快速凝固Ni-Ge合金的组织演化与力学性能研究

燕鹏旭, 王伟丽, 闫娜, 沙莎, 魏炳波*

西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072

* E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2020-01-20; 接受日期: 2020-02-25; 网络版发表日期: 2020-07-13

国家自然科学基金(批准号: 51327901, 51571163, 51871186和51931005)资助项目

摘要 采用铜型喷铸和自由落体两种方法实现了 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金和 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金的快速凝固, 对其组织演化规律、硬化机理和多尺度力学性能进行了系统研究. 实验发现, 随着合金熔体冷却速率的提升, $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金的微观组织由粗大枝晶转变为等轴晶, $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金则由规则共晶逐渐细化并转为含少量初生Ge相的过共晶组织. 两种合金均发生显著硬化, 其中单相合金为晶界主导的硬化行为, 共晶合金则为多相协同硬化. 纳米力学分析表明, 共晶合金的表面应力较大, 卸载时出现更高的弹性回复, 而单相合金更易发生塑性变形, 其独特的组织形态与较小的应变硬化指数会显著增强合金硬化能力, 冷速提升引起的硬度增幅高达56.6%, 远高于共晶合金的6.3%. 另一方面, 两者呈现不同的硬度与强度关系, 单相合金显微硬度与屈服强度的平均比值为2.75, 共晶合金则为9.09, 由此可知, 高冷速引起的组织演变同样会提升合金材料的屈服强度. 由于落管中微小液滴的冷速更高, 快速凝固后其硬度与强度均显著优于喷铸合金.

关键词 快速凝固, 枝晶生长, 共晶生长, 塑性变形, 屈服强度

1 引言

近年来, 利用空间环境“微重力、无容器、超高真空”等特征来探索具有优异力学性能金属材料成为材料科学领域的重要研究课题^[1,2]. 自由落体技术作为地面模拟空间环境的一种有效手段, 通过将深过冷与急冷有机结合实现微重力条件下合金快速凝固^[3,4]. 然而, 空间环境对合金力学性能的影响机制尚不清楚, 进一步拓展空间金属材料在航空工业中的应用, 是材料研究人员亟待解决的科学问题. 铜型喷铸法作为传统快速凝固技术, 可以制备大体积合金试样, 与自由落

体实验形成互补. 因此, 结合自由落体与铜型喷铸实验技术来研究金属材料的快速凝固规律, 能够揭示空间环境对材料性能的强化机理, 完善制备技术、微观组织和力学性能三者之间的关系.

Ni基合金由于优异的高温特性广泛应用于航空领域, 是制造涡轮盘、叶片、锁片和机匣等发动机关键结构件的重要材料^[5,6]. Ni基高温合金的物理化学性能与构成元素种类和含量密切相关. C、Si和Ge作为IVA族的重要掺杂元素, 可以显著影响合金材料的微观结构和服役性能. 目前对含C和Si的Ni基合金已有大量研究^[7-9], Ni-Ge合金的研究相对较少, 且主要集中于

引用格式: 燕鹏旭, 王伟丽, 闫娜, 等. 快速凝固Ni-Ge合金的组织演化与力学性能研究. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 1042–1054

Yan P X, Wang W L, Yan N, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of rapidly solidified Ni-Ge alloys (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 1042–1054, doi: [10.1360/SST-2020-0022](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0022)

金属间化合物相. Ahmad等^[10]采用熔体浸浮法研究了深过冷液态 $\text{Ni}_{76}\text{Ge}_{24}$ 合金中 $\beta\text{Ni}_3\text{Ge}$ 相的快速生长机制,发现当过冷度大于临界过冷度168 K时, $\beta\text{Ni}_3\text{Ge}$ 相发生了有序到无序生长转变,并伴随着凝固组织的显著细化.

枝晶与共晶生长形态作为金属材料的基本微观形貌,国内外不少学者开展了相关研究. Wang等^[8]研究了Ni-5wt%Si单相合金在深过冷条件下显著的溶质截留现象,王同敏等^[11]采用同步辐射光源进行合金枝晶原位实时成像观察, Gogebakan等^[9]研究了多种Ni-Si共晶合金的组织特征、显微硬度和磁学性能. 大量研究工作均基于单一的生长形态,如单相或共晶,对比研究则较为缺乏. 因此,综合研究两种组织在快速凝固条件下的微观组织演化和细化机制,不仅可以探索实现材料强化的先进技术,对于检验现有的快速凝固理论,理解多元复相合金的组织演变也具有重要意义. 本文选取 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金和 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金开展了自由落体与铜型喷铸实验,研究快速凝固条件对合金微观组织和力学性能的影响机理.

2 实验方法

2.1 快速凝固实验

实验选取的合金成分点为 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金和 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金,合金成分以原子含量表示,母合金由高纯Ni(99.99%)和Ge(99.999%)在电弧熔炼装置中配制而成,每个样品的质量约为2 g. 自由落体实验在3 m落管中进行. 实验过程中,将2 g母合金置入底部开有 $\Phi 0.3$ mm喷嘴、尺寸为 $\Phi 16 \times 150$ mm的石英试管中,然后将试管固定于落管的顶部,经机械泵和分子泵抽真空到 2.0×10^{-4} Pa后按体积比3:1向落管中充高纯He和Ar的混合气体至 1.0×10^5 Pa. 利用高频感应熔炼装置把母合金加热至熔点以上200 K,电源电流设置8 A,随后向石英试管中通入高压混合气体使液态合金雾化成微小液滴,合金液滴在自由下落过程中快速凝固为球状合金粒子.

对于铜型喷铸实验,同样将母合金置于石英试管中,经抽真空、反充气体和高频感应加热后,向试管内充入高压Ar气使液态合金经试管底部小孔喷入正下方直径为3或6 mm的铜型内实现快速凝固,铜型距试管底部小孔约20 cm,所得合金样品的尺寸分别为

$\Phi 3 \times 80$ mm与 $\Phi 6 \times 80$ mm. 实验结束后镶嵌并抛光腐蚀. 腐蚀剂成分为50% HNO_3 水溶液,微观组织由Cai-kon DMM型金相显微镜和Fenom Pro型扫描电子显微镜进行分析.

2.2 多尺度力学性能测试

采用Instron 5969型万能试验机对铜型喷铸合金的室温压缩性能进行测试. 根据国家标准GB/T 7314-2005,铜型直径3 mm的合金样品为 $\Phi 3 \times 4.5$ mm,直径6 mm的合金样品尺寸为 $\Phi 6 \times 9$ mm,每种条件均重复测试三组样品以消除试验误差.

采用HXP-1000TM型显微硬度测试仪对合金维氏显微硬度进行测量,选取的测试载荷为0.49 N,保荷时间为10 s,对不同合金样品均重复测试10次. 采用TI980型高精度纳米力学测试系统进行纳米压痕试验,最大载荷为4 mN,加载时间5 s,保荷时间2 s,卸载时间5 s,每个测试对象均重复5次以消除测量误差.

2.3 三维有限元模拟

采用Abaqus 6.31进行纳米压痕测试的三维数值模拟,并研究材料的高塑性变形特征. 模拟压头为三棱锥形的布氏压头,几何半角为 65.27° . 变形体含13920个计算单元,并在与压头接触区域进行充分的网格细化. 压头与变形体的接触摩擦系数为0.1,最大压痕深度参考实验值,两种合金的力学性能参数由表1给出.

3 结果与讨论

3.1 Ni-Ge合金的快速凝固特征

合金的凝固组织与冷却过程有着密切关系. 自由

表1 快速凝固Ni-Ge合金的压痕参数

Table 1 The nanoindentation parameters of Ni-Ge alloys

物理量	符号 (单位)	$\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$	$\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$
铜型直径	Φ (mm)	3	3
布氏硬度	H_B (Pa)	2.56	9.80
杨氏模量	E (GPa)	192	152
泊松比	μ	0.32	0.32
应变硬化指数	n	0.28	0.77
最大压痕深度	$h_{\max}$ (nm)	230	133
残留压痕深度	h_f (nm)	207	74

下落合金液滴的内部热量通过表面对流换热与辐射传热方式散出, 而铜型喷铸合金熔体的热量经表面与激冷铜壁的热交换散出, 两种实验条件下合金熔体均形成沿径向的负温度梯度, 但由于自由下落液滴体积小, 传热效率高, 其表面冷速远大于喷铸熔体^[12]. 另一方面, 铜型喷铸熔体会发生典型的异质形核, 而自由下落液滴通过消除容器壁, 在液滴直径非常小时甚至发生均质形核, 形核方式差异会引起过冷度显著变化^[12~14], 因此自由落体与铜型喷铸实验技术实质上为液态合金在高冷速、高过冷与较低冷速、低过冷两种条件下的快速凝固对比研究.

两种实验条件下Ni-Ge合金的微观组织如图1所示, 图1(a)为直径3 mm铜型喷铸条件下 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金的快速凝固组织. 由图可知合金凝固过程中出现明显的枝晶重熔碎断形貌, 这是由于液固相变释放的大量潜热会使枝晶臂生长端重新熔化, 引起粗大枝晶主干与枝晶臂脱连, 并形成曲率较小的光滑边界. 对于自由落体实验, 合金液滴的冷速较高, 凝固速率大大提升, 一次枝晶臂没有充足时间生长, 重熔碎断一般

发生在枝晶主干上, 另一方面形核率的增加促使大量晶核迅速形成, 这两种机制引起枝晶的显著细化. 当冷速进一步增大时, 在液固界面显现枝晶形貌之前合金液滴已完成凝固, 而液滴体积的显著减小使相变潜热可及时释放并抑制枝晶的重熔碎断, 从而形成了图1(b)中多边形、蜂巢状的等轴晶组织. 因此, $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金的凝固组织受到枝晶重熔碎断和合金形核率两种机制的协同调控作用, 随着熔体冷却速率的增大, 合金过冷度提升, 凝固组织由粗大的单相枝晶不断细化, 并转变为等轴晶.

图1(c)为 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金的喷铸凝固组织, 其主要特征为均匀的规则共晶, 随着液滴冷却速率的增大, 凝固组织发生明显细化. 另一方面, 由于自由落体的微重力和无容器条件可以抑制合金液滴的自然对流, 液固界面易呈现空间对称性, 因此自由下落合金粒子的凝固组织主要为球状共晶团. 当合金粒子直径降至 $266\text{ }\mu\text{m}$ 时, 凝固组织出现少量初生Ge相, 见于图1(d). 同一合金成分在不同过冷度下具有显著不同的微观组织形态, 析出相中Ge相、NiGe相与共晶相在不同过冷

图1 快速凝固Ni-Ge合金的微观组织特征. (a), (b) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相枝晶; (c), (d) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 二元共晶

Figure 1 Structural morphologies of rapidly solidified Ni-Ge alloys. (a), (b) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ single phase dendrites; (c), (d) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ binary eutectics.

度下的生长速率不同, 高冷速条件下生长速度较快的 Ge 相会领先形核, 因此不同凝固条件会形成不同的微观组织特征. 随着熔体冷却速率和合金过冷度的增大, $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金的微观凝固组织由规则共晶逐渐细化并转变为含少量初生 Ge 相的过共晶组织.

在定性分析组织形态演化规律的基础上, 本文进一步定量研究了快速凝固组织尺寸随液滴直径的变化关系, 结果如图 2 所示, 由图可知, 铜型喷铸条件下两种成分合金的凝固组织尺寸均远大于自由下落合金粒子, 随着液滴直径的减小, 枝晶晶粒尺寸与共晶层片间距均明显减小. 对 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金而言, 随着粒子直径由 846 降至 205 μm , 枝晶长度由 19.7 降至 16.4 μm , 细化幅度为 16.7%, 而对于 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金, 随着粒子直径由 745 降至 260 μm , 层片间距由 1.14 降至 0.47 μm , 细

化幅度为 58.8%. 经线性拟合可知, 单相枝晶长度与合金的液滴直径之间满足关系 $d=12.7+7.81\times 10^{-3}D$, 共晶层片间距则满足关系 $\lambda=0.18+1.17\times 10^{-3}D$. 对比发现, 铜型直径由 6 mm 降至 3 mm 引起的两种合金组织的细化幅度分别为 13.2% 和 12.7%, 明显小于自由下落合金粒子. 结合拟合关系可知, 自由下落液滴直径的微小变化即可引起快速凝固组织尺寸的大幅度下降, 这表明自由落体实验技术通过结合高冷速与大过冷两种状态, 显著提升了合金的细化能力, 对同一合金成分能够获得更加细小的凝固微观组织. 另一方面, 由于合金的微观组织不可能无限细化, 随着冷却速率的增长, 组织细化的幅度会不断降低, 因此一味提升合金熔体的冷却速率并不是获得超细组织的最佳方法, 采用无容器处理能进一步扩展凝固组织细化的极限, 与传统技术相比, 无容器快速凝固技术更能成为实现组织细化的有力途径.

3.2 纳米力学分析与合金硬化机理

3.2.1 纳米力学表征

一般而言, 快速凝固引起的组织细化与溶质截留效应会影响合金的力学性能, 然而由于单相合金与共晶合金的凝固组织不同, 随着冷速提升, 合金会呈现出不同的性能强化特征, 显示出对同一凝固变量的不同响应特性, 因此, 采用纳米压痕技术深入研究两种成分合金的塑性变形过程具有重要意义^[15], 图 3 为两种合金的纳米压痕形貌和位移载荷曲线, 其中图 3(a) 和 (b) 分别为 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 和 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 合金. 由图可知, 两种合金的纳米压痕形貌具有显著差异, 由于共晶合金强度更高, 其压痕较浅但更为尖锐, 原位测量的压痕最大深度 h_2 为 56 nm, 低于单相合金的 128 nm, 另一方面, 单相合金表面变形量较大且应变硬化指数较低, 大部分塑性变形会通过位错运动不断向外扩展, 但仍会有少量变形在压痕边沿处挤出, 形成高约 10 nm 的隆起, 而共晶合金变形量较小且应变硬化指数较高, 变形部分不会被挤出. 由于共晶合金是两相构成, 图 3(b) 中可看出形貌曲线波动更大, 单相合金则更平滑.

两种合金的纳米压痕参数如表 1 所示, 通过纳米压痕实验可确定材料的杨氏模量和特征压痕深度, 单相合金的杨氏模量为 192 GPa, 高于共晶合金的 152 GPa, 体现出更强的抑制弹性变形能力, 并且由于共晶合金硬度更高, 其最大压痕深度 $h_{\max}$ 和残留压痕深度 h_f 均明

图 2 (网络版彩图)落管中快速凝固Ni-Ge合金组织特征与液滴直径的关系. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 枝晶晶粒尺寸; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶层片间距

Figure 2 (Color online) Microstructural parameters versus Ni-Ge alloy droplet diameter after rapid solidification inside drop tube. (a) Dendritic grain size of $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ alloy; (b) interlamellar spacing of $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ eutectic alloy.

图3 (网络版彩图)快速凝固Ni-Ge合金的纳米压痕形貌和载荷位移曲线. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金

Figure 3 (Color online) Nanoindentation morphologies and load-displacement curves of rapidly solidified Ni-Ge alloys. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ single phase alloy; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ eutectic alloy.

显低于单相合金. 特征压痕深度的比值可以反映材料永久变形占总变形量的程度, 即 $h_f/h_{\max}$, 单相合金为90%, 而共晶合金则降至56%, 这表明单相合金更易产生永久变形, 与纳米压痕表面形貌的分析结果相一致. 综上可知, 杨氏模量、屈服强度和应变硬化指数均是影响材料力学性能的重要参数, 对于比较研究两类合金的塑性变形行为具有重要意义^[16,17].

3.2.2 塑性变形的仿真分析

一般而言, 材料的塑性变形行为具有如下普遍关系^[18]:

$$\sigma = k(\varepsilon + \varepsilon_0)^n, \quad (1)$$

其中 σ 和 ε 分别为真实应力和真实塑性应变, k 、 ε_0 和 n 均

为常量, n 为应变硬化指数, 表征金属材料抵抗均匀塑性变形的能力, 材料的屈服强度 $\sigma_y = k\varepsilon_0^n$, 在实验与模拟研究中 ε_0 通常取为0.005^[18]. 图4为纳米压痕实验与模拟计算所得的载荷位移曲线, 图4(a)和(b)分别为 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 和 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 合金. 两图中曲线A均为实验曲线, 曲线B和C为采用不同应变硬化指数的模拟计算曲线, 对比可知单相合金的应变硬化指数为0.28, 低于共晶合金的0.77, 由于模拟计算符合于实验结果, 可以真实表征合金材料在硬度测试中的变形过程. 由图可知, 两种合金在最大压深处的载荷值均随着应变硬化指数的增大而显著提升, 这是由于合金纳米压痕测试过程会伴随着表面微区的加工硬化, 应变硬化指数越高, 同等塑性变形量下材料的屈服强度值越高, 因此最大载荷值也相应提高. 另一方面, 合金的残留压痕深度会随着应

图4 (网络版彩图)压痕实验与模拟计算所得的合金载荷位移曲线. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金

Figure 4 (Color online) Load-displacement curves obtained from finite element simulation and nanoindentation experiment of Ni-Ge alloys. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ single phase alloy; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ eutectic alloy.

变硬化指数的增大而减小, 残留压痕深度表征材料在纳米压痕测试过程中的永久变形量, 在材料总变形量一定的条件下, 残留压痕深度实质为材料塑性变形能力与弹性变形能力互相竞争的结果, 高应变硬化指数提升了材料的屈服强度, 从而减少塑性变形量, 因此降低了合金的残留压痕深度。

图5为采用三维纳米力学模拟得到的两种合金在不同压痕深度时的表面压应力分布图, 压痕深度 h 在 $0 \sim h_{\max}$ 时为纳米压痕测试的加载过程, 在 $h_{\max} \sim h_f$ 时为卸载过程。在测试初期, 即 $h=0.14h_{\max}$, 单相合金呈明显的三棱锥形压痕, 应力分布层次清晰, 虽然共晶合金变形程度微小, 其表面应力远高于单相合金。当压痕深度增大至 $h_{\max}$ 时, 合金表面应力显著增大, 共晶合金的应力分布沿对角线方向扩展, 在切面向内收缩, 呈现出沿边的应力集中分布特征, 而单相合金的应力分布则更为平均。在压痕深度降至 h_f 时, 即硬度测试的卸载过

程, 布氏压头回退, 合金表面应力急剧减小, 并形成图中所示的残余压应力分布图, 两种合金残余应力均在顶点处集中分布, 且单相合金的残余应力始终小于共晶合金。

在应力分析基础上, 进一步研究了合金在不同压痕深度下的表面塑性变形特征, 如图6所示。在压痕测试初期, 单相合金已经产生了强烈的塑性变形, 等效塑性应变最大值为0.553, 远大于共晶合金的0.117, 并且单相合金的变形区域更广, 网格变形程度也远高于共晶合金。当压痕深度增大至 $h_{\max}$ 时, 单相合金等效塑性变形的最大值提升至1.331, 仍高于共晶合金的0.446。有趣的是, 与压深为 $0.14h_{\max}$ 时的变形量相比, 单相合金等效塑性应变的最大值提升了约141%, 共晶合金提升了约281%, 后者接近于前者的两倍, 这表明在 $0 \sim 0.14h_{\max}$ 和 $0.14h_{\max} \sim h_{\max}$ 两个阶段, 虽同处于加载过程, 两种合金的塑性变形程度存在显著差异, 单相合

图5 (网络版彩图)理论计算的纳米压痕过程中Ni-Ge合金表面压应力分布图。(a)~(c) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金; (d)~(f) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金

Figure 5 (Color online) Equivalent compressive stress distributions on the surfaces of Ni-Ge alloys. (a)~(c) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$; (d)~(f) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$.

图6 (网络版彩图)理论计算的纳米压痕过程中Ni-Ge合金表面等效塑性应变分布图。(a)~(c) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金; (d)~(f) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金

Figure 6 (Color online) Equivalent plastic strain distributions on the surfaces of Ni-Ge alloys. (a)~(c) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$; (d)~(f) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$.

金在第一阶段即完成了42%，共晶合金只完成了26%，这主要源于合金屈服强度与杨氏模量的比值不同， σ_y/E 决定了材料的塑性变形与弹性变形的相对程度^[19]，共晶合金的比值为0.0058，单相合金为0.0023，略小于共晶合金比值的二分之一。另一方面，在0~0.14 $h_{\max}$ 阶段，两种合金等效塑性应变最大值均位于切面处，而非压头的棱边，其中共晶合金的变形形貌更加接近于圆形，随着压深增大，棱边的塑性应变值显著增大，最终形成沿对角线方向扩展的布氏压痕。在压痕深度降至 h_r 时，共晶合金的弹性变形量较大，随着压头向上位移，网格出现明显的弹性回复，切面的变形程度显著减小，等效塑性应变值却未明显改变。综合可知，在纳米压痕测试过程中，单相合金具有更高的等效塑性应变值，塑性变形程度远高于共晶合金，而共晶合金的表面应力更大，并形成沿对角线方向的应力集中分布特征，

此外，共晶合金在卸载阶段会出现更高的弹性变形回复。

3.2.3 快速凝固Ni-Ge合金的硬化机理

在纳米力学分析塑性变形过程的基础上，本文对Ni-Ge合金的快速凝固组织进行了维氏显微硬度测试，得到合金硬度随粒子直径的变化特征，如图7(a)和(c)所示，分别为 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 和 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 合金。共晶合金的平均显微硬度为7.54 GPa，远高于单相合金的1.22 GPa，这是由于共晶组织中密集相界会阻止位错移动，抑制表面塑性变形，从而提升合金硬度，这与纳米压痕的结果相一致。另一方面，与表1对比可知，材料的布氏硬度均高于维氏硬度，这则是压痕尺寸效应所引起的。随着自由下落液滴直径的减小， $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金粒子的显微硬度由1.00增至1.55 GPa，增幅为56.6%， $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$

共晶合金粒子的显微硬度由7.36增至7.82 GPa, 增幅为6.3%, 两种成分合金均发生组织硬化. 对于铜型喷铸实验, 由于熔体冷速较低, 凝固组织粗大, 单相合金和共晶合金的平均显微硬度分别为1.24和7.16 GPa, 明显低于自由落体合金粒子.

合金材料的硬化机理与微观组织存在密切关系, 固溶强化与组织细化均可提升合金抵抗塑性变形的能力, 增强合金硬度^[20]. 由于两种合金的微观组织差异很大, 其硬化机制也完全不同, 图7(b)和(d)为铜型喷铸条件下两种成分合金精细组织的纳米压痕实验结果. 由图可知, 对于单相合金, 不同凝固条件对合金枝晶及枝晶间隙的硬度改变量均较小, 溶质截留引起的固溶强化效应起辅助强化作用, 另一方面, 枝晶内部的最大压痕深度 $h_{\max}$ 和残留压痕深度 h_f 分别为230和208 nm, 而枝晶间隙则为210和186 nm, 由此可知, 枝晶内部与枝晶间隙的硬度值显著不同, 晶内硬度值为2.50 GPa, 而晶间硬度值则提升至3.12 GPa, 提升约24.8%, 枝晶间隙相对于枝晶内部成为强化相, 在凝固

组织中, 起增韧强化作用的枝晶间隙构成了巨大结构骨架, 而较软的枝晶组织则填充其中, 随着冷速提升, 细密的结构骨架促进了整体材料的硬化, 因此与组织细化相关的强化相主导是单相合金的主要硬化机制.

而对于共晶合金而言, 构成其复相结构的两相分别为NiGe相和Ge相, NiGe相为金属间化合物相, Ni在Ge相中的固溶度非常小, 因此溶质截留效应对合金性能的影响会显著弱于组织细化效应. 由图7(d)可知, 最大载荷和加载速率恒定时, NiGe相、Ge相和两相界面具有相近的最大压痕深度和残留压痕深度, 三者的硬度值也接近, 在高冷速引起的显著细化凝固组织中, 各相所贡献的硬度增量是相等的, 均满足Hall-Petch关系, 即合金硬度与组织尺寸的平方根成反比, 因此多相协同是共晶合金的主要硬化机制.

由纳米压痕模拟分析可知, 单相合金具有更好的塑性, 在压痕测试过程中, 其表面塑性变形程度高于共晶合金, 应变硬化指数远小于共晶合金, 从而表现出良好的硬化能力. 另一方面, 强化相主导的合金硬

图7 (网络版彩图)快速凝固Ni-Ge合金的维氏硬度与硬化机制. (a), (b) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金; (c), (d) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金
Figure 7 (Color online) The Vickers hardness and hardening mechanisms of Ni-Ge alloys. (a), (b) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$; (c), (d) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$.

化主要取决于组织形态演变, 随着熔体冷速的提升, 单相枝晶的生长形态会发生由粗大枝晶到等轴晶的转变, 对比于共晶合金只发生单纯的组织细化, 单相合金丰富独特的形态演化与强化相主导的硬化机制更为契合. 因此, 随着冷速提升, 单相合金粒子的显微硬度值增幅高达56.6%, 远高于共晶合金的6.3%.

3.3 快速凝固Ni-Ge合金的多尺度力学性能

3.3.1 硬度与强度的相关性

合金硬度与强度均是材料的重要力学性能, 在纳米力学分析的基础上, 探索铜型喷铸合金显微硬度与宏观屈服强度之间的相关性, 有助于分析合金材料在自由落体条件下屈服强度的变化关系^[21,22]. 图8(a)为两种成分合金的压缩应力应变曲线, 其中A和B曲线为不同喷铸直径的Ni₃₃Ge₆₇共晶合金, C与D曲线则为Ni₉₅Ge₅单相合金. 由图1可知, 两种成分的合金具有显著不同的快速凝固组织, 单相合金的微观组织为枝晶

图8 (网络版彩图)铜型喷铸Ni-Ge合金的压缩性能. (a) 压缩应力应变曲线; (b) 合金变形示意图

Figure 8 (Color online) The compression performances of Ni-Ge alloys prepared by injection casting. (a) Stress-strain curves; (b) deformation morphologies.

生长形貌, 压缩曲线表现出良好的塑性, 而共晶合金由于相界的存在, 位错往往会大量塞积到界面处而难以滑移, 因此与单相合金相比, 共晶合金的强度增加, 塑性变形能力显著下降, 压缩试验时合金易发生脆断, 由于屈服能力差, 材料抗压强度接近于屈服强度, 塑性变形量很小.

图8(b)为两种合金在单轴压缩条件下不同的变形特征, 单相合金试样压缩后为扁柱体, 变形量至60%, 而共晶合金试样压缩后则会碎裂为多块, 表现出明显的脆性. 与压缩变形类似, 合金的维氏压痕形貌相应分为“收缩型”和“破裂型”两类, 这是由于两种合金在压头压入基体后不同的应变状态引起的. 由纳米力学分析可知, 硬度测试过程为合金表面微区的加工硬化过程, 本质为材料表面的应变硬化, 与合金的应变硬化指数密切相关. 对于具有粗大晶粒的单相合金而言, 随着压头向下位移, 压头正下方的应力集中区因强烈的塑性变形而不断硬化, 由于应变硬化指数较小, 可以通过位错的长程滑动来向四周释放应力, 甚至产生滑移带^[23], 另一方面, 对于维氏硬度测试采用的四面体压头而言, 棱边的应力远高于切面, 因此卸载后的压痕形貌会呈现“收缩型”, 这与纳米压痕的模拟结果是一致的. 对于共晶合金而言, 塑性变形生成的大量位错难以穿越相界, 并在一开始“加固”相界, 使得共晶合金的应变硬化指数远高于单相合金, 但塞积了大量位错的相界易于破裂脱黏, 因此合金的抗压强度接近于屈服强度. 由于维氏硬度的测试载荷远高于纳米压痕测试载荷, 在材料屈服之后会在应力集中分布的对角线方向萌生裂纹, 因此共晶合金的压痕形貌呈现“破裂型”.

综上所述, 共晶合金的硬度和强度明显高于单相合金, 若 K 值表示合金维氏硬度与屈服强度比值, 即:

$$K = \frac{H_v}{\sigma_y}, \quad (2)$$

Ni₉₅Ge₅合金的比值 K 接近于3, 但Ni₃₃Ge₆₇合金的 K 值远高于3, 为研究合金硬度与强度的相关性, 图9(a)和(b)表示两种合金维氏硬度 H_v 与压缩屈服强度 σ_y 的关系. 由图可知, 两种成分合金呈现出两类不同的硬度强度关系.

第一类: $H_v < 3\sigma_y$, Ni₉₅Ge₅单相合金的加工硬化能力较小, 硬度为0.9~1.4 GPa, 屈服强度为400~600 MPa,

图9 (网络版彩图)快速凝固Ni-Ge合金硬度与强度的相关性. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金; (c) 硬度与强度之比

Figure 9 (Color online) The relations between hardness and strength of Ni-Ge alloys. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$; (c) the ratio of hardness to strength.

比值 K 介于2.3至3之间, 平均 K 值为2.75.

第二类: $H_v > 3\sigma_y$, $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金的抗压强度略高于屈服强度, 变形能力较差, 其硬度高于6.6 GPa, 屈

服强度高于400 MPa, 比值 K 远大于3, 平均 K 值为9.09.

通过结合仿真计算的载荷位移曲线, 可以进一步理论分析两种合金材料硬度与强度的相关性. 通常而言, 理想弹塑体满足三倍经验公式, 即材料硬度约为屈服强度的三倍, 这类合金应变硬化指数 n 接近于0, 加工硬化能力很小^[24]. 而对于一般的弹塑体而言, 考虑到材料会在硬度测试中出现一定程度的加工硬化, Tabor^[25]指出可以采用一定特征应变值下的单轴流变应力来代替材料的屈服强度, 对于维氏硬度测试, 该特征应变值约为8%~10%, 相应的等效应力为 $H_v/3$, 假设真应变为8%时的真应力为 $H_v/3$, 即可将式1中的 k 值解出, 并将此关系代入式1可得

$$\sigma_y = \frac{H_v}{3} \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon'} \right)^n, \quad (3)$$

其中 ε' 取为8%, 通过沿用Tabor关系, 金属材料的屈服强度与维氏硬度满足式(3). Keist^[21]在此基础上指出, 采用方向约束因子 α 可进一步考虑微观组织生长形态对硬度测试的影响. 因此, 合金屈服强度与维氏硬度的关系式修正为

$$\sigma_y = \frac{H_v}{3\alpha} \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon'} \right)^n. \quad (4)$$

对于快速凝固Ni-Ge合金, 其方向约束因子 α 值拟合为0.4, 图9(c)为合金硬度与强度相关性的理论分析曲线, 由图可知, 两种合金的硬度强度关系均与曲线的变化趋势相符合, 随着 n 值由0.3增至0.8, 材料硬度与屈服强度的比值可由2.7增至10.5, 由于一般合金材料的 n 值约为0.2~0.4, 其比值也接近于3. 对于 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金而言, 两相共生的组织形态一方面提升了应变硬化指数, 另一方面降低了材料韧性, 在维氏硬度测试中合金表面显著的塑性变形引起压痕裂纹萌生扩展, 这使硬度的测量值高于实际值, 从而增大了硬度与屈服强度的比值. $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金的粗大枝晶组织具有较小的 n 值, 因此比值略小于3. 对于理想弹塑体, 由于 n 值很小, 材料硬度与屈服强度的比值一般接近或小于3. α 等于1时的曲线如图9(c)所示, 可知对于恒定 n 值, Tabor关系的硬度强度的比值更高, 当 α 小于1时, 硬度强度的比值降低, 而当 α 大于1时, 比值增大. 通过材料硬度与强度相关性的理论分析可知, n 值会引起硬度强度关系的显著差异, 并可以通过已知关系对自由落体合金粒子的强度值进行合理预测.

3.3.2 快速凝固Ni-Ge合金的强化机制

由合金硬度与强度关系可知, 单相合金平均 K 值为2.75, 共晶合金为9.09, 采用这一关系预测自由落体合金粒子的屈服强度. 对于单相合金, 粒子直径为220 μm , 其杨氏模量为198 GPa, 维氏硬度为1.38 GPa, 预测的屈服强度为501.5 MPa, 应变硬化指数为0.28. 对于共晶合金, 粒子直径为508 μm , 其杨氏模量为132 GPa, 维氏硬度为7.51 GPa, 预测屈服强度为826.0 MPa, 应变硬化指数为0.77. 对预测的粒子力学性能参数进行了三维纳米压痕仿真, 其中计算的载荷位移曲线如图10(a)和(b)所示, 由图可知, 两种合金的预测曲线与实验曲线均符合较好, 其中单相合金的最大载荷为3.5 mN, 小于实验的4 mN, 这是由于预测的屈服强度略小于实际屈服强度引起的, 而对于共晶合金, 最大载荷接近于实际值, 但预测的残留压痕深度较大, 这说明合金在实际的卸载过程中会出现更大的弹性变形回复. 综上可知, 铜型喷铸合金显微硬度与宏观屈服强度的相关性一定程度上可以适用于自由落体合金粒子, 图10(c)为自由落体合金粒子强度随直径的变化关系, 随直径的减小, 合金液滴冷速提升, 凝固组织明显细化, 材料强度也不断提升. 共晶合金的屈服强度由783 MPa提升至832 MPa, 而单相合金压缩屈服强度由363 MPa提升至564 MPa. 因此, 高冷速引起的组织演变是合金强化的主要机制, 并且自由落体合金粒子的力学性能优于喷铸合金.

4 结论

本文研究了自由落体与铜型喷铸两种条件下 $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金和 $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金的快速凝固组织演变规律, 系统分析了合金微观组织与多尺度力学特性之间的影响机制, 深入探讨了材料的硬化强化机理, 得到以下结论.

(1) 随着熔体冷却速率的增加, $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金的凝固组织由粗大枝晶不断细化, 并演变为等轴晶, $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金的微观组织则由规则共晶逐渐细化并转为含少量初生Ge相的过共晶组织. 实验发现, 与铜型喷铸相比, 无容器凝固条件对微观组织的细化作用更加显著, 是实现组织细化更有效的途径.

(2) 结合纳米压痕实验与三维数值模拟可知, 在加载过程中, 单相合金具有非常高的等效塑性应变, 更易

图10 (网络版彩图)落管中快速凝固Ni-Ge合金的力学性能表征. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ 单相合金; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ 共晶合金; (c) 屈服强度

Figure 10 (Color online) The mechanical properties of drop-tube processed Ni-Ge alloy. (a) $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$; (b) $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$; (c) yield strength.

产生塑性变形, 而共晶合金的表面应力更大, 会形成沿对角线方向的应力集中分布特征, 并在卸载阶段出现更高的弹性变形回复. 两种合金的应变硬化指数 n 分别为0.28和0.77. 硬度测试表明, 随着合金粒子直径减小, 单相合金硬度由1.00增至1.55 GPa, 共晶合金硬度

则由 7.36 增至 7.82 GPa.

(3) 纳米力学分析发现, 单相合金为晶界主导的硬化过程, 而共晶合金则为多相协同硬化. 其中, 单相合金独特的生长形态演变与更小的应变硬化指数会显著提升其硬化能力. 随着熔体冷速的提升, 单相合金显微硬度值增幅高达 56.6%, 远高于共晶合金的 6.3%.

(4) 单相合金和共晶合金具有不同的硬度强度关

系, 其中单相合金的平均 K 值为 2.75, 其压痕形貌为“收缩型”, 共晶合金 K 值为 9.09, 其压痕出现微裂纹, 呈现“破裂型”. 由修正 Tabor 模型可知 K 值与 n 值满足指数函数关系. 在此基础上, 采用 K 值成功预测了自由落体合金粒子的屈服强度, 发现高冷速引起的组织演变同样会提升合金材料的屈服强度值, 并且自由下落的液滴的冷速更高, 合金粒子的硬度与强度均显著优于喷铸合金.

致谢 本文实验和分析过程中得到杨尚京、刘金明、吴宇昊、邹鹏飞、王自华等同事的有益帮助, 在此一并感谢.

参考文献

- 1 Akamatsu S, Bottin-Rousseau S, Faivre G, et al. Scaling theory of two-phase dendritic growth in undercooled ternary melts. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 105502
- 2 Dai F P, Wei B B. Rapid solidification of Al-Cu-Ag ternary alloy under the free fall condition. *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2009, 52: 848–855 [代富平, 魏炳波. 自由落体条件下三元 Al-Cu-Ag 合金的快速凝固. *中国科学G辑: 物理学 力学 天文学*, 2008, 11: 1543–1551]
- 3 Toledo R C, Travelho J S, An C Y, et al. Heat transfer during the solidification of eutectic PbSn alloy droplets in drop tubes. *Microgravity Sci Technol*, 2014, 26: 119–124
- 4 Oloyede O, Bigg T D, Cochrane R F, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of drop-tube processed, rapidly solidified grey cast iron. *Mater Sci Eng-A*, 2016, 654: 143–150
- 5 Lee M H, Lee J Y, Bae D H, et al. A development of Ni-based alloys with enhanced plasticity. *Intermetallics*, 2004, 12: 1133–1137
- 6 Oda N, Okada T, Sonobe M, et al. Formation of high-strength nano-micro duplex structures in electrodeposited Ni-based alloys. *J Alloys Compd*, 2007, 434–435: 283–285
- 7 Tatsuzawa Y, Jung S, Nakae H. Cooling curve and graphite morphology in Ni-C alloys. *Int J Cast Met Res*, 2008, 21: 17–22
- 8 Wang H P, Yao W J, Wei B. Remarkable solute trapping within rapidly growing dendrites. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 201905
- 9 Gogebakan M, Kursun C, Gunduz K O, et al. Microstructural and mechanical properties of binary Ni-Si eutectic alloys. *J Alloys Compd*, 2015, 643: S219–S225
- 10 Ahmad R, Cochrane R F, Mullis A M. Disorder trapping during the solidification of $\beta\text{Ni}_3\text{Ge}$ from its deeply undercooled melt. *J Mater Sci*, 2012, 47: 2411–2420
- 11 Wang T M, Xu J J, Li J, et al. In situ study on dendrite growth of metallic alloy by a synchrotron radiation imaging technology. *Sci China Tech Sci*, 2010, 53: 1278–1284 [王同敏, 许菁菁, 李军, 等. 金属合金枝晶生长同步辐射 X 射线实时成像观察. *中国科学: 技术科学*, 2010, 40: 1214–1220]
- 12 Lee E S, Ahn S. Solidification progress and heat transfer analysis of gas-atomized alloy droplets during spray forming. *Acta Metall Mater*, 1994, 42: 3231–3243
- 13 Yang B, Gao Y, Zou C, et al. Cooling rate dependence of undercooling of pure Sn single drop by fast scanning calorimetry. *Appl Phys A*, 2011, 104: 189–196
- 14 Lü Y J, Xie W J, Wei B. Observation of ice nucleation in acoustically levitated water drops. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 184107
- 15 Liu R G, Han F H, Yan P Y. Characteristics of two types of C-S-H gel in hardened complex binder pastes blended with slag. *Sci China Tech Sci*, 2012, 55: 1395–1402 [刘仍光, 韩方晖, 阎培渝. 纳米压痕研究含矿渣硬化浆体 C-S-H 凝胶的特性. *中国科学: 技术科学*, 2013, 43: 912–920]
- 16 Clayton J D, Becker R. Elastic-plastic behavior of cyclotrimethylene trinitramine single crystals under spherical indentation: Modeling and simulation. *J Appl Phys*, 2012, 111: 063512
- 17 Karimzadeh A, Ayatollahi M R, Alizadeh M. Finite element simulation of nano-indentation experiment on aluminum 1100. *Comput Mater Sci*, 2014, 81: 595–600

- 18 Sakharova N A, Fernandes J V, Antunes J M, et al. Comparison between Berkovich, Vickers and conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation study. *Int J Solids Struct*, 2009, 46: 1095–1104
- 19 Cheng Y T, Cheng C M. Scaling, dimensional analysis, and indentation measurements. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2004, 44: 91–149
- 20 Si Y F, Wang H P, Lü P, et al. Peritectic solidification mechanism and accompanying microhardness enhancement of rapidly quenched Ni–Zr alloys. *Appl Phys A*, 2019, 125: 102
- 21 Keist J S, Palmer T A. Development of strength-hardness relationships in additively manufactured titanium alloys. *Mater Sci Eng-A*, 2017, 693: 214–224
- 22 Durst K, Backes B, Franke O, et al. Indentation size effect in metallic materials: Modeling strength from pop-in to macroscopic hardness using geometrically necessary dislocations. *Acta Mater*, 2006, 54: 2547–2555
- 23 Zhang P, Li S X, Zhang Z F. General relationship between strength and hardness. *Mater Sci Eng-A*, 2011, 529: 62–73
- 24 Tiryakioğlu M, Robinson J S, Salazar-Guapuriche M A, et al. Hardness–strength relationships in the aluminum alloy 7010. *Mater Sci Eng-A*, 2015, 631: 196–200
- 25 Tabor D. The hardness and strength of metals. *J Inst Met*, 1951, 79: 1–18

Microstructural evolution and mechanical properties of rapidly solidified Ni-Ge alloys

YAN PengXu, WANG WeiLi, YAN Na, SHA Sha & WEI BingBo

School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

Structural evolution and mechanical performances of rapidly solidified $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ and $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ alloys were investigated under two conditions involving drop-tube containerless processing and copper-mold injection casting. As the cooling rate increased, the coarse dendritic structure of the primary (Ni) phase for $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ alloy changed to equiaxed grains structure, and the microstructure of $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ alloy showed a transition from coarse (NiGe + Ge) eutectic to refined structure plus some primary Ge phase. Containerless processing can produce finer microstructures than those of injection casting owing to higher cooling rate. Nanoindentation measurements indicated that both alloys showed a remarkable enhancement of Vickers hardness along with the microstructural evolution, and the hardening mechanism for a single-phase alloy was found to be grain-boundary strengthening, while that of the eutectic alloy was attributed to the multiphase coordinated strengthening. The strain hardening exponents of $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ and $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ alloys were calculated as 0.28 and 0.77, respectively. The special morphology evolution and lower strain hardening exponent of $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ alloy remarkably improved the hardening ability. Its hardness increased up to 56.6% that was much higher than the eutectic alloy. Moreover, these alloys displayed different relations between hardness and strength. The average ratio of hardness to strength for $\text{Ni}_{95}\text{Ge}_5$ alloy was 2.75, while that for $\text{Ni}_{33}\text{Ge}_{67}$ alloy was 9.09. Both the experimental evidence and theoretical analysis revealed that obvious enhancements of hardness and strength were achieved using a high cooling rate; thus, the drop-tube processed alloy particles showed better mechanical properties than those of the as-cast alloys owing to their higher cooling rates. It is obvious that rapid solidification conditions can improve the mechanical properties of both the alloys to various degrees.

rapid solidification, dendritic growth, eutectic growth, plastic deformation, yield strength

doi: [10.1360/SST-2020-0022](https://doi.org/10.1360/SST-2020-0022)