

文章编号: 1004-0609(2003)02-0335-04

Ni₂₅Al₇₅合金快速凝固过程中的包晶反应与凝固进程^①

巴发海¹, 沈宁福², 虞 钢¹

(1. 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室, 北京 100080;

2. 郑州大学 材料研究中心, 郑州 450002)

摘 要: 用平面流铸技术制备了 Ni₂₅Al₇₅合金条带, 利用 XRD, TEM 和 EDS 对快速凝固后的显微组织和微区成分进行了分析。研究表明, Ni-Al 合金快速凝固过程中的包晶反应受到了很大程度的抑制, 从而影响到快速凝固进程, 造成最终相组成中出现了平衡条件下不可能出现的 $\alpha(\text{Al})$, 并使 NiAl₃相有效合金浓度和生长速度增加, 导致最终相组成中 NiAl₃相质量分数增加。

关键词: Ni-Al 合金; 快速凝固; 包晶反应

中图分类号: TG 113.12; TG 244

文献标识码: A

二元 Ni-Al 合金的平衡凝固过程包含多级包晶反应, 是一个多阶段的凝固过程。在常规凝固和快速凝固过程中包晶反应更加复杂。在 Ni-Al 合金快速凝固动力学和相结构等方面已有较多的研究成果^[1-5], 但对连续冷却快速凝固过程中的多级包晶反应对凝固进程的影响还有待于进一步的实验研究和理论分析。作者利用 TEM 和 EDS 对平面流铸制备的 Ni₂₅Al₇₅合金条带的显微结构进行研究, 并结合已有的研究成果, 对 Ni₂₅Al₇₅合金快速凝固过程中的包晶反应与凝固进程的关系进行分析。

1 实验

配制合金用工业纯 Ni 和纯 Al (Al 的纯度为 99.98%, Ni 的纯度为 99.97%), 合金的熔炼在 ZG-10B 真空感应炉内进行 (熔炼过程中 Al 的烧损以 10% 计)。首先抽真空至 1×10^{-4} Pa, 然后在 40 kPa 氩气保护下熔化, 熔毕浇入预热至 573 K 的金属型内, 得到 $d 12$ mm 常规凝固试棒。

条带的制备采用单辊平面流铸工艺 (PFC)。母合金 $d 12$ mm 铸棒在石英管内高频感应加热熔化至预定过热度 (100 K), 保温 5 min 后在 60 kPa 氩气压力作用下从石英管底部缝隙 (缝隙宽度 0.4 mm) 喷射到转速为 2 700 r/min、直径为 350 mm 的铜辊上, 制得厚度 100 μm 、宽度 5~10 mm 的条带。

铸棒在 WL-1 型球磨机内粉碎, 条带在研钵内

研磨, 粉末粒径均 < 45 μm 。在 Philip 1700 X 射线衍射仪上用 CuK α 射线对铸棒和条带粉状试样的相组成进行定量测定。定量分析采用 XRD 的 K 值法, 各化合物相的 K 值采用试验测定值^[6]。

快速凝固合金条带的显微组织观察在 TEM-2000FX 型透射电子显微镜上进行, 组成相的微区化学成分利用 Oxford Link 1000 能谱分析系统 (EDS) 进行测定。条带的 TEM 试样先用 MTP-1A 双喷电解减薄仪减薄, 穿孔后再利用 LBS-2 型双样品离子薄化器进行最终减薄。

2 实验结果

2.1 相组成

常规凝固试样和快速凝固条带相组成的定量分析结果列于表 1。与平衡凝固不同, 常规凝固和快速凝固的最终组成相中出现了 Ni₂Al₃ 和 $\alpha(\text{Al})$ 相。

表 1 试验合金在不同凝固条件下的定量相组成

Table 1 Phase composition of samples at different solidification conditions (mass fraction, %)			
Status	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	$\alpha(\text{Al})$
Equilibrium	100		
Ingot	27	54	19
Ribbon	80	14	6

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59771033)

收稿日期: 2002-05-08 修订日期: 2002-06-17

作者简介: 巴发海 (1966-), 男, 博士。

通讯联系人: 巴发海, 博士; 电话: +86-10-62651165; E-mail: bafahai@hotmail.com

和平衡凝固相比, 常规凝固合金铸棒中 NiAl_3 的质量分数下降了 73%, 相应的 Ni_2Al_3 和 $\alpha(\text{Al})$ 的质量分数分别增加了 54% 和 19%。和常规凝固相比, 快速凝固条带最终组成相中 Ni_2Al_3 和 $\alpha(\text{Al})$ 的质量分数相对有较大幅度的下降, 而 NiAl_3 的质量分数增加幅度达 53%。

2.2 显微结构

图 1 所示是快速凝固合金条带的 TEM 形貌。图中呈辐射样分布的为 NiAl_3 , 颗粒尺寸 1.5 μm 左右, 小颗粒尺寸约为 100~200 nm, EDS 测定 Ni 含量为 24% (摩尔分数); 在 NiAl_3 边界上镶嵌着块状 Ni_2Al_3 , EDS 测定 Ni 含量为 28% (摩尔分数); 在 NiAl_3 晶间分布的是 $\alpha(\text{Al})$, $\alpha(\text{Al})$ 主要呈离异共晶形态。

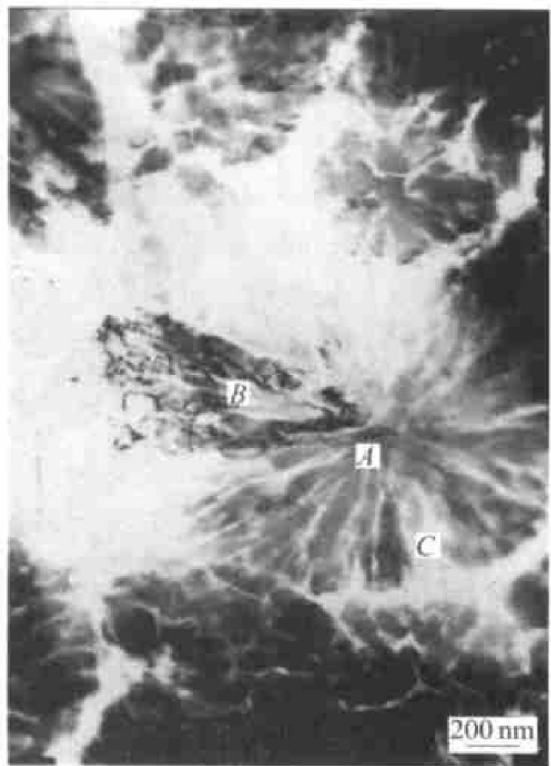


图 1 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金快速凝固条带的 TEM 形貌

Fig. 1 TEM micrograph of $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$
rapid solidified ribbon
(A — NiAl_3 ; B — Ni_2Al_3 ; C — $\alpha(\text{Al})$)

在图 1 中可以明显看出包晶反应的痕迹。在 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金凝固过程中 Ni_2Al_3 是先析出相^[2], $L + \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}_3$ 的包晶反应在快速凝固条件下并没有完成, Ni_2Al_3 被随后析出的 NiAl_3 枝晶包围在晶粒边界上。

多个微区的 EDS 分析表明, $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金快速凝固条带中 NiAl_3 相的 Ni 含量为 23%~25%, Ni_2Al_3 相的为 28%~30% (摩尔分数)。这表明, 在快速凝固

过程中析出化合物相的溶质含量低于平衡态的, 这和文献[1]中的分析相吻合。

3 分析与讨论

3.1 包晶反应对凝固进程的影响

常规凝固和快速凝固最终相组成与凝固进程有关。在 $d12$ 铸棒的凝固过程中, 包晶反应 $L + \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}_3$ 已经明显受阻^[2], 使得先析出相 Ni_2Al_3 在最终相组成中大部分保留下来, 从而导致凝固后期残留较多的富 Al 液相, 在最终的共晶反应中形成较多的 $\alpha(\text{Al}) + \text{NiAl}_3$ 的混合组织, 这在平衡条件下是不可能发生的。

在快速凝固条件下溶质原子几乎来不及扩散, 因此包晶反应相对于常规凝固在更大程度上受阻; 同时界面上的非平衡溶质分配造成的化合物相 (Ni_2Al_3 和 NiAl_3) 中的 Ni 含量低于平衡态的, 使得包晶反应和随后残留的液相相对于常规凝固更加富 Ni, 至共晶温度时, 残留液相少于常规凝固下的, 因此形成较少的 $[\alpha(\text{Al}) + \text{NiAl}_3]$ 共晶。

在 $d12$ 铸棒中先析出相 Ni_2Al_3 的含量为 54%, 根据杠杆规则可近似计算出残留熔体的合金成分应为 25.6%。假定残留熔体的进一步转变是按接近平衡的方式进行, 那么转变后应该形成 28% NiAl_3 和 18% $\alpha(\text{Al})$ 。这和 XRD 测定结果非常接近, 二者的差别在于估算中忽略了在凝固过程中初生 Ni_2Al_3 相的包晶反应。同样, 在快速凝固合金条带中, 由于较高的冷却速率和较大的初始过冷度使得 Ni_2Al_3 只占合金最终相组成的 14%, 根据 EDS 测定 Ni_2Al_3 中 Ni 含量范围在 28%~30% (摩尔分数), 那么使用杠杆规则可计算出残留熔体的成分为 40%, 接近 NiAl_3 的成分点。 NiAl_3 相的含 Ni 量为 40.7%, 那么进一步的共晶反应在整个合金的相组成中应该形成 85% NiAl_3 和 1% $\alpha(\text{Al})$, 这和 XRD 的测定结果接近。在 Ni_2Al_3 的包晶反应温度和 NiAl_3 的共晶温度之间的温度区间, NiAl_3 直接从液相中析出是可能的, 因此上述估算的 $\alpha(\text{Al})$ 质量分数小于 XRD 的测定值。

上述分析表明, 快速凝固过程的包晶反应受到抑制在很大程度上影响了快速凝固进程以及最终的相组成。

3.2 包晶反应对有效合金浓度和化合物相生长速度的影响

快速凝固的最终相组成决定于凝固过程的有效合金浓度和析出相的生长速度^[2]。和常规凝固相

比, 快速凝固 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 的相组成发生了显著的变化, 其主要原因在于快速凝固条件下包晶反应的受抑制在很大程度上影响了快速凝固的动力学条件。

对于二元合金, 当晶核富 A 时有效合金浓度 $x_{L, \text{eff}}$ 可表示为 $x_{L, \text{eff}} = x_{L, A} / x_{S, A}$ [7], 当晶核富 B 时, $x_{L, \text{eff}} = x_{L, B} / x_{S, B}$ (下标 L, S 分别表示液相和固相)。 $x_{L, \text{eff}}$ 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。因此, 对快速凝固过程中的某个析出相而言, 有效合金浓度越大, 对该相的形核和生长就越有利。对 Ni-Al 合金快速凝固过程的研究表明 [2], 形核决定了化合物相的析出顺序, 最终的相组成则主要取决于凝固时晶体的生长速度。

EDS 测定表明快速凝固条件下化合物相的溶质含量均低于平衡态的, 同时由于包晶反应的受抑制使得凝固过程中合金的有效浓度发生了较大的变化。在 $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ 合金快速凝固过程中, 先析出相 Ni_2Al_3 初始的有效合金浓度为 $0.25(\text{合金浓度})/0.3(\text{EDS 测定值}) = 0.83$, 在快速凝固高冷却速度下 Ni 原子的扩散几乎来不及进行, 因此到包晶反应温度时, $L + \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}_3$ 基本上没有进行。于是 Ni_2Al_3 (Ni 含量低于平衡态) 被保留下来。此时对 Ni_2Al_3 的生长而言其有效合金浓度变为 0.8, 略有下降。另一方面, 对 NiAl_3 而言, 由于上述包晶反应的抑制, 其有效合金浓度增加到基本上接近于 1。随着凝固过程的进行, 固相体积分数增加, 两相的有效合金浓度都在减小, 但前者的有效合金浓度与 1 的偏离远大于后者。另一方面, 有效合金浓度和过冷度对晶体生长的影响是同时发生的, 对具体合金某一熔池温度下, 二者具有一一对应的关系。合金有效浓度变大也就意味着生长速度的增加 [8]。基于快速凝固过程起始形核温度的计算原理 [9] 和过冷熔体中的枝晶生长模型 [10-12], 在两化合物相的竞争生长区间内, 生长速度随熔池温度变化的数值计算结果示于图 2。可见, 随着熔池温度的降低, 两化合物相的生长速度发生了交替变化, 起初 Ni_2Al_3 的生长速度大于 NiAl_3 , 到 1070 K 时二者生长速度相等, 在小于 1070 K 时生长速度发生了相反的变化。显然, 与有效合金浓度相一致的生长速度的差异是造成最终相组成变化的主要原因。

4 结论

1) Ni-Al 合金快速凝固过程中的包晶反应受到

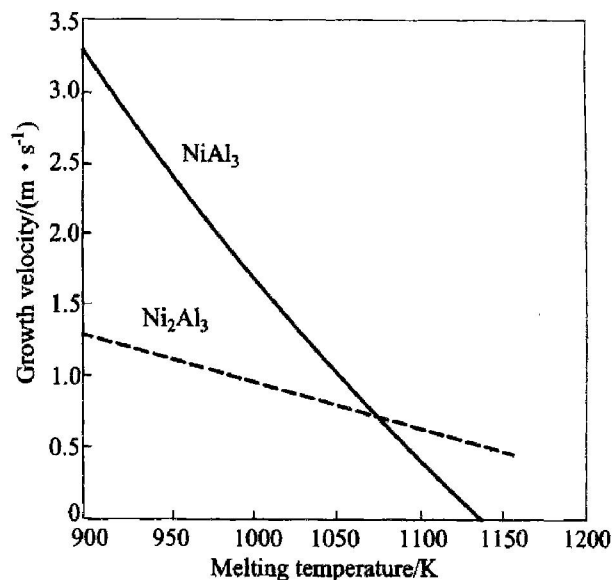


图 2 凝固过程生长速度变化

Fig. 2 Growth velocity curve of phases in rapidly solidification

了很大程度的抑制。

2) 包晶反应影响了快速凝固进程, 造成最终相组成中出现了平衡条件下不可能出现的 $\alpha(\text{Al})$, 促进了 NiAl_3 相有效合金浓度和生长速度的增加, 导致最终相组成中 NiAl_3 相质量分数的增加。

REFERENCES

- [1] Pohla C, Dyder P L. Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al-Ni alloys [J]. *Acta Mater*, 1997, 45 (5): 2155 - 2162.
- [2] 巴发海, 沈宁福. 快速凝固 Ni-Al 合金中的组成相 [J]. *金属学报*, 2001, 37(8): 846 - 851.
BA Fa-hai, SHEN Ning-fu. Phases precipitated in rapidly solidified Ni-Al alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37 (8): 846 - 851.
- [3] SHEN Ning-fu, TANG Ya-li, LIANG Chang-hao, et al. Phase structure of rapidly solidified Al-rich Ni-Al precursor alloys for catalysts [A]. *Proc the Third PRICM on Advanced Material and Processing* [C]. Warrendale, USA, 1998: 2405 - 2412.
- [4] SHEN Ning-fu, LIANG Chang-hao, LI Jian-qiang, et al. Effects of solidification kinetics on the phase composition in Ni-Al system [J]. *Journal of Zhengzhou University of Technology*, 2000, 21(2): 1 - 8.
- [5] Assadi H, Bath M, Greer A L, et al. Kinetic of solidification of intermetallic compounds in the Ni-Al system [J]. *Acta Mater*, 1998, 46(2): 491 - 454.
- [6] 巴发海, 张瑞峰, 沈宁福. Ni-Al 合金 XRD 相组成测定

- 中纯 NiAl_3 相制备工艺的研究 [J]. 钢铁研究学报, 2000, 12(5): 66 - 69.
- BA Fa-hai, ZHANG Rui-feng, SHEN Ning-fu, et al. Preparing process of pure NiAl_3 samples used for XRD measurements of the phase composition in Ni-Al alloy [J]. J Iron Steel Res, 2000, 12(5): 66 - 69.
- [7] Shao G, Tsakiroopoulos P. Prediction of phase select in rapid solidification using time dependent nucleation theory [J]. Acta Mater, 1994, 42(9): 2937 - 2940.
- [8] 巴发海. 快速凝固 Ni-Al 合金的相组成和凝固动力学研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2001. 25 - 30.
- BA Fa-hai. Phase composition and kinetics study on rapid solidification processing of Ni-Al alloy [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2001. 25 - 30.
- [9] 巴发海, 沈宁福, 虞 钢. 连续冷却多阶段快速凝固过程起始形核温度的计算 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5), 878 - 881.
- BA Fa-hai, SHEN Ning-fu, YU Gang. The calculation method of the initial nucleation temperature of phases during rapid solidification with continuous cooling of multi-step reaction [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5), 878 - 881.
- [10] Trivedi R, Kurz W. Dendritic Growth [J]. International Materials Reviews, 1994, 39: 49 - 74.
- [11] Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R, et al. Rapid Solidification Processing: Principle and Technology [M]. Claitor's Publishing Division, Baton Rouge, LA, 1988. 13.
- [12] Alfred G, Divenuti, Teiichi ando. A free dendritic growth model accommodating curved phase boundaries and high Peclet number conditions [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29A: 3047 - 3056.

Peritectic reaction and solidification path in Ni-Al alloy during rapidly solidification process

BA Fa-hai¹, SHEN Ning-fu², YU Gang¹

(1. State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Materials Research Center, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Rapidly solidified ribbons of $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ were prepared by planar flow casting. The microstructure of the ribbons was investigated by XRD, TEM and EDS. The results show that the peritectic reaction is restrained to great extent during continuous cooling in rapid solidification, which has an significant effect on solidification path. $\alpha(\text{Al})$ occurs in the microstructure of the ribbon, which is impossible in equilibrium condition. The effective alloy concentration and growth velocity of NiAl_3 phase are increased, which leads to the increase of the mass fraction of NiAl_3 phase.

Key words: Ni-Al alloy; rapid solidification; peritectic reaction

(编辑 杨 兵)