

# La 对富 Ni 的 NiAl 系合金组织与性能的影响

Investigation of La s Effect on the Microstructure  
and Mechanical Properties of Ni Rich NiAl Alloys

刘震云<sup>1</sup> 黄伯云<sup>1</sup> 林栋梁<sup>2</sup>

(1 中南工业大学粉末冶金研究所, 湖南长沙)

(2 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海)

Liu Zhenyun<sup>1</sup> Huang Baiyun<sup>1</sup> Lin Dongliang<sup>2</sup>

(1 Central South University of Technology, Changsha)

(2 Shanghai Jiaotong University, Shanghai)

**[摘要]** 通过压缩和三点弯曲试验对加 La 后富 Ni 的 NiAl 合金力学性能进行了考察。结果发现, La 的加入可以明显地细化合金的晶粒及改善 NiAl 和 Ni<sub>3</sub>Al 的两相分布。适量 La 可提高合金的室温屈服强度和塑性, 但超过一定的含量, 合金的塑性反而有所下降。在合金中, 引入 B 韧化的 Ni<sub>3</sub>Al 对合金的塑性有利。

**关键词** NiAl La 组织 性能

**[Abstract]** The effects of La on the microstructure and mechanical properties of Ni rich NiAl alloys were investigated by compress, bending deformation and optical micrography, SEM. The results show that little La can greatly improve the yield stress and strain of the alloys at room temperature. But if content amount of La exceeds the limited amount, their RT ductility decreases. The reason of beneficial effects of La is that La can decrease the grain size and make the NiAl phase and Ni<sub>3</sub>Al phase more compatible.

**Keywords** NiAl La microstructure properties

在已经进行的形状记忆合金 (SMA) 研究中, 由于马氏体转变温度  $M_s$  点较低, 其工作温度范围通常低于 100 [1,2]。研制能在较高温度范围内应用的高温 SMA 已经引起了材料界广泛的兴趣[3~5]。NiAl 合金由于其高熔点、高抗氧化性、高热导率等一系列优异的高温性能, 作为一种潜在的高温结构材料已受到人们的广泛关注[6~8]。富 Ni 的 NiAl 合金在淬火过程中会发生从 CsCl 型结构的  $\gamma$ -NiAl 到 CuAuI 型结构的  $\beta$ -NiAl 马氏体相变。并且其马氏体相变温度随 Ni 含量的增加而升高, 相变温度约在 100 ~ 1200K (60 ~ 69at % Ni) 之间[9]。程天一等[10]对快速凝固 Ni-34.6at % Al 薄带的形状记忆效应进行了研究, 发现其有较好的单程和双程形状记忆效应 (SEM), 因而 NiAl 可望成为一种在较高温区使用的形状记忆合金。但 NiAl 合金在室温只能进行 {100} {110} 滑移, 室温塑性较差, 特别是马氏体 NiAl 合金存在严重的室温脆性[11], 因而改善其室温塑性将是使

NiAl 基形状记忆合金走向实用化的一个重要课题。

研究工作[12,13]表明, 在富 Ni 的 NiAl 合金中加入一定量的稀土元素 La, 结合快速凝固工艺可以抑制合金中  $\beta$  相的析出及马氏体相变。从而获得 B2 结构的过饱和单相 NiAl 金属间化合物, 其快凝薄带的最大拉伸塑性可达 3.2%。作者的前导工作[14]表明, La 的加入会提高 NiAl 合金的马氏体相变温度。因而作者试图通过添加 La 在经常规热处理工艺处理的 NiAl 合金中得到一种形状记忆性能、马氏体相变温度及力学性能配合较好的材料。本文主要研究了 La 对富 Ni 的 NiAl 合金的力学性能和组织结构的影响, 并探讨了其影响机理。

## 1 试验方法和内容

研究用的 NiAl 合金是用纯 Ni (99.9wt%), 纯 Al (99.99wt%), 纯 La (99.9wt%) 及 FeB 合金在非自耗电弧熔炼炉中熔炼, 锭重约 70g, 失重不超过 0.3%。铸

锭反复熔炼4次，以保证成分均匀。铸锭随炉冷却后在1100℃进行均匀化退火30h 空冷至室温。化学成分分析结果和配料成分非常接近。

合金经线切割制成约5mm × 5mm × 12.5mm 的长方柱体压缩试样 ( $L = 2.5a$ )，压缩实验在 Shimadzu Autograph-10A 型材料试验机上进行，应变速率约为  $6.67 \times 10^{-5} s^{-1}$ 。三点弯曲实验样品尺寸约为3mm × 4mm × 20mm，两支点之间的跨距为15mm，压头下移速率为0.05mm/min。

金相腐蚀液为 33% HNO<sub>3</sub> + 33% CH<sub>3</sub>COOH + 33% H<sub>2</sub>O + 1% HF (体积百分比)；金相显微组织观察在 Neophot II 型卧式显微镜进行，断口的观察在 HI-TACHI-S520型扫描电子显微镜上进行。

2 实验结果与讨论

2.1 压缩力学性能

研究用 NiAl 合金的室温压缩性能如表1所示。可见，La 的加入使合金的屈服强度有较大的升高。由表1中 C0 ~ C3号合金的压缩塑性可知，0.05wt% La 的加入使其塑性有明显提高，但 La 的加入量超过一定的值后，其塑性反而有所降低。

表1 含 La 的 NiAl 合金压缩力学性能

Table 1 The compress properties of La doped NiAl alloys

| 合金 | Ni<br>/at% | La<br>/wt% | $\sigma_{0.2}$<br>/MPa | $\epsilon$<br>/% | 显微组织                               |
|----|------------|------------|------------------------|------------------|------------------------------------|
| A1 | 56.80      | 0.05       | 231.90                 | 0.98             | 马氏体                                |
| A2 | 56.50      | 0.2        | 365.32                 | 0.97             |                                    |
| A3 | 56.90      | 0.8        | 485.67                 | 0.10             |                                    |
| B1 | 63.15      | 0.05       | 385.72                 | 7.27             | 马氏体和小量<br>Ni <sub>3</sub> Al       |
| B2 | 63.15      | 0.2        | 489.75                 | 5.60             |                                    |
| B3 | 63.15      | 0.8        | 604.02                 | 4.98             |                                    |
| C0 | 66.02      | 0          | 223.80                 | 14.10            | 马氏体及约22.4%<br>的 Ni <sub>3</sub> Al |
| C1 | 65.94      | 0.05       | 241.56                 | 29.70            |                                    |
| C2 | 65.70      | 0.2        | 288.76                 | 18.30            |                                    |
| C3 | 66.00      | 0.8        | 956.83                 | 4.33             |                                    |

2.2 三点弯曲力学性能

随着 Ni 含量的增加，材料进入 NiAl 与 Ni<sub>3</sub>Al 的两相区，合金的压缩塑性提高，很难再用压缩塑性来表征合金的塑韧性，因而进一步用三点弯曲试验来考察合金的力学性能。但因进入两相区后，富 Al 的 Ni<sub>3</sub>Al 相为一

种脆性相，很难达到增韧的目的，因而为获得较好塑韧性的双相合金，加入 B 韧化 Ni<sub>3</sub>Al 相。图1为不同合金三点弯曲试验的载荷-挠度曲线。三点弯曲试验结果表明，对于 Al-62at% Ni 的合金，加 La 和不加 La 的合金都无三点弯曲延性。对于 Al-66at% Ni 的合金，La 的加入使其弯曲延性有较大提高，B 的加入使其弯曲强度也略有增加，但弯曲延性基本保持不变。而对于 Al-73.5at% Ni 的合金，La 的加入也使其延性有所增加，但 B 的加入使其弯曲延性和强度都有较大增加。总之，随着 Ni 含量的提高，NiAl 合金的三点弯曲延性提高，La 的加入对其弯曲延性和强度的提高有利，而 B 对弯曲强度的影响更为明显，并且随着 Ni<sub>3</sub>Al 相的增多而更易表现出对弯曲延性的影响。

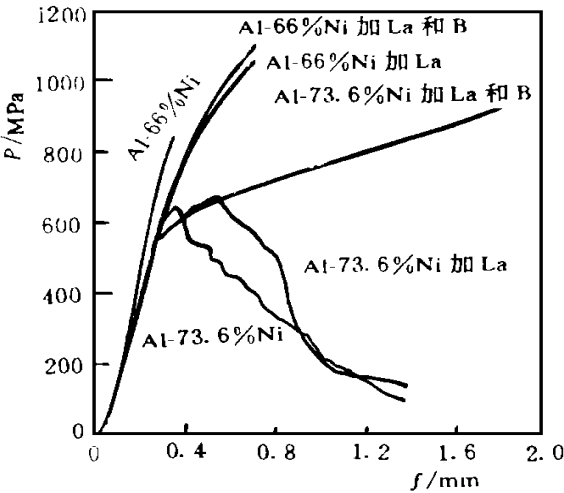


图1 合金的载荷-挠度曲线

Fig. 1 Load vs strain curve in bend test for Ni rich NiAl alloys

2.3 显微组织观察

2.3.1 合金的组织结构

图2为不同成分的各种合金显微组织结构。其中 (a) 和 (b) 分别为无 La 和加入0.1wt% La 后 Al-62at% Ni 合金热挤压后，重新加热到1000℃随炉冷却得到的组织结构；(c) 和 (d) 分别为无 La 和加入0.05wt% La 后 Al-66at% Ni 合金的铸态金相组织。由图 (a) 和 (b) 可知，La 的加入使合金的晶粒组织结构明显细化。对照图2中 (c) 和 (d) 可以看出，La 的加入改善了合金中黑色的 NiAl 马氏体相和白色的 Ni<sub>3</sub>Al 相的分布状态，使得两相分布更为均匀，并使两相的界面明显增多。

2.3.2 合金的断口观察

图3为不同成分、不同组织结构的合金压缩断口形

貌。其组织分别为全马氏体组织、NiAl 马氏体及少量的  $\text{Ni}_3\text{Al}$  组织、NiAl 马氏体和大量的  $\text{Ni}_3\text{Al}$  双相组织。对于全马氏体组织,合金的塑性差,马氏体相互碰撞可能预先形成微裂纹,压缩时裂纹扩展聚合使得合金发生早期断裂,如图3a 所示,断口中有明显的裂纹。少量  $\text{Ni}_3\text{Al}$

在晶界的析出对合金塑性有利,但因偏离化学计量比的 NiAl 马氏体仍为脆性相,合金的断裂方式为沿晶断裂,并且在晶界有微裂纹,见图3b。引入大量的  $\text{Ni}_3\text{Al}$  后,合金的断裂方式明显发生转变,由沿晶转变为穿晶,但仍有微裂纹出现,如图3c 所示。

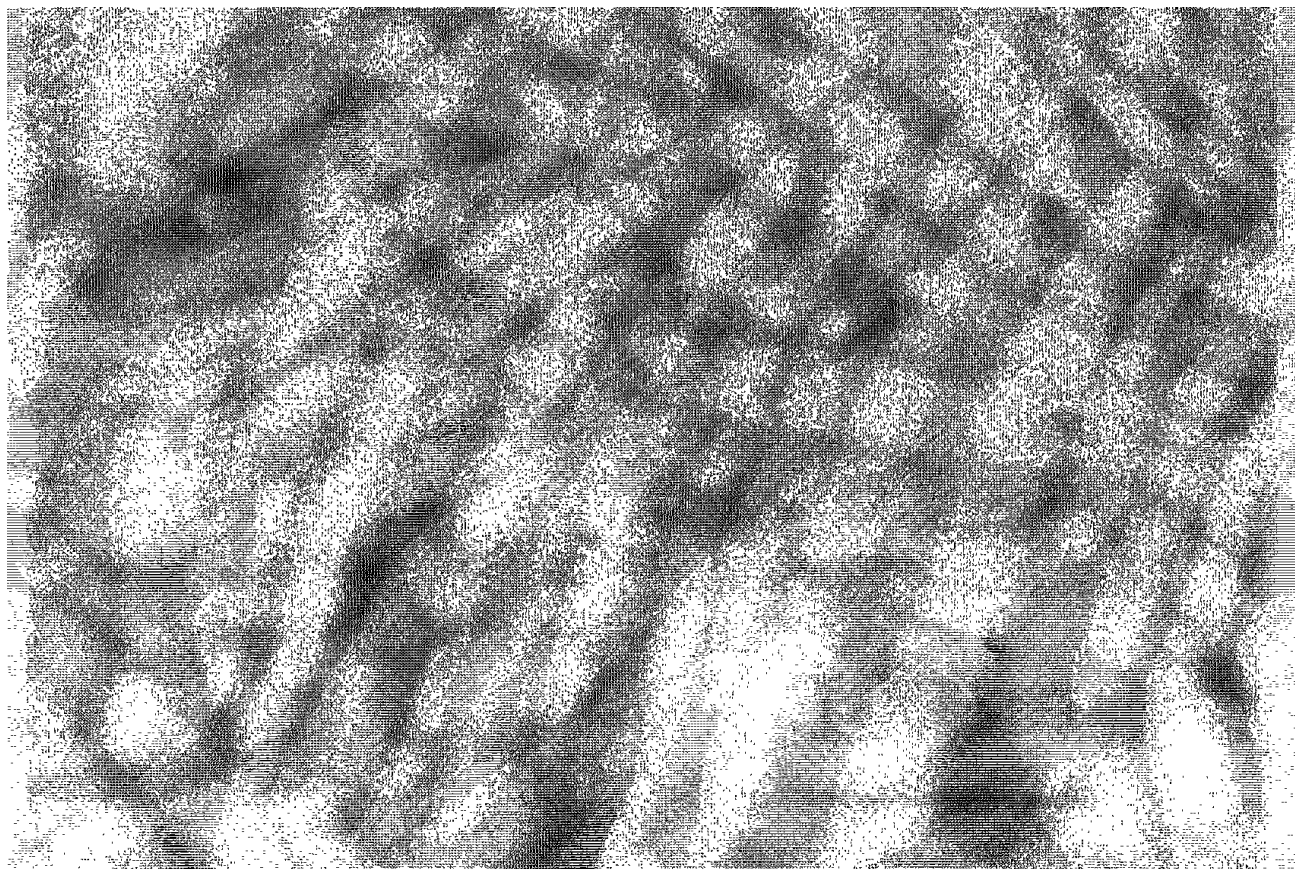


图2 不同成分合金的金相组织

Fig. 2 Optical microstructures of various alloys

- (a) Al-62at % Ni alloy; (b) Al-62at % Ni-0.1% La alloy;  
(c) Al-66at % Ni alloy; (d) Al-66at % Ni-0.05% La alloy

## 2.4 讨论

La 的加入对 NiAl 合金的强化作用,作者认为可能是由于 La 原子半径明显大于 Ni 原子和 Al 原子的半径,在 NiAl 合金中由于置换强化会引起屈服强度的上升。但过高的屈服强度对 NiAl 的塑性不利,因为过度强化晶内则相对弱化了晶界,变形时晶界首先开裂,导致沿晶脆断。从合金的组织结构和压缩塑性的对应关系来看,低 Ni 含量的马氏体组织的塑性最差。随着 Ni 含量的增加,合金中出现  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相,其塑性相应有所提高。这可能是由于 NiAl 马氏体在形成时相互碰撞,形成微裂纹。而  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相作为一种延性相,在 NiAl 合金中的引入可以韧化 NiAl 晶界及防止马氏体碰撞。此外 NiAl 和

$\text{Ni}_3\text{Al}$  的两相界面对裂纹的扩展也可起阻碍作用,提高合金的断裂抗力。随着 Ni 含量的提高,合金进入 NiAl 和  $\text{Ni}_3\text{Al}$  两相区,合金中  $\text{Ni}_3\text{Al}$  的含量逐步增加,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  起室温增韧 NiAl 的作用。从载荷-挠度曲线上可以看出,当合金中 NiAl 相形成裂纹后  $\text{Ni}_3\text{Al}$  继续相连,使其载荷只能逐步下降。这一点对于加 B 的 Al-73.5% Ni 的合金特别明显,加 B 增韧  $\text{Ni}_3\text{Al}$  后,载荷-挠度曲线上只有一点载荷下降(图中 A 点),可能是 NiAl 相中形成了裂纹,以致合金在形成裂纹以后,由于  $\text{Ni}_3\text{Al}$  相韧性相连很难断裂。

La 对组织结构的细化及改善作用,作者认为可能是由于 La 作为一种活性元素,它的存在可能增加合金

在冷却过程中的形核几率。前人的研究表明, 对于单相 NiAl 合金, 在临界晶粒尺寸以上细化晶粒对其塑性影响不大。而对于 NiAl 马氏体和 Ni<sub>3</sub>Al 双相合金, 晶粒的细化可以减小马氏体尺寸, 增加 Ni<sub>3</sub>Al 沿晶界析出的机

会, 防止马氏体碰撞产生微裂纹, 及引入 Ni<sub>3</sub>Al 韧化晶界。同时 La 的加入改善 NiAl 和 Ni<sub>3</sub>Al 两相分布, 增加两相界面, 对于裂纹的扩展及聚合有更好的阻碍作用, 提高合金的断裂抗力。

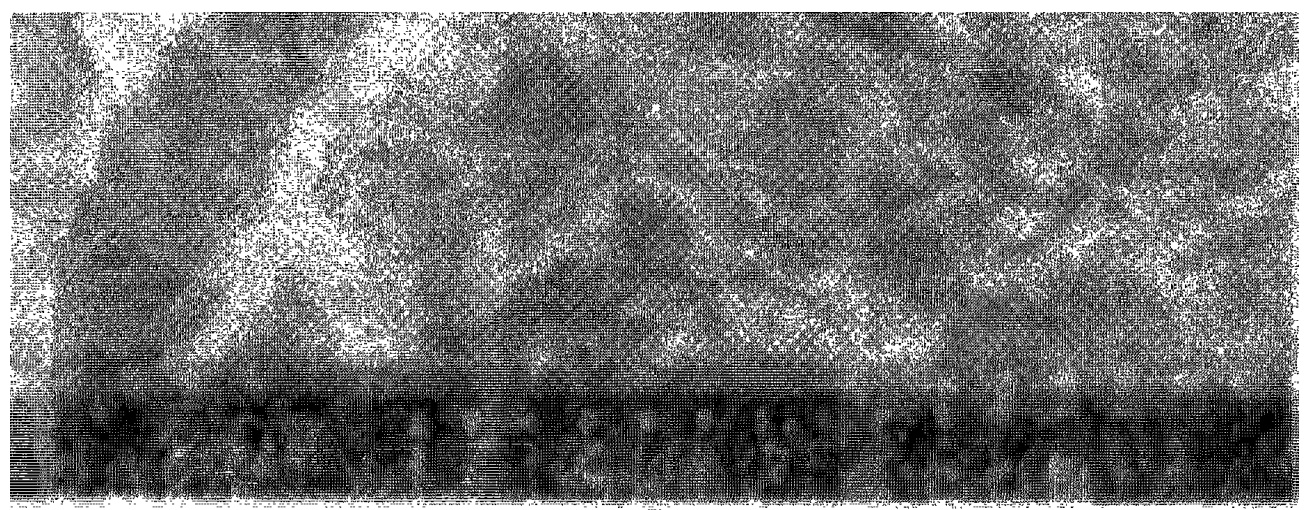


图3 不同合金及组织结构的压缩断口

Fig. 3 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of different alloys with different microstructures (a) A1; (b) B1; (c) C1

因而对于富 Ni 的 NiAl 马氏体合金及 NiAl 马氏体和 Ni<sub>3</sub>Al 双相合金, 可以通过 La 的加入来改善材料的组织结构及引入 B 韧化的 Ni<sub>3</sub>Al 相达到提高其塑性和韧性的目的。

### 3 结论

通过压缩和三点弯曲试验对加 La 后富 Ni 的 NiAl 合金力学性能进行了考察。结果发现, La 的加入可以明显地细化合金的晶粒及改善 NiAl 和 Ni<sub>3</sub>Al 的两相分布。适量 La 可提高合金的室温屈服强度和塑性, 但超过一定的含量, 合金的塑性反而有所下降。在合金中, 适量引入 B 韧化的 Ni<sub>3</sub>Al 对合金的塑性有利。

### 参考文献

- 1 Kainuma R, Nakano H, Oikawa K, et al. in C.C. Koch ed. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, USA, 1992, 246 (2): 403~407
- 2 谭树松, 徐惠彬, Mullerl. 单向, 双向记忆合金的相变热测定. 金属学报, 1994, 30 (9): A 404~407
- 3 Kainuma R, Ishida K, Nishizawa. Thermoelastic Martensite and shape memory effect in B2 base Ni-Al-Fe alloy with enhanced ductility. Metallurgical Transactions A, 1992, 23A

- (4): 1147~1153
- 4 Liu C T et al. in C.C. Koch ed. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V. Mat Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, USA, 1992, 246: 269~274
- 5 Darolia R. in Structural Intermetallics (ed. Darolia R et al), Warrendale, TMS, 1993: 495
- 6 George E. P. and Liu C T. Brittle fracture and grain boundary chemistry of microalloyed NiAl. J. Mater. Res., 1990, 5 (4): 754~762
- 7 Mills M. J. and Miracle D. B. The structure of a 100 and a 110 dislocation cores in NiAl. Acta Metall. Mater., 1993, 41 (1): 85~95
- 8 Crimp M. A., Tonn S. C. and Zhang Y. Dislocation core structures in B2 NiAl alloys. Materials Science and Engineering A, 1993, 170: 95~102
- 9 Chakravorty S and Wayman C. M. The thermoelastic martensitic transformation in Ni-Al alloys: I. Crystallography and Morphology. Metallurgical Transactions A, 1976, 7A (4): 555~568
- 10 程天一. NiAl 合金的高温形状记忆效应. 金属学报, 1994; 30 (9): A 399~403
- 11 Kim Y D and Wayman C M. Shape memory effect in powder metallurgy NiAl Alloys. Scripta Metallurgica et Materialia., 1990, 24 (2): 245~249

(下转第27页)

常数相近, 其同指数晶面的失配度仅为  $(a_W - a_{Mo}) = 5.56 \times 10^{-3}$ , 可算出至少要相隔约200个原子层才可能在 W / Mo 晶面产生一个失配位错, 这样在 W / Mo 界面

上由于晶面间距差异形成的位错数量有限, 远小于观察到的位错数量, 所以多层膜中的位错主要是晶体生长过程中其它因素所致。

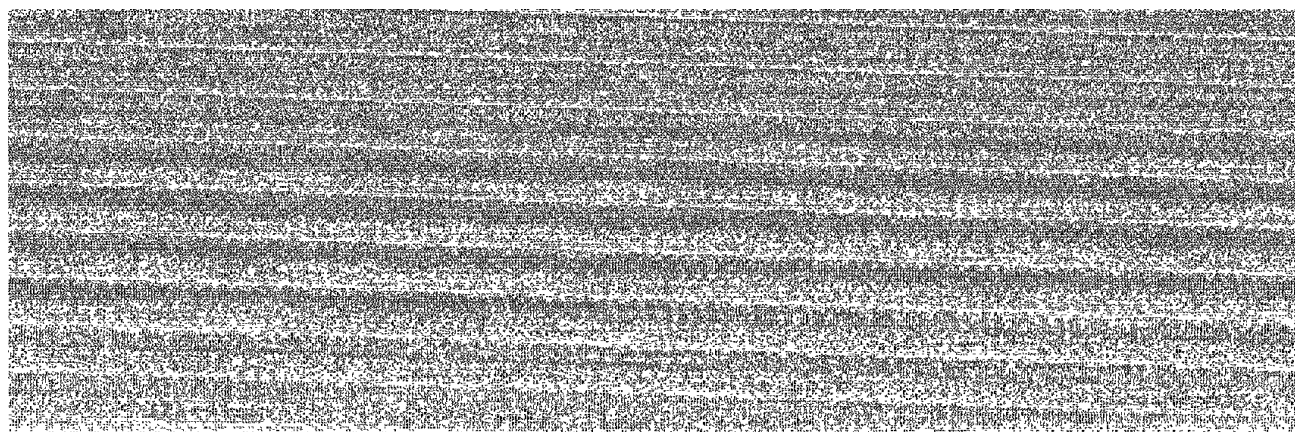


图5 多层膜截面样品的 HREM 象 (a) 低倍; (b) 高倍

Fig.5 HREM image of cross section sample of multilayers

(a) low magnification; (b) high magnification

## 4 结论

(1) 采用多靶磁控溅射仪制备的 W / Mo 纳米多层膜有较好的调制结构, 其调制周期与设计值符合较好。

(2) W / Mo 纳米多层膜以柱状多晶外延方式生长, 形成穿过多个调制层及其界面的多晶超晶格结构。柱状晶在调制界面方向的直径为纳米级, 且不随调制周期的长度而变化。

(3) 柱状晶的外延生长使得 W / Mo 多层膜的调制界面形成无结构的纯成分界面; 而相邻柱状晶的位向差造成其调制界面宏观上的不平整。

(4) W / Mo 纳米多层膜柱晶内存在为数不少的刃型位错, 这些位错既存在于多层膜的调制界面, 也存在于其调制层中, 其主要产生原因不是 W 和 Mo 晶体的失配所致。

## 参考文献

- 1 Koehler J S. Phys. Rev. , 1970, B2: 547
- 2 Pickett W E. J. Phys. F: Met. Phys. , 1982, 12: 2195
- 3 Jankowske A F. and Tsaklakos T. J. Phys. F: Met. Phys. , 1985, 15: 1279
- 4 Cammarata R C. and Sieradzki K. Phys. Rev. Lett. , 1989, 62 (17): 2005
- 5 李戈扬, 王公耀, 吴亮等. 上海交通大学学报, 1997; 31 (4): 108
- 6 Kin C, Qadri S B et al. Thin Solid Film, 1994; 240: 52

稿件收到日期: 98-07-15

修改稿收到日期: 98-09-26

李戈扬, 男, 副教授, 1953年生, 现从事薄膜技术与复合材料界面研究。联系地址: 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 (邮编: 200030)

\*\*\*\*\*

(上接第14页)

- 12 Sun Baode, Zhoe Yaohe et al. The effects of La on rapidly solidified Al-66at% Ni, in C. T. Liu ed. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, Mat Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, USA, 1995, 360: 479 ~ 482
- 13 Baode Sun, Xiaozhou Che, Gencang Yang et al. The ductility of La-doped rapidly solidified NiAl, Scripta Metall. , 1995, 33: 1145 ~ 1149
- 14 刘震云, 孙宝德, 林栋梁. 含 La NiAl 合金马氏体相变的研究. 金属热处理学报, 1996, 17 (3): 7 ~ 10

稿件收到日期: 1998-10-01

修改稿收到日期: 1999-01-08

刘震云, 男, 1972年5月出生, 博士后研究人员, 现在中南工业大学粉末冶金国家重点实验室从事汽车摩擦材料的研究工作。先后从事过电子显微学及金属间化合物等领域研究工作, 共发表论文30余篇。联系地址: 湖南长沙中南工业大学粉末冶金研究所 (410083)。