
- [22] MA G R, LI X L, XIAO L, et al. Effect of holding temperature on microstructure of an AS91 alloy during semisolid isothermal heat treatment [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 496 (1-2) : 577–581.
- [23] LIU K, HE T Q, WAN X L, et al. The effect of isothermal holding on the microstructures and mechanical properties of a low carbon alloy steel [J]. *Materials Characterization*, 2011, 62 (3) : 340–345.
- [24] 卢竹青, 王富, 范志康. 熔体保温时间对含铝Mn-1合金组织与性能的影响 [J]. *稀有金属快报*, 2008 (11) : 20–26.
- [25] PEREPEZKO J H, WILDE G. Melt undercooling and nucleation kinetics [J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2016, 20 (1) : 3–12.
- [26] LI M J, NAGASHIO K, ISHIKAWA T, et al. Microtexture and macrotexture formation in the containerless solidification of undercooled Ni-18.7at.%Sn eutectic melts [J]. *ActaMaterialia*, 2005, 53 (3) : 731–741.
- [27] GANDIN C A, MOSBAH S, VOLKMANN T, et al. Experimental and numerical modeling of equiaxed solidification in metallic alloys [J]. *ActaMaterialia*, 2008, 56 (13) : 3023–3035.
- [28] XU J F, JIAN Z Y, LIAN X. An application of box counting method for measuring phase fraction [J]. *Measurement*, 2007, 100 : 297–300.
- [29] SILVA B L, GARCIA A, JOS? E, et al. The effects of microstructure and intermetallic phases of directionally solidified Al-Fe alloys on microhardness [J]. *Materials Letters*, 2012, 89 (none) : 291–295.
- [30] 沙莎, 王伟丽, 吴宇昊, 等. 深过冷条件下Co7Mo6金属间化合物的枝晶生长和维氏硬度研究 [J]. *物理学报*, 2018, 67 (4) : 1–10.
- [31] XU J F, LIU F, XU X L, et al. Undercooled solidification of Ni-3.3wt%B alloy and cooling curve description [J]. *Materials Science & Technology*, 2013, 29 (1) : 36–42.
- [32] PALIWAL M, KANG D H, ESSADIQI E, et al. Variations of microsegregation and second phase fraction of binary Mg-Al Alloys with solidification parameters [J]. *Metallurgical and Materials Transactions, A*, 2014, 45 (8) : 3308–3320.

## Effect of Melt Undercooling Treatment on Microstructure and Hardness of Ni-3.2%B Alloy

WANG Xiao<sup>1</sup>, XU Jun-feng<sup>1,2</sup>

(1. The Shaanxi Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, Shannxi, China. 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710021, Shannxi, China)

### Abstract:

Both superheating and undercooling isothermal treatments have important effects on the structure and properties of materials. At present, there are many studies on the superheating isothermal treatment. Due to the difficulty of controlling the undercooled state, isothermal treatment of undercooled melts has few reports. In the study, the undercooled Ni-3.2wt.%B melt was fully purified through the traditional glass purification and cyclic superheating methods. Then, the temperature change during the solidification was controlled by adjusting the heating power of the equipment during the cooling, so that the undercooled melt underwent a near-constant temperature treatment process before the solidification. Finally, the undercooled melt with a holding time of up to 508 s was obtained, and the effects of different holding times on the solidification structure, hardness and the fraction of the primary phase were analyzed. The results show that with the extension of holding times of the undercooled melt, the phase fraction of the primary phase  $\alpha$ -Ni gradually increased, the morphology of edges and corners became rounded and its microhardness decreased, from HV289 (holding 9 s) to HV160 (holding 508 s). The eutectic structure changed from strip lamellar to net and then to fine lamellar, and its microhardness gradually increased, reaching HV726 at the highest. The microhardness of Ni<sub>3</sub>B phase also increased gradually, and the maximum value was HV1033.

### Key words:

Ni-B alloy; undercooling; isothermal treatment; microhardness; phase fraction