

Ti 含量对 NiAl-Cr(Mo) 共晶合金凝固组织的影响 *

肖旋^{1,2} 贾玉贤¹ 周兰章² 郭建亭²

1. 沈阳理工大学 沈阳 110168
2. 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要 添加 Ti 降低了 NiAl-Cr(Mo) 共晶合金凝固过程中 NiAl/Cr(Mo) 共晶生长速度, 导致 NiAl/Cr(Mo) 胞状共晶组织的粗化, 并因合金偏离共晶成分而促进先共晶 NiAl 相的形成. 在添加 Ti 的 NiAl-Cr(Mo) 共晶合金中, Ti 主要分布在基体 NiAl 相中. 随着 Ti 含量的提高, 过饱和的 NiAl(Ti) 基体发生分解, 促进了 Ni₂AlTi 相的形成, 并且 NiAl/Cr(Mo) 胞状共晶组织发生退化. Ni-33Al-28Cr-3Mo-5Ti 共晶合金的 NiAl 基体中析出细小的 Cr(Mo) 相, Cr(Mo) 共晶相中析出细小的 NiAl 相.

关键词 金属材料, 金属间化合物, NiAl-Cr(Mo) 共晶合金, 合金化, 凝固组织

分类号 TG113

文章编号 1005-3093(2008)02-0209-06

Effect of Ti addition on the microstructure of NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy

XIAO Xuan^{1,2} JIA Yuxian¹ ZHOU Lanzhang^{2*} GUO Jianting²

1. Shenyang University of Science and Technology, Shenyang 110023

2. Institute of Metal Research, CAS, Shenyang 110016

Manuscript received July 31, 2007; in revised form December 25, 2007.

* To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23971911, E-mail: lzz@imr.ac.cn

ABSTRACT The results show that Ti addition lowers the growth speed of NiAl/Cr(Mo) eutectics during solidification of a NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy, resulting in coarsening of NiAl/Cr(Mo) cellular eutectic structure, and pro-eutectic NiAl phase forms due to its composition departing from eutectic reaction point. Ti atoms mainly distributes in NiAl matrix. With the increase of Ti content in the alloy, supersaturation of NiAl matrix with Ti decomposes and brings on the formation of Ni₂AlTi phase, simultaneously NiAl/Cr(Mo) cellular eutectic structure degenerates also. In the Ni-33Al-28Cr-3Mo-5Ti eutectic alloy, fine Cr(Mo) coherent particles precipitate in NiAl matrix, while small Cr(Mo) coherent precipitates exist in Cr(Mo) eutectic phase.

KEY WORDS metallic materials, intermetallic, NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy, alloying, solidified microstructure

NiAl-Cr(Mo) 共晶合金的密度低、导热性和抗氧化性能优异, 还具有良好的室温断裂韧性 (15-20 MPa·m^{1/2}) 和适中的高温强度, 有望成为先进燃气轮机涡轮导向叶片和燃烧室内衬板等热端部件材料 [1-4]. 郭建亭等 [5,6] 在 NiAl-Cr(Mo) 共晶合金中添加少量 Hf, 进一步提高了合金的高温蠕变抗力. 但是, Hf 在 NiAl 和 Cr(Mo) 相中的固溶度很低, 当 Hf 的加入量超过其固溶度时, 大块的脆性 Heusler 相 (Ni₂AlHf) 就会在 NiAl/Cr(Mo) 共晶胞界处形成, 从

而使合金的室温断裂韧性显著降低 (8 MPa·m^{1/2}).

Ti 在 NiAl 合金中具有强烈的固溶强化和沉淀 (Ni₂AlTi) 强化作用, 例如 Ni-35Al-5Ti(%, 原子分数) 合金的高温蠕变抗力比单相 NiAl 和 Ni₂AlTi 都有显著提高 [7], 可与 Ni 基高温合金 MAR-M200 相媲美, 并且少量 Ti 添加到 NiAl-Cr(Mo) 共晶合金中可显著提高合金的高温持久寿命 [8]. 本文研究 Ti 对 NiAl-Cr(Mo) 共晶合金凝固组织的影响.

1 实验方法

在 NiAl-31Cr-3Mo(%, 质量分数) 共晶合金的基础上, 用 Ti 替代部分 Cr 进行合金化. 实验用原材料

(%, 质量分数): 电解镍 (99.8%), 纯铝 (99.6%), 金属铬 (99.06%), 烧结钼 (99.8%) 和海绵钛 (99.85%). 在小型真空非自耗电弧炉上熔炼不同 Ti 含量的 NiAl-Cr(Mo) 共晶合金钮扣锭 (% , 原子分数, 下同), 分别是: 33Ni-33Al-31Cr-3Mo, 33Ni-33Al-26Cr-3Mo-5Ti, 34Ni-32Al-21Cr-3Mo-10Ti, 45Ni-35Al-10Cr-10Ti. 采用水冷铜坩埚, 氩气保护, 反复熔炼 3 次以使钮扣锭 (70 g) 的成分均匀.

用金相显微镜和 Hitachi S-3400N 型扫描电镜观察合金的显微组织, 用 EPM-810Q 型电子探针和能谱进行微区成分分析. JOEM 2000 FXII 型透射电镜 (TEM) 观察和分析的样品采用离子减薄方法制备, 工作电压为 200 kV.

2 结果与讨论

2.1 Ti 含量对 Ni-Al-Cr-Mo 合金凝固组织的影响

图 1 表明, Ni-33Al-31Cr-3Mo 和 Ni-33Al-26Cr-3Mo-5Ti 合金都是由 β -NiAl 和 α -Cr(Mo) 两相构成, Ni-32Al-21Cr-3Mo-10Ti 和 Ni-35Al-10Cr-10Ti 合金中除 β -NiAl 和 α -Cr(Mo) 两种主要组成相外, 还有一定量的 Ni_2AlTi 的存在. 可见 10%Ti 合金化导致 NiAl-Cr(Mo) 合金中 Ni_2AlTi (Heusler) 相的形成.

由图 2 可见, 不含 Ti 的 NiAl-31Cr-3Mo 合金

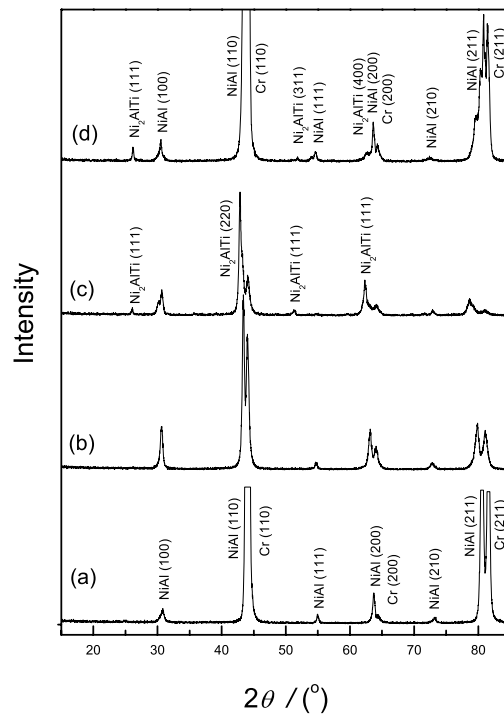


图 1 Ni-Al-Cr-Mo-Ti 合金锭的 X 射线衍射谱
Fig.1 X-ray diffraction patterns for the Ni-Al-Cr-Mo-Ti alloys (a) Ni-33Al-31Cr-3Mo, (b) Ni-33Al-26Cr-3Mo-5Ti, (c) Ni-32Al-21Cr-3Mo-10Ti, (d) Ni-35Al-10Cr-10Ti

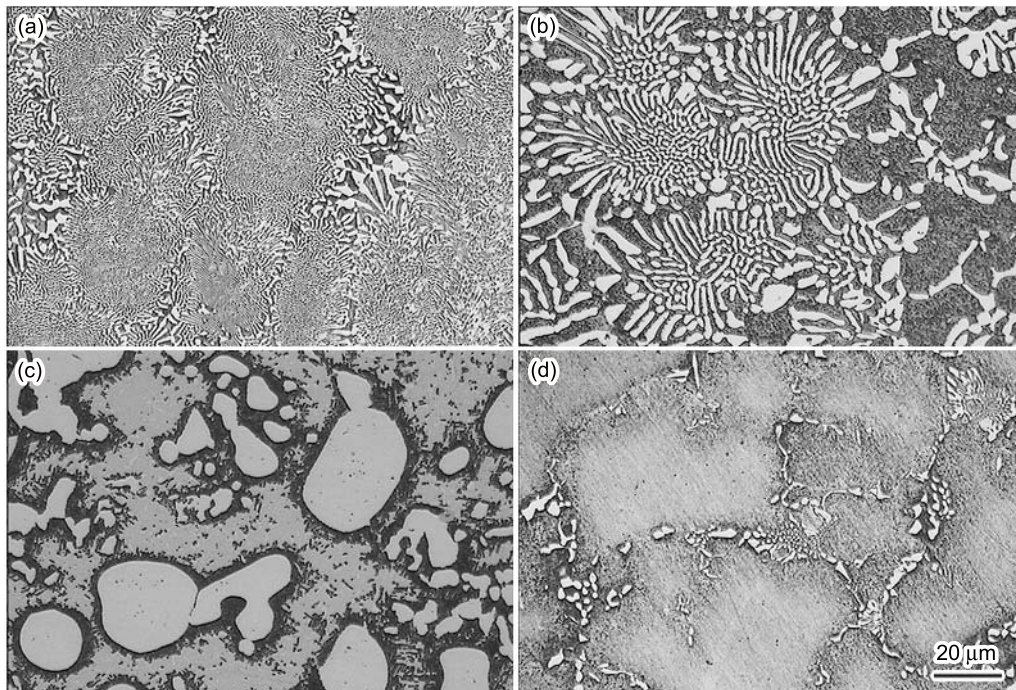


图 2 不同 Ti 和 Cr 含量的 NiAl-Cr(Mo) 合金的金相组织

Fig.2 Optical microstructures of NiAl-Cr(Mo) alloys with different Ti and Cr addition (a) NiAl-31Cr-3Mo (b) NiAl-26Cr-3Mo-5Ti (c) NiAl-21Cr-3Mo-10Ti (d) NiAl-10Cr-10Ti

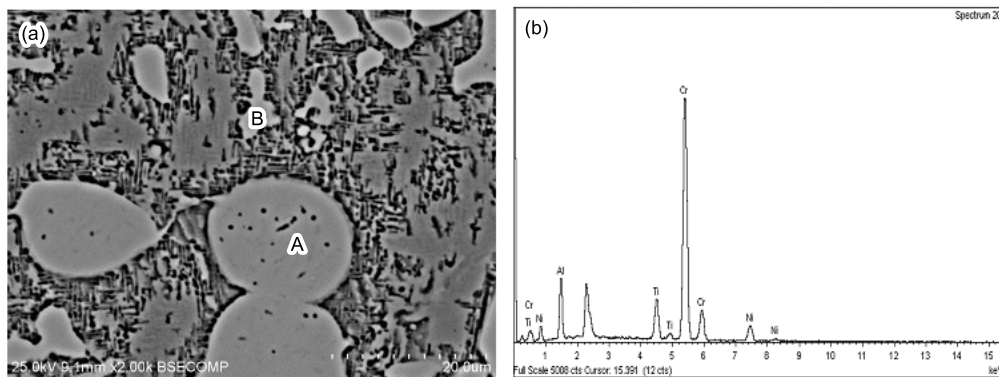


图 3 NiAl-21Cr-3Mo-10Ti 铸态合金的背散射组织

Fig.3 BSE image (a) as well as EDS pattern (b) of as-cast NiAl-21Cr-3Mo-10Ti alloy

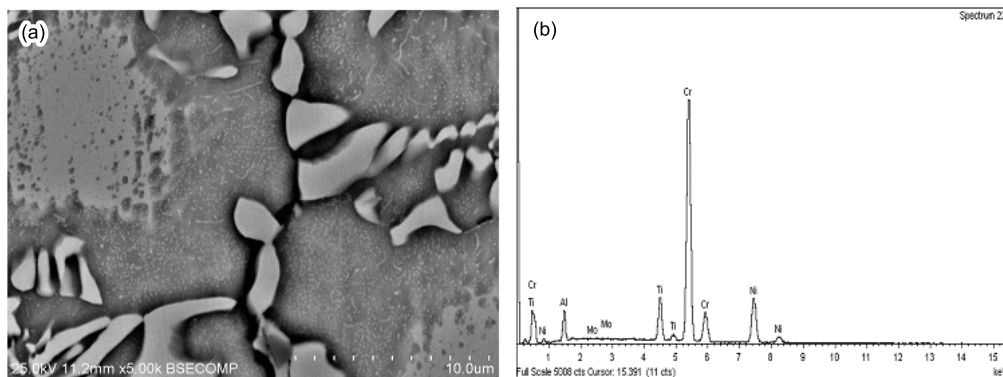


图 4 NiAl-10Cr-10Ti 合金的背散射像及能谱分析

Fig.4 BSE image (a) as well as its EDS pattern (b) of the NiAl-10Cr-10Ti alloy

具有细小的共晶组织, 由黑色 β -NiAl 相和灰白色 α -Cr(Mo) 相构成^[9,10]. NiAl/Cr(Mo) 共晶胞呈菊花状, 大多数共晶胞的尺寸约为 20-50 μm . 胞心处 Cr(Mo) 相细小, 胞壁处 Cr(Mo) 相的尺寸较大(图 2a).

用 5%Ti 代替部分 Cr, 细小的 NiAl/Cr(Mo) 共晶组织发生显著粗化现象, 共晶胞芯部 Cr(Mo) 相和胞冠区 Cr(Mo) 相的尺寸均显著长大, 共晶胞的尺寸变化相对较小(图 2b). 同时, Ti 的加入还促进了先共晶 NiAl 相的形成, 特别是在凝固冷却速度较快的情况下(如靠近凝固表面区域)容易生成这种树枝状先共晶 NiAl 相. 可见 Ti 的添加对 NiAl-Cr(Mo) 合金的凝固过程产生了较大的影响.

在 NiAl-31Cr-3Mo 合金中加入 10 at.%Ti 代替部分 Cr, 菊花状的 NiAl/Cr(Mo) 共晶组织基本上完全退化(图 2c). 在 NiAl 基体上出现两种尺寸的颗粒, 较大的颗粒多呈球状, 尺寸约 20 μm , 较小的颗粒形状不规则, 尺寸多在 5-10 μm 之间. 颗粒和基体中都有细小析出相的存在.

图 3 为 NiAl-21Cr-3Mo-10Ti 合金的背散射组织. 扫描电镜的能谱分析表明, 图 3a 中 A 点的成分

为 67.6Cr-16.1Al-8.2Ti-8.2Ni, 图 3a 中 B 点的成分为 72.9Cr-16.2Al-7.1Ti-3.9Ni, 即为 Cr 固溶体相. NiAl-Cr(Mo) 共晶组织中花瓣状 Cr 相中析出了细小的 NiAl 颗粒, 可推测这种 Cr 相中的细小颗粒可能也为 NiAl 相. 在 NiAl 基体上, 特别是靠近大块 Cr 相周围, 形成了大量的针状相, 与 NiAl-10Ti 合金中 Ni_2AlTi 相的形貌非常相象, 且这两种合金的成分(除 Cr 外)也近似, 结合 X 射线衍射分析结果可认为该针状相为 Ni_2AlTi 相.

将 Ni-33Al-26Cr-3Mo-10Ti 合金中的 Cr 和 Mo 含量(原子分数)分别降低到 10% 和 0% 并保持 Ti 含量(10%), 则原来的 NiAl/Cr(Mo) 共晶胞状组织已不再存在, 在 NiAl 基体上只可看到细小的颗粒析出, 在枝晶间区域形成部分的白色共晶相(图 2d).

图 4 为 NiAl-10Cr-10Ti 合金的背散射组织. 能谱分析表明, 白色块状相的成分为: 62.3Cr-21.4Ni-8.4Al-7.8Ti-0.03Mo, 即 Cr 固溶体相. 在 NiAl 基体上析出大量细小的颗粒, 结合 X 射线衍射分析结果可确定这些细小析出相为 Ni_2AlTi 颗粒. 这意味着, 由于合金中 Cr 的含量太低, 在初期凝固阶段和中期

凝固阶段,合金成分满足不了共晶反应的条件,只能形成大量的 NiAl 相.随着凝固过程的进行,Cr 原子不断地在凝固界面前沿富积,使凝固后期的剩余液体的成分满足了 NiAl-Cr 共晶反应的条件,最终在枝晶间区形成 NiAl/Cr 共晶相.

上述实验结果表明,大量 Ti 加入 NiAl-Cr(Mo) 中导致 NiAl/Cr(Mo) 胞状共晶组织的粗化、退化甚至完全消失,并促进 Ni_2AlTi 相的形成.其原因是 Ti 在 NiAl 和 Cr(Mo) 相中的含量较低,在凝固过程中被排斥到固液界面的前沿,降低了共晶生长的速度,为 NiAl 和 Cr(Mo) 相的粗化长大提供了有利条件.随着凝固温度的下降,饱和的 NiAl(Ti) 基体发生分解,导致大量细小的 Ni_2AlTi 相从 NiAl 基体中析出: $\text{NiAl}(\text{Ti}) \rightarrow \text{NiAl} + \text{Ni}_2\text{AlTi}$.

实验中制备的 NiAl-31Cr-3Mo 和 NiAl-26Cr-3Mo-5Ti 合金钮扣锭表面完好,没有铸造裂纹的存在, NiAl-21Cr-3Mo-10Ti 合金锭表面出现微裂纹, NiAl-10Cr-10Ti 合金锭表面出现较大的铸造裂纹.这些铸造裂纹的形成是由于合金锭的塑性较低,无法通过本身的塑性变形释放在冷却过程中产生的热应力.这也说明,显著降低 Cr 含量对合金的室温塑性非常不利.

2.2 NiAl-26Cr-3Mo-5Ti 共晶合金的组织

图 5 为 NiAl-26Cr-3Mo-5Ti 合金的 SEM 组织及成分线分析.在先共晶 NiAl 相和共晶 NiAl 相中都可以清楚地看到亚微米级以下的沉淀相.同样地,在花瓣状 Cr(Mo) 共晶相中也存在亚微米级尺度以下的沉淀相(图 5a, b).电子探针成分线分析结果表明, Ti 与元素 Ni、Al 的分布规律一致,而与元素 Cr、Mo 的分布规律相反,这说明 Ti 主要固溶 in NiAl 基体中,而在 Cr(Mo) 相中含量较低(图 5c, d).在理论上,将 Ti 固溶在基体 NiAl 中比固溶在 Cr(Mo) 相中更有利于合金的高温强度的提高,因为在高温下 NiAl 基体的强度显著低于 Cr(Mo) 共晶相的强度,更需要通过强化手段增强蠕变抗力.

从图 6 可见, Cr(Mo) 析出相大体呈球形,尺寸约 500 nm 左右(图 6a),在 NiAl 和 Cr(Mo) 的相界面上可清楚地看到位错网络的存在,表明二者呈半共格关系. Cr(Mo) 析出相的 [100] 晶带轴的衍射斑点表明, NiAl 基体中的析出颗粒是 Cr(Mo) 相(图 6b).

图 7 为 Cr(Mo) 共晶相中 NiAl 析出相的形貌及其衍射斑. NiAl 晶带轴电子束入射方向为 [100] 的明场像(图 7a)表明,析出相颗粒,特别是较小尺寸的颗粒呈现花瓣状衬度,且在较大的颗粒处可看到 NiAl

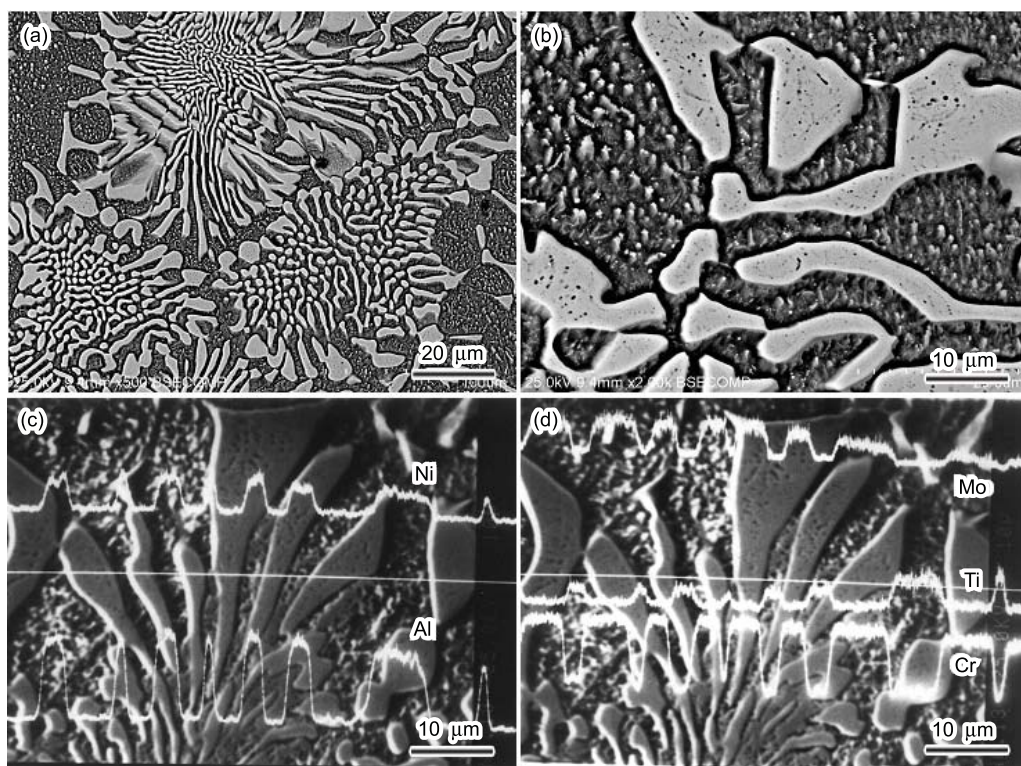


图 5 NiAl(Ti)-Cr(Mo) 共晶合金的 SEM 组织及成分线分析

Fig.5 SEM micrographs and elemental scanning analysis of the NiAl(Ti)-Cr(Mo) eutectic alloy. (a) low magnification, (b) high magnification, showing small precipitates in both of NiAl matrix (including primary NiAl) and Cr(Mo) eutectic phase. (c) distributions of elemental Ni and Al, and (d) distributions of elemental Cr, Mo and Ti

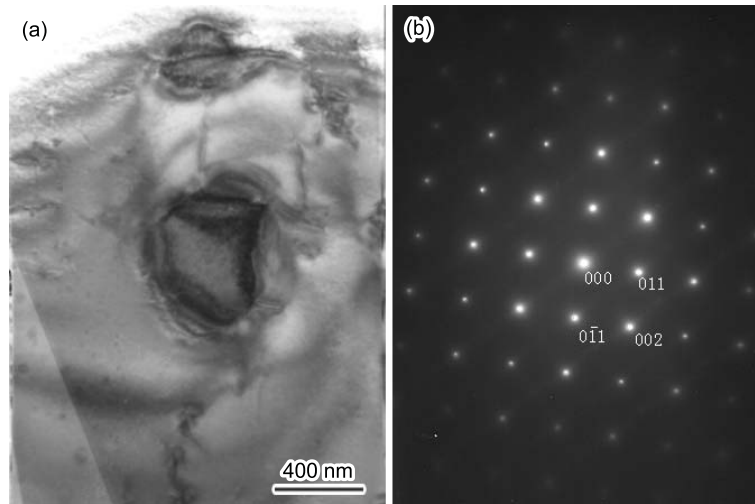


图 6 NiAl 基体中 Cr(Mo) 析出相形貌及其衍射斑

Fig.6 Cr(Mo) precipitates in NiAl matrix as well as its diffraction pattern. (a) TEM, bright field image, showing small Cr(Mo) coherent precipitates, (b) diffraction pattern with beam direction of [100]

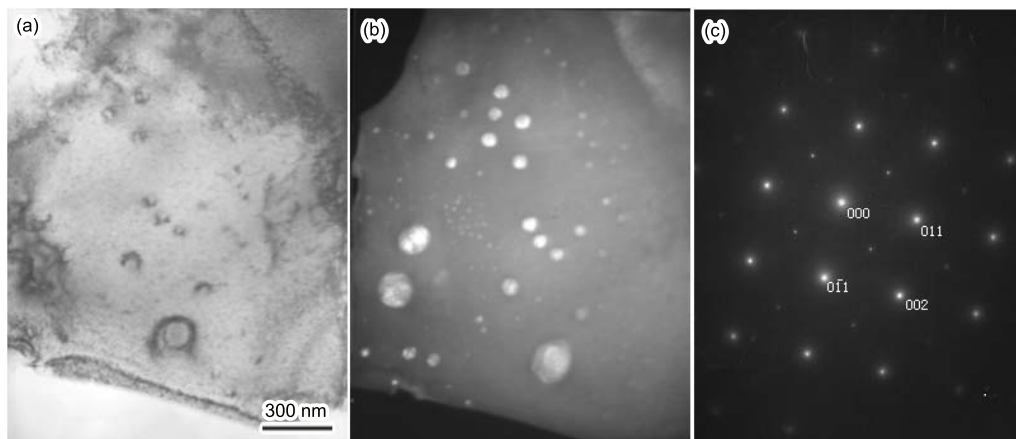


图 7 Cr(Mo) 共晶相中析出的 NiAl 颗粒及其衍射斑

Fig.7 NiAl precipitates as well as its diffraction pattern in the Cr(Mo) eutectic phase. (a) bright field image, (b) dark field image, (c) corresponding diffraction pattern with beam direction of [100]

和 Cr(Mo) 相界面上位错网络的存在, 可见二者也呈半共格关系。在暗场像中可清楚地看到 NiAl 相呈球形, 尺寸大多在 200 nm 以下, 较小的颗粒尺寸只有几十纳米 (图 7b)。图 7c 为电子束入射方向沿 [100] 取向时 NiAl 相的衍射斑点, NiAl 基体和 Cr(Mo) 共晶相中析出大量细小的共格质点无疑将阻碍位错的运动, 从而有助于提高合金的室温和高温强度。

3 结 论

1. NiAl-31Cr-3Mo 合金的铸态组织由 NiAl 和 Cr(Mo) 两相构成胞状共晶。加入少量 Ti 代替合金中部分 Cr, 则共晶组织显著粗化, 并因合金偏离共晶成分而导致先共晶 NiAl 相的形成。共晶组织的粗化

是由于在凝固过程中 Ti 被排斥到固液界面的前沿, 降低了 NiAl/Cr(Mo) 共晶生长速度。

2. Ti 主要分布在基体 NiAl 相中。随着 Ti 含量的增加, Cr(Mo) 共晶相发生严重球化导致胞状共晶组织的消失, 过饱和的 NiAl(Ti) 基体发生分解, 促进了 Ni₂AlTi 相的形成: NiAl(Ti) → NiAl + Ni₂AlTi。

3. Ni-33Al-26Cr-3Mo-5Ti 合金的 NiAl 基体上析出细小 Cr(Mo) 颗粒, 花瓣状 Cr(Mo) 共晶相中析出细小 NiAl 颗粒。

参 考 文 献

- 1 S.V.Raj, I.E.Locci, J.D.Whittenberger, in *Structural Intermetallics* 2001, Development and evaluation of directionally-solidified NiAl/(Cr,Mo)-based eutectic

- alloys for airfoil applications, edited by K.J.Hemker, D.M.Dimiduk, H.Clemens, R.Darolia, H.Inui, J.M.Larsen, V.K.Sikka, M.Thomas, J.D.Whittenberger (Warrendale, PA, TMS, 2001) p.785
- 2 J.D.Whittenberger, I.E.Locci, S.V.Raj, J.A.Salem, Elevated temperature strength and room-temperature toughness of directionally solidified Ni-33Al-33Cr-1Mo, *Metal. Mater. Trans.*, **33A**, 1385(2002)
 - 3 W.S.Walston, R.Darolia, in *Structural Intermetallics 2001*, Properties and application of NiAl Eutectic Alloys, edited by K.J.Hemker, D.M.Dimiduk, H.Clemens, R.Darolia, H.Inui, J.M.Larsen, V.K.Sikka, M.Thomas, J.D.Whittenberger (Warrendale, PA, TMS, 2001) p.735
 - 4 R.Darolia. Ductility and fracture toughness issues related to implementation of NiAl for gas turbine applications, *Intermetallics*, **8**, 1321(2000)
 - 5 GUO Jianting, CUI Chuanyong, ZHOU Lanzhang, LI Gulong, Investigation on intermetallic NiAl-Cr(Mo, Hf) alloys, *Acta Metal. Sin.*, **38**, 1157(2002)
(郭建亭, 崔传勇, 周兰章, 李谷松, 金属间化合物 NiAl-Cr(Mo,Hf) 合金的研究, *金属学报*, **38**, 1157(2002))
 - 6 C.Y.Cui, J.T.Guo, Y.H.Qi, H.Q.Ye, Deformation behavior and microstructure of DS NiAl/Cr(Mo) alloy containing Hf, *Intermetallics*, **10**, 1001(2002)
 - 7 R.S.Polvani, W.S.Tzeng, P.R.Strutt, High temperature creep in semi-coherent NiAl-Ni₂AlTi alloy, *Metall. Trans.*, **7A**, 33(1976)
 - 8 XIAO Xuan, GUO Jianting, YU Haipeng, Microstructure and mechanical properties of a cast NiAl(Ti)-Cr(Mo) eutectic alloy, *Acta Metal. Sin.*, **42**(10), 1031(2006)
(肖旋, 郭建亭, 于海朋, NiAl(Ti)-Cr(Mo) 共晶合金的微观组织和力学性能, *金属学报*, **42**(10), 1031(2006))
 - 9 S.V.Raj, I.E.Locci, Microstructural characterization of a directionally-solidified Ni-33(at.%)Al-31Cr-3Mo eutectic alloy as a function of withdrawal rate, *Intermetallics*, **9**, 217(2001)
 - 10 J.D.Whittenberger, S.V.Raj, I.E.Locci, J.A.Salem, Effect of growth rate on elevated temperature plastic flow and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-31Cr-3Mo, *Intermetallics*, **7**, 1159(1999)