

文章编号: 1004- 0609(1999)03- 0499- 05

Ni-25Al-15Cr 多相金属间化合物的显微组织^①

陈荣石^{1,2} 郭建亭¹ 周继扬²

(1. 中国科学院金属研究所六室, 沈阳 110015;

2. 大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

摘要: 研究了 Ni-25Al-15Cr(摩尔分数, %) 多相金属间化合物合金的显微组织及热处理对其组织的影响。结果表明: 1 200 °C 24 h 均匀化后的冷却速度不仅影响 β 相中 α -Cr 析出物的尺寸, 且影响 β 相的成分及体积分数; 空冷后时效, β 相分解成 γ' 相和有序度更高的 β 相, 炉冷后时效, β 相保持稳定; 并对时效过程中 β 相稳定性与时效前冷却速度之间的关系进行了讨论。

关键词: NiAl 合金; 金属间化合物; 显微组织; 热处理

中图分类号: TG319

文献标识码: A

NiAl 具有熔点高、比重小、抗氧化性能好等优点而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。为提高 NiAl 的室温塑性, 人们已尝试了多种方法: 如细化晶粒、做成单晶材料、调整化学成分等^[1~3]。在提高 NiAl 室温塑性的各种尝试中, 宏合金化引入塑料第二相使其成为 β NiAl + γ (Ni 固溶体) + γ' (Ni₃Al) 多相合金, 被认为是最有希望的方法。最成功的例子为 Ni-20% Al-30% Fe(摩尔分数, 下同, 皆略) 合金, 其显微组织由先共晶的 β NiAl 和 NiAl + γ 共晶组成, 冷却过程中 γ 中进一步析出弥散的 γ' 。二次挤压条件下 Ni-20Al-30Fe 合金的室温塑性可达 20%, 屈服强度也达 760 MPa^[4,5], 达到实用水平。然而, 由于大量 Fe 元素的加入严重损害了 NiAl 固有的高温抗氧化能力, 于是人们将宏合金化研究的重心转移到 Ni-Al-Cr 三元系。典型的成分为 NiAl-34Cr^[6], 定向凝固获得 NiAl + α -Cr 共晶层片组织, 尽管其断裂韧性可达 21 MPa·m^{1/2}, 但 α -Cr 本身塑性很差, 并不能有效地塑

化合金, 导致室温伸长率仍然没有提高。参考三元相图及有关文献^[7~10], 我们设计了一种合金成分(Ni-25% Al-15% Cr) 使其位于 β NiAl + γ (Ni 固溶体) + γ' (Ni₃Al) 多相区。在脆性的 β NiAl 中引入比 α -Cr 塑性更好的 γ 和 γ' 相, 有望获得比 NiAl-Cr 共晶更好的塑性; 同时由于大量 Cr 的加入, 该合金的高温抗氧化能力将优于 Ni-20% Al-30% Fe 合金。另一方面, 多相合金的组织稳定性是材料使用可靠性的关键之一, 由于现有的 Ni-Al-Cr 三元相图彼此存在巨大分歧^[7], 因此, 本文首先报道该合金的显微组织及热处理对其组织的影响。

1 试验方法

将纯金属元素 Ni, Al 和 Cr(纯度 99.9%) 按比例配制后, 装入水冷铜芯坩埚钨电极自耗电弧炉, 在真空中反复熔炼获得成分均匀的合金锭。因为熔炼过程中合金的重量损失 < 1%, 证明实际成分接近名义成分。用线切割将铸锭切成 4 mm 厚的试样, 经不同制度的热处理后

① 国家自然科学基金委员会的资助项目 59331012 收稿日期: 1998- 05- 12; 修回日期: 1998- 08- 18

陈荣石(1973-), 男, 博士生

分别观察显微组织的变化, 热处理制度为: (1) 1200 °C 24 h 均匀化+ 空冷或炉冷至室温; (2) 空冷或炉冷至室温后再经 800 °C 24 h 时效。蚀显剂配比为 5 g FeCl₃, 15 mL HCL, 65 mL CH₃CH₂OH 溶液。因为光学显微镜难以分辨组织细节, 所有试样均经深腐蚀后在带能谱的 S-360 Cambridge 扫描电镜上进行组织观察与分析。元素分布线扫描在 Shimadzu EPM-810Q 型电子探针上用波谱分析进行。透射电镜样品采用标准的离子减薄技术制作, 使用 Philip STEM420 型分析电镜观察, 操作电压 120 kV。

2 实验结果与讨论

均匀化+ 空冷条件下, Ni-25% Al-15% Cr 合金为明显的枝晶组织, 见图 1(a)。黑色的枝晶臂被白色的枝晶间区包围。波谱微区成分分析表明: 枝晶间区的成分为 Ni-12% Al-25% Cr, 枝晶臂的成分为 Ni-28% Al-12% Cr。为了直观地反映这一成分差别, 将电子探针元素分布线扫描的结果示于图 1(b), 由图可见枝晶间区明显富 Cr。

枝晶臂的 TEM 选区电子衍射花样显示有序的体心结构(图 2(a)), 表明枝晶臂为 βNiAl。TEM 高倍观察发现 βNiAl 中有直径约

20 nm 的球形析出物(图 2(b)), 能谱微区成分分析发现其中富 Cr, 这些球形析出物可能为 α-Cr。枝晶间区的电子衍射花样显示有序面心结构(图 2(c))。TEM 中心暗场观察发现枝晶间区的基体上分布着立方形的 γ' (图 2(d)), 因此枝晶间区为 γ/γ' 两相。枝晶间区 γ/γ' 两相共存与 Cr 元素偏析于枝晶间区有关: 因 Cr 在纯 Ni 中的溶解度可达 40%, 而在 γ' 相中的溶解度仅为 5% 或更小, 大量 Cr 固溶于枝晶间区可使其中的 γ' 相趋于无序化从而稳定 γ 相。

均匀化后炉冷, 显微组织形貌未发生显著变化, 唯一可见的变化是枝晶臂中的球形 α-Cr 粗化长大(图 3(a))。α-Cr 从单相或多相 βNiAl 基的 Ni-Al-Cr 合金中析出已被报道了多次^[7, 10]。因为室温时 Cr 在 β 中的溶解度仅为 2%^[11], 而高温时 Cr 在其中的溶解度却很高, 比如, 本合金中, 空冷后 β 相中 Cr 含量高达 12%, 远远超过室温下 Cr 在 β 中的溶解度, 若合金从高温随炉冷却, Cr 从过饱和的 β 相中析出长大。炉冷条件下, 除 Cr 外未发现新的析出物。电子探针波谱微区成分分析表明枝晶臂基体 β 的成分变为 Ni-34% Al-6% Cr。而枝晶间区的成分仍大约为 Ni-12% Al-25% Cr。空冷和炉冷的试样经 800 °C 时效 48 h 后, 两者的显微组织完全不同。空冷+ 时效的样品中, 枝晶臂分解为 β 相和针状 γ' 相, 而枝晶间区析出

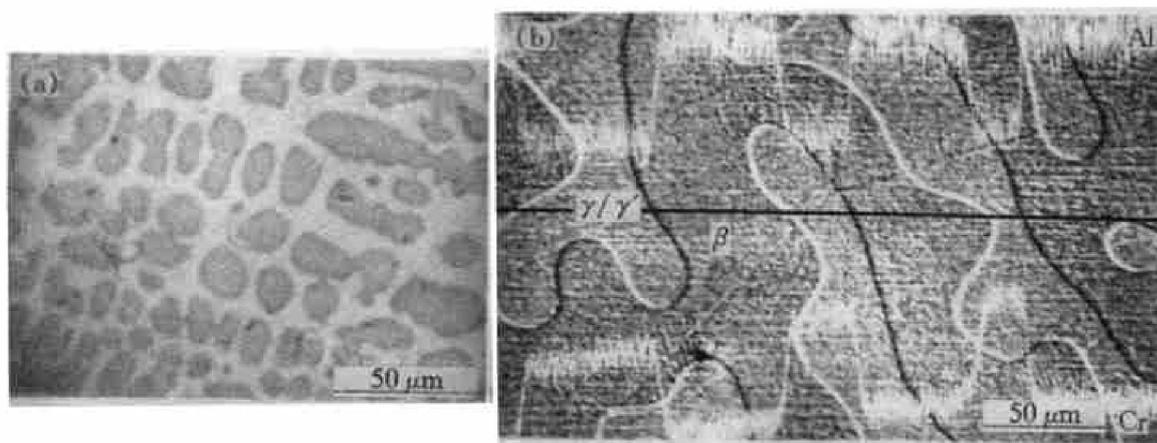


图 1 (a) 均匀化后空冷, 扫描电镜背反射象。(b) 均匀化后空冷, Al, Cr 元素线扫描

Fig. 1 (a) Back scattered electron image under conditions of homogenization followed by air cooling and (b) Al, Cr compositional profiles by EPMA line scanning under conditions of homogenization followed by air cooling

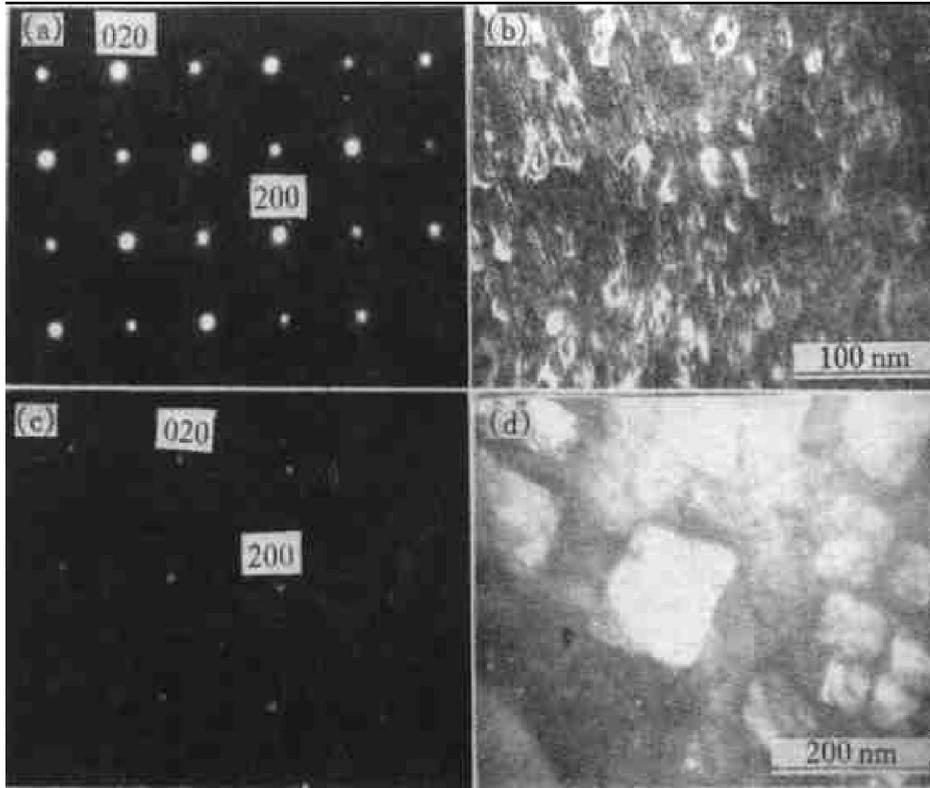


图2 (a) 枝晶臂的电子衍射花样图 (b) TEM 明场, β 相中的 α -Cr颗粒
(c) 枝晶间区的电子衍射花样 (d) 枝晶间区的中心暗场象

Fig. 2 (a) Electron diffraction patterns from dendritic arms,
(b) TEM bright field image from β phase in the aircooled specimen, showing α -Cr particles,
(c) Electron diffraction patterns from interdendritic region and
(d) Centerdark field image from interdendritic region

蠕虫状的Cr(图3(b))。炉冷+时效的样品中,枝晶臂仍为球形的Cr,枝晶间区则析出片状的Cr(图3(c))。此外,无论空冷还是炉冷,时效后枝晶臂和枝晶间区均有一单相过渡层;波谱微区成分分析和TEM电子衍射证明:该过渡层为有序面心结构,成分大约是Ni-19%Al-6%-Cr,因此该单相层应为 γ' 相。

分析以上结果可知,空冷和炉冷条件下,枝晶臂和枝晶间区的成分发生相对变化,必然导致两区体积分数的相对变化,计算机定量图象分析证明空冷时两区体积分数均约65%和35%,而炉冷后变为50%和50%。最近,Hirokyu Senda等人初步研究了Ni-22.89%Al-9.6%Cr合金的显微组织^[9,10],TEM观察发现铸造条件下 β 相中析出大小约10nm的 α -Cr,枝晶间区也为 γ/γ' 两相。但是Senda等人未研究热处理对组织的影响,无法进一步与我们的结果比较,同时,他们的相图计算结果证

实 β 相的体积分数随温度降低而减少^[10],与我们的实验结果一致。中温时效过程中 β 相中析出 γ' 相已在Ni-30.6%Al-6%Cr三元合金中发现^[12,13]。与此相对照,Gale等人在研究800℃长时间时效后的Ni-24%Al-21%Cr合金时发现 β 相中不含 γ' 相,唯一的析出物为Cr^[7],而且时效前后枝晶间区无任何变化,因此,他们认为时效对合金显微组织无显著影响,与我们的结果不一致,由于Gale等人未提供任何组织照片,其结论值得怀疑。根据我们微区成分分析的实验结果,这些报道之间的差异是可以理解的,因为它们没有注意到冷却速度影响组成相成分进而影响时效后的组织转变,结果分别得到不同的时效组织。均匀化后不同的冷却速度导致 β 相的成分不同,由于 β 相是强烈有序相,空冷后 β 相由12%Cr替代Al原子,大大降低了它的有序度,时效处理过程中,低有序度的 β 相变得不稳定并分解成 γ'

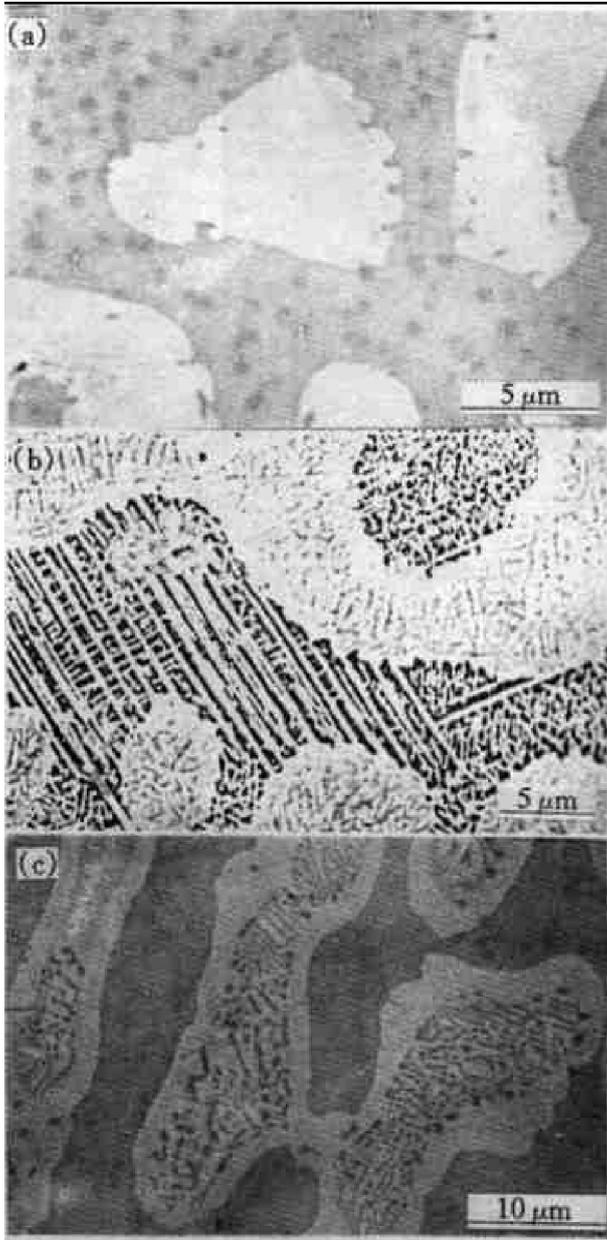


图3 扫描电镜背反射电子象: (a) 均匀化+ 炉冷, (b) 空冷+ 时效, (c) 炉冷+ 时效

Fig. 3 Back scattered electron image under conditions of (a) homogenization followed by furnace cooling, (b) air cooling followed by aging and (c) furnace cooling followed by aging
相和有序度更高的 β 相; 炉冷后, β 相仅由6%Cr替代Al原子, Al含量提高到34%,有序度得以提高, 时效过程中 β 相保持稳定。

3 结论

(1) Ni-25%Al-15%Cr合金均匀化后炉冷

和空冷的显微组织均为枝晶 β 相+枝晶间 γ/γ' 两相, 其中 β 相含 α -Cr析出物。

(2) 均匀化后的冷却速度不仅影响 β 相中 α -Cr析出物的尺寸, 且影响 β 相的成分及体积分数。

(3) 时效过程中 β 相稳定与否强烈地依赖于其成分, 即时效前的冷却速度; 空冷后时效, 低有序度的 β 相分解成 γ' 相和有序度更高的 β 相, 炉冷后时效, β 相保持稳定。

REFERENCES

- 1 Nagpal P and Baker I. *Mater Character*, 1991, 27: 167~ 173.
- 2 Darolia R, Lahrman D and Field R D. *Scr Metall Mater*, 1992, 26: 1007~ 1012.
- 3 Levit V I, Bul A, Hu J *et al.* *Scr Metall Mater*, 1996, 34, 1925~ 1930.
- 4 Guha S, Baker I and Munroe P R. *J Mater Sci*, 1996, 31: 4055.
- 5 Guha S, Munroe P R and Baker I. *Mater Sci and Eng*, 1991, A131, 27.
- 6 Yang J M, Jeng S M, Bain K *et al.* *Acta Mater*, 1997, 45(1295): .
- 7 Villars P, Prince A and Dakamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. The Materials Information Society, Second Printing, 1997, 3152 ~ 3162.
- 8 Gale W F and Nemani P V. *Mater Sci and Eng*, 1995, A192/193: 868.
- 9 Senda H and Igarashi. *Mater Trans JIM*, 1996, 37 (4): 821.
- 10 Senda H and Igarashi. In: Nathal M V, Darolia R *et al* eds. *Structural Intermetallics*. The Minerals, Metals & Materarials Society, 1997: 594~ 604.
- 11 Cotton J D, Noede R D and Kaufman M J. *Intermetallics*, 1993, 1: 3~ 20.
- 12 Moskovic R. *J Mater Sci*, 1977, 12: 1895.
- 13 Moskovic R. *J Mater Sci*, 1978, 13: 1901.

Microstructure of multiphase Ni-25Al-15Cr intermetallic alloy

Chen Rongshi^{1,2}, Guo Jianting¹, Zhou Jiyang²

1. Institute of Metal Research,

Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China

2. Department of Material Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116024 P. R. China

Abstract: The effects of heat treatment on the microstructure of a multiphase Ni-25% Al-15% Cr (mole fraction) intermetallic alloy have been investigated. It is shown that cooling rates following homogenization affect not only the size of α -Cr in β phase but also the composition and volume fraction of β phase. The β phase may either decompose into γ' and more strongly ordered β phase or remain stable during aging, depending on the cooling rates preceding aging. The relationships between stability of β phase and cooling rates preceding aging has also been discussed.

Key words: nickel-aluminium alloys; intermetallic compounds; microstructure; heat treatment

(编辑 朱忠国)