

铝含量对铝热合成 FeNiCrAl/NiAl 显微结构的影响

席文君, 魏 然, 王海静, 李树杰

(北京航空航天大学, 北京 100191)

摘 要: 研究了 Al 含量变化对铝热反应合成 FeNiCrAl/NiAl 合金微观组织的影响。结果表明随着 Al 含量的增加, NiAl 金属间化合物和 FeNiCrAl 呈现不同的组织形态: 当铝含量较低时, NiAl 相在晶粒内部以颗粒形式存在, 在晶界处呈板条状结构; 随着铝含量增加, 首先在晶界处形成编织状结构进而扩展至晶粒内部, 最终形成完整的编织状结构; 当 Al 含量进一步增加时, 编织结构尺寸不断减小, 直至在晶粒内部消失, 并对这一组织形态变化原因做了阐述。

关键词: 编织结构; NiAl; FeNiCrAl; 铝热反应

中图分类号: TG148

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0836-05

传统碳钢实际上是铁素体 (α -Fe) 和渗碳体 (Fe_3C) 两相组成的铁基复合材料, 例如, 极细珠光体为铁素体和渗碳体 (Fe_3C) 交替排列的片层状组织, 其片层间距只有 0.1~0.15 μm 。虽然渗碳体本身很脆, 塑性几乎为零, 但具有极细珠光体组织的碳钢却具有较高的强度和良好的韧性^[1-4]。这类以碳素钢为代表的铁基合金材料虽然制备和热处理工艺都比较简单, 但渗碳体高温易分解, 因而普通碳素钢无法用于高温结构材料。类似于与基体共格并且体积分数高达 60% 以上纳米级的 γ' 相 (Ni_3Al , L_{12} 结构) 对镍基高温合金的沉淀强化作用^[5], 如果用高温稳定、熔点高、抗氧化性能优异的金属间化合物 NiAl^[6,7] 代替 Fe_3C 作为铁基合金的增强相, 以抗氧化性能优良的 FeCrAl 合金代替铁素体基体合金, 如能同时获得类似于极细珠光体组织的 NiAl 相和铁素体交替排列的片层状结构的铁基合金, 无疑将会大幅度提高铁基合金的高温力学性能。更重要的是, NiAl 金属间化合物 (简称 β 相) 和铁素体基体均为体心立方 (bcc) 晶体结构, 晶格常数极为接近, 两者呈共格或半共格关系, 可获得类似镍基高温合金中 γ' 相的共格强化效果。

目前, 通常使用时效工艺制备 NiAl 相增强的 FeNiCrAl 合金, 但时效时间较长^[8] (有时甚至超过 300 h), β 相体积分数较低 (一般 <10%), 且在高温时效过程中 β 相容易长大、粗化, 当其晶粒超过一定尺寸后 (约 300 nm), 将与基体失去共格关系^[9,10], 强化效果明显减弱。

本工作采用铝热反应结合快速凝固工艺, 成功制

备了以抗氧化性能优良的 bcc 结构的 FeNiCrAl 为基, NiAl 金属间化合物为增强相的铁基合金材料, 研究了铝热剂中 Al 含量变化对反应产物微观结构的影响规律, 分析了显微结构变化的原因。

1 实 验

实验以 Fe_2O_3 、NiO、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、Al 为原料。根据最小自由能原理, 使用本课题组开发的专门热力学软件对多元复杂铝热反应进行热力学分析^[11], 根据计算结果设计反应物的成分。不同铝含量的铝热剂成分如表 1 所示。

铝热剂经研磨混合均匀后装入底部带有小孔的石墨坩埚中, 坩埚底部用铝箔密封, 外部包覆保温材料用来防止散热。将坩埚连同保温材料一起放入干燥箱中, 200 $^\circ\text{C}$ 下预热 2 h 后取出, 置于铜模具上, 将钨丝通电点燃铝热剂。实验模具示意图如图 1 所示。

铝热反应过程中发生的化学反应较为复杂, 但一般认为主要有以下反应:



表 1 铝热剂化学成分

Table 1 Chemical composition of the thermite ($\omega/\%$)					
Thermite No.	CrO_3	Cr_2O_3	Al	NiO	Fe_2O_3
1	14.62	9.19	29.03	12.77	34.38
2	14.38	9.04	30.21	12.56	33.81
3	14.15	8.89	31.35	12.35	33.26
4	13.92	8.75	32.45	12.15	32.73
5	13.70	8.61	33.52	11.96	32.21

收稿日期: 2013-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助 (51072011)

作者简介: 席文君, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191, 电话: 010-82338190, E-mail: xiwj@buaa.edu.cn

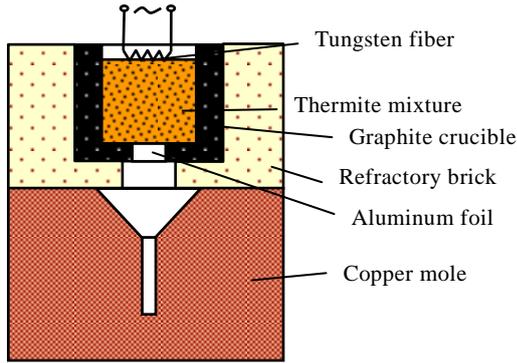
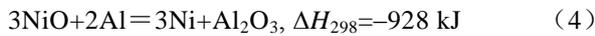
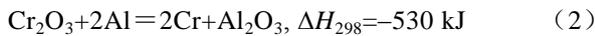


图1 铝热反应模具示意图

Fig.1 Schematic representation of the thermite reaction process



铝热反应放热量很大, 所有产物包括被还原出的金属 (Fe、Ni、Cr) 和 Al_2O_3 均处于熔融状态, Al_2O_3 密度小, 与 FeNiCrAl 合金熔体润湿性较差, 在重力作用下就很容易从熔体中分离出来, 浮在最上层, 形成氧化铝渣层。合金中的 Ni 和 Al 反应生成 NiAl 金属间化合物, 以高体积分数均匀分布在合金的基体中, 从而获得 NiAl 金属间化合物增强的 FeCrNiAl 基合金。

利用 XRD 分析了材料的相组成, 利用扫描电镜 (SEM) 观察了材料的显微结构, 利用透射电镜 (TEM) 结合选区电子衍射进一步研究了材料的显微形貌和各相成分。

2 结果与讨论

图2为铝热剂中铝含量为29.03%时反应合成制备的样品 SEM 形貌。合成的铁基合金为树枝晶组织 (图2a), 树枝晶沿熔体凝固过程中的温度梯度方向生长, 枝晶臂尺寸较小。图2b是合成材料样品的高倍 SEM 图像, 可以看出, 晶粒内部存在纳米级黑色颗粒相, 而在晶界附近则出现尺寸较大的板条状增强相。图3为合成试样的 XRD 图谱。合成的材料由 bcc 结构的 FeNiCrAl 铁素体和 NiAl 金属间化合物两相组成, FeNiCrAl 和 NiAl 相均为体心立方 (bcc) 结构, 两相晶格常数非常接近, 因此图中两者的衍射峰基本重合, 但在 $2\theta=30.78^\circ$ 处出现了 NiAl 相较弱的 (100) 晶面超结构衍射峰, 证明合金中有 NiAl 金属间化合物存在。

图4a是树枝晶中间部位的透射电镜像和基体中第二相的选区电子衍射花样。基体中分布着高密度的灰黑色颗粒相, 颗粒呈长方形, 宽约 50 nm, 长在 50~300 nm 之间, 选区电子衍射分析证明灰黑色颗粒为

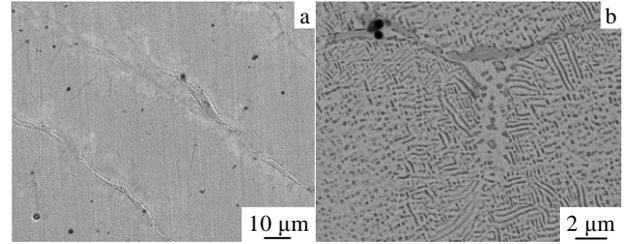


图2 铝含量为29.03%时样品微观形貌

Fig.2 Microstructure of the sample with 29.03% Al

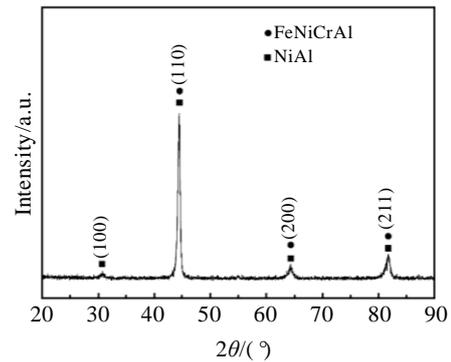


图3 铝热中 Al 含量为 29.03% 时反应合成的样品 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of the sample with 29.03% Al

NiAl 金属间化合物。图4b为靠近晶界部位的透射电镜像和基体中第二相的选区电子衍射花样, 基体中的第二相呈相互连接的板条状, 选区电子衍射分析证明板条相为 NiAl 金属间化合物, 板条宽度约 50 nm。可见晶界附近的板条状第二相以及晶粒内部的颗粒状第二相均为 NiAl 金属间化合物。合金基体的 TEM 能谱分析 (EDS) 结果如表2所示, 基体含有 Fe、Ni、Cr、Al 4 种元素, 其中 Al 含量较少, 选区电子衍射结果证明基体是 bcc 结构的铁素体 (图4c), 与 XRD 分析结果吻合。选区电子衍射表明 (图4c), NiAl 相与 $\alpha\text{-FeNiCrAl}$ 的取向关系为 $[001]_{\beta} // [001]_{\alpha}$, $(110)_{\beta} // (110)_{\alpha}$, 说明两相相同晶面指数的晶面完全平行。而且, 从两相界面处的高分辨图像看出 (图4d), 晶面从一相连续平行进入另一相, 说明两相之间有共格或半共格关系。

图5为铝热剂中铝含量为30.21%时合成合金的 SEM 图像。试样组织仍为树枝晶, 但尺寸增大。放大后图片 (图5b) 显示晶界附近出现了较为明显的编织状组织, 而晶粒内部, NiAl 相仍以纳米级颗粒状存在。与图2b比较后发现, 铝热剂中铝含量增加后, 合成材料中晶界附近的编织状组织区域扩大, 而晶粒内部 NiAl 相呈颗粒状分布的区域缩小 (图5b)。

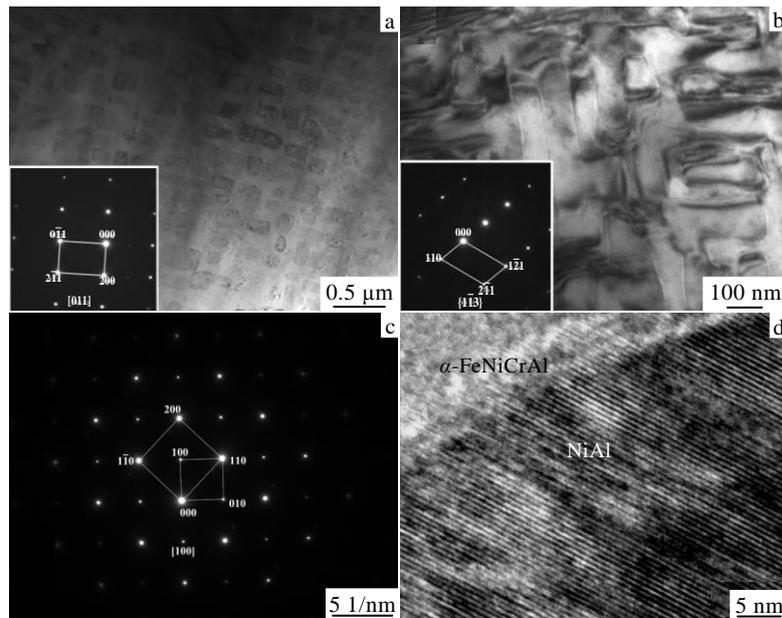


图 4 晶粒中心 NiAl 相透射形貌及选区电子衍射(a), 晶界处 NiAl 相透射形貌及选区电子衍射(b), 基体与 NiAl 选区电子衍射(c), 基体与 NiAl 高分辨像(d)

Fig.4 TEM micrographs and selected area electron diffraction patterns of NiAl phases inside the grain (a), and near the grain boundary (b), selected area electron diffraction patterns of matrix and NiAl (c), and HERM image of the matrix and NiAl (d)

表 2 样品基体处 EDS 分析结果
Table 2 EDS results of the matrix

Element	Fe	Ni	Cr	Al
at%	51.18	11.78	34.23	2.81

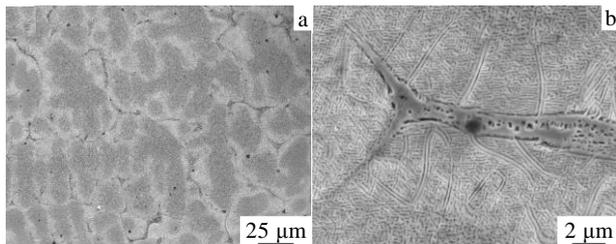


图 5 铝含量为 30.21%时样品微观形貌

Fig.5 Microstructure of the sample with 30.21% Al

图 6 为铝热剂中铝含量为 31.35%时制备的合金样品 SEM 图像。此时树枝晶的枝晶减少, 晶界变窄(图 6a), 晶粒内部的 NiAl 金属间化合物已由此前的颗粒状转变为板条状结构(图 6b), 板条宽度约为 60 nm, 长度在 60~300 nm 之间, 表明随着铝含量的进一步增加, 编织状组织已由最初的晶界处扩展至整个晶粒。

图 7 为铝热剂中铝含量为 32.45%时制备的合金的 SEM 形貌。合金的晶粒明显细化, 晶粒尺寸为 20~50

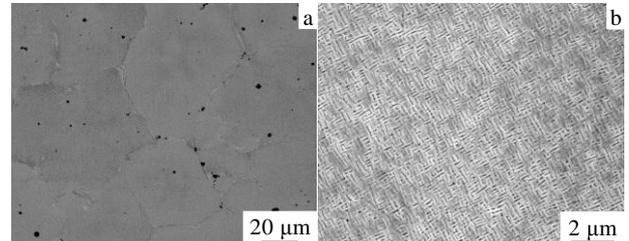


图 6 铝含量为 31.35%时样品微观形貌

Fig.6 Microstructure of the sample with 31.35% Al

μm(图 7a)。图 7b 是图 7a 的放大 SEM 像, 可以看出, 在整个晶粒范围内 NiAl 金属间化合物与 FeNiCrAl 铁素体相仍然呈编织状结构, 但其尺寸略有减小, NiAl 相的宽度约为 40 nm, 长约为 200 nm。

图 8 为铝热剂中铝含量为 33.52%时合金样品的显微组织形貌, 图 8a 为晶界附近区域的高倍图像, 图 8b 为晶粒内部区域的高倍图像, 可见, 随着 Al 含量的进一步增加, 在晶界附近 NiAl 与 FeNiCrAl 铁素体相仍呈编织状结构, 而晶内编织状结构已消失, NiAl 又以颗粒状形式存在。

一般认为, 脱溶相的形状由界面能和应变能共同决定。对于共格或半共格界面的脱溶相, 界面能较小, 而应变能主要取决于两相晶格的错配度, 错配度越大

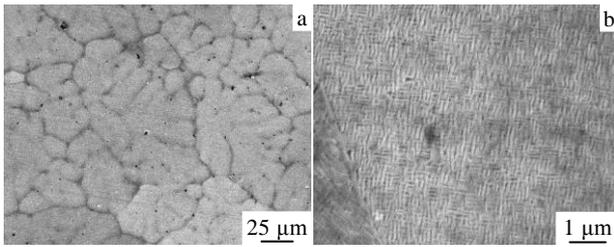


图 7 铝含量为 32.45% 时样品微观形貌

Fig.7 Microstructure of the sample with 32.45% Al

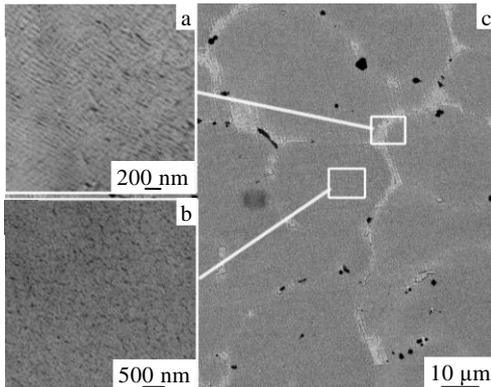


图 8 铝含量为 33.52% 时扫描照片

Fig.8 Microstructure of the sample with 33.52% Al: (a) at high magnification near the grain boundary, (b) at high magnification inside the grain, and (c) at low magnification

则应变能越大。当错配度很小时，共格脱溶相趋向于形成球形粒子，以求得最小界面面积，即界面能最小；当错配度增大时，则脱溶相以立方形状分布于基体，使错配度最小的晶面相匹配，减小应变能；当错配度更大时则呈薄片状，使错配度最小的晶面占到最大的界面来减小应变能^[12]。图 9 为不同铝含量样品对应的

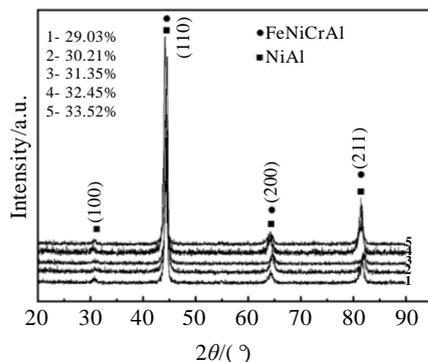


图 9 不同 Al 含量的铝热剂反应合成的样品 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of the samples synthesized from the thermites containing various Al content

XRD 对比图谱。改变铝热剂中 Al 的含量，反应产物中物相种类不发生改变，但对应的 NiAl 相和 FeNiCrAl 铁素体相衍射峰位置发生偏移。这表明， α -FeNiCrAl 相晶格常数和 NiAl 金属间化合物的晶格常数均随成分不同会有变化。当 Al 含量为 31.35% 时，两相晶格常数差别有可能变大，两相间错配度增大，界面应变能增加，故 NiAl 相在 FeNiCrAl 铁素体基体中形成沿基体软弹性方向排列的片状结构。

3 结 论

1) 当铝含量从 29.03% 增加至 31.35% 过程中，NiAl 相先是在晶粒内部以颗粒形式存在，在晶界处与基体形成空间编织状结构，随着 Al 含量的增加编织状结构扩展至晶粒内部，最终在基体中形成完整连续的编织状结构。

2) 随着 Al 含量进一步从 31.35% 逐步增加至 33.52% 时，编织状结构尺寸不断减小，直至在晶粒内部消失，仅在晶界处存在。

参考文献 References

[1] Shin Dong-Hyuk, Park Kyung-Tae, Kim Yong-Seog. *Scripata Materialia*[J], 2003, 48: 469

[2] Makii K, Yaguchi H, Kaiso M *et al. Scripata Materialia*[J], 1997, 37(11): 1753

[3] Güler E. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 107(2-3): 183

[4] Jiang Liang(蒋 亮), Zhang Yunpeng(张云鹏), Li Zhixiang(李志翔) *et al. Casting Forging Welding*(金属铸锻焊技术)[J], 2008, 37(7): 30

[5] Hwang J Y, Banerjee R, Tiley J *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2009, 40A(7): 24

[6] Ren Kegang(任克刚), Chen Kexin(陈克新), Zhou Heping(周和平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S1): 848

[7] Qi Yihui(齐义辉), Lihui(李 慧), Han Ping(韩 萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 887

[8] Stallybrass C, Sauthoff G. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 387-389: 985

[9] Calderon H. *Mater Sci Eng*[J], 1984, 63: 197

[10] Taillard R. *Mater Sci Eng A*[J], 1982, 54: 209

[11] Xi Wenjun, Zhou Heping, Ma Chaoli *et al. J Mater Sci*[J], 2007, 42(20): 8489

[12] Hu Gengxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2006

Influence of Al Content on the Microstructure of FeNiCrAl/NiAl Alloy Prepared by Thermite Reaction

Xi Wenjun, Wei Ran, Wang Haijing, Li Shujie
(Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: The influence of Al content on the microstructure of FeNiCrAl/NiAl composite prepared by thermite reaction was studied. The results show that the NiAl intermetallic compound and the FeNiCrAl present different microstructures morphologies with increasing of Al content. When the Al content is low, NiAl phase exists as particulate inside the grains, and as lath structure in the grain boundary. With the increase of Al content, the intertexture structure first appearing near the grain boundary extends into the grains. Finally a consistent intertexture structure is formed. However, with the further increase of Al content, the size of intertexture structure decreases and even disappears inside the grains. The reason of these microstructure morphology changes was discussed.

Key words: intertexture structure; NiAl; FeNiCrAl; thermite reaction

Corresponding author: Xi Wenjun, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82338190, E-mail: xiwj@buaa.edu.cn