DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.05.007

特邀论文

NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金组织的高温稳定性研究

吕永飞,康胜峰,王　雷
(西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

摘　要:将 NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 两种共晶合金分别在 1 100 ℃和 1 200 ℃下进行热处理,并通过 OM、SEM 和 SEM-EDS 对比研究了组织的高温稳定性。结果表明,1 100 ℃以上热处理后,共晶枝晶中心的 Cr(Mo)层片被夹断,形成相应的间隔。随着温度和时间的增加,间隔的数量和长度逐渐增加,组织的高温稳定性变差。Fe 的添加也在一定程度上降低了其高温稳定性。

关键词:共晶合金;高温稳定性;热处理

中图分类号:TG132.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)05-0357-05

High Temperature Stability of Microstructure of NiAl-Cr(Mo) and NiAl-Cr(Mo)-4Fe Eutectic Alloys

LYU Yongfei, KANG Shengfeng, WANG Lei
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: NiAl-Cr(Mo) and NiAl-Cr(Mo)-4Fe eutectic alloys were heat treated at 1 100 ℃ and 1 200 ℃, respectively, and their high temperature stability was studied by OM, SEM and SEM-EDS. The results show that the Cr (Mo) layer in the center of eutectic dendrite is clipped and the corresponding gap is formed after heat treatment above 1 100 ℃. With the increase of temperature and time, the number and length of interstitial space gradually increase, and the high-temperature stability of the microstructure becomes worse. The addition of Fe also reduces its high temperature stability to a certain extent.

Key words: eutectic alloy; high temperature stability; heat treatment

金属间化合物 NiAl 具有熔点高、导热性能好、抗氧化性能好、密度低等优点,是替代镍基高温合金用于涡轮叶片的理想材料。然而,NiAl 合金室温断裂韧性低(4~6 MPa$\sqrt{m}$)、高温强度低(1 000 ℃时 20~60 MPa)等缺点限制了它的应用[1-3]。Chen 等[4]和Misra 等[5]认为引入难熔 Cr(Mo)相,形成NiAl-Cr(Mo) 原位共晶复合材料,可以提高室温断裂韧性(21.6 MPa$\sqrt{m}$[6])和高温强度,即 NiAl-Cr(Mo)共晶合金具有较好的综合性能。然而,对于先进的飞机发动机,较高的高温强度仍然是必须的。合金化是进一步提高高温强度的好方法,特别是添加 Hf 元素的效果较好,但是由于 Hf 固溶或 Heusler 相(Ni2AlHf)沿 NiAl/Cr(Mo)界面分布,Hf 的加入会降低断裂韧性(6.24±0.3 MPa$\sqrt{m}$[7])。已有研究报道,Fe 的加入可以提高 NiAl 的延展性[8-9],从而提高断裂韧性。此外,最近的调查表明,添加 4.0% Fe 提高了 NiAl-Cr(Mo)- Hf 基共晶合金的断裂韧性[10]。同时,铁加入后导致的固溶强化是提高高温强度的有效途径。NiAl-Cr(Mo)-(Hf, Dy)- 4Fe 共晶合金组织的高温稳定性变差,即 1 250 ℃热处理后,NiAl 和 Cr(Mo)相变粗,Cr(Mo)相[10]发生局部溶解。但 NiAl-Cr(Mo)-(Hf, Dy)- 4Fe 共晶合金组织高温稳定性较差的原因是否与 Fe 的加入或其他因素有关尚不明确。因此,本文试图对 NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金组织的高温稳定性进行研究,以明确高温稳定性的影响因素。

1　实验材料及方法

所研究的材料名义成分分别为Ni-33Al-28Cr-6Mo 和 Ni-31Al-28Cr-6Mo-4Fe(简称 NiAl-Cr (Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe,at.%)。采用真空非自耗电弧熔炼炉制备纽扣锭。每个合金锭翻转熔化 5 次,确保均匀性。通过电火花线切割合金锭,为后期热处理准备样

收稿日期:2022-04-07
基金项目:国家自然科学基金项目(51501147);陕西省重点研发计划(2022GY-389)
作者简介:吕永飞(1999—),硕士生.研究方向:共晶合金.
通讯作者:王　雷(1985—),博士,副教授.研究方向:NiAl 基共晶复合材料、高熵合金及凝固行为等.
Email: wang_lei@xaut.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

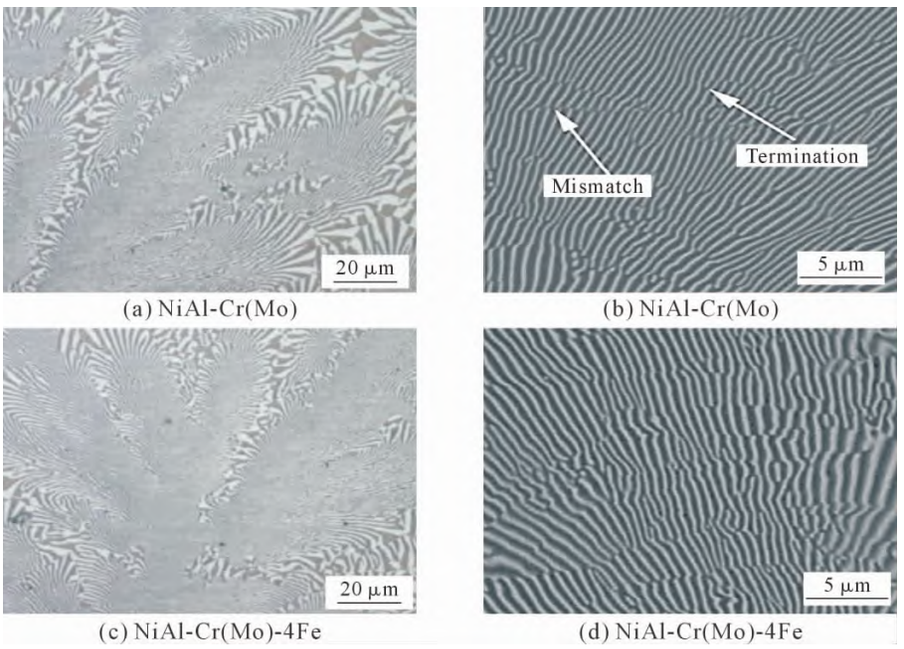
品。部分样品分别在1 100 ℃/12 h/炉冷(HT-1)、1 200 ℃/12 h/ 炉冷(HT-2)和 1 200 ℃/36 h/ 炉冷(HT-3)条件下进行热处理。轻度腐蚀液为 80% HCl+20% HNO_3 溶液(体积比),深度腐蚀液为 100 mL H_2O+20 mL HCl+5 g CrO_3 溶液(目的是去除 NiAl 基质)。用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)观察其微观结构,用 SEM-EDS 分析其组成相。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

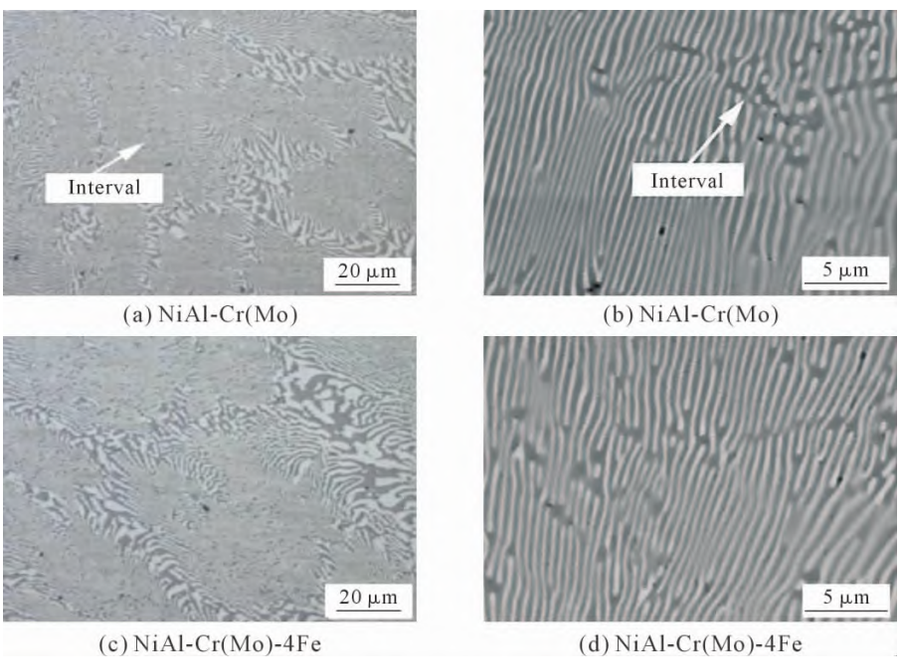
为了阐明 NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金的微观结构的高温稳定性,通过改变热处理温度(1 100 ℃和 1 200 ℃)和时间(12 h 和 36 h)来实现。图 1 为铸态 NiAl-Cr (Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金的 OM 和 SEM 显微组织图,显微组织由 NiAl 和 Cr(Mo)层片组成的共晶枝晶组成,如图 1(a 和 c)所示。而且,从图 1(b)中还能观察到,共晶片层组织中还存在片层终端、失配等生长缺陷。此外,从图 1 看出,Fe 的添加对铸态 NiAl-Cr(Mo)共晶合金的组织没有显著影响。

图 2 为 NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金在 1 100 ℃/12 h (HT-1)下经轻度腐蚀处理后的



(a) NiAl-Cr(Mo) (b) NiAl-Cr(Mo)
(c) NiAl-Cr(Mo)-4Fe (d) NiAl-Cr(Mo)-4Fe

图 1 铸态共晶合金的微观组织
Fig.1 Microstructure of cast eutectic alloys



(a) NiAl-Cr(Mo) (b) NiAl-Cr(Mo)
(c) NiAl-Cr(Mo)-4Fe (d) NiAl-Cr(Mo)-4Fe

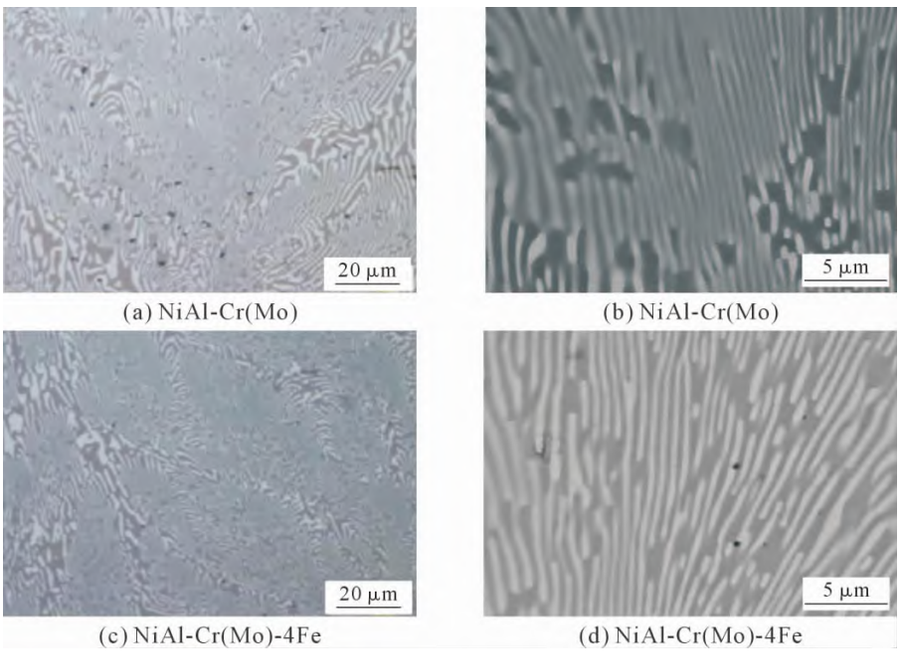
图 2 1 100 ℃/12 h (HT-1)热处理合金的显微组织
Fig.2 Microstructure of 1 100 ℃/12 h (HT-1) heat-treated alloys

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

显微组织。如图 2(a)所示，共晶枝晶中心有一些间隔；图 2(b)为共晶枝晶中心的放大图像。结果表明，共晶枝晶中心 Cr(Mo)片层被随机夹断，间隔长度在 0.5~1.0 μm 内；从图 2(b 和 d)还看出，热处理后的生长缺陷(尤其是片层失配)减少，表明组织的不稳定性通常发生在生长缺陷处。此外，随着 Fe 的加入，间隔的数量和长度都有一定程度的增加，如图 2(d)所示，间隔的长度在 0.5~1.5 μm，即 Fe 的加入在一定程度上促进了组织的恶化。

图 3 为 NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金在 1 200 ℃/12 h (HT-2)下的热处理组织。可见，在 1 200 ℃时，组织的不稳定程度增大，且 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金中的间隔数量相对多于 NiAl-Cr(Mo)共晶合金，如图 3(a、c)所示。从图 3(b、d)看出，NiAl-Cr(Mo)共晶合金(1.0~3.0 μm)的间隔长度比 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金(1.5~3.5 μm)的间隔长度要短。当热处理时间在 1 200 ℃下延长到 36 h 时，发现间隔长度进一步增加，见图 4。即随着时间的延长，组织的高温稳定性变差。同时，Fe 的加入也导致了间隔长度的增加，从而降低了组织的高温稳定性。

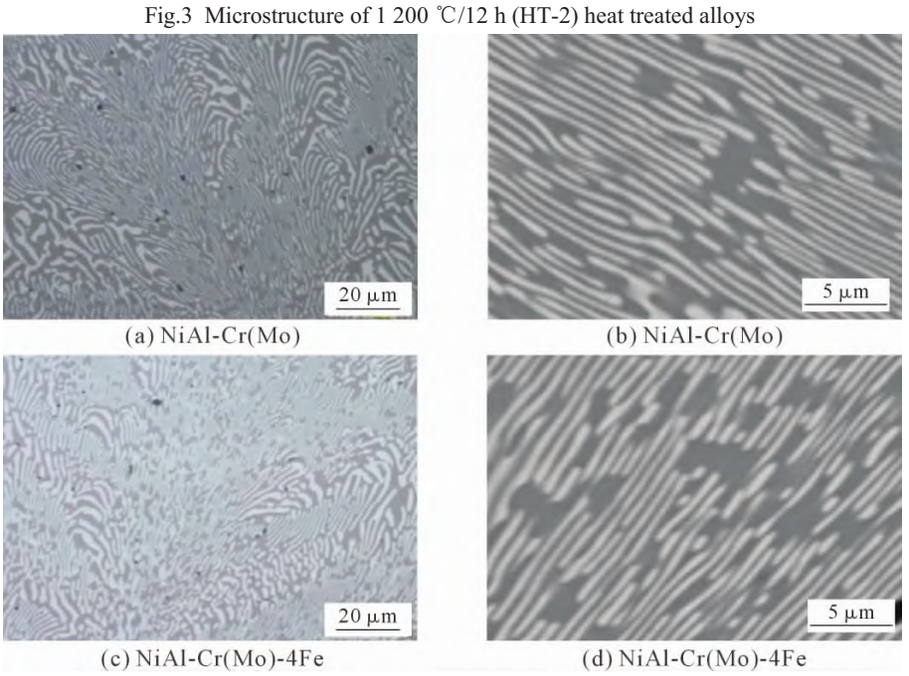
同时，我们对 NiAl-Cr(Mo)-4Fe合金进行 1 200 ℃/36 h (HT-3)深度腐蚀。结果表明，Cr(Mo)片层没有



(a) NiAl-Cr(Mo)　(b) NiAl-Cr(Mo)
(c) NiAl-Cr(Mo)-4Fe　(d) NiAl-Cr(Mo)-4Fe

图 3　1 200 ℃/12 h (HT-2)热处理合金的显微组织

Fig.3　Microstructure of 1 200 ℃/12 h (HT-2) heat treated alloys



(a) NiAl-Cr(Mo)　(b) NiAl-Cr(Mo)
(c) NiAl-Cr(Mo)-4Fe　(d) NiAl-Cr(Mo)-4Fe

图 4　1 200 ℃/36 h (HT-3)热处理合金的显微组织

Fig.4　Microstructure of 1 200 ℃/36 h (HT-3) heat-treated alloys

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

完全被夹断，见图 5(a)。从图 5(b)放大图像中观察到深层 Cr(Mo)片层与浅层 Cr(Mo)片层相连，即 Cr(Mo)片层没有完全被夹断，Cr(Mo)片层只发生了局部溶解，这也纠正了轻度腐蚀得到的 Cr(Mo)片层完全被夹断的假象(见图 2~ 图 4)。

NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金热处理前后 NiAl 和 Cr(Mo)相成分见表 1。结果表明，Fe 在 NiAl 相和 Cr(Mo)相中均有较高的溶解度，且 Fe 在 Cr(Mo)中的溶解度高于 NiAl 相。热处理后，NiAl 中 Cr 的浓度明显降低，而 NiAl 和 Cr(Mo)相中 Fe 的浓度轻微降低。由于 Cr 和 Fe 是典型的固溶强化元素，这可能对材料的力学性能产生潜在的影响。

2.2 讨论

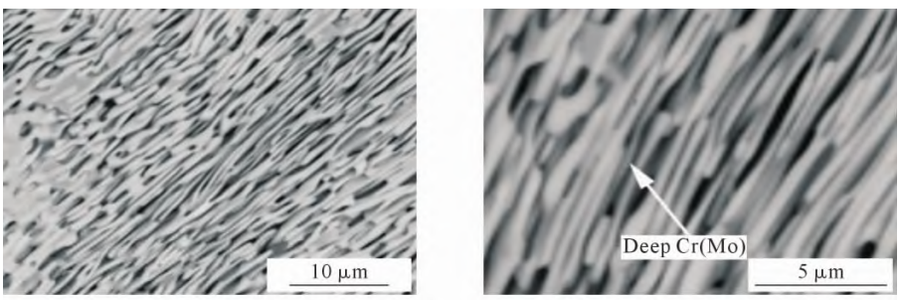
对于 NiAl-Cr(Mo)共晶合金，当层间距 >1.0 μm 时，NiAl 和 Cr(Mo)层片在 1 027 ~ 1 100 ℃内保持稳定[4,6,11]，即使在 1 300 ℃以上的热处理组织仍保持稳定[12-13]。而在 1 100 ℃时，当层间距 <1.0 μm 时，NiAl-Cr(Mo)共晶合金的组织变得不稳定。这表明层片间距对高温稳定性有显著影响。较小的片层间距导致原子扩散距离的减小，从而导致微观结构的不稳定性。Sheng 等[14]和 Li 等[15]也认为 NiAl 和 Cr(Mo)相的粗化发生在热处理之后，这是由于在之前的研究(快速凝固)中存在极细的片层间距。

微观组织的不稳定性表现为 Cr(Mo)片层被夹断，相应的 Cr(Mo)片层中存在一定的间隔(见图 2~ 图 4)。对于 NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金，不同温度和时间下的间隔长度范围如图6 所示。随着温度和时间的增加，间隔长度增加，而 Fe 的加入也导致间隔长度的微弱增加，使组织的高温稳定性

表 1 NiAl–Cr(Mo)和 NiAl–Cr(Mo)–4Fe 共晶合金热处理前后 NiAl 和 Cr(Mo)相组成

Tab.1 NiAl–Cr(Mo) and NiAl–Cr(Mo)–4Fe eutectic alloys are composed of NiAl and Cr(Mo) phases before and after heat treatment

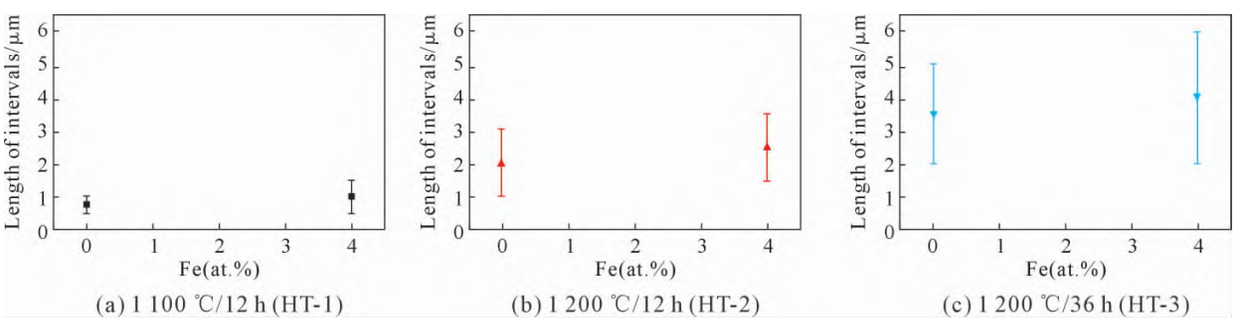
Processing/Alloy		Phase	Ni (at.%)	Al (at.%)	Cr (at.%)	Mo (at.%)	Fe (at.%)
As-cast	0Fe	NiAl	46.39	45.65	7.96		
		Cr(Mo)	7.93	7.95	72.50	11.62	
	4Fe	NiAl	45.75	46.08	5.66		2.51
		Cr(Mo)	6.61	6.40	66.25	13.28	7.46
HT-1	0Fe	NiAl	45.95	47.69	6.35		
		Cr(Mo)	6.82	7.83	72.39	12.97	
	4Fe	NiAl	46.45	47.26	4.00		2.29
		Cr(Mo)	6.05	6.52	64.66	15.48	7.29
HT-2	0Fe	NiAl	47.45	47.11	5.44		
		Cr(Mo)	6.79	7.95	71.31	15.22	
	4Fe	NiAl	47.43	46.86	3.86		1.86
		Cr(Mo)	3.68	6.27	67.12	16.40	6.53
HT-3	0Fe	NiAl	48.59	47.77	3.64		
		Cr(Mo)	6.48	8.08	68.78	16.66	
	4Fe	NiAl	46.59	48.09	3.40		1.92
		Cr(Mo)	3.37	7.32	65.54	16.89	6.89



(a) 低倍放大图像　　(b) 高倍放大图像

图 5 深度腐蚀 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金在 1 200 ℃/36 h (HT-3)下的显微组织

Fig.5 Microstructure of deeply corroded NiAl-Cr(Mo)-4Fe eutectic alloys at 1 200 ℃/36 h (HT-3)



(a) 1 100 ℃/12 h (HT-1)　(b) 1 200 ℃/12 h (HT-2)　(c) 1 200 ℃/36 h (HT-3)

图 6 NiAl-Cr(Mo)和 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金在不同温度和时间下的间隔长度

Fig.6 Interval lengths of NiAl-Cr(Mo) and NiAl-Cr(Mo)-4Fe eutectic alloys at different temperatures and times

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

随着温度和时间的增加或 Fe 的加入而变差。

不难理解，随着温度和时间的增加，由于原子扩散更充分，微观结构的恶化更加明显。对于 Fe 的作用，从 NiAl-Fe[16]和 Cr-Fe[17]相图看出，Fe 的加入降低了 NiAl 和 α-Cr 相的熔点。考虑到当添加第 3 种元素时，会降低合金的熔点且扩散系数增大[18]，Fe 的加入增加了 NiAl 相和 Cr(Mo)相的扩散系数，使 NiAl 和 Cr(Mo)相在 1 100 ℃以上不稳定。

因此，无论是层片间距还是添加 4.0% Fe 对 NiAl-Cr(Mo)共晶合金的高温稳定性有一定的潜在影响，表明 NiAl-Cr(Mo)-4Fe 共晶合金组织的高温稳定性较差，这不仅与 Fe 的加入有关，还与较细的层片间距有关。在目前的研究中，我们只能定性地确定片层间距对高温稳定性存在潜在的影响，因为很难通过电弧熔炼方法控制层片间距。针对层片间距的具体影响，可以通过定向凝固连续控制片层间距，以确定超过临界层片间距后组织的高温稳定性较好。

3　结论

NiAl-Cr(Mo)共晶合金组织在 1 100 ℃时，层状结构变得不稳定，Cr(Mo)相局部溶解，这与之前研究的层状结构在 1 100 ℃甚至更高的温度下仍保持稳定不同。这可能是由于层片间距的不同。随着温度和时间的增加，显微组织的高温稳定性变差。更重要的是，添加 4.0% Fe 稍微加剧了这种组织的不稳定性。对于层片间距的影响，后期可通过定向凝固的方法制备连续变化的层片间距的合金进行高温稳定性研究。

参考文献：

[1] NOEBE R D, BOWMAN R R, NATHAL M V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl [J]. International Materials Reviews, 1993, 38(4): 193-252.

[2] DAROLIA R. NiAl alloys for high-temperature structural applications[J]. JOM, 1991, 43(3): 44-49.

[3] YU K, MS J A O, WALSTON A W, et al. Investment casting of NiAl single-crystal alloys[J]. JOM, 1993, 45(5): 49-51.

[4] CHEN X F, JOHNSON D R, NOEBE R.D, et al. Deformation and fracture of a directionally solidified NiAl-28Cr-6Mo eutectic alloy [J]. Journal of Materials Research, 1995, 10: 1159-1170.

[5] MISRA A, GIBALA R. Optimization of toughness and strength in multiphase intermetallics[J]. Intermetallics, 2001, 9: 971-978.

[6] JOHNSOND R, CHEN X F, OLIVER B F, et al. Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAl Cr and the NiAl(Cr,Mo) eutectic systems[J]. Intermetallics, 1995, 3(2):99-113.

[7] CUI C Y, GUO J T, QI Y H, et al. Deformation behavior and microstructure of DS NiAl/Cr(Mo) alloy containing Hf[J]. Intermetallics, 2002, 10:1001-1009.

[8] KOVALEV A I, BARSKAYA R A, WAINSTEIN D L. Effect of alloying on electronic structure, strength and ductility characteristics of nickel aluminide[J]. Surface Science. 2003, 532-535：35-40.

[9] LIU C T, FU C L, CHISHOLM M F. et al. Magnetism and solid so lution effects in NiAl (40% Al) alloys[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(2-3): 352-370.

[10] WANG L, SHEN J, SHANG Z, et al. Microstructure evolution and enhancement of fracture toughness of NiAl-Cr(Mo)-(Hf, Dy) alloy with a small addition of Fe during heat treatment [J]. Scripta Materialia, 2014, 89: 1-4.

[11] YANG J M, JENG S M, BAIN K, et al. Microstructure and mechanical behavior of in-situ directional solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite[J]. Acta Materialia, 1997, 45(1): 295-305.

[12] GUO J T, CUI C Y, CHEN Y X, et al. Microstructure, interface and mechanical property of the DS NiAl/Cr(Mo, Hf) composite[J]. Intermetallics , 2001, 9(4): 287-297.

[13] 徐春梅，郭建亭，傅恒志. 高温热处理对(DS)NiAl-Cr(Mo)-Hf 共晶合金显微组织和显微硬度的影响[J]. 金属学报，2004(1): 57-61.

[14] 盛立远，郭建亭，章炜，等. 热等静压和热处理对快凝 NiAl-Cr(Mo)-Hf 共晶合金显微组织和压缩性能的影响[J].金属学报，2009, 45(9): 1025-1029.

[15] LI H T, GUO J T, HUAI K W, et al. Microstructural characteristics and thermal stability of a NiAl-based near-eutectic alloy fabricated by water-cooled copper mold method [J]. Materials Characterization, 2007, 58:296-302.

[16] ELENO L, FRISK K, SCHNEIDER A A, et al. Assessment of the Fe-Ni-Al system[J]. Intermetallics, 2014, 14: 1276-1290.

[17] YUKAWA N, HIDA M, IMURA T, et al. Structure of chromium-rich Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co, and Cr-Ni-Fe alloy particles made by evaporation in argon[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1972, 3: 887-895.

[18] 崔忠圻，谭耀春. 金属学与热处理[M]. 北京：机械工业出版社，2010.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net