

磷对 NiAl 合金的软化作用*

周 健 郭建亭

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 研究了磷对 NiAl 合金组织和性能的影响. 适量的磷能够导致多晶 NiAl 的软化, 即屈服强度和硬度降低以及室温压缩塑性提高. 磷固溶于晶格内造成晶内软化, 偏聚于晶界造成晶界硬化. 磷捕获间隙杂质原子或降低合金的 Peierls 力是造成晶内软化的原因. 合金宏观变形 (压缩性能) 行为来自晶内软化和晶界硬化的竞争过程.

关键词 NiAl, 压缩实验, 晶界偏聚, 磷的作用

中图法分类号 TG113.25, TG146 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2004)01-0067-05

SOFTENING OF NiAl ALLOY INDUCED BY PHOSPHOROUS

ZHOU Jian, GUO Jianting

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: GUO Jianting, professor, Tel: (024) 23971917, E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59895152)

Manuscript received 2002-12-06, in revised form 2003-03-17

ABSTRACT The effect of phosphorous addition on microstructure and mechanical properties of NiAl alloy has been investigated. The results indicate that a certain level of P additions can induce softening of polycrystalline NiAl, i.e., decreases yield stress and hardness and increases room temperature compressive ductility. Trapping of interstitial atoms and reducing of Peierls stress are proposed to be responsible for the softening. In addition, the macro-deforming behavior (compressive properties) of the alloy results from a competitive process of softening of grain interiors and hardening of grain boundaries.

KEY WORDS NiAl, compressive test, segregation, effect of phosphorous

尽管 B2 有序化合物 NiAl 具有很多诱人的优点 (如高熔点、低密度、良好的热导率和优异的抗氧化性), 使其成为有潜力的新型高温结构材料, 但是低的室温塑性和高温强度阻碍了它的实用化^[1,2]. 为此, 人们进行了大量研究并取得显著进展. 为了改善 NiAl 的性能, 合金化是最常用和有效的方法, 并且被广泛深入的研究. 向多晶 NiAl 中加入第三组元包括 B, C 和 Be^[3]; Cr 和 Cu^[4]; Fe 和 Ga^[5] 以及 Zr^[6,7] 等元素后, NiAl 的强度都会由于溶质原子的存在而提高. 通常, 硬化率与溶质原子的尺寸成正比. Darolia 等人^[8] 观察到, 微量的 Fe, Ga 和 Mo 能显著提高取向单晶 NiAl 的室温拉伸塑性. 值得注意的是, 加 Fe 后 NiAl 合金的强度随 Fe 含量的增加先下降后上升.

Cotton 等^[9] 总结了过渡金属和 IIIA 元素在 NiAl 中的作用. 磷在 NiAl 中的合金化行为尚未见报道. 长期以来, 磷一直被认为是钢和高温合金中的有害元素^[10-13]. 然而, 越来越多的关于磷在钢和高温合金中的有益作用被陆续发现. Kirby 和 Beevers^[14] 发现, 少量的磷加入 Fe 中提高了它的高温拉伸延伸率; Cao 和 Kennedy^[15] 发现, 适量的磷能显著提高变形 IN718 合金的持久寿命并且有一峰值效应; 李辉等^[16] 也报道了磷对定向凝固 Ni 基高温合金 DZ417G 持久性能的有益作用. 因此, 磷在某些合金中并非是绝对有害的元素. 本文报道了磷对 NiAl 的组织 and 性能的影响.

1 实验方法

采用高纯 Ni(99.99%), Al(99.999%) 和 Ni-17.49%P (质量分数) 中间合金作为原材料, 利用非自耗钨电极, 在水冷铜坩埚中, 氩气保护下熔炼合金锭. 合金锭的名义磷含量 (质量分数, %) 分别为: 0, 0.005, 0.02, 0.05 和 0.15 (相应原子分数 (%) 分别为: 0, 0.01, 0.03,

* 国家自然科学基金资助项目 59895152

收到初稿日期: 2002-12-06, 收到修改稿日期: 2003-03-17

作者简介: 周 健, 男, 1970 年生, 博士生

0.07 和 0.20). 磷含量化学分析结果 (质量分数, %) 分别为: 0, 0.01, 0.02, 0.06 和 0.17, 两者差别不大. 每个合金锭反复熔炼三次以保证其均匀性.

合金锭经 1200 °C, 30 h, 炉冷 (F.C.) 处理. 用于金相观察的样品取自合金锭的相同部位, 然后在 33% HCl +33% HNO_3 +34% CH_3COOH 溶液中腐蚀. 用 X 射线衍射来测量合金的晶格常数, 先以 $1^\circ/\text{min}$ 的速度快扫一次, 然后以 $0.25^\circ/\text{min}$ 的速度慢扫, 用中弦法确定 X 射线衍射峰顶的位置 2θ , 精度为 $\pm 0.01^\circ$. 用 LAS-3000 型 Auger 电子能谱仪分析含磷合金的沿晶断面表面. 随后, 用 3 keV 的氩离子剥离断面表面原子以分析内层原子分布. 剥离速率为 0.25 nm/min. 室温 Vickers 硬度实验在 FM-7(FUTURE-TECH CORP, Japan) 显微硬度仪上进行. 以 4.9 和 0.10 N 的两种载荷分别测量晶内和晶界的硬度. 持压时间为 15 s. 每一数值均为 10 个读数的平均值.

用线切割从合金锭上切割 4 mm \times 4 mm \times 6 mm 的压缩试样. 实验前, 样品经机械磨光至 800 号砂纸. 压缩实验在 Gleeble 1500 试验机上进行. 实验温度从室温到 1000 °C, 初始应变速率为 $1\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 在均匀变形和体积守恒的假定下, 将自动记录的载荷-位移曲线转换为真应力-真应变曲线.

2 实验结果与讨论

图 1 给出了含磷合金的典型组织. 可以看出, 合金的平均晶粒尺寸随磷含量的增加而减小. 对 0.15 磷合金, 第二相颗粒在晶界和晶内析出, 抑制了合金在热处理过程中晶粒的长大. 第二相颗粒由能谱分析为 Ni_3P . 合金的晶格常数随磷含量的变化关系如下: 当合金的磷含量为 0, 0.005,

0.02, 0.05 和 0.15 时, 其晶格常数分别为: 0.28870, 0.28857, 0.28840, 0.28823 和 0.28845 nm. 由上述可知, 合金的晶格常数随磷含量的增高而降低 (0.15 磷合金除外). 晶格常数的降低不是由于偏离化学计量比造成的. 在基体中加入的第三组元, 依赖于它们的原子尺寸, 占据晶格位置或间隙位置, 从而影响基体的晶格常数. Ni, Al 和 P 的原子半径分别为 0.115, 0.125 和 0.110 nm. 根据 George 等^[3]的计算, 磷似乎只占据晶格位置而不会进入间隙位置. 无论磷替代 NiAl 中的 Ni 原子或 Al 原子, 其晶格常数都会降低. 因此, 随着磷含量的增加, 参与置换的磷原子数增加, 导致晶格常数下降. 然而, 对本实验中最高磷含量为 0.15% 的合金, 其晶格常数反而上升, 这是由于第二相颗粒的析出而使磷在基体中的溶解度降低的缘故.

图 2 给出磷含量为 0.02 和 0.15 的合金沿晶断面表面的 Auger 能谱, 从图可以清楚地看到磷的峰.

图 3 是磷偏离晶界的深度分布曲线. 可见磷偏聚于晶界, 且 0.15 磷合金晶内的磷含量低于 0.02 磷合金, 这也与第二相颗粒的析出有关.

图 4 给出在室温下合金 Vickers 硬度 HV 与磷含量的关系. 对于晶界, 硬度值在 $P < 0.05\%$ 之前一直上升, 随后下降. Auger 实验表明, 磷偏聚于晶界, 这种偏聚造成了晶界的强化. 磷在晶界的偏聚量随合金中磷含量的增加而增加, 所以, 合金晶界的硬度也随合金磷含量的增加而提高. 但是, 对于 0.15 磷合金, 由于第二相颗粒析出减弱了磷的偏聚量从而也减弱了硬化效果, 合金晶内的硬度随磷含量的增高先是下降而后升高, 在 0.02 磷时达到最小值.

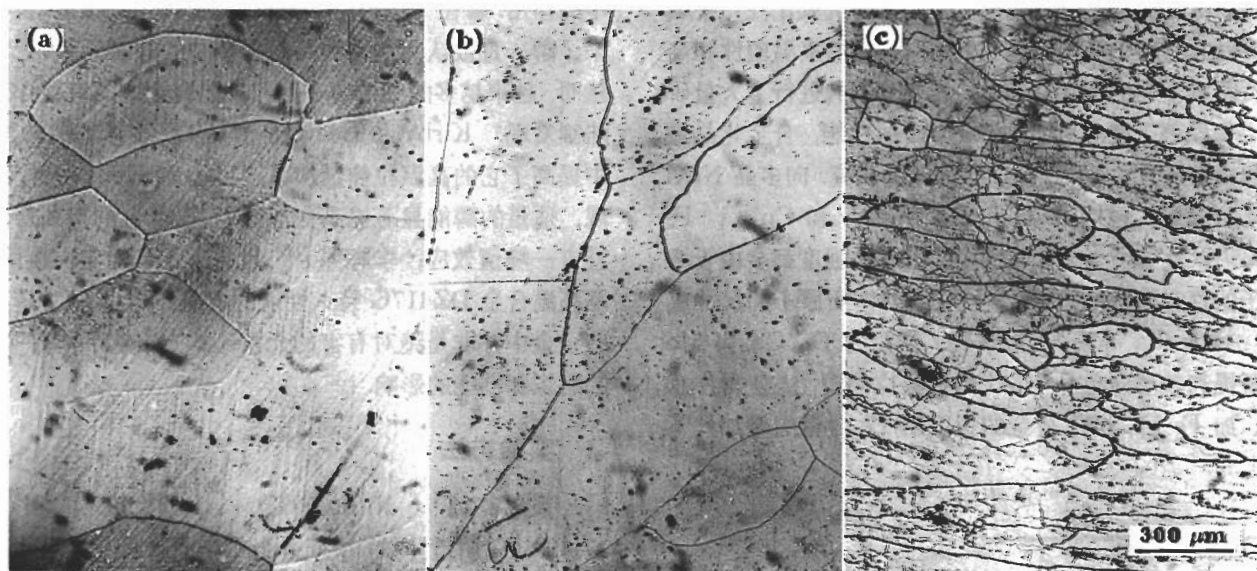


图 1 含磷 NiAl 合金的组织形貌

Fig.1 Microstructures of the P containing NiAl alloys, black points to be the Ni_3P phase

(a) 0.005P alloy (b) 0.05P alloy (c) 0.15P alloy

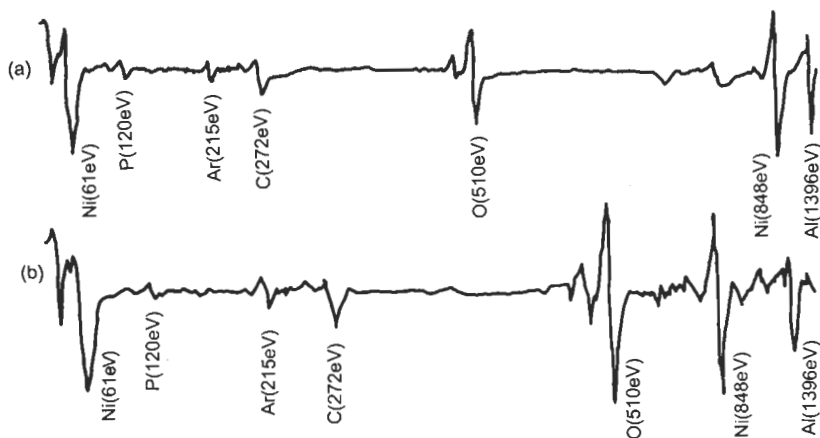


图 2 NiAl-0.02P 和 0.15P 合金沿晶断口表面的 Auger 能谱图
Fig.2 Auger spectra of the fracture surface of NiAl-0.02P (a) and 0.15P (b) alloys

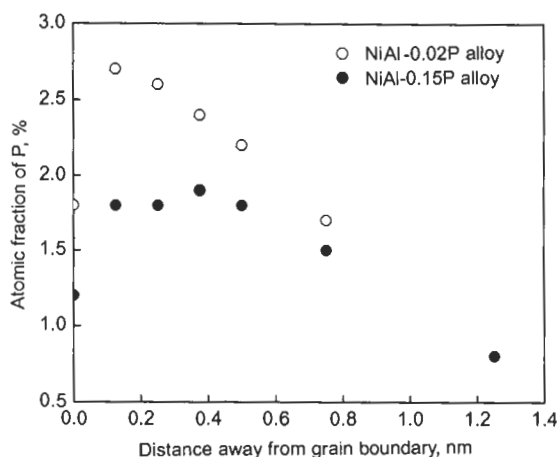


图 3 NiAl-0.02P 和 0.15P 合金磷含量的深度分布曲线
Fig.3 Variations of P content with the depth away from grain boundaries for NiAl-0.02P and 0.15P alloys

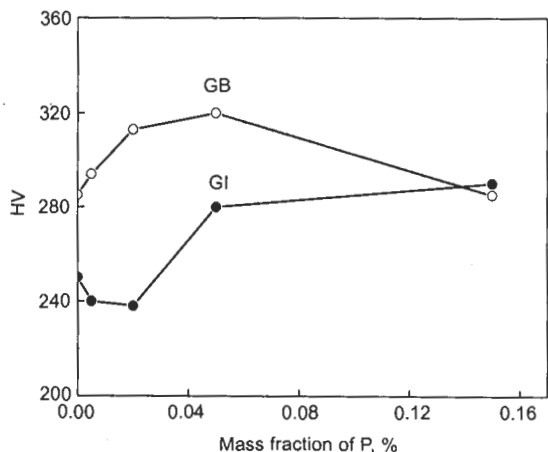


图 4 合金的 Vickers 硬度与磷含量的关系
Fig.4 Dependences of Vicker's hardness of the alloy on P content in alloy (GB—Grain boundary, GI—Grain interior)

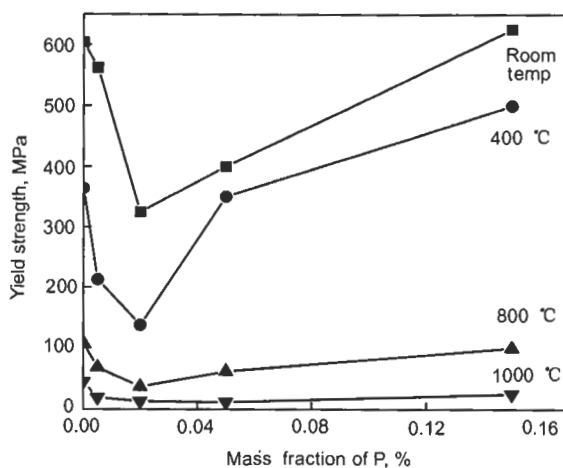


图 5 合金的屈服强度与磷含量的关系
Fig.5 Yield strength of the alloys as a function of P content in alloy at different temperatures

图 5 是不同磷含量合金的屈服强度随温度的变化曲线。可以看到，屈服强度也是随磷含量的增加先下降（在磷为 0.02% 处达到最低值）后上升，与合金晶内 Vickers 硬度结果一致。

图 6 给出合金在不同温度下的压缩真应力 - 真应变曲线。高于 400 °C，合金都能塑性变形，在室温下，0.005 磷和 0.15 磷合金（图 6a, d）表现为较低的应变量；0.02 磷和 0.05 磷合金（图 6b, c）则经历了较大的应变（分别达到 12% 和 10%），远大于二元 NiAl 的应变量（2%）。因而适量磷可以提高 NiAl 的室温压缩塑性。

在本研究中，观察到 NiAl- 磷合金的屈服强度和晶内 Vickers 硬度随磷含量的增加先下降而后上升，在某一磷含量达到最小值的现象。同时，强度最低合金的室温压缩塑性比二元 NiAl 得到显著提高。这些结果表明，一定含量的磷能够在 NiAl 中产生软化作用。这种软化作用以前未见讨论。已知少量的溶质原子加入到体心立方金属

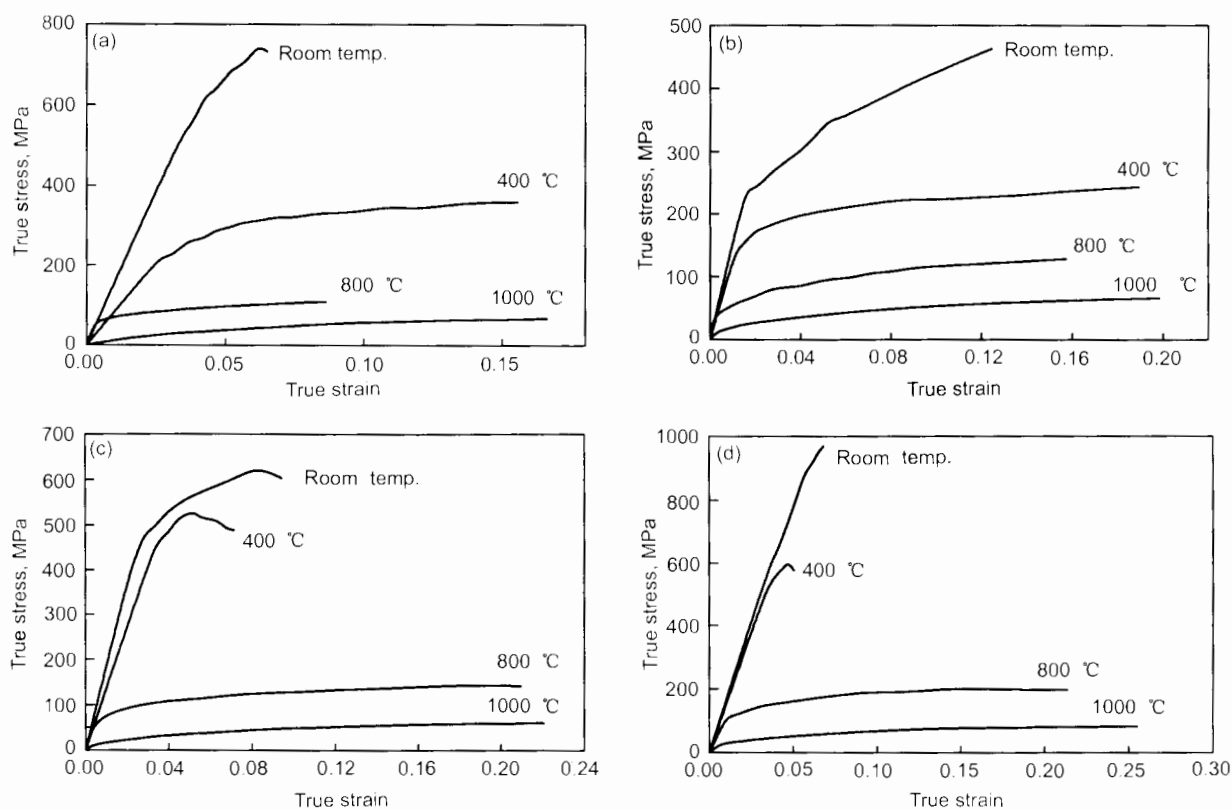


图6 合金在不同温度下的压缩真应力-真应变曲线

Fig.6 True stress-true strain curves of the NiAl-P alloys tested at various temperatures

(a) 0.005P alloy (b) 0.02P alloy (c) 0.05P alloy (d) 0.15P alloy

中会降低它的流变应力, 这种现象称为合金软化^[17]. 合金软化现象在很多合金体系中被观察到, 如 Mo-Re^[18], Fe-C^[19], Fe-N^[20]等. 最近, 在L1₂有序金属间化合物Ni₃Al-B中也发现了合金软化^[21,22]. Qian和Chou^[22]研究了硼含量对Ni₃Al合金的软化效果. 他们发现, 随硼含量(质量分数)从0增加到0.2%, 样品显微硬度先下降后上升, 在0.05%硼处达到最低值. 他们认为, 是位错与间隙硼原子的交互作用影响了交滑移的难易程度. 硼含量很低时, 硼原子与位错的交互作用很弱, 位错可以在主滑移面上继续运动而不产生交滑移; 适当增加硼含量后, 更多的硼原子与位错作用, 当位错的滑移距离小于Burgers矢量时, 就产生交滑移而造成了合金软化; 进一步提高硼含量后, 由于大量硼原子与位错的作用相互抵消, 则位错交滑移又不易进行, 合金的软化效应消失. 然而, NiAl具有B2结构且磷原子占据晶格位置. 在低温下, NiAl中的位错发生交滑移是非常困难的. 因此, 上述机理不适用于磷对NiAl的软化作用.

Darolia等^[8]指出, 软化作用可能来自于合金元素的直接作用, 也可能来自于合金元素与杂质元素交互作用的间接结果. 直接作用就是电子因素. 孟长功等^[23]用离散变分 X_c 团簇法计算了一系列B2有序金属间化合物

的键合特征, 这些化合物中键合的强烈方向性是它们脆性的主要原因. 硼的电负性高于Ni和Al^[24], 因此硼的加入改变了NiAl中的局部电子结构和键合特征, 减弱了Ni-Al共价键强度, 从而导致Peierls力降低而引起基体的软化. 间接的作用来自于合金元素与杂质如O, N, C, S等的交互作用. 间隙杂质原子对体心立方金属力学性能有巨大的影响^[25]. 在NiAl中, 硼与杂质原子的交互作用导致硬度和屈服强度的下降以及塑性的提高. 间隙杂质原子被硼捕获而减弱了它们的脆化作用. 这一假设可以解释硬度和屈服强度先下降后上升的现象. 为了捕获杂质原子需要一定含量的添加元素, 如果超过这一范围, 则合金强度上升而塑性下降.

最后需要说明的是, NiAl-硼合金的宏观流变行为(压缩性能)来源于一个竞争的过程, 即晶内的软化作用和晶界的强化作用. 由上面的结果可知, 在宏观变形过程中, 晶内的变形起了主要作用. 这与Liu等^[26]研究的B和C对NiAl沿晶断裂趋势的影响的结果一致. 尽管硼在晶界的偏聚提高了晶界的结合力并且抑制了NiAl的沿晶断裂, 但它却显著提高了NiAl的室温强度和降低了室温塑性. 为了理解硼在NiAl中的软化行为, 还需进一步深入研究合金的位错性质.

3 结论

(1) 适量的磷能够导致多晶 NiAl 的软化, 即屈服强度和硬度降低以及室温压缩塑性提高. 磷固溶于晶格内造成晶内软化, 偏聚于晶界造成晶界硬化.

(2) 磷捕获间隙杂质原子或降低合金的 Peierls 力是造成晶内软化的原因.

(3) 合金的宏观变形 (压缩性能) 行为来自晶内软化和晶界硬化的竞争过程.

参考文献

- [1] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. *Int Mater Rev*, 1993; 38: 193
- [2] Miracle D B. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 649
- [3] George E P, Liu C T. *J Mater Res*, 1990; 5: 754
- [4] Cotton J D, Noebe R D, Kaufman M J. *Intermetallics*, 1993; 1: 3
- [5] Noebe R D, Behbehani M K. *Scr Metall Mater*, 1992; 27: 1795
- [6] Bowman R R, Noebe R D, Raj S V, Locci I E. *Metall Trans*, 1992; 23A: 1493
- [7] Raj S V, Noebe R D, Bowman R R. *Scr Metall*, 1989; 23: 2049
- [8] Darolia R, Lahrman D, Field R. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1007
- [9] Cotton J D, Noebe R D, Kaufman M J. *Structural Inter-metallics*. Warrendale. PA: TMS, 1993: 513
- [10] Hondros E D, Seah M P. *Int Met Rev*, 1977; 22: 262
- [11] Briant C L, Banerji S K. *Int Met Rev*, 1978; 23: 164
- [12] Holt R T, Wallace W. *Int Met Rev*, 1976; 21: 1
- [13] McLean M, Strang A. *Met Technol*, 1984; 11: 454
- [14] Kirby B R, Beevers C J. *Scr Metall*, 1977; 11: 659
- [15] Cao W D, Kennedy R L. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. Warrendale PA: TMS, 1993: 463
- [16] Li H, Wang S H, Guo J T, Yin W M, Tan M H, Lai W H. *Acta Metall Sin*, 1995; 31(Suppl.): S316
(李 辉, 王淑荷, 郭建亭, 殷为民, 谭明晖, 赖万慧. 金属学报, 1995; 31(增刊): S316)
- [17] Pink E, Arsenault R J. *Progr Mater Sci*, 1979; 24: 1
- [18] Stephens J R, Witzke W R. *J Less-Common Met*, 1972; 29: 371
- [19] Basinski Z S, Christian J W. *Aust J Phys*, 1960; 13: 299
- [20] Nakada Y, Keh A S. *Acta Metall*, 1968; 16: 903
- [21] Qian X R, Chou Y T. *Mater Lett*, 1988; 5: 157
- [22] Qian X R, Chou Y T. *J Mater Sci*, 1992; 27: 1036
- [23] Meng C G, Jia C Y, Guo J T, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 1995; 31(Suppl.): S445
(孟长功, 贾翠英, 郭建亭, 胡壮麒. 金属学报, 1995; 31(增刊): S445)
- [24] Allred A L, Rochow E G. *J Inorg Nucl Chem*, 1958; 5: 264
- [25] Gibala R, Mitchell T E. *Scr Metall*, 1973; 7: 1143
- [26] Liu C T, Lee E H, George E P, Duncan A J. *Scr Metall Mater*, 1994; 30: 387