

# 热等静压对 NiAl-Cr (Zr) 金属间化合物合金显微组织和性能的影响

Influence of Hot Isostatic Pressing on Microstructure and Properties of NiAl-Cr (Zr) Intermetallic Alloy

齐义辉<sup>1, 2</sup>, 郭建亭<sup>1</sup>, 崔传勇<sup>1</sup>, 李谷松<sup>1</sup>

(1 中国科学院金属研究所, 沈阳 110015; 2 辽宁工学院, 锦州 121001)

QI Yi-hui<sup>1, 2</sup>, GUO Jian-ting<sup>1</sup>, CUI Chuan-yong<sup>1</sup>, LI Gu-song<sup>1</sup>

(1 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China;

2 Liaoning Institute of Technology, Jinzhou 121001, China)

**摘要:** 研究了铸造和经热等静压 (HIP) 处理的 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 多相金属间化合物合金的显微组织和高温力学性能。结果表明, 经 HIP 处理后, 共晶胞尺寸变化不大, 但 -Cr 相变粗, 变长; 胞界上的 Ni<sub>2</sub>AlZr 相转变为富 Zr 相。HIP 处理后, 压缩屈服强度明显提高, 在 1273K, 应变速率为  $1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  时,  $\sigma_2$  增加约 50%; 应变速率为  $1.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  时,  $\sigma_2$  增加约一倍。在 1373K 时,  $\sigma_2$  增加的幅度较小。低应变速率时, HIP 处理后的压缩真应力-真应变曲线也与铸态的显著不同。高温压缩变形很好地符合幂指数规律和温度补偿的幂指数规律。TEM 观察表明, HIP 处理后的高温变形受亚晶粒的形成控制。

**关键词:** NiAl; 显微组织; 高温力学性能

中图分类号: TG113.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 07-0015-04

**Abstract:** The microstructure and high temperature mechanical properties of as-cast and HIP-ed multiphase NiAl-33.5Cr-0.5Zr intermetallic alloy were investigated. The results indicates that the magnitude of the eutectic cell of the HIP-ed alloy is at least the same as as-cast, but -Cr phase turn out coarser and longer, the Ni<sub>2</sub>AlZr phase at the cell boundary is converted to Zr-rich phase. After HIP-ed, the compressive yield stress is significantly increased. When the strain rate is  $1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  at 1273K, the compressive yield stress has an approximate 50% increase and when the strain rate is  $1.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  at 1273K, the compressive yield stress has an approximate 100% increase. The curves of the true compressive stress-true strain between as-cast and HIP-ed alloy at low strain rate are significant different. The behavior of high temperature deformation is fitted successfully by power law and temperature-compensated power law. TEM observation indicates that the high temperature deformation mechanism is controlled by subgrain formation.

**Key words:** NiAl; microstructure; high temperature mechanical property

B2 结构金属间化合物 NiAl 具有熔点高, 密度低, 抗氧化性能好及导热率大等一系列特点, 有希望取代镍基高温合金成为下一代高温结构材料; 但室温塑性差, 高温强度低, 阻碍了它的实用化。其中, 制备多相合金便是韧化这类材料的可行途径之一<sup>[1]</sup>, 同时, 这种韧化方法可以保持材料的高强度。定向凝固 NiAl-Cr 共晶原位复合材料, 由于引入了平行生长的难熔金属增强相 Cr 而改善了 NiAl 的韧性和高温强度<sup>[2]</sup>, 是目前综合性能最好的 NiAl 基合金之一, 但其高温强度仍不能与镍基高温合金相比<sup>[2-4]</sup>。合金元素

Ti, Zr, Hf 等在 NiAl 中是强烈形成 Heusler 相的元素, 可显著提高 NiAl 合金的高温强度<sup>[5-7]</sup>, 为此, 在 NiAl-Cr 共晶成分的基础上, 通过加入少量的 Zr 元素来提高共晶合金的高温强度。另外, 定向凝固材料工艺复杂, 横向性能较差, 不易得到大块铸锭, 从成本角度考虑, 铸造合金有很大优势。实践证明<sup>[8]</sup>, 热等静压处理 (HIP) 对消除铸件的疏松、气孔和偏析等缺陷, 改善合金性能是一种行之有效的方法。本工作研究热等静压处理对 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 金属间化合物合金显微组织和高温力学性能的影响。

## 1 试验材料及方法

试验合金采用 99.9%Ni, 99.9%Al, 99.5%Cr 和 99%Zr 作为原材料, 在真空感应炉中熔炼, 并浇铸成  $6\text{mm} \times 30\text{mm} \times 60\text{mm}$  的板状坯料。热等静压处理工艺参数为 1423K, 200MPa, 3h, 在氩气中进行。合金的名义成分为 Ni33, Al33, Cr33.5, Zr0.5 (原子百分比)。尺寸为  $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 6\text{mm}$  的压缩试样用线切割加工而成, 试样长度方向平行于凝固方向。压缩测试使用 Gleeble1500 型电伺服系统加热的热模拟机在空气中进行。金相观察在 JSM-6310F 冷场发射扫描电镜上进行, 采用电解腐蚀, 电解液为高氯酸和冰醋酸 (1:4)。透射电镜样品采用标准的离子减薄技术制作, 使用 Philips STEM 420 型分析电镜观察, 操作电压为 120kV。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 显微组织

扫描电镜观察及 EDS 成分分析结果表明, 铸造 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 共晶合金的宏观组织 (如图 1a) 由 -NiAl 基体和棒状或板状 -Cr 组成共晶胞, 共晶胞的尺寸为  $50 \sim 75 \mu\text{m}$ 。共晶胞的胞界上呈半连续分布的浅白色的第三相为  $\text{Ni}_2\text{AlZr}$  (Heusler 相)。胞心处的 -Cr 相细小、等轴, 并向周围发散, 同时 -Cr 逐渐增大, 胞壁处最大, 且与胞壁垂直。组织呈所谓的“菊花”状分布, 这种组织形貌与 Cline 等人<sup>[2]</sup>的研究结果一致。这是由于凝固时固液界面呈较尖的凸凹状和界面处垂直于凝固界面的凝固速率较小的缘故。

热等静压(HIP)处理后的显微组织如图 1b 所示。由图可见, 共晶胞的尺寸变化不大,  $\text{Ni}_2\text{AlZr}$  (Heusler) 相转变为富 Zr 相, EDS 成分分析表明, 含有 Zr83.77, Ni5.4, Cr10.65 (原子百分比), 几乎不含 Al 或很少含 Al。-Cr 相变粗, 变长, 特别在胞界处。还可以发现, 经 HIP 处理后, NiAl 基体中存在弥散分布的 -Cr 相, 同时, -Cr 棒 (或板) 中也弥散分布着 NiAl 相。这些都是 HIP 处理时, 由于高温高压的作用, 原子扩散加速, 使受原子扩散控制的过程变得容易。Heusler ( $\text{Ni}_2\text{AlZr}$ ) 相是一种有序度比 NiAl 更高的 L21 型结构, 这种结构可以看成 B2 有序体心结构经演化而成。经 HIP 处理,  $\text{Ni}_2\text{AlZr}$  相转变为富 Zr 相的一种可能的原因是 Cr 的作用。在高温高压下, Cr 扩散到 Heusler 相中, 使 Heusler 相的有序度降低, 稳定性下降, 直至  $\text{Ni}_2\text{AlZr}$  相在 Cr 的作用下变成 NiAl 和富 Zr (Cr, Ni) 相, 这与富 Zr 相含有较多的 Cr 和几乎不含 Al 的现象一致。关于这一转变的机理

还有待进一步研究。

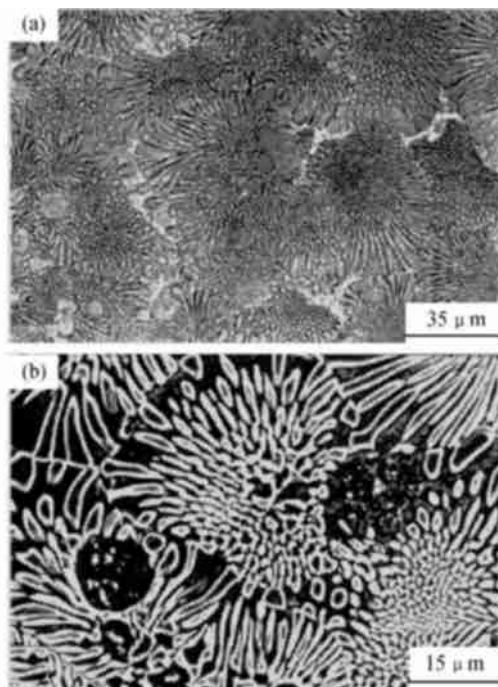


图 1 铸态和热等静压态的 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的显微组织

(a) 铸态背散射电子像; (b) 热等静压二次电子像

Fig. 1 Microstructures of as-cast and HIP-ed NiAl-33.5Cr-0.5Zr alloy

(a) Backscattered electron image of the as-cast microstructure;

(b) Second electron image of the HIP-ed microstructure

### 2.2 高温压缩性能

图 2a, 2b 是铸态的 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金在 1273K 和 1373K 压缩的真应力-真应变曲线。图 2c, 2d 是经 HIP 处理后, 在测试条件完全相同的情况下, 该合金的压缩真应力-真应变曲线。HIP 处理后, 合金的屈服强度明显提高, 在 1273K, 应变速率为  $1.04 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  时, 屈服强度增加约 50%; 而此温度下在低应变速率时增加更显著, 如  $1.04 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  和  $5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$  时, 屈服强度增加约一倍。在 1373K 时, 屈服强度增加的幅度小于 1273K 时增加的幅度, 这与高温下原子扩散加速, 位错滑移和攀移容易, 发生应变软化等因素有关。

另外, 还有几个明显的趋势: (1) 同一温度下, 合金的强度都是随应变速率的减小而降低。(2) HIP 处理后, 压缩的真应力-真应变曲线也与铸态的显著不同, 特别在低应变速率情况下。即  $1.04 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  时, 与铸态的结果类似, 在开始的 1% ~ 3% 的应变范围内, 快速地加工硬化, 随后伴随着相对恒应力下的连续的稳态流变。在低应变速率情况下, 流变应力很快

增加, 达到一个峰值, 随后发生应变软化。此时, 1273K 时软化后是持续的稳态流变, 而 1373K 时软化后又有加工硬化现象, 这与高温下塑性变形容易, 位错密度

增加有关。对铸态和 HIP 处理的合金, 根据真应力-真应变曲线, 固定应变为 3%, 可得到不同温度下流变应力与初始应变速率的关系, 如图 3 所示。由图可见, 用

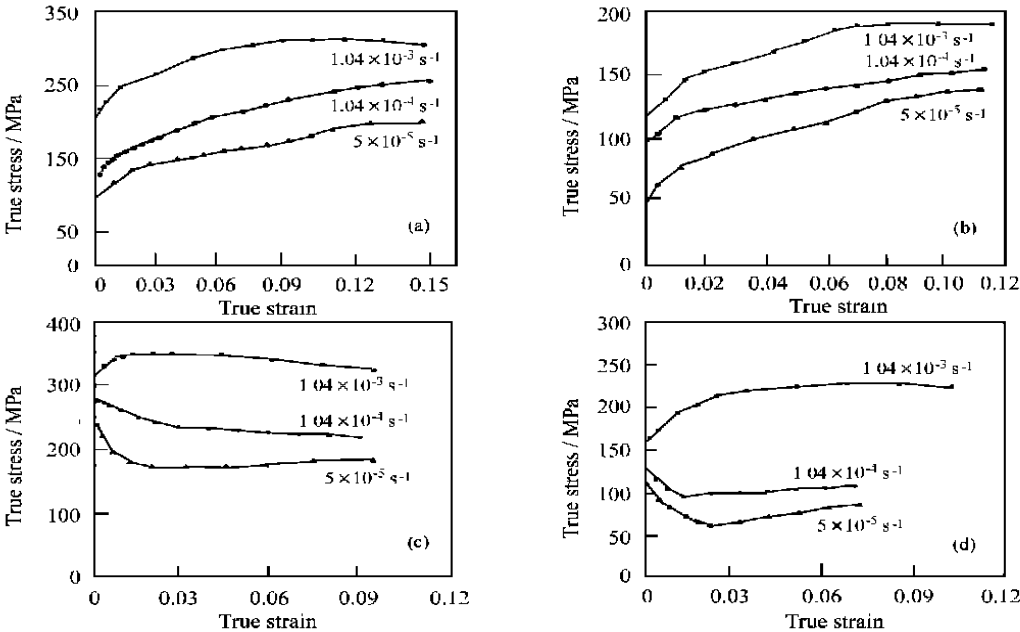


图 2 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的压缩真应力-真应变曲线  
Fig. 2 The true compression stress-strain curves of NiAl-33.5Cr-0.5Zr alloy at various initial strain rates  
(a) 1273K, as-cast; (b) 1373K, as-cast; (c) 1273K, HIP; (d) 1373K, HIP

双对数坐标表示时, 两者呈线性关系。定向凝固的 NiAl-28Cr-6Mo<sup>[4]</sup> 共晶合金和二元 NiAl [001]<sup>[4]</sup> 的真流变应力-应变速率也已给出。运用线性拟合原理分别按如下的幂指数规律和温度补偿的幂指数规律进行拟合:

$$\begin{aligned} &= A \cdot \dot{\epsilon}^n \\ &= B \cdot \dot{\epsilon}^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \end{aligned}$$

式中, A, B 为常数, n 为应力指数, Q 为变形激活能, R 为普适气体常数, T 为绝对温度。线性拟合后的结果示于表 1 和表 2 中, 从表中可以看出 HIP 处理对应

表 1 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的流变应力-应变速率按幂指数规律拟合的结果

1373K	1273K			1273K		
	A	n	r	A	n	r
Cast	$2.62 \times 10^{-16}$	5.18	0.993	$5.69 \times 10^{-18}$	6.44	0.934
HIP	$9.95 \times 10^{-15}$	4.3	0.97	$6.82 \times 10^{-10}$	2.6	0.97

力指数和激活能的影响。从相关系数 r 可知, 合金铸态和 HIP 处理的高温压缩行为能够很好地用上述规律加以描述。Whittenberger 等人的论文<sup>[9]</sup>研究了加 Zr 的 NiAl 合金的高温压缩行为, 当  $n = 3 \sim 4$ ,  $Q = 292 \sim 391 \text{ kJ/mol}$  时, 相应的变形机理被认为是受粘滞滑移控制。而该文研究的多相合金不能简单从 n 和 Q 值说明合金的高温变形机制。通过对该合金在 1273K, 应变速率为  $1.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 压缩变形到应变为 18.4% 时的 TEM 形貌观察 (如图 4) 表明, 在此条件

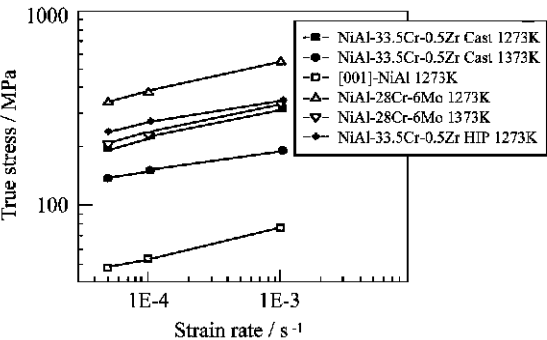


图 3 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 和 NiAl 基合金的真应力-应变速率行为的比较  
Fig. 3 Comparison of true stress-strain rate behavior of NiAl-33.5Cr-0.5Zr and NiAl based alloys

下, 高温变形机制是基于亚晶界的形成, 这与文献 [10] 中报导的结果相一致。

表 2 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的流变应力-应变速率按温度补偿的幂规律拟合的结果

Table 2 Temperature-compensated power-law fitting of true compressive flow stress-strain rate data for NiAl-33.5Cr-0.5Zr alloy

Alloy	$T/K$	$B/s^{-1}$	$n$	$Q/kJ/mol$	$r$
Cast NiAl-33.5Cr-0.5Zr	1273 ~ 1373	0.0066	5.32	334	0.93
HIP NiAl-33.5Cr-0.5Zr	1273 ~ 1373	53.87	3.06	311	0.88
NiAl-28Cr-6Mo <sup>[4]</sup>	1200 ~ 1400	0.0199	6.38	456.6	0.992
NiAl [001] <sup>[4]</sup>	1100-1300	0.00148	6.3	439.3	



图4 1273K 应变速率为  $1.04 \times 10^{-4} s^{-1}$  压缩至 18.4% 应变时形成的亚晶界

Fig. 4 TEM micrograph of subgrain boundaries at 1273K and an initial strain rate of  $1.04 \times 10^{-4} s^{-1}$  to 18.4% strain

### 3 结论

(1) 铸态 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金由 NiAl,  $\gamma$ -Cr 相组成共晶胞, Heusler ( $Ni_2AlZr$ ) 相半连续地分布在胞界上。合金经热等静压处理后, 共晶胞的尺寸变化不大, 但  $\gamma$ -Cr 相变粗、变大, 同时, Heusler 相转变为富 Zr 相。

(2) 热等静压处理使这种合金的高温压缩屈服强度明显增加, 1273K 时压缩屈服强度由高应变速率时增加约 50% 到低应变速率时增加约一倍。1373K 时压缩屈服强度增加的幅度略小。

(3) 这种合金的高温变形可以很好地用幂指数规律和温度补偿的幂指数规律加以描述, 铸造和 HIP 处理的高温压缩行为分别描述为:

$$= 0.0066^{5.32} \exp\left(-\frac{334}{RT}\right),$$

$$= 53.87^{3.06} \exp\left(-\frac{311}{RT}\right),$$

且高温变形由亚晶粒的形成控制。

### 参考文献

- [1] 杨锐. 金属学报, 1997, 33: 107.
- [2] E Cline and J L Walter. Metall Trans, 1970, 1: 2910.
- [3] D R Johnson, X F Chen, B F Oliver. Intermetallics, 1995, 3: 99.
- [4] D R Johnson, X F Chen, B F Oliver, R D Noebe, J D Whittenberger. Intermetallics, 1995, 3: 113.
- [5] R S Polvani, W S Tzeng, P R Strutt. Metall Trans, 1976, 7A: 33.
- [6] R R Bowman, R D Noebe, S V Raj, I E locci. Metall Trans, 1992, 23A: 1493.
- [7] R S Chen, J T Guo, J Y Zhou. Mater Lett, 2000, 42: 80.
- [8] W R Freeman. Met Progr, 1977, 112: 33.
- [9] J D Whittenberger, R D Noebe. Metall Trans, 1996, 27A: 2628.
- [10] J D Whittenberger. J Mater Sci, 1987, 22: 401.

基金项目: 本研究得到国家自然科学基金重大项目 (合同号 59895152) 和 "863" 高技术项目 (合同号 863-715-005-0030) 的资助。  
收稿日期: 2000-08-18

作者简介: 齐义辉, (1965-), 男, 博士研究生, 主要从事钢的化学热处理和高温结构材料研究, 联系地址: 中国科学院金属研究所, 沈阳市文化路 72 号 (110015)

\* \* \* \* \*

### 航空航天用的 PM $\gamma$ -MET 薄板和箔材

目前,  $\gamma$ -TiAl 合金已经有了适合于先进轻重量航空航天结构, 如涡轮发动机热防护系统壁板、喷管、防火壁、导弹等构件的可用的型材、规格和质量标准。预料在制造新一代可返回式飞行器时,  $\gamma$ -TiAl 合金的产量将有一个突破, 因为它可能是其热防护系统的必需材料。在 600 ~ 900 °C 范围,  $\gamma$ -TiAl 合金以其优异的性能成为高温合金的有力竞争者。

Plansee 公司的 PM  $\gamma$ -MET 是一个可用作航空航天高温薄板结构的  $\gamma$ -TiAl 合金。 $\gamma$ -MET 的化学成分 (at%) 为 Ti-46.5Al-4 (Cr, Nb, Ta, B), 性能优异, 且各向同性。已对 PM  $\gamma$ -MET 板材进行了大量热成形试验, 其在 900 ~ 1100 °C 超塑性成形的长的 "帽形" 截面的金相评定中未显示板材微疏松的增大。NASA Glenn 研究中心和 Plansee 联合进行了一个计划, 用 1mm 的  $\gamma$ -MET 板材在标准压机的匹配模具热成形为一种桁架夹芯截面, 然后化学铣削, 并用它们钎接成 180mm  $\times$  20mm  $\times$  40mm 的桁架夹芯结构。这种夹芯结构的强度比预料的要高。

Plansee 公司也正在发展其厚度小于 300  $\mu$ m 的 PM  $\gamma$ -MET 箔材。

(全宏声)