



金属间化合物 NiAl 的合金化与凝固技术

孙广天¹, 韩 萍², 齐义辉¹

(1. 辽宁工学院 材料与化学工程系, 辽宁 锦州 121001; 2. 渤海大学 物理系, 辽宁 锦州 121013)

摘 要: 详细介绍和评述了金属间化合物 NiAl 的合金化与凝固技术的研究现状, 并重点介绍了合金化对 NiAl 合金的塑性、韧性和强度的影响, 以及定向凝固、普通铸造和单晶制备技术对 NiAl 合金强韧化的影响。其中, 定向凝固技术制备的 NiAl 基与难熔金属相组成的共晶合金具有良好的综合力学性能, 既具有较高的高温强度, 又具有较好的室温韧性。

关键词: 金属间化合物; NiAl; 合金化; 凝固技术

中图分类号: TG131

文献标识码: A

文章编号: 1005-1090(2005)04-0250-04

Alloying and Solidifying Techniques of NiAl Intermetallics

SUN Guang-tian¹, HAN Ping², QI Yi-hui¹

(1. Material & Chemical Engineering College, Liaoning Institute of Technology, Jinzhou 121001, China; 2. Dept. of Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Key words: intermetallics; NiAl; alloying; solidifying technique

Abstract: Alloying and solidifying techniques of NiAl intermetallic were presented and reviewed. The effect of alloying on plasticity, ductility and strength of NiAl were described intentionally. And the effect of directional solidification, common casting and single crystal technique on strength and toughness of NiAl were also discussed. The NiAl and refractory metal phase eutectic alloys prepared by directional solidification technique have better strength and better toughness. They have favourable colligate mechanical properties that are favourable in high temperature strength and room temperature ductility.

金属间化合物 NiAl 具有较高的熔点(1 638 °C)、较低的密度(5.90 g/cm³)、较高的杨氏模量(240 GPa)、较高的热导性(70~80 W/m·K), 以及优良的抗高温氧化性等特点^[1~3], 可以作为下一代高温结构材料的候选材料, 是金属间化合物研究的热点之一。但是 NiAl 的室温塑性差和高温强度低制约了它的实际应用^[4]。通过合金化和凝固技术可以

大大提高 NiAl 合金的高温强度、室温塑性和韧性。因此, 本文对 NiAl 金属间化合物的合金化与凝固技术的研究现状和成果做如下的总结和评述。

1 合金化对塑性的影响

合金化是改善 NiAl 室温塑性最为常用的手段之一。Darolia 等人^[5]对 NiAl 单晶的研究发现, 适量

收稿日期: 2005-01-10

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金(20021071); 辽宁省教育厅科学研究项目(2004C002); 辽宁工学院教师科研启动基金的资助。

作者简介: 孙广天(1979-), 男, 辽宁铁岭人, 硕士生。

的 Fe, Mo 和 Ga 能增加^[110]取向 NiAl 单晶的室温拉伸塑性,特别是 Fe 合金化后拉伸塑性能从 1% 提高到 6%。当加入的合金元素含量(原子分数)超过 0.5%,塑化作用消失。对于硬取向($\langle 100 \rangle$)NiAl 单晶,Fe, Mo, Ga 对拉伸塑性没有改善。目前还不清楚 Fe, Mo, Ga 的塑化机制,可能与吸气减少缺陷有关^[6]。对多晶 NiAl 进行 Fe, Mo, Ga 等微合金化的研究结果表明:这些合金元素对多晶 NiAl 的室温塑性没有改善^[7]。在多晶 Ni₃Al 中, B 的加入能抑制晶界脆性,显著提高材料的拉伸性能^[8]。

在多晶 NiAl 合金中, NiAl—Fe 系合金作为塑性相初化 NiAl 的模型合金已被广泛研究^[9~12]。NiAl—Fe 合金的制备方法主要有:铸锭冶金、铸造+挤压、快速凝固、粉末冶金等。其典型的成分有: Ni—30Al—20Fe(单相 β 为主)、Ni—20Al—30Fe(双相 $\beta+\gamma/\gamma'$)和 Ni—12Al—40Fe(单相 γ/γ')三种合金,均为原子分数。三个合金挤压得到的细晶组织的室温延伸率分别为: 2%, 20%, 28%^[10]。其中, Ni—20Al—30Fe 合金经定向凝固处理可得到 $\beta+\gamma/\gamma'$ 共晶材料, γ/γ' 相为含有 γ' 的 γ 相, γ' 弥散分布在 γ 相中,且 γ 基体与 γ' 沉淀相之间有固定的位向关系,即 $\langle 100 \rangle \gamma \langle 100 \rangle \gamma'$, $\{001\} \gamma // \{001\} \gamma'$, 其室温延伸率为 10%, 室温拉伸断口形貌观察表明,粗大 β 相呈穿晶解理断裂,而 γ/γ' 相呈韧窝状塑性断裂。在拉伸断裂试样的纵截面上观察发现,裂纹通常都在脆性的 β 相中形成,并终止在 β 与 γ/γ' 相的相界面,说明塑性相,即含有 γ' 的 γ 相,能够阻止 β 相中形成的裂纹继续扩展,这是 Ni—20Al—30Fe 合金塑性改善的重要原因^[13]。

宏合金化也被用来改善室温塑性和韧性,是通过引入塑性第二相并通过塑性相变形来增加 NiAl 材料的塑性和韧性^[14~16]。其中,在 NiAl 合金中加入 Fe, Co, Cr, Cu, Mn 等合金元素可以使 γ/β 两相结构稳定,达到一定含量后,产生无序的 γ 相^[17~19]。 γ 相分布于晶界上,能够协调相邻晶粒之间的变形,从而获得高的塑性。Ishida 等^[17]在富 Ni 的 NiAl 中加入第三元素 Co, Fe, Cu, Cr, 其成分为 Ni—26Al—50Co, Ni—25Al—18Fe, Ni—15Al—65Fe, Ni—24Al—30Cu, Ni—20Al—20Cr, 其室温拉伸塑性分别达到 10.2%, 6.1%, 4.0%, 0.2.5%。

可见,通过微合金化使 NiAl 基合金的塑性得到了改善,通过宏合金化引入塑性第二相能够稳定 γ 相的合金元素,合理控制 β, γ, γ' 相的比例,也有望能够提高 NiAl 合金的室温塑性,显然大量合金化元素加入到 NiAl 中容易导致其密度增大,熔点下降和抗

氧化能力的降低^[20]。通过宏合金化,还期望它能够降低 NiAl 合金的有序能,促使新的滑移系的启动。到目前为止,这种尝试仍未取得良好的效果。原子势模型计算结果表明 Cr, Mn, V 能促进 $\langle 111 \rangle$ 滑移的启动^[21],如果合金化元素含量达到 17%,则反相畴界面能减少 70%。实际上用 17% 的合金元素进行合金化是不可能的,因为 Cr 在 NiAl 中的室温固溶度只有 1%~2%^[22], V 的固溶度 $\leq 5\%$ ^[23],尽管如此,在加入 5%Cr 和 Mn 的 NiAl 合金中观察到 $\langle 111 \rangle$ 滑移启动^[24],虽然 $\langle 111 \rangle$ 滑移启动能满足材料塑性变形的五个独立滑移系的要求,但实验中未观察到材料出现明显的室温拉伸塑性,只是断裂方式由沿晶断裂转变为穿晶断裂。

2 合金化对室温韧性的影响

据文献^[25]报道,当前在断裂韧性方面的研究取得了很大的进展,首先是两种不同类型的定向凝固的共晶合金,类型 I 为用塑性第二相(γ)强化的 NiAl—Fe 合金;类型 II 为用体心难熔金属第二相强化的 NiAl 基合金。类型 I 的名义成分为 Ni—20Al—30Fe,这种合金的室温拉伸塑性为 10%~12%,断裂韧性达到 $30 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$,其塑性一方面源于 γ 相与 β 相的 K—S 关系,在变形过程中滑移从塑性的 $\{111\} \langle 100 \rangle$ 滑移系传递到脆性的 NiAl 基体的 $\{011\} \langle 100 \rangle$;另一方面由于外禀韧化机理的作用,如裂纹钝化和裂纹偏转等。在类型 II 的合金中,纤维增强的 NiAl—9Mo, NiAl—34Cr 和层片状增强的 NiAl—28Cr—6Mo 的断裂韧性分别达到 14—15.7, 7—20 和 $24 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$, NiAl—V 大于 $30 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$,尽管在裂纹尖端附近观察到 NiAl 相一定的塑性变形,但其韧化机理还应归结于外禀韧化机理,这类合金由于难熔金属相高的屈服强度、弱的界面以及不利的位向关系,使得滑移不容易传递和两相的变形不协调,导致了与类型 I 合金相比较低的断裂韧性。但是,类型 II 合金的韧性和高温强度的综合效果好。

富 Ni 的 NiAl 基合金的断裂韧性也较好,如 Ni—5Al—15Cr^[26],由于引入了 γ/γ' 相,大幅度地提高了 NiAl 的断裂韧性,其值达到了 $25 \sim 30 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 。

3 合金化对强度的影响

3.1 定向凝固

用定向凝固的方法制成内生难熔金属相增强的

NiAl 基复合材料正在田纳西大学和 NASA 开展研究^[27], 另一些有希望的共晶系在 NASA 和 GE 进一步发展。用内生金属间化合物增强相可使 NiAl 复合材料提高强度, 用内生金属相作增强相可使 NiAl 复合材料提高强度并增加断裂韧性。十多种两相和三相 NiAl 基定向共晶的室温断裂韧性和蠕变强度的比较见图 1。可见通过原位增强方法可以实现 NiAl 基复合材料性能之间的较好平衡, 例如 NiAl—28Cr—6Mo 和 NiAl—34Cr 就是比较好的共晶材料^[13]。

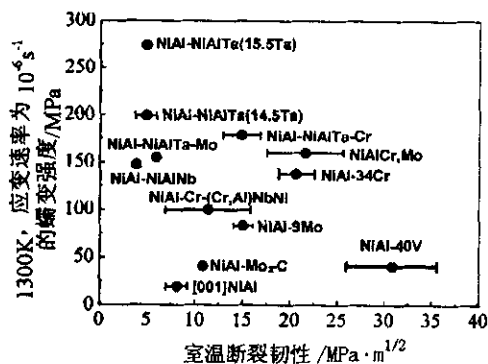


图 1 两相和三相 NiAl 基共晶合金蠕变强度与断裂韧性的比较^[28]

金属研究所王淑荷等^[18]较系统地研究了 NiAl—30Fe—0.01Y 合金的力学性能, 他们在 ZGG—0.002 型自制定向结晶炉中制备了定向凝固 NiAl—30Fe—Y 合金, 真空度为 0.133 Pa, 模壳温度约为 1500 ℃, 固液界面的温度梯度为 100 ℃/cm, 抽拉速度为 10 mm/min。得到的定向凝固合金组织比铸态明显细化, 合金的屈服强度明显低于铸态和挤压态, 而塑性高于铸态和挤压态, 提高约 1 倍左右。定向凝固合金的抗张强度最大, 体现了定向凝固工艺的优越性。随温度升高合金的强度下降, 600 ℃不同工艺制备的合金的强度相差不大, 合金的塑性仍是定向

凝固结晶状态下好。在 900 ℃拉伸时合金的塑性明显提高, 强度明显下降。

3.2 普通铸造

郭建亭等^[15]研究了铸态、定向凝固和挤压态的 NiAl—30Fe—0.01Y 合金, 它们经不同的热处理, 得到不同的强度值。铸态合金经 1 080 ℃、4 h 炉冷均匀化处理, 定向凝固合金经 850 ℃、8 h 炉冷热处理, 挤压态合金经 1 050 ℃、1 h 空冷处理后, 定向凝固合金的室温抗张强度较高, 达 1 250 MPa, 铸态合金为 1010 MPa, 挤压合金较低, 为 970 MPa。而室温屈服强度以挤压合金最高, 达 770 MPa, 铸态合金为 610 MPa, 而定向合金最低, 为 490 MPa。随着温度升高到 300 ℃至 400 ℃, 抗张强度变化不大。进一步提高试验温度, 抗张强度急剧降低。有趣的是定向合金的屈服强度一直到 600 ℃变化不大, 更高温度才明显降低, 其他两种状态合金的屈服强度均随温度升高而迅速降低。

3.3 制备单晶

为了获得良好的抗蠕变性能, 消除有害的晶界, 制备 NiAl 单晶是一个重要的研究方向。早在 1967 年 McDonnell 等就用 Bridgman 技术制备出少量的 NiAl 单晶, 主要用于研究 NiAl 的滑移系统。近年来, 人们可以生产出商业用 NiAl 单晶。张万明等^[29]采用自行设计的单晶制备装置制备了二元 NiAl 单晶。其设计原理源于 Bridgman 单晶生长法, 采用高频感应石墨加热, Ar 为保护气氛, 采用两次方向相反的定向凝固工艺, 最高生长温度为 1 800 ℃, 温度梯度为 120 ℃/cm, 成功地制备了生长速度为 15、30 及 60 mm/h 的 Ni₅₂Al₃₈单晶。

通用电气公司用改进的 Bridgman 技术已制备出大的 NiAl 单晶棒 (36.8 mm×36.8 mm) 和涡轮叶片毛坯。将叶片毛坯切成两半进行机械加工, 制出

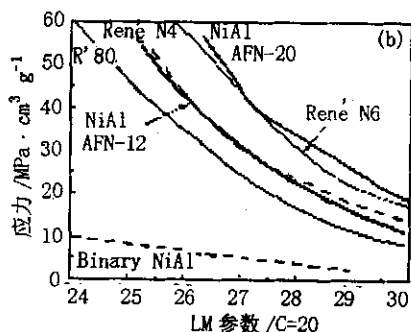
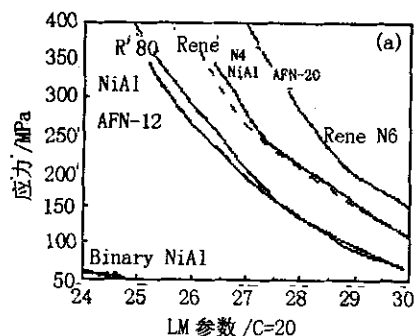


图 2 NiAl 单晶合金 AFN—12 和 AFN—20 的持久强度 (a) 和持久比强度 (b) 与 René80, René4 和 René6 的比较^[30]

冷却孔和通道, 然后用扩散焊接法把两半叶片焊成一体。最后加工成气冷叶片, 该公司也已制成 NiAl

单晶空心涡轮导向叶片^[13]。

目前性能最好的 NiAl 单晶合金是通用电气公司研究成功的 AFN20, 其化学成分为 50Ni—44.

45Al—0.5Hf—5.0Ti—0.05Ga% (原子分数), 其高温拉伸强度、持久强度和高、低循环疲劳强度已达到第一代单晶高温合金 René4 的水平, 持久比强度已达到第三代单晶高温合金 René6 的水平 (如图 2 所示)。但其室温韧性和塑性仍然太差, 难以进行工业化批量生产。

4 结束语

通过合金化与凝固技术的相互结合, 可以获得室温塑性较好的 NiAl 基合金, 也可以获得韧性和高温强度均较好的 NiAl 基合金。由定向凝固技术制备的 NiAl 基与难熔金属相组成的共晶合金具有良好的综合力学性能, 即具有良好的高温强度和室温韧性的配合。Fe 宏合金化的 Ni—20Al—30Fe (双相 $\beta + \gamma/\gamma'$) 合金经挤压后的室温伸长率为 20%。含 Hf 等元素的 NiAl 单晶合金持久强度已达到第一代单晶高温合金的水平, 持久比强度已达到第三代单晶高温合金的水平。遗憾的是, 各种性能不能同时得到改善。目前, 除了基本的相平衡外, 关于多元 NiAl 的研究远远不够, 甚至二元 NiAl 的组织 and 性能也没彻底弄清楚。合金元素对 NiAl 的影响的研究还主要集中在显微组织和性能关系的变化方面。至于合金元素在 NiAl 中如何分布和引起的缺陷以及对力学性能影响的机理, 尚有待于进一步的研究。

参考文献:

- [1] Miracle D B. The Physics and Mechanical Properties of NiAl[J]. Acta Metall Mater, 1993, 41(3): 649.
- [2] Dimiduk D M. Gamma Titanium Aluminide Alloys—an Assessment Within the Competition of Aerospace Structural Materials[J]. Mater. Sci. Eng., 1999, A263: 281.
- [3] Darolia R. NiAl alloys for high—temperature structural applications[J]. JOM, 1991, 43: 44—49.
- [4] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. Physical and Mechanical Property of the B2 Compound NiAl[J]. Int Mater Rev, 1993, 38(6): 193.
- [5] Darolia R, Folahrman D, Field R D. The effect of Iron, Gallium and Molybdenum on the room temperature tensile ductility of NiAl[J]. Scr. Metall. Mater, 1992, 26: 1 007—1 012.
- [6] Benjamin J S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying[J]. Metall. Trans., 1970, 8(1): 2 943.
- [7] Coble R L. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials[J]. Appl Phys, 1963, 34: 1 679—1 682.
- [8] Rozner A G, Wasilewski R J. Tensile properties of NiAl and NiTi[J]. J Inst Met, 1966, 94: 169—175.
- [9] Misra A, Gibala R, Noebe R D. Deformation and fracture behavior of a directionally solidified β/γ' Ni—30at% Al alloy[J]. Metall. Mater. Trans, 1999, 30A: 1 003—1 015.
- [10] Cline H E, Walter J L, Koch E F, Osika L M. The variation of interface dislocation networks with lattice mismatch in eutectic alloy[J]. Acta. Met, 1971, 19: 405—414.
- [11] Nagpal P, Baker I. The effect of grain size on the room temperature ductility of NiAl[J]. Scr. Metall. Mater., 1990, 24: 2 381—2 384.
- [12] Guha S, Munroe P R, Baker I. Room temperature deformation behavior of multiphase Ni—20. at% Al—30at.% Fe and its constituent phase[J]. Mater. Sci. Eng., 1991, A131: 27—37.
- [13] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 659.
- [14] Chan K S. Theoretical analysis of grain size effects on tensile ductility[J]. Scr. Metall. Mater., 1990, 24: 1 725—1 730.
- [15] Whittewnberger J D, Noebe R D. Elevated temperature compressive propertyons of Zr—modified NiAl [J]. Materials Transactions, 1996, 27A: 2 628—2 641.
- [16] Pank D R, Nathal M V, Koss D A. Microstructure and mechanical properties of multiphase NiAl—based alloys [J]. J. Mater. Res, 1990, 5: 942—949.
- [17] Ishida K, Kainuma R, Ueno N, Nishizawa T. Ductility enhancement in NiAl(B₂) based alloys by microstructural control[J]. Metall. Trans. A, 1991, 22: 441—446.
- [18] 王淑荷, 郭建亭, 赖万慧, 等. 制备工艺对 NiAl—30Fe—Y 合金组织与性能的影响[J]. 航空学报, 1996, 17: 77.
- [19] Misra A, Gibala R, Noebe R D. Deformation and fracture behavior of a directionally solidified β/γ' Ni—30at% Al alloy[J]. Metall. Mater. Trans, 1999, 30A: 1 003—1 015.
- [20] Singleton M F, Murray J L, Nash P. In: Binary Alloy Phase Digrams[A]. Massalski T B, eds, ASM, Metals Park, OH, 1986: 140—143.
- [21] Hong T, Freeman A J. Effect of antiphase boundaries on the electronic structure and bonding character of intermetallic systems of NiAl[J]. Phys. Rev. B, 1991, 43: 6 446—6 458.
- [22] Cline H E, Walter J L. The effect of alloy additions on the rod—plate transition in the eutectic NiAl—Cr [J]. Metall. Trans, 1970, 1: 2 907—2 917.
- [23] Cotton J D, Kaufman M J, Noebe R D. Constitution of pseudobinary hypoeutectic (下转第 257 页)

阵发性分叉进入混沌。

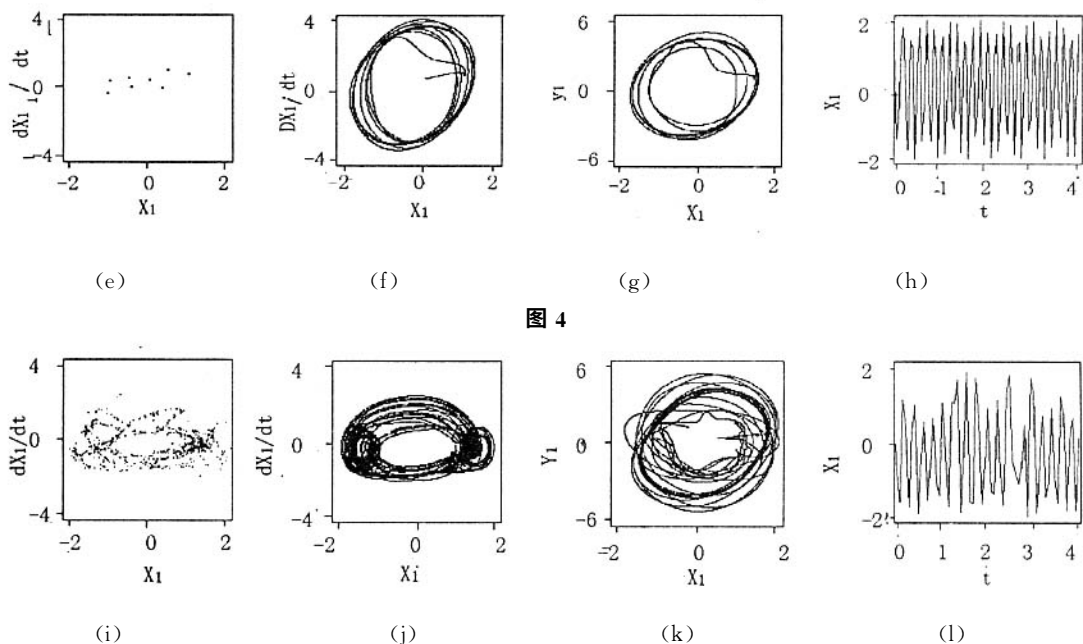


图 4

图 4

参考文献:

[1] A C 克利宗, 董师予译. 弹性转子动力学—弹性支承 [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 260—300.
[2] 袁惠群, 闻邦椿, 王德友. 非线性碰摩力对碰摩转子分叉与混沌行为的影响[J]. 应用力学学报, 2001, 18(4): 16—20.

[3] Wu X H, Zhang X J, Xia S B, Han W J. Nonlinear dynamics of an unbalanced rotor flexible mounted on three journal bearings[J]. Journal of Vibration Engineering, 2001, 14(3): 298—302.

[4] Zhang Y M, Wen B C, Andrew Y T Leung. Reliability analysis for rotor rubbing [J]. ASNE Journao for Vibration and Acoustics, 2002, 124(1): 58—62.

[5] 王剑, 李成英. 轴承—转子—定子系统局部碰摩的分叉与混沌行为分析[J]. 辽宁工学院学报, 2004, 24(3): 53—55.

[6] 何田, 刘献栋, 陈恩利. 具有滚动轴承松动故障转子系统的分叉与混沌[J]. 石家庄铁道学院学报, 2003, (3): 75—78.

责任编辑: 傅春玲

(上接第 253 页)

β -NiAl + α -V alloys[J]. Scr. Metall. Mater. 1991, 25: 1 827—1 832.
[24] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. Physical and mechanical property of the B2 compound NiAl[J]. Inter. Mater. Rev, 1993, 38: 133
[25] Misra A, Wu Z L, Gibala R, Noebe R D, Oliver B F. In: Nathal M V, Darolia R, Liu C T, Martin PL, Miracle DB, Wagner R, Yamaguchi M eds, Structural Intermetallics[A]. Warrendale, PA: TMS, 1997: 673.
[26] Chen R S, Guo J T, Zhou W L, Zhou J Y. Brittle-to-ductile Transition of a Multiphase Intermetallic Alloy Based on NiAl[J]. Intermetallics, 2000, 8: 63.
[27] Mohamed F A, Langdon T G. The transion from

dislocation climb to viscous glide in creep of solid solution alloy[J]. Acta metal mater, 1974, 22: 779—788.

[28] Johnson D R, Oliver B F, Noebe R D and Whittenberger J D. NiAl—based polyphase in—situ composites in the NiAl—Ta—X (X = Cr, Mo, or V) systems [J]. Intermetallics, 1995, 3: 503.

[29] 张万明, 胡壮麒, 郑后, 等. 二元 NiAl 金属间化合物单晶的制备[J]. 金属学报, 1998, 34(5): 517—520.

[30] Darolia R, Walston W S. Development and characterization of high strength NiAl single crystal alloys [C]. In: Structural intermetallics 1997, Pennsylvania: TMS, 1997: 585—594.

责任编辑: 傅春玲