

定向凝固 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金中 Ni₂AlHf 相和 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相的研究 *

陈玉喜¹⁾ 崔传勇¹⁾ 刘志权^{1,2)} 贺连龙¹⁾ 郭建亭¹⁾ 李斗星¹⁾

1) 中国科学院金属研究所固体原子像开放研究实验室, 沈阳 110015

2) 大连海事大学材料工艺研究所, 大连 116026

摘 要 少量的 Hf(0.5%) 加入到定向凝固的 NiAl-Cr(Mo) 合金中, 会产生 Heusler 相 Ni₂AlHf, 该相呈网状分布在 NiAl/Cr(Mo) 相界面区域. Ni₂AlHf 与 NiAl 之间不存在固定的晶体学取向关系, 但有时也发现二者存在立方-立方取向关系: $[111]_{\text{NiAl}} \parallel [111]_{\text{H}}, (10\bar{1})_{\text{NiAl}} \parallel (20\bar{2})_{\text{H}}$, 并通过高分辨电子显微照片分析了二者界面的精细结构. 由于定向凝固过程中, Si 元素进入到合金中, 所以在此合金中发现了 G-相 Ni₁₆Hf₆Si₇. 细小弥散的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相呈立方体形状, 与 Ni₂AlHf 相相伴分布在 NiAl/Cr(Mo) 相界面附近. 同时讨论了 NiAl/Ni₂AlHf 及 NiAl/Ni₁₆Hf₆Si₇ 的界面能量, Ni₁₆Hf₆Si₇ 相在 NiAl 中析出的惯习面和 Ni₂AlHf 相及 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相分布形态的成因.

关键词 HREM, 定向凝固, G-相 Ni₁₆Hf₆Si₇, Heusler 相 Ni₂AlHf

中图分类号 TG132.3, TG113.12

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)11-1151-04

INVESTIGATION OF HEUSLER PHASE Ni₂AlHf AND G-PHASE Ni₁₆Hf₆Si₇ IN A DIRECTIONALLY SOLIDIFIED NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf ALLOY

CHEN Yuxi¹⁾, CUI Chuanyong¹⁾, LIU Zhiqian^{1,2)}, HE Lianlong¹⁾, GUO Jianting¹⁾, LI Douxing¹⁾

1) Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

2) Institute of Materials and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026

Correspondent: CHEN Yuxi, Tel: (024)23843531-55243

Manuscript received 1999-06-24, in revised form 1999-08-12

ABSTRACT Small addition(0.5%) of Hf to directionally solidified NiAl-Cr(Mo) alloy results in discontinuously distributed Heusler phase Ni₂AlHf at NiAl/Cr(Mo) interface. There is no consistent orientation relationship(O.R.) between NiAl and Ni₂AlHf, but sometimes, a cube-on-cube O.R. was observed between the two phases, $[111]_{\text{NiAl}} \parallel [111]_{\text{H}}$ and $(10\bar{1})_{\text{NiAl}} \parallel (10\bar{1})_{\text{H}}$. The microstructure of NiAl/ Ni₂AlHf interface has been studied using high resolution electron microscope. Fine G-phase Ni₁₆Hf₆Si₇ is cuboidal in shape and co-exists with Ni₂AlHf phase at NiAl-Cr(Mo) interface. Si is a contaminant resulting from contact with Al₂O₃-SiO₂ ceramic mold during directional solidification of the alloy. The interface energies of NiAl/Ni₂AlHf and NiAl/ Ni₁₆Hf₆Si₇, the habit plane of fine G-phase and the solidification process of the alloy have been also discussed.

KEY WORDS HREM, directional solidification, G-phase Ni₁₆Hf₆Si₇, Heusler phase Ni₂AlHf

定向凝固 NiAl-Cr(Mo) 共晶合金的研究已进行了约三十年^[1,2]. 最近, 对这种合金的研究又重新掀起了热潮^[3], 因为它比多晶 NiAl 具有高得多的断裂韧性. 这种合金的微观结构特征是层片状的 Cr(Mo) 相镶嵌在 NiAl 基体中. 然而, 相对较低的蠕变强度极大地限制了它在高温领域的应

用. 研究表明, 在 NiAl 中加入第 IV 族元素, 特别是 Hf, 可以有效地提高 NiAl 单晶的高温蠕变强度^[4], 其原因是这些元素所产生的固溶强化或沉淀强化作用. 沉淀强化是由于生成了细小弥散的 Heusler 相 Ni₂AlHf, 这种相是在经过长时间的高温时效处理后生成的. 然而, NiAl 单晶合金中有时还发现有少量含 Si 的 G-相 Ni₁₆Hf₆Si₇. 应该指出的是, Si 元素并不是特意加入的, 而是定向凝固过程中, 合金和铸模材料中的 Si 发生反应, 从而使 Si 进入到合金中. 本文讨论了采用定向凝固方法制备的 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金中,

* 国家自然科学基金 59831020, 59895156 和 59871055 资助项目

收到初稿日期: 1999-06-24, 收到修改稿日期: 1999-08-12

作者简介: 陈玉喜, 男, 1968 年生, 博士生

Ni_2AlHf 及 $\text{Ni}_{16}\text{Hf}_6\text{Si}_7$ 相的生长形态, 与 NiAl 基体的晶体学取向和界面精细结构.

1 实验方法

实验合金采用电解 Ni , 金属 Al , Cr , Mo 和 Hf 元素作为原材料, 在真空感应炉中熔炼并浇注成直径 36 mm 的圆棒. 合金的配料成分 (原子分数, %, 下同) 为 Ni 33, Al 33, Cr 28, Mo 5.5, Hf 0.5. 合金通过提拉法, 在定向真空炉内拉制成直径 16 mm、长度 150 mm 的圆棒, 抽拉速度为 5 mm/min, 固液界面的温度梯度为 70—80 °C/mm. 电镜样品的制备过程为: 线切割出 0.3 mm 的薄片, 机械减薄至 35 μm , 最后离子减薄至样品穿孔. 电镜观察是在 JEM2000EXII 和 JEM2010 高分辨电镜上进行的. EDXS 定量分析是在日立的 HF2000 冷场发射枪电镜上, 采用纳米束斑, 根据 Cliff-Lorimer 方法计算完成的.

2 实验结果和分析

制备态 $\text{NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf}$ 合金的宏观组织形貌是由灰白色的 NiAl 基体, 黑色的层片状 $\text{Cr}(\text{Mo})$ 相及白色的不连续网状分布的第三相组成, 如图 1 所示. NiAl 及 $\text{Cr}(\text{Mo})$ 相的微观组织与精细结构将另文发表^[5]. 对白色第三相的 EDXS 成分分析结果是: Al 23.48, Ni 48.78, Hf 21.46 Si 3.68, Cr 2.59. 可见, $\text{Ni}:\text{Al}:\text{Hf} \approx 2:1:1$, 确定为 Heusler 相 Ni_2AlHf , 其中含有少量的 Si 和 Cr 元素. Si 的来源可归因于定向凝固过程中, 共晶合金和铸模材料 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 中的 Si 发生反应, 从而使 Si 进入到共晶合金中^[6,7]. 大量的选区电子衍射分析表明, 分布在 NiAl 及 $\text{Cr}(\text{Mo})$ 两相界面处的 Ni_2AlHf 与 NiAl 基体不存在固定的晶体学取向关系, 但在某些情况下, 发现二者存在立方-立方取向关系, 如图 2 所示. 可以看出, $[111]_{\text{NiAl}} \parallel [111]_{\text{H}}$; $(10\bar{1})_{\text{NiAl}} \parallel (20\bar{2})_{\text{H}}$ (H : 代表 Ni_2AlHf 相).

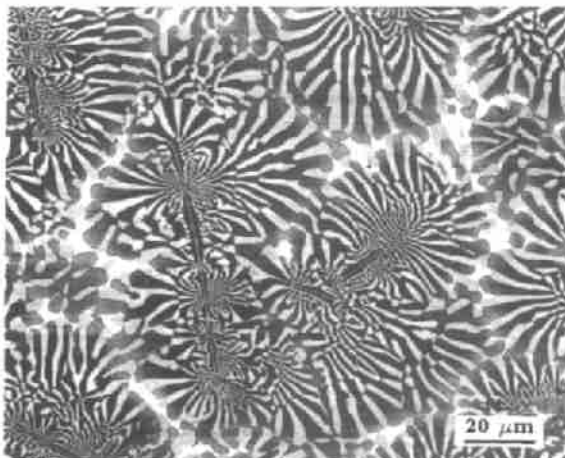


图 1 定向凝固 $\text{NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf}$ 合金的宏观组织

Fig.1 Macrostructure of the directionally solidified $\text{NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf}$ alloy

图 3 是相应的 HREM 照片. 从 HREM 照片可以看出, $\text{NiAl}/\text{Ni}_2\text{AlHf}$ 的界面为原子间的直接结合, 中间没有非晶过渡层及界面相的存在. 界面错配位错清晰可见, 并且错配位错的半原子面位于较软的 NiAl 基体中. 界面错配位错的出现, 是为了适配 NiAl 和 Ni_2AlHf 之间 5% 的晶格错配度, 降低界面的能量. 这种现象已被大量的实验结果所证实^[8,9].

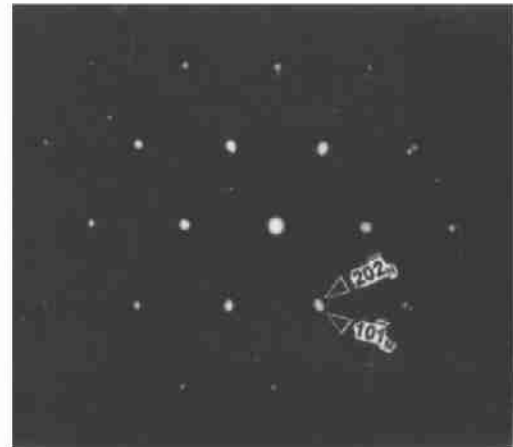


图 2 Ni_2AlHf 和 NiAl 的复合电子衍射谱

Fig.2 Electron diffraction pattern taken from NiAl and Ni_2AlHf phase

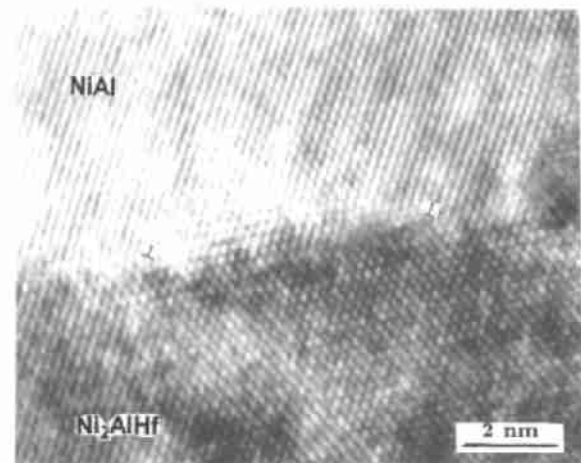


图 3 $\text{NiAl}/\text{Ni}_2\text{AlHf}$ 相界面高分辨像

Fig.3 HREM image viewed along $[111]$ common direction of NiAl and Ni_2AlHf

另外, 实验中还发现了 Ni_2AlHf 相和 NiAl 的一种取向关系的变体, 如图 4 所示. 可以看出, $[111]_{\text{NiAl}} \parallel [111]_{\text{H}}$ $(10\bar{1})_{\text{NiAl}} \parallel (20\bar{2})_{\text{H}}$. 其中, NiAl 的 $(10\bar{1})$ 面和 Ni_2AlHf 的 $(20\bar{2})$ 面围绕 $[111]$ 方向相对旋转了 4° . NiAl 为 B_2 有序结构, 其晶格常数为 0.2887 nm. Ni_2AlHf 的晶体结构为 L_{21} 结构, 空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, 这种结构可看作由 8 个 B_2 有序结构的亚单胞组成, 晶格常数是 0.6081 nm, 其每个亚

单胞较 NiAl 单胞膨胀了 5%。由于 NiAl 和 Ni₂AlHf 相的晶体结构非常相似，且晶格常数相差很小。所以，NiAl 和 Ni₂AlHf 相具有如图 2 所示的取向关系，可使二者界面具有较低的能量。即使 NiAl 和 Ni₂AlHf 相各自的 (10 $\bar{1}$) 面绕 [111] 方向相对旋转 4°，根据 Jesser 和 Kuhlmann-Wilsdorf 的计算结果^[10]，其界面能较未旋转时稍有增加，但增加量很小。所以，NiAl 和 Ni₂AlHf 相形成具有如图 2 和 4 所示的取向关系，有利于降低界面的能量。如前所述，由于定向凝固过程中，模壳材料中的 Si 元素进入到合金中，所以在此合金中发现了 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相。图 5 是在块状 Ni₂AlHf 相和细小弥散分布的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相相伴分布在 NiAl/Cr(Mo) 界面区域的电镜明场像。图 6 是电子束平行于 NiAl 和 Ni₁₆Hf₆Si₇ 的 [011] 晶带轴时拍摄的 NiAl 中弥散分布的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相。图 7 是相应的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相与 NiAl 基体的复合电子衍射谱，Ni₁₆Hf₆Si₇ 与 NiAl 具

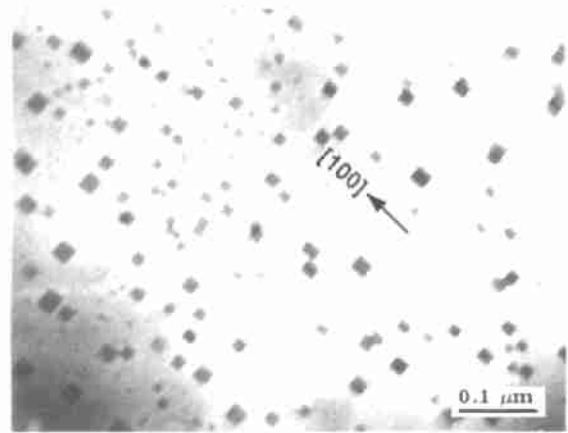


图 6 沿 NiAl 和 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相的 [011] 晶带轴拍摄的 NiAl 中弥散分布的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相
Fig.6 Bright field TEM image of fine G-phases Ni₁₆Hf₆Si₇ precipitating within NiAl matrix, which was taken along [011] zone axes of NiAl and Ni₁₆Hf₆Si₇

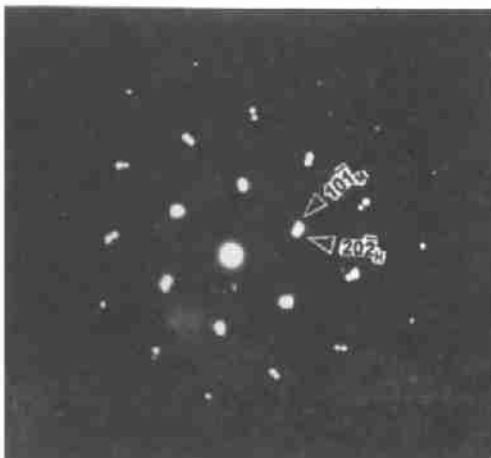


图 4 Ni₂AlHf 相和 NiAl 的取向关系的变体
Fig.4 A variant of O.R. between NiAl and Ni₂AlHf phase

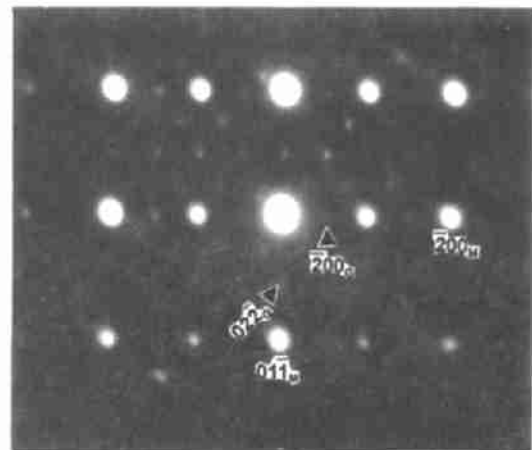


图 7 Ni₁₆Hf₆Si₇ 和 NiAl 的复合电子衍射谱
Fig.7 Electron diffraction pattern taken from NiAl and Ni₁₆Hf₆Si₇

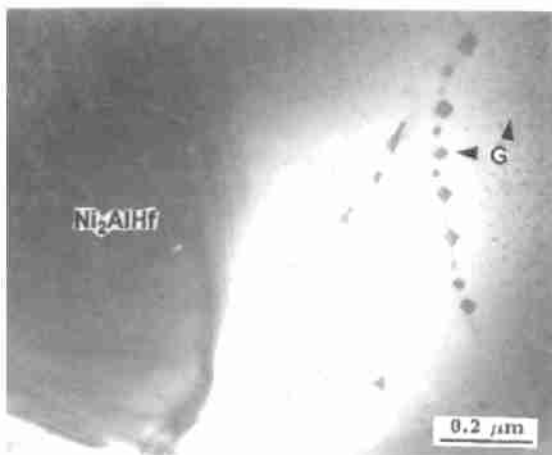


图 5 Ni₂AlHf 和 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相伴分布在 NiAl/Cr(Mo) 界面区域
Fig.5 Fine G-phases Ni₁₆Hf₆Si₇ co-existing with Ni₂AlHf at NiAl/Cr(Mo) interface

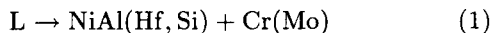
有固定的晶体学取向关系 $[011]_{NiAl} // [011]_G$; $(\bar{2}00)_{NiAl} // (\bar{2}00)_G$ (G: 代表 Ni₁₆Hf₆Si₇)。

Ni₁₆Hf₆Si₇ 具有 Mn₂₃Th₆ 型结构，其晶格常数为 1.1436 nm，几乎是 NiAl 的 4 倍。所以二者具有如上取向关系无疑会使二者具有最低的界面能量。从图 6 可以看出，细小弥散的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相的平均尺寸在 5—20 nm 之间，呈立方体形状，其中的两个 {100} 面呈“edge-on”状态，说明 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相的惯习面是 NiAl 的 {100} 面。由于 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相和 NiAl 的晶格错配度只有 1%，并且没有发现界面错配位错，所以这种弥散分布的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相与 NiAl 基体是共格的。根据 Wen 等人^[11] 提出的线弹性力学模型，可以计算呈立方体形状的共格 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相在立方结

构 NiAl 基体中的惯习面。NiAl 的弹性常数 (Pa)^[12] 是: $C_{11}=2.115 \times 10^{11}$, $C_{12}=1.432 \times 10^{11}$, $C_{44}=1.121 \times 10^{11}$, 满足条件 $\Delta=(C_{11}-C_{12}-2C_{44}) < 0$ 。Ni₁₆Hf₆Si₇ 相呈立方体形状, 所以正方度参数 η 为 0。由以上两个条件可以计算得出 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相在 NiAl 中析出的惯习面是 {100}_{NiAl}, 与实验观察结果完全相同。计算值和观察结果之间的一致性表明弹性应变能是控制 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相在 NiAl 中的析出过程的主要因素。Ni₁₆Hf₆Si₇ 相和 NiAl 基体之间良好的共格性及非常小的晶格错配度无疑会促进 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相的形核和生长, 此外, NiAl 中的 (100) 位错也会促进 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相的形核和生长, 因为在位错线上形核和生长有利于降低体系的能量^[13]。

这种细小弥散分布且与 NiAl 基体共格的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相无疑会充分发挥其沉淀强化作用, 提高合金的力学性能。但应该指出的是, 由于定向凝固过程中元素的偏析, Ni₁₆Hf₆Si₇ 主要分布在 NiAl/Cr(Mo) 相界面附近, 和块状 Ni₂AlHf 相相伴生长。

根据 NiAl-Cr-Mo 伪三元相图^[1] 和 NiAl-Ni₂AlHf 伪二元相图^[14], 可以推断 NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金的凝固过程如下: 在 1445 °C, 合金发生共晶反应



可见, Hf 和 Si 固溶在 NiAl 中, 并被排斥到最后凝固的 NiAl/Cr(Mo) 相界面附近。随温度的降低, Ni₂AlHf 相和 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相就沉淀在相界面区域, 即



这就是为什么块状 Ni₂AlHf 和细小弥散的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相总是在 NiAl/Cr(Mo) 相界面区域相伴生长的原因。

应当指出, 元素 Si 是作为杂质在制备过程中进入到合金中的, 为避免这种现象发生, 可采用其它的铸模材料, 如不锈钢铸模等。此外, Ni₁₆Hf₆Si₇ 相是热力学不稳定的相, 通过热处理的方法也可使它消失。Ni₂AlHf 相呈网状不连续地分布在 NiAl/Cr(Mo) 相界面处, 这种分布形态无疑不利于合金力学性能的改善, 可通过热处理的方法, 使这些网状分布的 Ni₂AlHf 相固溶, 并以弥散分布的形式重新析出在 NiAl 基体中, 充分发挥其弥散强化作用。

3 结论

(1) Ni₂AlHf 相呈不连续网状分布在 NiAl/Cr(Mo) 相界面处, 它与 NiAl 基体不存在固定的晶体学取向关系, 但有时也发现二者存在立方-立方取向关系: $[111]_{\text{NiAl}} // [111]_{\text{H}}$; $(10\bar{1})_{\text{NiAl}} // (20\bar{2})_{\text{H}}$ 。界面错配位错适配 NiAl 和 Heusler 相之间 5% 的晶格错配度。另外还发现以上晶体学取向的一种变体 $[111]_{\text{NiAl}} // [111]_{\text{H}}$; $(10\bar{1})_{\text{NiAl}} // (20\bar{2})_{\text{H}}$ 。NiAl 的 (10 $\bar{1}$) 面和 Ni₂AlHf 相的 (20 $\bar{2}$) 面绕 [111] 轴相对旋转了 4°。这两种取向都使两相界面具有较低的能量。

(2) 细小弥散的 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相呈立方体形状与 Ni₂AlHf 相相伴分布在 NiAl/Cr(Mo) 相界面处, 它们和 NiAl 基体共格并存在固定的晶体学取向关系: $[011]_{\text{NiAl}} // [011]_{\text{G}}$; $(\bar{2}00)_{\text{NiAl}} // (\bar{2}00)_{\text{G}}$ 。Ni₁₆Hf₆Si₇ 相在 NiAl 中析出的惯习面是 {100}_{NiAl}, 与根据线弹性力学模型的计算结果完全一致, 弹性应变能是控制 Ni₁₆Hf₆Si₇ 相在 NiAl 中的析出过程的主要因素。

参考文献

- [1] Cline H E, Walter J L. *Met Trans*, 1970; 1: 2907
- [2] Cline H E, Walter J L, Lifshin E, Russell R R. *Met Trans*, 1971; 2: 189
- [3] Yang J M, Jeng S M, Bain K, Amato R A. *Acta Metall*, 1997; 45: 295
- [4] Darolia R. *JOM*, 1991; 43(3): 44
- [5] Chen Y X, Cui C Y, He L L, Guo J T, Li D X. *Acta Metall Sin*, 1999; 35(Suppl.2):444
(陈玉喜, 崔传勇, 贺连龙, 郭建亭, 李斗星. 金属学报, 1999; 35 (增刊 2):444)
- [6] Locci I E, Dickerson R M, Garg A, Noebe R D, Whittenberger J D, Nathal M V, Darolia R J. *Mater Res*, 1996; 11: 3024
- [7] Garg A, Noebe R D, Darolia R. *Acta Metall*, 1996; 44: 2809
- [8] Lu P, Cosandey F. *Acta Metall*, 1992; S40: 259
- [9] Li D X, Pirouz P, Heuer A H, Yadavalli S, Flynn C P. *Phil Mag*, 1992; A65: 403
- [10] Jesser W A, Kuhlmann-Wilsdorf D. *Phys Status Solidi*, 1967;31: 533.
- [11] Wen S H, Kostlan E, Hong M, Khachaturyan A G, Morris J W Jr. *Acta Metall*, 1981; 29: 1247
- [12] Wasilewski R J. *Trans TMS-AIME*, 1966; 236: 455
- [13] Locci. I.E, Noebe R D, Bowman R R, Miner R V, Nathal M V, Darolia R. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1991; 213: 1013
- [14] Takeyama M, Liu C T. *J Mater Res*, 1989; 5: 1189