

定向凝固 NiAl-Cr(Mo, Hf) 合金的显微组织及力学性能研究

The Microstructure and Mechanical Property of a Directionally Solidified NiAl-Cr(Mo, Hf) Composite

崔传勇, 陈玉喜, 郭建亭, 李斗星, 叶恒强 (中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

CUI Chuan-yong, CHEN Yu-xi, GUO Jian-ting, LI Dou-xing, YE Heng-qiang
(Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

摘要: 运用 Bridgman 技术制备了定向凝固 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金, 利用扫描电镜和透射电镜分析了合金的显微组织, 制备态合金是由 NiAl、Cr(Mo) 和不连续的网状 Heusler (Ni₂AlHf) 相组成, 细小弥散的方型 G 相与 Ni₂AlHf 相相伴分布在 NiAl 和 Cr(Mo) 相界附近, 分析和推测了 G 相和 Ni₂AlHf 相聚集生长的原因。HIP 处理后, NiAl 和 Cr(Mo) 相界上的网状 Heusler 相减少, G 相消失。还研究了合金室温至高温下的压缩性能和高温拉伸行为, 分析了合金性能提高的原因。

关键词: NiAl-Cr(Mo)-Hf; Heusler (Ni₂AlHf) 相; G (Ni₁₆Hf₆Si₇) 相; 力学性能

中图分类号: TG132.3, TG113.25 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 01-0003-04

Abstract: In-situ composite based on the NiAl-Cr (Mo) eutectic system has been successfully produced by Standard Bridgman method and its microstructure was studied using SEM and TEM. The composite was composed of NiAl matrix, Cr (Mo) lamellar and discontinuous Ni₂AlHf phase. Fine G-precipitate was cubic in shape and co-existed with Heusler phase at NiAl/Cr (Mo) interface. The solidification process of the composite was also discussed. After HIP (1300 /100MPa/2h) treatment, the Heusler phase at the NiAl and Cr (Mo) interface was reduced greatly and fine G-precipitate disappeared. The compress property from room temperature to elevated temperature and the tensile property at elevated temperature were also investigated. The mechanism responsible for the improved strength was also analyzed.

Key words: NiAl-Cr (Mo) -Hf; Heusler phase; G-phase; mechanical property

金属间化合物 NiAl 具有熔点高、密度低、良好的导热性、以及优异的抗氧化性能等优点, 因此在高温应用方面有很强的竞争力, 但其室温脆性和较低的韧性限制了其应用。为此, 人们采用微合金化、宏合金化和改进工艺等方法^[1~3]来改进 NiAl 的综合性能, 取得了一定的成果, 其中通过复相化可以改善 NiAl 的室温断裂韧性的方法受到了广泛的重视。70 年代初期, Cline^[4,5] 等人研究了定向凝固方法制备的 NiAl-Cr 和 NiAl-Cr (Mo) 合金的微观组织与力学性能, 并且通过改进工艺获得了 24.1MPa 的断裂韧性^[6]和良好的高温性能。目前这一体系的研究引起了人们的广泛关注。Darolia^[6] 报道有 Heusler (Ni₂AlX, X= Zr, Ti, Nb, Hf 等) 相析出的 NiAl 单晶合金有较高的蠕变性能, 其原因是这些元素产生的固溶强化和弥散强化引起的, 而且具有应用前景的两种 NiAl 单晶合金^[8] (AFN-12 和 AFN-20) 都含有 Hf 元素。受此启

发, 我们在 NiAl-Cr (Mo) 基体中加入适量的 Hf 来提高合金的综合性能, 本文是在研究了铸造 NiAl-Cr (Mo)-Hf 合金^[9]的基础上, 进一步研究了定向凝固合金的微观组织和力学性能。

1 实验方法

实验合金采用电解 Ni, 金属 Al、Cr、Mo 和 Hf 元素作为原材料, 在真空感应炉中熔炼并浇铸成直径为 36mm 的圆棒。合金的配料成分 (原子百分比, %) 为: Ni 33, Al 33, Cr 28, Mo 5.5, Hf 0.5。合金通过提拉法, 用 Bridgman 技术在定向真空炉中拉制成直径为 16mm, 长度为 150mm 的制备态样品, 抽拉速度为 5mm/min, 固液界面的温度梯度为 70-80 /mm。热等静压处理能消除铸造缺陷, 提高合金的致密性, 为此, 对实验合金进行热等静压处理。合金经 1300 /100MPa/2h 热等静压处理后, 再进行 1050 /24h 退

火处理, 测量其力学性能。运用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 观察和分析合金 HIP 处理前后的微观组织。

测量力学性能用样品均沿定向凝固方向切割而成, 压缩实验用试样尺寸为 $\phi 5\text{mm} \times 10\text{mm}$, 表面磨光至 600 号砂纸, 在 Gleeble1500 上进行压缩实验, 初始应变速率为 $2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 。拉伸样品尺寸为 $2.5\text{mm} \times 2\text{mm} \times 16\text{mm}$, 在 AG-250KNE 实验机上进行拉伸实验。TEM 样品的制备过程为: 线切割出 0.4mm 的薄片, 机械减薄至约 $35\mu\text{m}$, 最后离子减薄至样品穿孔, TEM 观察是在 JEM-2000EXII 上进行的。

2 实验结果及讨论

2.1 合金的显微组织

2.1.1 制备态

经化学分析知, 制备态 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 共晶合金的 Al, Hf 和 Si 含量分别为 (wt%): 17.5, 1.5, 0.03。显微组织形貌是由灰白色的 NiAl (β) 基体, 黑色的层片状 Cr (Mo) 相组成的共晶合金, 在相界面处聚集有白色不连续分布的网状第三相, 如图 1a 和 b 所示, 白色相的 EDS 成分分析结果 (原子百分数, %) 为: Al 23.48, Ni 48.78, Hf 21.46, Si 3.68,

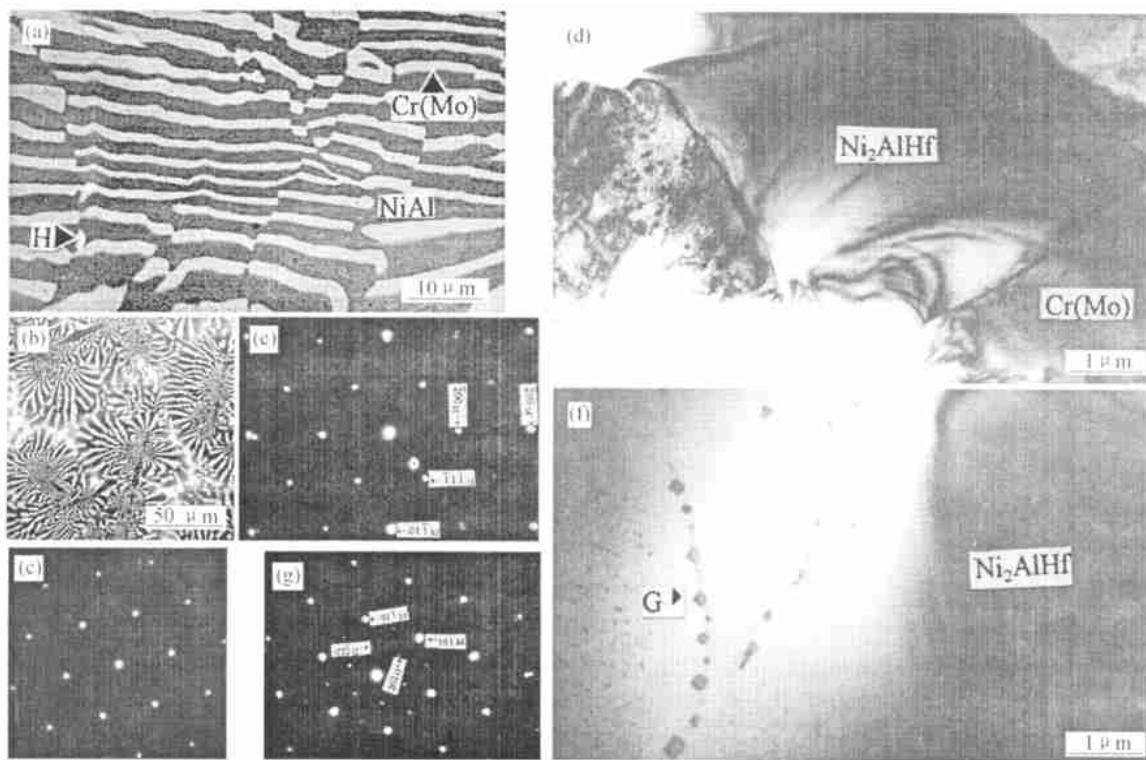


图 1 定向凝固 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金的显微组织

Fig. 1 The microstructure of directionally solidified NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf composite at as-fabricated state

- (a) SEM macrograph of as-fabricated composite at longitudinal section;
- (b) SEM macrograph of as-fabricated composite at transverse section;
- (c) Diffraction pattern of NiAl and Cr (Mo) phase which indicates that their growth direction is $\langle 111 \rangle$;
- (d) TEM morphology of Heusler phase at NiAl/Cr (Mo) interface;
- (e) corresponding diffraction of Ni_2AlHf and NiAl phases;
- (f, g) Morphology of fine G-phase co-existing with Ni_2AlHf and corresponding diffraction of NiAl and G-phase

Cr 2.59, 其中 Ni Al Hf 2 1 1, 确定白色相为 Ni_2AlHf 相, 并且含有少量的 Si 和 Cr 元素, Si 元素的来源主要是由于定向凝固过程中所用的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 模壳引起的^[10,11]。图 1c 是层片状 Cr (Mo) 和 NiAl 基体两相的复合电子衍射谱, 两相所有的衍射斑点都重合, 可见 Cr (Mo) 和 NiAl 两相呈典型的立方-立方取向关系, 即 $(111)_{\text{NiAl}} // (111)_{\text{Cr(Mo)}}$, $(101)_{\text{NiAl}} //$

$(10\bar{1})_{\text{Cr(Mo)}}$, 这与 Cline 等人^[5]的报道是一致的。在 TEM 下观察, 发现 Cr (Mo) 相中有细小的沉淀相析出, 根据以前的工作^[12], 这些相 NiAl 相。图 1d 是块状相分布在 Cr (Mo) 和 NiAl 的相界上的 TEM 相, 经选区电子衍射 (图 1e) 表明此相为 L_{21} 结构的 Heusler 相; 同时, 在 Heusler 相周围存在大量细小弥散分布的方型颗粒 (图 1f), 经选区电子衍射 (图 1g) 表明此

相为 $M_{n23}Th_6$ 型结构的 $Ni_{16}Hf_6Si_7$ 相, 细小弥散分布的 $Ni_{16}Hf_6Si_7$ 相平均尺寸为 $5 \sim 20nm$ 之间, $Ni_{16}Hf_6Si_7$ 相的引入主要是与定向凝固过程中使用的 $Al_2O_3-SiO_2$ 模壳有关。

根据 NiAl–Cr (Mo) 伪三元相图^[5] 和 Takeyama^[13] 的 NiAl–Ni₂AlHf 伪二元相图, 可以推断 NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf 合金的成分接近共晶合金的成分并在 1445 ℃ 合金发生共晶反应:

$L: NiAl (Hf, Si) + Cr (Mo)$ (1)
Hf 和 Si 元素固溶在 NiAl 中, 随着温度的降低, 被排斥到最后凝固的 NiAl 和 Cr (Mo) 相的界面处, Ni_2AlHf 相和 $Ni_{16}Hf_6Si_7$ 相就沉淀在相界面区域, 即 $NiAl (Hf, Si) \rightarrow NiAl + Ni_2AlHf + Ni_{16}Hf_6Si_7$ (2)
这就是为什么 Ni_2AlHf 总是分布在 NiAl 和 Cr (Mo) 的相界面, 以及块状 Ni_2AlHf 和细小弥散的 $Ni_{16}Hf_6Si_7$ 相在一起的原因。

2. 1. 2 热等静压态 (1300 ℃/100MPa/2h)

热等静压处理能有效的消除缺陷, 提高合金的致密化程度, 同时还有可能使合金发生相变。此合金经 HIP 处理后 NiAl 和 Cr (Mo) 共晶形貌没有发生明显变化, 但聚集在 NiAl 和 Cr (Mo) 相界处的 Heusler 相数量明显减少, 如图 2a 所示。在 NiAl 基体中存在弥散的 Ni_2AlHf 相, 但是此弥散相很不均匀, 在靠近 NiAl 和 Cr (Mo) 相界面较多, 这与合金热等静压前的组织分布状态有关。同时, 在透射电镜下观察不到方型 G 相的存在, 这主要是由于 G 相的熔点较低^[10], 在 HIP 处理过程中已经分解了。

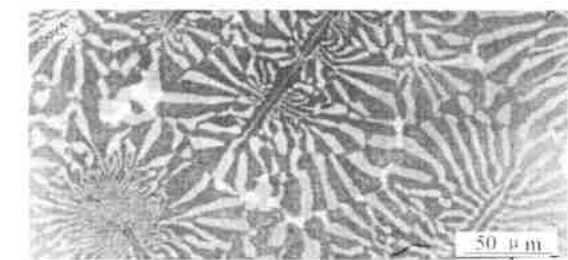


图2 HIP 处理后 NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf 合金的微观组织

Fig. 2 The microstructure of directionally solidified NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf composite after HIP treatment
(a) SEM macrograph after HIP treatment at transverse section; (b) Morphology of dispersed Heusler phase in NiAl matrix

2. 2 合金的力学性能

合金的室温至高温压缩性能测试结果示于图 3, 图中同时给出了热压放热反应合成 (HPES) 方法制备的 NiAl–28Cr–6Mo^[12] 合金和铸造 NiAl–28Cr–5Mo–

1Hf 合金^[9] 的压缩强度, 以便比较。显然 Hf 的加入提高了 NiAl/Cr (Mo) 合金的强度, 而经定向凝固后合金的压缩强度进一步提高, 说明定向凝固产生的层片状组织有利于合金综合性能的提高。

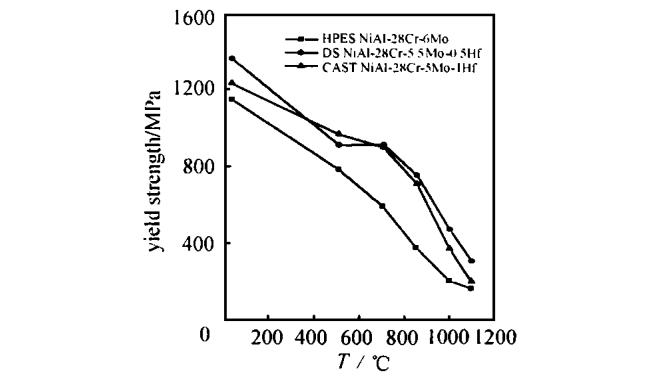


图3 定向凝固 NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf 合金的室温至高温压缩性能
Fig. 3 Compressive yield strength of directionally solidified NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf composite as a function of temperature at a strain rate of $2 \times 10^{-3} s^{-1}$

表 1 列出了合金在不同温度、不同应变速率下的高温拉伸性能。从表中可以看出合金的屈服强度随着温度升高或应变速率降低而降低, 比 NiAl/TiC 复合材料的高温性能提高很大, 调整定向凝固的工艺参数, 可以获得更高性能的合金。表中的 1030 ℃ 时 δ 值很高, 说明实验合金发生了韧脆转变, 可以推断此合金的 BDTT 在 1000 ℃ 左右, 低于 AFN–20 合金的 BDTT^[8]。由表中可见, 定向凝固合金的性能优于铸造

表 1 热等静压处理后定向凝固 NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf 合金的高温拉伸性能

Table 1 The tensile property of directionally solidified NiAl–28Cr–5.5Mo–0.5Hf composite after HIP treatment					
材料	温度 / ℃	应变速率 / s^{-1}	$\sigma_{0.2}$ / MPa	UTS / MPa	$\delta / \%$
NiAl28Cr5.5Mo0.5Hf ^a	980	1.04×10^{-3}	358	372	3.2
NiAl28Cr5.5Mo0.5Hf	930	1.04×10^{-4}	419	435	0.8
NiAl28Cr5.5Mo0.5Hf	980	1.04×10^{-3}	414	459	2.0
NiAl28Cr5.5Mo0.5Hf	980	3.12×10^{-4}	376	415	0.7
NiAl28Cr5.5Mo0.5Hf	1030	1.04×10^{-3}	345	370	37.5
NiAl/TiC ^[14]	900	1.67×10^{-4}	178	201	5.3
NiAl/TiC ^[14]	980	1.67×10^{-4}	156	173	7.7

^a 代表普通铸造态合金^[9], 这与材料的制备工艺不同造成的不同结构有关, 本实验采用定向凝固工艺制备合金的组织是由柱状晶构成, 高于由等轴晶构成的铸造合金。此外, 在

基体中发现大量弥散分布的 Heusler 相 (如图 2b 所示), 也有助于合金性能的提高。

一般说来, 定向凝固共晶合金的强度是由第二相控制的^[6], Cr (Mo) 相存在的形貌和共晶间距都能影响合金的强度, NiAl 和 Cr (Mo) 半共格界面上存在的位错网也能提高强度, 如图 4 所示。

界面位错网对合金的强化效应可用下式来估算:

$$f = \frac{G\Delta b}{2\pi b} \quad (3)$$

其中 G 是剪切模量, b 是界面位错的 Burgers 矢量, Δb 是 NiAl 和 Cr (Mo) 两相的晶格常数差。因为 NiAl 中 $\langle 001 \rangle$ 型位错是最稳定的位错, 所以界面位错的柏氏矢量 b 大小为 0.2887nm , G 取 NiAl 的 $\langle 111 \rangle$ 取向的剪切模量 44.5 , Δb 为 0.0055nm , 代入以上数据得出, 界面位错网的强化效应 = 0.135GPa , 说明界面位错网可在一定程度上提高合金的强度。

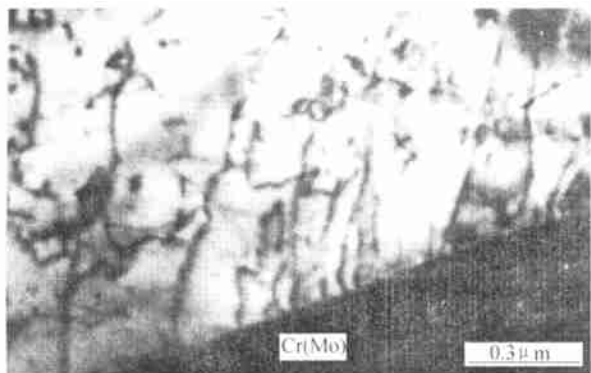


图 4 NiAl 中的位错被钉扎在 NiAl/Cr (Mo) 相界面上

Fig. 4 The dislocation pinned at NiAl/Cr (Mo) interface in NiAl phase

3 结论

(1) 定向凝固态 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金的组织是由 NiAl (β) 相, 层片状 Cr (Mo) 相和不连续分布的 Heusler 相组成, 在 NiAl/Cr (Mo) 相界附近区域存在 Heusler 相和方型 G 相。

(2) HIP 处理后, 合金在 NiAl/Cr (Mo) 相界上的 Heusler 相减少, G 相消失。

(3) 定向凝固 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金具有优异的高温力学性能, 弥散强化和固溶强化是其高温力学性能提高的主要原因。

参考文献

- [1] Bowman P R, et al. Metall Trans, 1995, 26A: 615.
- [2] Liu C Y, et al. Mater Sci Eng, 1995, A191: 49.
- [3] Chiu H P, et al. Mater Sci Eng, 1995, A203: 81.
- [4] Cline H E, et al. Metall Trans, 1971, 2 (1): 189.
- [5] Cline H E, et al. Metall Trans, 1970, 1 (10): 2907.

- [6] Johnson D R, et al. Intermetallic, 1995, 3 (1): 99.
- [7] Darolia R. JOM, 1991, 43 (3): 44.
- [8] Darolia R, et al. In: Nathal M V, et al ed, Structural Intermetallics 1997. The Minerals, Metals and Materials Society, 1997: 585.
- [9] 崔传勇, 郭建亭. 金属学报, 1999, 35 (5): 477.
- [10] Locci I E, et al. J Mater Res, 1996, 11: 3024.
- [11] Grag A, et al. Acta Metall Mater, 1996, 44 (7): 2809.
- [12] Jiang D T, Guo J. T Mater Lett, 1998, 36 (7): 33.
- [13] Takeyama M, Liu C T. J Mater Res, 1990, 5: 1189.
- [14] Xing Z P, et al. Metall Trans, 1997, 28A, 1079.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59895152) 和国家 863 (715-005-0030) 资助项目

收稿日期: 2000-03-20; 修订日期: 2000-07-17

作者简介: 崔传勇 (1972-), 男, 博士研究生。联系地址: 中国科学院金属研究所六室 (110015)。

本文编辑: 孙常青

(上接第 46 页)

简化了的第二疲劳图比较直观地显示了吊架再承受这样高的载荷疲劳失效的可能性^[2] (图 4)。对于铝合金来说, 其疲劳极限 σ_{-1} 大约为强度 σ_b 的三分之一, 即 117.56MPa 。吊架工作时所承受的平均应力大约为 97.2MPa , 这时所能承受的最大应力幅为 85.2MPa , 因此, 无论是只考虑主要载荷①时, 还是同时考虑主要载荷、次要载荷和过载的影响②时, 吊架所承受的交变应力半幅都很大, 即使是安全系数取 1 的情况下, 也落在了疲劳失效区中, 发生疲劳失效。

从吊架应力计算和强度测试结果可以看出, 在应力最大的位置, 选择强度水平比较低的铝合金, 显然不合适; 另外吊架使用的铝合金的疲劳极限也比较低, 正常工作时承受较大的交变应力半幅, 必然会产生疲劳裂纹。

5 结论

- (1) 吊架失效位置应力较大。
- (2) 吊架失效模式为大应力疲劳破坏。
- (3) 吊架上的裂纹是由于设计不合理导致的。

参考文献

- [1] 周新年. 架空索道理论与实践 [M]. 北京: 中国林业出版社, 1996
- [2] 钟群鹏, 田永江. 失效分析基础知识 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1990

收稿日期: 2000-10-10

作者简介: 张峥 (1965-), 男, 副教授。联系地址: 北京航空航天大学材料系 (100083)

本文编辑: 孙常青