

快速凝固技术和材料

胡壮麒 周尧和

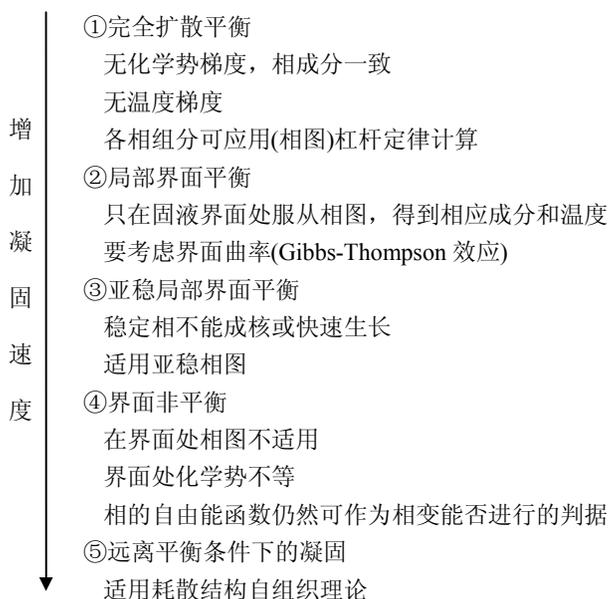
(中国科学院金属研究所)

快速凝固一般指以大于 10^5K/s 级的冷却速度或以数 m/s 级的固液界面前进速度使液相凝固成固相。上述情况并非绝对的界限，可根据不同材料有所变化。快速凝固是一种非平衡凝固，往往生成亚稳相，具有某些可以开发利用的特性。

1 快速凝固理论基础

实现液态金属的快速凝固有两条途径：①传统的急冷快速凝固过程；②深过冷熔体的快速凝固。在这两种快速凝固过程中均存在两种不同的凝固机制：①在急冷或深过冷条件下晶体大量形核并快速长大，而且一些在平衡或近平衡凝固条件下不可能出现的亚稳相得以形成；②当冷速足够快或过冷十分大时，通常情况下的晶体形核与长大受到抑制，从而形成非晶或准晶相。因此，快速凝固过程将呈现出许多与常规凝固不同的动力学特点。

快速凝固为一种非平衡凝固，增加凝固速度，平衡体系按下述箭头方向发生变化，判据也随之发生变化。



1.1 快速凝固过程的传热特点

(1) 急冷薄带的快速凝固。单辊急冷技术是目前科研和生产中应用最广泛的快速凝固工艺。当液态金属喷射到高速旋转的急冷辊面上时, 熔体薄层的上表面和侧边不与辊面相接触, 可以作为单向不稳定导热过程处理、薄层的冷却方式决定于 Biot 准数 $B_i = h/l/K_L$ 的大小 (h 、 l 、 K_L 分别是液态金属与辊面间传热系数、薄带厚度、液相热导率)。当 B_i 足够大, 即界面传热系数 h 很大时, 熔体薄层内的导热热阻远大于界面传热热阻, 薄层厚度方向上温度梯度很大, 而界面温差极小, 这时为理想冷却方式。相反, 若 B_i 足够小, 即界面传热系数非常小时, 熔体薄层内的温度梯度可以忽略不计, 而界面上存在较大温差, 传热完全由界面控制, 这种情况称为牛顿冷却方式。介于上述情况之间的传热过程称为中间冷却方式。当铁水在纯铜辊面上冷却时, 相应于三种冷却方式的 Biot 准数分别为: $B_i > 30$, 理想冷却方式; $0.015 < B_i < 30$, 中间冷却方式; $B_i < 0.015$, 牛顿冷却方式。在目前的快速凝固技术中, 薄带厚度通常为几十微米, 界面传热系数一般为 $(1 \sim 3) \times 10^5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 其传热多属牛顿冷却方式或接近中间冷却方式, 在牛顿冷却条件下, 熔体薄层温度 T 与时间 t 的关系可表达为

$$T = T_b + (T_i - T_b) \exp\left(-\frac{ht}{\rho_L C_{PL} l}\right)$$

其最大瞬时冷却速度 ε 由下式给出:

$$\varepsilon = \frac{h}{\rho_L C_{PL} l} (T_i - T_b)$$

如果这一冷速不足以使液态金属以非晶态方式凝固, 并且结晶过程中固液界面保持平界面, 则凝固速度为

$$V = \frac{h}{\rho_s \Delta H_M} (T - T_b)$$

以上二式中: T_b 为辊面温度; T_i 为液态金属初始温度; ρ_s 为合金密度; C_{PL} 为液相比定压热容; ΔH_M 为结晶潜热。

在理想冷却和中间冷却条件下, 熔体薄层的温度分布可从一维非稳态导热方程导出。这时平均冷速 $\bar{\varepsilon}$ 近似表达为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{K_L \Delta T_w}{\rho_L C_{PL} l^2}$$

理想冷却条件下的凝固速度 V 为

$$V = \frac{2\beta^2 \alpha_s}{S}$$

其中: K_L 为液相导热系数; ΔT_w 为熔体薄层上下表面温差; β 为在 t 时间凝固层至 S 厚

时的因子； ρ_L 为液相密度； C_{PL} 为液相定压比热容； α_S 为固相热扩散率； S 为凝固厚度。

由于液态金属与辊面间的界面传热系数存在上限(不超过 $10^6\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$)，提高其冷速的最有效措施是减小条带的厚度 l 。

(2) 激光或电子束表面熔凝。大块金属材料表面受到高能激光束或电子束辐照时将发生局部熔化，随后熔化层在基体的自淬火作用下快速凝固。由于熔化层与基体紧密结合在一起，界面传热系数趋于无穷大。显然表面快速凝固过程属于理想冷却方式，并具有下列传热特点：①如果金属表面吸收的热流密度 q 在半径为 r 的区域内均匀分布，则发生表面熔化并使熔区中心温度达到一定值 $T_c(T_c \leq \text{金属沸点})$ 的能量条件为

$$qr \geq K_L(T_c - T_M) + \frac{K_L \Delta H_M}{C_{PL}} + K_S(T_M - T_i')$$

其中： K_S 为固相热导率； T_i' 为基体初始温度；②当 qr 值足够大，对于纯铝即 $qr \geq 1.4 \times 10^6 \text{W}/\text{m}$ 时，基体中的等温面为平面，侧向热流可以忽略，传热过程是一维的；③如果金属表面吸收的热流密度与时间 t 平方根之积 $q\sqrt{t}$ 恒定，则金属表面达到的温度为定值。这说明激光或电子束功率越大，金属吸收热量越快，能量集肤效应越强，从而在液相和固相中产生较大温度梯度；④熔区厚度与吸收的热流密度成反比，而平均冷速与 q^2 成正比，因此冷却速度与熔区厚度的平方成反比；⑤熔化过程中固液界面速度与吸收的热流密度成正比。

如果激光吸收长度小于热扩散距离，则热源成为表面热源，冷却速度 ε 近似为

$$\varepsilon = \frac{(1-R^*)I_0}{\rho C_p (2\alpha_s t_p)^{1/2}}$$

如果吸收长度大于热扩散距离，此时可忽略热扩散的作用，冷却速度近似为

$$\varepsilon = \frac{2\alpha_s(1-R^*)I_0\alpha^3 t_p}{\rho C_p}$$

其中： R^* 为激光到基材表面的反射率； I_0 为激光的功率输出； α 为吸收系数； t_p 为脉宽。

电子束辐照时，能量的最大值出现在 x_c 深度处，其深度随电子能量增加而增加，分布宽度 ω_c 也随电子能量增加而增加。能量沉积 γ_0 依赖于入射能量 E ，还与基材原子序数 Z_a 有关，对于 Z_a 在 6~50，下列式是合适的：

$$x_c = (0.143Z_a + 0.622)\gamma_0$$

$$\omega_c = (-0.0538 \ln Z_a + 0.374)\gamma_0$$

$$\gamma_0 = (3.92 \times 10^{-6} + 1.56 \times 10^{-7} Z_a) \times E^{(1.78 - 2.16 \times 10^{-3} Z_a)}$$

式中： γ_0 的单位是 g/cm^2 ； E 的单位是 keV。

(3) 雾化金属液滴和深过冷熔体的快速凝固。在液态金属雾化过程中，微小液滴以

对流和辐射两种方式散热。总的表面换热系数难以直接测定。如果采用气体雾化，则对流换热起支配作用，换热系数 h 由下式给出：

$$h = \frac{K_G}{r} (1.0 + 0.30 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}})$$

式中： $Re = 2V_G r \rho_G / \mu_G$ ，为 Reynold 准数； $Pr = C_{pG} \mu_G / K_G$ ，为 Prandtl 准数； C_{pG} 为气体比定压热容； r 为液滴半径； K_G 为气体热导率； V_G 为气体相对于液滴的流速； ρ_G 为气体密度； μ_G 为气体黏度。

由上式可知，雾化金属液滴的表面传热系数存在上限，通常情况下 $h < 10^5 \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。对于 r 为 1~1000 佻m 的铝滴，相应的 Biot 准数为 $0.001 < B_i < 1$ 。当 $B_i < 0.001$ 时液滴以牛顿方式冷却，而 $B_i = 0.01$ 时液滴内存在较大温差。不过一般可将 $B_i < 0.01$ 的情况近似作为牛顿冷却方式处理，液滴的最大瞬时冷却速度 ε 和凝固速度 V 分别由下式确定：

$$\varepsilon = \frac{3h}{r \rho_L C_{pL}} (T_i - T_f)$$

$$V = \frac{h(T_M - T_f)}{\rho_s \Delta H} \left(\frac{r}{r^*} \right)^2$$

其中： T_f 为液滴周围气体温度； r^* 为固液界面位置； T_M 为金属熔点。

当金属液滴的表面传热系数已达最大值后，提高冷速的唯一有效途径是减小液滴尺寸。

大体积液态金属雾化成大量微小液滴之后，多数液滴内不存在异质晶核并且一般不接触固体器壁，因此在形核之前可以达到相当大的过冷度。以牛顿方式冷却的液滴凝固过程的热历史可由图 1 所示“焓~温度”图描述。取金属熔点温度下纯固相的焓 H_{SM} 作为参考点，凝固分数达 g_s ，温度为 T 的液滴的焓 H 将由下式给出：

$$H - H_{SM} = [\Delta H_M + C_{pL} (T - T_M)] (1 - g_s) + C_{pS} (T - T_M) g_s$$

表达成无量纲焓变 ψ^* 与无量纲温度 θ^* 的关系，即

$$\psi^* = (1 + \theta) (1 - g_s) + (C_{pS} / C_{pL}) g_s \theta^*$$

其中： $\psi^* = (H - H_{SM}) / \Delta H_M$ ； $\theta^* = C_{pL} (T - T_M) / \Delta H_M$ ； C_{pS} 为固相比定压热容。

“焓~温度”图实质上是上述方程的图解形式。图中 $0 < \psi^* < 1$ 的区域是过冷区， $\psi^* \leq 0$ 的区域称为超冷区， T_H 为超冷温度。图中给出三种典型的凝固路径。路径 1 是在平衡凝固温度下的等温凝固；路径 2 是过冷度达 $\Delta T_n = \Delta H_M / C_{pL}$ 的超冷液滴发生的等焓凝固；在一般情况下，深过冷液滴的凝固按照路径 3 进行，即分为伴随再辉现象的快速凝固和再辉结束后的慢速凝固两个阶段。当然如果液滴以非晶态方式凝固，凝固路径为相应于 $g_s=0$ 的连续快速凝固过程。

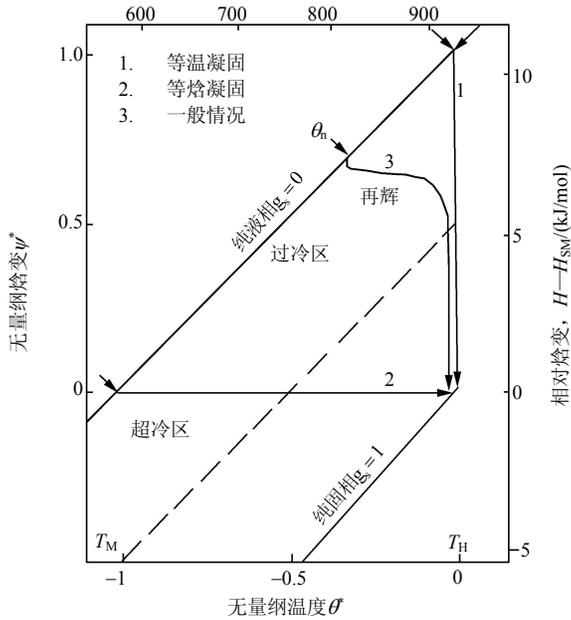


图1 纯Al液滴凝固过程的“焓~温度”图

大体积深过冷液态金属的凝固过程显然属于非牛顿冷却，但是与深过冷液滴相似，其凝固过程也分为两个阶段。凝固初期，刚刚形成的晶核以极大的速度向过冷熔体中生长，凝固速度不受外部散热条件的控制，是快速凝固阶段；潜热释放引起的再辉使金属温度升至平衡固相线附近后，凝固速度显著降低，剩余液态金属的继续凝固受外部冷却条件的控制，通常为慢速凝固阶段。如果液态金属过冷度达到下式确定的超冷状态(hyper-cooling)临界过冷度 ΔT_{hc} ，则再辉过程达到的最高温度低于平衡固相线温度，液态金属可以实现完全快速凝固：

$$\Delta T_{hc} = \frac{\Delta H_M}{C_p} + (T_L - T_S)$$

式中： $\overline{C_p}$ 为液固两相平均比定压热容； T_L 为液相线温度； T_S 为固相线温度。

如 Ni-32.5%Sn 共晶合金过冷度达 360~397K，最大再辉度仅为(0.1~0.3) ΔT 。再辉结束后残余熔体仍保持相当大的过冷，但是其凝固速度降低很多，相应的冷却曲线上出现结晶平台。这说明达到超冷状态是完全快速凝固的必要条件。

1.2 晶体形核与长大

(1) 晶体形核。在深过冷情况下，形核驱动力 $\Delta G_V = \Delta H_M \Delta T / T_M - \Delta C_P^M (\Delta T)^2 / 2T (1 - \Delta T / 6T)$ ，这里 ΔC_P^M 为熔点温度下固相比热与液相比热之差。过冷液态合金中的形核驱动力不仅取决于过冷度 ΔT 大小，而且与晶核成分直接相关。在二元合金系中，假定固相和过冷液相均为规则溶液，则形核驱动力随过冷度及两相成分的变化关系为

$$\begin{aligned}\Delta G_V &= [(1-x_s)\Delta\mu^A + x_s\Delta\mu^B]/\bar{V} \\ &= \frac{\Delta H_M^B \Delta T}{T_M^B} + \frac{R\Delta T}{\bar{V}} \ln k_a + \frac{RT_L}{\bar{V}} \ln \frac{k_0}{k_a}\end{aligned}$$

其中： $\Delta\mu^A$ 为溶剂组元 A 在固液两相化学位之差； $\Delta\mu^B$ 为溶质组元 B 在固液两相化学位之差； \bar{V} 为固相平均摩尔体积； x_s 为固相中溶质摩尔分数浓度； k_a 为 x_s/x_L ，实际溶质分配系数； k_0 为平衡溶质分配系数(按摩尔浓度计算)； R 为气体常数； ΔH_M^B 为纯组元 B 的结晶潜热； T_M^B 为纯组元 B 的熔点。

在快速凝固过程中，液态金属远离热力学平衡状态，使一些在近平衡凝固过程中不可能形成的亚稳相获得一定的形核驱动力。在纯金属熔体中，亚稳相的形核驱动力总是小于稳定相，而在合金熔体中有可能超过稳定相。只要在与稳定相竞争形核过程中动力学占优，亚稳相就能在快速凝固过程中形核并长大。假定亚稳相与稳定相在性质相同的异质衬底上形核，亚稳相优先形核的动力学条件为

$$\frac{\sigma'^3 f(\theta') T_M'^2}{(\Delta H_M')^2 (\Delta T')^2} < \frac{\sigma^3 f(\theta) T_M^2}{(\Delta H_M)^2 (\Delta T)^2}$$

其中： σ' 为亚稳相固液界面能； θ' 为亚稳相对异质衬底的润湿角； T_M' 为亚稳相熔点； $\Delta H_M'$ 为亚稳相结晶潜热； $\Delta T'$ 为亚稳相过冷度； σ 、 θ 、 T_M 、 ΔH_M 、 ΔT 表示稳定相的同项参数。

(2) 枝晶与共晶生长。实验表明，在过冷度 ΔT 的增大不致引起扩散系数显著减小的范围内，晶体生长速度 V 一般与过冷度成指数关系， $V=B(\Delta T)^n$ ，其中与材料有关的前因子 B 在 $10^{-5}\sim 10^{-1}\text{m}/(\text{s}\cdot\text{K}^n)$ ； n 在 $1\sim 2.87$ 。图 2 给出纯 Ni 枝晶和 Pb-Sn 共晶的生长速度随过冷度的变化。可见，深过冷熔体中纯 Ni 枝晶生长速度高达 $40\text{m}/\text{s}$ 。如果过冷度非常大，液相原子扩散速度减小，Pb-Sn 共晶的生长速度将随过冷度(T_i-T_E)增大而降低(T_E 为共晶温度； T_i 为界面温度)。

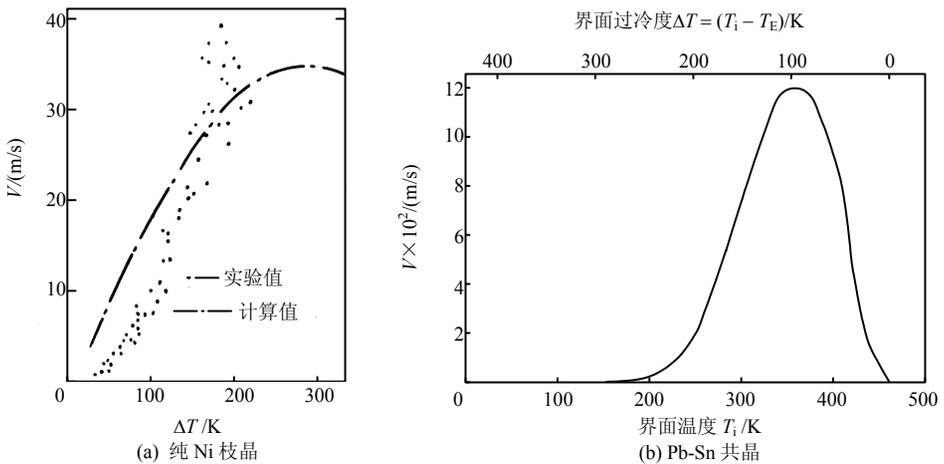


图 2 晶体生长速度与过冷度的关系

快速凝固过程中的枝晶生长具有下列特点：①在小过冷度条件下导出的理论分析对

于深过冷熔体中的枝晶生长不再适用。这时枝晶生长速度 V 和顶端半径 R_t 与过冷度 ΔT 服从一个复杂的数学关系；②枝晶生长存在一临界过冷度，近似等于前述的超冷状态临界过冷度 ΔT_{hc} 。当 $\Delta T > \Delta T_{hc}$ 时枝晶生长转变为平界面生长，即出现“绝对稳定性”；③如果枝晶生长速度足够大，溶质分配系数将趋近于 1，晶体以无偏析方式生长；④对于某些液态金属存在一临界过冷度 ΔT^* ，当 $\Delta T > \Delta T^*$ 时晶体生长形态从枝晶转变为球状晶，如图 3。发生这一组织形态转变的原因可能是球状晶在深过冷熔体中生长过程中出现绝对稳定性，或者是因为形核率较大时空间和时间条件不允许球状晶发展成枝晶。

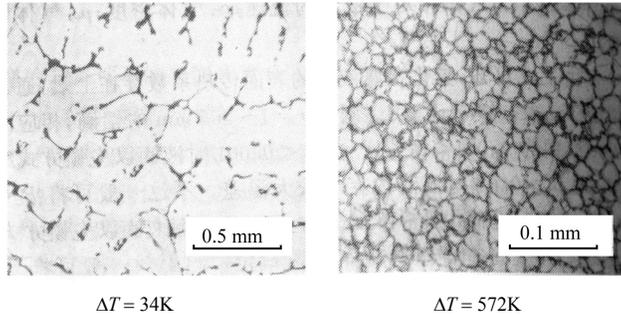


图 3 深过冷 Ni-0.23% B-6.15%Si 合金中晶体生长形态

共晶合金快速凝固过程中存在多相竞争形核与长大，比单相枝晶生长复杂得多。快速凝固条件下扩散长度相当小，而过冷度有可能非常大。根据 Trivedi-Magnin-Kurz 提出的快速共晶生长理论，不论溶质分配系数大小，规则共晶生长总是存在一临界速度 V^* ，当 $V > V^*$ 时不可能形成层片状共晶组织。实验证明，随着凝固速度的提高，Ag-Cu 共晶合金凝固组织从规则层片共晶转变为均匀的单相固溶体。另外在深过冷条件下，Ni-Sn、Al-Cu、Co-Sn、Pb-Sn、Ni-Sb 和 Ni-Mo 等共晶合金的生长形态由规则层片共晶转变为不规则共晶，如图 4 所示。

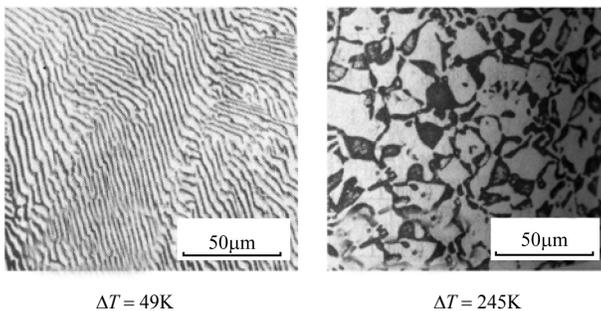


图 4 Ni-32.5%Sn 共晶合金的两种生长形态

1.3 界面稳定性和溶质再分配

(1) 界面稳定性。M-S 界面稳定性理论指出，在定向凝固条件下，由于界面能对界面稳定性的促进作用随晶体生长速度提高而显著增大，当凝固速度超过临界速度 V_{abs} 时，枝晶生长将转变为平界面生长，即固液界面呈现“绝对稳定性”。对深过冷熔体中的快速晶体生长。Trivedi-Kurz 对 M-S 理论作了修正，得出 V_{abs} 更普遍适用的表达式：

$$V_{\text{abs}} = \frac{m_L C_o D_L (k_o - 1)}{k_o^2 T_M \Gamma} + \frac{\alpha_L \Delta H}{\Gamma C_p}$$

式中： C_o 为合金成分； σ 为固液界面能； α_L 为液相热扩散率； m_L 为液相线斜率； k_o 为平衡溶质分配系数； T_M 为纯溶剂组元熔点； ΔH 为单位体积的潜热； Γ 为 Gibbs-Thompson 因子，等于 $\sigma/\Delta S_M$ 。

固液界面的绝对稳定性已经在 Ag-Cu 和 Al-Mn 等合金的快速凝固过程中得到实验证实。但是应当指出此式以及描述快速共晶生长的复杂数学式均使用了局域平衡的假设条件，而这在快速凝固过程中一般是不合理的，因此有待于进行更加严谨的理论分析。

(2) 溶质捕获。快速凝固过程中，当晶体生长速度超过液相中溶质原子的扩散速度 D_L/λ_a (λ_a 为原子间距)，固液界面前沿的溶质原子将部分或全部被生长着的固相吞没，即发生溶质捕获。这种情况下局域平衡不复存在，实际溶质分配系数 k_a 与生长速度 V 和平衡溶质分配系数 k_o 的关系为

$$k_a = \frac{k_o + \lambda_a V / D_L}{1 + \lambda_a V / D_L}$$

由此可知，如果 $V \gg D_L/\lambda_a$ ，则 $k_a \rightarrow 1$ ，合金以无偏析方式凝固。从热力学上分析，液态金属必须达到超冷状态 ($\Delta T > \Delta T_{hc}$) 才能完全无偏析凝固。无偏析凝固的最典型例子是 Ag-Cu 共晶系合金可以在全部成分范围内凝固为均匀的单相固溶体。溶质捕获产生的更普遍的组织特征是单相合金固溶度扩展。

1.4 非晶和准晶的形成条件

非晶和准晶都是快速凝固过程中形成的典型非平衡相。不同的是液态金属的非晶态凝固是连续转变过程，具有二级相变的特征，而准晶以形核与长大方式形成，是一级相变的特征。

得到非晶态的临界冷速 ε_c 可由理论推算，也可由凝固过程的 TTT 或 CCT 曲线确定。假定 TTT 曲线上“鼻尖”处温度和时间分别为 T_n 和 t_n (见图 5)，则有

$$\varepsilon_c = (T_L - T_n) / t_n$$

图 5 是 $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$ 合金凝固过程的 TTT 曲线。可见在较小的冷速 ε_1 下， $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$ 合金凝固组织为 $Al_2Cu + Al_3V$ 。如果冷速增大到 ε_2 ，凝固组织为 Al_2Cu 相与准晶的混合物。当冷速超过 ε_c 时， $Al_{75}Cu_{15}V_{10}$ 凝固为非晶合金。另外 TTT 曲线可以修正为 CCT 曲线，表 1 列出了利用连续冷却转变曲线计算的几种金属与合金非晶态凝固所需临界冷速。容易发现， ε_c 随着约化玻璃化转变温度 $T_{rg}(=T_g T_L)$ 提高而显著减小 (T_L 为液相线温度； T_g 为液态金属玻璃化温度)。实际上 T_{rg} 是液态金属玻璃形成能力 GFA 大小的一种度量。 T_{rg} 越大， ε_c 则越小，液态金属越易形成非晶。实验表明， $T_{rg} > 0.5$ 的液态金属可以方便地采用传统急冷技术制成金属玻璃。

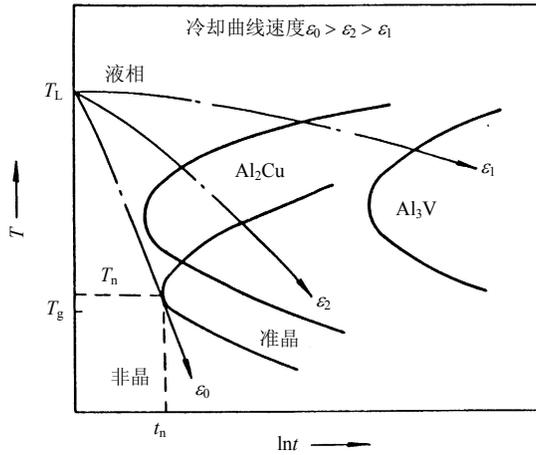


图 5 Al₇₅Cu₁₅V₁₀ 合金凝固过程的 TTT 曲线

表 1 几种金属非晶态凝固所需临界冷却速度

金属或合金	T_L/K	T_g/K	T_{fg}	$\varepsilon_c/(K/s)$
Ni	1725	425	0.25	3×10^{10}
Fe ₈₉ B ₁₁	1599	640	0.40	3×10^7
Au _{77.8} Ge _{13.8} Si _{8.4}	629	293	0.47	7.4×10^5
Fe _{41.5} Ni _{41.5} B ₁₇	1352	720	0.53	3.5×10^5
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	1393	785	0.56	3.5×10^5
Fe ₇₉ Si ₁₀ B ₁₁	1419	818	0.58	1.8×10^5
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	1340	782	0.58	1.1×10^5
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	1258	736	0.59	2.8×10^4
Pd ₈₂ Si ₁₈	1071	657	0.61	1.8×10^4
Ni _{62.4} Nb _{37.6}	1442	945	0.66	1.4×10^3
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	1015	653	0.64	320
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	916	602	0.66	120

结合对快速凝固传热特点的分析，可以计算液态金属在一定凝固条件下可以形成的金属玻璃最大厚度。如以牛顿方式冷却的非晶薄带可达到的最大厚度 $l_{\max} = h/\rho C_p \varepsilon_c (T_L - T_b)$ ，式中： h 为传热系数； ρ 为合金密度； C_p 为合金比定压热容； ε_c 为临界冷却速度； T_L 为液相温度； T_b 为辊面温度。除 Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 和 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 合金外，其他液态金属快速凝固过程中最大厚度一般为几十微米。这说明采用传统的急冷快速凝固工艺不可能制备出具有工程实用价值的大厚度块状或板状金属玻璃。

但是，通过有效地去除液态金属中的异质晶核能够显著降低非晶态凝固所需临界冷却速度。采用深过冷与急冷相结合的技术有可能研制出大厚度金属玻璃。基于这一原理，己能在 1K/s 慢速冷却条件下制备出厚度达 1cm 的 Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 非晶合金。中国已成功地研

制出 0.4~0.6mm 厚更具有实用价值的 Ni-Nb 和 Ni-B-Si 金属玻璃。

2 快速凝固工艺

快速凝固工艺可以粗分为三大类：①用高速气流打击金属液流，或在离心力的作用下，使之雾化变成十分细小的液滴，最后凝固成粉末。②把金属液喷到急冷板或转动的轱轮上，凝固成很薄的金属箔或丝材。③用激光或电子束熔化极薄一层金属表层，整块金属基体起到自身冷却剂的作用，也能获得很高冷速，可达 $10^5\sim 10^9\text{K/s}$ ，比雾化法的 $10^3\sim 10^6\text{K/s}$ 高得多，溅射急冷法的冷却速度介于上述两者之间。

获得快速凝固有三种不同途径：①在凝固前施加一个足够大的过冷，使凝固过程放出的潜热能够消散在正在凝固的熔体中。此时再辉现象使温度升高，只要过冷度等于这个温升，潜热可完全消散。凝固速度主要不决定于向周围传热，原则上对熔液体积不受限制。②施加一个很高的冷却速度；用高速排热造成很大的冷却速度。③在连续凝固时施加一个很高的固液界面前进速度。平面凝固时在一个很大的温度梯度下可使凝固速度大大提高。

2.1 雾化法

一般在亚音速范围内，克服液流低的切阻，变成雾化粉末，粉末粒度较宽，有小于 $1\mu\text{m}$ ，也有大于 0.5mm 。对高性能易氧化材料往往用氩气雾化法。影响粉末质量的因素有：①喷流直径；②喷口至金属液流的距离；③气压；④喷气流与金属液流的夹角；⑤过热度；⑥金属液流直径；⑦合金成分；⑧金属的热物理性能。

氩气雾化法生产的粉末的气体含量较高，一般高温合金的含氧量在 $100\sim 280\text{ppm}$ ^①，该法的冷却速度不高，在 $10^2\sim 10^3\text{K/s}$ ，粉末质量不高主要有：①有较高的气孔率，所以密度较低；②粉末颗粒有卫星组织，即大粉末颗粒上粘了小颗粒，对性能有害处，粉末颗粒间的组织不一致，筛分困难，增加沾污；③粉末粒度不均匀，合格粉末收得率低，有时低到不到四分之一，因此提高了成本。

后来改用氦气下强制对流离心雾化法，使冷却速度提高到 10^5K/s 。在氦气下可比在氩气下获得更大的冷却速度，一般可大一个数量级。如制备 IN100 合金粉末时，卫星组织不太多，气孔率也优于氩气雾化法，成分较均匀，并且树枝晶臂间距减小，如离心雾化法的二次树枝晶臂间距为 $0.116d^{0.574}$ ，而氩气雾化法的为 $0.13d^{0.605}$ (d 为粉末颗粒直径)。对 Rene'95 合金的研究报道，在氦气下强制对流离心雾化法所获得的粉粒中无树枝晶，而是脆晶组织。液滴在凝固过程中，冷却速度逐渐减小，固液界面前进速度也变慢，因此在一个粉末粒子中有可能出现不同的组织。

目前超声雾化法正在兴起，它是采用速度为 2~2.5 马赫，频率为 20 000~100 000Hz 的脉冲超声氩气或氦气流直接冲击金属液流，获得超细的雾化粉末。其原理是利用一个带锥体喷嘴的 Hartmann 激波管，超声波在液体中的传播是以驻波形式进行的，在传播的同时，形成周期交替的压缩与稀疏。当稀疏时在液体中形成近乎真空的空腔，在压缩时

^① $1\text{ppm} = 10^{-6}$

空腔受压又急剧闭合，同时产生几千个大气压的冲击波，把液体打碎。一般是频率愈大，液滴愈小，冷却速度可达 10^5K/s 。生产的铝合金粉粒小于 $44\mu\text{m}$ 的可多达 70%。由于细小液滴可在很短时间内凝固，因此雾化容器不必做得很大，惰性气体用量仅为亚音速氩气雾化法氩气用量的四分之一。

另一种气体溶解雾化法，把溶解了氢的金属液注入真空室，在熔池中氢又被排斥，造成雾化。旋转电极雾化法是利用离心力把液体甩出去成为液滴。不同雾化工艺的凝固速度和粉末质量比较于表 2。

表 2 不同雾化工艺的凝固速度和粉末质量

工艺	粉末粒度/ μm	平均粒度/ μm	冷却速度/(K/s)	包裹气体	粉末质量
亚音速雾化	1 至 500	50~70	$10^0\sim 10^2$	有	球形，有卫星
超音速雾化	1~250	20	$10^4\sim 10^5$	无	球形，卫星很少
旋转电极雾化	100~600	200	10	无	球形，无卫星
离心雾化	1 至 500	70~80	10^5	无	球形，卫星很少
气体溶解雾化	1 至 500	40 70	10^2	无	不规则，有卫星

2.2 液态急冷法

用这种方法，液流可以喷到辊轮的内表面，或辊轮的外表面，或板带的外表面。单辊法又可分为两种，一种是液流自由地喷射到转动的辊轮上，一种是平面流铸造法，后者是把金属液容器放得十分靠近辊轮面上，熔潭同时直接接触喷口中的液流和转动的辊轮，这种办法可阻尼液流的扰动，改善条带的几何尺寸精度，反过来又保证在条带的不同部位处于相同的冷却速度，得到均匀的组织。金属液与辊轮面的接触好坏决定于外部因素(有否气层或杂质层等)或者内部因素(润湿性等)。此外喷口至轮面的距离也直接影响条带的冷却速度。一般情况下条带在接触轮的一面往往是急冷组织。

根据传热机制，单辊法的界面传热系数是一个很重要参数，可达到 $10^6\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，可估算出单辊法的最大界面前进速度约 1m/s 。冷却速度主要依赖于条带的厚度。轮面移动速度在 $10\sim 30\text{m/s}$ ，这比计算的最大生长速度大一个数量级，因此在下流处金属液温降到液相线仍有成核。此处由于轮面移动速度太大，比垂直于轮面的凝固速度要大得多，这样使结晶面倾斜。由于最大生长速度仍小于根据绝对稳定理论计算之值，所以条带中往往不是平面凝固组织。当然，对易生成非晶组织的合金也可以得到非晶。冷却速度是与条带厚度成反比，一般可达 $10^5\sim 10^6\text{K/s}$ ，热交换系数受合金成分、辊材料、过热、辊速、环境气氛和辊表面状态影响。

2.3 束流表层急冷法

可用激光束、电子束和离子束等方法进行表面层快速熔凝，常用的是激光快速熔凝。大致可分为两类：①只改变组织结构，不改变成分，如表面上釉，表面非晶化等；②既

改变成分，又改变组织结构，如表面合金化、表面喷涂后激光快速熔凝、离子注入后激光快速熔凝等。这种工艺是以很高能量密度的激光束(约 $10^7\text{W}/\text{cm}^2$)在很短的时间内($10^{-3}\sim 10^{-12}\text{s}$)与金属交互作用，这样高的能量足以使金属表面局部区域很快加热到几千度以上，使之熔化甚至气化，随后借尚处于冷态的基座金属的吸热和传热作用，使很薄的表面熔化层又很快凝固，冷却速度达 $10^5\sim 10^9\text{K}/\text{s}$ 。以用脉冲团体激光器为例，当脉冲能量为 100J ，脉冲宽度为 $2\sim 8\text{ms}$ 时，峰值功率可达到 $12.5\sim 50\text{kW}$ ，如光斑直径为 2mm ，峰值功率密度可达 $400\sim 1700\text{kW}/\text{cm}^2$ 。若是 2kW 输出的连续激光器，功率密度可达 $70\text{kW}/\text{cm}^2$ 。新的方向是进一步缩短脉冲宽度至皮秒级。另外已有激光转镜扫描，使宽度达到 20mm 左右。

提高激光快速熔凝冷却速度的最重要两个因素是增大被吸收热流密度和缩短交互作用时间。用其他急冷法只能获得稳定的晶体，用 10^{-12} 的激光脉冲快速熔凝，就能获得非晶硅。粗略地说，被吸收热流密度增加十倍或交互作用时间减小一百倍，都相当于使熔池深度减小十倍，凝固速度增加十倍，液相中温度梯度提高十倍和冷却速度提高一百倍。

20 世纪 80 年代又发展出激光快速层凝，已能用此新工艺制备出试验用的直径 13.2cm ，厚 3.2cm 的涡轮盘坯，它是用激光作热源，将合金一层一层堆凝上去，冷却速度为 $10^5\text{K}/\text{s}$ 。

2.4 其他快冷工艺

(1) 电流体动力学(electrohydrodynamic method)。应用电流体动力学技术制备微晶粉末的基础是高强静电场中微粒引发击穿的理论，将具有放射状电力线的高强静电场加在处于毛细管中的带静电的金属熔体上。当电场强度很大，足以克服熔体与毛细管壁间的界面张力时，熔体就以微细液流或滴的形式从毛细管中发射出来，带静电的液滴在静电场中被加速并发散开，高速飞向收集器。这种工艺有可能制备纳米级的超微粉，可获得平均颗粒尺寸为 10nm 的超微粉，最小的为 3nm ，意味着一个铝粉末颗粒只含有小于一千个铝原子。

(2) 电火花剥蚀法(spark erosion method)。电火花剥蚀法可以制备 $5\text{nm}\sim 75\mu\text{m}$ 的金属粉末，设备为一玻璃容器，其中盛放介电质液体，如正十二烷、正戊烷、酒精、液态氩等。电极浸入液中，放电过程把表层金属熔化，在介电质液体中熔化和凝固，每次放电形成数千液滴。 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 在正十二烷介电质液体中冷却能获得非晶组织，但在液氩中冷却只能得到部分晶化组织。

3 快冷材料

3.1 快冷材料特点

快速凝固为亚稳创造了条件，一种是成分亚稳，如过饱和固溶体；二是结构亚稳，如非晶和准晶；三是形态亚稳，如微晶、纳米晶、成分调幅带和弥散相。快速凝固工艺由于可得到下述效果而引起人们很大的注意。

(1) 扩大亚稳固溶度。快速凝固时固液界面前进速度很大，发生了溶质捕获，扩大了

亚稳固溶度。如在 Sn-Pb 系中, 在 Sn 中的最大平衡固溶度为 1.45%Pb, 经急冷后, 亚稳固溶度增至 26%Pb; 在 Bi-Sn 系中, 在 Sn 中最大平衡固溶度为 13.1%Bi, 也相应增至 50%Bi。

(2) 发现新的亚稳相。自从建立快冷技术后, 已先后发现数百种亚稳相。如用溅射急冷至-190℃, 在 Fe-C 系中发现六角晶系的亚稳相; 在 Ni-P 合金中发现三个新亚稳相 α_1 、 α_2 和 α_3 , 都是六角晶系。

(3) 生成微晶、纳米晶、准晶和非晶。快速凝固后, 晶粒可小至微米级, 甚至纳米级。对某些材料, 加快凝固速度, 可得到准晶和非晶组织。

急冷后使 Cu-Zn-Al 合金的晶粒度减小两个数量。激光快速熔凝后, 晶粒也大大变小, 1.5~3 μm 。快冷使 Stellite6 合金的晶粒度小至 0.5 μm 左右, 也使 C146 镍基合金小至 1 μm 左右。获得微晶的关键是冷却速度, 冷却速度愈大, 晶粒愈小。随着晶粒的细化, 树枝晶臂间距也相应细化。如激光快速熔凝工具钢时, 冷却速度约 $5 \times 10^6 \text{K/s}$, 二次树枝晶臂间距小至 0.3 μm 左右。

在急冷 Al-14%Mn(原子分数)合金中首次发现五次对称准晶。以后又陆续发现八次对称准晶、十次对称准晶和十二次对称准晶。

(4) 减小偏析。快速凝固可获得精细组织和高度弥散的第二相, 充分抑制元素偏析及有害相的析出, 克服了普通冶金方法的两大弊病。

如 Ni-33Mo-17W 合金的铸态组织中约有 20%(体积分数)的 $\alpha \text{Mo(W)}$ 相, 十分粗大, 约有几百微米, 经激光快速熔凝后完全消失, 成分分布均匀。以前研究证明铸造镍基合金中铝钛总量不能超过 10.5%(质量分数), 超过了就要析出有害的 σ 相。现在快冷铸造镍基合金中铝钛总量高达 13.5%(质量分数), 经 900℃长期时效后仍没有 σ 相析出, 甚至铸态下粗大的 $\gamma'+\beta$ 包晶组织、 $\gamma+\gamma'$ 共晶和 MC 相均消除。用离心雾化法生产的 Ni-18Mo-8Al 合金由于偏析减轻, 其初熔温度从一般铸造的 1280℃提高到 1349℃。急冷 Ni-Al-Mo 合金中 γ' 相小至 0.02 μm 。为此需要用扫描透射电镜等高精度仪器才能测出微区的成分差别。

3.2 快冷对性能的影响

(1) 提高强度。快速凝固对瞬时力学性能的影响已广泛地被研究过。雾化法生产的 IN100 合金的性能见表 3。RSP185(Ni-14.5Mo-6W-6.8Al)镍基合金比 PWA1422 定向结晶镍基合金作为涡轮叶片可高 50℃左右使用温度。快冷镍基合金是非常有前途的径向多层复合式叶片的必要材料。超声雾化制成的铝合金, 其强度和塑性都有提高, 正设想用快速凝固铝合金把铁合金部件替代下来, 重量可减轻约 10%, 快速凝固可在铝中加入较多的锂, 使合金比重降低约 10%, 而强度有所提高。

表 3 IN100 铸造镍基合金的瞬时力学性能

工艺	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ %	ψ %
铸态	982	914	4	8
粉末+HIP	1120	941	8	10
粉末+挤压	1676	1202	20	16

非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$ 合金的断裂强度可达 2747MPa, 而非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金也达 2541MPa。

非晶 $\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$ 合金的瞬时断裂强度为 1648MPa，但比重只有 $4.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。非晶材料也可晶化使用，强度仍很高，如 $\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}\text{B}_{10}$ 合金的断裂强度为 2277MPa。

快冷使晶粒细化，无疑对提高疲劳性能是有益的，如快冷 2024 + 3Li 铝合金在 10^7 周下的疲劳强度为 290MPa，比普通工艺生产的 2024 铝合金约高 100MPa。1045 碳钢疲劳试样标距部分经激光快速熔凝后，疲劳寿命大大提高。激光上釉也提高 GH220 镍基合金冷、热疲劳性能，原因有三：①消除了晶界上的大块金属碳化物；②生成弯曲组织；③晶粒大大细化。

(2) 提高塑性。从表 3 已可看出，快冷 IN100 镍基合金的塑性比铸态的高得多。快冷 Fe-5Si-3Al 合金比一般工艺生产的延伸率从 1% 提高到 6.4%。另外由于晶粒变小，造成了超塑性的有利条件，如雾化法生产的 IN100 合金在一定的温度和变形速率下，延伸率可达 1500% 左右。利用这个特性，又发展出一次压成形的新工艺，省料又减少机械加工量。Al-6.7Mg-1.6Li 超声雾化粉末合金在形变速率为 $10^{-2}/\text{s}$ 时就有超塑性，比一般工艺生产的合金要求超塑性的最大形变速率 $10^{-3}\sim 10^{-4}/\text{s}$ 高一两个数量级。

(3) 提高耐磨性。快速凝固后金属的硬度往往大幅度提高，从而提高其耐磨性。Ni-33Mo-17W 合金的基体硬度为 200HV， $\alpha\text{Mo(W)}$ 相为 340，经激光快速熔凝后，硬度提高到 510HV。Fe-B 共晶的硬度经激光处理后从 490HV 升高到 780HV，硬化层厚度约 $70\mu\text{m}$ 。同样情况 Fe-Fe₃(CB) 共晶的硬度从 730HV 增加到 1250HV。

M2 工具钢用一个 CO₂ 连续激光器快速熔凝，光斑直径 0.5mm，冷却速度为 $5\times 10^6\text{K}/\text{s}$ ，微晶直径约 $10\mu\text{m}$ ，碳化物颗粒约 $0.5\mu\text{m}$ ，显微硬度从 850HV 提高到 1050HV。用快冷 3.11 合金(即 M4 钢中加 0.65%B)制作的切削刀具，寿命比用 M2 工具钢的高 70%。

(4) 提高耐蚀性。快冷材料成分均匀，组织精细，必然能改善耐蚀性。如 Markomet 1067 合金在室温和 1molHCl 或 1molHNO₃ 溶液中每年腐蚀速率低到 0.002mm，比一般用的 Hastelloy B-2 合金小两百倍。显微组织的对比见图 6。

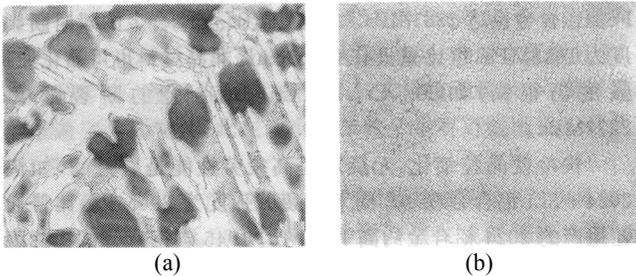


图 6 Ni-33Mo-17W 合金在 10%HCl 中煮沸 26h 后的显微组织
(a) 未经激光熔化；(b) 经激光熔化

非晶态的 $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_{14}\text{Ni}_{35}\text{P}_{12}\text{B}_8$ 的抗腐蚀性能优于一般不锈钢。非晶 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金在 1mol H₂SO₄+0.5mol NaCl 溶液中抗蚀能力远比 18-8 不锈钢好。

快冷材料也提高抗应力腐蚀能力，如 RST1.27 合金(Fe-15Cr-6Ni-0.8Mo-1.5Cu-0.27Nb-0.05C-2.2B)在饱和 H₂S 的 0.1%NaCl + 0.5%CH₃COOH 溶液中和 412MPa 应力下，断裂寿命从 10h 提高到 56h。

(5) 提高磁性能。1967 年首次在 $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ 非晶合金上发现有狭的磁滞回线、大的饱

和磁感和低的矫顽力。非晶材料是理想的软磁材料。Co₈₀Nb₁₄B₆的矫顽力为 0.33Oe，Fe₈₁Nb₅B₁₄的为 0.05Oe，比冷轧硅钢的 0.2Oe 小。用非晶材料制变压器铁芯，可大大减轻重量，减小体积，是常规生产硅钢片的铁损的三分之一。

另一些非晶材料各具特殊磁性，如 Pd₈₀Si₂₀ 为顺磁性，Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 为抗磁性，Mn₇₅P₁₅C₁₀ 为逆铁磁性。

(6) 提高触媒效率。用快速凝固的粉末可以提高触媒效率，RSP587(28.5Ni-71.5Al) 是一种氢化反应的触媒，快速凝固雾化粉末用 20%KOH 溶液在 50 ~ 70℃ 处理 4h，把 Al 溶解掉，留下 Al₃Ni 的骨架，其平均骨架空隙半径从 3.5nm 降低到 2.39nm，增大了活化面积，从而提高氢化效率，如硝基苯氢化为苯胺的反应中可提高效率三分之二。估计如果触媒材料制成纳米晶，效果将会更好。如 1g 纳米晶的铁粉末，其表面积可达 76m²，比微米级的面积大千倍。

3.3 快冷材料

3.3.1 快冷铝合金

2020 铝合金用不同工艺生产后，其 T4 状态性能对比于表 4。近期最引人注目的是铝锂合金。用雾化法生产可使合金中加入更多锂，偏析较小，但价格较贵，锭型受限，有较多的氧化物夹杂。

表 4 不同工艺生产 2020-T4 铝合金性能

工艺	冷却速度/(K/s)	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ %	ψ %	200MPa 时 疲劳寿命/周
铸锭法	0.1	460	280	23	37	1×10 ⁵
空气雾化法	100	480	290	25	33	3×10 ⁵
急冷法	10 ⁵	540	330	24	39	7×10 ⁵

此外还发展了快冷 7064 和 7090 高强铝合金， σ_b 在 600~650MPa。另一类是高温快冷铝合金，如 Al-8Fe-2Mo、Al-8Fe-4Ce、Al-5Fe-3Ni-6Co、Al-4Cr-3Zr 和 Al-12Fe-2V。

3.3.2 快冷镁合金

由于熔融镁随温度升高，活性大增，在 850℃ 以上，一个新鲜暴露表面会发生燃烧，因此较少用雾化法，研究快冷镁合金的一些结果如下：

(1) 雾化法(粒度~0.2mm)。用于 A231(Mg-3Al-1Zn-0.2Mn)、M1(Mg-1.2Mn-0.1Ca)、ZK60(Mg-6Zn-0.7Zr)、AMZ111(Mg-1Al-1Mn-1Zn)的结果，拉伸性能和压缩屈服强度比铸锭法相当或略好；用于 Mg-1Zn-(0.4~1.6)Si，和铸锭法相比，拉伸和压缩的屈服强度都有所改善。

(2) 旋盘雾化法(粒度~0.4mm)。用于 ZK60B(Mg-6Zn-0.6Zr)，压缩屈服强度增加；用于 ZE62(Mg-6Zn-2Mn-0.5Zr)，比粉末法 ZK60B 合金有更高强度，组织稳定性和可焊性好。

(3) 旋转电极法(最大粒度<0.7mm)。用于 ZK60A(Mg-62n-0.45Zr)，比铸锭法 ZK60A 提高 50%强度和 4 倍冲击值。

(4) 单辊法。用于 Mg-(2.5~6.4)Zn 和 ZK60，强度和冲击值都比铸锭法 ZK60A 有所提高。

(5) 磨碎条带法。用于 Mg-5/8Al-0.2/1Zn-0/1.5Si-0/0.6Mn，比铸锭法 ZK60A 的强度高。

(6) 磨碎双辊法条带。用于 Mg-9Li、Mg-9Li-2Si 和 Mg-9Li-2Ce，比铸锭法 Mg-9Li 合金的强度高 50%(室温)和 2~3 倍(423K)。

(7) 急冷法。用于 Mg-6.7Al-1.5Si-0.9Zn，结果 σ_b 为 468MPa， δ 为 1.7%。

3.3.3 快冷铜合金

近来快速凝固铜合金引起人们的注意，希望在高速海水管道，先进声阻尼部件和火箭上得到应用。目前研究的一些快冷铜合金和商品生产 CDA 型铜合金对比，性能仍不理想。

铜合金具有 20~5000Hz 声频范围内弹性压力波的阻尼作用，控制舰船机器发出的振动和噪声。商业上已有 55%Mn-37%Cu-4%Al-3%Fe-1%Ni(质量分数)铸造合金和 58%Cu-40%Mn-2%Al(质量分数)变形合金，但上述铜合金有应力腐蚀和较低的断裂韧性，主要原因是偏析严重，用快速凝固方法估计能改善其性能。另外在 Cu-Al-X、Cu-Sn-X 和 Cu-Zn-X 系上也在探索作为火箭燃烧室的快冷材料研究。

3.3.4 快冷钛合金

表 5 为冷却速度对 Ti-6Al-4Mo 合金瞬时力学性能的影响。用等离子旋转电极法和电子束溅射急冷法研究过 Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn 合金。快冷 Ti-3Ni-6Al 合金的 σ_b 为 1010MPa， σ_s 为 910MPa， δ 为 6%。另外对 Ti-8Al-1Mo-1V-1.5Er、Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Er、Ti-Al-Ce、Ti-Sn-La、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-Co、Ti-Cr、Ti-Fe、Ti-W、Ti-W-Ni、Ti-W-Ni-Si、Ti-Cr-Al 和 Ti-25Zr-10Be 等都开展过快速凝固的研究。

表 5 冷却速度对 Ti-6Al-4Mo 合金瞬时力学性能的影响

生产方法	铸造法	锻造 热加工	$10^3\sim 10^4$ K/s	$10^6\sim 10^7$ K/s
σ_b /MPa	895	1070	1070(冷却速度)	1135(冷却速度)
ψ /%	12	22	22 HIP	30+HIP

3.3.5 快冷铁合金

低合金高强度钢(0.03Nb+0.05Ti)经快速凝固加 75%变形后的性能(见表 6)对比快冷的加硼 pH 不锈钢，其 σ_b 提高 30%~35%，从室温至 538℃， $\sigma_{0.2}$ 可提高 25%~30%，脆化温度(DBTT)从-60℃降到-100℃。

表 6 低合金高强度钢(0.03Nb + 0.05Ti)的性能

工艺	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	ψ /%	DBTT/℃	Charpy 值/J
常规生产	550	485	30.8	70.2	60	155

快冷 (55~125 μm)	526	441	35.0	77.3	100	195
-------------------------------	-----	-----	------	------	-----	-----

非晶铁合金有很高的强度，如 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Ni}_{69}\text{Cr}_6\text{Fe}_3\text{Bu}_{14}\text{Si}_8$ 和 $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ 的 σ_b 分别为 2410MPa、3620MPa、2830MPa 和 4480MPa。由于非晶合金元晶界，腐蚀均匀，加上非晶合金往往有很高的类金属溶质原子浓度，可形成致密的氧化膜，在 60℃ 的 6% FeCl_3 溶液中腐蚀 20h，430 不锈钢失重 87%，304 不锈钢失重 6%，316 不锈钢失重 1.5%，而非晶 Fe-14Cr-35Ni-12P-6B 却无失重。

铁基非晶材料在毫奥斯特(mOe)磁场强度下就可磁化，比一般磁性材料的小一百倍。非晶 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Si}_8$ 的铁损为 0.13W/kg，而 Fe-3Si 磁性材料的铁损高达 0.80W/kg。非晶 Nd-Fe-B 和非晶 TbFe_2 等也都在研究中。

3.3.6 快冷镍合金

快冷 Rene'80 镍基合金的 σ_b 为 1107~1127MPa 和 δ 为 10%~14%，比普通精铸的 1102~1112MPa 和 5%~6% 都略高一些。快冷 IN738LC 镍基合金也是如此， σ_b 从普通精铸的 1087~1127MPa 提高到 1127~1176MPa， δ 从 5%~8% 提高到 15%~25%。快冷 Ni-Al-Mo 合金的持久强度远比定向结晶 Mar-M200+Hf 合金的高得多。

Markomet1064 (51.5Ni-39Mo-8Cr-1.5B)、Markomet1067 (50Ni-26Mo-18Cr-4.4Fe-1.6B) 和 Markomet1119 (Ni-20.3Cr-22.8Mo-2.9Fe-0.5B-0.8C) 都有良好的抗蚀性能。

用非晶镍基钎焊材料是一个新的有实效的应用领域，表 7 为应用于 AISI410 不锈钢的钎焊接头性能。

表 7 非晶镍基钎焊材料

材料	Ni	Cr	Fe	B	Si	钎焊温度/℃	切变强度/MPa	瞬时强度/MPa
PWA996	余	13	4	3	4.5	1125	122	490
BNi2	余	7	3	3	4.5	1000	108	432
BNi3	余	—	0.5	3	4.5	1040	116	463

3.3.7 快冷钴合金

快速凝固的 FSX414 钴基合金的 σ_b 为 1323~1401MPa， δ 为 31%~35%，而常规工艺生产的 σ_b 只有 823~832MPa， δ 只有 15%~16%。对 Stellite6 合金的快速凝固也开展了研究，冷却速度从 10³K/s 挺高到 10⁶K/s 后，粉末颗粒降到 10 μm ，已对其组织进行了研究。快冷 Co-Cr 磁记录薄膜也是一个很有希望的新材料。

3.3.8 快冷金属间化合物

金属间化合物是当代引人注目的新材料，有些已得到一定的应用，如 TiNi 形状记忆合金、Nb₃Sn 超导材料、LaNi₅ 储氢材料等，但目前研究最多的是它作为高温结构材料如何解决金属间化合物的脆性问题。用快速凝固方法也是研究中的一种途径，初步证明快速凝固细化晶粒能在一定程度上改善塑性，如 Ni₃Al、TiAl 和 Ti₃Al。目前更多的工作放

在快速凝固后的金属间化合物的组织变化等基础性的研究上，除上述三种金属间化合物外，在 NiAl、Ta₂Al、TaAl₃ 等金属间化合物上也开展了快速凝固的研究。

3.3.9 快冷零维材料

纳米晶是一种零维材料，很多物理的和化学的性能都发生了变化。

快冷零维材料的用途很广，由于表面积很大，正好符合催化剂的重要要求之一。如汽车排气净化催化剂，一直用贵金属催化剂，现在探索用 20~30nmFe 或 Ni 纳米晶和 γ -Al₂O₃ 粉末相烧结来代替。利用超微粒子对气体的特殊吸附作用可开发感知气体种类和浓度的敏感元件。

目前最有前途的是吸波材料，随着雷达、红外等现代化探测技术的发展，隐身材料成为电子对抗的重要研究方向。纳米量级是物质从宏观到微观的过渡区。在这个尺度上，物质的表面态超过了其体内态，各种量子效应十分显著，具有异常特性，如铁氧体粉末用纳米晶制成，对 5~10GHz 电磁波可衰减 30dB。

3.3.10 快冷高 T_c 超导材料

20 世纪 80 年代发现 Bi 系超导材料在较低冷却速度下(10³K/s)可得非晶态。非晶态实现超导化的热处理温度比烧结法低。急冷 Bi 系超导材料的非平衡凝固研究已取得进展，在 BiSrCaCu₂O_x 急冷非晶材料中获得 T_c 为 92K， J_c 为 102A/cm² 的结果。加 Pb 后， T_c 为 104K， J_c 为 200A/cm²。在含 Pb 的 1112 和 2212 非晶 Bi 系薄片材料上生长出的晶须具有完整单晶特征和超导相组成，我们正在进行这方面的深入研究，见图 7。

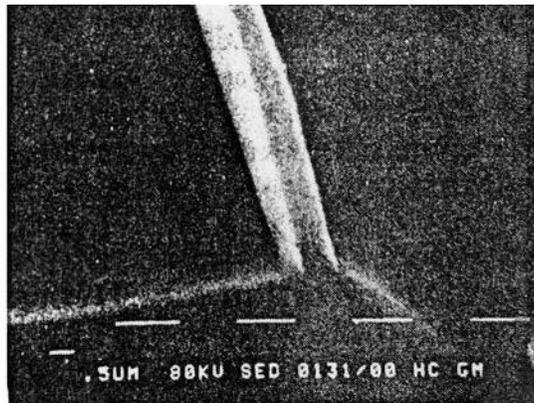


图 7 在非晶 Bi 系超导材料基体上生长出的超导晶须形貌

参 考 文 献

- [1] Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys. Proc. of Materials Research Society, Boston, MA, North-Holland, 1982, 8
- [2] Giessen B C, Polk D E, Taub A I. Rapidly solidified alloys and their mechanical and magnetic properties. Proc. of Materials Research Society, Boston, MA, Materials Research Society, 1986, 58
- [3] Kear B H, Giessen B C. Rapidly solidified metastable materials. Proc. of Materials Research Society, Boston, MA, North-Holland, 1984, 28

- [4] Tenhover M, Johnson W L, Tanner L E. Science and technology of rapidly quenched alloys. Proc. of Materials Research Society, Boston, MA, Materials Research Society, 1987, 80
- [5] Das S K, Kear B H, Adam C M. Rapidly solidified crystalline alloys. TMS-AIME, Northeast Regional Meeting, Morristown. The Metallurgical Society, Inc., 1985
- [6] Mehrabian R, Kear B H, Cohen M. Rapid solidification processing, principles and technologies. Proc. Int. Conf. of Rapid Solidification Processing. Reston, Virginia, Claitor's Publ. Div., Baton Rouge, 1978
- [7] Mehrabian R, Kear B H, Cohen M. Rapid solidification processing, principles and technologies, II. Proc. 2nd. Int. Conf. of Rapid Solidification Processing. Reston, Virginia, Claitor's Publ. Div. , Baton Rouge, 1980
- [8] Jones H. Rapid Solidification of Metals and Alloys, Monograph No.8. London: The Institution of Metallurgists, 1982