

镍铜合金 NCu30-4-2-1 电渣熔铸件的热变形行为

刘德林, 陶春虎, 关文秀, 姜 涛, 张 兵

(北京航空材料研究院 航空材料检测与评价北京市重点实验室, 北京 100095)

摘 要: 在 Gleeble-3800 热模拟机上对电渣熔铸态镍铜合金 NCu30-4-2-1 进行高温热压缩实验, 研究该合金在 900~1 100 °C 和应变速率为 0.01~10 s⁻¹ 条件下的流变应力行为。结果表明: 在变形初期, 随着应变的增加, 流变应力增大, 出现峰值后逐渐趋于平稳; 随着温度的升高, 峰值应力减小, 而随着应变速率的增大, 峰值应力增大, 求得镍铜合金 NCu30-4-2-1 的热变形激活能 Q 为 416.5 kJ/mol, Zener-Hollomon 参数的对数和峰值应力的对数较好地满足线性关系, 建立了镍铜合金 NCu30-4-2-1 的流变应力方程; 合金的显微组织受变形温度和显微组织的影响, 变形温度越高, 应变速率越低, 越有利于动态再结晶的发生。

关键词: 镍铜合金 NCu30-4-2-1; 热压缩变形; 流变应力; 变形激活能; 动态再结晶

中图分类号: TG379

文献标志码: A

Hot deformation behavior of nickel-copper alloy NCu30-4-2-1 electroslag castings

LIU De-lin, TAO Chun-hu, GUAN Wen-xiu, JIANG Tao, ZHANG Bing

(Beijing Key Laboratory of Aeronautical Materials Testing and Evaluation,
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The flow stress behavior of nickel-copper alloy NCu30-4-2-1 electroslag castings during hot compression was studied by thermal simulation test at the deformation condition of 900–1 100 °C and 0.01–10 s⁻¹ on the Gleeble-3800 thermal-mechanical simulator. The results show that the flow stress increases with increasing strain and tends to be constant after a peak value. The peak stress increases with increasing strain rate, and decreases with increasing deformation temperature. The calculated hot deformation activation energy is 416.5 kJ/mol. The logarithm of Zener-Hollomon parameter has a good linear relationship with the logarithm of peak stress, and the flow stress equation of nickel-copper alloy NCu30-4-2-1 was established. The microstructure strongly depends on the deformation temperature and strain rate, and lower strain rate promotes the dynamic recrystallization.

Key words: nickel-copper alloy NCu30-4-2-1; hot compression deformation; flow stress; hot deformation activation energy; dynamic recrystallization

蒙乃尔合金是以 Ni 为基的 Ni-Cu 合金, 最早由美国国际镍公司开发, 其典型成分为 70%Ni 和 30%Cu(质量分数), 这是镍基耐蚀合金中应用最广泛的合金^[1-2]。镍铜合金 NCu30-4-2-1 是 Ni-Cu-Si-Fe-Mn 系弥散硬化型高耐磨性 Ni 基合金, 通常称为含硅蒙乃尔合金, 该合金属于沉淀硬化型, 即通过合适的热处理能够使 Si 以金属间化合物 Ni₃Si 相形式从基体中析

出, 在晶界和晶粒内呈弥散分布, 大大提高合金的强度和硬度。与其他蒙乃尔合金相比, NCu30-4-2-1 由于硅含量较高(质量分数为 4%), 具有高硬度、高强度、优良的耐磨性和抗粘性的特点, 因而适合用于制造航空燃油装置及其他要求工作稳定的精密摩擦件^[3-4]。该合金不能进行热处理强化, 主要是通过固溶强化和热加工工艺来提高合金的力学性能。研究表明^[5], 该

合金挤压态的塑性较铸态有较大提高。采用普通铸造工艺制备的镍铜合金 NCu30-4-2-1 铸棒心部不可避免存在缩孔等铸造缺陷,而且由于正向挤压成形时坯料心部的变形量小于表面的变形量,从而挤压成形后挤压棒心部仍存在原始铸造缺陷,导致心部材料的塑性较差,满足不了使用要求。而采用电渣熔铸工艺制备的 NCu30-4-2-1 铸件具有纯净度高、组织致密、成分均匀等优点,可改善挤压制品的力学性能。ZHOU 等^[6]对镍铜合金 NCu30-4-2-1 摩擦磨损特性的研究表明:铸态合金的摩擦磨损性能较差;YANG 等^[7]对硅在该合金中的行为进行了研究。然而,目前尚未见关于 NCu30-4-2-1 电渣熔铸件热变形行为的研究报道。为此,本文作者对镍铜合金 NCu30-4-2-1 电渣熔铸件进行等温压缩实验,研究该合金的热变形流变应力行为及显微组织演化规律,为制定与优化该合金的热挤压工艺提供理论依据。

1 实验

1.1 实验材料

本实验所用的镍铜合金 NCu30-4-2-1 是由北京航空材料研究院制备的电渣重熔铸棒,其化学成分(质量分数)如下: Cu 29.0%~31.0%, Si 3.8%~4.5%, Fe 1.5%~2.5%, Mn 0.8%~1.5%, C 不大于 0.2%, Al 不大于 0.30%, Mg 不大于 0.10%, S 不大于 0.02%。沿铸棒轴向切取 $d 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的圆柱试样。

1.2 实验方法

将加工好的试样在 Gleeble-3800 热模拟机上进行等温压缩实验,压缩变形温度为 $900 \sim 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,应变速率为 $0.01 \sim 10 \text{ s}^{-1}$,压缩率为 60%。压缩变形前保温 5 min,压缩时试样两端粘贴润滑剂片,变形后立即对试样进行水淬,以保留其高温变形组织,水淬延迟时间约为 1 s。采用 Gleeble-3800 热模拟机的计算机系统自动采集应力、应变、位移、温度及时间等数据。将热压缩后的试样在中间垂直上下表面切开,采用 OLYMPUS PME3 型光学显微镜观察合金压缩变形后的金相组织。

2 结果与讨论

2.1 真应力—真应变曲线

图 1 所示为镍铜合金 NCu30-4-2-1 在高温等温压

缩变形的真应力—真应变曲线。由图 1 可见,在变形温度 $900 \sim 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和应变速率为 $0.01 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ 的条件下,流变应力随应变量的增加而迅速升高,达到峰值后铸件下降至稳态值,进入稳态变形阶段。该现象是由于合金在塑性变形过程中,加工硬化和动态软化同时进行。在变形初期,外加应力使位错密度增加,位错间的交互作用增大了位错运动的阻力,交滑移引起的软化不足以克服位错密度增加带来的硬化,因此,在峰值应力之前加工硬化处于主导地位,应力水平迅速上升;随着应变量的增加,晶内储能能逐渐增加,动态软化与加工硬化达到动态平衡,流变应力基本不变^[8]。

从图 1 还可以看出,在同一应变速率下,流变应力随温度的升高明显下降,这是由于随着温度的升高,热激活作用增加,原子动能增加,位错运动的阻力下降,空位和间隙原子等点缺陷也更加活跃,因而产生动态回复及动态再结晶引起的软化程度也随温度的升高而增大,导致合金的流变应力降低。在同一温度下,该合金的流变应力随应变速率的增加而增大,说明该合金是正应变速率敏感材料。

2.2 流变应力方程

在热变形过程中,材料在任何应变或稳态下的高温流变应力 σ 强烈地取决于变形温度 T 和应变速率 $\dot{\epsilon}$,通常可采用 SELLARS 和 MCTEGART^[9]提出的双曲正弦形式加以描述:

$$\dot{\epsilon} = AF(\sigma)\exp[-Q/(RT)] \quad (1)$$

式中: $F(\sigma)$ 为应力的函数,在不同的条件下分别可以表示为以下 3 种形式:

$$\alpha\sigma < 0.8 \text{ 时,}$$

$$F(\sigma) = \sigma^n \quad (2)$$

$$\alpha\sigma > 1.2 \text{ 时,}$$

$$F(\sigma) = \exp(\beta\sigma) \quad (3)$$

$$\text{所有应力下,}$$

$$F(\sigma) = [\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (4)$$

$$\alpha = \beta/n \quad (5)$$

对所有应力状态,式(1)可表示为

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp[-Q/(RT)] \quad (6)$$

式中: α 、 n 、 A 、 β 为常数, α 为应力水平参数 ($\text{mm}^2 \cdot \text{N}^{-1}$), n 为应力指数, A 为结构因子 (s^{-1}), Q 为热激活能,是材料在热变形过程中重要的力学性能参

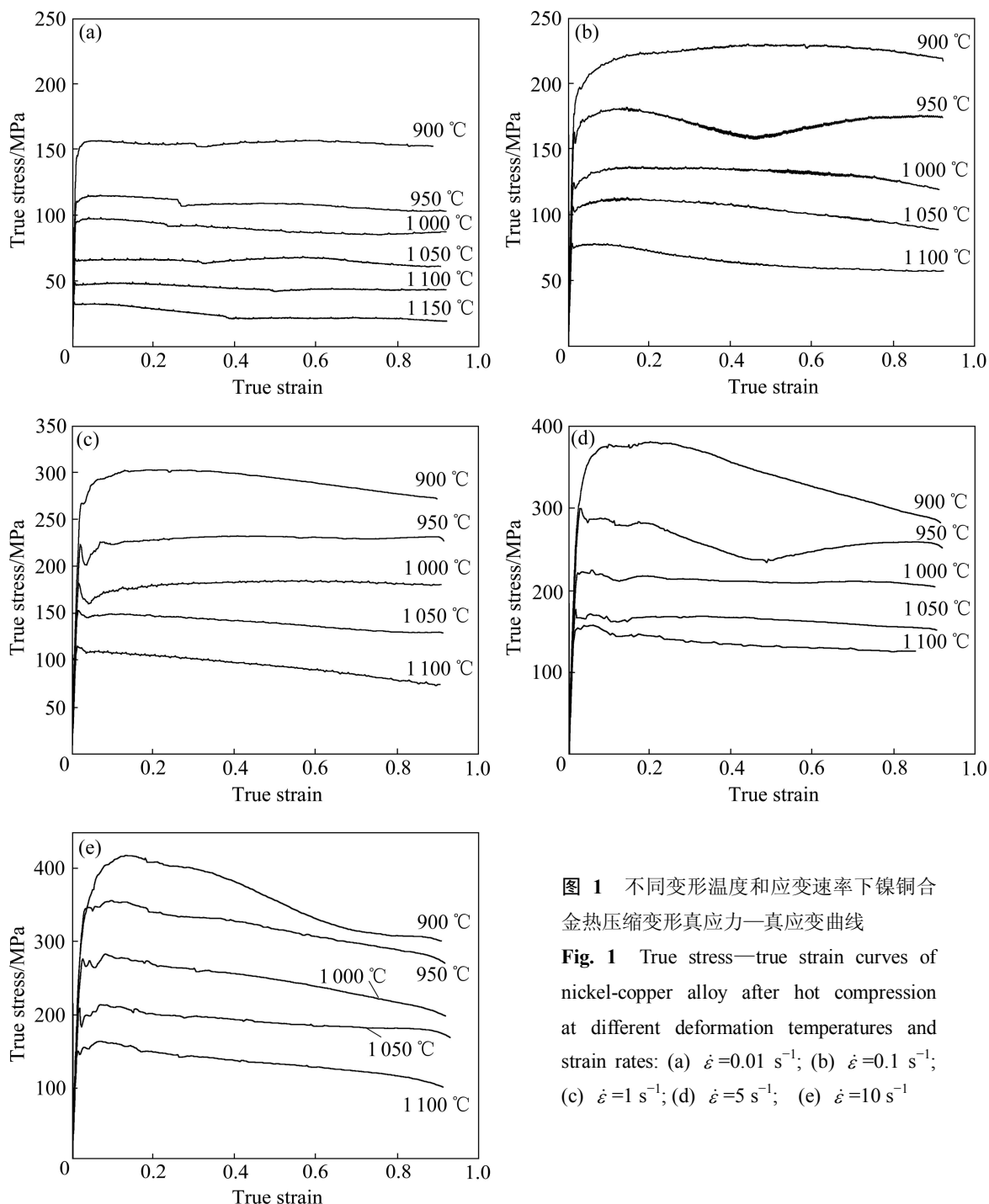


图 1 不同变形温度和应变速率下镍铜合金热压缩变形真应力—真应变曲线

Fig. 1 True stress—true strain curves of nickel-copper alloy after hot compression at different deformation temperatures and strain rates: (a) $\dot{\epsilon}=0.01 \text{ s}^{-1}$; (b) $\dot{\epsilon}=0.1 \text{ s}^{-1}$; (c) $\dot{\epsilon}=1 \text{ s}^{-1}$; (d) $\dot{\epsilon}=5 \text{ s}^{-1}$; (e) $\dot{\epsilon}=10 \text{ s}^{-1}$

数, 反映材料热变形的难易程度; T 为绝对温度; R 为摩尔气体常数; $\dot{\epsilon}$ 为应变速率。求出 α 、 n 、 A 、 Q , 即可描述材料的高温流变特性。大量的研究表明^[10-12], 式(6)能较好地描述压缩、挤压、扭转等常规的热加工变形。

另外, SELLARS 和 TEGART 提出并用实验验证了热变形条件通常可用温度补偿的应变速率因子 Zener-Hollomon 参数 Z 来描述^[9, 13]:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp[Q/(RT)] = AF(\sigma) = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (7)$$

研究表明, 在低应力水平下, 流变应力 σ 和 Z 可用指数关系描述, 而在高应力水平下可以幂指数关系描述, 在整个应力水平下可用双曲函数关系描述。实际上, 式(7)在形式上与式(6)是一致的。

对式(2)和(3)两边取对数:

$\alpha\sigma < 0.8$ 时,

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A - Q/(RT) + n \ln \sigma \quad (8)$$

$\alpha\sigma > 1.2$ 时,

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A - Q/(RT) + \beta\sigma \quad (9)$$

由式(6)可得:

$$\ln[\sinh(\alpha\sigma)] = [Q/(RT) + \ln \dot{\epsilon} - \ln A]/n \quad (10)$$

考虑到峰值应力均出现在应变较小的时刻, 温升修正前后峰值变化并不明显, 为方便计算, 取相应 $\dot{\epsilon}$ 、 T 条件下的真实峰值应力, 分别以 $\ln \sigma$ 和 $\ln \dot{\epsilon}$ 为坐标作图, 结果如图 2 所示。由式(8)可知, 直线 $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$ 斜率, 设为 n_1 ; 由式(9)可知, 直线 $\ln \dot{\epsilon} - \sigma$ 的斜率, 设为 β 。采用最小二乘法线性回归, n_1 取图 2(a)中峰值应力较低的 3 条直线(即变形温度为 1 000、1 050 和 1 100 °C)斜率的平均值; β 取图 2(b)中峰值应力较高的 3 条直线(即变形温度为 900、950 和 1 000 °C)斜率的平均值; α 可以通过式(5)求出。计算得到 $\alpha = \beta/n =$

0.005 026。

由式(10)分别对 $\ln \dot{\epsilon}$ 和 $1/T$ 求偏导, 得

$$\frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial \ln \dot{\epsilon}} = \frac{1}{n} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} = \frac{Q}{nR} \quad (12)$$

取峰值应力和对应温度值, 并将以上得出的 α 值代入式(11), 绘制 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$ 图, n_2 为直线 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$ 的斜率。采用最小二乘法线性回归, 得 $n_2 = 4.754\ 952$; 再将 n_2 值代入式(5)得到一个调整后的 α' 值, $\alpha' = \beta/n_2 = 0.006\ 109$, 将调整后的 α' 值重新代入式(11)和(12), 绘制相应的 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$ 图以及 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 10^3 T^{-1}$ 图, 如图 3 和 4 所示。采用最小二乘法线性回归, n_3 值取图 3 中 1 000、950 和

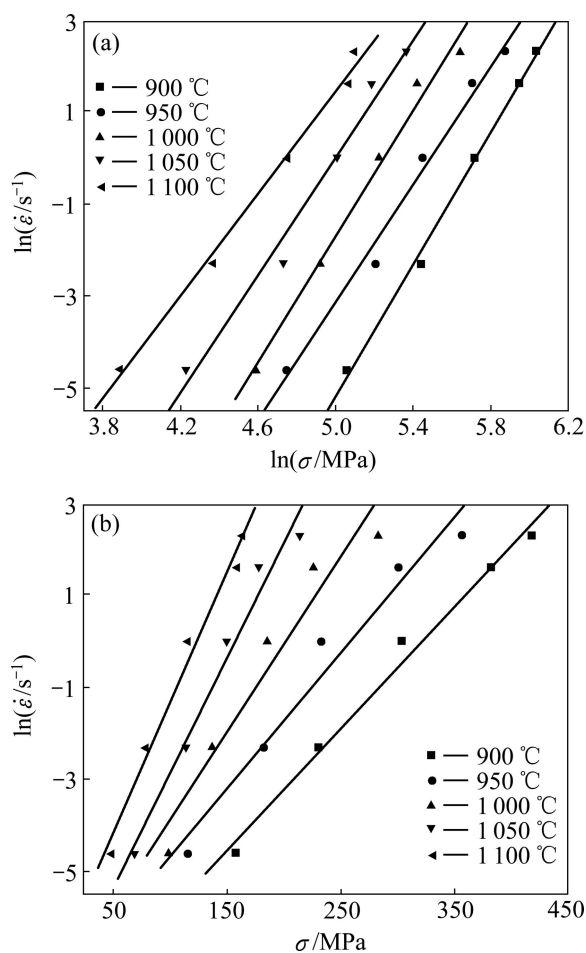


图 2 不同变形温度下应变速率和流变应力之间的关系

Fig. 2 Relationship between strain rate and flow stress at different deformation temperatures: (a) $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$; (b) $\ln \dot{\epsilon} - \sigma$

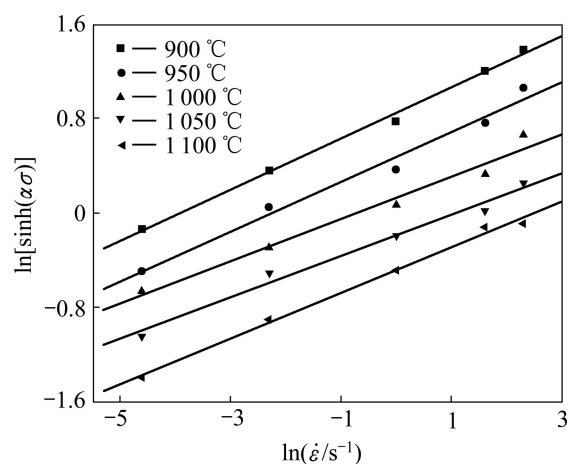


图 3 不同变形温度下流变应力与应变速率的关系

Fig. 3 Relationship between flow stress and strain rate at different deformation temperatures

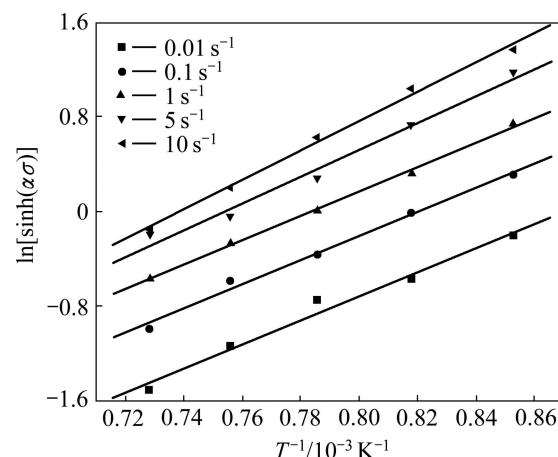


图 4 不同应变速率下流变应力与变形温度的关系

Fig. 4 Relationship between flow stress and deformation temperatures at different strain rates

900 °C 这 3 条直线斜率的平均值, 得到调整后的 $n_3=4.462\ 888$; k 为直线 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]-T^{-1}$ 的斜率, k 值取图 4 中 5 条直线斜率的平均值(1.462 364), 则 $Q=Rnk=527.5$ kJ/mol。重复上述步骤, 直至 Q 值变化不大时视为精确值。计算 10 次后, Q 值基本趋于稳定值, $Q=416.5$ kJ/mol。

对式(7)求对数得:

$$\ln Z = \ln \dot{\epsilon} + Q/(RT) \quad (13)$$

$$\ln Z = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] \quad (14)$$

由 $F(\sigma)$ 的其他 2 种形式即式(2)、(3), 式(7)可表示如下:

$$Z = A_1 \sigma^n \quad (15)$$

$$Z = A_2 \exp(\beta\sigma) \quad (16)$$

分别对式(14)和(15)求对数得:

$$\ln Z = \ln A_1 + n \ln \sigma \quad (17)$$

$$\ln Z = \ln A_2 + \beta \sigma \quad (18)$$

将以上求得的 Q 值及不同的应变速率和变形温度代入式(13), 求得对应的 $\ln Z$ 值。将 $\ln Z$ 值和对应的 σ 值分别代入式(14)、(17)和(18)绘制 $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 、 $\ln Z - \ln \sigma$ 和 $\ln Z - \sigma$ 曲线, 采用最小二乘法进行线性回归, 结果如图 5 所示。图中 $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 、 $\ln Z - \ln \sigma$ 、 $\ln Z - \sigma$ 关系曲线的线性相关系数分别为 0.988 21、0.993 43 和 0.968 41, 可见相比较而言, $\ln Z - \ln \sigma$ 较好地满足线性关系, 将图 5(b)中的斜率和截距代入式(17)得到 $\ln A_1 = 6.477\ 08$, $n=6.299\ 87$, 将其代入式(1)可得合金的流变应力方程如下:

$$\dot{\epsilon} = 650.07 \sigma^{6.299\ 87} \exp\left(-\frac{416\ 500}{RT}\right) \quad (19)$$

2.3 高温压缩过程中显微组织的演化规律

图 6 所示为不同变形条件下合金的金相显微组织, 可见在变形温度为 900 °C、应变速率为 $0.01\ s^{-1}$ 条件下, 在变形的晶粒界面出现了一些细小的晶核(见图 6(a)中箭头所指), 这些晶核即为再结晶晶核; 而在变形温度为 900 °C、应变速率为 $1\ s^{-1}$ 的条件下, 很难观察到再结晶晶核(见图 6(b))。这是由于塑性变形需要一定的时间来进行, 应变速率高时, 变形时间短, 使得动态再结晶还来不及充分发生^[14-15]。在应变速率为 $0.01\ s^{-1}$ 、变形温度为 950 °C 和 1 000 °C 条件下, 再

结晶晶粒逐渐增多(图 6(c)和(d)), 但在变形温度为 1 000 °C 时, 仍存在少部分未发生再结晶的变形晶粒(图 6(d)中箭头所指)。当合金在 1 050 °C 变形, 此时已发生了完全再结晶, 变形晶粒全部由等轴的再结晶晶粒所代替, 在应变速率为 $1\ s^{-1}$ 时, 晶粒比较细小、均匀(图 6(e))。随着温度进一步升高, 当变形温度为 1 100 °C 时, 再结晶晶粒尺寸增大(图 6(f)), 表明此时处于晶粒长大阶段。

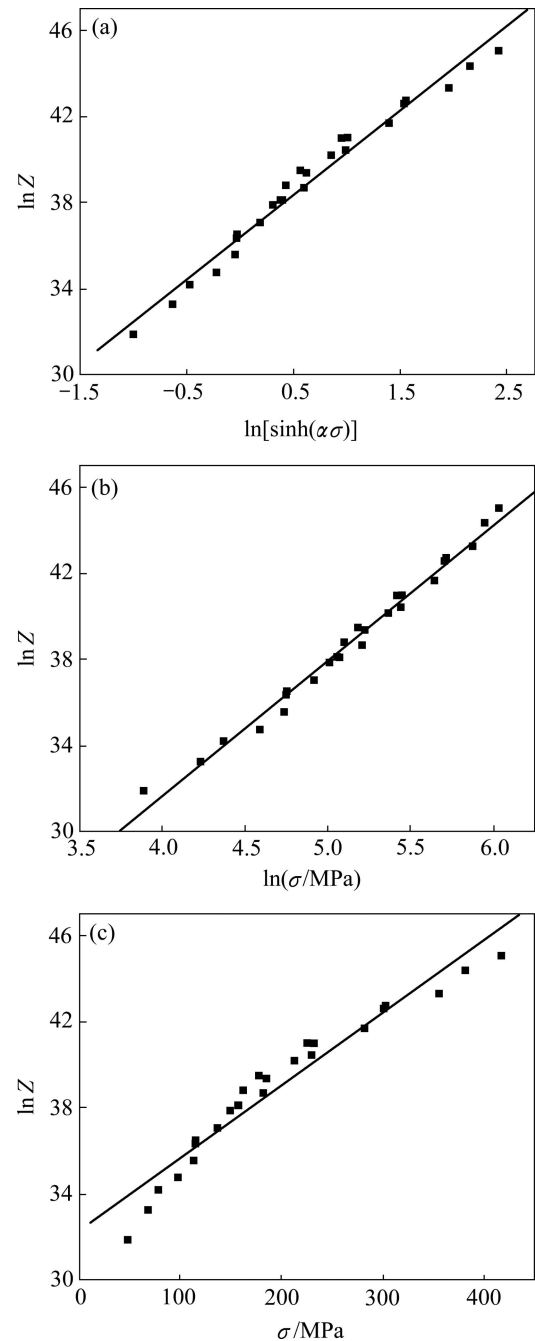


图 5 Z 参数与流变应力之间的关系

Fig. 5 Relationship between flow stress and Zener-Hollomon parameter: (a) $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$; (b) $\ln Z - \ln \sigma$; (c) $\ln Z - \sigma$

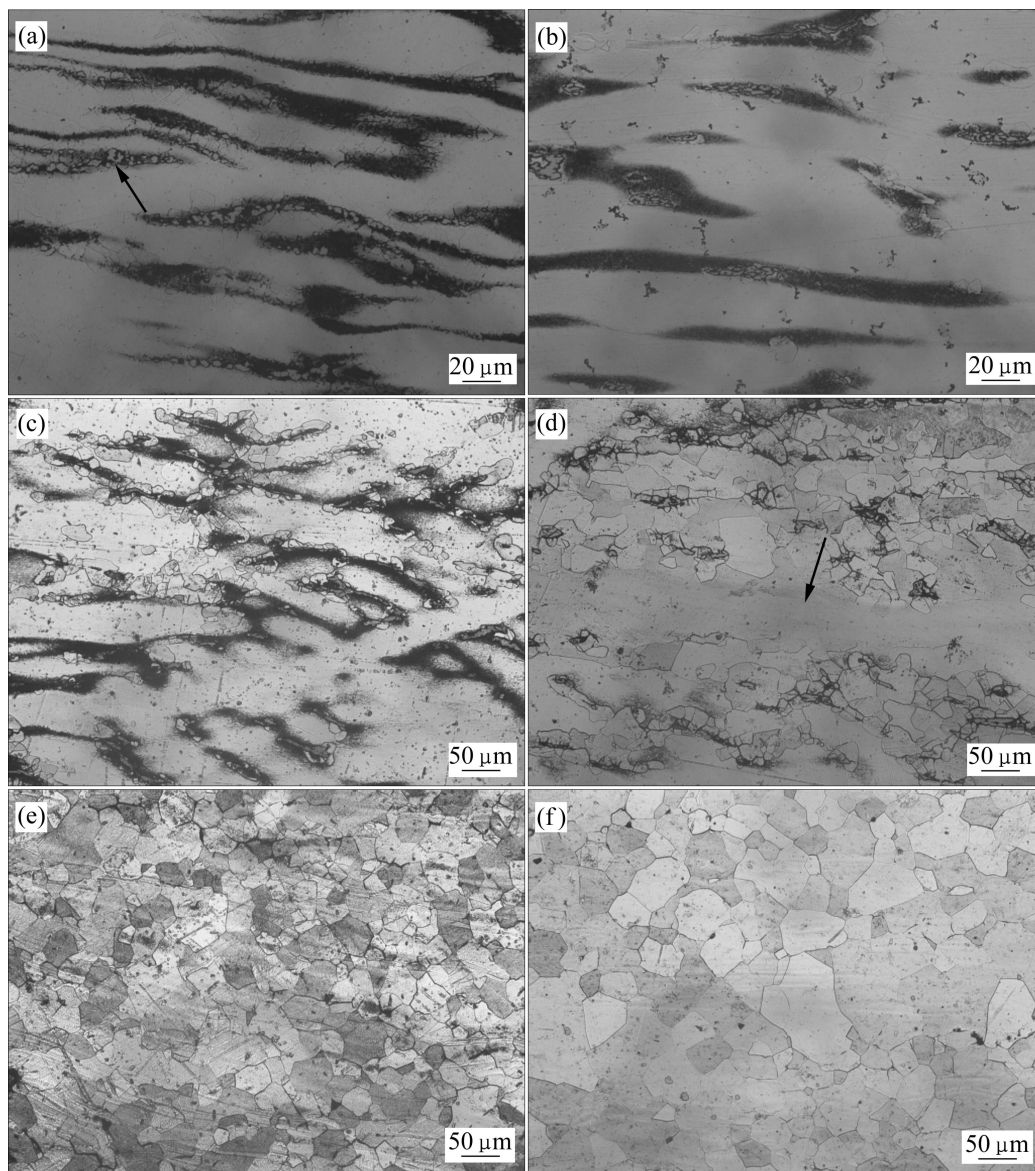


图 6 不同变形条件下合金的显微组织

Fig. 6 Microstructures of specimens after being compressed under different conditions: (a) 900 °C, 0.01 s⁻¹; (b) 900 °C, 1 s⁻¹; (c) 950 °C, 0.01 s⁻¹; (d) 1 000 °C, 0.01 s⁻¹; (e) 1 050 °C, 1 s⁻¹; (f) 1 100 °C, 1 s⁻¹

3 结论

1) 镍铜合金 NCu30-4-2-1 高温压缩变形时的流变应力随温度的升高而减小, 随应变速率的增加而增大。流变应力 σ 与变形温度 T 与应变速率 $\dot{\epsilon}$ 之间满足关系 $\dot{\epsilon} = 650.07\sigma^{6.29987} \exp[-416500/(RT)]$ 。其中, 变形激活能 $Q=416.5$ kJ/mol。

2) 镍铜合金 NCu30-4-2-1 高温压缩变形时的显微

组织受变形温度和应变速率的影响, 温度越高、应变速率越低, 越有利于动态再结晶的发生。在变形温度为 1 050 °C、应变速率为 1 s⁻¹ 的条件下, 合金发生了完全动态再结晶, 晶粒细小、均匀。

REFERENCES

- [1] PARK K H, MOHAPATRA D, RAMACHANDRA REDDY B. A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Ni-Cu-Co-Fe) matte[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86:

- 164-171.
- [2] YE Tang, HU Chuan-shun, QIN Hua, ZHU Jian. Study of corrosion behavior of Monel 400 alloy[J]. *Material & Heat Treatment*, 2006, 35(22): 36-38.
- [3] GOUDA V K, SELIM I Z, HEDR A A K. Pitting corrosion behavior of Monel-400 alloy in chloride solutions[J]. *J Mater Sci Technol*, 1999, 15(3): 208-212.
- [4] SINGH V B, GUPTA A. The electrochemical corrosion and passivation behavior of Monel 400 in concentrated acids and their mixtures[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 1433-1442.
- [5] GUO Tong-xiu, LIU De-lin, YU Yang. Preparation of high silicon nickel-copper alloy NCu30-4-2-1 extrusion bars[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2009, 2: 24-28.
- [6] ZHOU Yong-xin, LU Zhen-lin, ZHANG Min, ZHAO Xi-cheng, FAN Zhi-kang. Study on the tribological behavior of Monel alloy[J]. *Ordance Material Science and Engineering*, 2004, 27(5): 24-27.
- [7] YANG Zhi-jun, LI Xian-min, WANG Zeng-min, LI Lin. Investigation on the behavior of silicon in Ni-Cu-Fe-Mn-Si alloy[J]. *Rare Metals and Engineering*, 1997, 26(5): 47-50.
- [8] KOU Lin-yuan, JIN Neng-ping, ZHANG Hui, HAN Yi, WU Wen-xiang, LI Luo-xing. Flow stress behavior of 7150 aluminum alloy during hot compression deformation at elevated temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(1): 44-46.
- [9] SELLARS C M, MCTEGART W J. On the mechanism of hot deformation[J]. *Acta Metal*, 1966, 14: 1136-1138.
- [10] MCQUEEN H J, YUE S, RYAN N D, FRY E. Hot working characteristics of steels in austenitic state[J]. *J Mater Process Technology*, 1995, 53(1): 293-310.
- [11] MCQUEEN H J, FRY E, BELLING J. Comparative constitutive constants for hot working of Al-4.4Mg-0.7Mn (AA5083)[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2001, 10(2): 164-172.
- [12] HU Hui-e, YANG Li, ZHEN Liang, SHAO Wen-zhu, ZHANG Bao-you. Relationship between boundary misorientation angle and true strain during high temperature deformation of 7050 aluminum alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(4): 795-798.
- [13] ZENER C, HOLLOMON J H. Effect of strain-rate upon the plastic flow of steel[J]. *J Appl Phys*, 1944, 15(1): 22-27.
- [14] BLUM W, ZHOU Q, MERKEL R, MCQUEEN H J. Geometric dynamic recrystallization in hot torsion of Al-5Mg-0.6Mn[J]. *Mater Sci and Eng A*, 2002, 205: 23-30.
- [15] DOHERTY R D, HUGHES D A, HUMPHRYS F J. Current issues in recrystallization: A review[J]. *Mater Sci and Eng A*, 1997, 238: 217-274.

(编辑 龙怀中)