

Ni₇Hf₂/Ni₃Al 共晶的微观组织特征^①

马书伟 郑运荣 于熙泓 阮中慈

(北京航空材料研究所第四研究室, 北京 100095)

摘 要 针对 Ni-Al-Hf 三元系, 寻找出形成 Ni₇Hf₂/Ni₃Al 共晶成分的合金, 结合光学金相、透射电镜、X 射线衍射、电子探针等技术, 研究了这种合金的相结构、形态和组成, 分析了 $\gamma'/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶的界面热稳定性, 并提出了降低 Al 含量, 从而消除枝晶间有害相 $\beta\text{-NiAl}/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶的方法。

关键词 自生复合材料 Ni₇Hf₂ 相 共晶合金

在航空工业方面, 随着飞行速度和效率的提高, 对涡轮发动机叶片的高温性能要求越来越高, 曾广泛使用的镍基高温合金已经不能满足这种高温性能的要求了。

为了寻找使用温度比高温合金更高的合金作为涡轮发动机叶片材料, 在自生复合材料方面进行了广泛的研究^[1]。这些材料大多以 Ni、Co、Fe 或者他们的金属间化合物为基, 以碳化物、难熔金属纤维或金属间化合物为增强体, 如 $\gamma/\gamma'\text{-TaC}$ 棒状共晶, $\gamma/\gamma'\text{-Ni}_3\text{Nb}$ 片状共晶材料^[2, 3], 这些材料比目前综合性能好的 Rene' 150 铸造高温合金的使用温度高 107 °C^[4]。但这些材料有以下二个缺点妨碍了它们的使用, 一是 TaC 和 Ni₃Nb 性脆, 室温横向塑性差; 二是在高于 1 000 °C 时, TaC 纤维发生明显退化使长时蠕变性能降低^[3]。

Thompson 和 Lemkey 曾研究了 Ni-Al-Zr 三元系^[5], 发现了 Ni₃Al 和 Ni₇Zr₂ 共晶组织, 在平行于凝固方向 γ' 、Ni₇Zr₂ 交替定向排列, 形成了定向凝固共晶复合材料, 但性能不是很理想。

在高温合金中 Ni₃Al(γ') 是主要的强化相, 高温稳定性好, 有较好的塑性; 而同时 Ni₇Hf₂ 相是塑性最好的金属间化合物之一, 它的显微硬度与 γ 和 γ' 相当, 如果能够以 Hf 代

Zr, 形成 Ni₃Al 和 Ni₇Hf₂ 共晶, 然后利用定向凝固技术拉制成共晶复合材料, 有望研制出高温强度高、塑性好的材料。

本文的目的就是以 Hf 代 Zr, 针对 Ni-Al-Hf 三元系, 寻找出形成 Ni₇Hf₂/Ni₃Al 共晶成分的合金; 结合透射电镜、X 射线衍射、电子探针和光学金相技术, 研究这种合金的相结构、组成以及界面热稳定性, 为研究 Ni₇Hf₂ 增强的自生复合材料进行有益的探索。

1 实验方法

合金的成分 (Ni-6Al-32Hf) 是参照 Ni-Al-Hf 在 1 473 K 等温截面相图 (如图 1) 以及 Thompson 和 Lemkey 对 Ni-Al-Zr 的研究, 以 Hf 代 Zr, 按 Hf、Zr 质量比确定下来的。利用真空电弧熔炼技术制备了 150 g 的铸锭, 为了使成分均匀, 反复熔炼了四次, 并随炉冷却。

透射电镜用的试样是从这种铸锭中切割下来的厚 0.25 mm 的薄片, 经机械减薄至 40 μm , 再利用双喷减薄 (6% 高氯酸+ 59% 丁醇+ 35% 甲醇 (体积分数), 80 V, 50 mA, - 25 °C) 制成的。组织形态观察和选区电子衍射是在 H800 透射电子显微镜下进行的, 工作电压为 175 kV。

① 国家自然科学基金资助项目 (编号 59471009)

收稿日期: 1996- 06- 17; 修回日期: 1996- 07- 27

马书伟, 男, 26 岁, 硕士研究生

利用 X 射线衍射技术分析了合金平板试样, 扫描范围为 $10\sim 100^\circ$, 条件是 CuK_α 辐射, 50 kV , 40 mA , 狭缝 1° , 并加入了单色器。

由于共晶组织很细密, 无法利用电子探针进行成分分析, 因此对合金进行了 $1\,130\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h 长时均匀化处理, 这样也可以对共晶的界面热稳定性进行定性的评估。

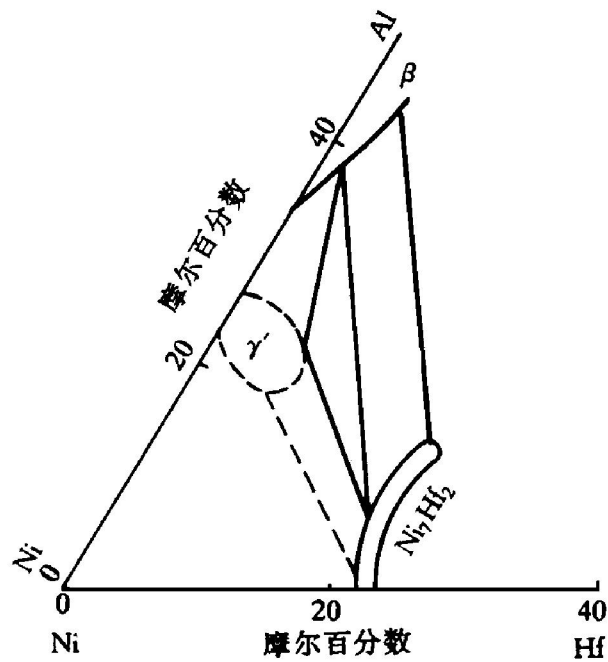


图 1 Ni-Al-Hf 系在 1473 K 的部分等温截面^[7]

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 2 是合金的 X 射线衍射谱, 证明合金中有三个相, 即 Ni_7Hf_2 相、 γ' 相以及少量的 β -

NiAl 相。

2.2 组织和相结构研究

图 3 示出了合金的典型显微组织: 有二种类型的共晶, 即 $A(B)$ 区和 C 区。图 4、5 是二种共晶区的透射电镜明场像以及 γ' 、 β - NiAl 的选区电子衍射照片, 可以看出 $A、B$ 部分是由 γ' 和 Ni_7Hf_2 相组成的, 在平行于 γ' 生长方向, 条状的 Ni_7Hf_2 相包围着长板状的 γ' 相, 共晶呈片层状; 而在垂直截面呈胞状, 其纤维间距大约为 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。 C 区共晶的纤维间距非常小, 大约为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$, 由 β - NiAl 和 Ni_7Hf_2 相组成, 其共晶区中 β - NiAl 相由于对硝酸酒精敏感, 在光学金相中呈黑色。对比退火前后的共晶形态可见: β - $\text{NiAl}/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 在 $1\,130\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h 长时处理后, 其纤维明显粗化, 显示出它具有较低的界面热稳定性; 而 $\gamma'/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 在退火前后基本没有变化, 可定性地看出 $\gamma'/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 有较好的界面热稳定性。

NiAl 是有序的体心立方晶体, 其中 Ni 占据顶角位置, 而 Al 占据体心位置。 NiAl 室温脆性大, 高温强度低, 并且界面热稳定性不好, 在合金中是有害相, 应该避免 β - NiAl 的产生, 以得到完全的 $\gamma'/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶。

结合 Ni-Al-Hf 等温截面图(图 1), 分析 β - $\text{NiAl}/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶相的形成不难发现, 在凝固前期, 成分点在 $\gamma'、\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 二相区, 先析出 $\gamma'/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 相(如图 3(a) 的 $A、B$ 区), 由于 Al 的强偏析, 在枝晶间的液相中(C 区), Al 含

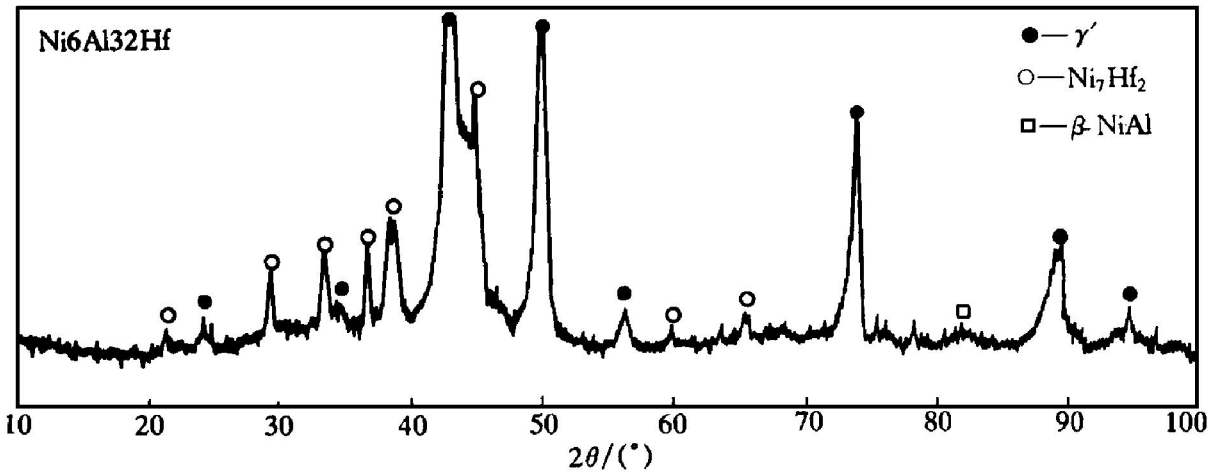


图 2 X 射线衍射谱

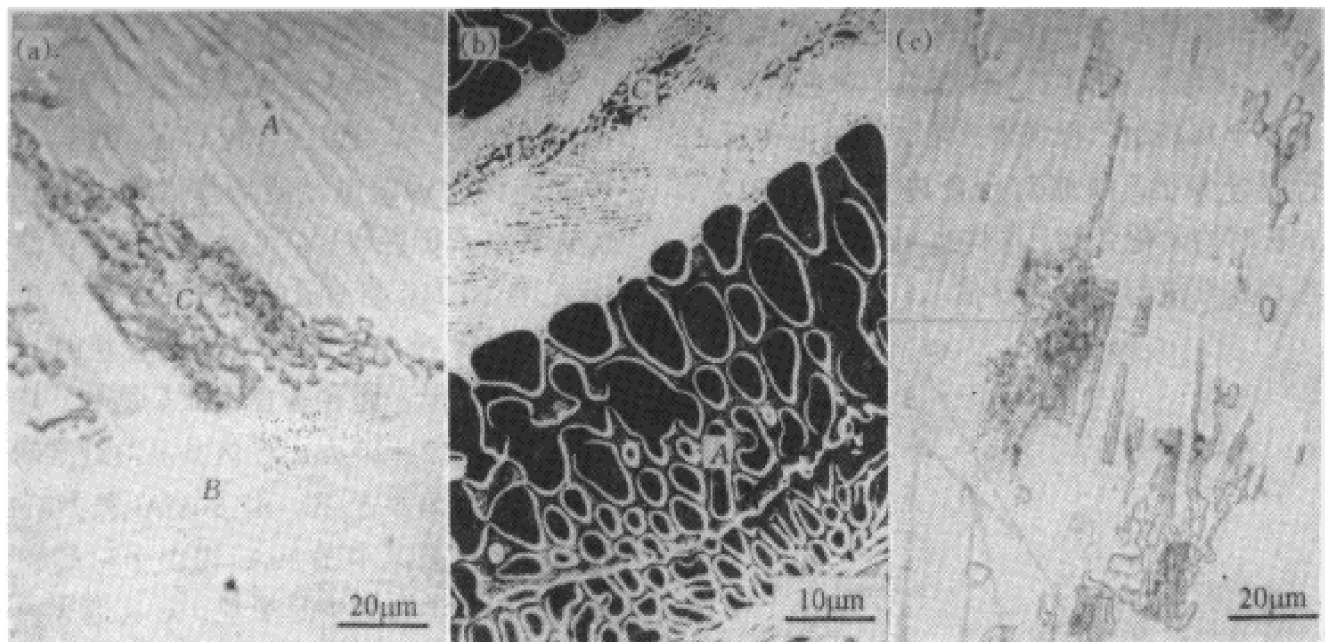


图3 Ni6Al32Hf合金的金相组织

(a) —退火前组织(10% 硝酸酒精腐蚀); (b) 一枝晶间共晶组织(C区 SEM 照片);
(c) —1130 °C, 72h 退火后组织

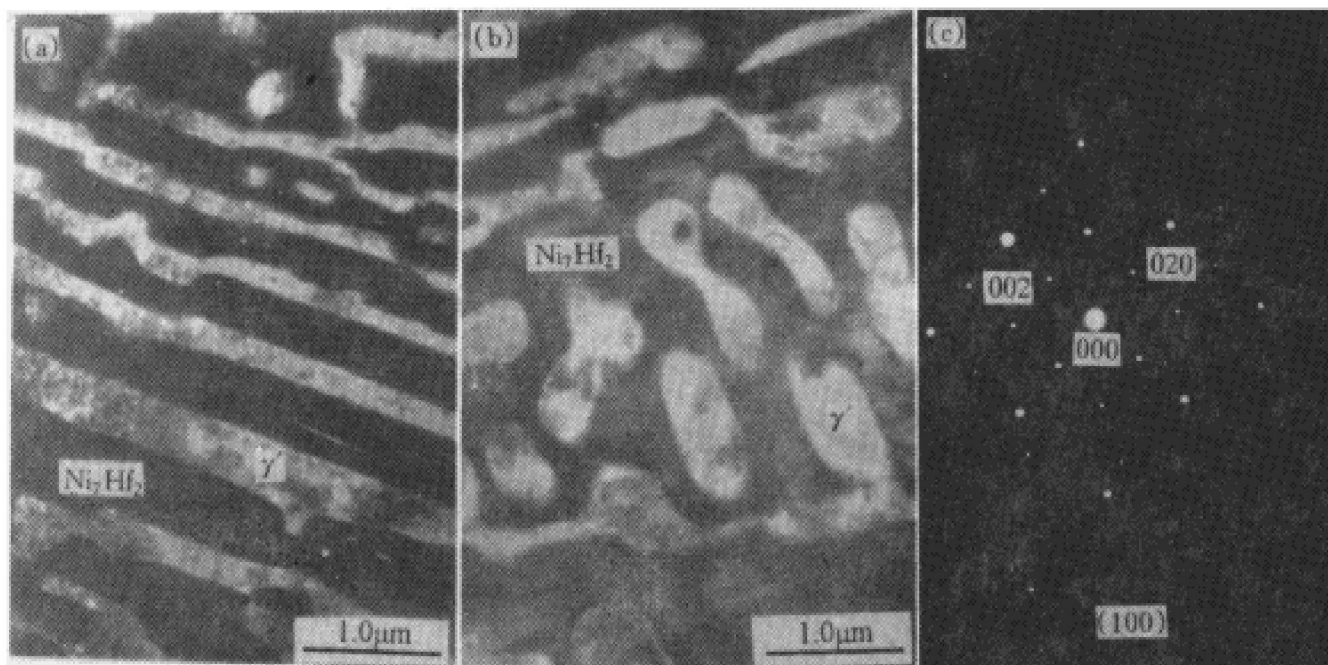


图4 γ / Ni_7Hf_2 共晶明场像和选区电子衍射

(a) —纵向, 共晶呈片层状; (b) —横向, 共晶呈胞状; (c) — γ 衍射

量偏高, 进入了 $\beta\text{-NiAl}$ 、 Ni_7Hf_2 双相区, 从而在随后的凝固中析出 $\beta\text{-NiAl}/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶, 因此为了减少 $\beta\text{-NiAl}$ 相的析出, 应减少合金的 Al 含量, 从而降低枝晶间液相的 Al 浓度。

2.3 关于 Ni_7Hf_2 相

利用电子探针测出的 Ni_7Hf_2 相的成分

(%) 是 55.2Ni+3.5Al+42.3Hf, Al 原子进入并占据了部分的 Hf 位置。图 2 X 射线衍射谱中, Ni_7Hf_2 的衍射峰均与 ASTM 卡片 26-1129 Ni_7Hf_2 相吻合; 图 6(a) 是 Ni_7Hf_2 的明场像, 示出了(0001)基平面上的层状结构, 其层间距大致在 5 nm, Baldan 认为这种层状线是

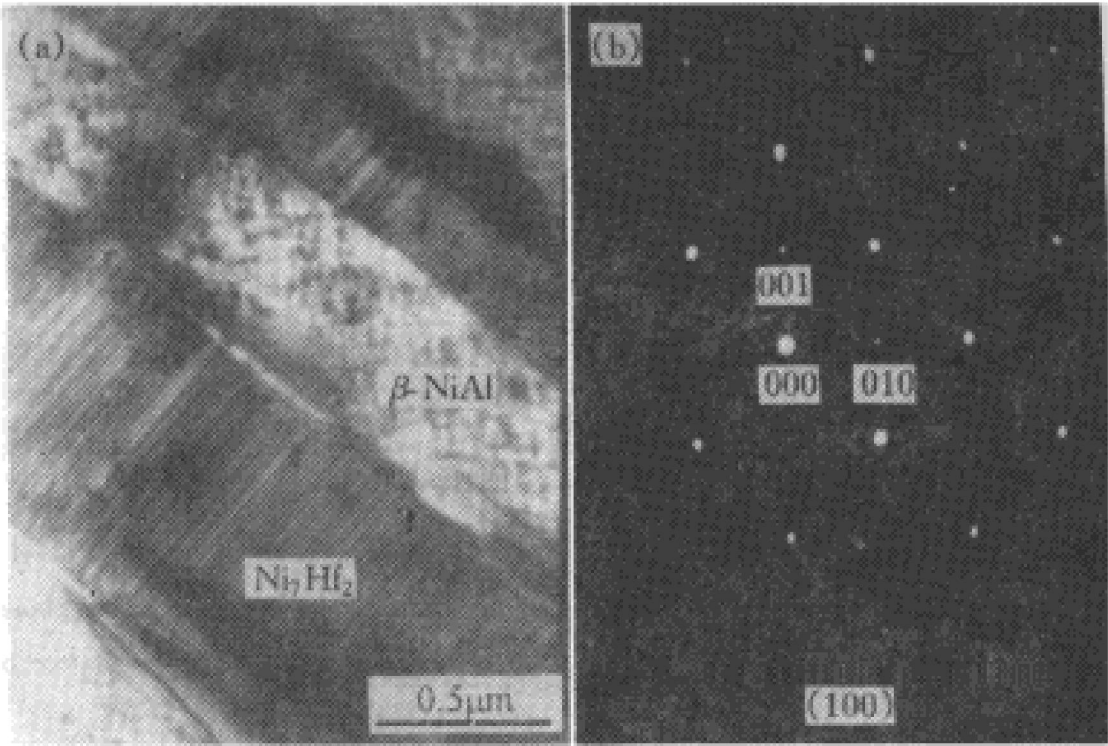


图 5 $\beta\text{-NiAl}/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶明场像和选区电子衍射
(a) 一明场像; (b) 一 $\beta\text{-NiAl}$;

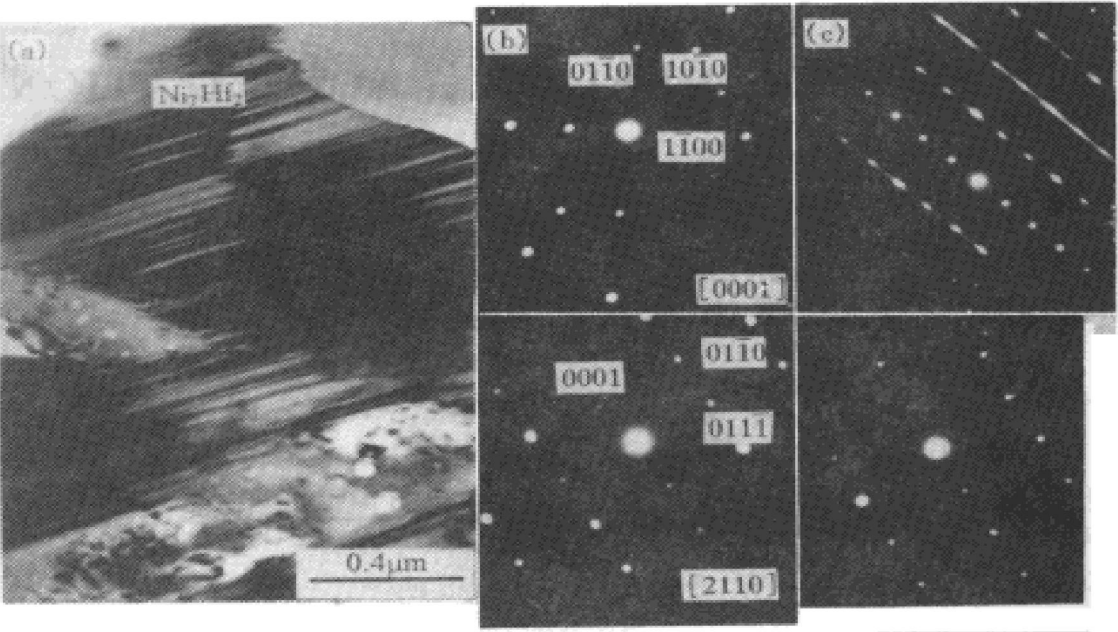


图 6 Ni_7Hf_2 相明场像及几个晶带轴的电子衍射

(a) 一 Ni_7Hf_2 内部明场像; (b) 一 $[0001]$ 及 $[2110]$ 衍射; (c) 一与文献不相符的几个衍射谱

Ni_7Hf_2 的堆垛层错^[6]。

ASTM 卡片上, Ni_7Hf_2 相具有 $A2/m$ 空间群, 属单斜晶系, 点阵常数是 $a=12.102\text{ \AA}$, $b=8.191\text{ \AA}$, $c=4.657\text{ \AA}$, $\beta=95.509^\circ$; Baldan 运用 X 射线衍射技术确定出这个相具有六角结构, 并测出其晶格常数为 $c=6.042\text{ \AA}$, $a=4.905\text{ \AA}$, $c/a=1.23$ ^[6], 在我们对此相的研究

中, 拍摄了多个不同晶带轴的衍射谱, 运用计算机模拟和计算, 利用二种参数均只能标出一些晶带的衍射斑点, 如图 6(b), 但另一些晶带的衍射与上面二种参数无法吻合, 如图 6(c)。这个问题我们也在进一步研究。

3 结论

(1) Ni6-Al32-Hf 合金由 $\gamma'/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 共晶和枝晶间的 $\beta\text{-NiAl}/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 二种共晶组织组成。

(2) $\beta\text{-NiAl}/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 界面热稳定性不好, 在高温退火时, 易长大粗化; $\gamma'/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ 具有较好的界面热稳定性。

(3) 为了能用定向凝固技术制造出强度高, 横向塑性好的以 Ni_3Al 为基、 Ni_7Hf_2 增强的共晶复合材料, 应降低 Ni6-Al32-Hf 合金的 Al 含量以减少 $\beta\text{-NiAl}$ 的存在。

参考文献

1 Drapier J M. In: Coutouradis D ed, High Temperature Al-

loys for Gas Turbine, Progress in Advanced Directional Solidified and Eutectic High Temperature Alloys. London: Applied Science Publisher LTD, 1978: 701-718.

2 Jackson M R, Walter J L. In: Kear B H ed, Superalloys Metallurgy and Manufacture, Third International Symposium. Pennsylvania: Claite's Publishing Division, 1976: 341.

3 Bibring H, Khan T, Rabinovith M, Stohr J, In: Kear B H ed, Superalloys Metallurgy and Manufacture, Third International Symposium. Pennsylvania: Claite's Publishing Division, 1976: 331.

4 Menzies R G. In: Dubl D N ed, Superalloys 1988, Six International Symposium on Superalloys. Pennsylvania: High Temperature Alloy Committee of the Metallurgical Society, 1988: 355.

5 Thompson E R, Lemkey F D. Trans ASM, 1969, 62: 140.

6 Baldan A. Phys Stat Sol(a), 1984, 83: 47.

7 Nash P, West D R F. Metal Science, 1981, 15(8): 347.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF $\text{Ni}_7\text{Hf}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ EUTECTIC ALLOY

Ma Shuwei, Zheng Yunrong, Yu Xihong, Ruan Zhongci
Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095

ABSTRACT The microstructural characterizations of $\text{Ni}_7\text{Hf}_2/\text{Ni}_3\text{Al}$ eutectic in a Ni6-Al32-Hf ternary alloy have been examined by TEM, SEM, electron microprobe and X-ray diffraction. The formation of harmful phases existing in the eutectic with Ni_7Hf_2 together was explained in terms of the segregation of Al in the interdendrites. The interface thermal stability of $\gamma'/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ and $\beta\text{-NiAl}/\text{Ni}_7\text{Hf}_2$ was also discussed.

Key words *in-situ* composite material eutectic alloy Ni_7Hf_2 phase

(编辑 彭超群)