

Ni-30Al-1Hf 合金的微观结构及相变特点

邢占平 韩雅芳 颜鸣皋

(北京航空材料研究院第1研究室, 北京, 100095)

MICROSTRUCTURE AND PHASE TRANSFORMATION OF THE Ni-30Al-1Hf ALLOY

Xing Zhanping, Han Yafang, Yan Minggao

(First Laboratory, Institute of Aeronautical Materials, Beijing, 100095)

摘要 通过定向凝固技术制备的 Ni-30Al-1Hf 合金, 是一种由 $C\theta$ 相增强的树枝状 B-NiAl 基双相合金。在铸态时 B 和 $C\theta$ 相存在着确定的取向关系。经不同冷却方式的热处理后发现, 合金组织结构发生不同程度的变化, 其中空冷或油淬后 Ni-30Al-1Hf 的枝晶干区大部分转变成了 NiAl 马氏体相。在 900℃ 经拉伸变形后, NiAl 马氏体组织已完全消失, 而在 B-NiAl 相内部重新析出块状或条状的 $C\theta$ 相。

关键词 NiAl 双相合金 微观结构 相变

中图分类号 V252.2, TG111.5

Abstract NiAl-based two-phase (B+ $C\theta$) alloy Ni-30Al-1Hf was prepared by a directionally solidified method. It was found that the microstructure of the alloy was composed of B-NiAl dendrites surrounded by interdendritic $C\theta$ phases. There is an orientation relationship between B and $C\theta$ phases in the as-cast state. Homogenization at 1280℃/6h followed by air cooling or oil quenching resulted in the B-NiAl phases in the two alloys mostly transformed to NiAl martensites. In the meantime, the volume percent of the $C\theta$ -Ni3Al phases decreased with increased cooling rate. After tensile testing at 900℃, all of the martensites disappeared, while $C\theta$ precipitates were formed in the B-NiAl phases.

Key words NiAl, two-phase alloys, microstructure, phase transformations

NiAl 因具有熔点高、密度低、导热性及抗氧化性能好等优点, 而被认为是下一代先进航空发动机叶片的候选材料^[1]。但 NiAl 的室温脆、高温强度低等问题还没有取得突破性进展。NiAl 在室温获得最高塑性的方法是依靠加入大量 Fe 后再挤压而获得的, 如 NiAl-30Fe 经双挤压后最高室温拉伸塑性可达 22%^[2]。但同时这类材料高温强度极低, 而且抗氧化性能很差。定向凝固 Ni-30Al^[3]和 Ni-31Al^[4]合金, 由于在 B-NiAl 中引入 $C\theta$ 相, 因而室温韧性得到大幅度提高。而用 1at.% Hf 替代 1at.% Al 后, 这一合金在不降低室温韧性的基础上又使高温强度得到明显提高^[5]。为深入了解 Ni-30Al-1Hf 合金的微观结构, 采用透射电镜 (TEM) 等分析技术考察它的相结构及相变特点。

1 试验方法

采用螺旋选晶法在真空感应定向炉内拉制 Ni-30Al-1Hf (原子比, 下同) 合金试棒, 铸模抽拉速度为 4mm/min。铸态试棒在空气中进行了

1280℃/6h 均匀化热处理, 并分别采用空冷、油淬和炉冷 3 种冷却方式进行冷却。TEM 样品制备过程如下: 首先将样品在线切割机上切成小于 0.2mm 厚的薄片, 再经机械减薄至小于 50 μ m 厚, 然后在双喷电解减薄器上进行双喷减薄, 电解液为 10% 高氯酸的甲醇溶液, 温度为 -30 ~ -40℃, 电压为 12V, 使样品最终成薄膜电镜样品。制成的电镜样品在透射电镜 H-800 和 JEM2010 上进行形貌观察、电子衍射分析。

2 试验结果与讨论

2.1 合金的组织结构

表 1 中列出了 Ni-30Al-1Hf 合金实际化学成分的数据。换算成原子比后, 该合金的实际成分为 Ni-29.9Al-0.9Hf, 基本接近配比成分, 而且合金中杂质含量较少。

Ni-30Al-1Hf 合金铸态组织明显与 Ni-31Al 不同。Ni-31Al 合金是一种“编织状” $C\theta$ 条状相增强的 NiAl 基内生复合材料^[5], 而 Ni-30Al-1Hf 合金是一种枝晶状结构, 枝晶干由 B-NiAl 基体和较

表 1 Ni-30Al-1Hf 合金的化学成分分析结果 wt. %

合金	Ni	Al	Hf	Si	C	O	N
Ni-30Al-1Hf	Bal.	15.96	3.03	< 0.05	0.009	0.0013	< 0.0001

细小的 $\text{C}\theta$ 析出物组成, 枝晶间区(白色区)为 $\text{C}\theta$ 单相组织, 一次枝晶间距平均在 600Lm 左右, 见图 1(a)。另外, $\text{C}\theta$ 相体积分数大约为 70%(40%大 $\text{C}\theta$ 相+ 30%小 $\text{C}\theta$ 相)。X 射线衍射分析发现这种合金与铸态 Ni-31Al 合金^[5] 类似, 也只含有 $\text{C}\theta$ 和 B 相, 而且晶体取向也类似, 其中 B 相取向均为 $\langle 100 \rangle$ 方向, 而 $\text{C}\theta$ 相以 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 取向为主。

经过 1280°C/6h 均匀化热处理后, 再以不同冷却方式进行冷却后发现, 热处理对 Ni-30Al-1Hf 合金中的枝晶间大 $\text{C}\theta$ 相的尺寸及形状无太大影响, 但却使铸态时枝晶干上的小 $\text{C}\theta$ 相全部溶解, 在冷却过程中重新转变成新相(图 1(b)、图 1(c))或重新析出 $\text{C}\theta$ 相(图 1(d))。而且从金相上



图 1 定向凝固 Ni-30Al-1Hf 合金金相组织

(a) 铸态; (b) A. C.; (c) O. Q.; (d) F. C.

看, 在油淬样品枝晶干中清晰可见 M-NiAl 条状组织。X 射线衍射结果表明, 炉冷样品与铸态样品相组成及取向相似, 但油淬样品中 B-NiAl 相已全部转变为 M-NiAl 相, 而空冷样品中也大部分转变成了 M-NiAl 相, 而且 M 相取向主要为 $\langle 011 \rangle$ 取向, $\text{C}\theta$ 相取向均与铸态相似。结合扫描电镜观察结果发现, 由于枝晶干部分或全部转变成了 M-NiAl 相, 使在空冷和油淬样品中 $\text{C}\theta$ 相体积分数总量分别下降到 50% 和 40% 左右。

2.2 合金的相结构

(1) 铸态时两相结构及取向关系 Ni-30Al-1Hf 合金铸态时, 在透射电镜视场内只发现了 $\text{C}\theta$ 和 B 两相, 其中 B 相以 $\langle 001 \rangle$ 取向为主, 而 $\text{C}\theta$ 相以 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 011 \rangle$ 取向为主。通过倾转试样, 可发现 B-NiAl 相与 $\text{C}\theta$ -Ni₃Al 相存在着确定的取向关系, 即

$$[\bar{1}11]_{\text{B}} // [011]_{\text{C}\theta}, (110)_{\text{B}} // (100)_{\text{C}\theta} \quad (1)$$

但它们存在着一定的取向差, 因而经常得到下述两种复合电子衍射图, 见图 2。也可用下述

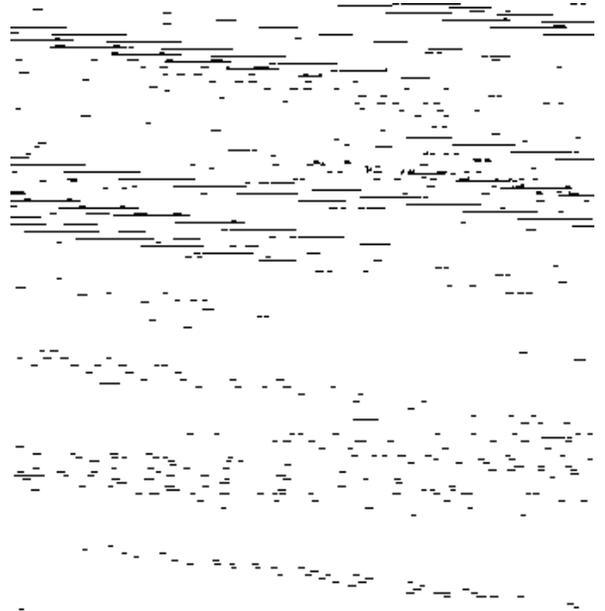


图 2 B/Cθ 相界面取向关系的复合电子衍射花样

(a) 沿 $[112]_{\text{B}} // [011]_{\text{C}\theta}$ 方向; (b) 沿 $[111]_{\text{B}} // [012]_{\text{C}\theta}$ 方向; (c) 图(a) 衍射花样的标定; (d) 图(b) 衍射花样的标定

两种关系式来表达

$$[\bar{1}12]_{\text{B}} // [011]_{\text{C}\theta}, (110)_{\text{B}} // (100)_{\text{C}\theta} \quad (2)$$

$$[\bar{1}11]_{\text{B}} // [012]_{\text{C}\theta}, (110)_{\text{B}} // (100)_{\text{C}\theta} \quad (3)$$

另外, $\text{C}\theta$ /B 相界面平直、光滑、无中间相。在界面附近 $\text{C}\theta$ 相内存在着大量的位错, 而在 B 相内部却很少见到位错。利用 $g \cdot b = 0$ 方法对这种合金的位错柏氏矢量测定后发现, $\text{C}\theta$ 相基本上均为 $\langle 110 \rangle$ 型位错, 这与以前对 Ni₃Al 的位错观察结果相一致。

(2) 不同热处理制度对相结构的影响 在炉

冷样品中,因冷却方式与铸态相差不大,因而合金的相结构及位错分布也无太大差别。Ni-30Al-1Hf合金经空冷热处理后,原枝晶干B+C₀两相区已大部分转变为M-NiAl相,还有少量B和C₀相。图3给出的是B+M两相区的TEM形貌图及马氏体的电子衍射图。其中板条状或针状相为M相,而未转化区域为BNiAl相,BNiAl相为[001]晶带轴方向。

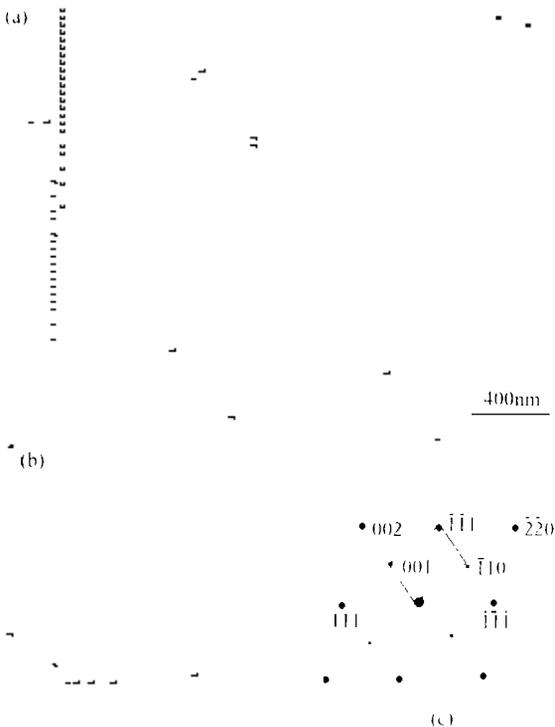


图3 1280°C/6h空冷后在Ni-30Al-1Hf中产生的NiAl马氏体相

(a)TEM形貌象;(b)对应电子衍射花样;(c)标定图

经油淬热处理后,Ni-30Al-1Hf合金枝晶干区已全部转变为M-NiAl相,见图4(a),马氏体形状基本上为板条状。在马氏体板条内部存在着微孪晶亚结构。图4(b)、图4(c)给出了这种马氏体的电子衍射图谱及其标定图,可见在有些基体衍射斑点附近存在着卫星斑点,这是典型的孪晶NiAl马氏体沿 $[0\bar{1}1]$ 晶带轴观察到的衍射花样^[6],而且这一孪晶以 $\{111\}$ 晶面作为孪晶面。另外,在孪晶主衍射斑点存在着沿 $\langle 111 \rangle$ 方向上的附加条纹,这是由于上述大量微孪晶亚结构与电子束产生的动力学交互作用的结果。

在空冷和油淬的合金中,枝晶间大C₀相结构无太大变化,但C₀内很少见到位错。

在Ni-30Al-1Hf合金中,不论样品经过上述何种热处理,经900°C拉伸变形20%以上后,相

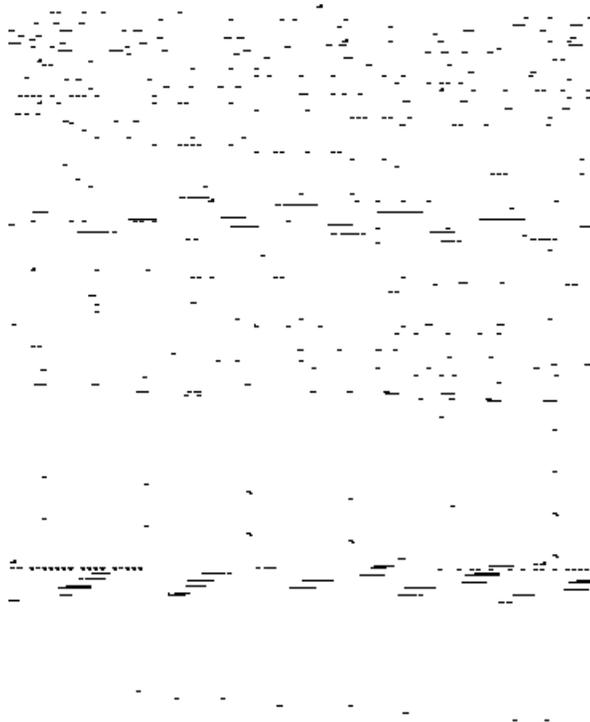


图4 1280°C/6h油淬后在Ni-30Al-1Hf中产生的NiAl马氏体相

(a)TEM形貌象;(b)对应的电子衍射花样;(c)标定图
结构及位错分布均类似,这主要是因为NiAl马氏体在900°C已完全转变为B相,与铸态及炉冷时相类似。图5给出了合金样品经900°C拉伸变形后的枝晶干区微观结构,可见,在B相上析出大量颗粒或条状相。电子衍射分析结果表明,这种析出相为C₀相,多为 $[\bar{1}12]$ 或 $[001]$ 方向。

2.3 合金凝固过程及相变过程分析

由Ni-Al二元相图^[7]可以看出,Ni-31Al合金成分正好位于包晶线的左端点,因而这一合金不发生包晶转变。它首先发生匀晶转变,即 $L \rightarrow B$ 到达包晶线温度(1395°C)时,这一转变已全部完成,即液相全部转变成了单相B。低于这一温度后,将从B相中析出C₀相,而且随着温度的进一步降低,C₀相体积分数不断增加,到达室温后C₀相将占70%左右,与实验测得的结果基本吻合^[5]。

用1at.%Hf替换Ni-31Al中的1at.%Al后,组织结构发生明显变化,类似于包晶转变组织。这主要因为Hf是一种枝晶间偏析元素,因而在B相开始从液相中形核并长大过程中,B相类似于Ni-30.3at.%Al成分,因而处于相图中的包晶区。即首先也发生匀晶转变: $L \rightarrow B$ 相,到达包晶

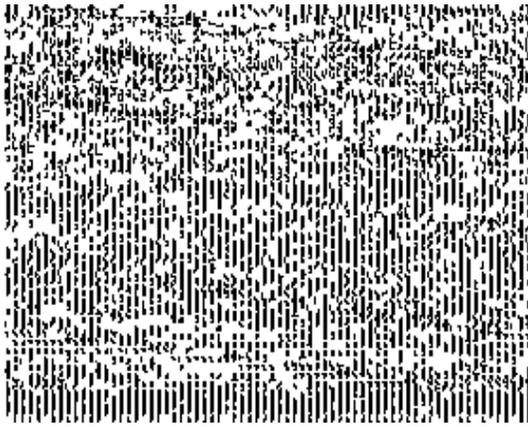


图 5 900℃拉伸变形后 Ni-30Al-1Hf 合金枝晶干区的微观结构

线温度时已大部分转变成了 B 相, 形成了枝晶干结构, 但在枝晶间残留着未转换完的液相, 同时在这里也富集着大量 Hf 元素。未转变完的液相与 B 相共同作用, 发生包晶转变, 即 $L + B \rightarrow C_1$, 此时 C_1 相依附在 B 相上形核并长大。在包晶线以下, 除了包晶转变形成的枝晶间大 C 相外(在这里定义为 C_1), 随着温度的进一步降低, 将从枝晶干 B 相上又析出小 C_0 相(在这里定义为 C_2)。因而最后形成了图 1 所示的微观组织。与 Ni-31Al 合金类似^[5], 先凝固相 B 取向均为 [001], 而后生成及析出相 C_0 取向却以 [001] 和 [011] 为主。

1280℃/6h 热处理可以使 Ni-30Al-1Hf 合金中的枝晶干小 C_0 相全部溶解, 在快速冷却过程中(油淬)全部转变为 M 相, 而空冷时也大部分转变成了 M 相, 但炉冷过程中却又重新析出了小 C_0 相。但这种热处理对枝晶间大 C_0 相却无任何作用。从总体上说, C_0 相体积分数在各种冷速热处理条件下所占比例与 Ni-31Al 合金大致相同。

3 结 论

(1) Ni-30Al-1Hf 合金是一种由 C_0 相增强的树枝状 B NiAl 基双相合金, 在铸态时 B 和 C_0 相存在着确定的取向关系。

(2) 经 1280℃/6h 热处理后发现, 炉冷后合金组织结构与铸态类似。而空冷或油淬后 Ni-30Al-1Hf 的枝晶干区大部分转变成了 NiAl 马氏体相, 而且油淬在马氏体板条内部产生等间距的微孪晶亚结构, 同时随着冷却速度的提高 C_0 相总体积分数下降。

(3) 在 900℃经拉伸变形后, NiAl 马氏体组织已完全消失, 而在 B NiAl 相内部产生块状或条状的 C_0 相。

(4) Ni-31Al 和 Ni-30Al-1Hf 合金之所以组织结构差异较大, 是因为在凝固过程中所表现的行为明显不同。NiAl 马氏体的形成及转变与 B 相成分及热处理冷却方式密切相关。

参 考 文 献

- 1 Miracle D B. The physical and mechanical properties of NiAl. *Acta Metall Mater*, 1993, 41(3): 649~684
- 2 Ishida K, Kainuma R, Ueno N, et al. Ductility enhancement in NiAl (B2)-base alloys by microstructure control. *Metall Trans*, 1991, 22A(2): 441~446
- 3 Noebe R D, Bowman R R, Kim J T. The potential for ductility enhancement from surface and interface dislocation sources in NiAl. In: Wang S H, Liu C T, Pope D P, et al eds. *Proc of High Temp Aluminides and intermetallics*. The Minerals Metals & Materials Society, 1990. 285
- 4 邢占平, 韩雅芳, 颜鸣皋. Hf 对 NiAl 基双相合金组织和力学性能的影响. *材料工程*, 1997(增刊): 152~154
- 5 邢占平, 韩雅芳, 颜鸣皋. NiAl 基双相合金的微观组织及初化行为. *材料研究学报*, 1997, 11(增刊): 40~42
- 6 Chakravorty S, Wayman C M. The thermoelastic martensite transformation in B₂ Ni-Al alloys: II. Electron microscopy. *Metall Trans A*, 1976(7A): 569~582
- 7 Singleton M F, Murray J L, Nash P. *Binary Alloy Phase Diagram: Vol 1*. Ohio, USA: Am Soc Metals, 1986. 140

邢占平, 男, 博士, 高工, 1963 年生, 主要从事 Ni-Al 系统金属间化合物和 Ni 基高温合金的应用基础及工程应用研究, 发表论文 30 多篇。电话: 010-62456622 转 5014(O), E-mail: zpxing@public.east.cn.net。

韩雅芳, 女, 研究员, 1944 年生。1967 年毕业于上海交通大学冶金系, 1984 年获加拿大 Manitoba 大学博士学位。1970 年以来先后从事铸造和变形镍基高温合金及 Ni-Al 系金属间化合物的研究工作。先后获全国科学大学奖一项, 部级科技成果一等奖和二等奖各一项, 三等奖一项, 发表论文 50 余篇。电话: 010-62456622。

颜鸣皋, 男, 中科院院士, 1920 年生。1942 年毕业于重庆中央大学机械工程系, 1947 年和 1949 年先后获美国耶鲁大学冶金科学硕士、工学博士。现任北京航空材料研究院高级顾问, 国际材料力学行为会议理事会副主席, 是我国航空材料研究创始人之一, 开创我国钛合金、高温合金的应用研究和航空材料的疲劳与断裂研究, 共发表论文 150 余篇, 专著 5 部。并多次获国家、部委级科技成果奖、自然科学奖等, 1991 年获航空航天工业部最高奖励——航空金奖。电话: 010-62456622。