

文章编号:1007-6492(1999)01-0026-03

不同凝固条件下 Ni-Al 合金相组成的变化

李建强, 沈宁福, 汤亚力

(郑州工业大学材料科学与工程系, 河南 郑州 450002)

摘 要: 以 Ni₃Al 合金为基, 选取 Ni₇₀Al₃₀, Ni₇₅Al₂₅, Ni₈₀Al₂₀ 3 种成分的合金, 利用 X 射线衍射仪(XRD)定量分析了平衡凝固、常规凝固和快速凝固条件下相组成的变化. 研究表明: 快速凝固条件能够抑制 β -NiAl 相的形成; 利用透射电镜(TEM)观察到 β -NiAl 相的马氏体转变和预马氏体效应, 并从晶体的形核及生长角度对上述现象进行了分析.

关键词: Ni₃Al; 相选择; 马氏体转变

中图分类号: TG 115

文献标识码: A

0 引言

II₂ 型金属间化合物 Ni₃Al 具有反常的温度-强度特性、良好的高温力学性能和抗氧化性能^[1]. 对以 Ni₃Al 相为基体的高温合金的研究, 已引起人们的重视. 但在实际应用中该合金的室温韧性急需得到进一步改善, 方法之一是利用或开发先进的制备工艺以改善其相结构与显微结构. 快速凝固技术被认为是较有效的手段之一.

快速凝固是通过合金熔体的快速冷却 ($\geq 10^4 \sim 10^6 \text{ K/s}$), 使合金在很大的过冷度下发生高生长速率 ($\geq 1 \sim 100 \text{ cm/s}$) 的凝固^[2]. 在快速凝固条件下, 合金的凝固过程以及所形成的相结构与显微结构和常规合金有很大不同, 并由此对合金性能产生重要影响. 因此, 有必要深入研究快速凝固对 Ni-Al 合金相结构与显微结构的影响规律, 以便于优化凝固工艺参数, 改善合金的综合性能. 选取 Ni₃Al 相附近的合金成分, 研究其在平衡凝固、常规凝固和快速凝固条件下相组成的变化规律.

1 实验方法

合金的名义化学成分为 Ni₇₀Al₃₀, Ni₇₅Al₂₅, Ni₈₀Al₂₀ (原子数分数, %). 采用 ZG-10B 型真空中频感应炉熔配合金, 0.04 MPa 氩气保护. 熔配完毕后, 将液态合金直接在炉内注入预热的金属型中, 得到常规凝固条件下的 $\Phi 12 \text{ mm}$ 试棒. 采

用铜制单辊平面流铸(PFC)法制备合金条带. 将试棒进行一个月退火后制得近似平衡凝固条件下的试样. 相结构分析在 Philips PW 1700 型 X 射线衍射仪和 JEM-2000FX 型透射电镜上进行.

2 结果与讨论

图 1(a)~(c) 分别为不同凝固条件下 3 种成分合金试样的 X 射线衍射(XRD)图谱, 图 2(a)~(c) 分别为 3 种快凝合金的 TEM 形貌.

图 1 中的 β -NiAl, γ' -Ni₃Al 和 γ -Ni₃Al 相均为平衡相图中存在的相. 但在 Ni₇₀Al₃₀ 合金的 XRD 图谱中却明显出现了粉末衍射卡片 (ASTM) 上没有的未知相的衍射峰. 该未知相退火后消失. 在透射电镜 TEM 下观察 Ni₇₀Al₃₀ 的快凝条带, 发现存在大量的板条马氏体组织 (见图 2(a)), 板条内有孪晶亚结构 (见图 2(d,e)). 文献 [3] 中提到, γ' -Ni₃Al 相存在马氏体相变; 在快凝 Ni_{73.04}Al_{26.96} 合金中还存在另一板条状的亚稳相, 并给出了二者的衍射峰值. 将 Ni₇₀Al₃₀ 合金中未知相的衍射峰值与之比较, 发现均不符合. 文献 [4] 述及, 有序的 β -NiAl 相存在马氏体转变, 生成空间群为 $P/4 \text{ mm}$ 的 AuCuI 型马氏体, 马氏体内具有堆垛层错和孪晶亚结构. 综合以上分析, 可以认为, Ni₇₀Al₃₀ 合金中出现的未知相很可能是 β -NiAl 相马氏体转变产物.

快凝 Ni₇₅Al₂₅ 合金中初生的 γ' -Ni₃Al 相为基体, 在 γ' -Ni₃Al 相晶粒间分布着后析出的 β -

收稿日期: 1998-12-16; 修订日期: 1999-01-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59771033)

作者简介: 李建强 (1975-), 男, 河南省禹州市人, 郑州工业大学硕士研究生.

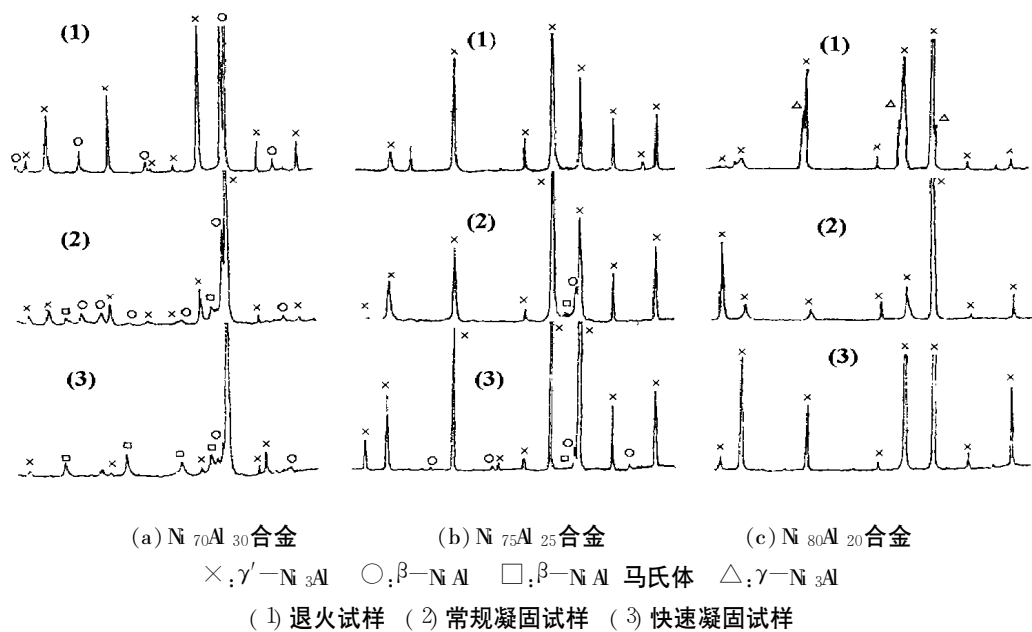


图 1 不同凝固条件下 3 种成分合金试样的 X 射线衍射 (XRD) 图谱

表 1 合金中的相及其结构

相	化学式	有/无序	点阵类型	结构符号	空间群
β	NiAl	有序	bcc	B2	Pm3m
β相马氏体	NiAl	有序	fcc	L1 ₀	P/4mm
γ′	Ni ₃ Al	有序	fcc	L1 ₂	Pm3m
γ	Ni ₃ Al	无序	fcc	—	—

NiAl 相 (见图 2(b))。快凝 Ni₈₀Al₂₀ 合金由单一的 γ′-Ni₃Al 相组成, 并呈现弥散的多晶和大块晶粒两种形态 (见图 2(c))。

所研究合金中存在的相及其结构见表 1^[5,9]。用通用无标定量法进行相组成的定量分析, 结果见表 2^[7]。

表 2 相定量分析结果(质量分数) %

成分	凝固条件	β相	β相马氏体	γ′相	γ相
Ni ₇₀ Al ₃₀	常规	47.8	34.4	17.8	0
	快凝	28.5	26.2	45.3	0
	退火	25.6	0	74.4	0
Ni ₇₅ Al ₂₅	常规	32.21	14.18	53.61	0
	快凝	10.49	5.07	84.44	0
	退火	0	0	100	0
Ni ₈₀ Al ₂₀	常规	0	0	100	0
	快凝	0	0	100	0
	退火	0	0	70.3	29.7

由表 2 可见, 快凝的 Ni₇₀Al₃₀ 和 Ni₇₅Al₂₅ 合金同常规凝固相比, γ′-Ni₃Al 相含量显著增加, 而 β-NiAl 相明显减少。这与合金凝固过程中的形核及生长动力学有关。以 Ni₇₀Al₃₀ 合金为例进行

分析。由于其 β-NiAl 相液相线温度高于 γ′-Ni₃Al 相, 在凝固过程中, β-NiAl 相首先达到其液相线以下, 开始形核和生长。在快速凝固时, β-NiAl 相未及充分析出, 温度已进一步下降至 γ′-Ni₃Al 液相线温度以下。这时, 出现 β-NiAl 相与 γ′-Ni₃Al 相的竞相形核与竞相生长。对于竞相形核, 可用瞬态形核理论来描述。具有较短瞬态形核转变时间 t_{tr} 的相将优先形核。 t_{tr} 可表示为^[9]

$$t_{tr} = \frac{7.2Rf(\theta)}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{\alpha^4}{d_\alpha^4 X_{L,eff}} \cdot \frac{T_r}{D_L \Delta S_m \Delta T_r^2} \quad (1)$$

式中: $f(\theta)$ 是与接触角 θ 有关的函数; d_α 为固相平均原子直径; α 为原子跳跃距离; $X_{L,eff}$ 为有效合金成分, 对 β-NiAl 相, $X_{L,eff} = X_{L,Al} / X_{S,Al}$, 对 γ′-Ni₃Al 相, $X_{L,eff} = X_{L,Ni} / X_{S,Ni}$; D_L 为液相扩散系数; $T_r = T / T_m$, T_m 为液相线温度, $\Delta T_r = 1 - T_r$; ΔS_m 为摩尔熔化熵; R 为气体常数。

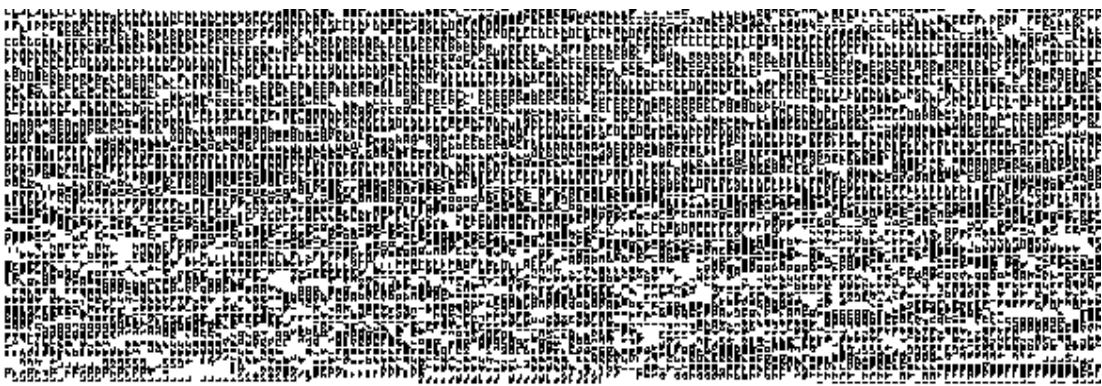
对于竞相生长, 可由固/液界面推进速度 v 来描述。 v 由下式给出^[9]:

$$v = v_c \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta H_f \cdot \Delta T_k}{RTT_L} \right) \right] \quad (2)$$

式中: v_c 为动力学前置因子, 对于金属间化合物,



(a) 快凝Ni₇₀Al₃₀合金TEM形貌 (b) 快凝Ni₇₅Al₂₅合金TEM形貌 (c) 快凝Ni₈₀Al₂₀合金TEM形貌



d) 快凝Ni₇₀Al₃₀合金中β-NiAl相马氏体内孪晶形貌 (e) β-NiAl相马氏体内孪晶SAED花样 (f) β-NiAl相衍射花样

图 2 快凝Ni₇₀Al₃₀合金TEM形貌及衍射花样

$v_c \approx D_L / \lambda$; D_L 为液相扩散系数; λ 为原子间距;
 ΔH_f 为熔化热; R 为气体常数; ΔT_k 为界面动力学过冷度; T_L 为液相线温度.

根据式(1), 决定相优先形核的主要因素为熔体过冷度 ΔT 、熔化熵 ΔS_m 和有效合金成分 $X_{L,eff}$, 由于前一阶段 β -NiAl 相的析出, 使剩余液相含 Ni 量升高, 因此 γ' -Ni₃Al 相的 $X_{L,eff}$ 增大, β -NiAl 相的 $X_{L,eff}$ 减小, 对 γ' -Ni₃Al 相的形核有利. 虽然此时 γ' -Ni₃Al 的过冷度 ΔT 小于 β -NiAl, 但 $X_{L,eff}$ 的作用更大, 抵消了 ΔT 的相反作用. 因此, γ' -Ni₃Al 相具有更大的形核速率.

在两相竞相生长阶段, 根据式(2), 凝固速度 v 主要取决于 v_c , T_L 和 ΔT_k . β -NiAl 相具有较高的 ΔT_k , 这一点对其生长有利. 但此时 γ' -Ni₃Al 相的 $X_{L,eff}$ 更接近于 1, 其 v_c 值较大, 再加上 γ' -Ni₃Al 相的液相线温度 T_L 较低, 二者综合作用抵消了 ΔT_k 的不利影响, 使 γ' -Ni₃Al 相的生长速度大于 β -NiAl 相. 因此, 在快速凝固形成的组织

中, γ' -Ni₃Al 相更多.

通常, 在以 Ni₃Al 为基的高温合金中, β -NiAl 相作为脆性相存在, 通过快速凝固抑制其生长, 对改善合金韧性有一定的指导意义^[9].

另外, 对快凝 Ni₇₀Al₃₀ 合金中没有发生马氏体相变的 NiAl 相进行选区电子衍射(SAED), 发现其 bcc 结构的衍射斑点上出现了拉长条纹的电子衍射异常现象(见图 2(c)). 表明在固态冷却中这些 β -NiAl 相虽然没有发生马氏体相变, 但是已经产生了点阵失稳. 该现象称为预马氏体效应^[9].

3 结论

Ni₇₀Al₃₀, Ni₇₅Al₂₅, Ni₈₀Al₂₀ 合金分别在平衡、常规和快凝固条件下相组成的研究表明: 快速凝固能够抑制 β -NiAl 相的形成. 并观察到 β -NiAl 相的马氏体转变和预马氏体效应.

(下转 71 页)

参考文献

[1] ADO MI AN G .Stochastic System[M] . New York :Academic press ,1983
[2] 方锦清 . 分解法及其应用[J] . 自然杂志 ,1992, 15

(10) :753~758

[3] 方锦清 . 逆算符理论方法及其在非线形物理中的应用[J] . 物理进展 ,1993,13(4) :454~472
[4] 方锦清, 姚伟光 . 逆算方法求解非线性动力学方程及其一些应用实例[J] . 物理学报 ,1993,42(9) :1375~1384

Solving the Non -linear Equation for the Damped
Vibration by the Resolution Method

LI U Bao -liang

(Department of Mathematics ,Physics and Mechanics ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract :This paper introduces a solution for the non -linear complicated physics problems , applied it to the non -linear equation for the damped vibration , and deduced the solution of the vibration and the phase diagram .By means of this method ,we study nonlinear damped oscillation and obtain the relation between the velocity and displacement for nonlinear damped oscillation .So the method is of potential application valuable in nonlinear physics and many other fields .

Key words resolution method ; damped oscillation ; phase diagram

(上接 28 页)

参考文献

[1] 仲增墉 . 我国金属间化合物高温结构材料研究的进展[A] . 仲增墉, 叶恒强 . 金属间化合物——全国首届高温结构金属间化合物学术讨论会论文集[C] . 北京 :机械工业出版社,1992.1—9.
[2] 沈宁福, 汤亚力, 关绍康 . 凝固理论进展与快速凝固[J] . 金属学报,1996,32(7) :673—684.
[3] 杨文英, 章守华, 吕反修 . 急冷凝固 Ni₃Al 合金中的亚稳相[A] . 李建国 . 第三届中国青年材料科学研讨会论文集(上)[C] . 西安 :西北工业大学,1991.130—132.
[4] 程天一, 章守华 . 快速凝固技术与新型合金[M] . 北京 :宇航出版社,1990.125—156.

[5] 巴瑞特 C S, 马萨尔斯基 T B . 金属的结构[M] . 陶琨译 . 北京 :机械工业出版社,1987.194—219.
[6] 周公度 . 晶体结构测定[M] . 北京 :科学出版社,1981.301—302.
[7] 郭常霖, 姚公达 . 通用无标样 X 射线衍射定量相分析的新方法[J] . 物理学报,1985,34(11) :1451—1459.
[8] SHAO G, TSAKI ROPOULOS P, MI ODOWNIK A P . Role of nucleation in phase competition in binary Ti -Al alloys[J] . Mater Sci Tech ,1997,13(7) :1—9.
[9] BARTH M, WEI B, HERLACH D M et al . Rapid solidification of undercooled nickel -aluminium melts[J] . Materials Science and Engineering ,1994,78(1) :305—307.

Phase Structure in Ni -Al Alloys Under Different Solidification Conditions

LI Jian -qiang , SHEN Ning -fu , TANG Ya -li

(Department of Materials Science and Engineering ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract :The phase structures of Ni₇₀Al₃₀, Ni₇₅Al₂₅, Ni₈₀Al₂₀ alloys solidified under different solidification conditions were studied and quantitatively analysed using XRD . Martensite transformation of β -Ni₃Al phase and pre -martensite effect were observed by means of TEM . The formation of β -Ni₃Al phase could be restrained by rapid solidification . The mechanism leading to this effect was discussed with the current theory of crystal nucleation and growth .

Key words rapid solidification ; Ni₃Al ; phase competition ; martensite transformation