

Ni₃Al+ Ni₇Hf₂ 定向共晶合金的凝固行为

Solidification Behavior of Ni₃Al/ Ni₇Hf₂ Directionally
Solidified Eutectic Alloys

郑运荣^{1,2}, 马书伟^{1,2}, 张军¹, 黄卫东¹, 傅恒志¹

(1 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072;

2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

ZHENG Yun-rong^{1,2}, MA Shu-wei^{1,2}, ZHANG Jun¹, HUANG Wei-dong¹, FU Heng-zhi¹

(1 State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University,

Xi'an 710072, China; 2 Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 研究了 Ni₃Al/ Ni₇Hf₂ 定向共晶复合材料的组织和凝固行为。结果表明, Ni-5.8Al-32Hf 和 Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W 合金是这类 Ni₃Al/ Ni₇Hf₂ 定向共晶复合材料的合适成分。这两种合金在铸态下存在 Ni₃Al 和 Ni₇Hf₂ 相。缓慢凝固时会出现少量 β -NiAl 相。三元合金和五元合金的凝固范围分别为 41 和 57 , 临界 G/R 值分别为 5×10^5 和 $7 \times 10^6 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对三元合金在温度梯度 $G = 250 \cdot \text{cm}^{-1}$ 和生长速率 $R = 5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 对五元合金在 $G = 350 \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $R = 1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下制备了平行于生长方向定向排列 Ni₃Al/ Ni₇Hf₂ 片状共晶材料。

关键词: 定向共晶合金; 凝固; 显微组织

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 07-0003-04

Abstract: Microstructure, and solidification behavior of Ni₃Al/ Ni₇Hf₂ composites were investigated. The results show that the Ni-5.8Al-32Hf and Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W alloys are suitable composition for directionally solidified eutectic composites. Ni₃Al and Ni₇Hf₂ phases exist in as-cast alloy, but small amount of β -NiAl phases appears in the slowly solidified alloys. The solidified temperature ranges of the ternary alloy and the quinary alloys are 41 and 57 respectively. The critical ratio of G/R is found to be 5×10^5 and $7 \times 10^6 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$. The lamellar Ni₃Al/ Ni₇Hf₂ eutectic aligned parallel to the direction of solidification was prepared with $G = 250 \cdot \text{cm}^{-1}$ and $R = 5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ for the ternary alloy, and $G = 350 \cdot \text{cm}^{-1}$ and $R = 1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ of the quinary alloy.

Key words: directionally solidified eutectic alloy; solidification; microstructure

随着航空发动机的不断发展, 对涡轮叶片材料的要求越来越高, 更有效地提高这类材料的承温能力是人们追求的目标。定向共晶自生复合材料就是在更高涡轮温度下使用的一种有前景的高温结构材料。

已发展了一系列共晶自生复合材料, 这些材料大多以 Ni, Co, Fe 或者它们的金属间化合物为基, 以金属间化合物、难熔金属和碳化物作增强体。其中, 最具代表性的是 $\gamma + \text{TaC}$ 棒状共晶^[1]和 $\gamma/\gamma + \text{Ni}_3\text{Nb}$ 片状共晶^[2]。迄今为止, 尚未见到以 Ni₇Hf₂ 相作为增强体的自生复合材料的有关报导。我们前期研究证明存在 $\gamma + \text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶。一方面, Ni₇Hf₂ 是塑性较好的金属间化合物之一, 它的显微硬度与 γ 和 γ 相接近; 另一方面, 高温合金中 Ni₃Al (γ) 是主要强化相, 高温稳定性好, 有较好的塑性, 并且 Hf 在 γ 相中扩散很慢, 而层状共晶通常比纤维状组织有更优异的热稳定性^[3], 可以预料, DS γ /Ni₇Hf₂ 共晶复合材料应该是塑

性好, 高温强度高, 稳定性好的复合材料。

本研究的目的是研制出一种以 Ni₃Al (γ) 为基, 以金属间化合物 Ni₇Hf₂ 为增强体的定向共晶复合材料。选择合适的共晶合金成分的研究已经完成^[4], 本文旨在探明凝固条件对共晶合金生长形态的影响, 在此基础上确定获得共晶合金复合材料的凝固条件。

1 试验材料及试验方法

Ni-5.8Al-32Hf 和 Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W 合金均采用真空电弧熔炼。为了使成分均匀, 反复熔炼四次, 重量损失均小于 0.5%, 因此, 配料成分可以看成是合金的名义成分。每种成分合金先制成圆饼状钮扣锭, 锭重 150g, 两钮扣锭重熔成重约 300g 的长棒状锭。

定向凝固试验是在西北工业大学国家铸造重点实验室 ZGG 定向凝固装置上完成的。该装置采用液

体金属冷却、移动模的运转方式,炉子工作温度为1400~1500,真空度0.2Pa,温度梯度 G 为350/cm,拉锭速度 R 在1~40 $\mu\text{m/s}$ 范围。定向凝固用的壳型采用二端开口的内径为7mm的熔融高纯 Al_2O_3 薄壁管。从棒状铸锭线切割下 $\phi 9\text{mm} \times 100\text{mm}$ 试样放进管内熔化并定向凝固成试棒。

差热分析的仪器是美国PERKIN-ELMER公司的DTA7,用氩气保护,压缩氮气冷却,纯铂作参比样,升温速度为10/min,重点测试在1150~1300温度范围的相变。金相试样按标准制样技术抛光后用1:2:7的氢氟酸,硝酸,水溶液化学浸蚀显示一般组织。用扫描电镜和能谱测定相成分,并在Ru200旋转阳极X射线衍射仪上作衍射试验鉴定各相。

2 试验结果与讨论

2.1 合金铸态显微组织

Ni-5.8Al-32Hf合金铸态组织如图1所示。其主要组织是 $\gamma + \text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶(图1A区),在最后凝固区由于Al的偏析形成少量 $\beta\text{-NiAl} + \text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶(图1B区),此外,偶尔还有长片状初生 Ni_7Hf_2 。

图2是Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W合金的显微组织,有初生 γ , $\gamma + \text{Ni}_7\text{Hf}$ 二相共晶区(A区)和 $\gamma + \beta\text{-NiAl} + \text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 三相共晶(B区)。X射线衍射结果也证明合金中存在 γ , $\beta\text{-NiAl}$ 和 Ni_7Hf_2 相(图3)。

2.2 Ni₃Al + Ni₇Hf₂合金的凝固

2.2.1 合金的凝固参数

对Ni-5.8Al-32Hf合金(简称三元合金)和Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W(简称五元合金)分别作了熔化和凝固时的差热分析(DTA),凝固DTA结果示于表1。

根据差热分析冷却曲线可以看出,三元合金在凝固时存在三个放热峰,分别对应于初生 Ni_7Hf_2 析出, $\gamma + \text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶和 $\gamma + \beta\text{-NiAl} + \text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 三个放热峰,这些结果与显微组织分析相吻合。

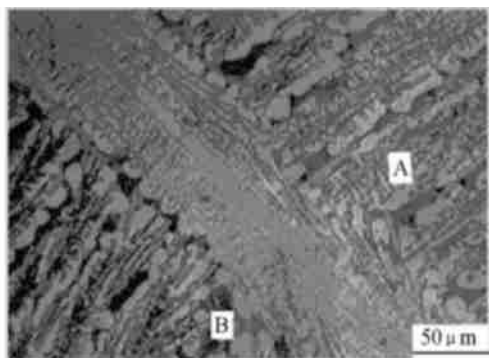


图1 Ni-5.8Al-32Hf合金铸态组织

Fig. 1 As-cast microstructure of Ni-5.8Al-32Hf alloy

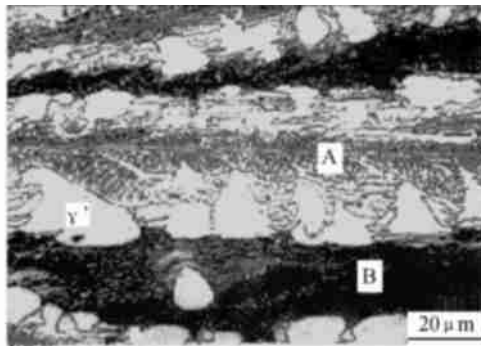


图2 Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W合金显微组织

Fig. 2 As-cast microstructure of Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W alloy

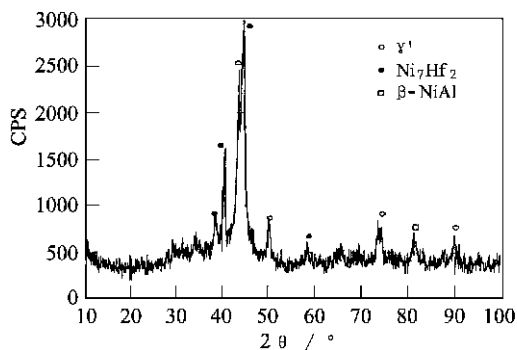


图3 Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W合金的X-射线衍射图

Fig. 3 Xray diffraction pattern of Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W

表1 两种合金DTA结果

Table 1 DTA results of two alloys

合金	凝固温度/ /	初生 Ni_7Hf_2 析出温度范围/ /	$\gamma + \text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶析出温 度范围/ /	胞间共晶 析出温度 /
Ni-5.8Al-32Hf	1232~1191	1232~1225	1212~1210	1201~1191
Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W	1185~1128		1185~1150	1140~1128

获得定向凝固组织的判据为 $G/R \geq \Delta T/D$ 。本研究工作的两个合金的凝固范围 ΔT 在40~60之间, D 约为 $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 量级,估算出临界 G/R 在 $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。根据文献[5], $\gamma/\gamma + \delta$ 共晶和 $\gamma/\gamma + \alpha$ 共晶的临界 G/R 分别为 5.4×10^5 和 $1.8 \times 10^5 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ 落在估算的范围,根据所用设备的温度梯度在 $250 \sim 300 \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围,故在本试验选择拉锭速度在 $0.5 \sim 20 \times 10^{-4} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围。

2.2.2 Ni-5.8Al-32Hf合金的定向凝固

三元合金在 $G = 250 \cdot \text{cm}^{-1}$ 和拉锭速率 $R = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件定向凝固并淬火,其固-液界面的组织如图4所示。在此条件下,初生 Ni_7Hf_2 相最先伸向液

相, 而 γ -Ni₇Hf₂ 呈胞状, 在胞状共晶心部 γ + Ni₇Hf₂ 共晶呈粗片状平行排列, 胞的边缘区, 共晶排列呈发散状, 而胞间有 β -NiAl + Ni₇Hf₂ 共晶析出。

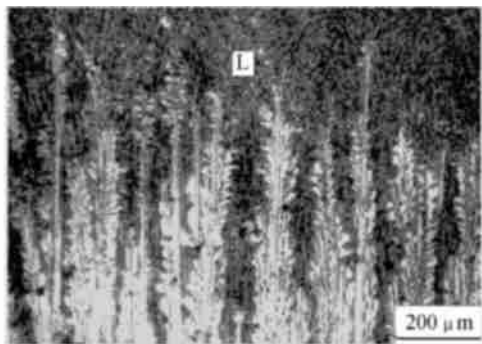


图4 Ni-5.8Al-32Hf合金在 $G = 250 \text{ cm}^{-1}$ 和 $R = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下定向凝固淬火组织

Fig. 4 Directionally solidified and quenched microstructure of Ni-5.8Al-32Hf at $G = 250 \text{ cm}^{-1}$ and $R = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

图5 显示出胞间液体的凝固状态, 在 AA 线的左侧, 胞间为液态, 淬火时形成的共晶组织很细, 在光

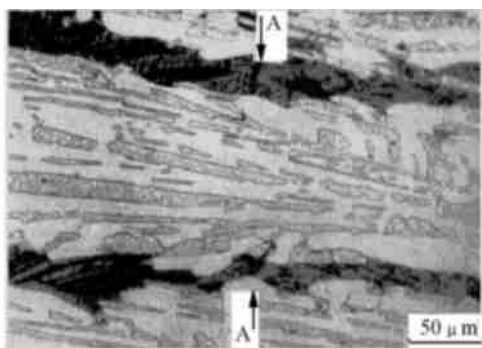


图5 Ni-5.8Al-32Hf合金在 $G = 250 \text{ cm}^{-1}$ 和 $R = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下定向凝固淬火后显示胞间共晶的 L/S 界面

Fig. 5 L/S interface morphology of Ni-5.8Al-32Hf alloy after directional solidification and quenching at $G = 250 \text{ cm}^{-1}$ and $R = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

学显微镜放大 200 倍下难于区分出共晶的两相。在 AA 线的右侧, 胞间区已经定向凝固成的 β -NiAl + Ni₇Hf₂ 片状共晶沿热流方向规则排列。AA 线标出共晶凝固的平界面。

在 $G = 250 \text{ cm}^{-1}$ 条件下, 试验了不同生长速度下合金纵向凝固组织, 结果示于图 6。从图 6 的系列照片可看出, 随着生长速度 R 的降低, γ /Ni₇Hf₂ 的片状组织排列越来越规则, 当拉锭速度为 $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, γ /Ni₇Hf₂ 生长成完整的定向片层组织 (图 6)。可以看出, 在 $G = 250 \text{ cm}^{-1}$ 时, $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 是它的临界生长速度, 因此临界 $G/R = 5 \times 10^5 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

从图 6 还可看出, 定向凝固时, 在 γ + Ni₇Hf₂

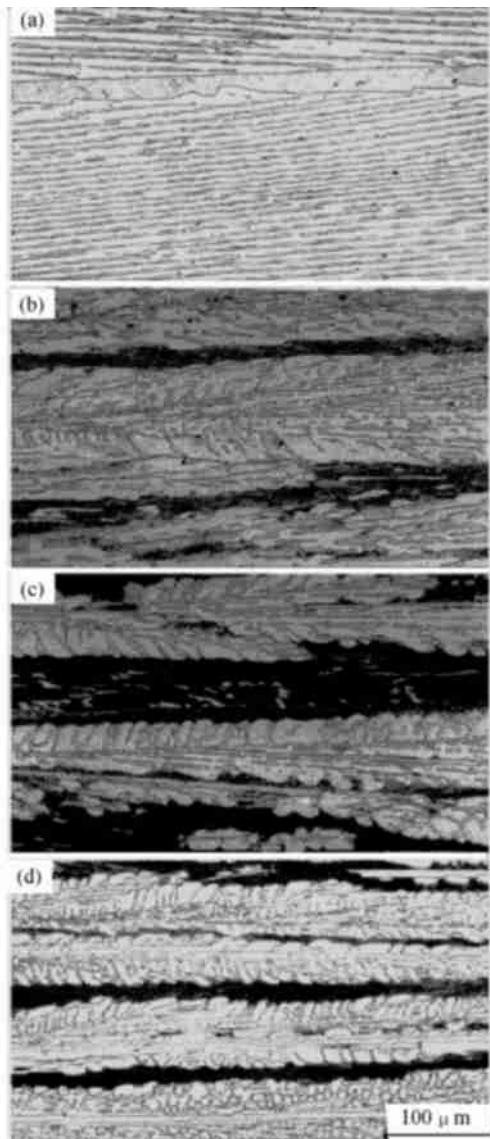


图6 Ni-5.8Al-32Hf合金在 $G = 250 \text{ cm}^{-1}$ 的纵向显微组织

Fig. 6 Longitudinal microstructure of Ni-5.8Al-32Hf alloy at different solidified rate, $G = 250 \text{ cm}^{-1}$
(a) $R = 5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) $R = 10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$;
(c) $R = 20 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) $R = 40 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

共晶胞间的 β -NiAl + Ni₇Hf₂ 共晶量也随 R 变化。生长速度由 $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 升高至 $20 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 胞间共晶量越来越多, 但生长速度继续增大, 胞间共晶量反而减少。

图 7 是拉锭速度为 $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时获得的 γ /Ni₇Hf₂ 定向片状共晶的显微组织。无论在纵切面或横切面上, 都可看到大片状的初生 Ni₇Hf₂ 相。原来存在于母合金中的 β -NiAl + Ni₇Hf₂ 共晶完全消失。用定量金相技术测得 γ + Ni₇Hf₂ 共晶中 Ni₇Hf₂ 相约为 40 vol%, 共晶片间距约 $9 \mu\text{m}$ 。

为了消除初生 Ni₇Hf₂ 相, 可进一步提高 G/R 值。当 G 提高至 350 cm^{-1} 时, 采用 $R = 5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的拉

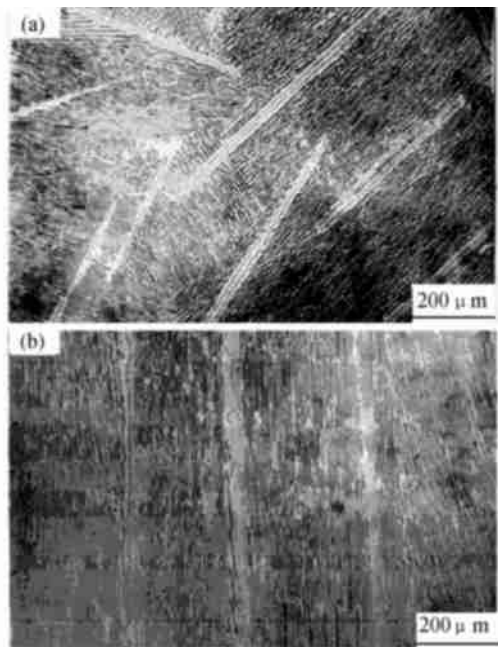


图7 Ni-5.8Al-32Hf的 γ +Ni₇Hf₂共晶组织 (a) 横切面;
(b) 纵切面, 凝固条件: $G=250 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$, $R=5\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Fig. 7 γ +Ni₇Hf₂ eutectic microstructure of Ni-5.8Al-32Hf
alloy at $G=250 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $R=5\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;
(a) transverse section; (b) longitudinal section

锭速度有效地抑制了Ni₇Hf₂相的析出, 得到了100%的 γ /Ni₇Hf₂定向共晶组织。

2.2.3 Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W合金的定向凝固

五元合金由于W, Cr在Ni₇Hf₂中的溶解度很低, 凝固过程中, 它们被排向S/L界面前沿形成富集层。如液相温度梯度较小, 拉锭速度过快, 富集层来不及扩散就会在界面附近形成成分过冷区, 使维持平界面的生长条件更加困难。事实上用三元合金平界面生长条件于五元合金却不能得到完整的定向共晶组织。

图8是五元合金在不同凝固条件下的S/L界面状态。在 $G=350 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$, $R=3\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时初生Ni₇Hf₂相伸进液相中, 共晶胞凝固前沿呈凸起伏, 已凝固共晶胞内部的Ni₇Hf₂片基本成平行排列(图8a), 当 $R=1\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 消除了初生Ni₇Hf₂相, γ +Ni₇Hf₂共晶的S/L界面趋于平缓(图8b), 与图6三元合金比较, 五元合金的临界 G/R 值至少比三元合金高一个数量级。

3 结论

(1) Ni-5.8Al-32Hf和Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W合金具有 γ +Ni₇Hf₂共晶组织, 并且Ni₇Hf₂相的体积百分数较高, 适宜选作为以Ni₇Hf₂增强的共晶复合材料的合金成分。

(2) Ni₃Al+Ni₇Hf₂共晶的临界 G/R 值为 $5\times$

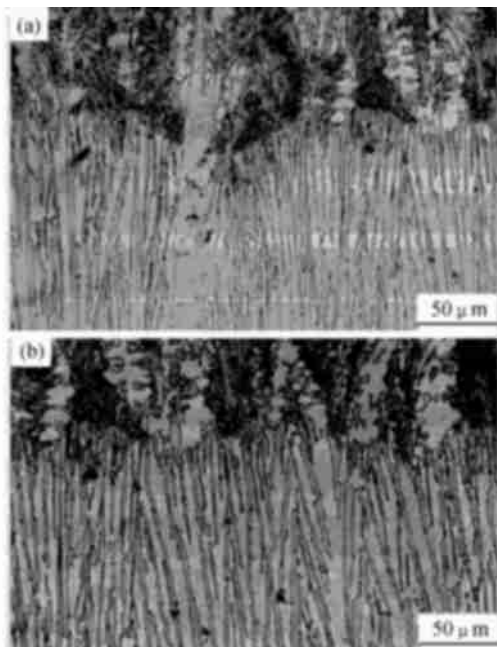


图8 Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W定向凝固+淬火的S/L界面形态
(a) $G=350 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$, $R=3\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$;
(b) $G=350 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$; $R=1\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Fig. 8 S/L interface morphology of Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W
alloy after directional solidification and quenching

$10^5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$, 当 G/R 大于此值时, 可以得到定向很好的Ni₃Al+Ni₇Hf₂共晶片层组织。

(3) Ni-4Al-26Hf-8Cr-4W合金的临界 G/R 值比三元合金大一个数量级。

参考文献

- [1] Drapier J M. Progress in Advanced Directionally Solidified and Eutectic High Temperature Alloys [A]. In: Coutouradis D et al. ed. High Temperature Alloy for Gas Turbine [C]. London: Applied Science Publishers Ltd, 1978, 701-726.
- [2] Neff M A, Rickinson B A et al. The Growth and Morphology of Directionally Solidified Nickel Base $\gamma/\gamma'-\delta$ Superalloys [J]. Metall Trans, 1978, 9B: 469-476.
- [3] Lemkey F D. Solidification Technology [A]. Proceeding of the First Army Materials Technology Conference [C]. Portsmouth New Hampshire: 1972. 165-186.
- [4] 马书伟, 郑运荣等. Al量对Ni-Al-Hf-Cr-W系合金显微组织结构影响 [J]. 航空学报, 1997, 18 (4): 439-443.
- [5] Mclean M, Schubert F. Mechanical Properties of Directionally Solidified Alloys and Eutectic Composites [A]. In: Coutouradis D et al. Ed. High Temperature Alloy For Gas Turbine [C]. London: A applied Science Publishers Ltd, 1978.

收稿日期: 2001-03-23

作者简介: 郑运荣 (1941-), 男, 研究员, 联系地址: 北京市 81 信箱科技委 (邮编 100095)