

文章编号: 1004-0609(2006)11-1882-06

NiAl-25%Cr 合金的高温蠕变行为^①

张光业^{1, 2}, 郭建亭¹, 张 华²

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016;

2. 湖南科技大学 机械设备健康维护省重点实验室, 湘潭 411201)

摘 要: 研究挤压 NiAl-25Cr 合金在 1 073~1 123 K 温度区间的蠕变行为。结果表明: 在实验温度区域内, 挤压 NiAl-25Cr 合金表现出两种明显不同的蠕变机制; 在低温区域中, 由位错的滑移和攀移控制蠕变变形过程; 而在高温区域中, 位错粘滞滑移控制蠕变变形过程。在研究蠕变的温度范围内, 合金的蠕变表观激活能高于 Ni 的晶格自扩散能, 这可以解释为在蠕变瞬时变形过程中, 第二相粒子沿着基体相运动的结果, 第二相粒子可能是 γ -Ni₃Al 相或 α -Cr 相。

关键词: NiAl; 金属间化合物; 高温蠕变

中图分类号: TG 146.5

文献标识码: A

High-temperature creep behavior of NiAl-25%Cr alloy

ZHANG Guang-ye^{1, 2}, GUO Jian-ting¹, ZHANG Hua²

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory of Health Maintenance for Mechanical Equipment,
Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: The creep behavior and mechanisms of extruded NiAl-25Cr alloy at elevated temperatures were investigated. The results of the analysis of the creep data in the temperature range of 1 073~1 123 K reveals two distinct regions of creep behavior in this material. At lower temperature, the creep characteristics are consistent with a structure controlled creep process where some form of dislocation climb controls the creep deformation. At higher temperature, the creep characteristics are consistent with mobility-controlled deformation where viscous glide of dislocations controls the creep. The apparent activation energies determined for creep in both regions exceed by a considerable amount, the value for lattice self-diffusion in Ni. This can be explained in terms of the simultaneous deformation of second phase particles along with the Ni matrix during creep. The second phase most likely deforming along with the Ni matrix is the γ -Ni₃Al and α -Cr phase.

Key words: NiAl-25Cr alloy; intermetallics; high-temperature creep

迄今为止, 最为成功的塑韧化 NiAl 的方法是其宏合金化, 使之析出塑性第二相, 通过塑性第二相的变形使合金产生塑性^[1,2]。Inoue 等^[3~4]首先利用快速凝固方法制备了 Al 含量固定为 20% (摩尔分数) 并加入 20%~40% Fe 的 Ni-Al-Fe 三元 NiAl 基合金, 对其进行力学性能测试发现, 当 Fe 含量为 30% 左右时其塑性最高, 可以达到 17% 左

右; 如果 Fe 含量偏离 30%, 如含 20% 或 40% Fe 时, 合金塑性急剧下降至接近于 0。Tsau 等^[5~7]则用普通的铸造方法制备材料, 将 Al 含量固定为 25%, 改变 Fe 的添加量也发现在 30% Fe 时合金塑性达到最高, 而 Fe 含量偏离 30% 时塑性下降。郭建亭等^[8]对 Ni-20Al-30Fe 合金进行了较为系统的研究, 发现铸态时, 该合金的拉伸塑性可达 5%

① 基金项目: 国家自然科学基金重大资助项目(59895152); 国家高技术研究发展计划资助项目(863-715-005-0030)

收稿日期: 2006-03-23; 修订日期: 2006-09-13

通讯作者: 张光业, 博士; 电话: 0732-8290043-807; E-mail: zhangguangye7411@163.com

以上。Guha 等^[9]发现铸造加二次挤压的 Ni-20Al-30Fe 合金的拉伸塑性可以达到 22%。由于该合金的组成相 β -NiAl 的成分为 Ni-30Al-20Fe, γ 相的成分为 Ni-12Al-40Fe, 通过研究相应成分合金的变形行为发现 Ni-30Al-20Fe 由 $\langle 001 \rangle$ 位错滑移产生变形, 而 Ni-12Al-40Fe 合金则以 $\langle 110 \rangle$ 滑移产生变形。通过观察裂纹扩展途径发现, 裂纹在 β 相中形核, 终止于 β/γ 相界, 即通过所谓的“裂纹捕获机制”来阻碍裂纹扩展, 使合金整体塑性得以提高。

陈荣石等^[10-11]研究了关于富 Ni 三元 Ni-Al-Cr 多相 NiAl 基合金, 发现挤压态 NiAl 基合金在一定的条件下表现出超塑性变形行为。本文作者研究挤压态 NiAl-25Cr 合金的高温蠕变行为, 进而和超塑性变形行为作对比, 揭示该种金属间化合物的高温变形的微观机制。

1 实验

纯金属元素按 Ni-25Al-25Cr% 比例配制后, 在真空感应炉中熔炼, 铸成 $d120\text{ mm} \times 170\text{ mm}$ 的圆柱, 然后在 $1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右以 16:1 的挤压比挤成 $d30\text{ mm}$ 的圆棒并砂冷到室温。标距段尺寸为 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的平板拉伸试样后用线切割加工, 试样长度方向平行于挤压方向。恒载蠕变实验在 DC-25 型蠕变实验机上进行。试样在空气中随炉加热到预定温度并保温约 10 min。测试温度为 $973\sim 1\ 223\text{ K}$, 蠕变载荷设定为 $30\sim 60\text{ MPa}$ 。金相蚀显剂为: $5\text{FeCl}_3 + 15\text{ mL HCl} + 65\text{ mL CH}_3\text{COOH}$ 。拉伸断口在 JSM-6301F 冷场发射扫描电镜上观察。透射电镜试样采用标准的离子减薄技术制备, 在 Philips TEM420 型分析电子显微镜上观察, 操作电压为 100 kV。

2 结果与分析

2.1 微观组织

图 1(a) 所示为挤压 Ni-25Al-25Cr 合金的显微组织。从图上可以发现, 合金包含初晶 β -Ni(Al, Cr) 基体相和 Ni(Al, Cr) + $\text{Ni}_3(\text{Al, Cr}) + \alpha\text{-Cr}$ 相。大量尺寸大约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Cr}$ 粒子不规则的分布在基体相 β -Ni(Al, Cr) 周围。在挤压合金中, 不规则分布在 β -NiAl 枝晶间区的共晶 $\alpha\text{-Cr}$ 粒子中随机沉积了大量 Ni 固溶体细小粒子 (如图 1(b) 所示)。在合金的纵向组织中, 共晶相被沿着挤压方

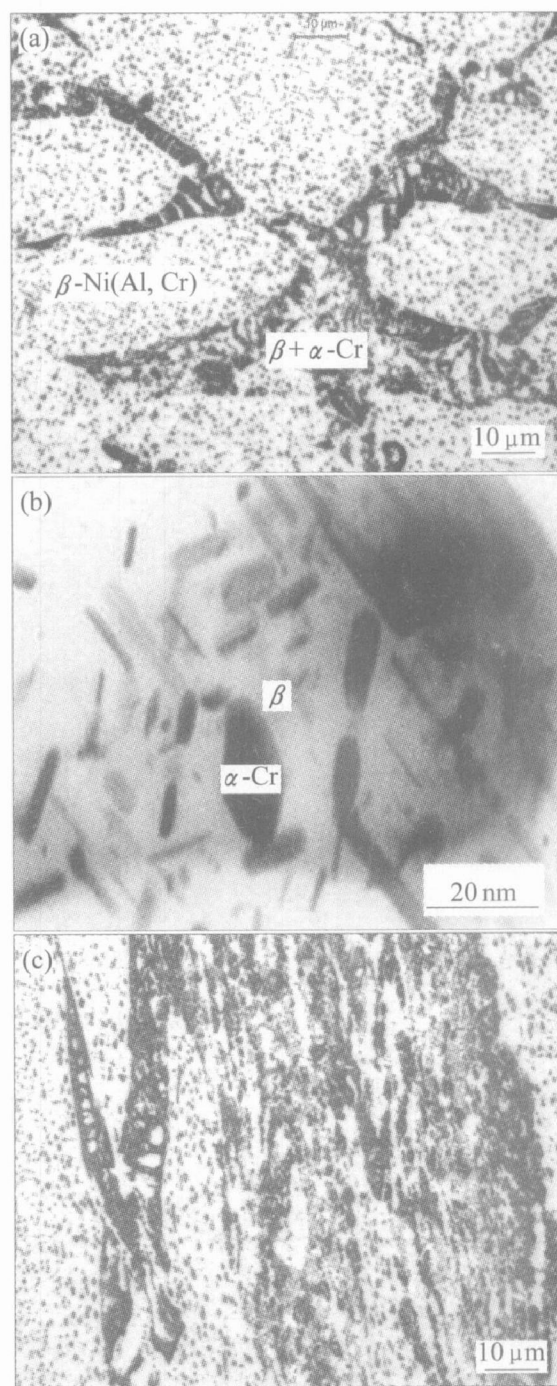


图 1 NiAl-25Cr 合金挤压态的显微组织

Fig. 1 As-extruded microstructure of NiAl-25Cr alloy

(a) —Transverse section;

(b) —Precipitation in $\alpha\text{-Cr}$ particle;

(c) —Longitudinal section

向拉长, 如图 1(c) 所示。经过挤压后合金显微组织的变化可能是多相合金力学性能提高的主要原因。

2.2 蠕变行为

为了分析不同温度下的蠕变实验数据, 首先计算了 NiAl-Cr 合金的弹性模量 (E)。室温下实验所

用合金的弹性模量(E)可以通过式(1)计算^[10]:

$$E = E_{\text{NiAl}} \left[1 - \frac{\frac{\pi}{A^2} \left| \frac{1}{1 + \frac{1.99}{A} \left| \frac{E_{\text{NiAl}}}{E_{\text{Cr}}} - 1 \right|} \right|}{3 + \left| 1 + \frac{1.68}{A} \left| \frac{E_{\text{NiAl}}}{E_{\text{Cr}}} - 1 \right| \right|} \cdot \frac{1}{\left| \frac{9}{5} \left| 1 + \frac{1.04}{A} \left| \frac{E_{\text{NiAl}}}{E_{\text{Cr}}} - 1 \right| \right|} \right] \quad (1)$$

式中 E_{NiAl} 为 NiAl 的弹性模量; E_{Cr} 为 Cr 的弹性模量; A 为常数, $A = (4\pi/3f_1)^{1/3}$ 。

查表可得: $E_{\text{NiAl}} = 185 \text{ GPa}$ ^[12], $E_{\text{Cr}} = 250 \text{ GPa}$ ^[13]。这些数据代入式(1)中可得挤压态合金 NiAl-Cr 的弹性模量为 200 MPa, 该值处于两种 NiAl-Cr 合金系的弹性模量的范围之中^[13]。在本研究之中, 随着温度的升高, 弹性模量随之直线下降, 下降的幅度为 0.04 GPa/K; 三元合金 NiAl-27Cr 和 NiAl-33Cr 也出现同样现象^[13]。根据式(1)得出本实验合金的弹性模量与温度的关系为

$$E = 212 - 0.04T \quad (2)$$

图 2 所示为 NiAl-25Cr 合金在 1 073 K 和 1 123 K 典型的蠕变真应变与蠕变寿命的关系, 蠕变的初始应力从 20 MPa 到 50 MPa。图 3 所示为蠕变速率与蠕变时间的关系。从图 3 可以发现, 合金的稳态蠕变速率处于 10^{-7} s^{-1} 级别, 而在加速蠕变阶段, 蠕变变形速率可以达到 10^{-4} s^{-1} 级。

由于实验在恒载荷的条件进行, 在实际蠕变过程中, 标距段上的实际应力随着应变的增加而逐渐增加, 蠕变速率也随之发生变化。因此, 图 3 所示的稳态蠕变速率并不总是同一常数。纯金属的稳态蠕变从变形量大于 10% 开始, 而 NiAl-25Cr 合金从蠕变开始阶段即出现了稳态蠕变特征。NiAl 基合金的稳态蠕变符合 Dorn 方程, 因而 NiAl-25Cr 合金的稳态蠕变速率与温度和外加应力的关系可用幂指数蠕变方程来描述, 由此可以得到蠕变相关系数—应力指数 n 和表观激活能 Q_{app} 值。在低温时, 蠕变应力指数等于 3.6, 接近于 4, 说明蠕变变形是由粘滞滑移来控制的; 在高温时, 蠕变应力指数等于 4.7, 接近于 5, 说明蠕变变形是由位错攀移来控制的。通过公式: $\dot{\epsilon} = A \exp(-Q_{\text{app}}/RT)$ 可以计算得到合金的蠕变表观激活能为 428 kJ/mol, 高于 Ni 在 NiAl (308 kJ/mol) 的体扩散能, 同时它也高于 NiAl-Cr 和 NiAl 合金的压缩表观激活能。

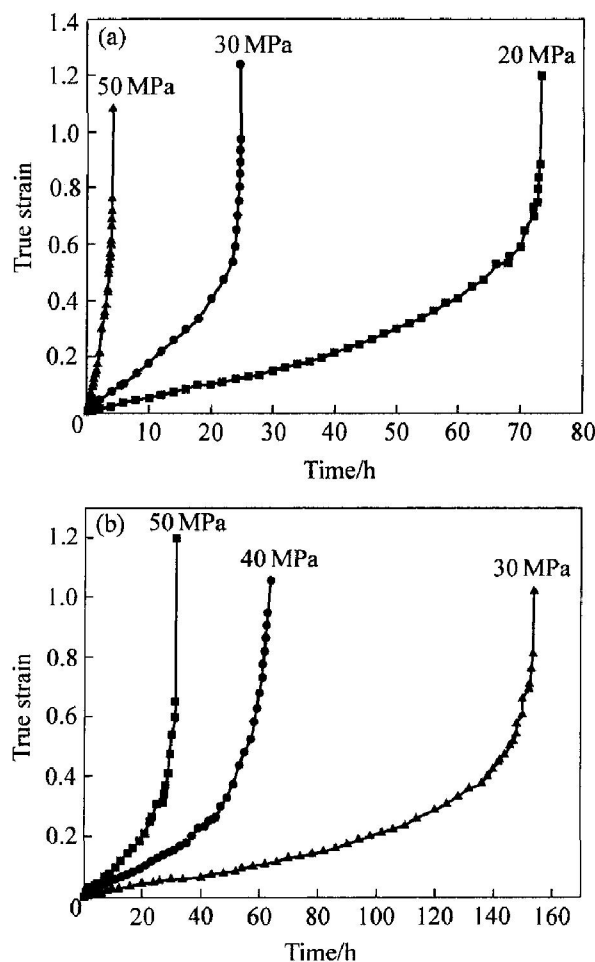


图 2 NiAl-25Cr 合金的拉伸蠕变真应变与蠕变寿命的关系

Fig. 2 Relationships between tensile true strain and time for NiAl-25Cr alloy

(a) —At 1 073 K; (b) —At 1 123 K

3 讨论

3.1 蠕变行为

如上文所述, 对图 4 所示的蠕变曲线分析表明, NiAl-25Cr 合金在蠕变温度范围内表现出两种不同蠕变控制机制。蠕变应力指数分析表明: 该合金在高温区 (1 123 K) 为位错攀移控制区 (I 区), 低温区 (1 023 K) 为粘滞滑移控制区 (II 区)。本文作者的研究结果与 Mohamed 等^[14]在 Al-Cu 固溶体合金稳态蠕变阶段的结果相吻合。对于 Al-Cu 固溶体合金, 在位错攀移控制区内的蠕变表观激活能为 155 kJ/mol。而在粘滞滑移控制区内的表观激活能为 151 kJ/mol, 表观激活能在 I 区 (位错攀移) 和 II 区 (粘滞滑移) 分别与 Al 晶格自扩散能和 Cu 在亚点阵中的自扩散能相一致 (见图 5)。

由图 1 所示的合金显微组织可知, 位错粘滞滑移是由固溶原子 Cr 与有序结构的晶格摩擦而引起。但是, Schneibel 等^[15]指出, 大原子半径的溶质

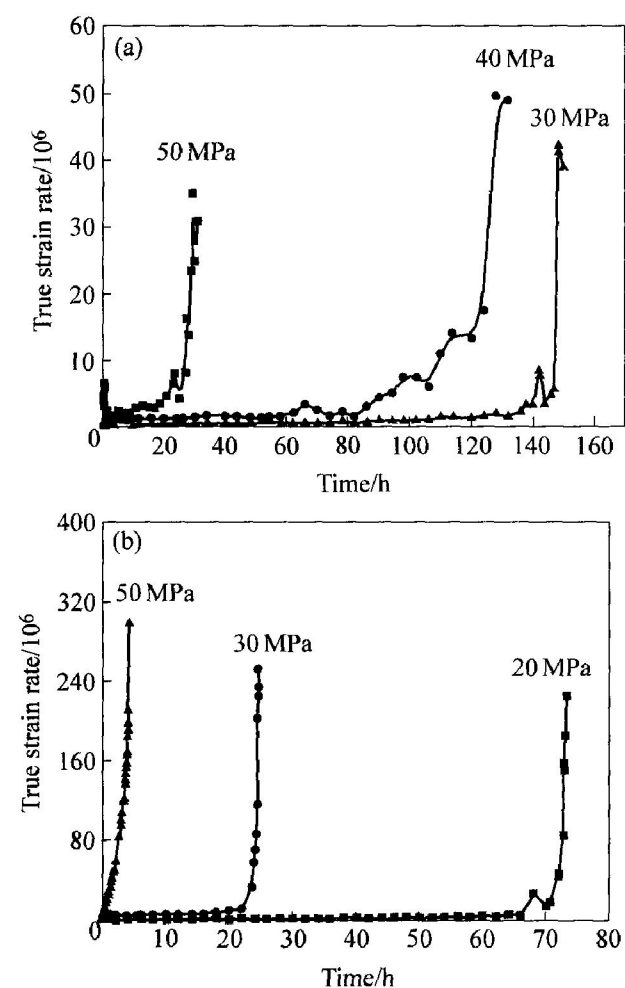


图 3 NiAl-25Cr 合金的拉伸蠕变真应变与蠕变速率的关系
Fig. 3 Relationships between tensile true creep rate and true strain for NiAl-25Cr alloy
(a) —At 1073 K; (b) —At 1123 K

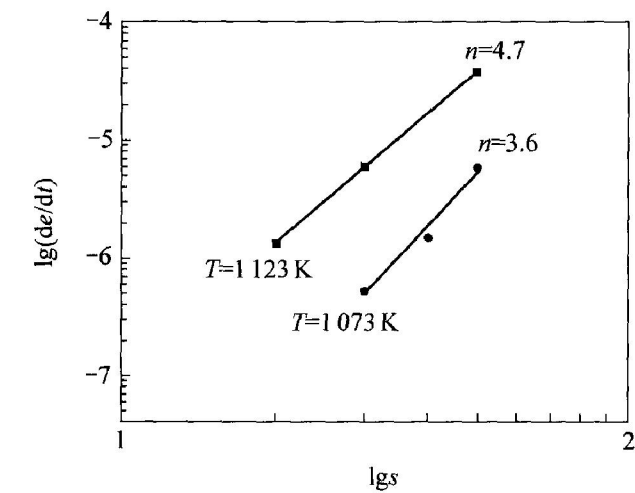


图 4 在 1073 K 和 1123 K 时 NiAl-25Cr 合金的蠕变稳态速率与蠕变应力的关系
Fig. 4 Relationships between tensile true creep rate and true stress plots for NiAl-25Cr alloy determined in steady state region at 1073 and 1123 K

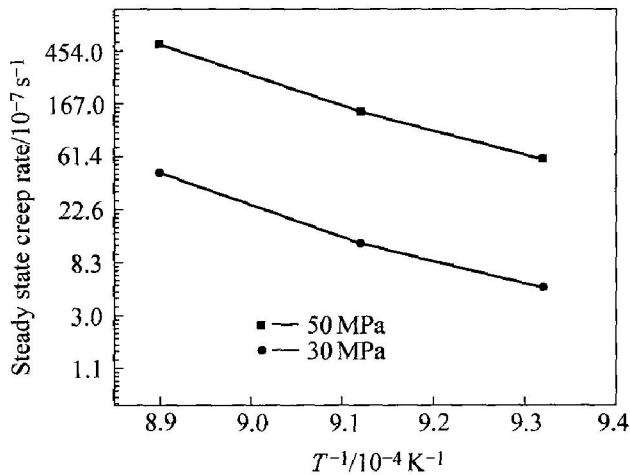


图 5 NiAl-25Cr 合金蠕变稳态速率与蠕变温度的 Arrhenius 图
Fig. 5 Arrhenius plot showing temperature dependence of steady state creep rate of NiAl-25Cr alloy

原子与基体的错配度较大, 从而影响位错的运动而导致粘滞滑移控制的蠕变变形。Cr 原子与基体 NiAl 具有很好的共格关系, 由 Cr 原子引起的粘滞滑移是有限的, Yaney 等^[16] 研究结果表明: 不仅添加的溶质原子可以引起粘滞滑移, 晶格点阵的摩擦也可以降低位错的可动性, 从而引起粘滞滑移。因此, NiAl-25Cr 合金蠕变变形行为与这一类固溶合金有一定的相似之处。众所周知, 对于多数的固溶合金由粘滞滑移控制的蠕变变形表观激活能值基本上接近与合金中原子自扩散激活能^[14]。在实验条件下, 该合金的蠕变表观激活能为 428 kJ/mol, 比 Ni 在 NiAl 中的自扩散能高, 这可能是多相合金蠕变的复杂性以及实验条件因素的综合作用结果。Yaney 等^[16] 研究了快速凝固 Al-8.4Fe-3.6Ce (质量分数, %) 合金在高温下的蠕变行为, 研究结果发现, 该合金在高温下蠕变表观激活能与 Al 的晶格扩散激活能并不一致。因此, 他们得出的结论为: Al-8.4Fe-3.6Ce 合金在高温蠕变变形过程中, 第二相 Al₁₃Fe₄ 或 Al₁₀Fe₂Ce 沉积粒子通过 Al 基体参与变形, 并且第二相 Al₁₃Fe₄ 或 Al₁₀Fe₂Ce 或沉积粒子和基体的瞬时变形在合金高温蠕变变形过程中所表现出的表观激活能高于合金基体自扩散能。同样的现象也出现在本文所研究的挤压态 NiAl-25Cr 合金中, 因此, 可以认为, 该合金在高温基体蠕变瞬时变形过程中, 第二相粒子参与蠕变变形, 也就是说合金中的 α -Cr 和 γ -Ni₃(Al, Cr) 相作为第二相粒子参与蠕变变形。合金在蠕变变形后发生的组织变化也证明了这一点。

3.2 组织演变和蠕变机制

图 6 所示为合金在 1 123 K 和 30 MPa 条件下, 变形时间为 40 h 和变形量为 50% 典型的亚结构组织。由图可见, 合金中出现亚晶界, 在此条件形成的亚晶界比在随后所形成的亚晶界要大。亚晶界的出现也与在此条件下所得出的表观应力指数(见图 4) 具有很好的一致关系, 说明合金在蠕变变形过程中是位错攀移控制机制。另外, 许多研究者也在 NiAl 基合金在高温变形过程中观察到亚晶界, 并且位错的攀移认为是应变速率是蠕变变形控制机制。图 7 所示为该合金在 1 073 K 和 30 MPa 条件下的典型亚结构组织。位错运动主要发生在晶粒内部, 晶粒内部出现了典型的粘滞滑移的特征(位错在晶粒内部缠绕组织), 这也与合金在此条件下所表现出的表观应力指数相一致。NiAl-25Cr 合金的蠕变过程十分复杂, 但通过合金样品变形后的透射电镜分析可以清晰地发现, 合金的蠕变过程分为两个明显不同的区域。

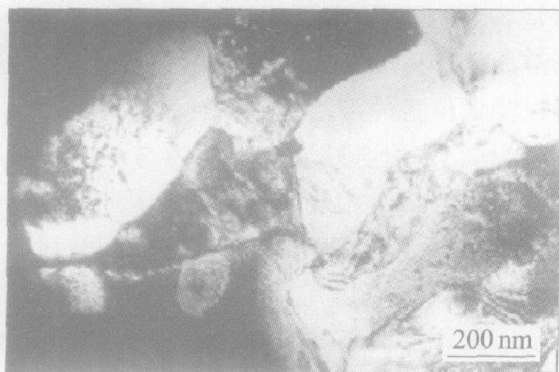


图 6 在 1 123 K 和 30 MPa 下蠕变组织的 TEM 明场像

Fig. 6 TEM bright field image of sample crept at 1 123 K and 30 MPa

3.3 合金的蠕变行为与拉伸行为的比较

NiAl-25Cr 合金在 50 MPa 和 1 123 K 下蠕变断口形貌如图 8(a) 所示, 断口呈现出塑性断裂和沿晶断裂的混合特征。该合金在 1 123 K 和初始应变速率为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 下的拉伸断口, 合金超塑性变形后的断口由在变形过程形成的空位的聚合而生成孔洞和穿晶断裂共同组成^[17]。表 1 所列为 NiAl-25Cr 合金的蠕变性能与超塑性变形行为的比较^[17]。从表 1 中可发现, 虽然合金的蠕变延伸率很大(达到 245%), 但是蠕变变形机制与超塑性变形机制截然不同。

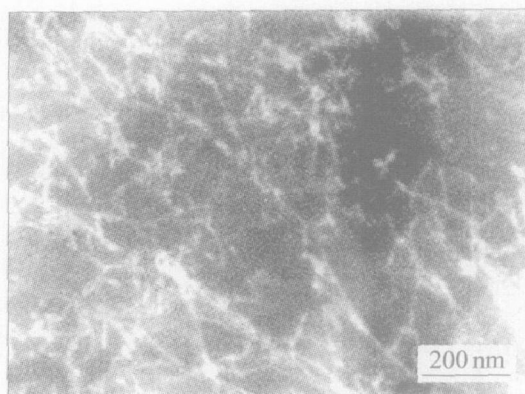


图 7 在 1 073 K 和 30 MPa 下蠕变组织的 TEM 明场像

Fig. 7 TEM bright field image of sample crept at 1 073 K and 30 MPa

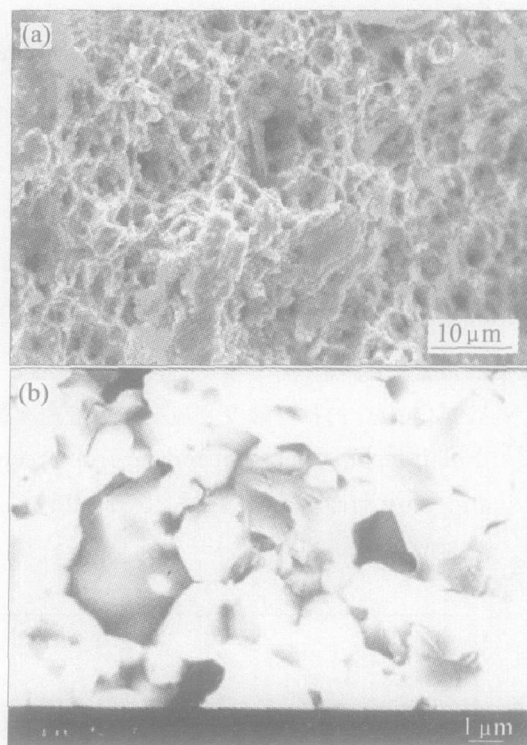


图 8 合金的蠕变断口(a)与拉伸断口(b)形貌

Fig. 8 Fractographs of alloy crept under 50 MPa at 1 123 K (a) and tension under initial strain rate of $2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 1 123 K (b)

4 结论

1) 在低温(1 073 K)区, 蠕变的微观特征与亚结构控制的蠕变过程一致, 亦即位错的粘性滑动过程是蠕变过程的速率控制机制。

2) 在高温(1 123 K)区, 蠕变的微观特征与可动位错控制的蠕变过程一致, 亦即位错的攀移过程是蠕变过程的速率控制机制。

表 1 NiAl-25Cr 合金的蠕变性能与超塑性变形行为的比较^[17]

Table 1 Comparison of creep deformation and superplastic deformation of NiAl-25Cr alloy ^[17]					
Deformation	Homologous temperature, T/T_m	Strain rate/ s^{-1}	Maximum elongation/ %	Strain rate sensitivity/ m	Activation energy/ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Creep behavior	0.65	5.48×10^{-6}	212	0.28	428
Superplastic behavior	0.65	2.20×10^{-4}	480	0.50	130
Deformation	Deformation microstructure	Fracture surface	Rate controlled	Deformation mechanism	
Creep behavior	Homogeneously distributed dislocations	Ductile cavities	Bulk diffusion	Dislocation viscous glide	
Superplastic behavior	Dislocation walls	Voids	Boundary diffusion	Grain boundary sliding	

3) 在高温蠕变过程中, 第二相 β -Ni₃Al 和 α -Cr 通过 NiAl 基体参与变形。

4) 在相同的温度不同受力条件下, 该材料表现出蠕变变形行为不同于超塑性变形行为。

REFERENCES

[1] Miracle D B. Overview No. 104 the physical and mechanical properties of NiAl[J]. Acta Metal Mater, 1993, 41: 649 - 684.

[2] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl[J]. International Materials Review, 1993, 38: 193 - 233.

[3] Inoue A, Masumoto T, Tomiaka H. Microstructures and mechanical properties of rapidly quenched L2₀ and L2₀ + L1₂ alloys[J]. J Metal Sci, 1984, 19: 3097 - 3106.

[4] Gale W F, Nemani R V. Formation and microstructural stability of multiphase intermetallic based on NiAl[J]. Mater Sci Eng A, 1995, A192/193: 868 - 878.

[5] Tsau C H. The effects of interfaces on the mechanical properties of Ni-Al-Fe intermetallics[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 75(1 - 3): 296 - 300.

[6] Munroe P R, George M, Baker I, et al. Microstructure, mechanical properties and wear of Ni-Al-Fe alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A325(1 - 2): 1 - 8.

[7] Pekarskaya E, Botton G A, Jones C N, et al. The effect of annealing on the microstructure and tensile properties of a Ni-Al-Fe alloy[J]. Intermetallics, 2000, 8: 903 - 913.

[8] Guo J T, Chen R S, Li G S. Superplasticity and cavity stringers in a multiphase NiAl-based intermetallic alloy[J]. Journal of Materials Process and Technology, 2003, 139: 337 - 340.

[9] Guha S, Baker I, Munroe P R, et al. the effect of annealing on Ni-Al-Fe B2 compounds[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A152: 258 - 263.

[10] Chen R S, Guo J T, Zhou W L, et al. Brittle-to-ductile transition of a multiphase intermetallic alloy based on NiAl[J]. Intermetallics, 2000, 8: 663 - 667.

[11] 陈荣石, 郭建亭, 周继扬. Ni-25Al-15Cr 多相金属间化合物的显微组织研究[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9: 499 - 503.

CHEN Rong-shi, GUO Jian-ting, ZHOU Ji-yang. Microstructure of multiphase Ni-25Al-15Cr intermetallic alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9: 499 - 503.

[12] Jimenez J A, et al. Microstructure and high temperature behavior of nickel aluminide-chromium coposite [J]. Acta Mater, 1999, 47: 3655 - 3662.

[13] Sundar R A, Kitazono K, Sato E, et al. Thermal cycling creep behavior of NiAl-Cr alloy[J]. Intermetallics, 2001, 9: 279 - 286.

[14] Mahmoud S A, Semary M A, Friad Z M, et al. On two types of creep behavior of Cu-Zn solid solution [J]. Mater Sci Eng A, 1989, A118: 107 - 111.

[15] Schneibel J H, Coble R L, Cannon R M. The role of grain size distributions in diffusional creep[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29: 1285 - 1290.

[16] Yaney D L, Gibeling J C, Nix W D. A new strain rate change technique for distinguishing between pure metal and alloy type behavior[J]. Acta Metallurgica, 1987, 35: 1391 - 1400.

[17] Chen R S, Guo J T, Yin W M, et al. Superplasticity of a multiphase Ni-25Al-25Cr intermetallic alloy[J]. Scripta Materials, 1999, 2: 209 - 215.

(编辑 何学锋)