

文章编号: 1004-0609(2006)06-1006-06

Al 含量对 Ni-Al-C 合金凝固组织和性能的影响^①

陈金钊, 朱定一, 林登宜

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

摘 要: 研究了 Al 含量对 Ni-Al-C 系自润滑材料凝固组织的影响, 测试了合金的力学性能和摩擦磨损性能。结果表明: 当 Al 含量为 4.25% 时, 凝固组织中的石墨含量较高, 且以共晶石墨形态为主, 基体为单相 γ -Ni(Al); 随着 Al 含量的增加, 凝固组织中的石墨含量有所降低, 共晶石墨减少, 初生相中石墨占多数并有球化的趋势; 当 Al 含量为 6.85% 时, 合金基体由 γ -Ni(Al) 固溶体和少量 (γ + δ) 共晶组织组成; 当 Al 含量为 8.13%~9.94% 时, 凝固组织由 δ -Ni₃Al 相、(γ + δ) 共晶相和石墨组成, γ -Ni(Al) 固溶体消失; 当 Al 含量为 12.74% 时, 合金基体转变为单相 δ -Ni₃Al, 其网状晶界由高硬度的 Ni₃AlC_{0.5} 相生成。Al 含量较低的合金具有较好的韧性, 提高 Al 含量有利于提高材料的强度和耐磨性。Al 含量为 8.13% 的合金基体组织主要由 (γ + δ) 共晶组成, 晶粒尺寸显著细化, 其综合力学性能显著提高, 摩擦因数小, 磨损率低。

关键词: Ni-Al-C 合金; Al 含量; 凝固组织; 力学性能; 摩擦性能

中图分类号: TF 125.9; TG 111.4

文献标识码: A

Effect of Al content on solidifying structures and properties of Ni-Al-C alloys

CHEN Jin-lu, ZHU Ding-yi, LIN Deng-yi

(School of Materials Science and Engineering,
Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The effect of Al content on the solidifying structures of Ni-Al-C self-lubricating material was studied. The mechanical properties and tribological performances were investigated. The results show that when Al content is 4.25%, the graphite content is high, the eutectic graphite is the main morphology and the matrix of the alloy is single γ -Ni(Al) solution. With the increase of Al content, the graphite content and eutectic graphite of solidifying structures deduce, graphite in primary phase has a tendency of spherical transformation. When Al content is 6.85%, the γ -Ni(Al) solution and a small quantity of (γ + δ) eutectic make up the matrix of the alloy. When the Al contents are 8.13%~9.94%, γ -Ni(Al) solution disappears, the solidifying structures of the alloy are composed of δ -Ni₃Al, (γ + δ) and graphite phases. When the Al content is 12.74%, the matrix are δ -Ni₃Al and Ni₃AlC_{0.5} phases with high hardness observed on reticular intergranular in the alloy. The alloys with lower Al content have preferable ductility, improving the Al content is advantage to improve the mechanical robustness and wear resisting property of materials. The matrix structures of alloy with 8.13% Al consist of (γ + δ) eutectic phases. The grain size is refined obviously and the comprehensive mechanical properties improve obviously. The wear coefficient and the wear loss rate are little.

Key words: Ni-Al-C alloys; Al content; solidifying structure; mechanical properties; tribology properties

镍基合金具有工作温度高、组织稳定、有害相少、抗高温氧化和热蚀能力强的优点, 是高温腐蚀

环境中应用的一类重要材料^[1~4]。组元 Al 的引入进一步提高了材料的抗高温氧化和耐腐蚀性能, 同时

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50471007); 福建省教育厅科技发展资助项目(K02005)

收稿日期: 2005-09-26; 修订日期: 2006-03-07

通讯作者: 朱定一, 博士, 教授; 电话: 0591-87893540; E-mail: zdy7081@163.com

合金中的 γ -Ni₃Al 相能有效提高合金的耐高温性能, 研究发现当镍基高温合金中 γ -Ni₃Al 相的体积分数由 12% 增加至 60% 时, 材料的承温能力大约提高了 200 °C^[5-7]。石墨有着自身独特的润滑性及耐热和抗腐蚀等性能, 是一种良好的固体润滑剂^[8-10]。将石墨通过熔炼法加入到 Ni-Al 基合金中可以获得既能在较高温度和无油润滑工况下工作, 又能保持高温机械强度的固体自润滑材料。最近采用熔炼法制备的 Ni-石墨合金、Ni₃Al-石墨合金、Ni-Cu-石墨系合金和 Ni-Fe-石墨系合金具有石墨分布均匀且不易脱落、组织致密和综合性能高的优点^[11-14]。

朱定一等^[12]研究了 Ni₃Al-石墨固体自润滑材料的组织和性能, 表明 Al 不仅是强化合金基体的元素, 而且是一种使片状石墨转变为球状石墨的球化剂。当 Al 含量很高时, 合金的硬度高, 耐磨性好但韧性显著降低。自润滑材料的力学性能和摩擦磨损性能与合金基体的性质、固体润滑剂石墨的形态和分布密切相关。因此, 需要进一步研究 Al 含量对 Ni-Al-C 合金凝固组织的影响, 以获得具有优良综合力学性能及摩擦磨损性能的 Ni-Al-石墨高温固体自润滑材料。

1 实验

1.1 原料

采用纯度为 99.8% 的电解镍、纯度为 96.4% 的工业纯铝和纯度为 99% 的石墨粉。

按质量分数配比合金, 合金成分如表 1 所列。

表 1 Ni-Al-C 合金的成分
Table 1 Chemical composition of Ni-Al-C alloys (mass fraction, %)

Alloys No.	Al	C	Ni
1	4.25	3.5	Bal.
2	6.85	3.5	Bal.
3	8.13	3.5	Bal.
4	9.94	3.5	Bal.
5	12.74	3.5	Bal.

1.2 熔炼方法

采用真空中频感应熔炼, 熔炼炉型号为 ZG-25 型, 功率为 50 kW。炉衬材料为纯石墨坩埚, 先将称配好的石墨粉放于坩埚底部, 将镍块置于其上, 将待加入的铝块置于加料斗中。炉内用机械泵抽取

真空至 0.125 Pa, 然后充入保护气体氩气。先熔炼 Ni-C 合金, 熔炼温度约为 1 670 °C, 熔化后保温 10 min, 待 Ni-C 液态合金反应均匀后再将铝块由加料斗中倒入液态合金中, 经保温 6~10 min 后, 将熔化好的合金浇注到铸型尺寸为 120 mm × 60 mm × 20 mm 石墨铸型中。

1.3 组织分析

用 XJL-03 金相显微镜、Philips XL30 环境扫描电镜 (ESEM)、ESEM 能谱成分分析 (EDS) 和日本理学 D/max-IIIc X 射线衍射仪对合金的显微组织和物相种类进行分析。

1.4 性能测试

在 MM 200 型环-块磨损实验机上做干滑动摩擦磨损实验, 实验块尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm, 对偶环为 GCr15 轴承钢 (HRC57), 尺寸为 d 40 mm × d 16 mm × 10 mm, 主轴转速为 400 r/min, 法向载荷 p 为 49 N。冲击韧性试样为标准试样, 尺寸为 55 mm × 10 mm × 10 mm。三点弯曲试样尺寸为 60 mm × 10 mm × 6 mm, 两端支点间距为 40 mm。板型拉伸试样的标距段尺寸为 40 mm × 12.5 mm × 2.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 Al 含量对合金凝固组织中的石墨含量和形态的影响

图 1 所示为 Ni-4.25% Al-3.5% C、Ni-6.85% Al-3.5% C、Ni-8.13% Al-3.5% C、Ni-9.94% Al-3.5% C 和 Ni-12.74% Al-3.5% C 合金的凝固组织。通过对大量的合金凝固组织图的观察, 采用计算机图形处理软件 Photoshop 的阈值和直方图功能对不同 Al 含量的合金的石墨面密度进行定量分析, 结果如图 2 所示。

由图 1 和 2 可看出, 随着 Al 添加量从 4.25% 增至 12.74%, 凝固组织中的石墨呈现减少的趋势。这是由于 Al 与 C 原子间的结合力很弱, 液态 Al 与 C 原子之间具有互不相容的特性, 且随着合金中 Al 含量的增加, C 原子在 Ni-Al 液态合金中的活度降低, C 在合金中的溶解度减小, 结晶的石墨量减少。

由图 1 可以看出, Ni-Al-C 合金凝固组织中的石墨有初生相和共晶石墨两种形态, 表明该合金系具有类似 Ni-C 二元合金的共晶转变部分^[11]。Al 是

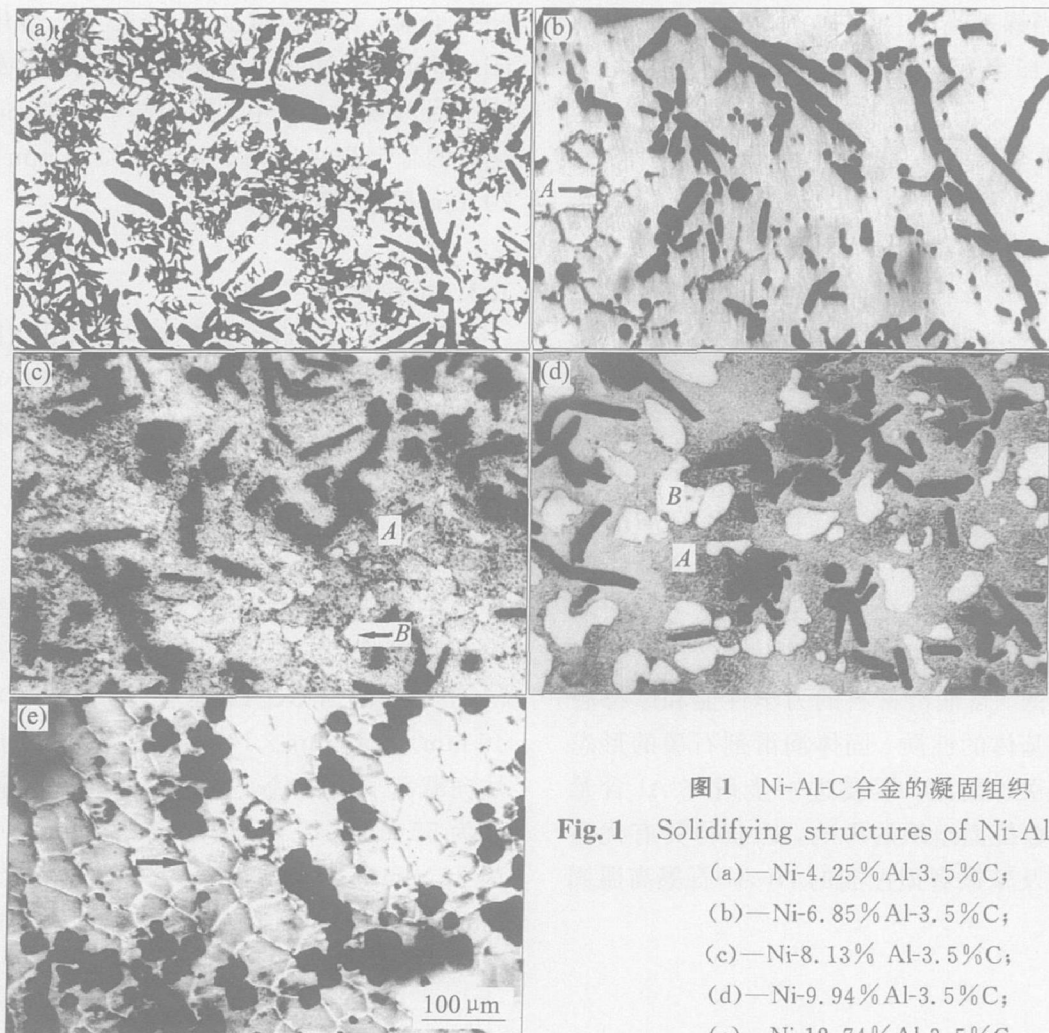


图 1 Ni-Al-C 合金的凝固组织

Fig. 1 Solidifying structures of Ni-Al-C alloys

- (a)—Ni-4.25%Al-3.5%C;
- (b)—Ni-6.85%Al-3.5%C;
- (c)—Ni-8.13%Al-3.5%C;
- (d)—Ni-9.94%Al-3.5%C;
- (e)—Ni-12.74%Al-3.5%C

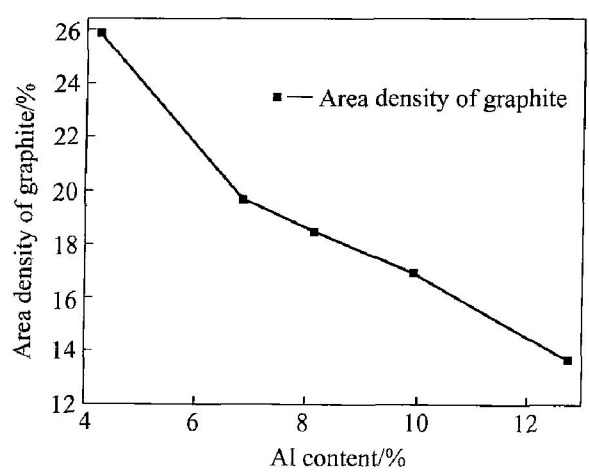


图 2 Al 含量与石墨面密度之间的关系

Fig. 2 Relationship between Al content and area density of graphite

一种活性很强的元素, 极易与液态金属中的氧结合生成 Al_2O_3 , 分析认为在浇注前加入 Al 可起到类似铸铁生产中的孕育作用, 液态金属中弥散分布的 Al_2O_3 质点作为异质晶核促使石墨在其表面提前形核生长。由图 1(a) 可看出, Al 含量为 4.25% 时, 异质晶核较少, 凝固组织中石墨以成簇生成的共晶石

墨居多。由图 1(b)~(e) 可看出, 随着 Al 含量的增加, Al 与氧结合得更为充分, 异质晶核增多, 凝固组织中的共晶石墨减少, 结晶的石墨基本上以尺寸较大的先共晶相生成。

另一方面, 从图 1 可以看出, 随着 Al 含量的增加, 石墨长度变短, 尖部变圆钝, 球状生长趋势增大。文献[11, 12, 15] 中分析了氧元素吸附对石墨生长形态的影响, 并建立了影响石墨生长形态的动力学模型, 本文作者通过 ESEM 能谱成分分析分别对片状和球状石墨表面的含氧量进行了测定, 片状石墨的氧含量为 3.6% (摩尔分数), 而球墨的仅为 0.89% (摩尔分数), 表明 Al 与液态金属中的氧结合生成了 Al_2O_3 , 使液态金属中溶解的氧含量降低, 提供了石墨球状生长的条件, 实验结果与文献[11, 12, 15] 提出的石墨球状生长机理及计算结果相符。在本研究中, 由于所采用原料中的 Al 纯度仅为 96.4%, 干扰元素 Zn 的含量达 1.06% 并含反球化元素 S, 石墨的球化效果并不理想, 仅 Ni-12.74%Al-3.5%C 合金凝固组织(图 1(e)) 中的石墨得到了较好的球化, 因此获得最佳球化效果时的 Al 含量、纯度及有效球化时间有待进一步研

究。

2.2 Al 含量对合金基体组织形成的影响

由图 1 中的凝固组织可看出, 随着 Al 含量的不同, 合金基体组织逐渐发生变化。图 1(a) 及 X 射线衍射分析表明, Ni-4.25% Al-3.5% C 合金的基体组织为单相 γ -Ni(Al) 固溶体; 且随着 Al 含量的增加, Ni-6.85% Al-3.5% C 合金的基体组织形成了少量如图 1(b) 中 A 区所示的 γ + γ' 两相组织。图 3 所示为典型 γ + γ' 两相组织的 ESEM 照片。ESEM 能谱成分分析表明组织中的块状物为 γ' -Ni₃Al, 其尺寸约为 0.2~2 μ m, 形貌呈四方规则状, 被 γ -Ni(Al) 固溶体所包围, 分析认为该两相组织为(γ + γ') 共晶组织; 随着 Al 含量继续增加, Ni-8.13% Al-3.5% C 和 Ni-9.94% Al-3.5% C 合金基体组织以灰色的(γ + γ') 共晶为主(图 1(c) 和(d) 中 A 区所示), γ -Ni(Al) 相逐渐消失, 新生成了一定数量如图 1(c) 和(d) 中 B 区所示的白色大块单相 γ' -Ni₃Al, 这些 γ' -Ni₃Al 相尺寸大、形状不规则且宏观界面光滑, 具有金属凝固的典型特点, 分析认为该相是直接从液相中结晶形成的, 可以看到它们均远离已结晶的石墨, 这是由于在初生相石墨结晶的过程中, Al 与 C 原子间的相互排斥作用导致 Al 沿 C 聚集的反方向富集, 形成了一些远离石墨的 Al 富集的液相区, 在随后的凝固过程中, γ' -Ni₃Al 直接从这部分液相中生成。当 Al 含量由 8.13% 增至 9.94% 时, γ' -Ni₃Al 的数量大幅度增加, 尺寸也逐渐增大; 当 Al 添加量为 12.74% 时, 基体组织完全生成了等轴状的 γ' -Ni₃Al 相(图 1(e)), X 射线衍射和 ESEM 能谱成分分析表明, 该合金基体组织的网状晶界上(图 1(e) 中 B 箭头处) 由于 C 原子的富集有较高的硬度(在 490 mN 负载下其维氏显微硬度值比其周围的 γ' -Ni₃Al 相的显微硬度值高出 HB32) 的

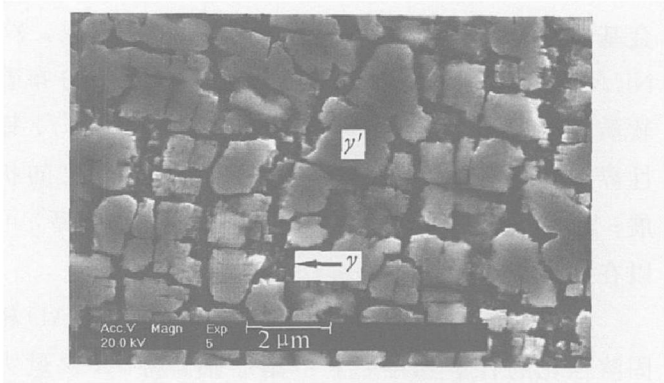


图 3 (γ + γ') 共晶组织形貌

Fig. 3 Morphology of(γ + γ') eutectic structure

Ni₃AlC_{0.5} 碳化物生成。

2.3 Al 含量对 Ni-Al-C 系自润滑材料性能的影响

表 2 所列为不同 Al 含量含 Ni-Al-C 合金的力学性能和摩擦磨损性能。

由表 2 可看出, 随着 Al 含量的增加, γ' 相的强化作用增强, 石墨的短粗化和球化趋势有效地削弱了石墨尖端应力的集中, 材料的抗拉强度和抗弯强度明显上升, 但 Ni-12.74% Al-3.5% C 合金的抗拉强度和抗弯强度明显降低, 这是由 Ni₃Al 的本征脆性造成的。材料的硬度随着 Al 含量的增加而上升, 但冲击韧性逐渐降低。

Ni-Al-C 系自润滑材料的摩擦磨损性能受基体性质和石墨含量的双重影响。当 Al 含量为 4.25% 时, 石墨含量较高, 在室温下与 GCr15 轴承钢对磨时能在摩擦副表面形成连续的润滑膜, 干摩擦因数仅为 0.16, 但材料基体软, 粘着磨损严重, 磨损率高达 $95.84 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。Ni-12.74% Al-3.5% C 合金的硬度高, 耐磨性好, 但石墨含量有所降低, 磨损时难以形成连续的自润滑膜, 摩擦因数较大。Ni-8.13% Al-3.5% C 合金的摩擦因数和磨损率分别为 0.128 和 $0.23 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 均为

表 2 Ni-Al-C 合金的力学性能和摩擦磨损性能

Table 2 Mechanical properties and tribological performances of Ni-Al-C alloys

Alloys No.	Hardness, HB	Impact toughness/($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Tensile strength/MPa	Bend strength/MPa	Dry friction	
					Friction factor	Wear rate/($10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
1	116	250.3	366.69	647.28	0.160	95.84
2	185	155.0	419.00	792.57	0.177	59.11
3	325	104.6	589.37	952.15	0.128	0.23
4	332	99.7	603.21	1 005.17	0.249	1.46
5	381	55.6	32.25	80.68	0.295	1.77

该系列自润滑材料的最低值, 主要原因有: 1) 该合金基体组织主要由细化的($\gamma + \gamma'$)共晶组成, γ' -Ni₃Al硬度高而 γ -Ni(Al)韧性好, 硬基体上分布着软质点, 符合滑动轴承合金的组织特点; 2) γ'/γ 韧性界面具有松弛形变应力作用, 可阻碍裂纹的扩展; 3) 该合金中固体润滑剂石墨的含量也较高, 可以在摩擦副表面形成连续稳定的自润滑膜。

综上所述, 若Al含量太低, 单一 γ -Ni(Al)相固溶强化的合金强度低, 不耐磨损; 将Al含量为12.74%时, 形成难以细化的 γ' -Ni₃Al相, 存在 γ'/γ 界面所致的晶界本质弱化现象, 不利于合金的韧性改善, 且过高的Al含量不利于石墨的熔入; 而当Al含量为6.85%~9.94%时, ($\gamma + \gamma'$)共晶组织中的 γ' -Ni₃Al相的尺寸为微米级, 晶粒得到细化, 尤其当Al含量为8.13%时, 合金基体组织主要由细化的($\gamma + \gamma'$)共晶组成, 仅生成极少量的难以细化的单相 γ' -Ni₃Al, 其综合力学性能较高, 摩擦因数较小, 磨损率较低。

3 结论

1) 当Al含量为4.25%时, 凝固组织中的石墨以共晶形态为主, 石墨含量较高; 随着Al含量的增加, 凝固组织中的石墨含量有所降低, 石墨以初生相为主并有球化趋势。

2) 当Al含量为4.25%时, 合金基体为单相 γ -Ni(Al)固溶体; 当Al含量增至6.85%时, 合金基体由 γ -Ni(Al)固溶体和少量($\gamma + \gamma'$)共晶组织组成; 当Al含量为8.13%~9.94%时, 合金凝固组织由 γ' -Ni₃Al相、($\gamma + \gamma'$)共晶和石墨组成, 其中单相 γ' -Ni₃Al的数量随着Al含量的增加而增加, 尺寸也随之增大; 继续增加Al含量至12.74%时, 合金基体转变为单相 γ' -Ni₃Al, 其网状晶界有高硬度的Ni₃AlC_{0.5}相生成。

3) Al含量较低的合金具有较好的韧性, 提高Al含量有利于提高材料的强度和耐磨性。当Al含量为8.13%时, 合金基体组织主要由细化的($\gamma + \gamma'$)共晶组成, 晶粒尺寸显著细化, 其综合力学性能较高, 摩擦因数较小, 磨损率较低。

REFERENCES

- [1] 王日初, 柳春雷, 金展鹏. Ni-Pt-Ta三元系1423 K等温截面的测定[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(3): 266~269.
- WANG Ri-chu, LIU Chun-lei, JIN Zhan-peng. Determination of isothermal section of the Ni-Pt-Ta ternary system[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 33(3): 266~269.
- [2] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 556~559.
- ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang, et al. Structural Intermetallics [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001. 556~559.
- [3] Suwardie J H, Artiaga R, Mier J L. Thermal characterization of a Ni-based superalloy[J]. Thermochimica Acta, 2002, 392~393: 295~298.
- [4] Wei X. Experimental study on the machining of a shaped hole in Ni-based super-heat-resistant alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129: 143~147.
- [5] DENG Wen, HUANG Yu-yang, WU Dao-hong, et al. Influence of chemical composition and alloying elements on microdefects and electron density in Ni-Al alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(3): 370~374.
- [6] Ro Y, Koizumi Y, Harada H. High temperature tensile properties of a series of nickel-base superalloys on a γ/γ' tie line[J]. Mater Sci Eng A, 1997, A223: 59~63.
- [7] Jackson J J, Donachie M J, Henricks R J, et al. The effect of volume percent of fine γ' on creep in DS mar-M20+ HF[J]. Metall Trans A, 1977, A8(10): 1615~1620.
- [8] 陈锐, 李平, 陆玉峻. 固体润滑材料—石墨的应用[J]. 炭素, 2000, 4: 23~25.
- CHEN Rui, LI Ping, LU Yu-jun. Solid lubricating material—Graphite[J]. Carbon, 2000, 4: 23~25.
- [9] 陈锐. 石墨材料和石墨轴承[J]. 炭素, 2001, 4: 32~35.
- CHEN Rui. Graphite material and graphite bearing [J]. Carbon, 2001, 4: 32~35.
- [10] Dienwiebel M, Pradeep N, Verhoeven G S, et al. Model experiments of superlubricity of graphite[J]. Surface Science, 2005, 576: 197~211.
- [11] 朱定一, 关翔锋, 兑卫真, 等. 镍-石墨高温自润滑材料的熔炼制备及其组织性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 707~712.
- ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, DUI Wei-zhen, et

- al. Preparation and structure propertie of high-temperature self-lubricating Ni-graphite alloy by melting method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 707 - 712.
- [12] 朱定一, 关翔锋, 陈丽娟, 等. 新型 Ni₃Al-石墨高温固体自润滑材料的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 528 - 533.
- ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, CHEN Li-juan, et al. Preparation and properties of high-temperature self-lubricating Ni₃Al-graphite alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 528 - 533.
- [13] 朱定一, 陈丽娟. 新型 Ni-Cu-C 合金中石墨的球化处理及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1817 - 1821.
- ZHU Ding-yi, CHEN Li-juan. The spheroidization of graphite and properties of new Ni-Cu-C alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(11): 1817 - 1821.
- [14] 陈丽娟, 朱定一, 汤伟, 等. 镍-铁-石墨-硅自润滑材料及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2108 - 2113.
- CHEN Li-juan, ZHU Ding-yi, TANG Wei, et al. Ni-Fe-C-Si self-lubricating material its properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12): 2108 - 2113.
- [15] 朱定一, 关翔锋, 陈丽娟, 等. 过冷对石墨生长形态的影响[J]. 稀有金属, 2005, 29(2): 156 - 161.
- ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, CHEN Li-juan, et al. Influence of undercooling on growth morphology of graphite[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(2): 156 - 161.

(编辑 李艳红)