

电弧熔炼态 NiAl-39V 共晶合金的组织及力学性能

张建飞, 郝文纬, 徐鹏飞, 董悦雷, 张宇昊

(内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 采用真空非自耗电弧熔炼制备了 Ni-30.5Al-39V (at%) 合金, 利用光学显微镜 (OM), X 射线衍射 (XRD), 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: Ni-30.5Al-39V 合金的凝固组织由 NiAl+V 片层共晶组成。通过断裂韧性和高温压缩的测试表明: NiAl-39V 合金的断裂韧性是 NiAl 合金的 3 倍, 裂纹偏转和裂纹键合是其主要韧化机理。高温强度提升约 2 倍左右, 复相强化和固溶强化是高温强度提升的主要原因。最后, 基于 Arrhenius 模型构建 NiAl-39V 合金本构关系为 $\epsilon=5.398[\sinh(0.037128\sigma)]^{2.3}\exp(-109.95 \times 10^3/RT)$, 其激活能为 $109.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 共晶; 断裂韧性; 高温强度; 本构方程

中图分类号: TG113.25⁺1; TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1523-06

NiAl 金属间化合物由于熔点高 (熔点可达 1638 °C)、密度低 (密度为 5.86 g/cm^3)、较好的抗氧化性能和优良的热传导性等一系列特点, 使得该合金很有希望成为航空航天领域的高温结构材料及高温复合材料基体。但 NiAl 高温强度低和室温塑性差, 限制了其商业化应用。针对这两个性能弱点, 国内外材料科学家采用微合金化 (进行 Fe, Ga 等微合金化)、宏合金化 (加 Co, Cr, Mo 等合金元素)、复相强化、定向凝固方法来改善其塑性和韧性^[1-7]。其中合金化是用来提高金属间化合物力学性能的主要方法之一。

根据文献显示, 在 NiAl 合金中加入 V 可形成伪二元共晶体系^[2]。虽然有学者对 NiAl-V 系合金微观组织进行了一定的研究^[8,9], 但对该合金系力学性能到目前尚未进行系统研究。本实验拟以 Ni-30.5Al-39V (at%, NiAl-39V) 共晶合金为研究对象, 采用非自耗电弧熔炼的方法制备纽扣锭, 利用 X 射线衍射分析 (XRD)、光学显微镜 (OM)、能谱分析 (EDS)、三点弯曲 (3PB) 及热模拟等手段对合金锭不同位置处的相组成、组织形态分布及其力学性能进行研究。探究快速凝固组织演化及力学性能的相关性并建立该合金的本构方程, 为该材料的实际应用提供一些技术指导。

1 实验

收稿日期: 2018-05-10

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

作者简介: 张建飞, 男, 1976 年生, 博士, 副教授, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, 电话: 0472-5951572, E-mail: zhangjianfei_vip@163.com

实验合金采用了高纯度 (>99.9%) 的 Al、Ni 和 V 原料, 在非自耗真空电弧炉来炼制成分为 NiAl-39V、质量约为 150 g 的纽扣锭。经线切割分别在试样的顶中底位置切取多个 $6 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的试样, 对其进行金相处理和腐蚀 ($80\% \text{ HCl} + 20\% \text{ HNO}_3$)。用 Axovert 金相光学显微镜进行凝固组织的观察。用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE) 测纽扣锭的相组成, 用带有能谱仪的 QUANTA-400 型扫描电镜进行组织观察及成分分析。

三点弯曲实验在 CSS-8800 电子万能试验机上进行, 夹头移动速度为 0.50 mm/min (三点弯曲实验试样尺寸 $2.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$), 具体计算参见文献 [10]。高温压缩试验在 Gleeble1500D 热模拟机上进行。试样尺寸规格为 $6 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 试样在恒温 ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) 下不同应变速率 (从 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 到 $1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) 及恒定速率 ($2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) 不同温度 (从 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) 下进行测试, 探究合金高温强度与应变速率、温度之间的关系。

2 结果与讨论

2.1 NiAl-39V 合金凝固组织及相组成

为了明确 NiAl-39V 合金相的组成, 对其样品进行了 X 射线衍射分析, 如图 1 所示。

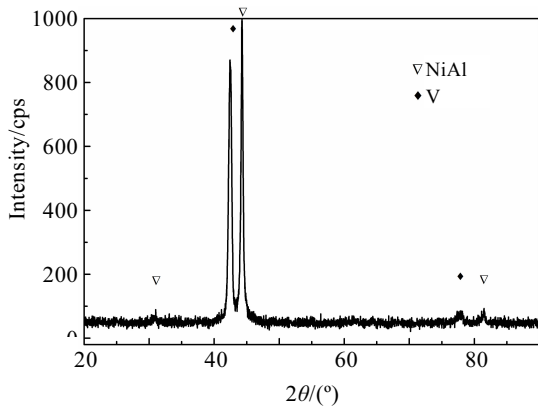


图 1 NiAl-39V 合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of NiAl-39V alloy

由图 1 可知, NiAl-39V 合金的 X 射线衍射图谱与 V 相和 NiAl 相两相标准衍射峰吻合最好, 其中 NiAl 相和 V 相的衍射峰都发生了微小偏移, 这是由 V 相和 NiAl 相相互固溶, 使得晶格常数发生变化所致。通过 SEM 可以看出, NiAl-39V 电弧熔炼态组织是由层片状 V 相 (白色相) 和 NiAl 相 (黑色相) 两相组成。EDS 成分检测结果表明, 共晶中的 V 相中均含有 Ni、

Al、V 3 种成分, 其成分为见图 2a1。共晶中的 NiAl 相成分见图 2b1。可见无论 NiAl 相还是 V 相的相互固溶量都较多, 这也与 XRD 测试结果相一致。

2.2 NiAl-39V 合金的微观组织

利用 OM 对电弧熔炼态下纽扣锭的不同位置进行组织观察。由图 3a、3b、3c 可以看出, NiAl-39V 合金的组织为层片状全共晶组织, 宏观上呈现为 50~100 μm 之间的共晶胞。在共晶胞内 NiAl 相和 V 相交替相间。在胞中间层片细密, 胞界两相层片较为粗大且呈现放射状排列。顶、中、底不同位置的组织结构均为典型的层片全共晶组织, 并且结合 XRD 检测的结果, 可以确认在电弧熔炼状态下没有其它相析出。

2.3 断裂韧性及断口形貌

2.3.1 室温断裂韧性

电弧熔炼态 NiAl-39V 合金的断裂韧性数据如表 1 所示。其断裂韧性平均值为 15.66 MPa·m^{1/2}, 该值远高于电弧熔炼态 NiAl 的断裂韧性 (5.15 MPa·m^{1/2}) [11]。可见由于 V 的加入形成的共晶组织极大的提升了 NiAl 断裂韧性。

2.3.2 断口形貌

用扫描电镜对材料的侧面断口和正面断口进行了

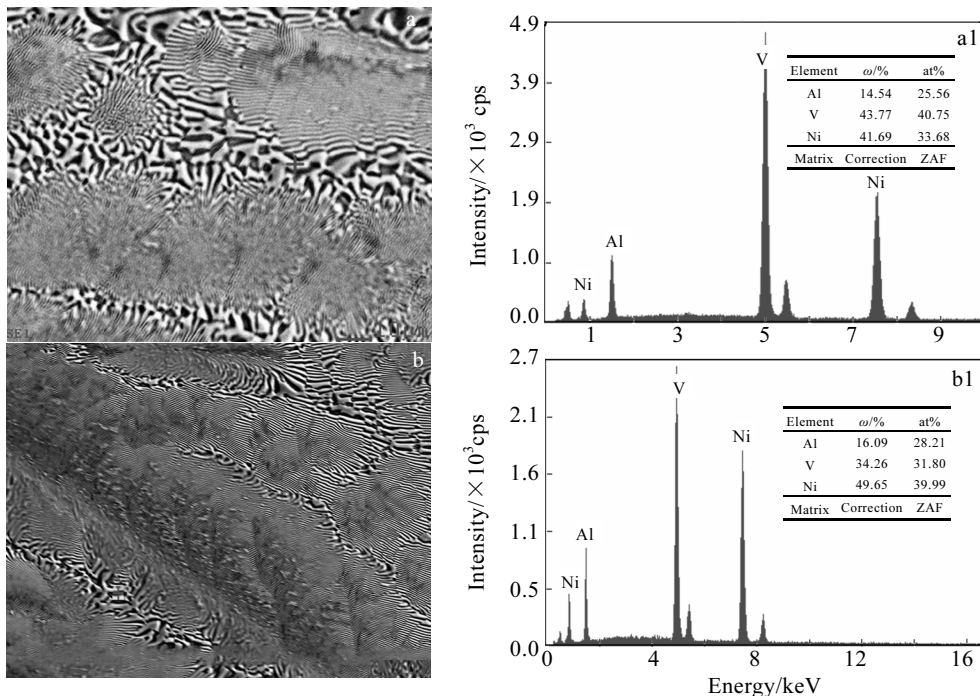


图 2 NiAl-39V 合金 SEM 显微组织和 EDS 能谱分析

Fig.2 SEM microstructures (a, b) and EDS analysis (a1, b1) of NiAl-39V alloy: (a) Ni33.68-Al25.56-V40.75 and (b) Ni39.99-Al28.21-V31.80

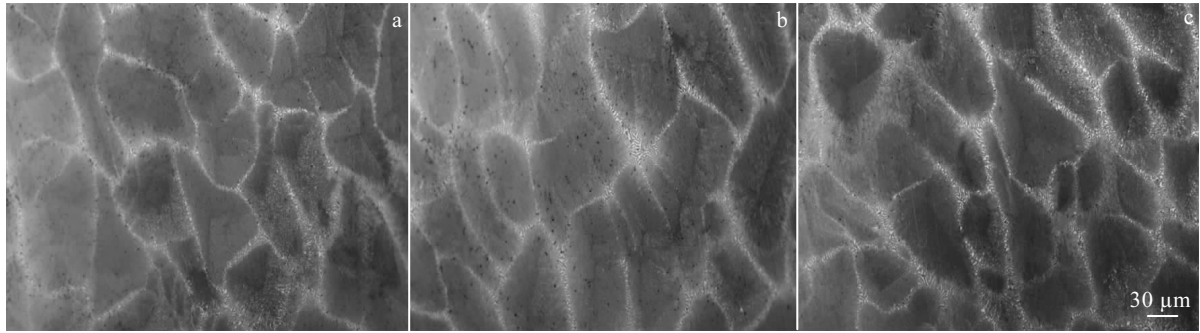


图 3 NiAl-39V 合金的金相图

Fig.3 OM images of NiAl-39V alloy: (a) the top, (b) the middle, and (c) the bottom

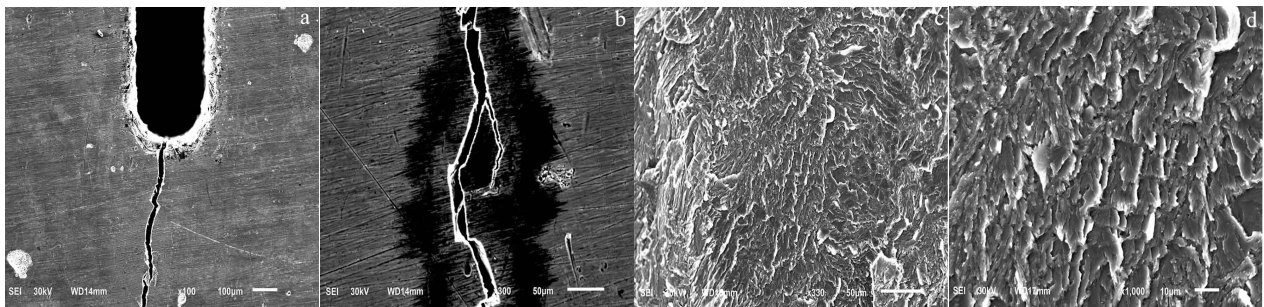


图 4 NiAl-39V 合金裂纹扩展路径

Fig.4 Fracture surface and crack growth path of NiAl-39V alloy: (a) root crack, (b) crack deflection, (c) macro picture, and (d) micro picture

观察。裂纹扩展路径如图 4a 所示，材料裂纹源起始于预制缺口处的根部，由根部呈放射状纹路，并且与加载方向大致平行，裂纹在随后扩展时出现了分支(图 4b)，表明在裂纹扩展时受到一定阻力发生了偏转和汇合。无疑是裂纹偏转机制和裂纹键合机制强化了 NiAl 基体。其中除主裂纹的扩展消耗大量的能量外，分支微裂纹的产生和扩展也需消耗额外的能量，这就使微裂纹分担了一部分主裂纹尖端的应力，裂纹扩展过程中受到的阻力增大，使裂纹扩展难以进行，从而提高了合金的断裂韧性^[12,13]。即通过 NiAl 脆性相中裂纹与 V 塑性相的交互作用实现非本质强韧化。

从正面的断口形貌可以看出没有明显的韧窝，有较明显的河流状花样解理断面出现(图 4c, 4d)，说明虽然有 V 相的复相强化，但该合金室温下的断裂可以推断为典型的脆性断裂。

2.4 高温压缩

分别在一定速率、不同温度及同一温度不同速率的条件下利用热模拟机对 NiAl-39V 合金进行了高温压缩测试，在 1000 °C 下对 NiAl 也进行了不同速率的热模拟

表 1 NiAl-39V 合金室温断裂韧性

Table 1 Fracture toughness of NiAl-39V alloy at room temperature

As-cast sample	No.	Maximum bending force/N	Average force/N	Average fracture toughness/MPa·m ^{1/2}
NiAl-39V	1	250.93	254.98	15.66
	2	249.45		
	3	264.56		

实验来进行对照实验。

图 5a 为恒定速率不同温度的真应力应变曲线，可以显示当应变速率不变时，温度由 600 °C 到 1000 °C 变化时，随着温度的升高，其所对应的抗压缩强度峰值降低，最高抗压缩强度所对应的应变值也逐渐减小。这是由于原子间相互作用的临界剪切应力减弱，各种点缺陷的扩散加快，给予了扩散位错一定的开动能量，热激活能的作用增强，位错运动依靠的有效应力减小致使抗压强度降低^[14]；另一方面高温变形发生动态回复和动态再结晶^[15]产生软化作用随温度的提高而加强，可减轻或消除

由于塑性变形而产生的加工硬化^[16]。同时与 NiAl 比较, NiAl-V 共晶合金要比纯 NiAl 合金恒定速率下 600~1000 °C 的应力值要高出 4 倍左右, 说明 V 元素加入的复相强化效应显著, 同时 NiAl 相和 V 相的固溶强化效应也是强度提升的一个原因。

图 5b 为恒定温度不同速率的真应力应变曲线, 可以看出当温度恒定, 随速率增加, 高温抗压缩强度峰值逐渐增加, 压缩强度峰值所对应的应变也逐渐增大。应变速率增大, 与温度降低的应力应变走势一致。这是由于在高温下, 空位迁移和原子反向迁移的扩散运动使得相界和晶界的空位浓度降低, 扩散运动速率也随之降低, 相界和晶界的滑动速率也得到降低^[17]。在相同运动速率下, 位错的应力和晶粒内部的热激活能有关, 如果空位运动产生位错的话, 其变形激活能就是空位自扩散激活能, 所以在相同的应变速率下, 必须施加更大的力^[18-22]。另一方面, 由于发生单位应变的变形时间减小, 位错被激活的时间缩短, 动态回复和动态再结晶不得以充分进行^[23], 软化作用随应变速率的增加而减小, 因此抗压强度随应变速率增大而增大。

2.5 本构方程的建立

基于 Arrhenius 模型来描述 NiAl-39V 合金本构关系^[24,25]:

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率 (s^{-1}); A 和 α 为与材料相关常数; Q 为变形激活能, R 为摩尔气体常数 ($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T 为热变形温度 (K); n 为应力指数。

根据热模拟实验得出应力应变的关系, 如图 6a~6d 所示, 由图 6a、6b 可以得出 α 的值为 0.037 128, 同时可得到 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln\dot{\epsilon}$ 和 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - T^{-1}$ 的关系如图 6c、6d 所示, 可求出激活能 Q 值为 $109.95 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

将温度补偿变形速率因子用 Z 表示:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT) = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n, \text{ 将式子两边取对数得:}$$

$$\ln Z = n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] + \ln A \quad (2)$$

根据图 6e 线性回归可得到参数 n 为 2.3, 参数 A 为 5.398。将参数代入本构方程中得到:

$$\dot{\epsilon} = 5.398[\sinh(0.037128\sigma)]^{2.3} \exp(-109.95 \times 10^3 / RT) \quad (3)$$

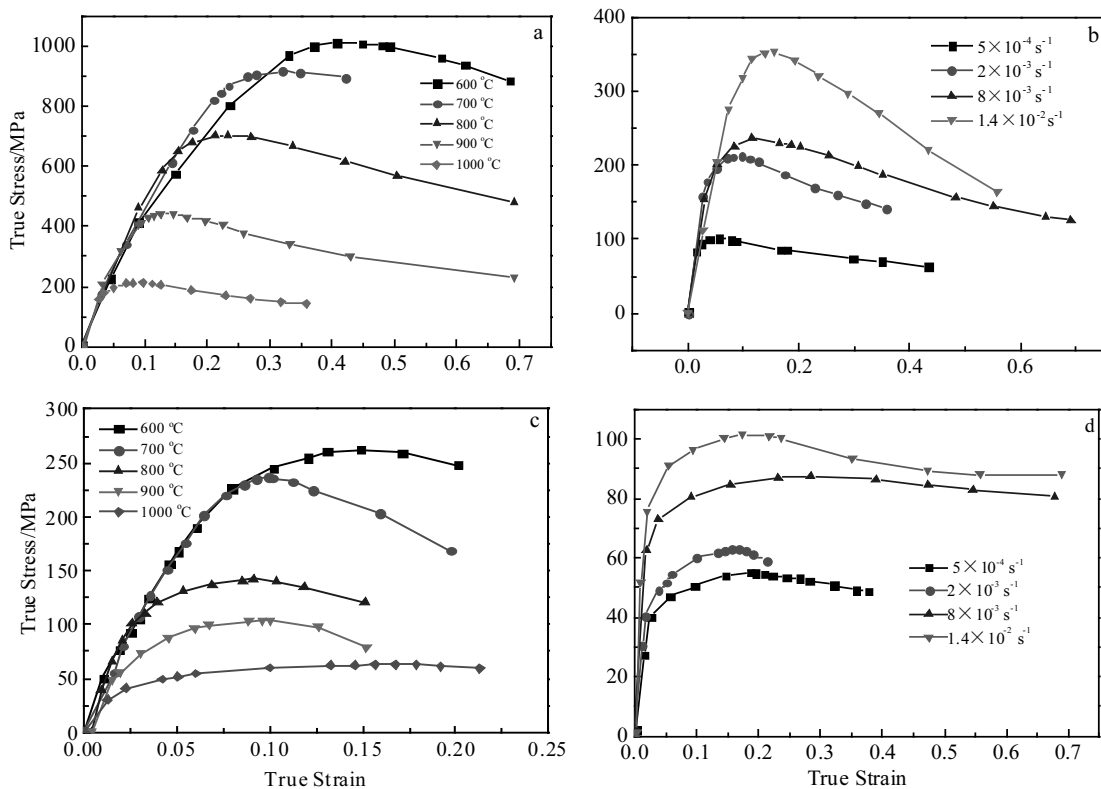


图 5 NiAl-39V 及 NiAl 合金不同条件的真应力应变曲线

Fig.5 True stress-strain curves of NiAl-39V and NiAl alloys under different conditions: (a) NiAl-39V alloy with constant rate ($2 \times 10^{-3} s^{-1}$) at different temperatures; (b) NiAl-39V alloy at constant temperature ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) with different rates; (c) NiAl alloy with constant rate ($2 \times 10^{-3} s^{-1}$) at different temperatures; (d) NiAl alloy at constant temperature ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) with different rates

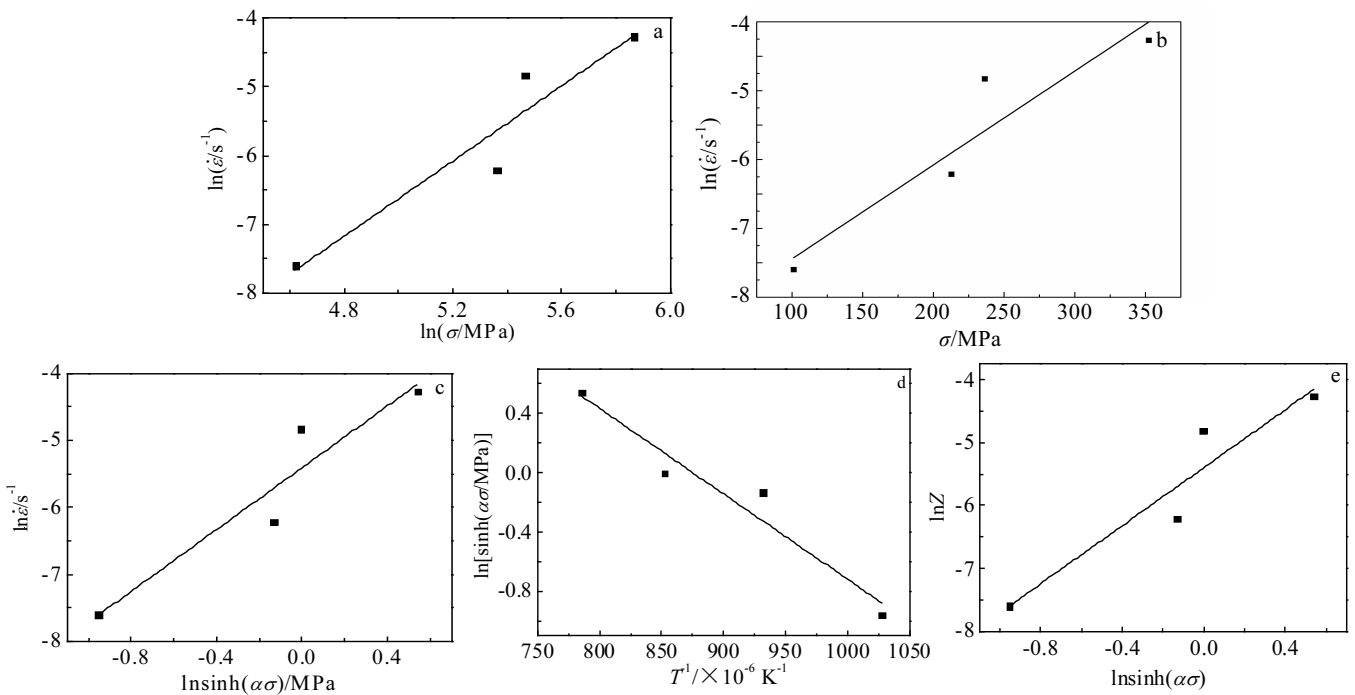


图 6 应力应变及温度之间的关系

Fig.6 Relationship between stress-strain and temperature: (a) $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$, (b) $\ln \dot{\epsilon} - \sigma$, (c) $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$, (d) $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - T^{-1}$, and (e) $\ln Z - \ln \sinh(\alpha\sigma)$

3 结论

1) NiAl-39V 共晶合金电弧熔炼态凝固组织无论顶、中、底部均由 NiAl+V 片层共晶组成, 没有新相析出。NiAl/V 片层共晶呈放射状生长。且 NiAl 相和 V 相有相互固溶现象。

2) NiAl-39V 室温断裂韧性为 $15.66 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 是 NiAl 合金的 3 倍。其韧化机制为裂纹偏转和裂纹键合的综合作用, 断裂形式属于脆性断裂。

3) NiAl-39V 合金为 NiAl 合金强度的 2.5 倍左右, 复相强化和固溶强化是高温强度提高的主要强化机理。

4) 基于 Arrhenius 模型构建 NiAl-39V 合金本构关系为 $\dot{\epsilon} = 5.398[\sinh(0.037128\sigma)]^{2.3} \exp(-109.95 \times 10^3/RT)$, 激活能为 $109.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

参考文献 References

- [1] Wang L, Shen J, Zhang Y P *et al. Intermetallics*[J], 2017, 84: 11
- [2] Wang L, Shen J, Zhang Y P *et al. Mater Sci Eng*[J], 2016, A664: 188
- [3] Liu Youcheng(刘有成), Gao Lijie(高丽杰). *Rare Metals and*

Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)[J], 2013, 6(41): 33

- [4] Guo J T, Wang Z S, Sheng L Y *et al. Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2012, 5: 414
- [5] Munroe P R, George M, Baker I *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 325(1-2): 1
- [6] Shang Jianfei(张建飞), Shen Jun(沈军), Shang Zhao(商昭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 263
- [7] Wang L, Shen J. *J Alloy Compd*[J], 2016, 663: 187
- [8] Srdjan Milenkovic, Rubens Caram. *Materials Letters*[J], 2002, 55(1-2): 126
- [9] Srdjan Milenkovic, Rubens Caram. *JMPT*[J], 2003, 143-144: 629
- [10] Zhang J F, Shen J, Shang Z *et al. Intermetallics*[J], 2012, 21(1): 18
- [11] Ma Xuewei(马雪微), Zhang Jianfei(张建飞), Hao Wenwei(郝文伟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(11): 3528
- [12] Johnson D R, Chen X F, Oliver B F *et al. Intermetallics* [J], 1995, 3(2): 99

- [13] Shang Zhao(商昭). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015
- [14] Xiong Chuangxian(熊创贤), Zhang Xinming(张新明), Chen Jianmei(陈健美) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2007, 28(3): 47
- [15] Li Runxia(李润霞), Zhang Lijun(张立军), Liu Lanji(刘兰吉) *et al. Journal of Plasticity Engineering*(塑性工程学报)[J], 2015, 22(4): 133
- [16] Long Yongqiang(龙永强), Liu Ping(刘平), Liu Yong(刘勇) *et al. Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2009(5): 713
- [17] Ren Weili(任维丽), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Jiyang(周继扬). *Journal of The Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2002, 20(2): 146
- [18] Ren Weili(任维丽), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Jiyang(周继扬). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2002, 30(1): 36
- [19] Ren W L, Guo J T, Zhou J Y. *Journal of Rare Earths* [J], 2002, 20(4): 295
- [20] Ren W L, Guo J T, Zhou J Y. *Materials Letters*[J], 2003, 57(8): 1374
- [21] Ren W L, Guo J T, Zhou J Y. *Journal of Material Science and Technology*[J], 2003, 19(3): 253
- [22] Ren W L, Guo J T, Zhou J Y. *Mater Sci Technol*[J], 2004, 20(2): 163
- [23] Chen Xiufan(陈修梵), Peng Xiaoyan(彭小燕), Zhang Huiying(张慧颖) *et al. Special-cast and Non-ferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2015, 35(12): 1237
- [24] Yu Hui(于辉), Liu Shuaishuai(刘帅帅), Liu Ligang(刘利刚) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2017, 41(1): 1
- [25] Sellars C M, Tegart W J. *Acta Metallurgica*[J], 1996, 14(9): 1136

Microstructure and Mechanical Properties of NiAl-39V Eutectic Alloy Prepared by Arc Melting

Zhang Jianfei, Hao Wenwei, Xu Pengfei, Dong Yuelei, Zhang Yuhao
(Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Ni-30.5Al-39V (at%) alloy was prepared by vacuum non-consumable arc melting. The phase composition and morphology of the alloy at different solidification positions were analysed by optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the solidification structure of Ni-30.5Al-39V (at%) is composed of NiAl+V sheet eutectic. Through the test of fracture toughness and high temperature compression, the results show that the fracture toughness of NiAl-39V alloy is three times higher than that of NiAl alloy, and crack deflection and crack bonding are the main toughening mechanisms. Finally, based on the Arrhenius model, the constitutive relationship of NiAl-39V alloy is constructed as $\dot{\epsilon}=5.398[\sinh(0.037128\sigma)]^{2.3}\exp(-109.95\times 10^3/RT)$ and the activation energy is $109.95\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Key words: eutectics; fracture toughness; high temperature strength; constitutive equation

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: 0086-472-5951572, E-mail: zhangjianfei_vip@163.com