电弧熔炼态 NiAl-V 合金的组织演变及力学性能

马雪微,张建飞,郝文纬,徐鹏飞,陈 林,任慧平

(内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

摘 要:采用真空电弧熔炼制备了 Ni-34Al-32V 及 Ni-28.5Al-43V(原子分数,%)合金。对于真空电弧熔炼纽扣锭微观组 织及力学性能进行了研究。利用光学显微镜(OM)、X 射线衍射(XRD)仪,扫描电镜(SEM)分析了合金不同凝固 位置处的相组成和组织形态。结果表明,32V 合金的凝固组织由 NiAl 初生枝晶及 NiAl+V 片层共晶组成;43V 合金的 凝固组织由 V 初生枝晶与 NiAl+V 片层共晶共同组成。同时对合金进行了力学性能测试,高温压缩强度与室温断裂韧 性较 NiAl 合金均有很大提高,表明 V 的加入可提高 NiAl 合金的室温断裂韧性与高温强度。

关键词: Ni-Al-V 三元合金; 初生枝晶; 断裂韧性; 压缩性能

中图法分类号: TG146.1⁺5 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2018)11-3528-08

随着航空航天技术的发展,人们对高温材料使用 温度和综合力学性能要求越来越高。目前航空材料面 临一个关键问题即需研制新一代高温结构材料以替代 镍基高温材料。NiAl合金因具有高熔点(1638 ℃)、低 密度(5.86 g/cm³)、优异的抗氧化性能及抗腐蚀性和良 好的热传导性等一系列优点,有望成为高温结构材料 与高温复合材料基体。

然而 NiAl 合金室温韧性及塑性差,高温强度低等缺陷导致其难以加工成型,阻碍了其实用化^[1]。为了改善这一缺陷,国内外研究者采用微合金化(进行 Fe,C,La等微合金化)^[2]、宏合金化(加 Co,Cr,Mo,W 等合金元素)^[3,4]、复相强化^[5]、定向凝固^[6]等工艺来提高其塑性和韧性。其中合金化是提高金属间化合物室温塑性、高温强度和蠕变性能的主要方法之一。

NiAl-V 共晶合金具有较高的屈服强度和断裂韧性^[7],目前国内外对 NiAl-V 合金在共晶点的凝固特性及组织性能进行了有限的研究^[8,9],对亚共晶及过共晶的凝固组织及力学性能并没有涉及。本研究拟对NiAl-V 亚共晶及过共晶合金的凝固组织特性及力学性能进行对比分析。采用了真空电弧熔炼的制备方法,制备了亚共晶合金 Ni-34Al-32V(原子分数,%)及过共晶合金 Ni-28.5Al-43V(原子分数,%)的纽扣锭。通过制成内生难熔金属增强相的 NiAl-V 亚共晶合金及过共晶合金,增加 NiAl 复合材料强度及其断裂韧性。通过光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)及 X 射线衍射仪(XRD)等检测设备对不同位置的相组成、显微组

织形态与分布进行了研究。采用三点弯曲试验对试样 进行断裂韧性测试,探究合金成分对室温断裂韧性的 变化。进行高温压缩试验,对比分析合金成分、温度 及速率对试样高温强度的影响。通过对以上力学性能 的研究,探究提高 NiAl 复合材料的力学性能的途径, 为该材料的实际应用提供技术指导。

1 实 验

采用纯度为 99.99%的 Al、99.95%Ni、99.99%V 为原 材料,配置 Ni-34Al-32V 及 Ni-28.5Al-43V (原子分数,%) 成分的合金。真空电弧炉内真空度达 7.0×10⁻³ Pa,充 入氩气至-0.6 MPa。熔炼中采用电磁搅拌,每个纽扣锭 翻转 5 次,以保成分均匀。熔炼出质量约 150 g,直径 约为 50 mm 的合金锭,每个纽扣锭的质量损失小于 0.5%,纽扣锭的成分约等同于其名义成分。

采用线切割在试样的顶中底部位切取多个长为 6 mm、宽为 4 mm、高为 4 mm的试样,对其进行水磨、抛光和腐蚀处理(腐蚀剂: 80%HCL+20%HNO₃,腐蚀时间 2~3 s)。用 Axovert25 金相光学显微镜对试样不同位置处进行凝固组织观察。用 X 射线衍射(D8 ADVANCE)仪测定纽扣锭的相组成,然后用带有能谱仪的 QUANTA-400 型扫描电镜进行组织形态观察及成分分析。

根据 GB/T4161-2007 对试样进行三点弯曲试验, 试样规格为 25 mm×5 mm×2.5 mm。三点弯曲试样没 有预制裂纹,在试样中间处用线切割加工出 2.5 mm 深

收稿日期: 2017-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目 (51564041);内蒙古自然科学基金项目 (2014MS0518);内蒙古科技大学产学研培育基金项目 (PY201509);内蒙古科技大学材冶学院青年人才资助项目 (2014CY012)

作者简介: 马雪微, 女, 1993 年生, 硕士, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: 1025576290@qq.com

的裂纹诱发槽。三点弯曲试验在 CSS-88010 电子万能 试验机上进行,每个条件测试 3~4 个试样,通过计算 得出 K_Q值取平均值,具体计算可参看文献[10]。试验 时压头加载速率为: 0.05 mm/min,跨度为 20 mm。高 温压缩试验于 Gleble1500 型热模拟试验机上进行。试 样尺寸规格为 6 mm×4 mm×4 mm,试样各个面均用 1000#砂纸进行打磨。亚共晶合金 NiAl-32V 及过共晶 合金 NiAl-43V 试样在恒温不同应变速率下及恒定速 率不同温度下进行测试,来探究合金高温强度与应变 速率、温度之间的关系。为了进行对比,对 NiAl 合金 也进行了测试。

2 结果与讨论

在分析凝固过程及确定相组成、凝固组织时首先 要明确相图。已知 NiAl 与 V 相可以形成伪二元共晶, 且共晶成分点及共晶温度确定^[9],根据 Al-Ni-V^[11]三元 相图(图 1),将 NiAl 一元化处理,为简便起见将液 相线作直线处理,如图 2 所示。NiAl-32V 位于亚共晶 合金, NiAl-43V 位于过共晶合金处。



Fig.1 Al-Ni-V part of the liquid phase projection^[11]



图 2 NiAl-V 伪二元共晶相图 Fig.2 NiAl-V pseudo binary eutectic phase diagram

2.1 电弧熔炼下两种合金凝固组织及相组成

图 3 为 NiAl-32V 及 NiAl-43V 两种合金 X 射线衍射 图谱。其中不同成分的 XRD 结果显示均由 V 相和 NiAl 相两相组成,且与 V 相和 NiAl 相两相标准衍射峰吻合 最好。两种成分的 NiAl 相的衍射峰与标准峰对比,均 向低角度方向发生少量偏移,这表明电弧熔炼下 NiAl 相晶格常数增大,这是因为 V 取代 Al 时固溶度大于取 代 Ni 时固溶度^[3],溶解度在高温时约为 12%,高于低温 时的约 5%(原子分数)^[12],冷却过程中向周围排出 V 原 子,电弧熔炼由于冷速较快,V 原子来不及完全扩散, NiAl 相呈过饱和状态,V 原子半径大于 Al 原子半径,从 而晶格常数增大。同样,两种成分 V 相衍射峰较标准峰 相大角度发生少量偏移,Ni、Al 原子半径均小于 V,从 而晶格常数变小。上述结果表明 NiAl 相与 V 相发生互溶 现象。

为进一步确定合金的相组成,对亚共晶及过共晶 的不同位置进行 EDS 成分检测,具体成分如下图 4 及 图 5 所示。可以看出,亚共晶中黑色初生相 NiAl 枝晶 及枝晶间共晶(NiAl+V)均含有:Ni、Al、V 三种元 素;过共晶中 V 初生枝晶相及枝晶间共晶相成分也均 含有 Ni、Al、V 三种元素。

2.2 电弧熔炼两种合金 NiAl-V 不同位置处的微观组织
2.2.1 电弧熔炼态 NiAl-32V 合金的微观组织

电弧熔炼态 NiAl-32V 合金不同位置处的显微组织 照片及其局部放大图如图 6 所示,不同位置处凝固组织 形貌变化不大。纽扣锭顶部及中部枝晶和共晶组织较底 部均发生粗化,这是由于凝固时合金结晶潜热的释放, 熔体冷却速率的降低所导致。底部显微组织图及放大图 表现出一定的方向性,这是由于底部铜模快速定向导热 所致,随着离开铜模底部距离增加,冷却速率降低这种 现象逐渐消失。合金组织均由初生 NiAl 枝晶相 (黑色 相)和由枝晶间 α-V+β-NiAl 片层共晶组成。共晶胞之间 组织较为粗大,胞内组织较为细小,初生相分布在晶



Fig.3 XRD pattern of different composition alloys







图 5 NiAl-43V 合金的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.5 SEM image (a) and EDS spectra (b, c) of NiAl-43V alloy



图 6 Ni-34Al-32V 合金不同位置的金相照片 Fig.6 OM images of Ni-34Al-32V alloy: (a) top, (b) middle, and (c) bottom

界处。这是由于晶界处能量高可为形核提供有利条件, 且初生相 NiAl 的熔点高于共晶温度,在晶界形成过冷度,使初生相优先在晶界处形核生长。

2.2.2 电弧熔炼态 NiAl-43V 合金的微观组织

如图 7 所示, NiAl-43V 合金组织均由初生 V 枝晶 相(灰白色相)和枝晶间 α-V+β-NiAl 片层共晶组成。初 生 V 相为等轴晶符合快速凝固特征呈雪花状。不同位置 处凝固组织形貌变化不大,组织分布均匀。纽扣锭顶部 枝晶和共晶组织较底部和中部均发生粗化,这可解释为 熔体冷却速度的不同。

2.3 断裂韧性及断口形貌

2.3.1 室温断裂韧性

断裂韧性是表征材料抗裂纹扩展的能力,断裂韧性 值越高,抵抗裂纹扩展能力越强。强化相的体积分数、合 金的成分、显微组织形貌等均对室温断裂韧性有影响^[13]。 三点弯曲的试验结果如表 1 所示,为了进行对比,对共 晶 NiAl-39V 也进行了试验。其中亚共晶 NiAl-32V 室 温断裂韧性为 13.49 MPa·m^{1/2}, NiAl-43V 室温断裂韧性 为 12.85 MPa·m^{1/2},而电弧熔炼态 NiAl 合金断裂韧性仅 为 5.15 MPa·m^{1/2},相比之下有了大幅度提高。相比 NiAl-39V,过共晶与亚共晶合金室温断裂韧性较低, 这主要由合金的凝固组织所决定的。NiAl-39V 为片层 全共晶组织,而过共晶及亚共晶中均有初生相的析出, 初生相的析出降低了裂纹扩展的阻力,合金室温断裂韧 性下降。

2.3.2 裂纹扩展及断口形貌分析

裂纹扩展路径如8图、9图所示,材料裂纹均起始 于预制缺口处的根部,并且与加载方向大致平行。裂



图 7 Ni-28.5Al-43V 合金不同位置的金相照片

Fig.7 OM images of Ni-28.5Al-43V alloy at different locations: (a) top, (b) middle, and (c) bottom

表 1 NiAl-V 合金室温断裂韧性				
Table 1 Fracture toughness of NiAl-V alloys at room				oom
temperature				
Alloy	NiAl-32V	NiAl-39V	NiAl-43V	NiAl
Fracture toughness/ MPa·m ^{1/2}	13.49	15.66	12.85	5.15

纹扩展过程中均表现出一定曲折性,文献[14]显示该扩展情况可提高合金的疲劳强度。这是由于在裂纹扩展时均受到一定阻力或吸收了一定的能量,从而断裂韧性得到提高。从图 8、图 9 中可以观察,微裂纹键合机制、裂纹桥接机制及裂纹偏转机制等。其中微裂纹的产生和



图 8 NiAl-32V 裂纹扩展路径

Fig.8 Crack propagation path of NiAl-32V alloy: (a) root crack, (b) microcrack bonding, and (c) crack bridge



图 9 NiAl-43V 裂纹扩展路径

Fig.9 Crack propagation path of NiAl-43V alloy: (a) root crack, (b) crack deflection, and (c) microcrack bonding and shear zone toughening

扩展需消耗额外的能量,这就使主裂纹尖端应力得到释放,增加了裂纹扩展过程中受到的阻力,使裂纹扩展难 以进行,从而提高了合金的断裂韧性^[15]。

应用扫描电镜对材料的宏观断口和微观断口进行 观察,如图 10。从断口形貌可以看出是典型的脆性断 裂,有较明显的河流状花样解理断面出现。断层形貌表 面有一定起伏,表明裂纹扩展时受到一定的阻力,这与 裂纹扩展路径结果相吻合。在合金高倍断口形貌图 10b 中可以观察到 NiAl 初生相。初生相的析出减弱了 V 片 层强化机制,通过脆性相中裂纹与塑性相的交互作用实 现非本质韧化。裂纹在基体中扩展,遇到 V 层片绕过 其再继续扩展,在大范围内桥接区看不到 V 层裂纹, 裂纹只被发现在试样断裂处。此时 V 片层落后于裂纹 尖端。由于 V 片层可以使裂纹尖端所承受的应力值下 降,进而阻碍裂纹继续扩展,断裂功由于有层片承受使断裂韧性增强。在试样断裂时,几种断裂机制通常同时存在,共同起作用从而增强了试样的断裂韧性^[16]。

2.4 高温压缩

在恒定速率不同温度条件下对 NiAl-32V 及 NiAl-43V 试样进行测定,与此同时在恒定温度不同速 率下对 2 种试样也进行测定,且在相同条件下对 NiAl 合金也进行了高温压缩的测定,结果如 11~图 13 所示。

由应力应变曲线可以看出,在变形初期,合金的 应力随应变的增加迅速上升至峰值应力。这是因为外 加应力使位错密度增加,位错间的交互作用增大了位 错运动的阻力,使得合金的流变应力急剧上升,此阶 段为加工硬化阶段;随后动态回复和动态再结晶的软 化作用大于由加工硬化而产生的硬化作用,真应力水 平呈下降趋势。所以在高温压缩过程中,因形变而产 生的加工硬化与动态回复、动态再结晶所引起的软化 是共存的^[17]。从图 11~图 13 可以看出处于 600~900 ℃ 时,当达峰值应力处后,应力迅速降低随后逐渐呈现 平稳趋势,这说明在该温度段内,流变应力对温度影 响较为敏感;而处于 1000 ℃时,达峰值应力处后, 应力随应变增加没有明显降低而是呈现平稳趋势,表 明在该温度处流变应力对温度的敏感度降低。在低温 变形时变形抗力比高温变形大,产生的变形热比高温 变形大,从而低温变形软化程度大于高温变形^[18]。

从表 2、表 3 及表 4 可以看出,合金随着温度的 升高,峰值处的应力值降低。温度升高,促进了热激



图 10 不同成分三点弯曲试样正面断口形貌

Fig.10 Positive fracture surface morphology of the three-point bending specimen with different components: (a, b) NiAl-32V and (c, d) NiAl-43V





Fig.11 True stress-strain curves of NiAl-32V alloy in different experimental states: (a) constant stress $(2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$ at different temperatures and (b) constant rates (1000 °C) at different strain rates





Fig.12 True stress-strain curves of NiAl-43V alloy in different experimental states: (a) constant stress $(2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$ at different temperatures and (b) constant rates (1000 °C) at different strain rates



图 13 NiAl 合金不同实验状态的真应力应变曲线

Fig.13 True stress-strain curves of NiAl alloy in different experimental states: (a) constant stress $(2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$ at different temperatures and (b) constant rates (1000 °C) at different strain rate

表 2	不同条件下 NiAl-32V	最高压缩强度及对应的应变值
-----	----------------	---------------

Table 2 The maximum compressive strength and the corresponding strain value of NiAl-32V under different conditions

Temperature/°C	Compression rate/s ⁻¹	True strain value	Maximum compressive strength/MPa
600	2×10^{-3}	0.25 563	1152.10
700	2×10^{-3}	0.22 165	946.27
800	2×10^{-3}	0.18 996	751.74
900	2×10^{-3}	0.07 686	463.18
1000	2×10^{-3}	0.03 931	207.37
1000	5×10^{-4}	0.09 755	147.71
1000	2×10^{-3}	0.10 090	207.37
1000	8×10^{-3}	0.10 563	374.85
1000	1.4×10^{-2}	0.14 425	399.46

表 3	不同条件下 NiAl-43V	最高压缩强度及对应的应变值

Temperature/°C	Compression rate/s ⁻¹	True strain value	Maximum compressive strength/MPa
600	2×10^{-3}	0.35 306	1217.40
700	2×10^{-3}	0.26 580	1030.90
800	2×10^{-3}	0.14 539	837.15
900	2×10^{-3}	0.13 570	435.12
1000	2×10^{-3}	0.11 899	199.20
1000	5×10^{-4}	0.07 582	144.97
1000	2×10^{-3}	0.11 899	199.20
1000	8×10 ⁻³	0.22 102	275.60
1000	1.4×10^{-2}	0.37 528	318.35

表 4 不同条件下 NiAl 最高压缩强度及对应的应变值

Table 4 Maximum compressive strength and the corresponding strain values of NiAl under different conditions

Temperature/°C	Compression rate/s ⁻¹	True strain value	Maximum compressive strength/MPa
600	2×10^{-3}	0.14 902	262.41
700	2×10^{-3}	0.09 936	237.22
800	2×10^{-3}	0.09 125	142.61
900	2×10 ⁻³	0.09 574	104.31
1000	2×10^{-3}	0.16 776	63.22
1000	5×10^{-4}	0.12 718	55.27
1000	2×10 ⁻³	0.16 776	63.22
1000	8×10^{-3}	0.28 412	87.37
1000	1.4×10^{-2}	0.33 416	101.44

活过程,利于滑移和位错攀移的进行,峰值应力减 小^[19]。应变速率增加抗压强度增大。应变速率增加可 缩短热激活过程的时间。位错攀移及滑移等运动需位 错重组来完成,位错重组是热激活的过程。应变速率 的升高,不利于滑移和位错攀移的进行,从而峰值应 力升高。

不同条件下 NiAl 合金最高抗压缩强度及对应的 应变值,如表 4 所示。NiAl-32V 和 NiAl-43V 合金高 温强度是 NiAl 的近 3 倍,且在应变速率为 2×10⁻³ s⁻¹, 温度为 600 ℃时达到 5~6 倍。表明 V 合金化可有效提 高高温强度。

3 结 论

1) NiAl-32V 合金电弧熔炼态的凝固组织由初生 NiAl 枝晶和由枝晶间 α-V+β-NiAl 片层共晶组成, NiAl-43V 过共晶合金由 V 初生枝晶和 NiAl+V 片层共 晶组成。

2) NiAl-32V 与 NiAl-43V 合金室温断裂特征均表现为明显的脆性断裂。其中裂纹钝化、微裂纹键合及裂纹桥接等非本质韧化机制共同作用,使 NiAl-32V 与 NiAl-43V 合金室温断裂韧性有很大程度增强。其中 亚共晶 NiAl-32V 合金与 NiAl-43V、NiAl-46V 合金较 共晶合金 NiAl-39V 室温断裂韧性更低,这与凝固组织 有关。

3) 高温压缩试验中,其他条件恒定的情况下,应 变速率的升高和变形温度的降低高温强度增大,这与 材料热激活作用有关。在高温压缩过程中,加工硬化 与动态回复、动态再结晶所引起的软化是共存的。且 NiAl-32V与NiAl-43V合金高温强度与NiAl合金相比 提高近3倍,表明V合金化可有效提高高温强度。

参考文献 References

 Zhang Yonggang(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Guo Jianting (郭建亭) et al. Intermetallic Compound Structural Materials (金属间化合物结构材料)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001: 632

- [2] Sheng L Y, Guo J T, Liang Y C et al. Intermetallics[J], 2010, 18(4): 740
- [3] Guo Jianting(郭建亭). Ordered Intermetallic Compound Nickel-aluminum Alloy(有序金属间化合物镍铝合金)[M].
 Beijing: Science Press, 2003: 9
- [4] Milenkovic S, Schneider A, Frommeyer G. *Intermetallics*[J], 2011, 19(3): 342
- [5] Yang Fubao(杨福宝), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Jiyang(周 继扬). Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2001(7): 7
- [6] Zhang Jianfei(张建飞), Shen Jun(沈 军), Ren Huiping(任慧平) et al. Materials Review(材料导报)[J], 2008, 50(9): 33
- [7] Milenkovic S, Caram R. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2015, 46(2): 557
- [8] Milenkovic S, Coelho A A, Caram R. Journal of crystal growth[J], 2000, 211(1): 485
- [9] Milenkovic S, Caram R. Journal of Materials Processing Technology[J], 2003, 143-144: 629
- [10] Zhang J F, Shen J, Shang Z et al. Intermetallics[J], 2012, 21(1): 18
- [11] Zhang Qiyun(张启运), Zhuang Hongshou(庄鸿寿). Ternary Alloy Phase Diagram Manual(三元合金相图手册)[M].
 Beijing: China Machine Press, 2011
- [12] Cotton J D, Kaufman M J, Noebe R D. Scripta Metallurgica et Materialia[J], 1991, 25(8): 1827
- [13] Shang Zhao(商 昭). Thesis for Master(硕士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015
- [14] Okayasu M, Takeuchi S. Materials Science and Engineering A[J], 2014, 600: 211
- [15] Johnson D R, Chen X F, Oliver B F et al. Intermetallics[J], 1995, 3(2): 99
- [16] Wang Lei(王 雷). Thesis for Master(硕士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014
- [17] Li Runxia(李润霞), Zhang Lijun(张立军), Liu Lanji(刘兰吉) et al. Journal of Plastic Engineering(塑性工程学报)[J], 2015, 22(4): 133

[18] Luo Junyan(骆俊廷), Chen Yimin(陈艺敏), Yin Zongmei(尹 宗美) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属 材料与工程)[J], 2017, 46(2): 399 [19] Li Xuefei(李雪飞), Huang Xu(黄旭), Huang Lijun(黄利军) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2016, 45(3): 793

Microstructure and Properties of NiAl-V Alloy Prepared by Arc Melting

Ma Xuewei, Zhang Jianfei, Hao Wenwei, Xu Pengfei, Chen Lin, Ren Huiping (Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Ternary alloys of Ni-34Al-32V and Ni-28.5Al-43V (at%) were prepared by vacuum non-consumable arc melting. Microstructure and mechanical behavior of the alloys were investigated. The phase composition and structure at various solidification locations of the alloys were analyzed by optical microscope (OM), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). At the same time, the mechanical properties of these two alloys were tested. The results show that the solidified microstructure of the ternary alloy NiAl-32V is mainly composed of the NiAl primary dendrite and NiAl+V eutectic. Meanwhile, the NiAl-43V is mainly composed of the V primary dendrite and NiAl+V eutectic. The compressive properties of the two alloys at room and elevated temperatures are much higher than those of NiAl alloy. The addition of V can remarkably improve the room-temperature fracture toughness and the elevated temperature strength of the NiAl alloy.

Key words: Ni-Al-V ternary alloy; primary dendrite; fracture toughness; compressive properties

Corresponding author: Zhang Jianfei, Ph. D., Associate Professor, College of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5951570, E-mail: zhangjianfei vip@163.com