

## 快速凝固 Ni-Al 合金中的组成相 \*

巴发海

(北京科技大学材料学院, 北京 100083)

沈宁福

(郑州大学材料研究中心, 郑州 450002)

**摘 要** 选取了 Ni-Al 系六种合金成分 ( $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ ,  $\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{68.5}$ ,  $\text{Ni}_{39}\text{Al}_{61}$ ,  $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ ,  $\text{Ni}_{72.2}\text{Al}_{27.8}$ ,  $\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}$ ), 采用熔体旋转法分别制备出不同厚度 (30—120  $\mu\text{m}$ ) 的条带试样. 用 XRD 的  $K$  值法对其组成相作了定量测定. 结果表明, 快速凝固组成相与常规凝固组成相有较大差异. 快速凝固析出的相中, 具有较低液相线温度的化合物相有较大幅度的增加, 冷却不同, 组成相中各相的含量也不相同. 用当前快速凝固的形核理论和枝晶生长模型对实验结果作了理论分析与计算. 结果表明, 具有较高液相线温度的化合物相是先析出相, 而具有较低液相线温度的化合物相具有生长速度上的优势. 分析认为, 快速凝固的冷却速率和竞争相之间的生长速度的差异是最终相组成变化的主要原因.

**关键词** Ni-Al 合金, 相组成, 快速凝固

**中图分类号** TG113.12, TG244      **文献标识码** A      **文章编号** 0412-1961(2001)08-0845-07

## PHASES PRECIPITATED IN RAPIDLY SOLIDIFIED Ni-Al ALLOYS

BA Fahai

Materials Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

SHEN Ningfu

Research Centre for Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002

Correspondent: BA Fahai, Tel: (0371)3887506

Manuscript received 2000-12-14, in revised form 2001-04-09

**ABSTRACT** Rapidly solidified ribbons (30—120  $\mu\text{m}$  in thickness) of Ni-Al alloys with 25%—74%Ni (atomic fraction) were obtained by melt spinning. The phases in as-quenched samples are quantitatively analyzed by X-ray diffraction (XRD)  $K$ -value method. The results indicate that the phases in the rapidly solidified samples differ significantly from those in the conventional cast ingots. In rapidly solidified alloys the amount of phases with lower liquidus temperature is larger than that in conventional solidified alloys. The amount of constitutive phases varies also with cooling rate for the same alloy. By using nucleation theory and dendrite growth model of rapid solidification alloy, the experimental results were analysed and it is shown that the phase with higher liquidus temperature is the primary phase, while the growth velocity of phase with lower liquidus temperature is larger than that with higher liquidus temperature. The differences of cooling rate and of the growth velocity between the competing phases are the main factors resulting in the change in the constitutive phases.

**KEY WORDS** Ni-Al alloy, phase constitution, rapid solidification

Ni-Al 合金中存在多种金属间化合物相, 其中  $\text{Ni}_3\text{Al}$  作为高温结构材料的研究最引人注目;  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  和  $\text{NiAl}_3$  金属间化合物是制备骨架 Ni 催化剂前置体合金中的重要构成相. 当前, 金属间化合物的快速凝固研究是快速凝固领域的一个热点课题. 研究证明, Ni-Al 合金快速凝固

的相构成与常规凝固明显不同<sup>[1,2]</sup>. Pohla 等<sup>[1]</sup> 利用透射电镜和 X 射线衍射技术对低 Ni (10%—35%, 原子分数, 下同) 合金快速凝固相组成中的亚稳相的结构和溶质含量进行了详细的研究. Shen 等<sup>[2]</sup> 在更宽范围内 (20%—75%Ni) 考察了 Ni-Al 合金常规凝固和快速凝固组成相的显微结构, 同时对相含量进行了半定量测定. 通过对两种凝固过程的凝固路径以及形核、生长动力学的定性分析与比较, 认为有效合金浓度、熔体冷却速度、起始形核过冷度、生长速度是凝固过程中的主要动力学影响因素. 但是, 他们对相组成变化的定性研究尚局限于两种不

\* 国家自然科学基金资助项目 59771033

收到初稿日期: 2000-12-14, 收到修改稿日期: 2001-04-09

作者简介: 巴发海, 男, 1966 年生, 博士生

同凝固条件下组成相之间的差别, 没能对不同冷却速度下组成相含量变化进行定量测定, 相组成的变化规律以及对相组成变化的理论分析等方面也不够具体和深入。

本文拟对组成相的含量变化进行定量测定, 详细研究不同冷却条件下相含量的变化规律, 用快速凝固的形核、生长理论对快速凝固相组成的变化进行必要的数值计算分析和讨论。

## 1 实验方法

### 1.1 试样制备

配制六种合金成分分别为  $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 、 $\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{68.5}$ 、 $\text{Ni}_{39}\text{Al}_{61}$ 、 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ 、 $\text{Ni}_{72.2}\text{Al}_{27.8}$ 、 $\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}$ 。合金熔炼在氩气保护下的中频感应炉内进行, 配置合金均采用纯元素, 其中, Ni、Al 纯度均大于 99.8%(质量分数)。熔炼完毕后浇入已预热到 573 K 的金属型内, 制成直径为 12 mm 的常规凝固试样棒, 然后在非晶条带制备机上制成厚度在 30—120  $\mu\text{m}$ 、宽度在 3—10 mm 的快速凝固条带试样。

### 1.2 相组成测定

试样与条带均在 WL-1 型球磨机内制备成粒度小于 30  $\mu\text{m}$  的粉末, 然后在 Philips PW1700 X 射线衍射仪上 ( $\text{CuK}\alpha$  射线) 进行物相分析。相组成的测定采用  $K$  值法, 各相的  $K$  值分别采用退火和平衡凝固试样实验进行测定 [3]。

## 2 实验结果

试样类型及相组成的测定结果列于表 1。

常规凝固的冷却速度大约为 10 K/s; 快速凝固条带试样的起始冷却速度可采用下式作近似估算 [4]

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0} = -\frac{h}{\rho \cdot C_{pl} \cdot d} (T_0 - T_b) \quad (1)$$

式中  $d$ —条带的厚度,  $\rho$ —合金熔体的密度,  $T_0$ —合金的喷射温度,  $T_b$ —急冷衬底的温度 (取为室温 298 K),  $h$ —界面换热系数 ( $10\text{--}30 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , 在本实验条件下取  $15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ),  $C_{pl}$ —合金的比热容。对处于过冷状态 Ni—Al 化合物相的比热容还没有足够的实验数据, 根据已有研究结论在过冷度小于 100 K 范围内比热容变化很小 [5], 因此, 此处忽略温度和成分的影响。

相组成随合金化学成分和凝固冷却速度的变化示于图 1、2。在同一冷却速度下, 对低 Ni 端合金 ( $\text{Ni} < 50\%$ ), 随 Ni 的增加,  $\text{NiAl}_3$  相的重量分数有较大幅度的下降,  $\text{Ni}_2\text{Al}$  相则有较大幅度的提高,  $\alpha\text{-Al}$  有所下降,  $\text{NiAl}$  相有所增加。Ni 含量越低 ( $< 31.5\%$ ) 相组成的变化趋势就越明显 (见图 1)。对高 Ni 端合金成分 ( $\text{Ni} > 50\%$ ), 随 Ni 的增加,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相对有较大幅度的增加,  $\text{NiAl}$  则呈明显的下降趋势, 而且 Ni 含量越高, 变化趋势越陡 (见图 2)。无论铸态亦或快速凝固态均有同样的规律, 而且台

金成分对铸态相组成的影响要远大于冷却速度的影响。相比较而言, 合金成分对高 Ni 区相组成的影响要远小于低 Ni 区。

从图 1、2 可以看出, 快速凝固的相组成与常规凝固明显不同。低 Ni 端 ( $\text{Ni} < 50\%$ ) 合金中,  $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$  对冷却速度比较敏感, 快速凝固后  $\alpha\text{-Al}$  明显减少,  $\text{NiAl}_3$  相的质量分数明显增加, 同时  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相的质量分数有一定程度的下降。与  $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$  合金相比, 随 Ni 含量的提高, 相组成中  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  成为主要结晶相, 随冷速的提高,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  质量分数有所提高, 但增幅不大, 而  $\text{NiAl}$  相则有所下降。对高 Ni 端合金成分 ( $\text{Ni} > 50\%$ ), 快速凝固后相组成中  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相有较大幅度的增加, 而且随冷速的提高而呈增加趋势,  $\text{NiAl}$  相则呈明显的下降趋势。

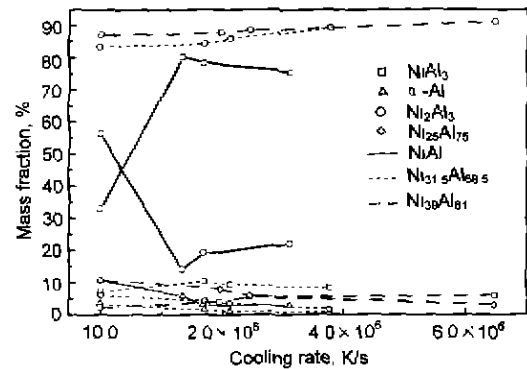


图 1 合金成分和冷却速度对相组成的影响 ( $\text{Ni} < 50\%$ )

Fig.1 Effect of cooling rate on  $\text{NiAl}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  and  $\text{NiAl}$  phase contents in  $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ ,  $\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{68.5}$ , and  $\text{Ni}_{39}\text{Al}_{61}$  alloys

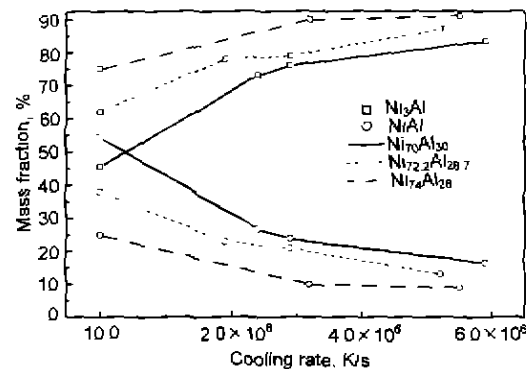


图 2 合金成分和冷却速度对相组成的影响 ( $\text{Ni} > 50\%$ )

Fig.2 Effect of cooling rate on  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\alpha\text{-Al}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  and  $\text{NiAl}$  phase contents in  $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ ,  $\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{68.5}$ , and  $\text{Ni}_{39}\text{Al}_{61}$  alloys

由上述实验结果分析可知, 快速凝固后具有较低液相线温度的中间相的质量分数相对增加较多, 而且 (除  $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$  合金外) 随冷却速度的提高, 仍呈上升趋势。

表 1 试验合金不同凝固条件下的定量相组成  
 Table 1 Quantitative phase analysis of alloy under different solidification conditions

Alloy	Melting point, K	Samples	Cooling rate, K/s	(mass fraction, %)				
				$\alpha$ -Al	NiAl <sub>3</sub> *	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> **	NiAl***	Ni <sub>3</sub> Al
Ni <sub>25</sub> Al <sub>75</sub>	1373	Equilibrium			100			
		As cast	10	11	33	56		
		Ribbon (100 $\mu$ m)	$1.3 \times 10^6$	6	80	14		
		Ribbon (80 $\mu$ m)	$1.6 \times 10^6$	3	78	19		
		Ribbon (45 $\mu$ m)	$3.1 \times 10^6$	3	75	22		
Ni <sub>31.5</sub> Al <sub>68.5</sub>	1613	equilibrium			38	62		
		As cast	10	3	7	83	7	
		Ribbon (100 $\mu$ m)	$1.7 \times 10^6$	2	10	84	4	
		Ribbon (70 $\mu$ m)	$2.1 \times 10^6$	1	9	86	4	
		Ribbon (45 $\mu$ m)	$3.8 \times 10^6$	1	8	89	2	
Ni <sub>39</sub> Al <sub>61</sub>	1843	Equilibrium				100		
		As cast	10		2	87	11	
		Ribbon (110 $\mu$ m)	$1.9 \times 10^6$		4	88	8	
		Ribbon (80 $\mu$ m)	$2.4 \times 10^6$		5	89	6	
		Ribbon (30 $\mu$ m)	$6.5 \times 10^6$		6	91	3	
Ni <sub>70</sub> Al <sub>30</sub>	1680	Equilibrium				14	86	
		As cast	10				54	46
		Ribbon (100 $\mu$ m)	$2.4 \times 10^6$				27	73
		Ribbon (80 $\mu$ m)	$2.9 \times 10^6$				24	76
		Ribbon (40 $\mu$ m)	$5.9 \times 10^6$				16	84
Ni <sub>72.2</sub> Al <sub>27.8</sub>	1694	Equilibrium					6	94
		As cast	10				38	62
		Ribbon (120 $\mu$ m)	$1.9 \times 10^6$				23	78
		Ribbon (80 $\mu$ m)	$2.9 \times 10^6$				21	79
		Ribbon (45 $\mu$ m)	$5.2 \times 10^6$				13	87
Ni <sub>74</sub> Al <sub>26</sub>	1668	Equilibrium						100
		As cast	10				25	75
		Ribbon (65 $\mu$ m)	$3.2 \times 10^6$				10	90
		Ribbon (30 $\mu$ m)	$5.5 \times 10^6$				9	91

\*—Including metastable Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> phase with similar structure to stable NiAl<sub>3</sub> phase;

\*\*—Including decagonal quasicrystal  $\delta$ -NiAl phase with similar structure to stable Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> phase;

\*\*\*—Martensite phase transformed from NiAl phase

### 3 数值计算模型

#### 3.1 形核动力学模型

对于快速凝固条件下的异质形核过程, 某一析出相的瞬态形核孕育期 ( $t_{tr}$ ) 可用下式表示<sup>[6]</sup>

$$t_{tr} = \frac{7.2R_g \cdot f(\theta)}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{a^3}{d_a^2 \cdot X_{L,eff}} \cdot \frac{T_r}{D \cdot \Delta S_m \cdot \Delta T_r^2} \quad (2)$$

式中,  $T_r$ —无量纲过冷度,  $T_r = T/T_m$ ,  $T_m$ —固相熔点,  $T$ —熔池温度,  $\Delta T_r = 1 - T_r$ ;  $a$ —原子跃迁距离,  $d_a$ —固相的平均原子直径,  $\Delta S_m$ —融化熵;  $X_{L,eff}$ —有效合金浓度,  $X_{L,eff}$  是一个小于 1 的数值, 愈接近于 1, 表示形核固相的成分愈接近合金熔体的成分;  $R_g$ —气

体常数,  $\theta$ —非均质形核接触角, 对 Ni-Al 合金取  $40^\circ$ ,  $f(\theta) = 0.25[2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta]$ ;  $D$ —溶质在液相内的自扩散系数,  $D$  可通过 Stokes-Einstein 方程计算

$$\frac{\eta D}{T} = \frac{k_B}{6d_v} \quad (3)$$

$$\eta = 10^{-4.3} \exp[3.34T_i/(T - T_g)] \quad (4)$$

其中  $k_B$ —Boltzman 常数;  $T_g$ —合金理想的玻璃转变温度, 在本文中考虑到合金熔点温度与成分的变化取  $T_g = 0.25T_i$  ( $T_i$ —合金的液相线温度), 式 (2) 表明形核孕育期是由熔体过冷度 ( $T_r$ ) 控制的, 胚核成分与熔体成分的偏离减少了临界晶胚形核的可能性, 因而增加了孕育时间, 在多相竞争形核过程中  $t_{tr}$  小的相优先形核, 相反则其

形核就会受到抑制。瞬态形核率 ( $J_t$ ) 和稳态形核率 ( $J_s$ ) 之间存在下述关系

$$J_t = J_s \left[ 1 + 2B \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-m^2 t / \tau) \right] \quad (5)$$

式中  $t$ —时间;  $\tau$ —时间滞后;  $B$ —与预置原子团簇有关的系数。对于凝固开始前足够过热的液体,  $B=1$ 。当  $t > 5\tau$  时  $J_t/J_s$  可达 0.99, 因而  $t=5\tau$  称为瞬态延续时间  $t_{tr}$ , 也即瞬态形核孕育期。显然, 当  $t > t_{tr}$  时就可以用  $J_s$  来衡量不同析出相的相对形核率大小

$$J_s = \frac{N_v d_a^2 X_{L,eff} (1 - \cos\theta) \sigma_m^{1/2} \cdot D}{a^3 \sqrt{f(\theta) R_g T}} \exp[-\Delta G^* / KT] \quad (6)$$

式中  $N_v$ —过冷熔体中潜在的形核质点数;  $\sigma_m$ —摩尔界面能;  $\Delta G^*$ —含有  $n^*$  个原子的临界晶核形成自由能或形成功

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\alpha^3 f(\theta)}{3R_g} \frac{\Delta S_m}{\Delta T_r^2 T_r} KT \quad (7)$$

式中  $\alpha$ —结构因子

### 3.2 晶体生长的动力学模型

过冷熔体中晶体生长可用枝晶生长的 BCT 模型<sup>[7]</sup>进行理论计算。BCT 模型中熔池过冷可以分为五个组成部分。

热过冷

$$\Delta T_t = \frac{L}{C_{Pl}} \text{Iv}(P_t) \quad (8)$$

曲率过冷

$$\Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r} \quad (9)$$

溶质过冷

$$\Delta T_c = m_v C_0 \left[ 1 - \frac{m_v/m_e}{1 - (1-k)\text{Iv}(P_c)} \right] \quad (10)$$

动力学过冷

$$\Delta T_k = -\frac{m_v C_0 [k_e - k(1 - \ln \frac{k}{k_e})]}{(1 - k_e)[1 - (1-k)\text{Iv}(P_c)]} + \frac{v}{\mu_0} \quad (11)$$

非平衡影响

$$\Delta T_{ne} = (m - m_v) C_0 \quad (12)$$

总过冷度

$$\Delta T = \Delta T_t + \Delta T_c + \Delta T_r + \Delta T_k + \Delta T_{ne} \quad (13)$$

式中  $C_0$ —合金成分;  $r$ —枝晶端部半径;  $P_t$ —热 Peclet 数 ( $P_t = \frac{rv}{2\alpha L}$ ,  $v$ —枝晶生长速度, 下同);  $k$ —非平衡溶质分配系数 ( $k = \frac{k_e + \alpha/D \cdot v}{1 + \alpha/D \cdot v}$ );  $m_v$ —非平衡液相线斜率 ( $m_v = m_e \left( 1 + \frac{k_e - k + k \ln k/k_e}{1 - k_e} \right)$ );  $\text{Iv}(P)$ —Ivantsov 函数

( $\text{Iv}(P) = 1 - \frac{1}{P} - \frac{2}{P^2}$ );  $P_c$ —溶质 Peclet 数 ( $P_c = \frac{rv}{2D}$ );  $\mu_0$ —界面动力学系数 ( $\mu_0 = v_0(k_e - 1)/m_v$ ,  $v_0$ —对金属间化合物为界面的溶质原子扩散速度,  $v_0 = 0.5$  m/s)。

枝晶端部半径

$$r = \frac{\Gamma/\sigma^*}{\frac{P_t L}{C_{Pl}} \xi_l - \frac{2m_v P_c C_0 (1-k)}{1 - (1-k)\text{Iv}(P_c)} \xi_c} \quad (14)$$

式中,  $\xi_l = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* P_t^2}}}$ ,  $\xi_c = 1 + \frac{2k}{1 - 2k - \sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* P_c^2}}}$ ,  $\sigma^*$ —稳定性常数 ( $\sigma^* = 0.025$ )

式 (8)~(14) 均为熔池温度与枝晶生长速度、端部半径的函数, 因此, 联立求解 (13), (14) 就可以得出枝晶生长速度  $v$  和枝晶生长半径  $r$  与熔池温度 (过冷度) 之间的关系。

### 4 数值计算结果

理论上连续冷却条件下快速凝固的每一个微小时间段内都可作为等温过程处理, 因此, 瞬态形核和晶体生长的理论计算就可以采用连续等温方法进行。图 3~7 是计算结果 (参数选择见表 2 和表 3)。

图 3a 表明,  $\text{Ni}_{31.5}\text{Al}_{68.5}$  合金快速凝固条件下, 实际冷却速度曲线先后穿过  $\text{NiAl}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 、 $\text{NiAl}_3$  的 TTT (transient transformation time) 曲线, 因此, 相的析出次序是  $\text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}_3$ 。根据已有研究<sup>[2]</sup>及表 1 中估价的起始冷速, 实际起始形核过冷度不可能达到  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  的亚稳液相线温度以下, 因此,  $\text{NiAl}$  相作为先析出相不可避免。图 3b 表明, 在  $\text{NiAl}$  的亚稳液相线温度以下存在  $\text{NiAl}$  与  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  的竞争形核、生长区间, 在此区间  $\text{NiAl}$  的形核率高于  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 。同样道理, 在  $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$  合金中相析出次序是  $\text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$  (图 4a), 在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  和  $\text{NiAl}$  的竞争形核、生长区间,  $\text{NiAl}$  相在形核率上占有绝对的优势 (图 4b)。

其它合金也有类似的结果, 即快速凝固条件下相的析出顺序与相图相一致, 先析出相均为液相线温度高的化合物相, 而且在竞争形核区间具有相对较高的形核率。但从 XRD 的测得结果来看, 快速凝固后先析出相在最终相组成中的体积分数明显减少, 相对具有较低液相线温度的相却明显增加。这表明, 瞬态形核只决定相的析出次序, 最终的相组成必须考虑快速凝固条件下的高速生长和竞争。

快速凝固过程中存在相的竞争生长。从图 5—图 7 竞争相的生长速度来看, 随温度的下降竞争相之间的生长速度差距在逐渐增大, 具有较低液相线温度的化合物相相对具有逐渐增大的生长速度, 在竞争中具有生长上的优势。

### 5 分析与讨论

与平衡凝固相比, 常规凝固过程中溶质原子的扩散受到限制, 低 Ni 区合金成分中的包晶反应明显滞后, 因而, 凝固过程中的先析出相大部分保留下来, 由于先析出相富

表 2 形核和生长计算中所用到的热物理参数

Table 2 Thermophysical parameters used in the calculation of nucleation and growth of compounds in Ni-Al alloys

Parameter specification	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl	Ni <sub>3</sub> Al	References
$\Delta S_m$ , J/(mol·K)	13.98	14.13	13.46	13.9	
L, J/mol	16000	16000	16000	16000	[8]
$C_{pl}$ , J/(mol·K)	40	40	40	40	[8]
$\alpha_L$ , Thermal diffusivity, $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$	5	5	5	5	[8]
Equilibrium partition coefficient $k_e$ ,	1.34	1.27	1.3*/0.79**	0.81	
$\alpha$ : Atomic jump distance, $10^{-9} \text{m}$	1	1	1	1	[8]
$T_m$ : Melting point, K	1158	1408	1913	1660	
$\alpha$ : Structure factor	0.6	0.52	0.87	0.71	
$\sigma_m$ : Molar surface energy, J/mol	9568	8322	13920	11360	
$d_a$ : Average atomic diameter, $10^{-10} \text{m}$	2.44	2.4	2.391	2.231	
F: Gibbs-Thompson coefficient m·K	$2.8 \times 10^{-7}$	$2.8 \times 10^{-7}$	$2.8 \times 10^{-7}$	$2.8 \times 10^{-7}$	
$\rho$ : Solid Density, g/cm <sup>3</sup>	3.98	4.79	5.86	7.5	
$m_e$ : Slope of equilibrium liquidus, K/at %	10	14.5	45*/-7.5**	-4.1	
$N_v$ : Number of potent heterogeneous nucleation site of liquid, $\text{cm}^{-3}$	$5 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{10}$	$5 \times 10^{16}$	$5 \times 10^{16}$	[6]

Note: No.1 The selected value without noting source are from calculation \*—referring to the NiAl in Al-riched alloy; \*\*—referring to NiAl in Ni riched alloy. No.2 There is no enough experimental data on undercooled melt, the selected values of parameters, such as specific heat, thermal diffusivity and Gibbs-Thompson coefficient etc., are treated as the same either in Al riched alloy or in Ni riched alloy. No.3. The deference of fusion heat of compound phases is negligible, thus the selected values are identical.

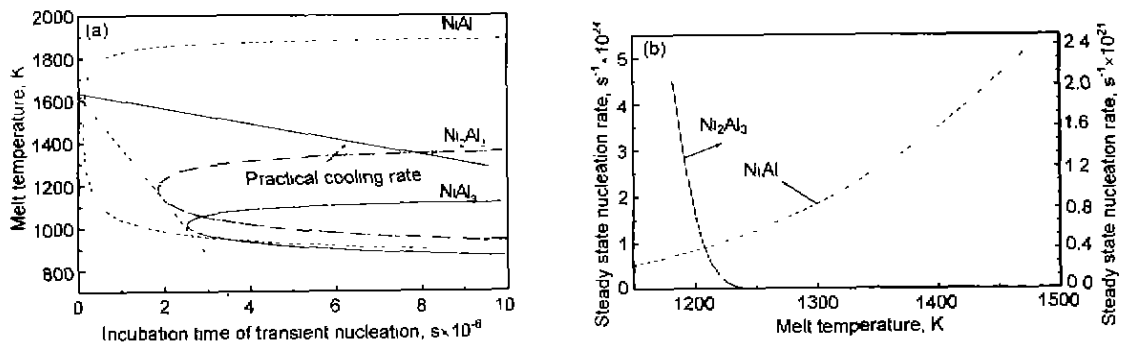


图 3 Ni<sub>31.5</sub>Al<sub>68.5</sub> 合金中各相孕育期和稳态形核率

Fig.3 Incubation times (a) and steady state nucleation rates (b) of phases in Ni<sub>31.5</sub>Al<sub>68.5</sub> alloy

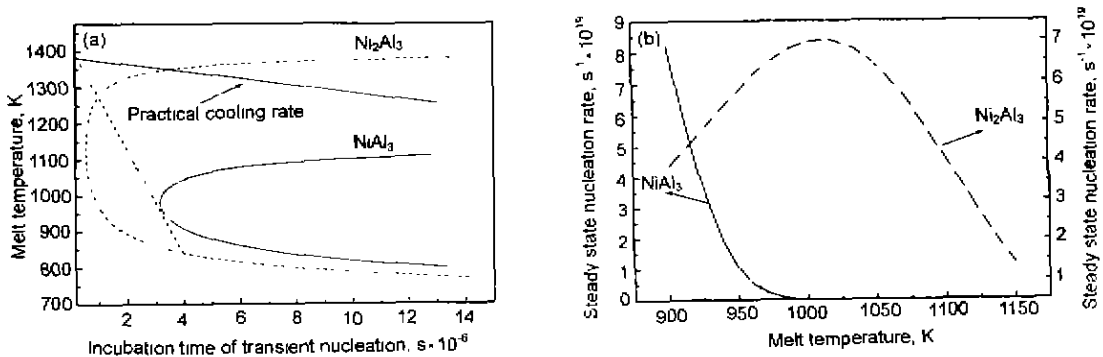


图 4 Ni<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> 合金中各相孕育期和稳态形核率

Fig.4 Incubation times (a) and steady state nucleation rates (b) of phases in Ni<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> alloy

表3 瞬态形核孕育期计算式中的有效合金浓度  
Table 3 Effective alloy concentration (in equation 2)

Alloys	phases			
	NiAl <sub>3</sub>	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl	Ni <sub>3</sub> Al
Ni <sub>25</sub> Al <sub>75</sub>	1.0*	0.84		
Ni <sub>31.5</sub> Al <sub>68.5</sub>	0.91*	0.95*	0.77	
Ni <sub>39</sub> Al <sub>61</sub>	0.85*	1.0*	0.88	
Ni <sub>70</sub> Al <sub>30</sub>			0.87	0.90*
Ni <sub>72.2</sub> Al <sub>27.8</sub>			0.85	0.95*
Ni <sub>74</sub> Al <sub>26</sub>			0.83	0.99*

Note: Referring to the concentration ratio at the temperature at which liquidus or metastable liquidus intersects alloy composition line and without taking account of the composition change in liquid.

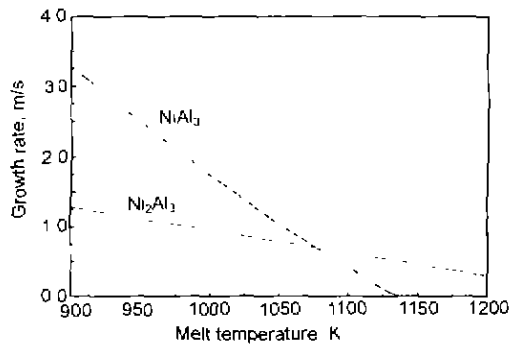


图5 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 竞争生长动力学比较 (Ni<sub>25</sub>Al<sub>75</sub>)

Fig.5 Curves of competitive growth kinetics of Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> and NiAl<sub>3</sub> in Ni<sub>25</sub>Al<sub>75</sub> alloy

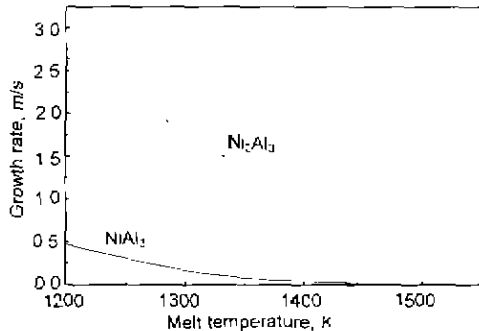


图6 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、NiAl<sub>3</sub> 竞争生长动力学比较 (Ni<sub>31.5</sub>Al<sub>68.5</sub>)

Fig.6 Curves of competitive growth kinetics of Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> and NiAl<sub>3</sub> in Ni<sub>31.5</sub>Al<sub>68.5</sub> alloy

Ni, 使得剩余液相比平衡态多而且更富 Al. 当熔体温度到达共晶温度时, 将形成较多的  $\alpha$ -Al+NiAl<sub>3</sub> 的混合组织. 因此常规凝固最终相组成中先析出相和  $\alpha$ -Al 的分数比平衡态要多得多. 同一合金在快速凝固条件下, 由于极高的冷却速率 ( $>10^6$  K/s) 和较大的起始形核过冷度, 包晶反应被完全抑制. 同时, 快速凝固化合物相中的 Ni 含

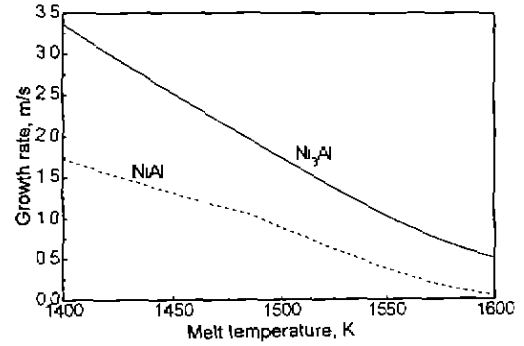


图7 Ni<sub>3</sub>Al、NiAl 竞争生长动力学比较 (Ni<sub>70</sub>Al<sub>30</sub>)

Fig.6 Curves of competitive growth kinetics of Ni<sub>3</sub>Al and NiAl in Ni<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> alloy

量均低于平衡态. 因此, 剩余液相的量比平衡态少而且含较多的 Ni. 共晶反应后形成较少的  $\alpha$ -Al+NiAl<sub>3</sub> 的混合组织.

快速凝固的相选择既与相的形核速率有关, 也与相的生长速率有关. 从上面的计算和分析看, 生长速率对相组成起了主要作用. 在连续冷却过程中随着固相的析出剩余液相的成分不断在变化. 有效合金浓度和过冷度对不同析出相的变化趋势也大不相同. 由此造成不同相之间生长速度有较大差异. 化合物相的有序性也要求固液界面上的组元原子必须在较大程度上按晶格位置进行堆垛, 因而界面上的原子必须进行短程扩散. 显然, 在同一熔池温度条件下, 过冷度小的相的合金有效浓度越大, 对其扩散就越有利, 对其生长也就越有利. 以 Ni<sub>31.5</sub>Al<sub>68.5</sub> 合金为例, NiAl 是先析出相, 凝固初期合金熔体只对 NiAl 形成过冷. 由于包晶反应受阻, 先析出的 NiAl 保留下来, 这是凝固的第一阶段. 在此阶段液相的成分 (31.5%) 与先析出的 NiAl 成分 (40%—42%<sup>[2]</sup>) 偏差较大, 因而对 NiAl 相而言合金的有效浓度 (0.75%—0.79%) 较小, NiAl 相的孕育期增大. 同时由于过冷度小, 因而生长速度也小. 当熔体的温度进入 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 可能析出的热力学上的亚稳区间时, 两相进入竞争形核生长阶段. 由于第一阶段析出的 NiAl 中 Ni 含量低于平衡态而造成此阶段剩余液相含有较多的 Ni, 使得液相成分与 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (32%—34%) 非常接近, 合金有效浓度 (0.93—0.98) 接近 1, 显然对 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 的形核和生长非常有利. 一方面, 随熔池温度的降低 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 和 NiAl 之间的过冷度差距逐渐减小, 生长速度差距越来越大 (见图 6). 另一方面, 快速凝固过程中 L+Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 边界向高温亚稳扩展, 使得第一阶段的生长区间缩短, 第二阶段的生长区间相应延长. 两方面因素均使 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 有较大幅度的增长, 此为凝固的第二阶段. 到 NiAl<sub>3</sub> 的亚稳析出区间即凝固的第三阶段时剩余液相已经很少 (<10%), 对最终相组成的影响甚微. 可见, 最终相构成主要决定于 NiAl 和

$\text{Ni}_2\text{Al}_3$  在竞争生长阶段的相对生长速度。同时, 液相线的非平衡亚稳扩展也在一定程度上影响了相组成。从 XRD 的测定结果也可以发现, 不同成分合金快速凝固高温阶段的两析出相在最终相组成中的质量分数之和大于 90%, 是凝固过程中的主要竞争生长相, 因此快速凝固过程中两个主要竞争相数量的变化也就基本上决定了合金最终相组成的变化。其它合金的分析, 也可以得到相似的结论。上述分析表明, 快速凝固第二阶段竞争相生长速度的变化对最终相组成起决定性作用。

条带厚度越薄, 意味着冷速越高, 相应的第一阶段的凝固区间缩短而第二阶段相应变长, 生长区间和生长速度的迭加最终造成同一成分合金不同冷速下在第二阶段竞争中生长量的变化, 结果厚度越薄, 最终相组成中具有较低液相线温度的相的含量持续增加。由此可见, 条带的冷却速度也是相组成发生变化的一个主要原因。

$\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$  合金快速凝固条件下, 随冷却速度的提高,  $\text{NiAl}_3$  的质量分数下降, 这和上述计算结果以及对凝固过程的分析不相吻合。除 XRD 测定造成的误差外, 其它原因还有待于作进一步的研究。

## 6 结论

(1) 快速凝固 Ni-Al 合金的相组成与常规凝固显著不同。快速凝固后液相线温度低的化合物相质量分数相对有较大幅度的增加; 冷速越高增加趋势越明显。

(2) 在 Ni-Al 合金快速凝固条件下, 相的析出顺序和相图一致, 具有较高液相线温度的化合物是先析出相。在

竞争析出相先析出相具有相对较高的形核率。

(3) Ni-Al 合金快速凝固的最终相组成主要取决于先析出相和次析出相之间的生长竞争。在竞争生长区间, 具有较低液相线温度的化合物相具有较高的有效合金浓度和逐渐变大的生长速度是最终相组成变化的主要原因。冷却速度是最终相组成变化的另一重要原因。

## 参考文献

- [1] Pohlen C, Ryder P L. *Acta Metall*, 1995; 45: 2155
- [2] Shen Ningfu, Tang Yali, Liang Changhao, Wang Xike. eds. IN: Iman A etc., *Proc the Third PRICM on Advanced Material and Processing*, Warrendale, TMS, USA, 1998; 7: 2405
- [3] Ba F H, Zhang R F, Wang D L, Shen N F. *J Iron Steel Res*, 2000; 12(5): 66  
(巴发海, 张瑞丰, 王东立, 沈宁福. 钢铁研究学报, 2000, 12(5): 66)
- [4] Hu H Q. *Solidification Theory of Metal*. Beijing: Machine Industry Press, 1985: 178  
(胡汉起. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社, 1985: 178)
- [5] Wei B B, Wang B, Bath M, Herlach M. *Acta Metall Sin*, 1994, 30(7): 289  
(魏炳波, 王壮, M. Bath, M Herlach. 金属学报, 1994; 30(7): 289)
- [6] Shaw G, Tsakiropoulos P. *Acta Metal Mater*, 1994, 42: 2937
- [7] Trivedi R, Kurz W. *Int Mat Rev*, 1994; 39: 49
- [8] Barth M, Wei B, Herlach D M. *Mat Sci Eng*, 1997; A226-228: 770