

# 水冷铜模中 Ni-(50-x)Al-xSc 合金凝固组织及性能

雷鸣科<sup>1,2</sup>, 郭学锋<sup>1,2</sup>, 吴亚丽<sup>1,2</sup>, 崔红保<sup>1,2</sup>, 于合帅<sup>1,2</sup>

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000)

(2. 河南省高性能轻金属材料及其数值模拟国际联合实验室, 河南 焦作 454000)

**摘要:** 用真空电弧炉在水冷铜模亚快速凝固条件下制备 Ni-(50-x)Al-xSc (at%) 合金, 用光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察合金组织, X 射线衍射 (XRD) 和能谱 (EDS) 分析合金的相组成, 结合差式扫描量热法 (DSC) 分析合金凝固过程, 用维氏显微硬度计和纳米压痕仪分别测定合金的硬度和弹性模量, 采用两相系统简化模型估算合金整体弹性模量。结果表明, Ni-50Al、Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金的亚快速凝固组织分别为 NiAl、NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc、NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc 和 NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc+(AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc)。合金中各相析出的先后顺序为 NiAl、AlNi<sub>2</sub>Sc 和 (AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc)。AlNi<sub>2</sub>Sc 生长的 Jackson 因子  $\alpha = 0.2$ , 凝固界面是粗糙界面。Sc 使初生 NiAl 相的硬度提升, AlNi<sub>2</sub>Sc 相的硬度大于 NiAl 相的硬度。Sc 使初生 NiAl 相弹性模量减小, Ni-(50-x)Al-xSc 合金的整体弹性模量与 NiAl 金属间化合物相比有减小。

**关键词:** Ni-(50-x)Al-xSc 合金; 显微组织; 凝固过程; 力学性能

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)09-3209-09

NiAl 金属间化合物密度低 (5.86 g/cm<sup>3</sup>)、熔点高 (1638 °C); 导热性好, 是 Ni 基高温合金的 3~8 倍; 抗氧化性强, 可以作为块体材料或 Ni 基高温合金的抗氧化涂层<sup>[1-3]</sup>。因 NiAl 金属间化合物具备以上系列优点, 有成为高温结构材料的潜能<sup>[4, 5]</sup>。金属间化合物 NiAl 具有 B2 结构<sup>[6]</sup>, 其高温强度较低。且就金属间化合物 NiAl 而言, 由于 Ni-Al 原子间交互作用具有短程性, 因此造成 NiAl (110) 晶面解离强度低。高温强度低和室温塑性差这两大缺陷阻碍 NiAl 的应用。K. Aoki 与 O. Izumi 发现<sup>[7]</sup>微量 B 元素可以改善 Ni<sub>3</sub>Al 的塑性, 表明微合金化能够改善金属间化合物的力学性能, 从而推动采用合金化方法优化包括 NiAl 系金属间化合物力学性能的研究。例如, Zhang 等<sup>[8]</sup>在 NiAl 中加入少量 Dy 使其宏观硬度和显微硬度均有提升。韩等<sup>[9]</sup>发现 B 能够改善 NiAl 合金的室温压缩塑性。齐等<sup>[10]</sup>发现适量的 C 能够使多晶 NiAl 合金发生软化, 硬度和屈服强度降低。郭等<sup>[11]</sup>发现适量的稀土元素 (Y、Ce、Nd、Ho、Sc 和 Gd) 可以明显改善 NiAl 合金的室温塑性, 增加 NiAl 合金的室温强度。Liu 和 Horton 等<sup>[12]</sup>研究难熔金属 (Mo、W、Nb、Ta、Zr 和 Hf) 对 NiAl 力学性能的影响, 发现 Mo 能够改善 NiAl 的室温塑性。

金属 Sc 是 3d 型过渡元素, 也是稀土元素。Gschneidner 等<sup>[13]</sup>报道 Al-Sc 体系中存在 Al<sub>3</sub>Sc、Al<sub>2</sub>Sc、AlSc 和 AlSc<sub>2</sub> 4 种化合物。Sc 对 Al 具有细化晶粒、提高强度和塑性等作用, 因而 Al-Sc 系合金具有高强、高韧、耐热和耐腐蚀等优越的性能<sup>[14-16]</sup>。Cao 等<sup>[17]</sup>综述 Ni-Sc 体系中存在 ScNi<sub>5</sub>、Sc<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>、ScNi<sub>2</sub>、ScNi 和 Sc<sub>2</sub>Ni 5 种化合物。常等<sup>[18, 19]</sup>研究 B2-NiSc 金属间化合物, 发现 B2-NiSc 具有一定的塑形。谢等<sup>[20]</sup>研究微量 Sc 对 NiAl 金属间化合物的显微组织及力学性能的影响, 发现微量 Sc 能够增强 NiAl 金属间化合物室温及高温强度。

目前, 有一些关于微量 Sc 对 NiAl 金属间化合物力学性能影响的报道。因 NiAl、NiSc 和 AlSc 都具有 B2 结构, 系统研究不同 Sc 含量条件下 NiAlSc 合金的凝固规律和组织演化及其关联性能对进一步开发 NiAl 系合金具有重要的推动作用。为此, 本实验探索性研究 Ni-(50-x)Al-xSc (at%)三元合金的凝固态组织及力学性能, 探索不同物相对性能的影响, 在确定物相组成基础上, 推测不同成分合金的凝固过程, 并应用纳米压痕技术研究不同物相的微观力学性能, 以推动该三元体系的深入研究, 期望对探索高 Sc 含量条件下 NiAlSc 三元系合金的研究起到支撑作用。

收稿日期: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51571086, 51271073); 河南理工大学自然科学基金 (B 2010-20)

作者简介: 雷鸣科, 男, 1995 年生, 硕士生, 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000, E-mail: 211706010011@home.hpu.edu.cn

# 1 实验

Ni-(50-x)Al-xSc 合金由纯度为 99.99% 的 Ni、99.99% 的 Al 和 99.99% 的 Sc 为原料熔炼而成。Sc 的含量  $x$  分别为 0、5、10 和 15 (at%)。配料用精度为 0.0001 g 的 FA2004 天平称量。配料前, 首先用浓硝酸清洗镍球, 然后用无水乙醇反复清洗后吹干备用; 用丙酮清洗铝粒表面的油污后吹干备用; 切割下的 Sc 块用砂纸去除表面氧化层, 然后用超声波去离子水清洗, 再用无水乙醇冲洗后风干备用。使用真空电弧炉, 在 99.98%Ar 气氛保护下熔炼 Ni-(50-x)Al-xSc 试样。熔炼前, 首先将真空炉水冷铜坩埚和炉壁用稀盐酸 (10 vol%) 清洗, 然后用无水乙醇清洗风干。为减少熔炼过程中试样氧化, 将电弧炉抽真空至  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa 后反充 Ar 气至 0.06 MPa, 并重复 3 次。熔炼 Ni-(50-x)Al-xSc 试样前, 首先在 Ar 气氛为 0.04 MPa 的熔炼压力下反复预熔海绵钛, 进一步消耗炉内残存氧气。待海绵钛冷却后观察海绵钛表面, 若无强烈氧化现象后开始熔炼 Ni-(50-x)Al-xSc 合金。试样经过“熔炼-冷却-翻转-熔炼”7 次循环后, 在水冷铜模条件下凝固成纽扣状试样。

用 DTQ-5 低速精密切割机在每个试样相同部位切取金相试样。试样经打磨抛光后使用王水溶液腐蚀, 用 MA 系列金相显微镜观察试样组织。用 SmartLab 高分辨 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合金相组成, 扫描范围  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 扫描速度  $5^\circ/\text{min}$ , 步长为  $0.02^\circ$ , 管电压为 40 kV, 管电流为 150 mA。用 Merlin Compact 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 配合 Quantax X 射线能谱仪 (EDS) 分析合金相成分和微细组织, 加速电压为 15 kV。用 STA 449 F3 Jupiter 同步热分析仪在高纯氩气保护下测试合金热参数, 升温范围  $20 \sim 1600^\circ\text{C}$ , 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。用 MH-5 显微硬度仪测试 Vickers 硬度, 加载载荷 1000 g, 保压时间 12 s。用 Hysitron Ti-Premier 纳米压痕仪测试合金弹性模量, 最大压载荷  $1000 \mu\text{N}$ , 加载时间 5 s, 保压时间 2 s, 卸载时间 5 s。

# 2 结果与讨论

## 2.1 合金的凝固组织及凝固过程

Ni-(50-x)Al-xSc 合金的凝固组织如图 1 所示。Ni-50Al (图 1a) 合金凝固组织为单一相。Ni-45Al-5Sc (图 1b) 和 Ni-40Al-10Sc (图 1c) 合金组织由枝晶 (深色) 与分布在枝晶间的第二相 (浅色) 组成。随着 Sc 含量的增加, 枝晶数量明显减少, 枝晶间第二相比例增加, 在枝晶和枝晶之间第二相内部均没有发现析出相。由于水冷铜模传热的特点, 当金相试样取样方向

与冷却方向一致时, 可以观察到凝固组织具有一定定向凝固特征, 如 Ni-45Al-5Sc 合金中, 初生枝晶晶粒不仅粗大, 而且沿着一定方向进行生长, 相应的第二相分布在粗大定向生长的枝晶间, 类似于生长过程中枝晶间因偏析而形成的离异共晶。当 Sc 含量提高到 15 at%, Ni-35Al-15Sc (图 1d) 合金的组织由 3 部分组成。虽然前面提到的初生枝晶 (深色) 数量减少, 但是初生相仍然以枝晶形式析出。第二相 (浅色) 也表现为枝晶形态, 在第二相枝晶间或枝晶臂之间最后凝固的区域, 出现少量黑色组织。为揭示第二相之间最后凝固区域的黑色组织, 用 SEM 观察发现该区域组织由层片状两相“类共晶”组成, 如图 2 所示。

不同 Sc 含量合金的 X 射线衍射图谱如图 3 所示。由 X 射线衍射图谱分析可知 Ni-50Al 合金由 NiAl 相组成。Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金由 NiAl 和  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  两相组成。

结合 EDS 对各相的成分分析 (图 4), 可以清晰揭示各相的分布和形貌特征。图 4a 表明, Ni-50Al 合金中, 单相由 Ni 和 Al 原子组成, 因此为 NiAl 相。同样根据能谱分析结果, Ni-45Al-5Sc (图 4b) 和

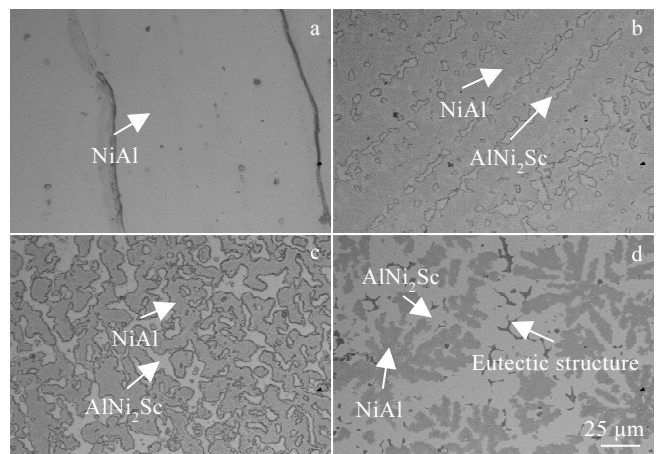


图 1 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金的组织  
Fig.1 Microstructures of the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys: (a)  $x=0$  at%, (b)  $x=5$  at%, (c)  $x=10$  at%, and (d)  $x=15$  at%

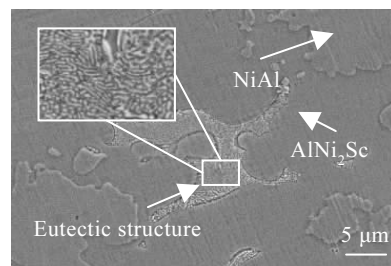


图 2 凝固态 Ni-35Al-15Sc 合金的微观组织  
Fig.2 SEM image of the solidified Ni-35Al-15Sc alloy

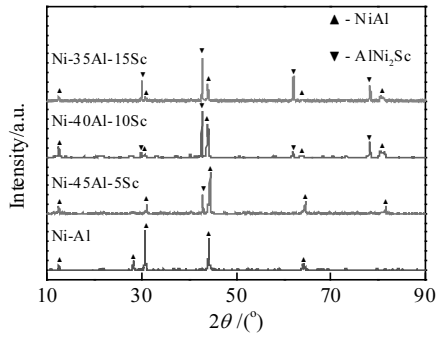


图 3 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys

Ni-40Al-10Sc (图 4c) 合金中树枝状相也为 NiAl, 分布在树枝状 NiAl 相之间的第二相为 AlNi<sub>2</sub>Sc。Ni-35Al-15Sc (图 4d) 合金组织中树枝状初生相为 NiAl, 以枝晶方式生长的第二相为 AlNi<sub>2</sub>Sc。第二相间的类共晶组织由两相组成, 其中一相的成分为 Ni-28.74Al-14.94Sc (at%), 为 AlNi<sub>2</sub>Sc 相, 另一相成分为 Ni-16.93Al-21.53Sc (at%), 如图 5 所示。因此, Ni-50Al 合金的凝固态组织为 NiAl, Ni-45Al-5Sc 和 Ni-40Al-10Sc 合金的凝固态组织为 NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc, Ni-35Al-15Sc 合金的凝固态组织为 NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc+ (AlNi<sub>2</sub>Sc+ Ni-16.93Al -21.53Sc)。

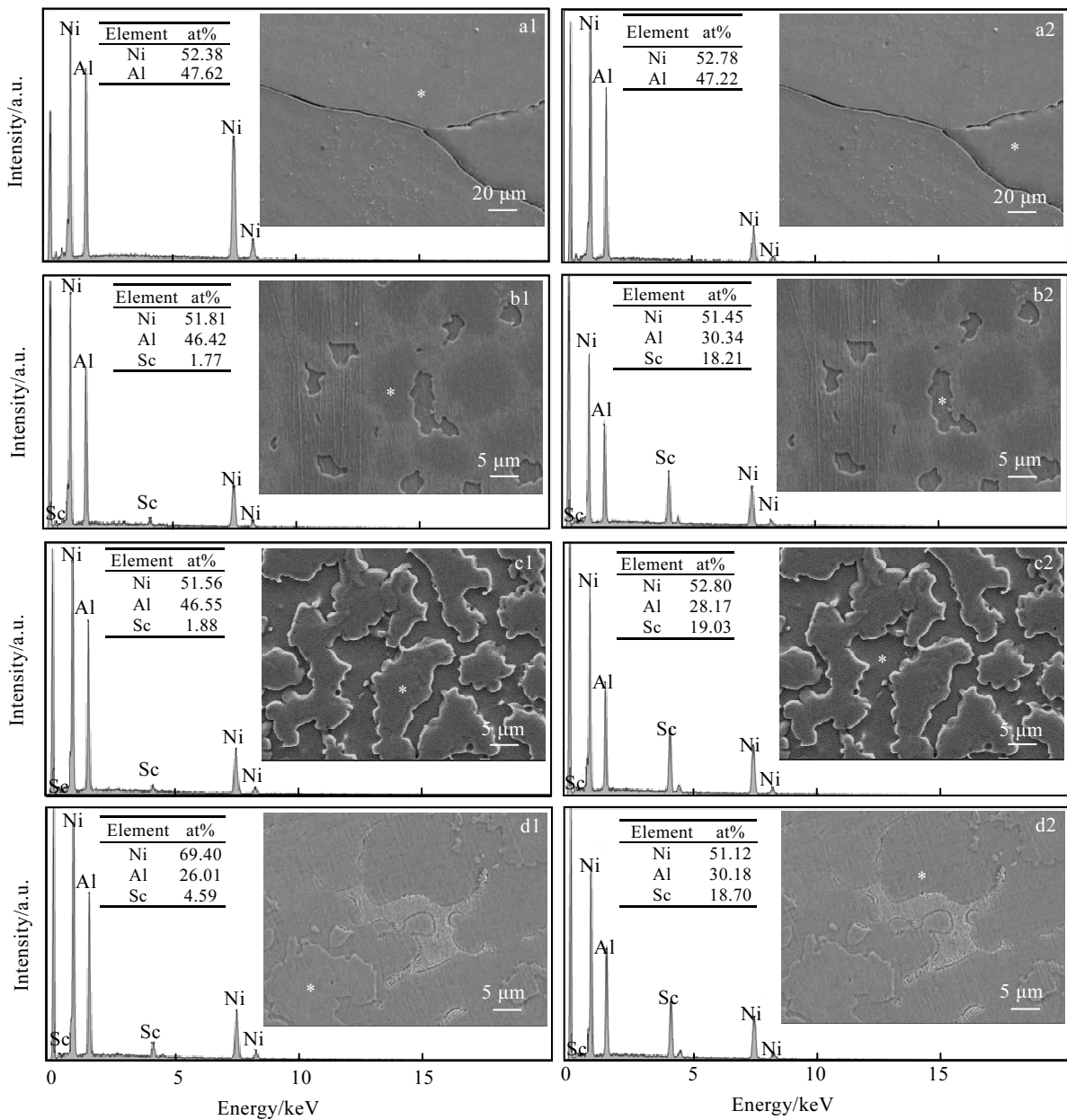


图 4 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金的 EDS 分析结果

Fig.4 EDS analyses of the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys: (a) x=0 at%, (b) x=5 at%, (c) x=10 at%, and (d) x=15 at%

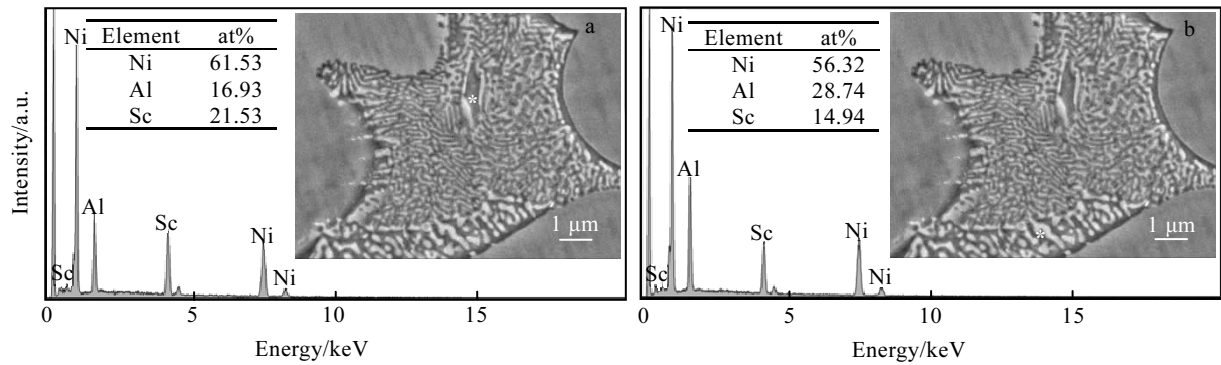


图 5 凝固态 Ni-35Al-15Sc 合金“类共晶”组织的 EDS 分析结果

Fig.5 EDS analyses of analogs of eutectic structure in the solidified Ni-35Al-15Sc alloy: (a) dark area and (b) bright area

为揭示合金的凝固过程,用 DSC 研究升温过程中合金的相变过程。Ni-(50-x)Al-xSc 合金升温过程的 DSC 曲线如图 6 所示。由于受实验仪器测试温度范围的限制,以及更高温度下合金的氧化问题,没有得到温度高于 1600 °C 的实验结果。对于含有 0 at%和 5 at%Sc 的 2 种合金,1600 °C 时均出现吸热峰。结合 Al-Ni 二元平衡相图、合金的组织 and EDS 分析结果,1600 °C 的吸热峰是 NiAl 相熔化吸热形成。对于 5 at%、10 at%和 15 at%Sc 3 组合金,1165~1240 °C 温度区间的吸热峰是 AlNi<sub>2</sub>Sc 相熔化吸热形成。对于含有 10 at%和 15 at%Sc 的 2 种合金,靠近 1600 °C 时出现氧化放热峰。

Al-Ni 二元平衡相图<sup>[3]</sup>如图 7 所示。Ni-Al-Sc 三元合金 1273 K 的等温截面相图<sup>[21]</sup>如图 8 所示。结合现有的 DSC 曲线可以推测 Ni-(50-x)Al-xSc 合金的凝固过程。

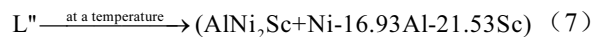
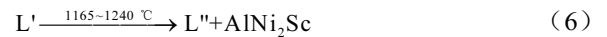
由 Al-Ni 二元平衡相图可知,NiAl 金属间化合物是一宽成分范围的中间相。400 °C 时,Ni 含量为 48 at%~59 at%时,合金均能形成具有 B2 结构的 NiAl 金属间化合物。Ni-50Al 合金熔体在冷却过程中,NiAl 在 1600 °C 左右开始形核,随着熔体不断降温,形核核心长大最终完全凝固形成 NiAl 相。该合金的凝固过程为:



图 8 中 b、c 两点分别为 Ni-45Al-5Sc 和 Ni-40Al-10Sc 合金在三元相图中的位置,合金成分点均落在 NiAl 和 AlNi<sub>2</sub>Sc 两相区内,这与图 1b、1c 中两合金金相组织相对应。Ni-45Al-5Sc 和 Ni-40Al-10Sc 合金熔体在冷却过程中,NiAl 作为初生相首先形核,并以枝晶方式生长。继续冷却至 1165~1240 °C 时,剩余液相在 NiAl 枝晶间完全凝固形成 AlNi<sub>2</sub>Sc 相。合金的凝固过程为:



图 8 中 d 点为 Ni-35Al-15Sc 合金在三元相图中的位置,合金成分点落在 NiAl 和 AlNi<sub>2</sub>Sc 两相区内,这与图 1d 中两合金金相组织基本相对应。由于凝固偏析,合金中存在极少量的类共晶组织。Ni-35Al-15Sc 合金熔体在冷却过程中,NiAl 作为初生相首先形核,并以枝晶方式生长。由于 Sc 含量较高,NiAl 枝晶不及 Sc 含量较少时形成的枝晶发达。当熔体冷却至 1165~1240 °C 时,剩余液相中析出 AlNi<sub>2</sub>Sc。随着温度进一步降低,残余液相最终形成类共晶 (AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc)。合金的凝固过程为:



Ni-(50-x)Al-xSc 合金在水冷铜模亚快速凝固条件下,凝固组织基本上按照平衡凝固方式进行,但是存在着不同的偏析模式。Ni-50Al、Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 的亚快速凝固组织分别为 NiAl、NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc、NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc 和 NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc+(AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc)。合金中各相析出的先后顺序为 NiAl、AlNi<sub>2</sub>Sc 和 (AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc)。

## 2.2 合金中 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的非小平面特性

金属间化合物一般以小平面方式生长,形成板条状或块状组织<sup>[22]</sup>。因此,一般情况下金属间化合物的性能大都表现为硬脆特征,通常作为强化相分布在基体上。Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金与 NiAl 金属间化合物相比,组织中出现 AlNi<sub>2</sub>Sc 相。因此,AlNi<sub>2</sub>Sc 相的凝固方式将对合金整体的性能产生一定的影响。金相分析表明,Ni-35Al-15Sc 合金中

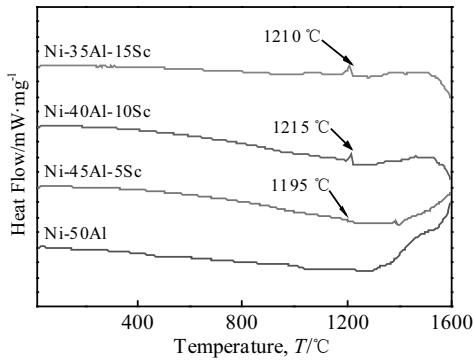


图 6 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金升温过程 DSC 曲线  
Fig.6 DSC curves of the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys during the heating process

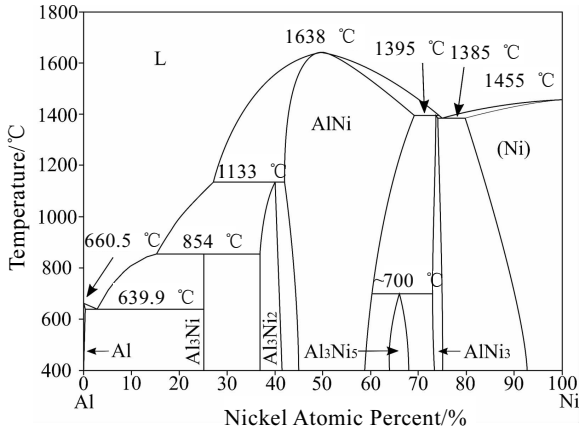


图 7 Ni-Al 二元平衡相图  
Fig.7 Equilibrium Al-Ni binary diagram<sup>[3]</sup>

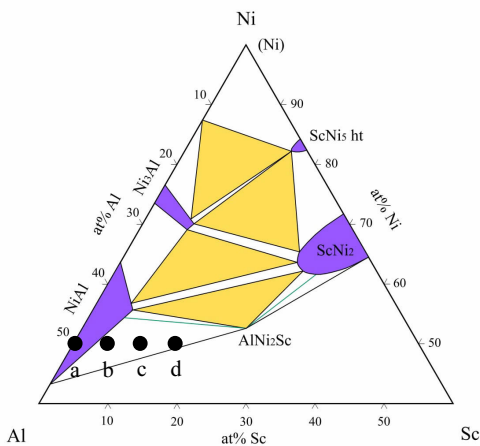


图 8 Ni-Al-Sc 合金部分等温截面相图 (1273 K)  
Fig.8 Partial isothermal section of Ni-Al-Sc ternary system at 1273 K (a-0 at%Sc, b-5 at%Sc, c-10 at%Sc, and d-15 at%Sc)<sup>[21]</sup>

次生相  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  凝固界面有以枝晶生长的趋势。由此可见,  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  具有一定塑性特征, 对金属间化合物性能, 特别是塑性和韧性可能会有一定提高。

根据 Jackson 提出的固液界面相变引发 Gibbs 自由能变化, 用统计热力学的近似计算, 可判定固液界面平衡结构性质。依据 Jackson 界面理论, 界面相对自由能变化与界面上原子沉积几率可表示为<sup>[22]</sup>:

$$\frac{\Delta H_0}{RT_m} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_0}{RT_m} \cdot \frac{\eta_i}{\nu} \quad (9)$$

其中,  $\Delta H_0$  为  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  的摩尔熔化焓,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $T_m$  为  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  的熔点,  $\text{K}$ ;  $\eta_i$  为界面原子配位数;  $\nu$  为晶体配位数;  $\alpha$  为无量纲熔化焓, 又称 Jackson 因子。  $\alpha > 2$  时, 界面为光滑界面, 即小平面; 反之, 界面为粗糙界面, 即非小平面。

图 9 为截取 Sc 含量为 15 at% 合金升温过程的 DSC 曲线中 1000~1350 °C 部分的  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  吸热峰的曲线。图中的吸热峰是  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  相融化吸收的热量。对  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  吸热峰扣除基底后积分, 得面积值为:

$$S = 6.64 \text{ mW}\cdot\text{K}\cdot\text{mg}^{-1} = 6.64 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} \quad (10)$$

将所得吸热峰面积值除以 DSC 升温速率  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , 得比熔化焓:

$$\Delta H = 6.64 \text{ J}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} / (10 \text{ K} / 60 \text{ s}) = 39.84 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \quad (11)$$

$\text{AlNi}_2\text{Sc}$  的摩尔质量为  $189.322 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 换算为摩尔熔化焓, 得:

$$\Delta H_0 = 39.84 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \times 189.322 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 7542.59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (12)$$

将  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  的摩尔熔化焓代入 (9) 式, 得:

$$\alpha = \frac{7542.59 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} (1210 \text{ K} + 273.15 \text{ K})} \cdot \frac{4}{12} = 0.2 \quad (13)$$

根据 Jackson 界面理论判定,  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  的杰克逊因子  $\alpha < 2$ , 相界面是粗糙界面, 即非小平面, 这与图 1d 中  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  的相界面是吻合的。由此可以推断,  $\text{AlNi}_2\text{Sc}$  可能具有一定塑性。它的存在或析出可能对合金整体的韧塑性有利。

### 2.3 Ni-(50-x)Al-xSc 合金性能

Ni、Al 和 Sc 3 种元素的施密特原子半径 ( $r_{\text{Ni}} = 0.124 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Al}} = 0.143 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Sc}} = 0.164 \text{ nm}$ ) 相差不大, NiAl 相形成的 NiAl 金属间化合物中的四面体间隙与八面体间隙位置较小, Sc 原子无法存在于 NiAl 相形成的四面体间隙与八面体间隙中。因此, Sc 原子以置换原子的形式存在于 NiAl 相中。

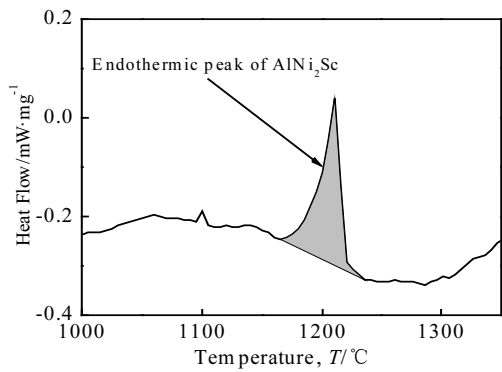


图 9 凝固态 Ni-35Al-15Sc 合金升温过程 DSC 曲线中的 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的吸热峰

Fig.9 Endothermic peak of AlNi<sub>2</sub>Sc phase in the DSC curve of the solidified Ni-35Al-15Sc alloy during heating process

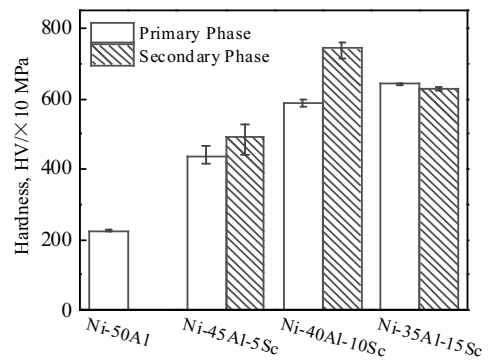


图 10 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金初生相(NiAl)和次生相 (AlNi<sub>2</sub>Sc)的维氏硬度

Fig.10 Vickers microhardnesses of primary phase (NiAl) and secondary phase (AlNi<sub>2</sub>Sc) of the solidified Ni-(50-x) Al-xSc alloys

图 10 给出合金两相的维氏显微硬度。Ni-50Al、Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金中初生 NiAl 相的维氏显微硬度 HV 分别为 2250、4380、5900 和 6420 MPa (相比 2250 MPa, 提高约 185.3%)。合金中初生 NiAl 相的维氏显微硬度随着 Sc 含量的增加而增大。Sc 的加入对 NiAl 相的硬度有着显著的改变, 这是由于 Sc 原子置换 NiAl 相中 Al 原子或 Ni 原子导致原 B2 结构的金属间化合物晶格发生一定程度的畸变, 并且电子结构在一定程度上也发生变化, 从而使其硬度提高。Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金中次生 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的维氏显微硬度分别为 4920、7430 和 6290 MPa。合金中次生 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的硬度大于初生 NiAl 相, 并且在一定范围内 Sc 含量的增加使次生 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的硬度也有一定的提升。因此, 即使不考虑不同相之间的界面问题, Ni-(50-x)Al-xSc 合金的整体宏观硬度相对于 NiAl 合金也会有一定的提升。

弹性模量是衡量宏观角度上物体抵抗弹性变形能力大小的尺度, 是重要的材料性能指标。弹性模量越大, 使材料发生弹性变形所需要的应力越大。微观角度上, 弹性模量表征着使原子离开原平衡位置的难易程度, 是晶体中原子结合力大小的物理量。因此, 弹性模量对组织结构的变化并不敏感。

使用纳米压痕仪测得 Ni-(50-x)Al-xSc 合金中初生 NiAl 相载荷与压深曲线如图 11 所示, 次生 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的载荷与压深曲线如图 12 所示。图 11 和图 12 中载荷与压深曲线包括加载、保压和卸载 3 个阶段。加载阶段中随着载荷的增加压深增加, 在此阶段试样首先发生弹性形变, 随着载荷增加, 试样开始发生塑性变

形, 加载曲线呈现出非线性。载荷达到 1000 μN 时, 进入保压状态, 此阶段中试样产生蠕变位移。卸载阶段中, 压深不断减小, 载荷为零时压头仍然有一定压深, 试样发生塑性变形。由载荷与压深曲线, 依据经典力学方法<sup>[23]</sup>计算得到的 Ni-(50-x)Al-xSc 合金两相的弹性模量如图 13 所示。

如图 13 所示, Sc 原子的引入使初生 NiAl 相弹性模量减小。合金晶格的胀和缩是弹性模量变化的显著标志。引入新的原子形成具有置换性质的金属间化合物与原来 B2 结构的 NiAl 晶格相比, 力场发生改变。当加入的原子的尺寸比被置换原子的尺寸小时, 化合物晶格趋于收缩而变小; 反之则趋于膨胀而增大。晶格缩小, 则原子间结合更加紧密, 弹性模量相应增大; 晶格增大, 则原子间结合变松弛, 弹性模量相应下降。Sc 原子与 NiAl 相中原子置换所形成的新的 B2 结构的金属间化合物中, Sc 原子的原子半径大于 Ni 和 Al 原子半径, 使 NiAl 相的晶格增大, 原子间结合松弛, 弹性模量减小。合金中次生 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的弹性模量与初生 NiAl 相弹性模量相当。

Ni-45Al-5Sc 和 Ni-40Al-10Sc 由 NiAl 和 AlNi<sub>2</sub>Sc 两相组成。Ni-35Al-15Sc 除 NiAl 和 AlNi<sub>2</sub>Sc 两相外, 还存在少量 (AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc) 类共晶组织, 因此合金中有少量的 Ni-16.93Al-21.53Sc 相, 由于 Ni-16.93Al-21.53Sc 相所占比例相对较少, 所以 Ni-35Al-15Sc 合金可近似为由 NiAl 和 AlNi<sub>2</sub>Sc 两相组成。在两相系统中, 若不考虑相界面, 两相系统整体的弹性模量介于高弹性模量相与低弹性模量相之间。

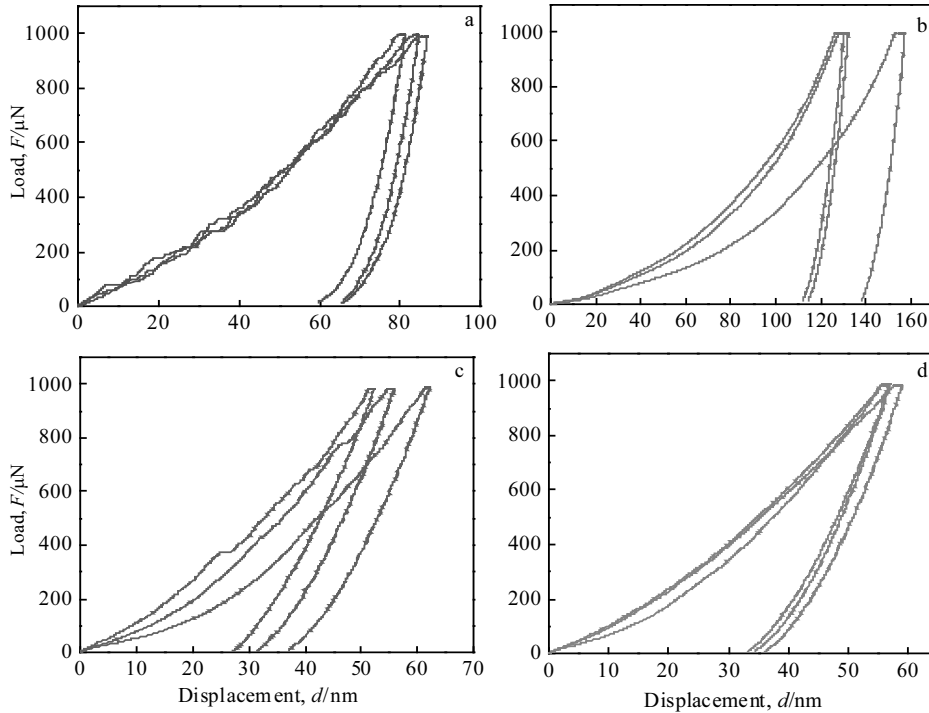


图 11 Ni-(50-x)Al-xSc 合金初生相(NiAl)的纳米压痕曲线

Fig.11 Nanoindentation curves of primary phase (NiAl) of the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys: (a) x=0 at%, (b) x=5 at%, (c) x=10 at%, and (d) x=15 at%

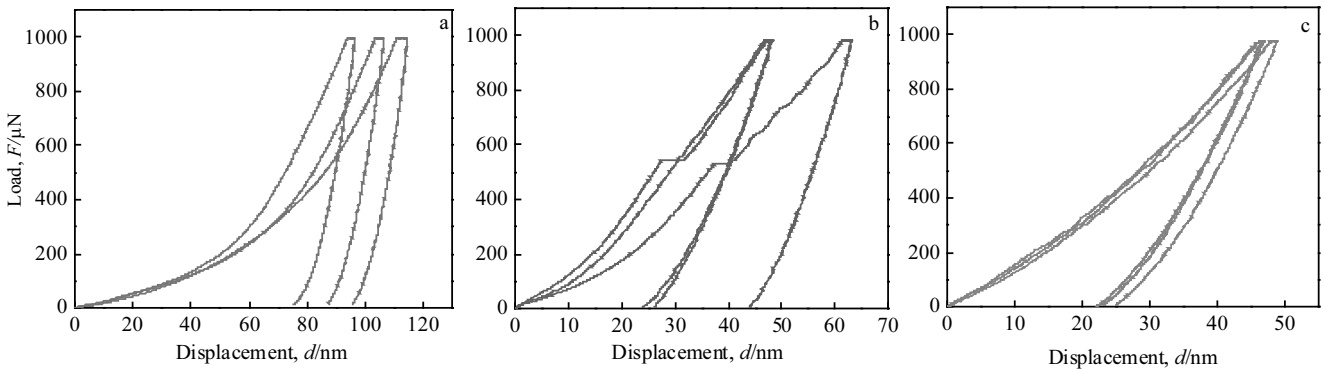


图 12 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金次生相(AlNi<sub>2</sub>Sc)纳米压痕曲线

Fig.12 Nanoindentation curves of secondary phase (AlNi<sub>2</sub>Sc) of the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys: (a) x=5 at%, (b) x=10 at%, (c) x=15 at%

本实验中合金均在水冷铜模条件下凝固，由于水冷铜模的传热特点，合金的凝固态组织呈现出一定方向性，合金可近似为由 NiAl 和 AlNi<sub>2</sub>Sc 两相交替叠加的系统，如图 14 所示。这种两相平行的材料，可采用简化模型来估算其弹性模量，其整体的弹性模量可近似表示为<sup>[24, 25]</sup>：

$$E_{\max} = E_1V_1 + E_2V_2 \quad (14)$$

$$E_{\min} = \frac{E_1E_2}{E_1V_2 + E_2V_1} \quad (15)$$

其中， $E_{\max}$  和  $E_{\min}$  分别为两相材料整体弹性模量的最大值和最小值，GPa； $E_1$  和  $E_2$  分别为两相的弹性模量，GPa； $V_1$  和  $V_2$  分别为两相的体积分数。

合金中 NiAl 及 AlNi<sub>2</sub>Sc 两相的体积分数，可由金相中两相的面积来近似代替。使用 Image-Pro Plus 来计算合金中 NiAl 相的面积，如图 15 红色区域所示。Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金中 NiAl 相的体积分数分别为 88.97%、73.71%和 39.92%，AlNi<sub>2</sub>Sc 相的体积分数为 11.03%、26.29%和 60.08%。



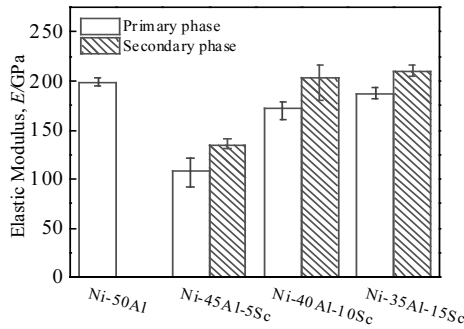


图 13 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金初生相(NiAl)和次生相 (AlNi<sub>2</sub>Sc)的弹性模量

Fig.13 Elastic moduli of primary phase (NiAl) and secondary phase (AlNi<sub>2</sub>Sc) of the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys

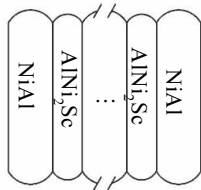


图 14 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金 NiAl 相与 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的结构模型

Fig.14 Structural model of NiAl phase and AlNi<sub>2</sub>Sc phase in the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys

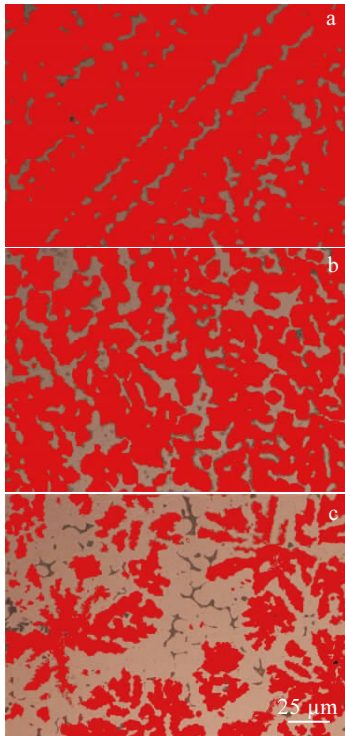


图 15 凝固态 Ni-(50-x)Al-xSc 合金中 NiAl 相的面积

Fig.15 Area of NiAl phase in the solidified Ni-(50-x)Al-xSc alloys: (a) x=5 at%, (b) x=10 at%, and (c) x=15 at%

由图 13 可得 Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金中 NiAl 相的弹性模量分别为 109 (相比 Ni-50Al 的 199 GPa 降低约 45.2%)、172 和 188 GPa, AlNi<sub>2</sub>Sc 相的弹性模量为 135、203 和 210 GPa。将各合金中两相的体积分数及弹性模量分别代入式 (14) 与式 (15) 中, 计算得 Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金整体弹性模量的最大值分别为 112、180 和 201 GPa, 最小值分别为 111、179 和 200 GPa。因此, 一定含 Sc 量的 Ni-(50-x)Al-xSc 合金整体弹性模量相对于 NiAl 金属间化合物有一定的减小, 合金相比于 NiAl 金属间化合物发生相同弹性形变量时需要的应力小。

### 3 结 论

1) Ni-50Al、Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金的亚快速凝固组织分别为 NiAl、NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc、NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc 和 NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc+(AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc)。合金中各相析出的先后顺序为 NiAl、AlNi<sub>2</sub>Sc 和 (AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc)。

2) 据 Jackson 界面理论判定, 试样中 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的 Jackson 因子  $\alpha = 0.2 < 2$ , 凝固固液相界面是粗糙界面, AlNi<sub>2</sub>Sc 以枝晶方式生长。NiAl<sub>2</sub>Sc 的存在或析出可能对合金整体的韧塑性有利。

3) Sc 原子置换部分 NiAl 相中 Ni 原子或 Al 原子后, NiAl 相硬度升高。NiAl 相硬度 HV 由 2250 MPa 提升至 6420 MPa, 提升约 185.3%。次生 AlNi<sub>2</sub>Sc 相的硬度高于初生 NiAl 相的硬度。因此, 本实验中 Ni-(50-x)Al-xSc 合金随着 Sc 含量的增加, 硬度提高。

4) Sc 原子的引入使 NiAl 金属间化合物弹性模量减小。NiAl 相弹性模量由 199 GPa 降低至 109 GPa, 降低约 45.2%。Ni-45Al-5Sc、Ni-40Al-10Sc 和 Ni-35Al-15Sc 合金整体弹性模量的最大值分别为 112、180 和 201 GPa。

### 参考文献 References

[1] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. *International Materials Reviews*[J], 1993, 38(4): 193  
 [2] Miracle D B. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 41(3): 649  
 [3] Darolia R. *The Journal of The Minerals*[J], 1991,43(3): 44  
 [4] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. *The Physical and Mechanical Metallurgy of NiAl*[M]. New York: Chapman and Hall, 1996: 251  
 [5] Bochenek K, Basista M. *Progress in Aerospace Sciences*[J],



- 2015, 79: 136
- [6] Zhu Panpan(朱攀攀), Guo Xuefeng(郭学锋), Chen Hao(陈昊) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2016, 37(4): 17
- [7] Aoki K, Izumi O. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*[J], 1979, 43(12): 1190
- [8] Zhang Zhiyang, Guo Hongbo, Hui Peng *et al. Materials Science Forum(中国材料大会)*[C], 2013: 747, 788
- [9] Han Ping(韩萍), Sun Guangtian(孙广天), Qi Yihui(齐义辉). *Journal of Liaoning Technical University(辽宁工程技术大学学报)*[J], 2009, 28(3): 464
- [10] Qi Yihui(齐义辉), Li Hui(李慧), Han Ping(韩萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(5): 887
- [11] Guo Jianting(郭建亭), Yuan Chao(袁超), Hou Jieshan(侯介山). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2008, 44(5): 513
- [12] Liu C T, Horton J A. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 192: 170
- [13] Gschneidner K A, Calderwood F W. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1989, 10(1): 34
- [14] Yu Kun, Li Wenxian, Li Songrui *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 368(1-2): 88
- [15] Fuller C B, Krause A R, Dunand D C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 338(1-2): 8
- [16] Cieslar M, Bajer J, Zimina M *et al. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2017, 179(1): 012 012
- [17] Cao Zhaoping, Liu Shuhong, Fang Xu *et al. Thermochimica Acta*[J], 2014, 586: 30
- [18] Yuan Zhipeng(原志鹏), Cui Hongbao(崔红保), Chen Hao(陈昊) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2017, 27(3): 525
- [19] Chang Yatao(常亚涛), Guo Xuefeng(郭学锋), Cui Hongbao(崔红保) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2016, 26(7): 1444
- [20] Xie Yi(谢亿), Guo Jianting(郭建亭), Zhou Lanzhang(周兰章) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2008, 44(5): 529
- [21] He J Q, Fan L, Liu H S *et al. Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(14): 10 516
- [22] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Acdermannsdorf, Switzerland: Tech Trans Publications, 1986: 21
- [23] Yang Xuexia(杨雪霞), Xiao Gesheng(肖革胜), Yuan Guozheng(袁国政) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(2): 316
- [24] Nemat-Nasser S, Hori M. *Micromechanics: Overall properties of heterogeneous materials*[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1993: 27
- [25] Hill R. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1965, 13(4): 213

## Microstructures and Mechanical Properties of Ni-(50-x)Al-xSc Alloys Solidified in Water-Cooled Copper Mold

Lei Mingke<sup>1,2</sup>, Guo Xuefeng<sup>1,2</sup>, Wu Yali<sup>1,2</sup>, Cui Hongbao<sup>1,2</sup>, Yu Heshuai<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

(2. Henan Provincial International Joint Research Laboratory for High-Performance Light Metallic Materials and Numerical Simulations, Jiaozuo 454000, China)

**Abstract:** Ni-(50-x)Al-xSc (at%) alloys were prepared by using a vacuum arc smelting furnace with a water-cooled copper mold. The microstructures of the alloys were observed by optical microscope and scanning electron microscope (SEM). The phases of the alloys were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and energy spectrum (EDS). The solidification processes of the alloys were analyzed based on scanning calorimetry (DSC) results. The mechanical properties of the alloys were analyzed by micro Vickers hardness test and nanoindentation test. With the two-phase system simplified model, the overall elastic moduli of the alloys were estimated. The results show that the sub-rapid solidification structures of Ni-50Al, Ni-45Al-5Sc, Ni-40Al-10Sc and Ni-35Al-15Sc alloys are NiAl, NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc, NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc and NiAl+AlNi<sub>2</sub>Sc+(AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc), respectively. The precipitation of each phase in the alloys is in the sequence of NiAl, AlNi<sub>2</sub>Sc and (AlNi<sub>2</sub>Sc+Ni-16.93Al-21.53Sc) accordingly. The value of crystal growth Jackson factor of AlNi<sub>2</sub>Sc compound is  $\alpha=0.2$ , much smaller than 2, which means AlNi<sub>2</sub>Sc phase grows in a continuous manner and a coarse solid/liquid interface. The hardness of the primary NiAl phase is increased by alloying with Sc element and the hardness of the secondary phase AlNi<sub>2</sub>Sc is greater than that of the primary NiAl phase. Therefore, the hardnesses of the Ni-(50-x)Al-xSc alloys increases. Alloying with Sc can reduce the elastic modulus of the primary NiAl phase, and the overall elastic moduli of Ni-(50-x)Al-xSc alloys decrease compared with that of the NiAl intermetallic compound.

**Key words:** Ni-(50-x)Al-xSc alloys; microstructure; solidification processes; mechanical properties

Corresponding author: Guo Xuefeng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, P. R. China, Tel: 0086-391-3986958, E-mail: guoxuef@hpu.edu.cn