

原位 TiC 颗粒增强 Fe-Cr-Ni 基复合材料的高温蠕变行为 *

陈俊¹⁾ 王执福²⁾ 边建华¹⁾ 王晓民¹⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

2) 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061

摘要 在 973—1123 K 和 40—160 MPa 条件下研究了含 5%、10%、16%(体积分数,下同)原位 TiC 颗粒增强的 Fe-26Cr-14Ni 基复合材料的高温蠕变性能。原位 TiC 颗粒明显改善了 Fe-26Cr-14Ni 基复合材料的高温蠕变性能,含 5% 和 10% TiC 复合材料的抗蠕变能力比基础合金增强。随着 TiC 颗粒体积分数的增高,复合材料的蠕变速率降低而蠕变激活能和临界应力提高。TEM 显微组织观察表明,复合材料的蠕变主要是以局部位错攀移机制进行的,因此,所有蠕变速率可以由应力指数为 5 的指数方程经归一化处理得到。

关键词 Fe-Cr-Ni 基复合材料, 原位 TiC 颗粒, 高温蠕变, 位错攀移机制

中图分类号 TB331, TG113.255 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2001)02-0207-05

HIGH TEMPERATURE CREEP BEHAVIOR OF Fe-Cr-Ni BASE COMPOSITES REINFORCED BY *IN SITU* TiC PARTICULATES

CHEN Jun¹⁾, WANG Zhifu²⁾, BIAN Jianhua¹⁾, WANG Xiaomin¹⁾

1) Institute of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) Institute of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061

Correspondent: CHEN Jun, engineer, Tel: (010)62332231, E-mail: chj-ustb@263.net

Manuscript received 2000-07-28, in revised form 2000-11-03

ABSTRACT The high temperature creep properties of Fe-26Cr-14Ni base composites reinforced with *in situ* TiC particulates of 5%, 10% and 16%(volumic fraction) were investigated in the temperature range of 973—1223 K and the stress range of 40—160 MPa. It is shown that the creep properties of the composites are obviously improved by the formation of *in situ* TiC particulate. The creep lives of the composites containing 5% and 10% TiC particulates are longer than that of matrix alloy. The composites illustrate remarkable decrease of the creep strain rate and increases of the apparent activation energy and the threshold stress with increasing the volume fraction of TiC particulates. TEM examination of the deformation microstructure reveals the local climb mechanism of dislocations acts as the predominant deformation mode in the composites. Therefore, all creep strain rates of the composites can be rationalized by a power-law with a stress exponent of 5.

KEY WORDS Fe-Cr-Ni base composite, *in situ* TiC particulate, high temperature creep, dislocation mechanism

近年来利用粉末冶金和原位反应技术制取 TiC、NbC、TiB₂ 和 Al₂O₃ 颗粒增强 Fe-Cr-Ni 基复合材料已经引起人们的极大关注。Hainisi 等^[1] 利用粉末冶金技术制备了 Fe-Cr-Ni-N+Al₂O₃ 复合材料并详细研究了奥氏体与 Al₂O₃ 间的界面结构。Sustek 等^[2] 研究了经硼化处理 + 冷轧得到的 15TiB₂-Fe-18Cr-12Ni 的高温

蠕变行为,发现 TiB₂ 颗粒对高温蠕变性能有明显的改善作用。Skolianos 等^[3] 和 Kattamis 等^[4] 通过 Fe-Ti-C 过饱和熔体冷却技术制备了 TiC 增强的 304 不锈钢的 IN-100 Ni 基复合材料,研究了这两种复合材料的显微组织与耐磨性能。Terry 等^[5] 和 Liu 等^[6] 探讨了利用 FeTiO₃ 和 TiO₂ 的碳热还原反应制备 Fe-TiC 复合材料的可行性。国内对原位反应法制备颗粒增强 Fe-Cr-Ni 基复合材料技术也进行了研究,在制备工艺和微观组织方面取得了较大进展^[7]。迄今为止,人们已经对 Al 基和 Mg 基复合材料的蠕变性能进行了广泛地研究,而对 Fe-Cr-Ni

* 收到初稿日期: 2000-07-28, 收到修改稿日期: 2000-11-03

作者简介: 陈俊, 1964 年生, 工程师

基复合材料的蠕变性能则很少研究,而蠕变性能恰恰是制约这类复合材料在高温条件下长期使用的关键因素,为此本文研究了原位 TiC 颗粒对 Fe-26Cr-14Ni 基复合材料高温蠕变性能的影响,探讨了该复合材料的蠕变机制。

1 实验方法

利用原位反应法^[6]制备了铸造 Fe-26Cr-14Ni+TiC 复合材料。利用定量金相法确定出 TiC 体积分数分别为 5%、10%、16%。按照 GB2039-80 在 RD2Z 蠕变试验机上进行拉伸实验,蠕变温度和应力分别为 973、1023、1073、1123、1173 和 1223 K 以及 40、60、80、100、120、140 和 160 MPa。实验过程中蠕变变形量由数字式线性差分传感器测量记录,温度由靠近标距中心的热电偶测量,温差控制在 ± 1 K 范围内。为了研究复合强化耐热钢的蠕变机制,利用 JEOL-H80 型 SEM 对不同实验条件下蠕变拉伸后的复合材料进行金相组织观察,采用电解双喷法制取 TEM 样品,在 JEOL-H800 型 TEM 上观察组织中的位错组态。

2 实验结果及分析

2.1 显微组织特征

图 1 为 Fe-26Cr-14Ni+TiC 复合材料在拉伸实验前和 973 K、120 MPa 条件下拉伸 100 h 后的 SEM 组织。可见拉伸前尺寸为 1—3 μm 的多边形 TiC 颗粒均匀地分布于奥氏体基体上。经过蠕变拉伸后, TiC 颗粒出现了少量的溶解。由于 TiC 是在非平衡条件下反应合成的, TiC 相与奥氏体基体间处于热力学非平衡状态。所以 TiC 在高温条件下向奥氏体中的溶解是不可避免的。但这一过程持续的时间比较短,如在 1273 K 下为 2 h,之

后 TiC 颗粒便与基体组织处于平衡状态。图 2 为含 5% 和 10% TiC 复合材料在 973 K、120 MPa 条件下蠕变拉伸断裂后的 TEM 组织。图 2a 表明,含 5% TiC 复合耐热钢中形成了明显的滑移带。根据不可见准则 ($\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$),证明该滑移带为 $\{110\}\langle 111 \rangle$ 滑移系。该滑移系的产生与奥氏体与 TiC 间的界面取向有关,实验已经证明^[7],该滑移系在奥氏体与 TiC 间的 $\{110\}$ 界面上存在择优取向 ($(\bar{2}20)_{\text{TiC}} \parallel (020)_{\gamma}$, $[001]_{\text{TiC}} \parallel [001]_{\gamma}$)。在奥氏体基体与 TiC 间的界面处存在高密度位错,这表明位错运动受到了界面的严重阻碍。在 TiC 周围还有卷曲的位错。在远离 TiC 颗粒的地方,发现有与界面大致平行的位错列。这些位错列并没有受到 TiC 颗粒存在的影响而产生弯曲,而是在外力的作用下沿滑移面运动。由此可见,当奥氏体中存在高体积分数而又均匀分布的 TiC 颗粒时,复合材料的蠕变阻力将增加。这一现象在如图 2b 所示的含 10% TiC 复合材料中得到了更明显的体现。可见,随着 TiC 颗粒体积分数的提高,位错密度明显增加,位错运动被打乱,在界面附近产生了高密度位错缠结,并出现了一些亚结构。根据蠕变显微组织特征,可以认为,该复合材料的蠕变主要是通过局部位错攀移机制进行的。下面的蠕变性能实验结果也为该机制提供了证明。

2.2 TiC 颗粒对复合材料高温蠕变性能的影响

图 3 为 Fe-26Cr-14Ni+TiC 复合材料在 973 K、120 MPa 下蠕变和蠕变速率曲线。由图 3a 可见, Fe-26Cr-14Ni 基础合金呈现出明显的三阶段蠕变特征,但蠕变速率明显偏高。含 5% 和 10% TiC 复合耐热钢第一阶段蠕变时间比基础合金短,但稳态蠕变阶段比较长。当 TiC 颗粒体积分数达到 16% 时,复合耐热钢的抗蠕变断

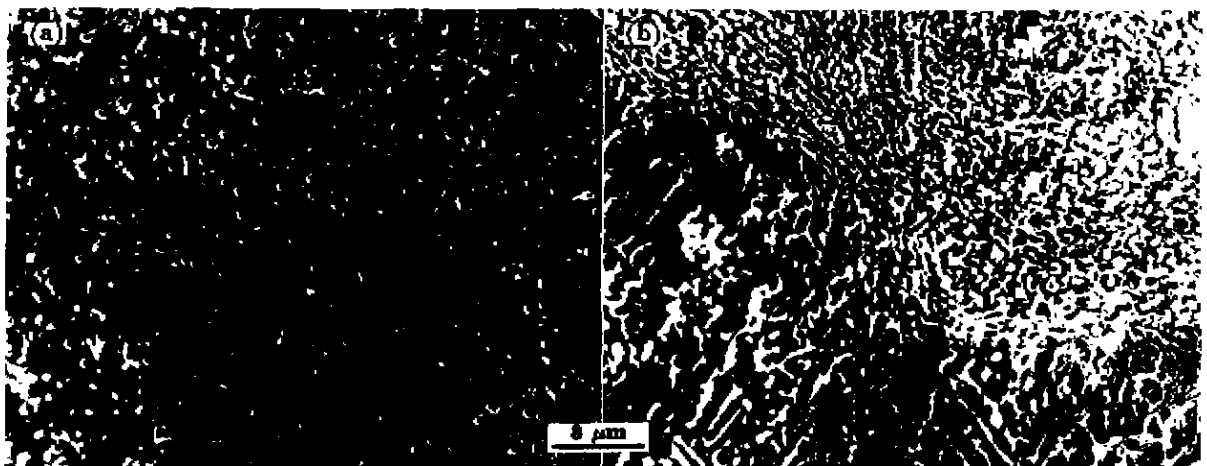


图 1 Fe-26Cr-14Ni+TiC 复合材料拉伸前后的 SEM 组织

Fig.1 SEM images of TiC reinforced composites

(a) 5% TiC, as-cast sample showing homogenous distribution of TiC particles

(b) 10% TiC sample tension-deformed at 973 K and 120 MPa for 100 h, showing little dissolution of TiC particles

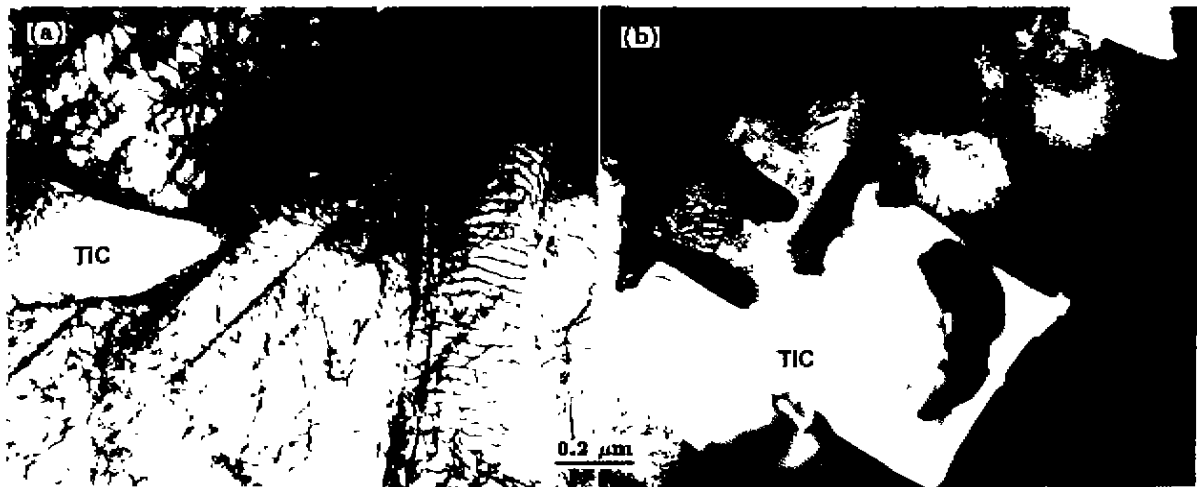


图 2 复合材料蠕变断裂后的 TEM 组织

Fig.2 Typical dislocation structures developed in the composites containing 5% TiC (a) and 10% TiC (b) after creep deformation

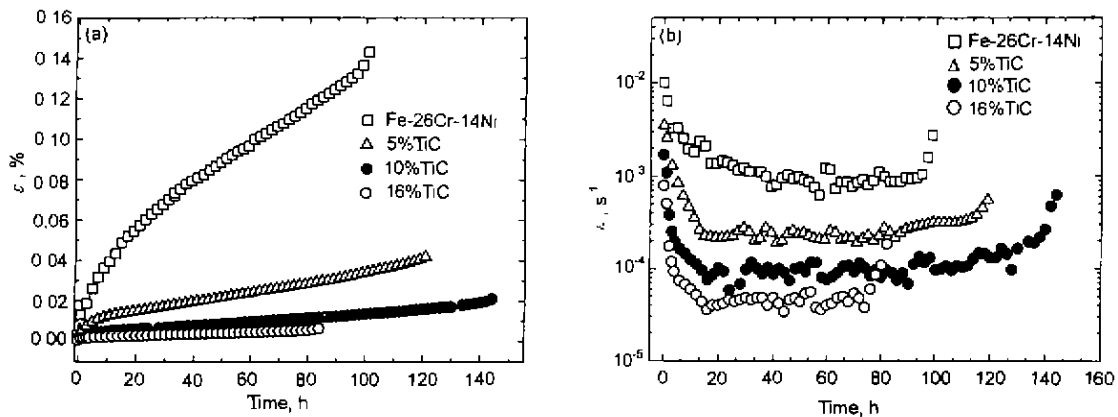


图 3 原位复合材料和基础合金蠕变和蠕变速率曲线

Fig.3 Variation of the creep strain (a) and the creep strain rate (b) with time for the TiC reinforced composite and matrix alloy

裂能力大大降低, 仅为 90 h. 图 3b 表明, 随着 TiC 颗粒体积分数的增大, 耐热钢的稳态蠕变速率降低. 与基础合金相比, 含 5% TiC 复合耐热钢的蠕变速率降低幅度最为明显. 上述结果表明, 奥氏体中存在适量体积分数的 TiC 颗粒, 不仅可以提高蠕变断裂寿命, 还能降低蠕变速率. 但是过量的 TiC 颗粒的存在, 容易对基体产生割裂和损伤作用, 在基体形成大量微裂纹. 尽管 TiC 颗粒可以降低第一、二阶段的蠕变速率, 但当裂纹扩展到一定程度将会产生突然断裂.

在 120 MPa 下复合材料的蠕变速率随实验温度的变化规律如图 4 所示. 随着实验温度的提高, 基础合金与复合材料的蠕变速率均有增大. 值得注意的是, 在相同温度下, 含 16% TiC 复合材料并没有比 10% TiC 复合材料的

蠕变速率有明显降低, 这说明 TiC 的强化作用并不是随其体积分数成比例增加的. 由图 4 中各条直线的斜率, 可以得到不同复合材料的蠕变激活能. 结果表明, TiC 的体积分数越高, 蠕变激活能也越大. 基础合金和含 5%、10%、16% TiC 复合材料的蠕变激活能分别是 310、336、396 和 398 kJ/mol.

图 5 为 973 K 下复合材料稳态蠕变速率与外加应力之间的关系, 可见复合材料蠕变速率并非随外加应力的提高而线性增加. 对于一定应力, TiC 的体积分数越高, 复合材料的蠕变速率越小. 上述复合材料蠕变速率非线性增长效应可以用半经验指数方程来分析

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma - \sigma_{th})^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中, A 是与弹性模量和温度有关的常数, n 是应力指数, Q 为扩散激活能, σ 和 σ_{th} 是外加应力和临界应力, 临界应力的上限可以由 Orowan 应力 σ_{or} 求得 [8]

$$\sigma_{or} = \frac{0.81Gb}{\pi\bar{\lambda}(1-\nu)^{1/2}} \ln\left(\frac{2r_s}{b}\right) \quad (2)$$

式中 G 是基体剪切模量, ν 是基体 Poisson 比, b 是基体 Burger 矢量大小, $\bar{\lambda}$ 是颗粒间平均距离, r_s 是与颗粒半径 r 成正比的参数, 可表示为 [9]

$$r_s = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} r \quad (3)$$

颗粒间平均距离为 [10]

$$\bar{\lambda} = \left[\left(\frac{\pi}{f}\right)^{1/2} - 2\right] r_s \quad (4)$$

式中 f 为颗粒体积分数.

以位错攀移机制进行的蠕变, 临界应力可表示为 [11]

$$\sigma_{th} = (0.4-0.7)\sigma_{or} \quad (5)$$

根据式 (2) 和 (5) 计算得到的 Orowan 应力和临界应力如表 1 所示. 临界应力也可以根据实验数据通过 $\dot{\epsilon}^{1/n}$ 与 σ 的关系求出. 这种方法对应力指数 n 的选择非常敏感 [12,13], 一般应根据蠕变机制来确定. 对粘性流动控制的蠕变, $n=3$; 对位错攀移机制 $n=5$; 对不变结构 $n=8$. 从显微结构的分析可见, 复合耐热钢是以位错攀移机制进行的, 为此取 $n=5$, 据此得到的 $\dot{\epsilon}^{1/5}$ 与外加应力 σ 的关系如图 6 所示. 可见二者之间存在很好的线性关系. 将应变速率外推到等于零, 可得到基础合金和含 5%、10%、16% TiC 的复合材料的临界应力, 分别为 18、27、48 和

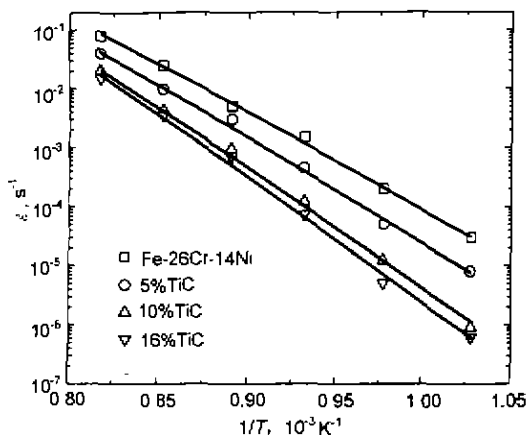


图 4 复合材料的蠕变速率随实验温度的变化规律

Fig.4 Relationship between the creep rate of the composite and test temperature

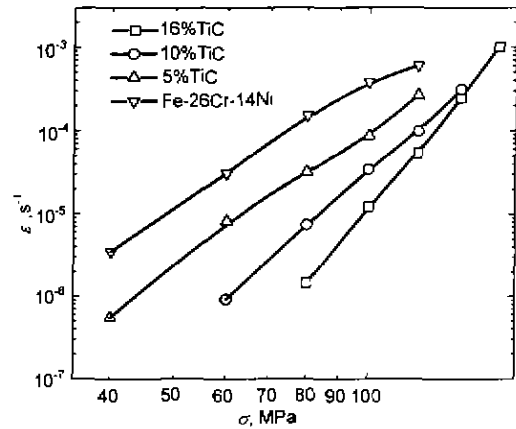


图 5 在 973 K 下复合材料稳态蠕变速率与外加应力之间的关系

Fig.5 Dependence of the creep rate of composites on the applied stress at 973 K

57 MPa. 将实验结果与表 1 所示的计算结果相比较, 可见二者非常相近, 说明按照位错攀移机制分析该复合材料的蠕变是合理的.

表 1 由式 (2)、式 (5) 计算的 Orowan 应力和临界应力

Table 1 Values of the Orowan stress from Eq (2) and threshold stress from Eq (5)

Parameter	5% TiC	10% TiC	16% TiC
r , nm	250	250	250
r_s , nm	204	204	204
$\bar{\lambda}$, nm	1209	735	496
G , GPa	86	108	122
σ_{or} , MPa	41	85	141
σ_{th} , MPa	16.4—28.7	34—59.5	56.4—98.7

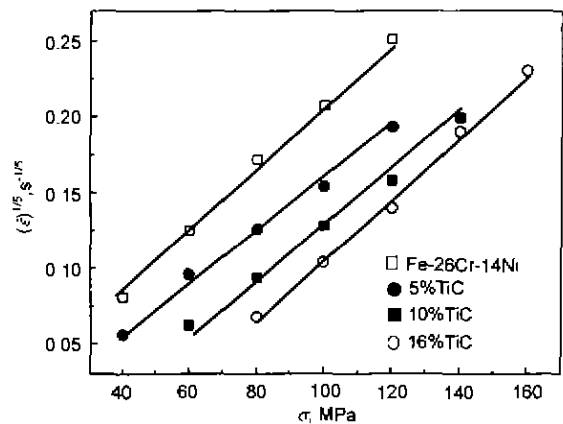


图 6 复合材料在 973 K 下 $\dot{\epsilon}^{1/5}$ 与外加应力 σ 的关系

Fig.6 Dependence of $\dot{\epsilon}^{1/5}$ on the applied stress σ at 973 K for Fe-26Cr-14Ni alloy and its composites

3 结论

(1) 原位 TiC 颗粒改善了 Fe-26Cr-14Ni 基复合材料的高温蠕变性能. 含 5% 和 10% TiC 复合耐热钢的抗蠕变能力比基础合金明显提高, 在本实验应力和温度条件下, 蠕变速率随着 TiC 颗粒体积分数的提高而降低.

(2) 复合材料蠕变临界应力和激活能随着 TiC 颗粒体积分数的提高而增高, 临界应力可以由应力指数为 5 的指数方程经归一化处理得到.

(3) 显微组织与蠕变性能实验结果表明, 复合材料的蠕变主要是以局部位错攀移机制进行的. 当位错运动到 TiC / 奥氏体界面处, 位错被钉扎和弯曲, 从而导致在 TiC 前有大量的新位错、位错缠结甚至位错胞形成.

参考文献

- [1] Hainisi E, Talvitie M, Ristolainen E O. *Scr Metall Mater*, 1995; 30: 1333
- [2] Sustek V, Pahutova M, Dlouhy A, Cadek J. *Mater Sci Eng*, 1994; A183: 11
- [3] Skolianos S, Kattamis T Z, Chen M, Chambers B V. *Mater Sci Eng*, 1994; A183: 195
- [4] Kattamis T Z, Suganuma T. *Mater Sci Eng*, 1990: A128 1241
- [5] Terry B S, Chinyamakobvu O S. *Mater Sci Technol*, 1992; 8: 399
- [6] Liu Z, Fredriksson H. *Metall Mater Trans* 1997 A28: 471
- [7] Hui X D, Wang Z F. *J Mater Sci Technol*, 1999; 10: 913
- [8] Martin J W. *Micromechanisms in Particle-Hardened Alloys*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980: 43
- [9] Davies C K L, Older A G, Stevens R N. *J Mater Sci*, 1992; 27: 5365
- [10] Raynor D, Silcock J M. *Metall Sci*, 1970; 4: 121
- [11] Brown L M, Ham R K. In: Kelly A, Nicholson R B eds. *Strengthening Methods in Crystals*, Elsevier, Amsterdam, 1971: 75
- [12] Zhu S M, Tjongand S C, Lai J K L. *Acta Mater*, 1998; 46: 2969
- [13] Shi N, Wilner B, Arsenault R J. *Acta Metall Mater*, 1992, 40: 2841