

改性铸造 Ni₃Al 基合金 MX246 组织与性能研究 *

冯 涤 李尚平 骆合力 张春福 陈蓓京

(钢铁研究总院高温材料研究所, 北京 100081)

摘 要 研究了合金元素 W, Mo, Y 和 Hf 对 Ni₃Al 基金属间化合物 MX246 高温力学性能与氧化性能的影响. 实验结果表明, W 和 Mo 的加入有利于合金高温力学性能的提高, 成分为 Ni-8.2Al-7.8Cr-0.1C-1Ti-0.5Hf-0.05B-4Mo-2W-0.01Y (质量分数, %) 的 No.6 合金的高温强度和持久性能远优于 MX246 合金, 其 1100 °C /100 h 氧化速率为 0.0639 g/(m²·h), 远低于 MX246 合金的 0.2683 g/(m²·h), 高温抗氧化性能的提高则主要归功于 Y 和 Hf 的作用. 分析讨论了这些元素对合金性能的影响机制. 优异的高温综合性能使研制的新型 MX246 合金在高温结构材料应用领域极具潜力.

关键词 Ni₃Al, 合金元素, 高温性能

中图分类号 TG132.32, TG113.12 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2002)11-1181-05

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF MODIFIED CAST Ni₃Al-BASE MX246 ALLOYS

FENG Di, LI Shangping, LUO Heli, ZHANG Chunfu, CHEN Beijing

Institute of Superalloy, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

Correspondent: LI Shangping, Tel: (010)62182557, Fax: (010)62184624,

E-mail: lishangping@sohu.com

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China

(No. 715-005-0010)

Manuscript received 2002-04-17, in revised form 2002-07-27

ABSTRACT The combined effects of W, Mo, Y and Hf additions on the high-temperature mechanical properties and oxidation behavior of Ni₃Al based alloys have been studied. The results show that alloy No.6 with Ni-8.2Al-7.8Cr-0.1C-1Ti-0.5Hf-0.05B-4Mo-2W-0.01Y (mass fraction, %) possesses much better high-temperature mechanical properties than MX246 alloy with Ni-8.2Al-7.8Cr-0.1C-1Ti-0.6Zr-0.05B, which is mainly attributed to the strengthen effect of W and Mo. The additions of Y and Hf to the Ni₃Al alloys can improve their oxidation behavior significantly. The 1100 °C /100 h oxidation rate of alloy No.6 is 0.0639 g/(m²·h) which is much lower than 0.2683 g/(m²·h) of MX246. The excellent synthesize properties make Ni₃Al-base alloy No.6 become an attractive potential candidate for high-temperature structure applications. The microstructures of selected samples are correlated with mechanical and oxidation properties. The influences of additions on MX246A alloy are deeply discussed.

KEY WORDS Ni₃Al, alloying element, high-temperature property

Ni₃Al 基金属间化合物自通过元素 B 改善室温塑性以来, 国际间已相继研制出一系列专利合金, 如: 美国的 IC218, IC221 和 IC396 合金, 俄罗斯的 BKHA-1B 合金, 中国的 IC6 和 MX246 合金等, 这些 Ni₃Al 基金属间化合物因其优良的性能已在工业应用方面取得了较大的进展^[1-3]. 十多年来, 在国家“863”和攻关计划

的支持下, 钢铁研究总院(下称钢研院)围绕其研制的专利合金 MX246 开展了多方面的应用研究: (1) Ni₃Al 基合金抗气蚀应用研究. 八五期间, 钢研院与广西电力试验研究院合作, 完成了 Ni₃Al 基抗气蚀合金在大型水力机械叶片防护上的应用研究, 研究认为, Ni₃Al 基合金 MX246 具有较常用水轮机叶片表面防护材料好 10 倍以上的抗气蚀性能, 其价格只增加 3 倍左右, 因此, 该合金是极具工程潜力的抗气蚀新材料; (2) MX246 合金作为高温耐磨材料, 在线材热轧导位板、烟道吹灰器等领域得到广泛应用.

MX246 合金具有高温耐磨、抗气蚀性好、中温塑

* 国家高技术研究发展计划资助项目 715-005-0010

收到初稿日期: 2002-04-17, 收到修改稿日期: 2002-07-27

作者简介: 冯 涤, 男, 1944 年生, 教授, 硕士

性好、高温性能和工艺性能优良等优点^[4], 该材料在 1100 ℃ 以下具有良好的力学性能和抗氧化性能, 为了进一步发挥 Ni₃Al 基合金高温热稳定性好的潜力、拓宽该材料的使用温度范围, 使之能适用于更为恶劣的满足 1100 ℃ 以上高强度、高抗氧化的工作环境, 须对 MX246 合金进行进一步的改性优化研究, 以提高材料的高温力学性能和抗氧化性能. 本文就发动机喷口调节片和等温锻造模具高温、高应力、氧化烧蚀环境的要求, 主要介绍 MX246 合金化方面的一些研究情况, 通过加入 W, Mo, Y 和 Hf 等合金元素来进一步提高合金的高温综合性能.

1 实验方法

实验采用真空二次冶炼工艺, 利用 10 kg 真空感应炉将配好的金属料熔炼浇注成 5.5 kg 的母合金, 然后打磨母合金的表面, 并将该打磨后的母合金进行二次冶炼浇注成形.

将加工好的试样分别进行室温和高温拉伸实验. 试样经抛光后在 1.5 g CuSO₄+40 mL HCl+10 mL H₂O₂ 溶液中浸蚀以显示试样金相组织, 运用 10% H₃PO₄ 电

解腐蚀试样以萃取 γ' 相. 然后用图像分析仪和扫描电镜进行试样的显微组织分析, 用 X 射线能谱 (EDS) 测定各种相的化学成分.

在铸好的合金上线切割取样, 试样尺寸为 14 mm×11 mm×2 mm, 氧化温度分别选择 1000, 1100 和 1200 ℃, 每个温度选同样的两个试样做重复实验, 并在保温时间分别为 25, 50, 75 和 100 h 时测试样的重量变化. 分别考察试样的氧化增重情况和氧化物的剥落情况, 并计算试样的平均氧化速率.

2 实验结果及讨论

2.1 合金化方案与实验结果

选择 MX246 合金 (No.1) 为研究基础, 加入不同含量的 W, Mo, Hf 和 Y 以考察合金元素对 MX246 合金力学性能和氧化性能的影响机制. 表 1 列出了各研究合金的化学成分, 表 2 和 3 列出了不同温度下材料的拉伸性能与持久性能. 实验结果表明, 在 MX246 合金中加入一定量的 W 和 Mo 可大幅度提高材料的高温抗拉强度和持久性能, W 和 Mo 同时加入要比单独添加 Mo 的强化效

表 1 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of the alloys

Alloy No.	(mass fraction,%)										
	Al	Cr	Zr	B	C	Ti	W	Mo	Y	Hf	Ni
1 (MX246)	8.2	7.8	0.6	0.05	0.1	1.0	-	-	-	-	Bal.
2	8.2	7.8	0.6	0.05	0.1	1.0	-	2	-	-	Bal.
3	8.2	7.8	0.6	0.05	0.1	1.0	-	4	-	-	Bal.
4	8.2	7.8	0.6	0.05	0.1	1.0	2	2	-	-	Bal.
5	8.2	7.8	0.6	0.05	0.1	1.0	2	4	-	-	Bal.
6	8.2	7.8	-	0.05	0.1	1.0	2	4	0.01	0.5	Bal.

表 2 不同温度下合金的拉伸性能

Table 2 Tensile properties of the alloys at different temperatures

Temperature ℃	Property	Sample No.					
		1	2	3	4	5	6
20	σ_b , MPa	1060	860	745	800	800	790
	δ_5 , %	20	9	10	9	7	8
1100	σ_b , MPa	141	285	300	290	295	335
	δ_5 , %	21	8.0	6.0	4.0	7.0	9.5
1200	σ_b , MPa	22	17	39	41	101	127
	δ_5 , %	2.0	-	-	2.0	2.0	15

表 3 合金不同实验条件下的持久寿命

Table 3 Stress rupture life (h) of the alloys on different experimental conditions

Experimental condition	Sample No.					
	1	2	3	4	5	6
800 ℃ /490 MPa	55.91	-	100.50	122.57	198.25	219.22
1100 ℃ /100 MPa	0.12	1.57	3.97	1.40	2.37	9.59

果好, 高含量的 W 和 Mo 比低含量的强化效果好, 但 W 和 Mo 的加入降低了合金的塑性. Hf 代替 Zr 可进一步强化合金, 同时显著改善了合金的塑性, 使合金的室温和高温塑性均维持在 10% 左右的水平. No.6 合金的高温综合力学性能最好.

氧化结果表明, W 和 Mo 的加入不利于材料的抗氧化性能, No.2—No.5 合金的抗氧化性能低于 No.1 合金, 选择 No.1 合金与 No.6 合金做氧化对比实验, 在 1000 °C 氧化时, 两种合金均表现良好, 基本无氧化剥落物出现, 其氧化增重情况如图 1a 所示, 由图可知, No.6 合金在 1000 °C 时的抗氧化性能明显优于 No.1 合金, 在 1000 °C /100 h 条件下, No.6 合金的平均氧化速率为 0.0410 g/(m²·h), 达到了完全抗氧化级; No.1 合金的平均氧化速率为 0.1347 g/(m²·h), 是 No.6 合金的 3 倍, 仅达到了抗氧化级.

合金在 1100 °C 氧化时, 相对于已有明显的剥落物的 No.1 合金, No.6 合金试样表面形成的氧化膜致密、完整、几乎无氧化剥落, 而氧化剥落是由于 Cr₂O₃ 在此温度下发生转变, Cr₂O₃ → CrO + O₂ ↑, 表层有挥发现象, 气体的挥发使合金表层 NiO 的致密度下降, 并出现剥落现象. 合金的氧化增重情况如图 1b 所示, No.6 合金抗氧化增重明显低于 No.1 合金, 在 1100 °C /100 h 条件下, No.6 合金的平均氧化速率仅为 0.0639 g/(m²·h), 达到完全抗氧化级. 而 No.1 合金氧化速率则明显加快, 其平均氧化速率为 0.2683 g/(m²·h), 仅达到抗氧化级.

2.2 分析与讨论

2.2.1 W, Mo 对 MX246 系列合金强度的影响 分析认为, W 和 Mo 是强化 No.6 合金的主要合金元素, 其高温强化机制主要有以下几个方面:

(1) 固溶强化作用. 图 2 为 No.1 与 No.6 试样不同倍数下的特征显微组织, 由图可知, 两种合金的显微组织都由枝晶干区和枝晶间区两部分组成, No.1 试样枝晶干

区由直径为 0.5—1 μm 的球状 γ' 相和网状 γ 相组成, 枝晶间区为连续粗大的 γ' 初生相. No.6 试样枝晶干区的 γ' 相呈片状, 片间黑色相为 γ 相, 枝晶间区为不连续的 γ' 初生相, 其含量较之 No.1 合金明显增多. 镍基合金中, 错配度与 γ' 相的形态有关, 当错配度小于 0.2% 时, γ' 相呈球形; 当错配度高于 1.25% 时, 则 γ' 相变为片状^[5]. No.1 试样由于没有大原子半径的元素加入, γ/γ' 的错配度较小, 所以合金中的 γ' 相呈球形; 而 No.6 试样由于有大原子半径的 W 和 Mo 的加入, 这些元素的添加将引起 γ 和 γ' 的晶格畸变, 改变了 γ 相、γ' 相的点阵常数, 大大提高了 γ/γ' 的错配度, 使该合金 γ 相的显微组织呈片状, 片状组织比球状组织具有更好的强化效果, 因为它能有效地去阻碍运动位错攀移通过第二相, 促进错配位错的形成, 达到强化合金的目的.

另外, W 和 Mo 为占据 Al 位的 γ' 形成元素, 除了起较为显著的固溶强化作用外, 还提高了合金中的 Al 当量, 而在 Ni₃Al 为基的 γ'-γ 两相合金中, Al 量直接影响 γ' 基体相和 γ 相的相对含量, Al 量越多, Ni₃Al 基体所占的体积分数越多, 而相应的 γ 相体积分数越少. 高性能的 Ni₃Al 基合金中, γ' 相与 γ 相含量有一个最佳的比例关系. MX246 合金是以 γ' 相为基的 γ'-γ 两相合金, 随着 W 和 Mo 含量的增加, Al 当量由 No.1 合金的 21.5% 提高至 No.5 合金的 24%, 随之合金中的 γ'/γ 相对含量也得到了提高, 这有利于合金高温强度的提高.

(2) 第二相强化. 图 3 为 No.1 与 No.6 合金 1100 °C /100 MPa 持久试样的扫描电子像, 由图可知, No.6 试样明显存在少量白色析出相, 该析出相有沿晶界不连续分布的, 也有部分细小相分布在晶内, 且该析出相在 1100 °C 高温下保持稳定, 而 No.1 试样则没有发现该析出相. X 射线能谱分析表明该白色析出相的化学成分 (质量分数, %) 为 Mo 50.8, Cr 25.8, Ni 14.2, W 7.1. 结合 Ni₃Al 合金设计理论判断该析出相为硼化物 M₃B₂(M'₁M''₂B₂), 其中 M' 为大原子半径的 W 和 Mo, M'' 为小原子半径

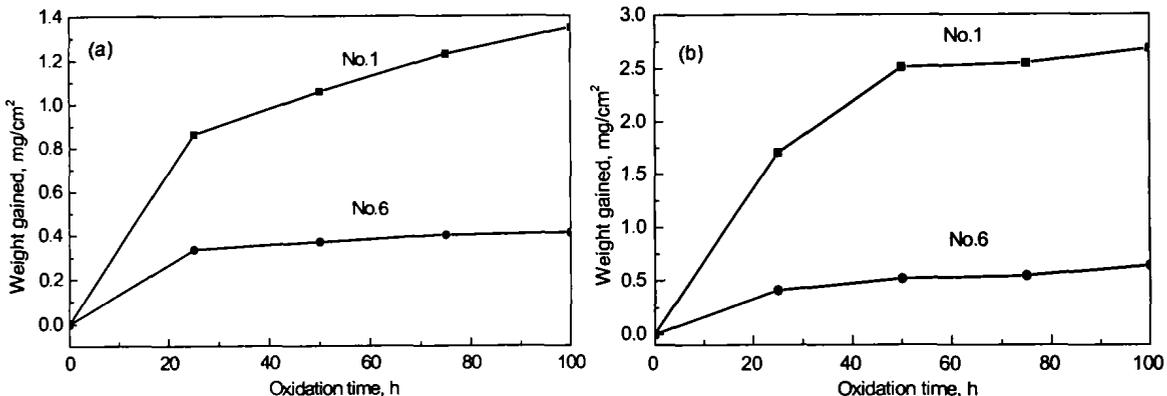


图 1 No.1 与 No.6 合金不同温度下的抗氧化性能

Fig.1 Oxidation resistance of alloys No.1 and No.6 at 1000 °C (a) and 1100 °C (b)

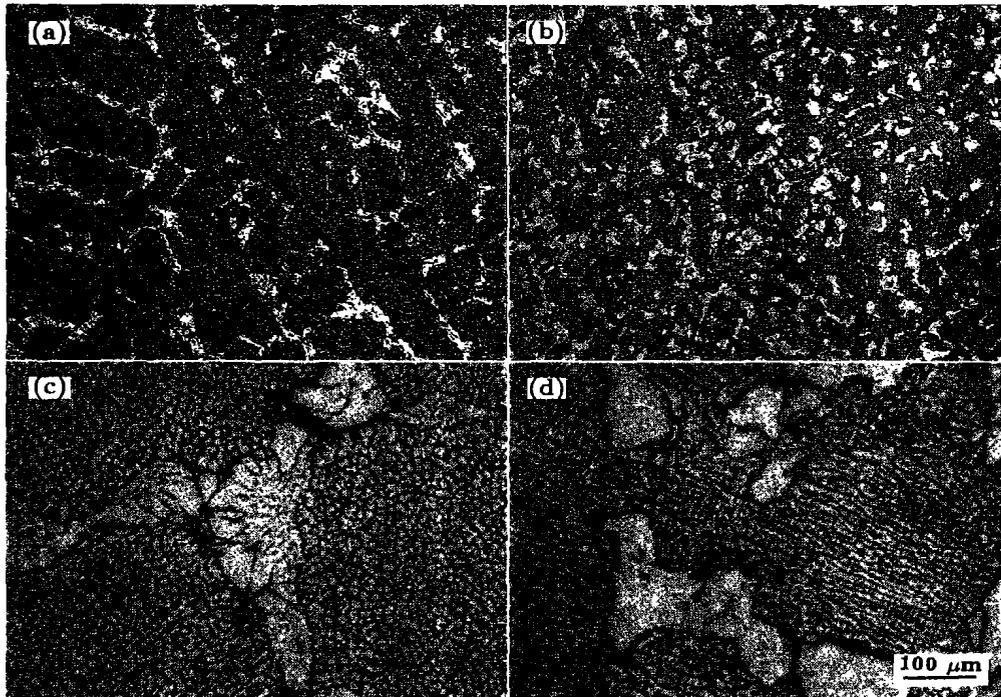


图2 No.1与No.6合金的典型金相显微组织

Fig.2 Typical microstructures of alloys No.1 and No.6

(a) γ' phase extracted morphology in alloy No.1 (b) γ' phase extracted morphology in alloy No.6
(c) microstructure in alloy No.1 (d) microstructure in alloy No.6

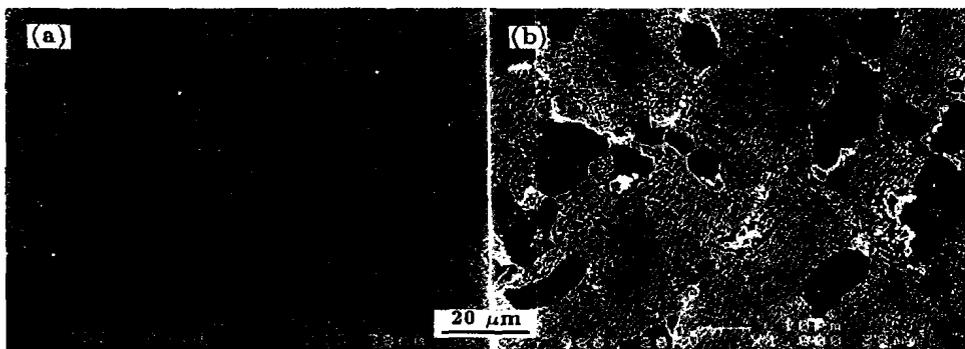


图3 No.1与No.6合金1100 °C持久试样的SEM像

Fig.3 Typical SEM images of alloys No.1 (a) and No.6 (b) after 1100 °C rupture test

的Ni和Cr. 这些高温稳定性高的硼化物呈不连续状分布于晶界, 对晶界起到钉扎作用, 强化了材料的高温性能. 此外, 在 γ' 相中, 析出0.01—0.5 μm 直径的细小硼化物, 除起沉淀强化作用外, 还提高了 γ' 相的组织稳定性, 少量硼化物能改善晶界塑性和合金的拉伸强度.

2.2.2 合金元素Y和Hf对 Ni_3Al 基合金氧化性能的影响 分析认为, No.6合金高温抗氧化性能的提高则主要归功于Y和Hf的作用, 合金元素Y和Hf对材料抗氧化性能的影响机制主要有以下两个方面:

(1) 合金元素对合金内氧化形貌的影响. 比较No.1

与No.6合金在1100 °C/100 h氧化后形成的内氧化情况(见图4)可知, No.1合金氧化不均匀, 内氧化非常严重, 并产生穿透性氧化. 能谱分析可知, 内氧化形成的氧化物Al, Cr, Zr和Ni含量(原子分数, %)分别为69.8, 2.6, 1.8和22.27, 其中Al和Zr大大超过基体含量, 它们的富集说明内氧化物主要为 Al_2O_3 , NiO和少量的 ZrO_2 , 且以 Al_2O_3 居多. No.6内氧化程度较轻. 内氧化是表面氧化膜破裂后引起的, 它的出现促使氧化进一步进行, 从而导致材料氧化性能的恶化.

(2) 添加Y和Hf影响氧化剥落物的数量与组成, 促

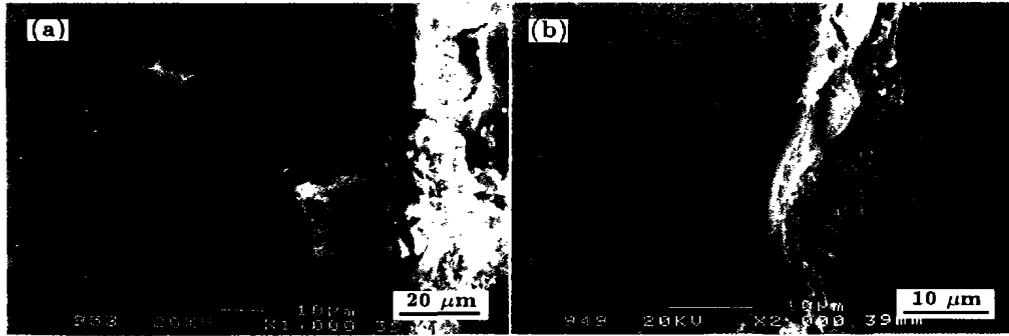


图 4 合金内氧化程度比较

Fig.4 Comparison of inner-oxidation extent for alloys No.1 (a) and No.6 (b)

表 4 试样表面氧化膜能谱分析结果比较

Table 4 EDS comparison of oxides on samples surface

Sample No.	(mass fraction, %)				
	Al	Cr	Ni	Ti	Zr
1	7.02	18.62	67.53	2.01	2.58
6	25.47	12.60	54.98	4.75	1.35

进 Al 的选择氧化。1100 °C /100 h 氧化后, No.1 试样氧化物剥落严重, No.6 试样几乎无氧化剥落物, 这表明 Y 和 Hf 的加入提高了氧化皮 / 基体之间的粘着力。试样氧化表面能谱分析结果 (见表 4) 表明, No.6 试样表面生成物的 Al 含量大大超过基体, 说明试样表面生成的氧化物中含有较多的 Al₂O₃。No.1 试样表面生成物中的 Al 含量明显低于 No.6 试样, 而且低于基体 Al 含量, 说明氧化膜中所含 Al₂O₃ 较少。X 射线衍射分析结果表明, No.1 试样剥落的氧化物主要为 NiO, 另外还有一定量的 NiAl₂O₄ 和 NiCr₂O₄。No.6 试样因剥落很少, 通过分析其试样表面相组成可知, 该合金表面形成的氧化物中除了 NiO, NiAl₂O₄ 和 NiCr₂O₄ 外, 还有较多的 α-Al₂O₃。α-Al₂O₃ 的形成对试样表面的进一步氧化起到保护作用, 从而有利于材料抗氧化性能的提高。

另外, Zr 的存在也对材料的高温抗氧化性能不利, Zr 对氧化动力学的影响不在于 ZrO₂ 的形成, 而在于 Zr 置换部分 Al 后增加了 Al₂O₃ 的晶界扩散。当氧化温度较低时, 扩散较慢, 氧化发展不太严重, 氧化膜的结合十分牢固。但当氧化温度提高到 1000 °C 以上时, Zr 增加 Al₂O₃ 晶界扩散的作用起了主导作用, 氧化发展严重, 氧化膜厚度和内氧化程度均较大, 所以, 高温下含 Zr 合金的氧化增重大于无 Zr 合金。No.6 合金用 Hf 代替 Zr,

生成高温下更加稳定的 HfO₂, 也有利于材料氧化性能的提高。

3 结论

(1) 在 MX246 合金中加入适量的 W 和 Mo 可大幅度提高合金 1100 °C 以上的拉伸强度和持久性能, 其强化机制主要为固溶强化和硼化物的第二相析出强化。

(2) 在 Ni₃Al 基 MX246 合金中加入微量 Y 和 Hf 影响了氧化物的形貌和组成及内氧化程度, 提高了氧化膜的粘着力, 可大幅度提高材料的高温抗氧化性能。

(3) 在 MX246 合金基础上经过 W, Mo, Hf 和 Y 等元素的合金化设计所得到的 No.6 合金高温综合性能良好, 其高温强度和抗氧化性能达到了较高的水平, 是一种应用潜力较大的航空材料。

参考文献

- [1] Deevi S C, Sikka V K. *Intermetallics*, 1996; 4: 357
- [2] Han Y F, Li S H, Yin K Q. *J Iron Steel Res*, 1997; 9: 17 (韩雅芳, 李孙华, 殷克勤. 钢铁研究学报, 1997; 9: 17)
- [3] Luo H L, Feng D, Ye W J, Chen B J, Zhang C F. *Acta Metall Sin*, 1995; 31: 426 (骆合力, 冯 涤, 叶武俊, 陈蓓京, 张春福. 金属学报, 1995; 31: 426)
- [4] Ye W J, Feng D, Han G W, Luo H L, Chen B J, Yin M. *J Iron Steel Res*, 1997; 9: 231 (叶武俊, 冯 涤, 韩光炜, 骆合力, 张春福, 陈蓓京, 殷 明. 钢铁研究学报, 1997; 9: 231)
- [5] Xu C J, Zhou L B. *Alloy-Steel and Superalloy*. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 1993: 173 (许昌金, 周鹿宾. 合金钢与高温合金. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1993: 173)