

定向凝固 NiAl-32V 亚共晶合金热稳定性研究

侯乐乐¹, 张建飞¹, 郝彦超¹, 李振亮¹, 陈林¹, 金自力¹, 任慧平^{1,2,3}

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院(稀土学院), 内蒙古 包头 014010)

(2. 内蒙古新金属材料重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

(3. 内蒙古科技大学 白云鄂博共生矿资源高效综合利用省部共建协同创新中心, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 本工作采用定向凝固技术制备 NiAl-32V 伪二元亚共晶合金, 研究了该合金在高温热处理后不同抽拉速率稳态区组织形貌, 分析了其热稳定性及组织形貌变化规律。结果表明: 该合金初生相组织在 900 °C (5~100 h) 热稳定性良好; NiAl 相共晶层片均有粗化与球化现象。不同温度 (900、1000、1100 °C) 5 h 高温热处理后, 该合金初生相面积占比变化不大, 所有试样 (抽拉速率 $V=6\sim 150\ \mu\text{m/s}$) NiAl 共晶层片均有粗化与球化现象; 随着热处理温度的增加, 粗化和球化现象愈明显。

关键词: NiAl 金属间化合物; 定向凝固; 热稳定性; 高温热处理

中图分类号: TG146.1*5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3859-08

随着人类工业的发展, 对于航天航空、机械行业的材料性能要求也越来越高, 这使得金属材料的使用环境愈加苛刻, 尤其是航空航天领域的高温结构材料。因此, 高温结构材料的研发与性能提升是目前的重点。当前航空航天领域中研究的高温 Al 化合物主要有 NiAl、FeAl、TiAl 合金等^[1-4], 而 NiAl 系合金以熔点高、密度低、抗氧化性能好及耐腐蚀性等诸多优点有望成为新一代高温结构材料^[5-7]。NiAl 系合金在使用过程中需在高温下长期工作, 因此该合金的高温热稳定性研究显得尤为重要。各国研究学者因 NiAl-Cr (Mo)^[8]与 NiAl-V^[9]系合金具有优异的室温断裂韧性而开始关注其热稳定性, 郭岚岚等^[10]研究定向凝固 NiAl-Cr (Mo) 系合金时发现层片间距越大合金组织热稳定性越好; Wang 等^[11]研究定向凝固 NiAl-Cr (Mo、Hf) 系合金时发现热处理可使合金断裂韧性明显提高且热稳定性良好; Milenkovic 等^[12]研究定向凝固 NiAl-39V 伪二元共晶合金时发现该合金具有优异的室温断裂韧性但并未对其热稳定性有详细研究。目前对定向凝固 NiAl-V 系合金的组织热稳定性研究甚少, 因此本工作通过采用高温梯度液态金属冷却 (LMC) 定向凝固方法制备 NiAl-32V 亚共晶合金并进行高温热处理, 对该合金热稳定性进行研究, 为 NiAl 系共晶合金的研究提供一定参考。

1 实验

实验用质量分数为 99.99%Al、99.95%Ni、99.99%V 为原材料, 按成分 Ni-28.5Al-32V (at%) 配比, 用真空悬浮熔炼炉制备 $\Phi 80\ \text{mm}$ 的母料柱体, 使用钼丝切割机将母料线切割成 $\Phi 7\ \text{mm}$ 的圆棒, 将圆棒放入高纯刚玉坩埚后置于 LMC 定向凝固炉中进行定向凝固实验, 详细实验步骤与文献[9]一致。试样真空热处理 (900 °C 热处理 5、24、60、100 h 后空冷至室温; 1000 °C 热处理 5、24 h 后空冷至室温; 1100 °C 热处理 5 h 后空冷至室温), 腐蚀剂为 80%HCl+20%HNO₃ (体积分数), 使用 OLS 4000 激光共聚焦、Axovert 金相光学显微镜和带有能谱仪的 QUANTA-400 型扫描电镜观察组织及分析各相成分分布。使用 Nano Measure 1.2 软件与 Image pro plus 6.0 软件分别测量共晶层片厚度及初生相面积占比并将测量数据进行统计拟合分析。

2 结果与讨论

2.1 定向凝固 NiAl-32V 亚共晶合金的组织及相组成

图1为未热处理态的定向凝固 NiAl-32V 亚共晶合金的稳态区组织, 对该合金各相使用 SEM (EDS) 观测并分析成分, 结果如图 2 所示。

根据 NiAl-V 伪二元共晶相图^[9]与凝固理论^[13]可知亚共晶合金凝固后初生相均为 NiAl 相且凝固速率

收稿日期: 2021-10-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51564041); 内蒙古自然科学基金 (2018MS05028)

作者简介: 侯乐乐, 男, 1997 年生, 硕士, 内蒙古科技大学材料与冶金学院 (稀土学院), 内蒙古 包头 014010, E-mail: 995648624@qq.com

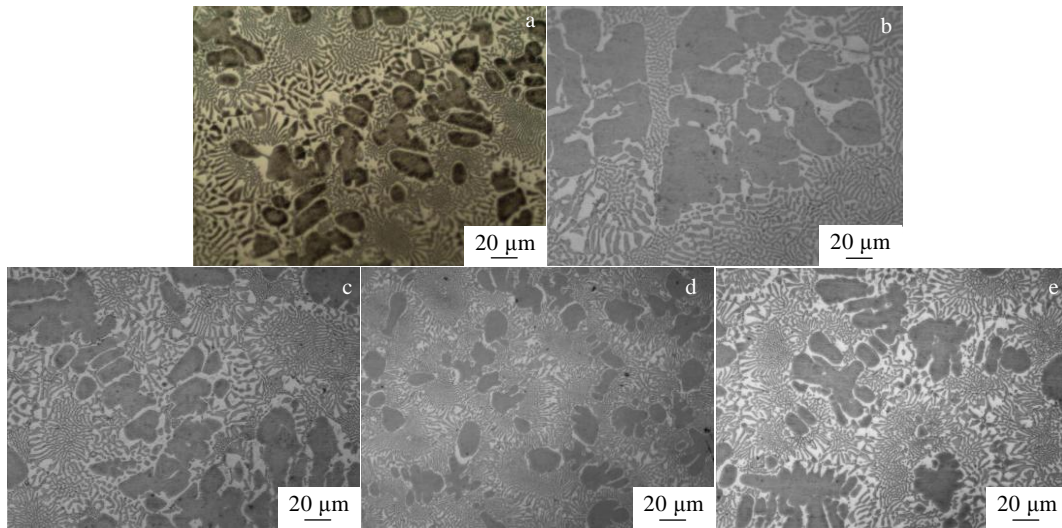


图 1 不同抽拉速率下定向凝固 NiAl-32V 横截面稳态区的组织 (热处理时间 $t=0$ h)

Fig.1 Transverse microstructures of the steady state region of the directionally solidified NiAl-32V alloy with different withdrawal rates (heat treatment time, $t=0$ h): (a) $V=6 \mu\text{m/s}$, (b) $V=10 \mu\text{m/s}$, (c) $V=30 \mu\text{m/s}$, (d) $V=60 \mu\text{m/s}$, and (e) $V=150 \mu\text{m/s}$

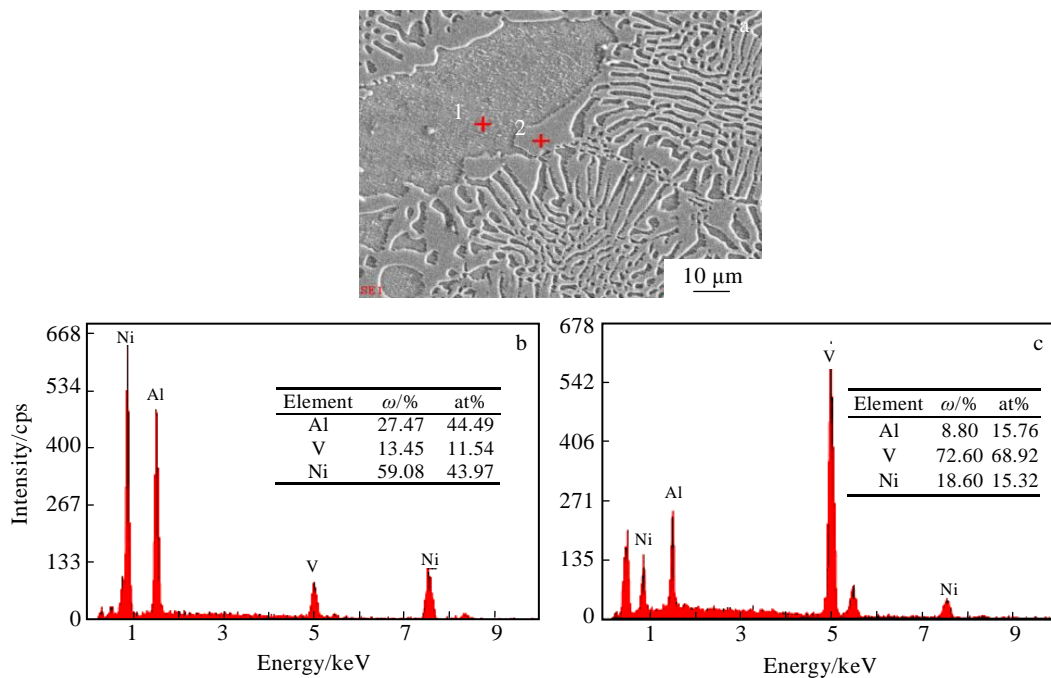


图 2 抽拉速率 $V=10 \mu\text{m/s}$ 定向凝固 NiAl-32V 试样各相 SEM 像及 EDS 能谱结果

Fig.2 SEM image of each phase of the directionally solidified NiAl-32V with a withdrawal rate of $10 \mu\text{m/s}$ (a); EDS analysis results of point 1 (b) and point 2 (c) marked in Fig.2a

对成分无影响,同时能谱表明抽拉速率 $V=10 \mu\text{m/s}$ 试样初生相为 NiAl 枝晶相,深色共晶层片为 NiAl 共晶层片。因此其余抽拉速率试样初生相均为 NiAl 枝晶相,深色共晶层片为 NiAl 共晶层片。在低抽拉速率下 ($V=6 \mu\text{m/s}$),溶质原子充分扩散,初生相呈枝晶状, NiAl 共晶层片排列较整齐;中抽拉速率下 ($V=10 \mu\text{m/s}$, $V=30 \mu\text{m/s}$) 溶质原子扩散时间变短,扩散不充分,初

生相为枝状晶, NiAl 共晶层片紊乱。在高抽拉速率下 ($V=60 \mu\text{m/s}$, $V=150 \mu\text{m/s}$) 初生相尺寸明显减小,因溶质原子更难扩散, NiAl 共晶层片紊乱程度增大。

2.2 热处理时间对定向凝固 NiAl-32V 合金初生相组织稳定性的影响

对定向凝固 NiAl-32V 亚共晶合金不同抽拉速率试样进行 5、24、60、100 h ($T=900 \text{ }^\circ\text{C}$) 高温热处理,

其组织如图 3 所示。因试样初生相组织与 NiAl-V 共晶片层变化规律大致相同，其中抽拉速率 $V=30 \mu\text{m/s}$ 试样初生相与共晶层片变化特征较明显，因此以抽拉速率 $V=30 \mu\text{m/s}$ 试样为例进行分析。

晶体不存在缺陷时稳定^[14]。定向凝固后存在晶体缺陷以及片层失配和片层错配等。在热处理过程中原子处于热激活状态时，缺陷处原子会优先开始扩散，同时非缺陷处能量较高区域原子也会扩散，扩散方向为高浓度区至低浓度区。为分析初生相组织热稳定性，对初生相面积占比进行测量，数据取自 5 个视场的平

均值，数据拟合如图 4 所示。

从图 4 可知，随热处理时间增加，初生相的面积占比略微变化，未热处理初生相面积占比略大。原因为：初生相组织为 NiAl 原子高浓度区域，热处理过程中 NiAl 原子会扩散至 V 中形成固溶体，因此导致数据略有变化。另可看出不同热处理时间试样初生相面积占比与平均线间差值均在 1% 以内，由此可认为该试样初生相组织在 900 °C 下热稳定性良好。其余抽拉速率试样初生相面积占比随热处理时间变化如图 5 所示。

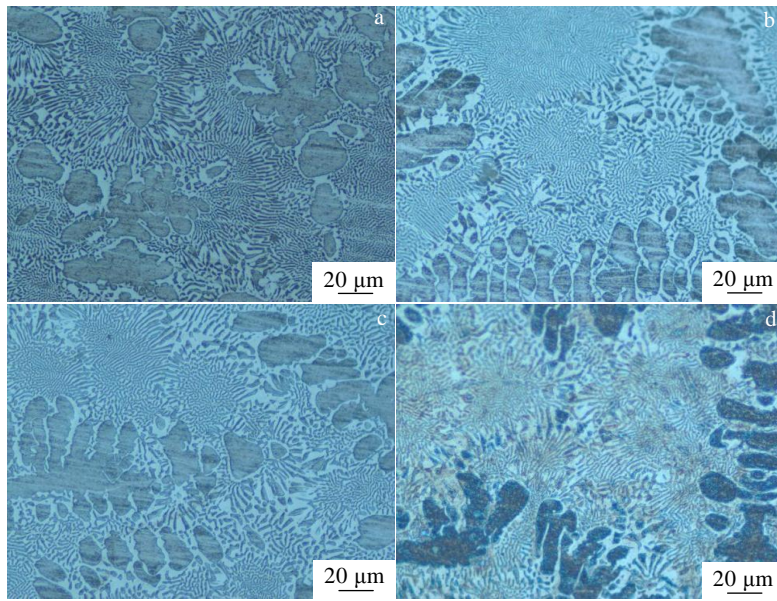


图 3 不同热处理时间定向凝固 NiAl-32V 横截面组织 ($T=900 \text{ }^\circ\text{C}$, $V=30 \mu\text{m/s}$)

Fig.3 Transverse microstructures of the directionally solidified NiAl-32V alloy after different heat treatment time ($T=900 \text{ }^\circ\text{C}$, $V=30 \mu\text{m/s}$): (a) $t=5 \text{ h}$, (b) $t=24 \text{ h}$, (c) $t=60 \text{ h}$, and (d) $t=100 \text{ h}$

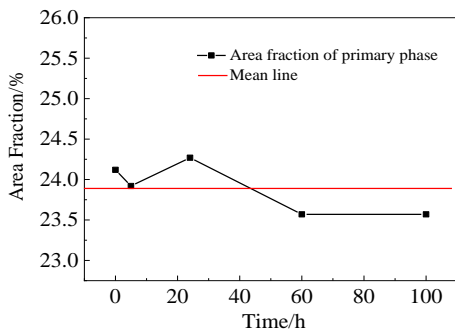


图 4 定向凝固 NiAl-32V 初生相面积占比随热处理时间变化曲线 ($T=900 \text{ }^\circ\text{C}$, $V=30 \mu\text{m/s}$)

Fig.4 Variation curve of primary phase area fraction of directionally solidified NiAl-32V with heat treatment time ($T=900 \text{ }^\circ\text{C}$, $V=30 \mu\text{m/s}$)

从图 5 可看出：其余抽拉速率试样初生相占比亦随热处理时间增加有略微变化，所有抽拉速率试样初生相面积占比在热处理前后变化范围在 1% 内，原因为热处理过程中发生的扩散为微观领域（原子级别）扩散而非宏观领域扩散，扩散仅发生在原子与该原子附近区域。100 h 高温热处理未使初生相组织有较明显变化，由此可认为该合金所有抽拉速率试样初生相组织在 900 °C 下热稳定性良好。

2.3 热处理时间对 NiAl 共晶层片稳定性的影响

共晶层片失稳一般通过连续粗化和不连续粗化^[15]2 种方式实现，连续粗化通过片层界面上的缺陷迁移以及片层界面的迁移和分解来实现，不连续粗化是一种仅调整成分而晶体结构不变的迁移反应。NiAl 共晶层片处存在层片台阶，片层结构热稳定性差，易发生不连续粗化，驱动力主要来自于化学自由能与界面自由

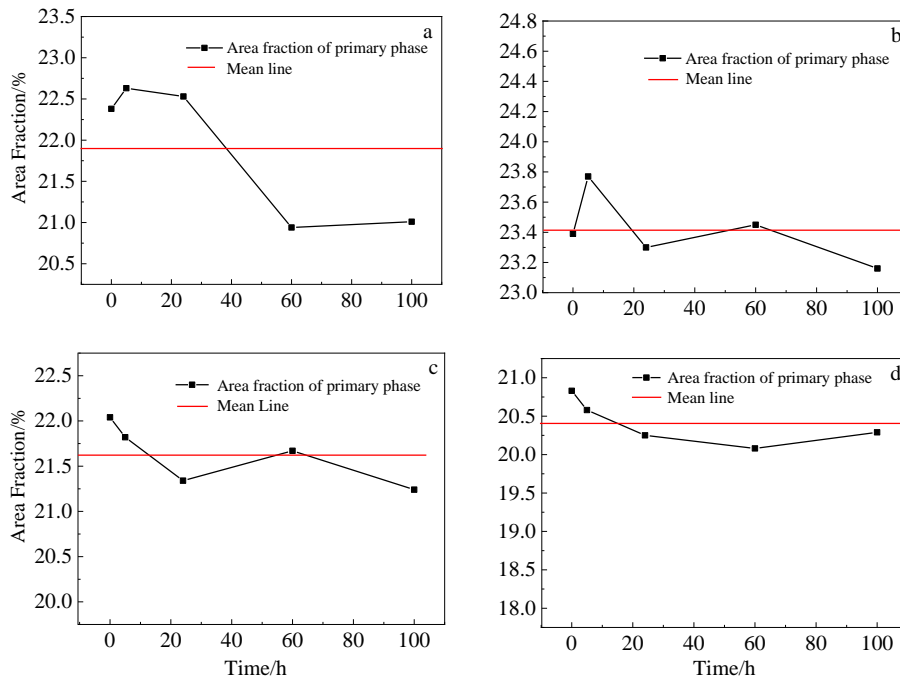


图 5 不同抽拉速率定向凝固 NiAl-32V 初生相面积占比随热处理时间变化曲线 ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.5 Variation curves of primary phase area fraction of directionally solidified NiAl-32V with heat treatment time at different withdrawal rates ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) $V=6\text{ }\mu\text{m/s}$, (b) $V=10\text{ }\mu\text{m/s}$, (c) $V=60\text{ }\mu\text{m/s}$, and (d) $V=150\text{ }\mu\text{m/s}$

能的降低。在高温状态下，因 NiAl 共晶片层结构热稳定性较差，而加热使变化驱动力所需能量降低，此时原子会扩散至体系能量较低位置，层片结构遭到破坏。以抽拉速率 $30\text{ }\mu\text{m/s}$ 试样为例，定向凝固 NiAl-32V 伪二元亚共晶合金高温热处理后特征形貌如图 6 所示。

从图 6 中 a 处可看出 NiAl 共晶层片粗化，究其原因：在凝固过程中生成的晶粒晶界处能量高，高温下原子处于热激活状态时距晶界近处扩散先发生。根据 Gibbs-Thomson 定理，缺陷处与平直界面的曲率半

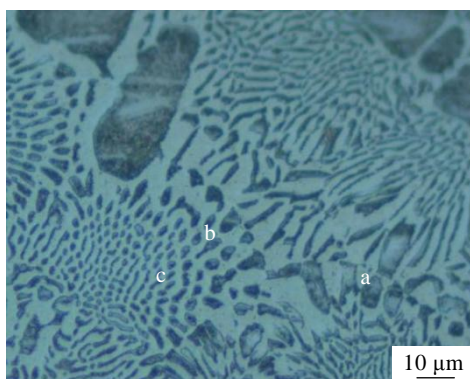


图 6 定向凝固 NiAl-32V 横截面特征形貌 ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{ h}$, $V=30\text{ }\mu\text{m/s}$)

Fig.6 Transverse section morphology of directionally solidified NiAl-32V alloy ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{ h}$, $V=30\text{ }\mu\text{m/s}$)

径差会使它们间产生浓度差，原子通过缺陷处向平直界面处扩散，界面上各种缺陷会发生迁移，从而使片层结构发生不同形式的连续粗化^[16]。Cline 等^[17]以片层端部迁移为例，推导出了由体扩散控制的界面缺陷迁移速率公式：

$$V_{cc} = \frac{4DC_b^c\gamma V_m}{(C_\gamma - C_\alpha)RTf_\gamma^2 \ln(2f_\gamma^{-1})\lambda_0^2} \quad (1)$$

式中， D 为体扩散系数， C_b^c 为 0 曲率时界面平衡 Al 含量， γ 为界面自由能， V_m 为摩尔体积， C_γ 和 C_α 分别为 γ 相和 α 相中 Al 含量， f_γ 为 γ 相体积分数， λ_0 为初始层片厚度， T 为温度， R 为气体常数。因此在高温状态下，这个过程会被加速，从而形成粗化组织形貌。

根据边界分裂理论：在高温状态下，三点连接处初生相界面的表面张力和次生相界面的表面张力与局部平衡相交形成凹槽，形成凹槽后因界面曲率不同产生化学势梯度，而化学势梯度会促使质量运输远离凹槽处，从而破坏局部平衡。平衡重建是通过不断消除相边界来实现，这种平衡重建机制会使凹槽更深。若三点链接处二维平面角 (2ϕ) 小于 180° 时，边界分裂便会发生。机理示意图如图 7 所示^[18]。

晶界附近处能量较高，该处 NiAl 共晶层片在高温状态下通过原子扩散使体系倾向于向低能量状态转变，边界分裂后相界面形状为类球形，球形状体系能

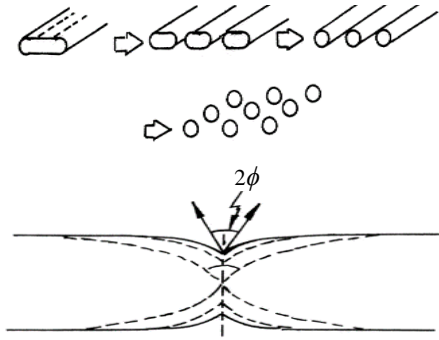


图 7 边界分裂机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of the mechanism of boundary splitting

量最低,因此热处理后会出现图 6 中 c 处的组织形貌。图 6 中 b 处形貌形成原因为: 高温状态下原子在局部区域扩散, NiAl 共晶层片通过缺陷迁移粗化后与原共晶层片断裂从而产生不规则状 NiAl 相, 不规则状 NiAl 相非能量最低状态, 因此在热激活状态下 NiAl 原子会继续扩散形成类球状相达到能量最低状态, V 相以基体形式在 NiAl 相周围富集。

对 900 °C 热处理后定向凝固 NiAl-32V 合金使用 SEM (EDS) 观测及成分分析, 结果如图 8 所示。

从能谱结果可知: 热处理后合金体系内未有新相生成, 仅存在 Ni、Al、V 3 种元素, 即热处理过程中连续粗化与不连续粗化同时进行, 能谱分析结果符合

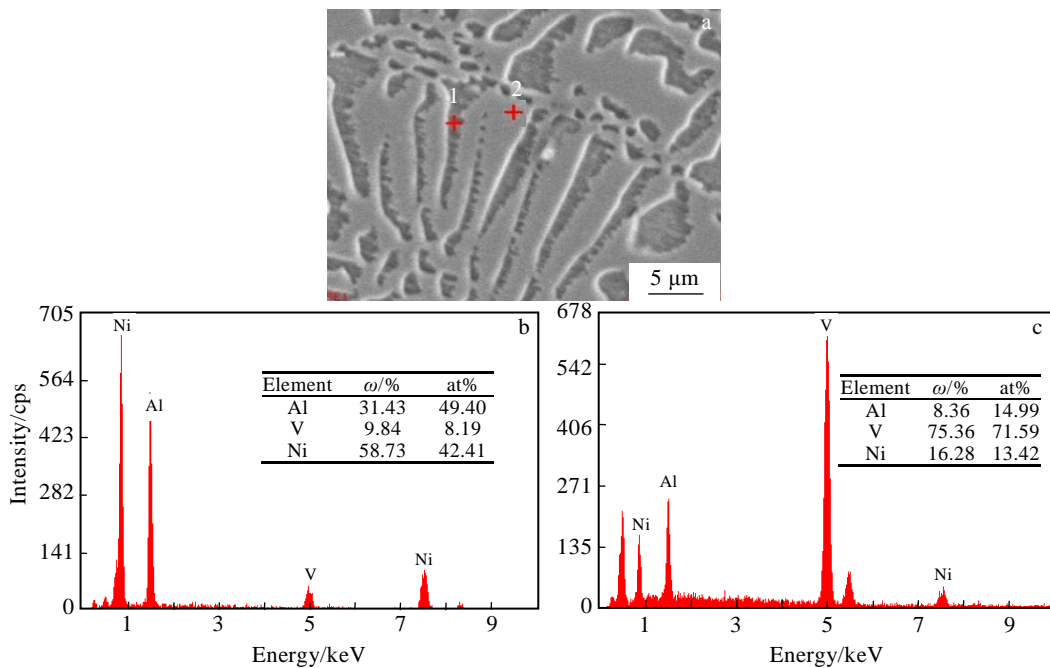


图 8 定向凝固 NiAl-32V 伪二元亚共晶合金热处理 100 h 后共晶层片 SEM 像及 EDS 能谱结果

Fig.8 SEM image of eutectic layer of directionally solidified NiAl-32V pseudo-binary hypoeutectic alloy after heat treatment for 100 h (a); EDS analysis results of point 1 (b) and point 2 (c) marked in Fig.8a

前文中关于层片粗化及球化过程的叙述。其他抽拉速率实验结果与抽拉速率 $V=30 \mu\text{m/s}$ 结果一致, 因此不做赘述。

2.4 热处理温度对定向凝固 NiAl-32V 合金组织形貌稳定性的影响

因热处理时间过长, 大量 NiAl 共晶层片粗化球化为不规则形状并已失去原有共晶层片结构致使数据无法测量。为做对比, 对该合金做 5 h 不同温度高温热处理, 分析热处理温度对合金组织形貌稳定性的影响。图 9 为定向凝固 NiAl-32V 抽拉速率 $10 \mu\text{m/s}$ 不同热处理温度的组织形貌。

从图 9 可看出, 不同热处理温度下该合金体系共晶层片亦会粗化和球化, 短时间高温热处理后大量共晶层片仍保留层片结构, 其 5 h 高温热稳定性一般。对所有试样做不同温度高温热处理并对初生相面积占比及共晶层片厚度进行测量, 初生相面积占比如图 10 所示。

从图 10 可知, 随温度增加 (25、900、1000、1100 °C), 热处理后所有试样初生相面积占比变化不大, 即初生相在热处理过程之中存在扩散现象且扩散发生在微观领域 (原子级别)。另可知不同热处理温度下试样初生相占比与平均线间差值均在 0.5% 以内, 由

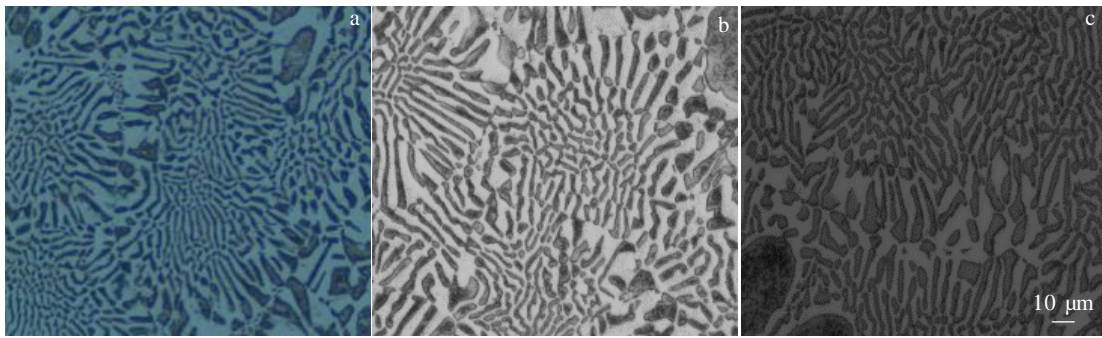


图 9 定向凝固 NiAl-32V 不同热处理温度横截面组织 ($t=5$ h, $V=10 \mu\text{m/s}$)

Fig.9 Transverse microstructures of the directionally solidified NiAl-32V alloy at different heat treatment temperatures ($t=5$ h, $V=10 \mu\text{m/s}$): (a) $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T=1000 \text{ }^\circ\text{C}$, and (c) $T=1100 \text{ }^\circ\text{C}$

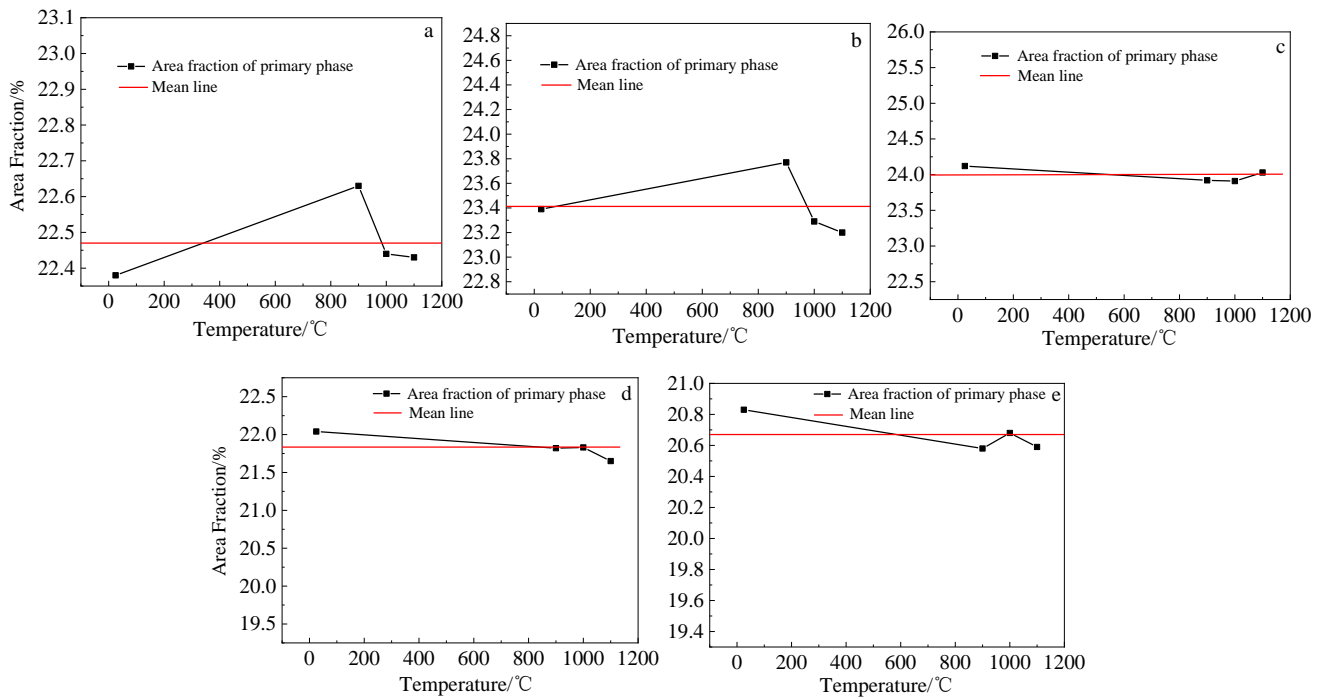


图 10 不同抽拉速率定向凝固 NiAl-32V 初生相面积占比随热处理温度变化曲线

Fig.10 Variation curves of primary phase area fraction of directionally solidified NiAl-32V with heat treatment temperature at different withdrawal rates: (a) $V=6 \mu\text{m/s}$, (b) $V=10 \mu\text{m/s}$, (c) $V=30 \mu\text{m/s}$, (d) $V=60 \mu\text{m/s}$, and (e) $V=150 \mu\text{m/s}$

此可认为：该合金初生相组织 5 h 高温热稳定性良好。对所有试样分别做 5 h 不同温度高温热处理并对 NiAl 共晶层片厚度进行测量并拟合数据，结果如图 11 所示。

从图 11 可看出：随热处理温度增加，所有抽拉速率试样 NiAl 共晶层片厚度均呈增加趋势。随热处理温度增加，粗化和球化现象愈明显。定向凝固后试样晶内溶质原子扩散相对充分，能量较低，高温

状态下能量较低处原子扩散需要更多能量，较短时间内无法给予所有原子充分能量使其扩散；晶界处溶质原子扩散不充分，能量较高，在高温状态下能量高处原子扩散需要更少能量，在较短时间内可以给予较多原子充分能量使其扩散，因此 NiAl 共晶层片在晶界处出现明显粗化球化而晶内无明显粗化及球化现象（如图 9）。

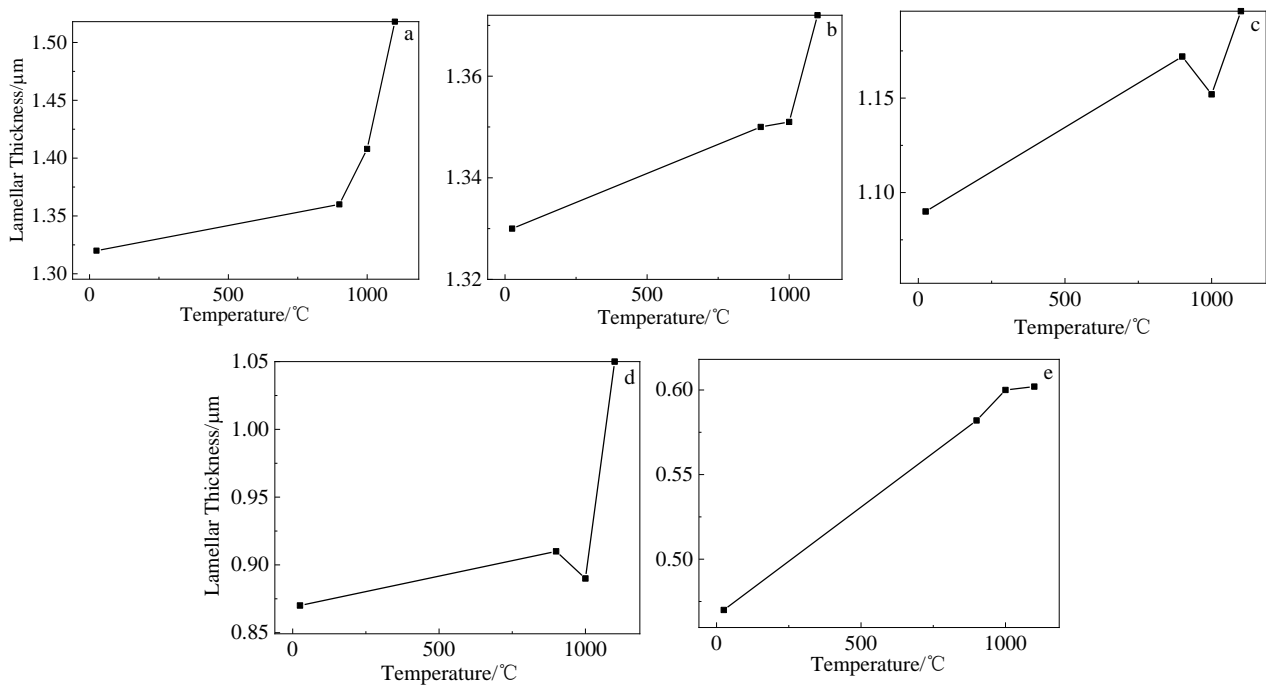


图 11 不同抽拉速率定向凝固 NiAl-32V NiAl 相共晶层片厚度随热处理温度变化曲线

Fig.11 Variation curves of NiAl phase eutectic lamellar thickness of directionally solidified NiAl-32V with heat treatment temperature at different withdrawal rates: (a) $V=6 \mu\text{m/s}$, (b) $V=10 \mu\text{m/s}$, (c) $V=30 \mu\text{m/s}$, (d) $V=60 \mu\text{m/s}$, and (e) $V=150 \mu\text{m/s}$

3 结 论

1) 热处理温度 900°C , 所有抽拉速率试样的初生相面积占比随热处理时间的增加均呈现略微变化, 所有试样初生相组织在 900°C 长时间高温状态下, 其热稳定性良好。

2) 热处理温度 900°C , 所有抽拉速率试样的 NiAl 共晶层片厚度在高温热处理后会增大; 所有试样 NiAl 共晶层片长时间热处理后出现明显粗化与球化现象, 其热稳定性一般。

3) 5 h 高温热处理后 (25 、 900 、 1000 、 1100°C), 定向凝固 NiAl-32V 合金初生相面积占比变化不大, 其热稳定性良好; 所有抽拉速率试样 NiAl 共晶层片均有粗化与球化现象, 其 5 h 高温热稳定性一般。

参考文献 References

[1] Wang L, Shen J, Shang Z *et al.* *JOM*[J], 2013, 65(11): 1419
 [2] Hou Shixiang(侯世香), Liu Dongyu(刘东雨), Liu Zongde(刘宗德) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2007, 32(7): 60
 [3] Hu Rui(胡锐), Wang Xuyang(王旭阳), Yang Jieren(杨劫人) *et al.* *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2017(23): 30

[4] Zheng S K, Shen J, Shang Z *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 794: 139 962
 [5] Shang Z, Zhang Q W, Shen J *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 10: 905
 [6] Liu H, Xuan W D, Xei X L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 737: 74
 [7] Wang Lei, Shen Jun, Zhang Guojun *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 94: 83
 [8] Liu H, Xuan W D, Xie X L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 678: 243
 [9] Xu Pengfei(徐鹏飞). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2020
 [10] Guo Lanlan(郭岚岚). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2017
 [11] Wang L, Shen J, Shang Z *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 44: 44
 [12] Milenkovic S, Caram R. *Physica Status Solidi*[J], 2013, 210(5): 1019
 [13] Kurz W(库尔兹), Fisher D J(费希尔), Mao Xiemin(毛协民) *et al.* *Fundamentals of Solidification*(凝固原理)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 1987
 [14] Hu Gengxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基

- 础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2010
- [15] Gao Zitong(高子彤), Hu Rui(胡锐), Wu Yulun(吴与伦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 3071
- [16] Kampe J C M, Courtney T H, Leng Y. *Acta Metallurgica*[J], 1989, 37(7): 1735
- [17] Li Zhenxi(李臻熙). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2000
- [18] Sharma G, Ramanujan R V, Tiwari G P. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(4): 875

Investigation on the Thermal Stability of Directionally Solidified NiAl-32V Hypoeutectic Alloy

Hou Lele¹, Zhang Jianfei¹, Hao Yanchao¹, Li Zhenliang¹, Chen Lin¹, Jin Zili¹, Ren Huiping^{1,2,3}

(1. College of Materials and Metallurgy (College of Rare Earth), Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Key Laboratory of Inner Mongolia Advanced Metal Materials, Baotou 014010, China)

(3. Collaborative Innovation Center of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: In this work, the NiAl-32V pseudo-binary hypoeutectic alloy was prepared by directional solidification technology. The microstructure morphology of the alloy in the steady-state region at different withdrawal rates after high temperature heat treatment was studied, and the variation of its thermal stability and microstructure morphology were analyzed. The results indicate that the primary phase of the alloy has good thermal stability at 900 °C (5~100 h). And the coarsening and spheroidization of NiAl eutectic layers are observed. After high temperature heat treatment at different temperatures (900, 1000, 1100 °C) for 5 h, the area fraction of primary phase of the alloy does not change much. The coarsening and spheroidization of NiAl eutectic lamellar are observed in all samples (withdrawal rates, $V=6\sim 150\ \mu\text{m/s}$). With the increase of heat treatment temperature, the phenomena of coarsening and spheroidization become more obvious.

Key words: NiAl intermetallics; directional solidification; thermal stability; high temperature heat treatment

Corresponding author: Zhang Jianfei, Ph. D., Professor, College of Materials and Metallurgy (College of Rare Earth), Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, Tel: 0086-472-5951513, E-mail: zhangjianfei@imust.edu.cn