

定向凝固 NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的拉伸蠕变行为

齐义辉¹, 郭建亭²

(1. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 锦州 121001;

2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 采用 SEM 和 TEM 分析蠕变前、后的显微组织, 研究定向凝固 NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金在 1 223~1 373 K 温度区间的拉伸蠕变行为的机理。结果表明: 定向凝固 NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的横向显微组织为典型的胞状共晶, 纵向显微组织具有明显的方向性, Cr(Mo)相以片层状沿凝固方向分布。在所采用的温度和外加应力条件下, 合金蠕变曲线均具有较短的减速蠕变阶段和相当长的稳态蠕变阶段及较高的蠕变应变, 蠕变应变范围为 15%~28%。蠕变过程发生动态回复和动态再结晶, 蠕变过程是由扩散和位错蠕变共同控制。合金蠕变断裂主要受蠕变裂纹的形成与扩展的控制, 蠕变断裂的方式为沿相界的剥离。

关键词: NiAl 基合金; 定向凝固; 蠕变; 蠕变断裂

中图分类号: TG146.5

文献标志码: A

Tensile creep behavior of directionally solidified NiAl-Cr(Mo)-W/Nb alloy

QI Yi-hui¹, GUO Jian-ting²

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The microstructures before and after creep were also analyzed by SEM and TEM. The tensile creep behavior and mechanisms of directionally solidified (DS) NiAl-Cr(Mo)-W/Nb alloy were investigated in the temperature range of 1 223–1 373 K. The results show that the transverse microstructure of DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb alloy is typically eutectic cell of NiAl matrix and Cr(Mo) phase. The lamellar Cr(Mo) phase of the longitudinal microstructure is arranged along the direction of the directional solidification. At the present experiment, all of the creep curves of DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb alloy have the similar shape, i.e. shorter primary creep, longer steady state creep stage and higher creep strain. The creep strains are 15%–28%. The creep deformation mechanism is probably controlled by high temperature diffusion and dislocation creep. The creep fracture of this alloy is controlled by formation and propagation of the cracks at the phase boundaries, and the creep fracture mode is debonding along the phase boundary.

Key words: NiAl-based alloy; directional solidification; creep; creep rupture

由于 NiAl 和 Cr 都具有较好的高温抗氧化能力, 且 NiAl 与体心立方结构的难熔金属如 Cr、Mo、W 等具有较小的界面失配度, 其共晶组织具有良好的高温稳定性, 因此, 20 世纪 70 年代初, JOHNSON 等^[1]、YANG 等^[2]、CHNENE 等^[3]和 CLINE 等^[4-5]对 NiAl-Cr,

NiAl-Mo 等伪二元共晶系进行系统的研究。随着定向凝固技术的发展, NiAl 与难熔金属组成的伪二元共晶合金引起材料科学工作者的重视。通过控制定向凝固工艺参数可以获得纤维状(NiAl-Mo 和 NiAl-Cr)或层片状(NiAl-Cr-Mo)分布的 NiAl 共晶合金, 从而大幅度提

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20021071); 辽宁省教育厅科学研究资助项目(2004C002); 辽宁省教育厅创新团队资助项目(2006T078)

收稿日期: 2009-05-25; **修订日期:** 2010-03-25

通信作者: 齐义辉, 教授, 博士; 电话: 13941657833; E-mail: qiyihui65@163.com

高 NiAl 合金的高温强度和室温韧性, 获得了迄今为止具有最佳综合性能的 NiAl 基合金^[6]。

为了提高 NiAl 合金的高温性能, 在 NiAl 中加入第 IVB 族元素, 如 Ti、Zr 和 Hf 等, 期望得到弥散分布的 Heusler 相 Ni_2AlX ($\text{X}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 来强化合金^[7-10]。通过 Hf 元素的固溶强化、 Ni_2AlHf 沉淀强化以及 G 相产生的沉淀强化, $[001]$ 取向的 NiAl 单晶^[11]具有优异的高温性能。美国 GE 公司已成功试车的 AFN-20 合金中也含有 0.5% Hf, 起沉淀强化和固溶强化的作用^[10]。为进一步改善 NiAl 基合金的高温强度和室温韧性, 本文作者以 NiAl-28Cr-6Mo 合金为基础, 探索以少量合金元素 W 和 Nb 替代 Mo 元素, 制备定向凝固 NiAl-28Cr-5Mo-0.5W-0.5Nb 合金, 研究其显微组织和高温蠕变行为。

1 实验

用真空感应炉熔炼成分为 Ni 33、Al 33、Cr 28、Mo 5、W 0.5 和 Nb 0.5 (摩尔分数, %) 的 NiAl 基合金, 浇铸成直径为 36 mm、长为 150 mm 的圆棒状铸锭, 除去铸锭表面的氧化皮。采用改进的 Bridgman 技术在定向凝固炉中拉制成直径为 16 mm、长度为 150 mm 的圆棒状合金, 以下用 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 表示。合金的抽拉速度为 5 mm/min, 固液界面的温度梯度为 70~80 K/cm。平板状蠕变样品的标距段尺寸为 2.5 mm×2 mm×16 mm, 标距段方向为定向凝固的生长方向。恒载荷拉伸蠕变实验在 RCL-3 型高温蠕变试验机上进行。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 1 223~1 373 K, 蠕变载荷为 50~100 MPa。显微组织和断口观察在 JSM-6310F 冷场发射扫描电镜和 S-3000N 扫描电镜上进行。金相腐蚀液为 10% HNO_3 +40% HCl +50% 冰乙酸 (体积分数)。透射电镜试样采用标准的离子减薄技术制备, 在 Philips Philips STEM 型分析电镜上进行, 加速电压为 120 kV。

2 结果与分析

2.1 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的显微组织

图 1 所示为 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的背散射电子像。图 1(a) 是合金的横向组织, 为典型的胞状共晶组织, 共晶胞的尺寸较大, 为 100~200 μm , 每个共晶胞组成一个“菊花”状。胞界处分布有白色相, 如图

1(a) 中的“1”点, 其能谱分析结果为 Cr 37.91、Nb 24.37、Ni 19.95、Mo 8.77、Al 7.98、W 1.02 (摩尔分数, %)。经分析, 白色相为富含 Nb 和 W 的 Cr(Mo) 相, 且 Nb 含量远高于 W 含量, 其晶体结构是以 Cr 为基的体心立方晶体结构, Mo、Nb、W、Ni 和 Al 原子置换了晶格中的 Cr 原子, 形成置换固溶体。因含有较多的原子序数大的元素, 因此背散射电子像表现为白亮。此白色相不是 Heusler 相, 也不是 Laves 相。而含 0.5% Hf 的 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金在胞界处则形成 Heusler 相^[12]。图 1(b) 为 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金纵向的背散射电子像, 具有明显的方向性, Cr(Mo) 相 (浅白色) 以明显的片层状沿凝固方向分布。

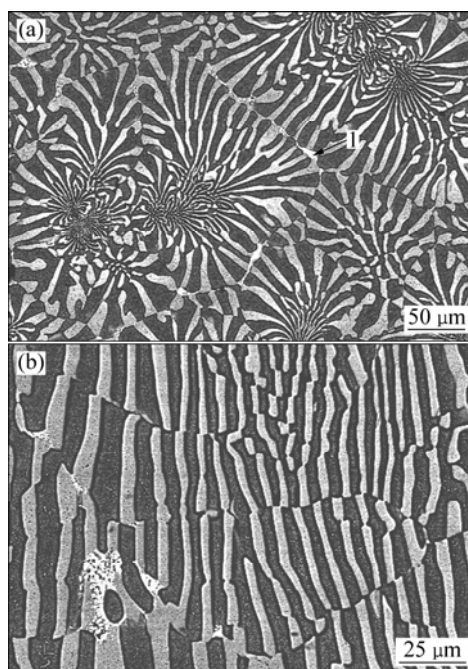


图 1 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的背散射电子像

Fig.1 Backscattered electron images of transverse (a) and longitudinal (b) sections for DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb alloy

2.2 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的拉伸蠕变

2.2.1 蠕变曲线

图 2 所示为 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金在恒载荷下的高温拉伸蠕变曲线。由图 2 可见, 不同条件下的蠕变曲线具有相似形状, 即较短的减速蠕变阶段和相当长的稳态蠕变阶段及较高的蠕变应变, 蠕变应变范围为 15%~28%。这与定向凝固高温合金 DZ17G 的最高蠕变值 28% 接近, 比等轴晶 IN100 合金 (<6%) 高得多^[13]。该合金稳态蠕变阶段持续时间约占总时间的 80% 以上, 具有与典型高温合金相似的蠕变过程。

2.2.2 蠕变机制

从蠕变曲线测得的稳态 (或最小) 蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 与温

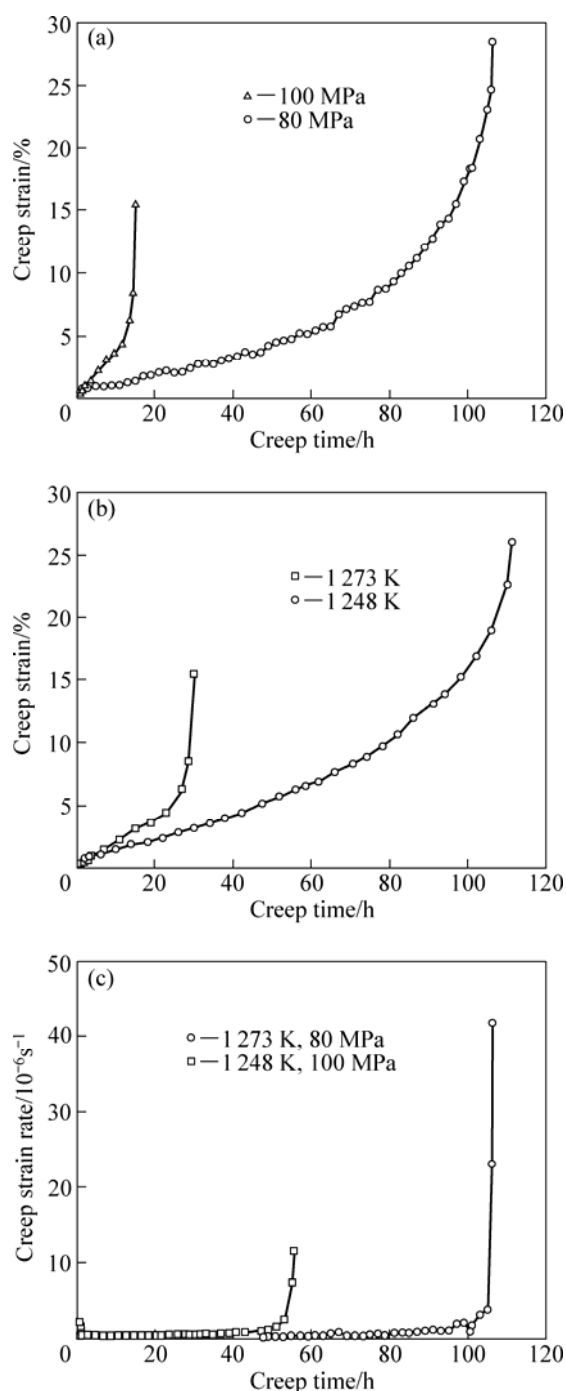


图2 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的蠕变曲线

Fig.2 Typical creep curves of DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb alloy: (a) Creep strain—creep time curve, 1273 K; (b) Creep strain—creep time curve, 100 MPa; (c) Creep strain rate—creep time

度和外加应力的关系可用幂指数蠕变方程来描述:

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \exp[-Q_c/(RT)] \quad (1)$$

式中: A 为与材料组织有关的常数; σ 为外加应力; n 为应力指数; Q_c 为表观激活能; R 为摩尔气体常数;

T 为绝对温度。在恒温及恒载荷条件下, 可分别得到蠕变相关系数—应力指数值和表观蠕变激活能。

该合金稳态蠕变速率与外加应力的关系如图3所示。测得的应力指数 n 在 1273 K 时为 4.4, 在 1373 K 时为 4.0, 随温度的升高而降低。这与 HIP NiAl-33.5Cr-0.5Zr 和 NiAl-25%Cr 合金的蠕变规律类似^[14-15]。该合金稳态蠕变速率与温度的关系如图4所示, 测得的表观蠕变激活能是: 80 MPa 为 530 kJ/mol, 100 MPa 为 393 kJ/mol, 也与 HIP NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的蠕变规律类似^[14]。得到的应力指数值与纯金属和固溶合金的应力指数值(n 为 4~6)相当。表观蠕变激活能高于 Ni 在奥氏体中自扩散激活能(265~285 kJ/mol)、Ni 在 Ni₃Al 中自扩散激活能(300 kJ/mol)及 Ni 在 NiAl 中的自扩散激活能(220~300 kJ/mol)值^[16]。在纯金属和固溶合金中, 可以根据 n 值、 Q 值判断蠕变变形机制, n 值在 4.5~6.0, 为扩散支持下的位错攀移; 而 Q 值等于原子的自扩散激活能, 则为扩散蠕变。但本文作者研究的该多相合金不能简单地根据 n 值、 Q 值判断蠕变变形机制。

图5所示为合金在 1273 K, 80 MPa, 40 h 条件下稳态蠕变中期的 TEM 明场像。由图5可看出, 此合金为典型的亚结构组织, 出现了亚晶界, 发生了动态回复和动态再结晶, 说明合金在高温蠕变时发生了位错的攀移。因此, 位错攀移是该合金蠕变的控制机制。这也与 NiAl-Cr(Zr)和 NiAl-Cr 合金的蠕变机制相同^[14-15]。同时, 较高的表观蠕变激活能表明合金中的 Cr(Mo)第二相也通过 NiAl 基体参与了蠕变变形。总之, 该合金在研究的实验范围内, 蠕变变形过程不是由单一的扩散或位错的运动所控制, 应该是复杂的由扩散和位错运动共同控制。

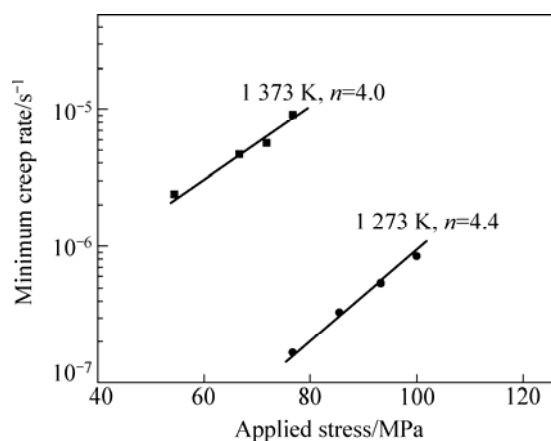


图3 稳态蠕变速率与外加应力的关系

Fig.3 Relationship between steady state creep rate and applied stress

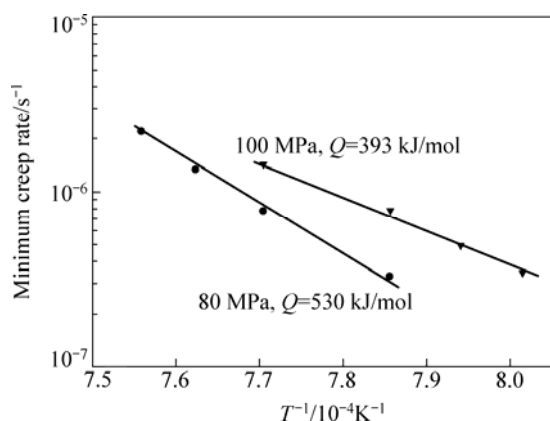


图4 稳态蠕变速率与温度的关系

Fig.4 Relationship between steady state creep rate and temperature

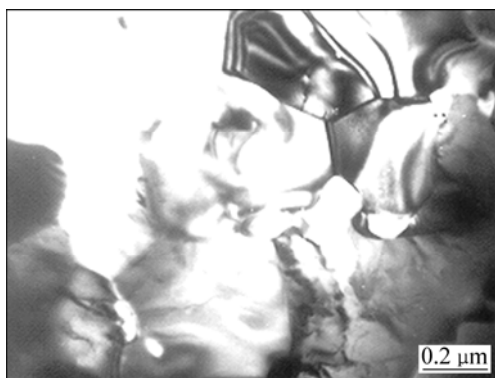


图5 在1273 K, 80 MPa, 40 h的条件下蠕变形成亚晶粒的TEM像

Fig.5 TEM image of sub-grain boundary in sample crept at 1273 K, 80 MPa, 40 h

2.3 蠕变断裂

图6所示为蠕变样品靠近断口的侧面组织。由图6可见,在断口附近的相界处出现孔洞,且已形成孔洞串,有的垂直于应力方向,有的与拉应力近似成45°角。远离断口的组织形貌未发生变化,仍为较规则的层片状。蠕变后的组织变化不明显,表明合金蠕变断裂主要受蠕变裂纹的形成与扩展控制。

蠕变样品的断口形貌(见图7)表明,蠕变断裂的方式为沿相界的剥离,且相界处可见较大的孔洞。这与图6的观察结果一致。

图8所示的蠕变断裂数据遵守 Monkman-Grant 规律,可表达为

$$t_f \dot{\epsilon}^{0.71055} = 0.0007172 \quad (2)$$

蠕变断裂时间(t_f)与温度和外加应力的关系(见图9)可写成^[17]:

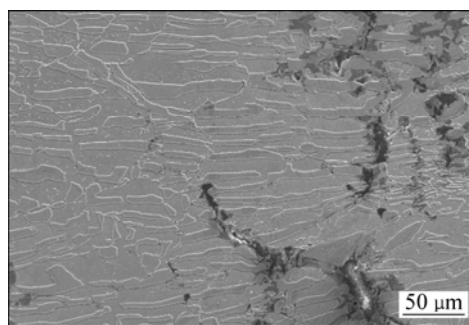


图6 在1248 K, 100 MPa的条件下蠕变形成样品靠近断口的侧面组织

Fig.6 Side surface micrograph near fracture section for sample crept at 1248 K, 100 MPa

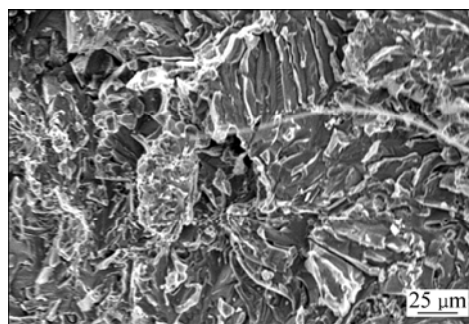


图7 在1273 K, 80 MPa的条件下蠕变断口形貌

Fig.7 Fractograph of sample crept at 1273 K, 80 MPa

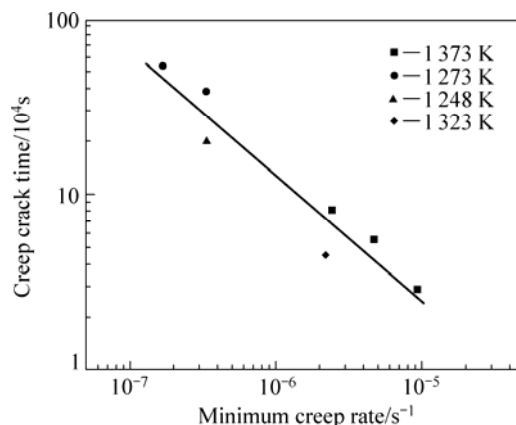


图8 蠕变断裂时间与最小蠕变速率的关系

Fig.8 Relationship between creep crack time and minimum creep rate

$$t_f = B \sigma^m \exp(Q_f / RT) \quad (3)$$

式中: t_f 为蠕变断裂时间; B 为常数; σ 为外加应力; m 为应力指数; Q_f 蠕变断裂激活能; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度。外加应力为80 MPa时,蠕变断裂激活能 $Q_f = 605$ kJ/mol, 高于表观蠕变激活能。

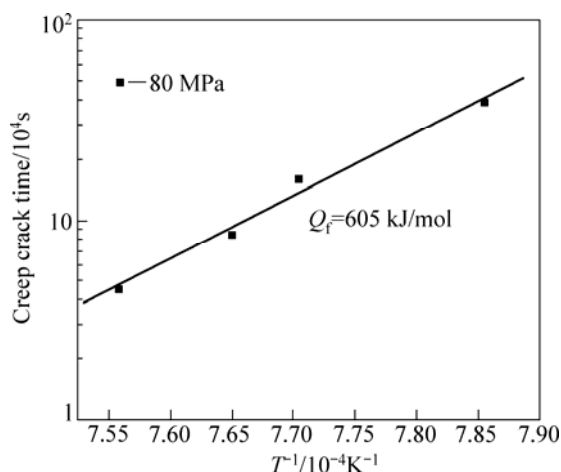


图9 蠕变断裂时间与温度的关系

Fig.9 Relationship between creep crack time and temperature

3 结论

1) DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的横向组织为典型的胞状共晶, 共晶胞的尺寸较大, 每个共晶胞组成一个“菊花”状。纵向组织具有明显的方向性, Cr(Mo)相以明显的片层状沿凝固方向分布, 胞界处分布有白色相, 为富含 Nb 和 W 的 Cr(Mo)相。

2) DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的蠕变曲线具有相似形状, 即较短的减速蠕变阶段和相当长的稳态蠕变阶段及较高的蠕变应变, 蠕变应变范围为 15%~28%。蠕变过程发生动态回复和动态再结晶, 蠕变过程是由扩散和位错蠕变共同控制。合金蠕变断裂主要受蠕变裂纹的形成与扩展控制, 蠕变断裂的方式为沿相界的剥离。

REFERENCES

- [1] JOHNSON D R, CHEN X F, OLIVER B F, NOEBE R D, WHITTENBERGER J D. Processing and mechanical properties of in situ composites from the NiAl-Cr and the NiAl-(Cr, Mo) eutectic systems[J]. *Intermetallics*, 1995, 3: 99-113.
- [2] YANG J M, JENG S M, BAIN K, AMATO R A. Microstructure and mechanical behavior of in situ directionally solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite[J]. *Acta Mater*, 1997, 45: 295-305.
- [3] CHEN X F, JOHNSON D R, NOEBE R D, OLIVER B F. Deformation and fracture of a directionally solidified NiAl-28Cr-6Mo eutectic alloy[J]. *J Mater Res*, 1995, 10: 1159-1170.
- [4] CLINE H E, WALTER J L, LIFSHIN E, RUSSELL R. Structures, faults, and the rod-plate transition in eutectics[J]. *Metall Trans B*, 1971, 2B: 189-194.
- [5] CLINE H E, WALTER J L. The Effect of alloy additions on the rod-plate transition in the eutectic NiAl-Cr[J]. *Metall Trans B*, 1970, 1B: 2907-2917.
- [6] JOHNSON D R, OLIVER B F, NOEBE R D, WHITTENBERGER J D. Compressive strength of directionally NiAl-based polyphase in situ composites in the NiAl-Ta-X (X=Cr, Mo, V) systems[J]. *Intermetallics*, 1995, 3: 493-503.
- [7] POLVANI R S, TZENG W S, STRUTT P R. High temperature creep in a semi-coherent NiAl-NiAlTi alloy[J]. *Metall Trans A*, 1976, 7A: 33-40.
- [8] STRUTT P R, POLVANI R S, INGRAM J C. Creep behavior of the Heusler type structure alloy Ni_2AlTi [J]. *Metall Trans A*, 1976, 7A: 23-33.
- [9] OH-ISHI K, HORITA Z, NEMOTO M. Microstructure and strength of B2-ordered NiAl containing $\text{L}_{21}\text{-Ni}_2\text{AlHf}$ precipitates[J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, 239/240: 472-478.
- [10] DAROLIA R, WALSTON W S. Development and characterization of high strength NiAl single alloys[C]// NATHAL M V, DAROLIA R, LIU C T, MARTIN P L, MIRACLE D B, WAGNER R, YAMAGUCHI M. *Structural Intermetallics*. Warrendale, PA: TMS, 1997: 585-594.
- [11] WHITTENBERGER J D, LOCCI I E, DAROLIA R, BOWMAN R R. 1 300 K creep behavior of [001] oriented Ni-49Al-1Hf (at.%) single crystal[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 268: 165-183.
- [12] GUO J T, CUI Y Y, CHEN Y X, LI D X, YE H Q. Microstructure, interface and mechanical properties of the DS NiAl/Cr(Mo, Hf) composite[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(1): 28-39.
- [13] 袁超, 郭建亭, 杨洪才, 王淑荷. 定向凝固镍基高温合金的高温蠕变[J]. *金属学报*, 1998, 34(8): 858-863.
YUAN Chao, GUO Jian-ting, YANG Hong-cai, WANG Shu-he. High temperature creep of a directionally solidified Ni-base superalloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1998, 34(8): 858-863.
- [14] 齐义辉, 郭建亭, 崔传勇. NiAl-Cr(Zr)金属间化合物的蠕变[J]. *金属学报*, 2001, 37(9): 957-960.
QI Yi-hui, GUO Jian-ting, CUI Chuan-yong. High temperature creep of NiAl-Cr(Zr) intermetallic alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(9): 957-960.
- [15] NOEBE R D, CULLERS C L, BOWMAN R R. The effect of strain rate and temperature on the tensile properties of NiAl[J]. *J Mater Res*, 1992, 7(3): 605-612.
- [16] 张光业, 郭建亭, 张华. NiAl-25%Cr 合金的高温蠕变行为[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(11): 1882-1887.
ZHANG Guang-ye, GUO Jian-ting, ZHANG Hua. High temperature creep behavior of NiAl-25%Cr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(11): 1882-1887.
- [17] GUO J T, RANUCCI D, PICCO E, STROCCHI P M. An investigation on the creep and fracture behavior of cast Nickel-base superalloy IN738LC[J]. *Metall Trans A*, 1983, 14: 2329-2335.

(编辑 李艳红)