

文章编号: 1004 - 0609(2004)04 - 0521 - 07

定向凝固 NiAl 合金的超塑性行为^①

郭建亭, 张光业, 杜兴蒿

(中国科学院 金属研究所高温合金部, 沈阳 110016)

摘要: 研究了定向凝固 NiAl 合金 NiAl-25Cr、NiAl-15Cr、NiAl-27Fe-3Nb 和 NiAl-5Mo-0.5Hf 的超塑性行为及其变形机制。结果表明: 合金在一定的变形条件下均表现出超塑性行为, 位错的滑移和攀移行为提供了主要的应变量; 超塑性变形过程中的稳态流变源于变形过程中所发生动态回复或再结晶产生的软化与应变硬化的平衡; 动态回复或再结晶过程一方面在晶粒内部削弱了位错滑动的阻力, 另一方面协调了晶界之间的变形, 使合金以超塑性方式变形。

关键词: 定向凝固; NiAl 合金; 超塑性

中图分类号: TG 113

文献标识码: A

Investigation of superplasticity in directionally solidified NiAl alloys

GUO Jian-ting, ZHANG Guang-ye, DU Xing-hao

(Superalloy Department, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The superplastic deformation behavior and mechanism of directionally solidified NiAl alloys (NiAl-25Cr, NiAl-15Cr, NiAl-27Fe-3Nb, NiAl-5Mo-0.5Hf) were investigated. The results reveal that all these alloys exhibit superplastic deformation behavior in certain conditions. Dislocation behavior (glide and climb) provides the main superplastic strain for these alloys. The steady state during superplastic deformation arises from the balance between strain hardening (dislocation behavior) and strain softening (dynamic recovery or recrystallization). Both weakening internal stress and accommodating boundaries from dynamic recovery or recrystallization process make it possible for superplastic deformation to proceed on these alloys.

Key words: directional solidification; NiAl alloys; superplasticity

NiAl 金属间化合物及其合金具有高熔点、低密度及良好的导热和抗氧化性能, 被认为是一种具有广泛应用前景的高温结构材料。然而其室温脆性问题一直没有得到根本解决, 制约了该合金系的实用化进程, 给材料的加工成形及装配带来了极大的困难^[1-3]。超塑性成形工艺是解决脆性的金属间化合物难于加工成形问题的最为可行的方法之一。近年来, 对于金属间化合物超塑性行为的研究成为了材料研究的热点, 并相继在 TiAl、Ti₃Al、FeAl、

Fe₃Al、Ni₃Al、Co₃Al、Ni₃Si 等金属间化合物中发现超塑性^[4-6]。郭建亭等^[7-11]发现挤压态脆性 NiAl 及其合金具有超塑性变形属性。NiAl 合金的超塑性的发现对于促进该类合金的实用化研究具有重要的理论和实际意义。

本文作者针对定向凝固 NiAl 基合金 NiAl-25Cr、NiAl-15Cr、NiAl-27Fe-3Nb 和 NiAl-5Mo-0.5Hf 合金的超塑性行为及其变形机制进行了研究。

① 收稿日期: 2003 - 07 - 30; 修订日期: 2003 - 11 - 20

作者简介: 郭建亭(1938 -), 男, 研究员。

通讯作者: 郭建亭, 研究员; 电话: 024 - 23971917; E-mail: jtguo@imr.ac.cn; 传真: 024 - 23891320

1 实验

将纯金属元素 Ni、Al、Cr、Mo、Fe 和 Hf 按照 Ni-25Al-25Cr、Ni-25Al-15Cr、Ni-20Al-27Fe-3Nb 和 Ni-30Al-5Mo-0.5Hf 比例(摩尔分数, %) , 以下简称为 NiAl-25Cr、NiAl-15Cr、NiAl-Fe(Nb) 和 NiAl-Mo(Hf) 在真空感应炉中熔炼。在 1 550~ 1 570 °C 之间保温一段时间后, 在 Al₂O₃-SiO₂ 坩埚中采用传统的 Bridgman 技术以 3~ 5 mm/min 的抽拉速度拉制成 d 16 mm × 150 mm 的圆柱形试棒, 固液界面温度梯度为 70~ 80 K/cm。对于所得到的圆柱形试棒用线切割工艺加工成平板拉伸试样, 标距段尺寸为 10.0 mm × 2.0 mm × 2.5 mm 或者 15.0 mm × 2.0 mm × 2.5 mm, 试样拉伸方向平行于定向凝固方向。拉伸实验在 SHIMADZU AG-250KNE 拉伸试验机上进行, 初始应变速率范围设定为 10⁻⁵~ 10⁻² s⁻¹, 变形温度为 1 123~ 1 373 K。真应力-真应变曲线由实验机自动采集数据通过计算得到。应变速率敏感性指数通过传统的 Backofen 应变速率突变方法测定^[12]。为了研究超塑性变形过程中的组织演化规律, 一些拉伸试样拉伸到预定的应变后, 停止拉伸并对试样迅速进行水淬处理, 并对所得的样品通过光学显微镜(OM)和透射电子显微镜(TEM)进行微观组织观察。

2 结果与分析

2.1 力学性能

2.1.1 流变行为

图 1 给出了几种合金的真应力-真应变曲线。由图 1 可以看出, 流变应力随着应变速率的增加和温度的降低而明显增大。在超塑性变形条件下, 变形呈现稳态或者微弱的软化流变状态。这种软化流变与拉伸过程中随着试样的伸长瞬时应变速率不断降低有关。图 2 给出了 1 323 K 下不同应变速率时 NiAl-15Cr 合金超塑性变形后试样的宏观形貌。可见, 试样在颈缩产生之前塑性变形均匀, 具备普通金属及其合金的超塑性变形特征^[11]。表 1 列举了几种合金在不同变形条件下的拉伸延伸率。

2.1.2 应变速率敏感性指数

应变速率敏感性指数是材料超塑性变形能力的衡量标准, 本研究中的应变速率敏感性指数(m) 是通过 Backofen 方法测定的, 其结果见表 2。

表 1 几种合金在不同条件下的拉伸延伸率

Table 1 Tensile elongations of several alloys under different conditions

Alloy	T/K	Strain rate/ $10^{-3} s^{-1}$	Elongation/%
NiAl-15Cr	1 323	8.35	280
NiAl-25Cr	1 323	1.67	160
NiAl-Fe(Nb)	1 323	5.20	260
NiAl-Mo(Hf)	1 323	5.20	160

表 2 1 323 K 下合金的应变速率敏感性指数与初始应变速率的关系

Table 2 Dependence of strain rate sensitivity index on strain rate at 1 323 K

Alloy	Strain rate/ $10^{-3} s^{-1}$		
	0.167	1.67	16.7
NiAl-25Cr	0.23	0.27	0.24
NiAl-15Cr	0.22	0.29	0.21
NiAl-Fe(Nb)	0.30	0.31	0.33
NiAl-Mo(Hf)	0.46	0.31	0.27
NiAl	0.29	0.32	0.30 ^[5]

由表 2 可得, 与挤压态等摩尔比 NiAl 及 NiAl 合金在超塑性变形过程中的应变速率敏感性指数相比, 定向凝固 NiAl 合金的应变速率敏感性指数较小, 大多在 0.30 左右, 但仍然具备超塑性变形属性。事实上, 许多金属间化合物在超塑性变形过程中应变速率敏感性指数都在 0.30 左右^[13, 14]。

2.1.3 热激活分析

由热激活机制控制的超塑性变形, 其流变应力(σ)与应变速率($\dot{\epsilon}$)之间存在如下关系:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-Q/RT) \tag{1}$$

式中 A 为常数; n 为应力指数(等于 $1/m$); Q 为表观激活能; R 为气体常数; T 为热力学温度。根据式(1), 合金的表观激活能 Q 可以由公式

$$Q = nR [d \ln \dot{\epsilon} / d(1/T)] \tag{2}$$

通过计算机多元线性回归求得, 其结果列于表 3。由表 3 可知, 定向凝固 NiAl-25Cr、NiAl-15Cr、NiAl-Fe(Nb) 和 NiAl-Mo(Hf) 合金在超塑性变形过程中的表观激活能远远大于 NiAl 的晶格激活能和蠕变激活能(220~ 300 kJ/mol)。这主要是由于固溶合金原子在 NiAl 中形成的原子气团和新形成相对位错运动的综合阻碍作用的结果所致。

2.2 定向凝固 NiAl 合金在超塑性过程中的微观组织演变

表 3 超塑性变形过程中 NiAl 合金表观激活能

Table 3 Apparent activation energies for NiAl alloys during superplastic deformation process

Alloy	T / K	Q / (kJ·mol ⁻¹)
NiAl-25Cr	1273~ 1373	397
NiAl-15Cr	1273~ 1373	514
NiAl-Fe(Nb)	1273~ 1373	490
NiAl-Mo(Hf)	1273~ 1373	413
NiAl	1273~ 1373	220 ^[5]

2. 2. 1 NiAl-15Cr

图 3(a) 所示为变形前定向凝固合金纵向的微

观组织(拉伸方向)。可见, 合金组织呈枝晶状, 由黑色的枝晶干(β-NiAl)和白色的枝晶间(α-Cr)组成。超塑性变形后(见图 3(b)), 变形前规则排列的枝晶干和枝晶间沿拉伸轴方向伸长, 伸长了的枝晶干被新的细小晶粒分割, 呈现竹节状, 表明变形过程中伴随有动态再结晶的发生。

合金在 1 323 K、 $8.35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下变形到真应变为 0.1 和 0.6 时的典型 TEM 形貌示于图 4。可见, 在合金内部形成了细小、等轴状的新晶粒, 晶粒内部有较高的位错密度。然而, 在变形的晶体内部, 没有观察到明显的位错列结构, 表明动态回复过程被抑制, 新晶粒是由动态再结晶形成的。

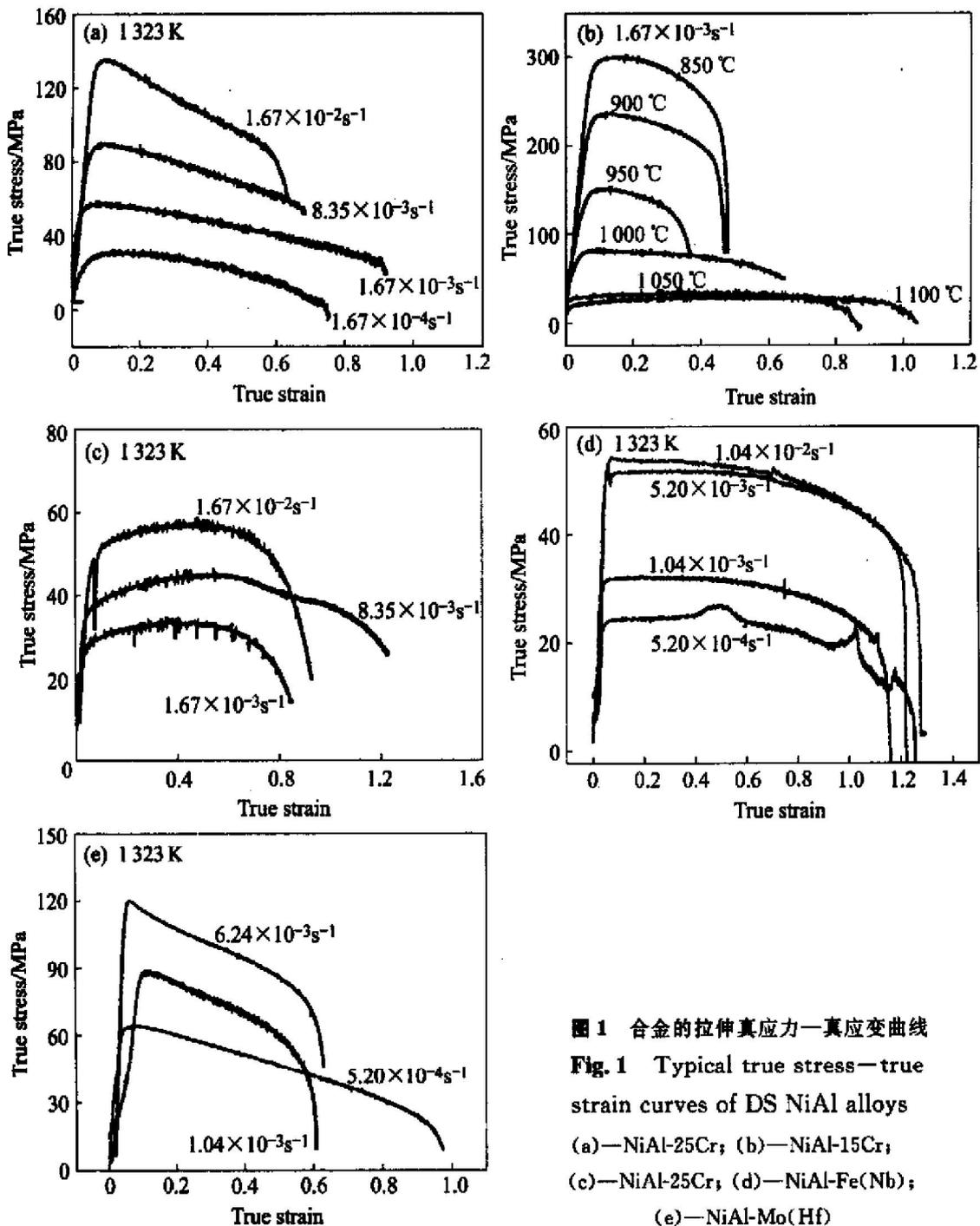


图 1 合金的拉伸真应力—真应变曲线
Fig. 1 Typical true stress—true strain curves of DS NiAl alloys
 (a)—NiAl-25Cr; (b)—NiAl-15Cr;
 (c)—NiAl-25Cr; (d)—NiAl-Fe(Nb);
 (e)—NiAl-Mo(Hf)

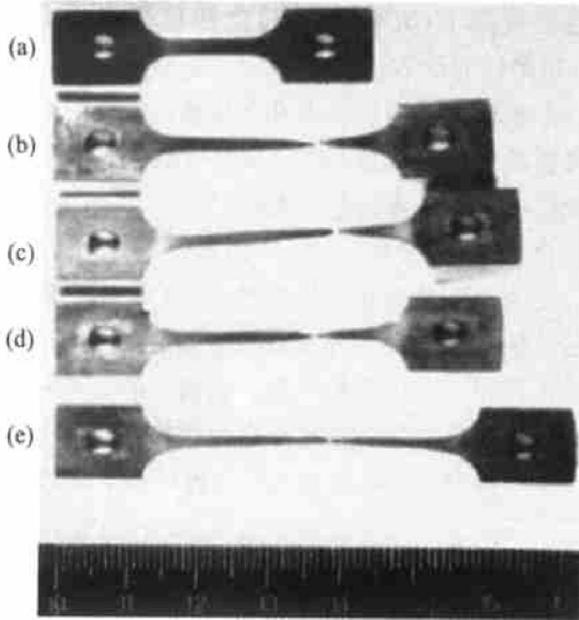


图 2 1323 K 下不同应变速率时 NiAl-15Cr 合金超塑性变形后试样的宏观形貌

Fig. 2 Macrographs of superplastically deformed DS NiAl-15Cr alloys at 1323 K

(a) —Original; (b) $-1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (c) $-8.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; (d) $-1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; (e) $-8.35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

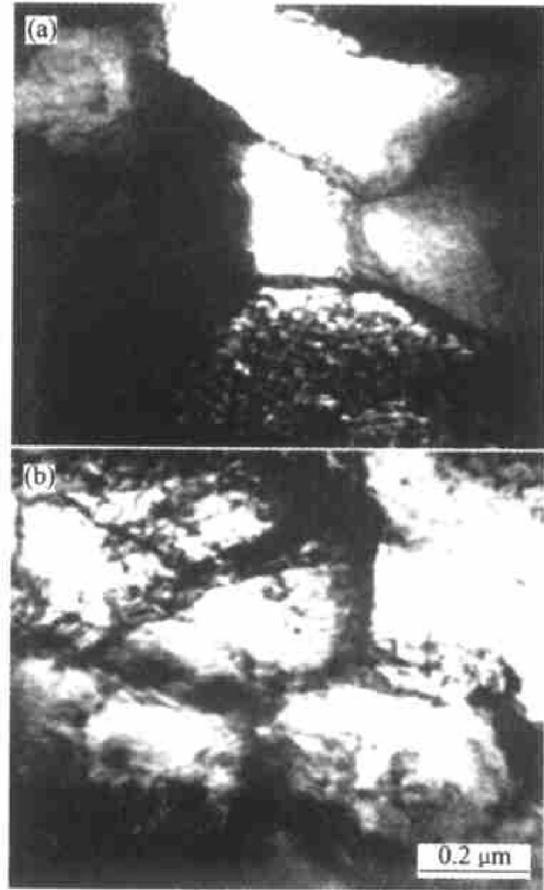


图 4 合金在 1323 K、 $8.35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下的典型 TEM 形貌

Fig. 4 TEM images of alloy tested at

1323 K and $8.35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
(a) $-\epsilon = 0.1$; (b) $-\epsilon = 0.6$



图 3 NiAl-15Cr 合金纵向的微观组织

Fig. 3 Microstructures of directionally solidified NiAl-15Cr alloy along longitudinal direction

(a) —Before deformation;
(b) —After deformation

2.2.2 NiAl-Fe(Nb)

定向凝固 NiAl-27Fe-3Nb 合金超塑性变形前的纵向的微观组织如图 5(a) 所示, 可见细小有序的 $\gamma'-(\text{Ni}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})$ 析出相分布在先共晶的 $\beta-(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al})$ 相中。由图 5(b) 可见, 枝晶臂经超塑性变形后, 沿拉伸方向伸长。由 TEM 观察可知, 超塑性变形后在先共晶的 $\beta-(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al})$ 基体上分布有高密度的滑移位错(图 6)。需要指出的是, 没有观察到再结晶晶粒的原因是在观察阶段晶体内部可动位错的密度不高, 以至于不能形成再结晶晶核。

2.2.3 NiAl-Mo(Hf)

定向凝固 NiAl-Mo(Hf) 合金变形前的组织由 NiAl、Ni₃Al 和 Mo 相组成, 如图 7(a) 所示。在 1323 K 和初始应变速率 $5.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 下变形后, 标距段部分的组织变化如图 7(b) 所示, 即柱状的 NiAl 和 Ni₃Al 被明显拉长, 表明在超塑性变形过程中柱状 NiAl 的变形与 Ni₃Al 的变形同步。变形样品的透射电镜观察表明(图 8), 在 NiAl 及 Ni₃Al 基体

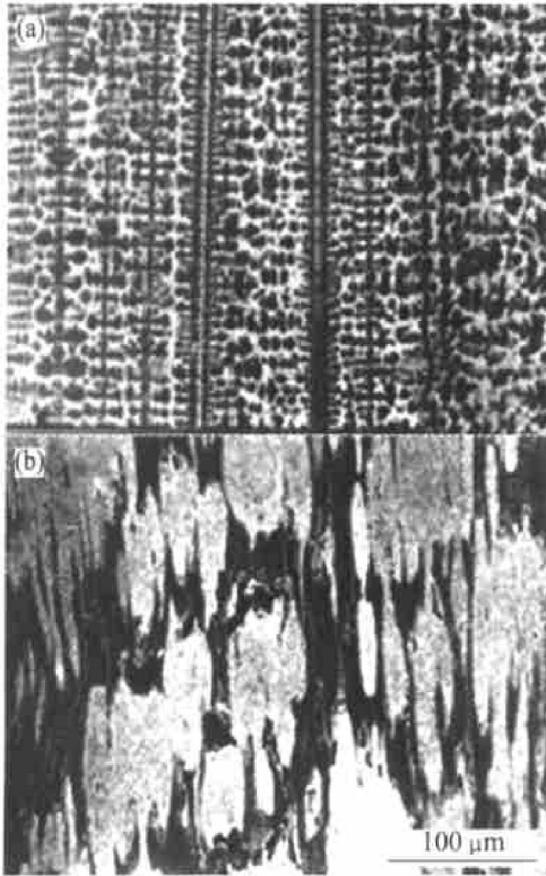


图 5 定向凝固 NiAl-27Fe-3Nb 合金的纵向微观组织

Fig. 5 Microstructures of directionally solidified NiAl-27Fe-3Nb alloy
(a) —Before deformation; (b) —After deformation



图 6 定向凝固 NiAl-27Fe-3Nb 合金超塑性变形后标距段部分的 TEM 像

Fig. 6 TEM micrograph of directionally solidified NiAl-27Fe-3Nb alloy after superplastic deformation in gauge section

中存在高密度位错。因此,在变形过程中,位错被激活。在 NiAl 基体中存在清晰的亚晶界,而在 Ni₃Al 基体中存在完整的亚晶粒。这意味着在超塑性变形过程中,在 NiAl 基体中发生了动态回复,而在 Ni₃Al 中发生了动态再结晶。

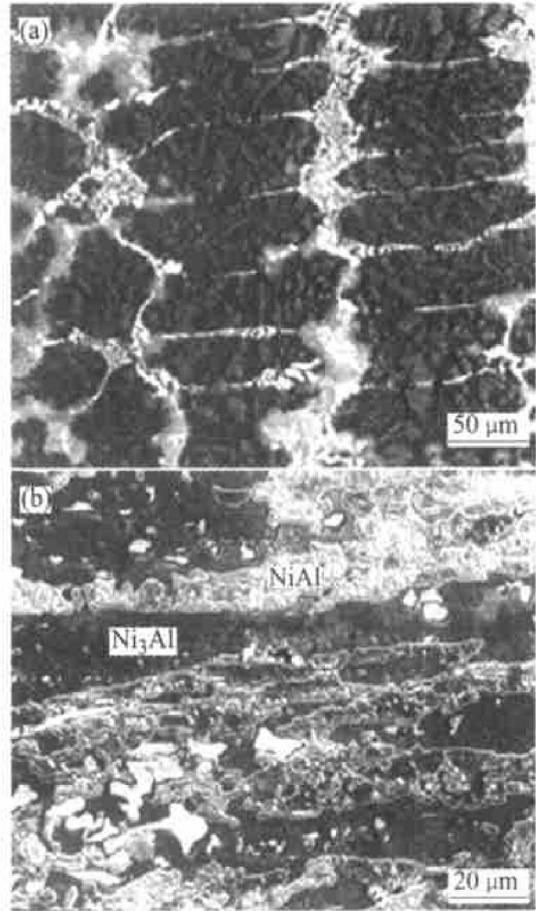


图 7 定向凝固 NiAl-5Mo-0.5Hf 合金在 1323 K 超塑性变形的组织演化

Fig. 7 Microstructural evolution of directionally solidified NiAl-5Mo-0.5Hf alloy during superplastic deformation at 1323 K
(a) —Before deformation; (b) —After deformation

3 讨论

综合上述结果来讨论合金超塑性变形的机理。

首先,由于定向凝固形成的长条状的大晶粒(一次枝晶干间距为几百微米,长度为几毫米),在高温变形过程中不具备滑动和转动的条件,因此可以排除晶界滑动机理。变形后这些合金晶粒内部都含有高密度位错,表明在变形过程中有位错机制在起作用,可以断言位错的滑移和攀移行为提供了主要的应变量。由 TEM 观察可知,位错滑移造成的加工硬化被动态回复或再结晶的软化作用减弱,这种动态的平衡作用提高了合金的抗颈缩能力,从而获得了超塑性延伸率。这种情况与单晶 NiAl 在中温下的反常大延伸率相似^[15]。单晶 NiAl 在低温下变形,〈100〉位错的滑移占主导地位,表现为加工硬化,因此,延伸率不高;在高温下变形,〈100〉位错的攀移占主导地位,表现为应变软化,延伸率也

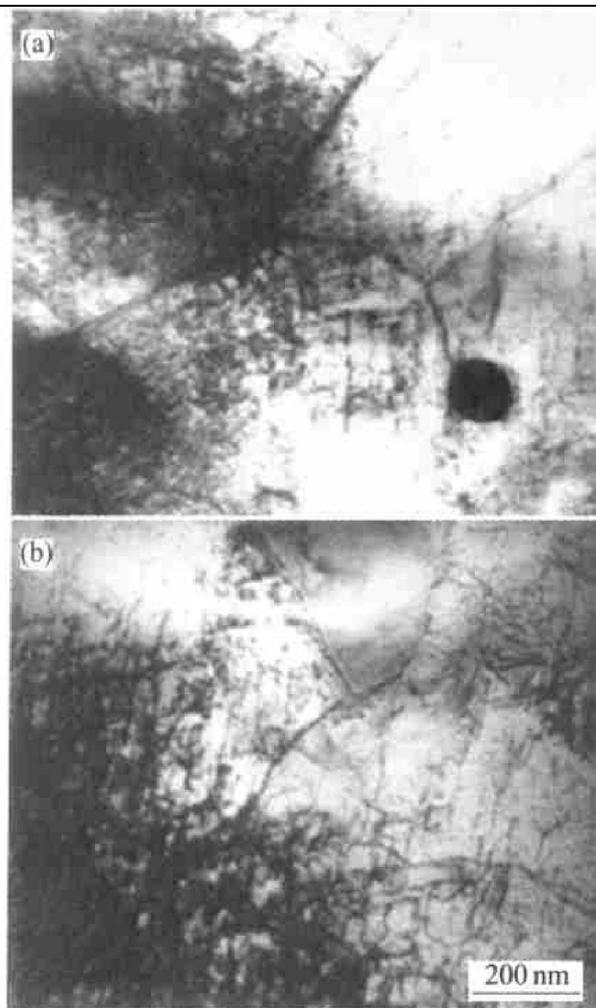


图8 定向凝固 NiAl-5Mo-0.5Hf 合金在 1323 K 超塑性变形后的 TEM 像

Fig. 8 TEM images of directionally solidified NiAl-5Mo-0.5Hf alloy after superplastic deformation at 1323 K (a) —NiAl matrix; (b) —Ni₃Al matrix

不大;而在中温下,〈100〉位错的滑移和攀移具有相同的地位,加工硬化和应变软化达到良好的平衡,所以获得了大延伸率。

其次,需要说明的是定向凝固 NiAl 合金在超塑性变形中的动态回复或者再结晶过程。众所周知,合金在高温变形时,动态回复和动态再结晶是其软化机理,哪一个过程起主要作用依赖于合金本身的堆垛层错能,堆垛层错能的高低决定了位错在滑移面上分解的难易和随后进行攀移的能力大小。在层错能低的合金中,位错攀移不容易发生,而易发生形核和再结晶,同时激活能高于蠕变激活能和自扩散激活能;在层错能高的合金中,位错容易攀移,即发生回复,激活能也与蠕变激活能和自扩散激活能相近。B2 有序的 NiAl 具有高的层错能,在高温变形时易发生动态回复,在二元 NiAl 的蠕变

中确是如此^[1]。但在 NiAl-15Cr 和 NiAl-25Cr 合金中,动态回复过程被抑制,动态再结晶被加强,可能是由于以下原因造成的: NiAl 枝晶干中大量细小的 α -Cr 颗粒阻碍了位错的攀移;大量 Cr 溶解在 NiAl 中降低了它的层错能。

4 结论

1) 定向凝固 NiAl 合金 NiAl-25Cr, NiAl-15Cr, NiAl-Fe(Nb) 和 NiAl-Mo(Hf) 在一定条件下具有典型的超塑性特征,延伸率介于 100%~300%。超塑性敏感性指数一般在 0.30 左右,超塑性表观激活能较高,在 350~550 kJ/mol 范围内。

2) 超塑性变形后柱状晶明显沿拉伸轴拉长,超塑性应变主要来自于晶粒内部的位错滑移和攀移行为。

3) 定向凝固 NiAl-25Cr 和 NiAl-15Cr 合金超塑性变形的协调机制为动态再结晶;而定向凝固 NiAl-Fe(Nb) 和 NiAl-Mo(Hf) 合金的超塑性变形机制是 NiAl 晶粒内的动态回复和 Ni₃Al 晶粒中的动态再结晶与位错滑移相平衡。

REFERENCES

- [1] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. Physics and mechanical properties of the B2 compound NiAl[J]. International Materials Reviews, 1993, 38: 193-224.
- [2] Yamaguchi M, Inui H, Ito K. Internal stress superplasticity of TiAl alloy[J]. High-temperature Structural Materials, 2000, 48: 307-312.
- [3] 刘咏, 黄伯云, 贺跃辉, 等. TiAl 基合金排气阀的制备及性能[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 59-64.
LIU Y, HUANG B Y, HE Y H, et al. Manufacture and properties of powder metallurgy TiAl-based valves[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 59-64.
- [4] 张俊红, 黄伯云, 贺跃辉, 等. TiAl 基合金低温超塑性变形的力学行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 442-447.
ZHANG J H, HUANG B Y, HE Y H, et al. Mechanical behavior of TiAl alloy during low temperature superplastic deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 442-447.

- [5] Nieh T G, Wadsworth J. Fine structure superplasticity on intermetallics [J]. *International Materials Reviews*, 1999, 44: 59 - 72.
- [6] 齐义辉, 郭建亭, 崔传勇. 定向凝固 NiAlFeNb 金属间化合物的显微组织和类超塑性行为[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(2): 245 - 249.
- QI Y H, GUO J T, CUI C Y. Microstructure and superplastic-like deformation behavior of directionally solidified NiAlFeNb intermetallics alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(2): 245 - 249.
- [7] CHEN R S, GUO J T, YIN W M, et al. Superplasticity of a multiphase Ni-25Al-25Cr intermetallic alloy based on NiAl [J]. *Scripta Mater Metall*, 1999, 40: 209 - 215.
- [8] DU X H, GUO J T, ZHOU B D. Superplasticity of stoichiometric NiAl with larger grains [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(1): 69 - 74.
- [9] DU X H, GUO J T, ZHOU B D. Superplastic behavior in pseudo-eutectic NiAl-9Mo alloy [J]. *Materials Letters*, 2002, 52: 442 - 447.
- [10] GUO J T, DU X H, ZHOU B D. Flow behavior and mechanism in NiAl-9Mo alloy during superplastic deformation [J]. *Intermetallics*, 2002, 10(5): 435 - 442.
- [11] GUO J T, DU X H, ZHOU L Z, et al. Superplasticity in NiAl and its alloys [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 117(9): 2346 - 2356.
- [12] Backofen W A, Turner I R, Avery D H. Superplasticity in Al-Zn Alloy [J]. *Trans ASM*, 1967, 57: 980 - 989.
- [13] Sherby O D, Wadsworth J. Superplasticity—recent development and fracture prospects [J]. *Progress in Materials Science*, 1989, 33: 169 - 180.
- [14] Nieh T G, Wadsworth J, Sherby O D. *Superplasticity in Metals and Ceramics* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 125 - 137.
- [15] Takasugi T, Kishino J, Hanada S. Anomalous elongation behavior of stoichiometric NiAl single crystals at intermediate temperatures [J]. *Acta Mater Metall*, 1993, 41: 1009 - 1020.

(编辑 袁赛前)