

# Al 含量对一种新型高 W, Mo 的 Ni-Al 基合金组织和性能的影响

李 青, 宋尽霞, 肖程波, 王定刚, 韩雅芳

(北京航空材料研究院 先进高温结构材料国际科技重点实验室, 北京 100095)

**摘要:** 为满足 1050 使用的等温锻模具材料的需求, 在 IC6 合金成分的基础上研制了一种新型的高 W, Mo 强化的 Ni-Al 基等轴晶合金, 尝试在合金中添加了不同含量的铝改善合金的抗氧化性能, 并研究了铝对合金微观组织和 1050 拉伸性能和 1100 持久性能的影响。采用带能谱的扫描电镜分析了合金微观组织以及氧化膜形貌, 采用 X 射线衍射分析了合金氧化膜的相组成。研究结果显示, 随铝含量从 7w% 增加到 8w%, 合金的氧化增重速率明显降低, 氧化皮脱落量减少, 合金的抗氧化性能明显提高。力学性能测试结果表明, 铝含量为 7.5w% 的合金具有较好的综合高温性能, 当铝含量提高到 8w% 时, 合金中的初生  $\gamma$  相大量增加, 合金高温强度明显降低。

**关键词:** 模具材料; Ni-Al 基; 抗氧化性能; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG132.3

文献标识码:

文章编号: 1005-5053(2006)05-0010-04

Ni-Al 基合金是最早被系统研究的金属间化合物。经过多年的努力, Ni-Al 基合金已具有较为满意的综合性能, 成为实用工程材料, 广泛用于民用工业领域<sup>[1]</sup>。北京航空材料研究院成功研制出定向凝固 Ni-Al 基合金 IC6, 适用于 1100 以下工作的航空发动机导向叶片材料<sup>[2]</sup>。然而, 在高温模具材料领域, Ni-Al 基合金的应用还不够广泛, 有关方面的报道较少。成功应用的有美国的 IC-22IM 合金, 用作热锻模具材料<sup>[3]</sup>, 但仅在 900 之下使用。另外还有报道俄罗斯研制的 BKHA-3 用于 962 难变形合金涡轮盘的等温模锻<sup>[4]</sup>。国内, 钢研院研制的 MX-246A 合金可用于高温模具材料, 然而其 1000 拉伸屈服强度为 420MPa 还难以满足先进难变形高温合金和粉末合金的变形要求。因此, 对 Ni-Al 基合金在 1000 以上高温模具材料领域应用的探索是非常必要的。为了研制在 1050 左右使用的 Ni-Al 基高温模具材料, 本研究尝试在 IC6E (等轴晶 IC6 合金) 合金成分基础上进行了调整, 以 W 取代部分 Mo 目的是进一步提高合金的高温强度, 获取具有较好综合性能的等轴晶 Ni-Al 基合金, 暂命名为 IC8 合金。该合金名义成分为 Ni-(9~11)W-(7

~9)Mo-(7~8)Al-B, C, Y。在 1000~1100 具有较高的强度, 1050 高温拉伸屈服强度可达 430MPa。然而 IC8 合金存在明显缺点, 即合金的高温抗氧化性能较差, 特别是氧化膜结合力较弱。众所周知, Al 作为  $\gamma$  相以及有效保护性氧化膜 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的形成元素, 其含量对合金的高温强度和抗氧化性能都会产生重要的影响, 因此, 本文在固定了其它元素含量的基础上, 将铝含量分别调至 7w%, 7.5w% 和 8w%, 研究了铝含量对合金组织和性能的影响。

## 1 试验方法

首先在真空感应炉中炼成直径为 90mm 的母合金锭, 其分析成分为 7.5Al-8.19Mo-10W-0.018B+0.014C+Y-0.1N; 然后在三室真空感应熔炼炉中重熔, 浇铸成型试棒, 重熔时分别加入适量的合金元素将成分调节至目标成分, 相应炉号分别为 D1, D2, D3。表 1 列出了 D1, D2, D3 的目标成分。

表 1 IC8 合金的名义成分 /w%

Table 1 Nominal composition of IC8 alloy /w%

No	Al	Mo	W	B	C	others	Ni
D1	7.0	8	10	0.02	0.05	Y	0.1
D2	7.5	8	10	0.02	0.05	Y	0.1
D3	8.0	8	10	0.02	0.05	Y	0.1

高温拉伸和持久试样工作部位的尺寸为 5mm × 25mm, 高温拉伸性能按 GB/T4338-1995

收稿日期: 2005-04-28; 修订日期: 2005-06-07

基金项目: 863 计划 (2002AA331140); 航空基金 (02G2100)

作者简介: 李青 (1977), 女, 博士。

测试, 试验温度为 1050 。高温持久性能按 HB5150 96 标准测试, 试验条件为 1100 /70MPa, 按 HB5258 2000<sup>[5]</sup> 测试 IC8 合金 1050 /100h 的静态抗氧化性能, 试验在大气下进行, 采用重量增重法评定合金的抗氧化性。试样尺寸为 30mm × 10mm × 1.5mm, 表面用 800 目砂纸抛光, 使用丙酮

在超声波装置中清洗, 干燥后进行氧化试验。用带有能谱的 JSM-5600LV 型扫描电镜进行显微组织观察和分析, 用能谱仪进行相成分分析。采用德国 BRUKER 生产的 D8 Advance X 射线衍射仪进行合金表面氧化物相组成分析。

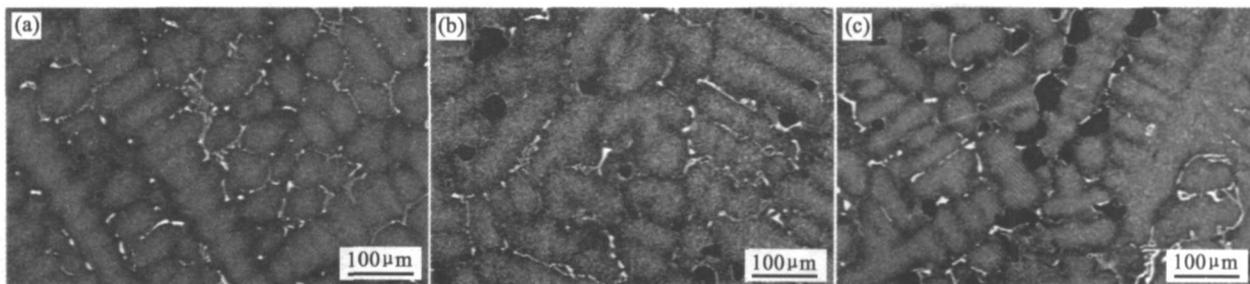


图 1 Al 含量对 IC8 合金显微组织的影响

Fig 1 Effect of aluminum content on the microstructure of IC8 alloy (a) D1 (7 wt% Al); (b) D2 (7.5 wt% Al); (c) D3 (8 wt% Al)

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 Al 含量对显微组织的影响

不同铝含量合金的显微组织如图 1 所示, 图 1a、1b 和 1c 分别对应铝含量为 7wt% (D1), 7.5wt% (D2) 以及 8wt% (D3) 的 IC8 合金的显微组织。可见, 合金的组织呈典型的枝晶结构, 枝晶干呈灰白色, 为细小的  $\gamma$  +  $\beta$  两相; 枝晶间也主要是  $\gamma$  +  $\beta$  两相, 但较为粗大; 在枝晶间还分散着黑色的块状相和白色点条状相, 其中黑色相为初生  $\beta$ , 白色相主要为碳化物, 能谱分析表明碳化物中含很高含量的 Mo, W 以及少量的 Ni; 如图 1a 中箭头所示区域的碳化物成分为 38.25Ni + 6.99Al + 38.38Mo + 16.38W (at%), 符合 M6C 的成分特点。D1, D2, D3 合金中初生  $\beta$  相含量随铝含量 (分别依次为 7wt%, 7.5wt% 及 8wt%) 的增加而显著增加, 尺寸也变大。

### 2.2 Al 含量对抗氧化性能的影响

图 2 为 D 组合金 1050 /100h 的氧化增重曲线, 在整个氧化过程中, D3 的氧化增重量最低, 其次是 D2, D1, 可见随铝含量的增加, 合金抗氧化性能明显改善。三者的氧化增重曲线均表现出先升后降的趋势。其中 D3 在氧化 25h 后就呈现出明显的减重趋势, 而 D1, D2 在氧化 50h 后也开始减重。因此后 50h 平均氧化速率出现了负值。

虽然铝含量的增加降低了合金的氧化速率, 氧化皮脱落量也减少了, 但合金的氧化皮脱落仍较为严重, D3 的氧化皮脱落量仍有 56 g/m<sup>2</sup>, 可见提高铝含量, 并不能从根本上控制氧化皮的脱落量。

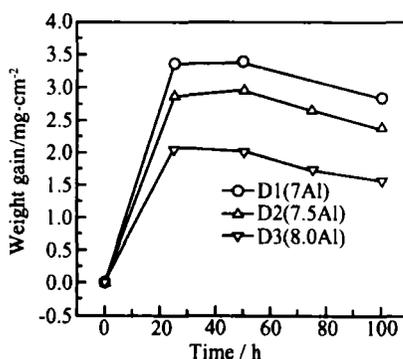


图 2 IC8 合金 1050 /100h 氧化增重曲线

Fig 2 Oxidation kinetics of IC8 alloys oxidized at 1050 for 100 h

表 2 铝含量对 IC8 合金的 1050 静态抗氧化性能的影响  
Table 2 Effect of aluminum content on the isothermal oxidation resistance of IC8 alloys after exposure at 1050

No	Average oxidation rate / g m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>		Amount of oxide scale spalled / g m <sup>-2</sup>
	50h	100h	
D1	-0.07	0.26	100
D2	-0.11	0.23	87
D3	-0.13	0.15	56

Note: data is an average value of two data

图 3 为 D3 合金 1050 /100h 氧化试样的表面以及截面形貌。形貌分析表明, 在所研究成分范围内, 铝含量的增加没有改变合金的氧化膜结构, 最外层的氧化皮在空冷过程中大量脱落, 经 XRD 分析主要为氧化镍和少量的 NiWO<sub>4</sub>, 以及更少量的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>。剩余氧化膜最外层主要为 NiWO<sub>4</sub>, NiMoO<sub>4</sub>, 以及少量的残余 NiO。氧化膜的开裂主要发

生在  $\text{NiO}$  层与  $\text{NiWO}_4$  为主混合层的界面处。  $\text{NiWO}_4$ 、 $\text{NiMoO}_4$  层之下仍为混合氧化物层, 主要为  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  和一定量的  $\text{NiWO}_4$  以及  $\text{NiO}$  等, 最内层为连续的氧化铝膜, 厚度不足  $1 \mu\text{m}$ 。氧化膜下是贫铝扩散层。当外层氧化镍脱落后, 内层的  $\text{NiWO}_4$ 、 $\text{NiMoO}_4$  氧化物即裸露于氧化环境中。此阶段, 在内层氧化铝膜的保护下, 基体的氧化已经变得缓慢, 新的氧化物生成速率降低, 具有挥发性的  $\text{W}$  和  $\text{Mo}$  的氧

化物在高温下挥发起主导, 导致合金出现减重现象。铝含量提高到  $8.0\text{wt}\%$  也没有发生  $\text{Al}$  的选择性氧化, 不能消除或抑制又脆又厚  $\text{NiWO}_4$ 、 $\text{NiMoO}_4$  氧化层的形成, 因此无法控制外层氧化皮严重脱落, 但由于铝含量增高降低了合金的氧化速率, 外层氧化膜的总量减少了, 相应脱落量也减少, 从而也在一定程度上降低了氧化皮的脱落量。

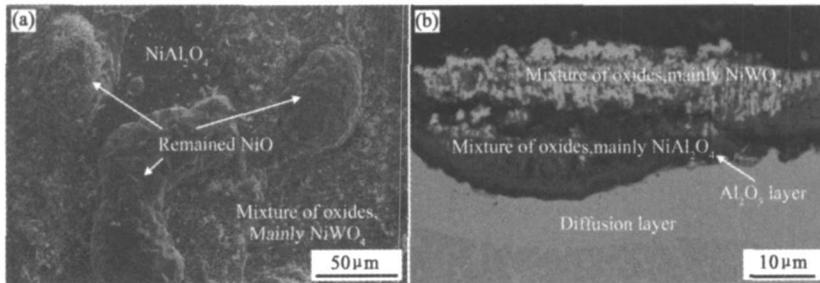


图 3 含  $8\text{wt}\%$   $\text{Al}$  的 IC8 合金  $1050^\circ\text{C}/100\text{h}$  氧化试样的表面 (a) 以及截面形貌 (b)

Fig 3 Morphologies of surface (a) and cross section (b) of IC8 alloy containing  $8\text{wt}\%$   $\text{Al}$  oxidized at  $1050^\circ\text{C}$  for  $100\text{h}$

经  $1050^\circ\text{C}/100\text{h}$  氧化试验后含  $7\text{wt}\%$   $\text{Al}$  的 D1 合金, 显微组织变化不大; 而含  $7.5\text{wt}\%$   $\text{Al}$  的 D2 和含  $8\text{wt}\%$   $\text{Al}$  的 D3 中均有白色细小的析出。如图 4 所示。该相在初生  $\gamma$  相附近的枝晶间区域析出, 尺寸很小, 不足  $1 \mu\text{m}$ , 呈短棒状, 细小相的颜色很亮, 说明其中富含  $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$  元素。在该析出相集中区域原始组织的白色  $\gamma$  相网络消失, 说明发生了  $\gamma$  相分解反应。但由于合金中析出的细小相, 尺寸太小, 难以用能谱仪分析, 需用透射电镜进一步分析。

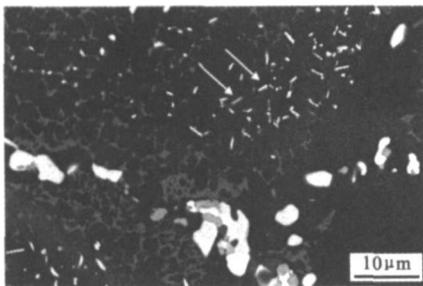


图 4  $\text{D}_2$  合金  $1050^\circ\text{C}/100\text{h}$  氧化后的显微组织

Fig 4 Microstructure of  $\text{D}_2$  alloy after exposure at  $1050^\circ\text{C}$  for  $100\text{h}$

以上显微分析的结果表明, 在 D1、D2、D3 中, D2 和 D3 合金的基体稳定性较差, 在高温下更容易发生固相反应, 生成高  $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$  相, 但由此可以推测基体中的饱和度应该达到了较高的水平。

### 2.3 $\text{Al}$ 含量对力学性能的影响

$\text{Al}$  含量对合金  $1050^\circ\text{C}$  拉伸性能和  $1100^\circ\text{C}/70\text{MPa}$  持久性能的影响的测试结果示于表 3。

测试结果表明, 含  $7.5\text{wt}\%$   $\text{Al}$  的 D2 具有较好的综合高温性能,  $1050^\circ\text{C}$  拉伸屈服强度和  $1100^\circ\text{C}$  持久寿命均达到最高值。当铝含量继续增至  $8\text{wt}\%$  时, 合金抗拉强度和屈服强度均明显下降。表 3 还表明随  $\text{Al}$  含量的增加, 合金的塑性也提高, 当  $\text{Al}$  含量增至  $8.0\text{wt}\%$  时, 合金的延伸率达  $7.5\%$ , 但  $1100^\circ\text{C}/70\text{MPa}$  的持久寿命有所下降, 即从  $7.5\text{wt}\%$   $\text{Al}$  时的  $43\text{h}$  降低到  $32\text{h}$ 。

图 5 显示了 D2 的高温拉伸和持久试样的剖面形貌。D1、D3 的断裂方式与之类似。裂纹均在枝晶间区域萌生, 扩展。如图 5a 所示, 微裂纹分别主要发生在碳化物的边缘、碳化物中间, 某些枝晶间处, 而在碳化物呈线性连接的区域更易于迅速扩展。图 5b 则表明, D2 中有相当部分的微裂纹在初生  $\gamma$  相边缘萌生, 在初生  $\gamma$  相尺寸大、数量多的情况下, 这些微裂纹极易连接, 形成长裂纹, 从而造成最终断裂。由此可见, 合理控制初生  $\gamma$  相以及碳化物形态、大小和数量, 有利于高温拉伸和持久性能的提高。

## 3 结 论

(1)  $\text{Ni-Al}$  基合金 IC8 的微观组织由  $\gamma$  相和碳化物组成, IC8 合金中的初生  $\gamma$  相随合金中铝含量的增加而显著增加, 尺寸变大。

表 3 Al 含量对 IC8 合金力学性能的影响

Table 3 Effect of aluminum content on the mechanical properties of IC8 alloy

	1050 °C tensile properties				1100 °C / 70MPa stress rupture properties	
	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{10^2}$ /MPa	$\delta_5$ /%	$\delta_{10}$ /%	$t_r$ /h	$\delta_r$ /%
D1	480	420	2.3	3.0	10.30	3.57
D2	475	430	3.0	4.5	43.00	1.00
D3	425	373	7.5	12.0	32.05	3.57

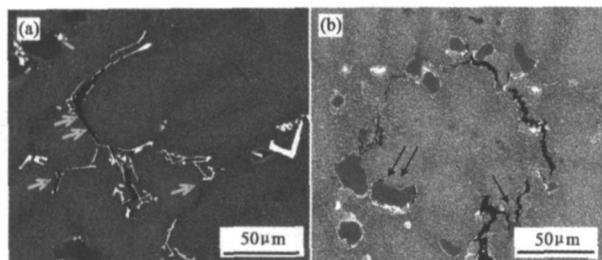


图 5 含 7.5wt% Al 的 IC8 合金 1050 °C 高温拉伸 (a) 和 1050 °C / 70MPa 持久试样 (b) 的显微组织

Fig 5 Microstructures of specimens after 1050 °C tensile (a) and 1050 °C / 70MPa stress rupture (b) for alloy containing 7.5 wt% Al

(2) IC8 合金的力学性能随铝含量显著变化, 当铝含量在 7.5wt% 时, 1050 °C 拉伸和 1100 °C 持久强度最好, 随铝含量继续增加, 至 8.0wt% Al 时, 合金的强度降低, 尤其是拉伸强度。

(3) Al 含量的提高, 可以促进合金连续  $Al_2O_3$  膜的形成, 有助于降低合金的氧化速率, 合金的抗氧

化性能明显提高。但 Al 含量增加到 8.0wt% 仍无法抑制 Ni, W, Mo 的氧化, 不能避免外层氧化皮的脱落, 因此只能有限度的降低合金的氧化皮脱落量。

#### 参考文献:

- [1] 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. 618
- [2] 韩雅芳, 李孙华. 一种先进的 Ni<sub>3</sub>Al 基定向凝固高温合金的研制 [A]. 仲增墉, 叶恒强. 全国首届高温结构金属间化合物学术讨论会文集 [C]. 北京: 机械工业出版社, 1992
- [3] ELLIOTT T. Case History and Cost Benefits of Ni<sub>3</sub>Al Intermetallic Forging Dies. 41 SIMW ST CONF PROC, 1999, XXX : 677
- [4] 郝应其, 等. 俄罗斯航空工业超塑性等温模锻技术发展 [J]. 材料工程, 1993, 12: 45-48
- [5] HB5258-2000 钢及高温合金的抗氧化性测试试验方法 [S]

## Effect of Al content on Microstructure and Property of a Cast Ni<sub>3</sub>Al-base Alloy with High W and Mo content

LI Qing SONG Jin-xia XIAO Cheng-bo WANG Ding-gang HAN Ya-fang

(National Key Laboratory of Advanced High Temperature Structural Materials Beijing Institute of Aeronautical Materials Beijing 100095, China)

**Abstract** Based on a cast Ni<sub>3</sub>Al base superalloy IC6, a new conventional cast Ni<sub>3</sub>Al base alloy containing high amount of refractory elements, Mo, W, for strengthening has been developed as high temperature die material. Various contents of aluminum were added into the alloy to improve the oxidation resistance and its effects on microstructure and mechanical property have also been studied. Microstructure of the alloy and morphology of oxide layers were analyzed by the scanning electron microscope (SEM) with the energy dispersive spectrometry (EDS) and phases of oxide layers were identified by the X-ray diffraction analysis (XRD). The results showed that with increment of aluminum content from 7wt% to 8wt%, the rate of mass gain became slower and spallation of oxides decreased, therefore the oxidation resistance of the alloy is improved. The results also showed that the alloy with 7.5wt% Al has the best comprehensive properties while when the content of aluminum reached to 8wt%, high temperature mechanical strength decreased obviously due to excessive amount of primary phases.

**Key words** die material; Ni<sub>3</sub>Al-base; oxidation resistance property; microstructure; mechanical property