

NiAl-Cr(Zr) 金属间化合物合金的高温蠕变*

齐义辉^{1,2)} 郭建亭¹⁾ 崔传勇¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 辽宁工学院材料工程系, 锦州 121001

摘要 研究了多相金属间化合物 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的显微组织和高温拉伸蠕变行为。铸态合金由 β -NiAl 和 α -Cr 组成共晶胞及沿共晶胞界分布的 Ni₂AlZr(Heusler) 相组成。热等静压处理后, 胞界处的 Ni₂AlZr 相转变为富 Zr 相。蠕变曲线表现为较短的减速蠕变阶段和较长的稳态蠕变阶段, 不同温度、负荷下的蠕变应变几乎相同, 均为 45% 左右, 且蠕变后的显微组织变化不大。蠕变变形机制为位错滑移和攀移控制下的动态回复与动态再结晶, 不是单独由扩散所控制。蠕变断裂数据符合 Monkman-Grant 关系。

关键词 NiAl 基金属间化合物, 高温拉伸蠕变, 蠕变断裂

中图分类号 TG111.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)09-0957-04

HIGH TEMPERATURE CREEP OF NiAl-Cr(Zr) INTER-METALLIC ALLOY

QI Yihui^{1,2)}, GUO Jianting¹⁾, CUI Chuanyong¹⁾

1) Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Material Engineering, Liaoning Institute of Technology, Jinzhou 121001

Correspondent: GUO Jianting, professor. Tel: (024)23843531-55493. Fax: (024)23891920.

E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Manuscript received 2001-03-01, in revised form 2001-05-23

ABSTRACT The microstructure and high temperature tensile creep behavior of multiphase NiAl-33.5Cr-0.5Zr intermetallic alloy have been investigated. The as-cast alloy consists of β -NiAl, α -Cr and Ni₂AlZr (Heusler) phase. After hot isostatic press (HIP) at 1573 K, 100 MPa for 2 h, the Ni₂AlZr phase converted into Zr-rich phase. All of the creep curves under different temperatures and loadings have similar shape of a short primary creep and dominant steady creep stages, the creep strain are nearly same, about 45%, and the microstructure of the post-creep deformation is nearly the same as that of pre-creep deformation. The creep deformation mechanism is the dynamic recovery and the dynamic recrystallization that are controlled by dislocation slide and dislocation climb, but not the diffusion. The creep fracture data follow the Monkman-Grant relationship.

KEY WORDS NiAl base intermetallics, high temperature tensile creep, creep fracture

以金属间化合物 NiAl 为基的合金要想成为实用的结构材料, 必须克服室温塑性、韧性差和高温强度低等缺点^[1,2]。目前, 综合性能最好, 既具有较高的室温韧性, 又具有较高的高温强度的合金是定向凝固的 NiAl-Cr 系合金^[3,4], 但其高温强度仍不能与 Ni 基高温合金相比。最抗高温蠕变的合金是 Heusler 相强化的 NiAl 单晶合

金, 其持久比强度可与第三代 Ni 基单晶高温合金相比^[5], 可是, 这类含 Heusler 相的合金在低温下比二元 NiAl 更脆。为使 NiAl 金属间化合物合金保持优良的高温强度, 而又具有较高的室温塑性、韧性, 制备多相合金是可行途径之一^[6]。从成本和抗氧化考虑, 可选择 NiAl-34Cr 共晶合金为基体, 以少量 Zr 代替 Cr, 把 Heusler 相 (Ni₂AlZr) 引入 NiAl-34Cr 伪二元共晶合金中, 得到多相合金。为进一步增加合金的致密性, 消除显微缺陷, 对铸态合金采用热等静压处理。关于 NiAl 及其合金高温蠕变行为的研究的报道较少^[7-9], 而且多为压缩蠕变。为此, 本工作试图研究 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 多相金属间化合物的高温拉伸蠕变行为, 并对蠕变机理进行分析讨论。

* 国家自然科学基金重大项目 59895152 和“863”高技术项目 863-715-005-0030 资助

收到初稿日期: 2001-03-01, 收到修改稿日期: 2001-05-23

作者简介: 齐义辉, 男, 1965 年生, 博士生

1 实验方法

实验合金经真空感应炉熔炼后在 1573 K、100 MPa 下热等静压 (HIP) 处理 2 h。利用线切割技术制备标距尺寸为 2 mm × 2.5 mm × 16 mm 的平板拉伸蠕变试样。合金的名义成分为: Ni 33, Al 33, Cr 33.5, Zr 0.5 (原子分数, %, 下同)。恒载荷拉伸蠕变实验在 RCL-3 型高温蠕变实验机上进行。实验炉温由连接试样中部的 Pt/Pt-13%Rh 热电偶测量, 试样的变形由千分表测得。采用电解腐蚀制备金相试样, 电解液为高氯酸和冰醋酸 (体积比 1:4)。显微组织和蠕变断口观察在 JSM-6310F 冷场发射扫描电镜上进行。采用标准的离子减薄技术制备透射电镜样品, 使用 Philips STEM 型分析电镜观察。操作电压为 120 kV。

2 实验结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 是实验合金的显微组织, 图 1a 表明, 合金的铸态组织由 NiAl 基体和棒状 (或板状) α -Cr 相组成共晶胞, 其大小为 50~70 μm , 胞心部 α -Cr 相细小, 靠近胞界处 α -Cr 相粗大且与胞界垂直, 这与 Cline 等人^[10]研究的 NiAl-34Cr 共晶合金的组织一致。同时, 在胞界处聚集有不连续分布的白色 Heusler (Ni_2AlZr) 相。合金经 HIP 处理后 (图 1b), 共晶胞的尺寸变化不大, 经能谱分析 (EDS), 胞界处的 Heusler 相转变为富 Zr 相, 其成分 (原子分数, %) 为: Zr 83.77, Ni 5.4, Cr 10.65, 含有

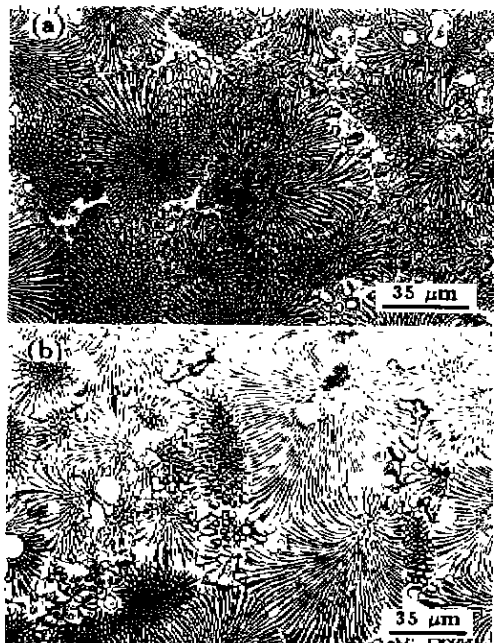


图 1 合金的显微组织

Fig.1 Backscattering electron image of the as-cast NiAl-33.5Cr-0.5Zr alloy (a) and second electron image of the alloy treated by HIP (b)

极少量的 Al。富 Zr 相的本质, 是以 Zr 为基的固溶体, 还是富 Zr 的化合物相, 有待深入研究。进一步放大后可见, NiAl 基体中有大量弥散分布的 α -Cr 相, 而在富 Cr 相中也存在弥散分布的 NiAl 相。关于 Ni_2AlZr 相转变为富 Zr 相的一种可能的原因是 Cr 的作用。在高温高压下, Cr 扩散到 Heusler 相中, 使 Heusler 相的有序度降低, 稳定性下降, 直至 Ni_2AlZr 相变成 NiAl 和富 Zr (Cr, Ni) 相, 这与富 Zr 相含有较多的 Cr 和几乎不含 Al 的现象一致。

2.2 蠕变曲线

图 2 是实验合金二种载荷下的高温蠕变曲线。蠕变曲线具有相似形状: 较短的减速蠕变阶段和较长的稳态蠕变阶段及很高的蠕变应变。在实验研究的范围内, 不论温度和外加载荷怎样变化, 最高的蠕变应变值几乎一致, 都在 45% 左右, 这比定向凝固高温合金 DZ17G^[11] 的最高蠕变值 28% 高将近 60%, 比等轴晶 IN100 合金^[12] (<6%) 高得更多。该合金加速蠕变阶段持续时间约占总时间的 40% 左右, 相应的应变占总应变的 70% 左右。DZ17G 合金相应的比例为 65%, 90%; IN100 合金相应的比例为 45%, 60%。这些结果说明, 该多相金属间化合物合金与高温合金相比, 具有相似的蠕变过程, 只是蠕变塑性明显增高。

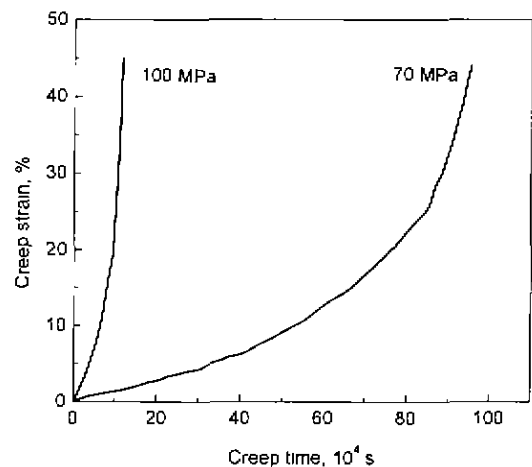


图 2 合金典型的蠕变曲线

Fig.2 Typical creep curves of NiAl-33.5Cr-0.5Zr alloy at 1223 K under 100 and 70 MPa

2.3 蠕变机制

从蠕变曲线测得的稳态 (或最小) 蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 与温度和外加应力的关系可用幂指数蠕变方程来描述

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

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。

该合金在恒温 (1223 K) 时稳态蠕变速率与外加应力的关系见图 3. 测得的应力指数为 $n=6.5$. 该合金在恒载荷 (100 MPa) 时稳态蠕变速率与温度的关系见图 4, 测得的表现蠕变激活能 $Q_c=548.8$ kJ/mol. Johnson 等人^[4]报道了 NiAl[001] 硬取向单晶和定向凝固 NiAl-28Cr-6Mo 合金的压缩蠕变行为. 其中, NiAl[001] 硬取向单晶在 1100—1300 K 范围内, 蠕变速率与应力的关系为: $\dot{\epsilon} = (1.48 \times 10^3)\sigma^{6.5}\exp(-439.3/RT)$; 定向凝固 NiAl-28Cr-6Mo 合金在 1200—1400 K 范围, 满足 $\dot{\epsilon} = (1.99 \times 10^{-2})\sigma^{6.38}\exp(-456.6/RT)$. 可见, 应力指数与实验结果相当, 而激活能小于实验结果.

得到的应力指数值略高于纯金属和固溶合金的应力指数值 ($n=4-6$). 表现蠕变激活能 $Q_c=548.8$ kJ/mol, 是 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^[13]的将近一倍. 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 之间, 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. 实验结果表明, 对该多相合金不能简单地根据 n 值、 Q 值判断蠕变变形机制, 该合金在研究的范围内, 蠕变变形过程不是由单一的扩散所控制, 而是复杂的由扩散和位错共同作用的结果. TEM 观察 (图 5) 表明, 蠕变时基体中存在高密度位错, 伴有亚晶界的形成, 且亚晶界处位错密度很高, 亚晶内位错密度较低. 说明合金在高温蠕变时发生了位错的滑移与攀移, 即发生了动态回复和动态再结晶.

2.4 加速蠕变与蠕变断裂

高温蠕变条件下, 加速蠕变开始阶段蠕变速率的增

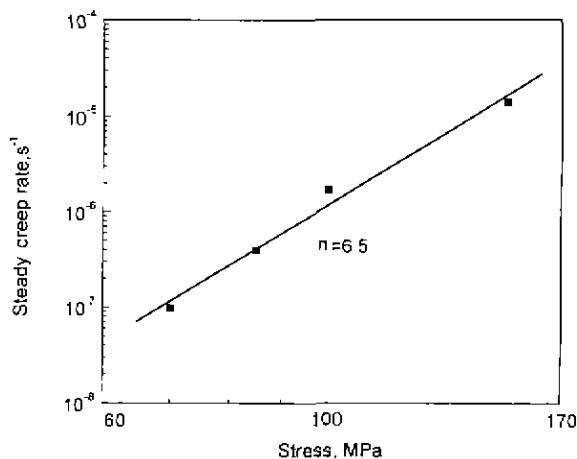


图 3 合金稳态蠕变速率与外加应力的关系

Fig.3 Dependence of the steady state creep rate of the alloy on applied stress at 1223 K

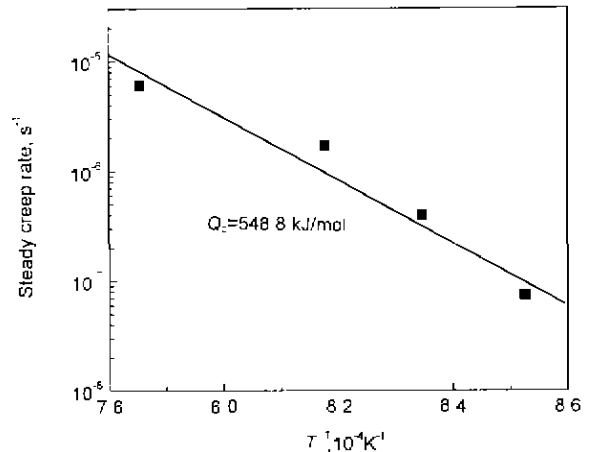


图 4 合金稳态蠕变速率与温度的关系

Fig.4 Dependence of the steady state creep rate on temperature of the alloy under 100 MPa



图 5 合金蠕变后的 TEM 像

Fig.5 TEM image of sub-grain boundary in sample crept at 1173 K under 150 MPa

加, 往往意味着断裂过程的开始. 一般来说, 蠕变速率增加的原因可能是显微组织的变化或是晶界空位和蠕变裂纹的形成与扩展. 在高温合金中, 区分这两种原因的方法可由蠕变断裂时间 (t_f) 和加速蠕变开始时间 (t_c) 比值来判定. 对蠕变期间组织稳定的合金而言, t_f/t_c 大约为 1.5.

在研究的温度及应力范围内, 该合金每一种蠕变制度下的 t_f/t_c 值在 1.48—1.71 之间, 这与该合金蠕变后的组织变化不大相一致, 所以, 合金蠕变断裂主要靠蠕变裂纹的形成与扩展. 断口的 SEM 观察 (图 6) 表明, 断口表面氧化较厉害, 而且, 每个断口都显示两种典型的形貌: 一是共晶胞内由韧窝组成的韧性区, 另一个是沿晶界的撕裂棱, 不是典型的沿晶蠕变断口.

图 7 表明合金蠕变断裂数据遵守 Monkman-Grant 规律^[14], 可表达为

$$\lg t_f + 0.8934 \lg \dot{\epsilon} = -4.2239$$

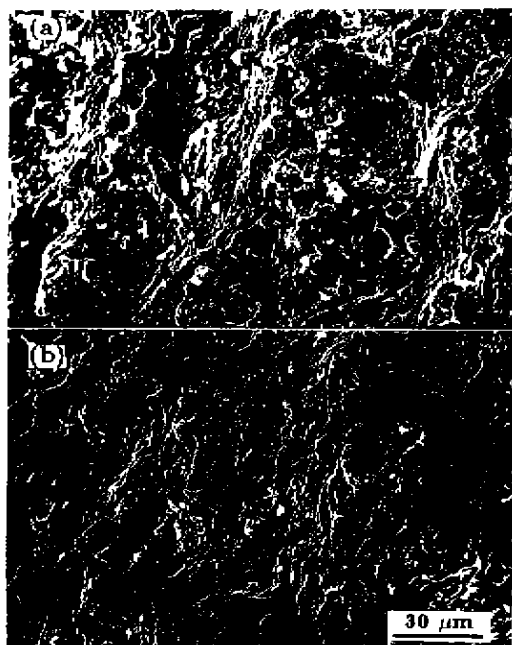


图6 合金的蠕变断口

Fig.6 Fractographs of the alloy crept at 1273 K under 100 MPa (a) and at 1223 K under 100 MPa (b)

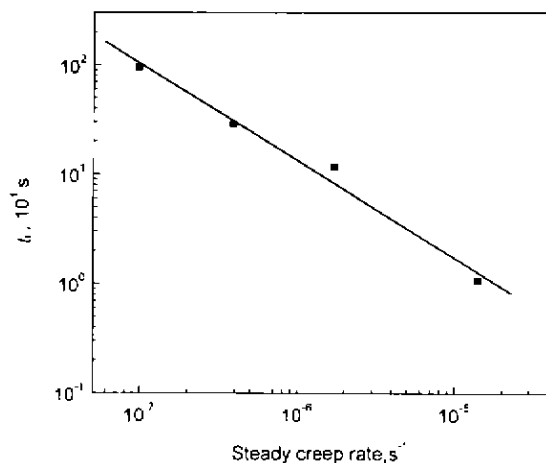


图7 合金蠕变断裂时间与蠕变速率的关系

Fig.7 Dependence of the time to fracture on creep rate of the alloy at 1223 K

蠕变断裂时间与温度和外加应力的关系可写成^[15]

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

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 为蠕变断裂激活能, R 为气体常数,

T 为绝对温度. 外加应力为 100 MPa 时, 蠕变断裂激活能 $Q_f=392.4$ kJ/mol, 小于表观蠕变激活能 Q_c . 因此, 合金抗蠕变断裂的能力小于抗稳态蠕变的能力, 表现为较长的稳态蠕变阶段.

3 结论

(1) 铸态 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金组织由 β -NiAl 相和 α -Cr 相组成的共晶胞及胞界处不连续分布的 Heusler(Ni_2AlZr) 相组成, 经 HIP 处理后, 偏聚于胞界处的 Heusler 相转变为富 Zr 相.

(2) 在本实验制度下, 拉伸蠕变曲线都表现为较短的减速蠕变阶段和较长的稳态蠕变阶段及几乎相同的高的蠕变塑性, 且蠕变后的显微组织不发生变化.

(3) NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金的高温蠕变变形机制为位错滑移和攀移控制下动态回复和动态再结晶, 不是单一的扩散机制.

参考文献

- [1] Miracle D B. *Acta Metall Mater*, 1993, 41: 649
- [2] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. *Int Mater Rev*, 1993; 38: 103
- [3] Whittenberger J D, Noebe R D, Joslin S M, Oliver B F. *Intermetallics*, 1999; 7: 627
- [4] Johnson D R, Chen X F, Oliver B F, Noebe R D, Whittenberger J D. *Intermetallics*, 1995, 3: 99
- [5] Darolia R, Walston W S, Nathal M V. In: Kissinger R D, Deye D J, Anton D L, Cetel A D, Nathal M V, Pollock T M, Woodford D A eds, *Superalloys*. Warrendale, PA: TMS, 1996: 3561
- [6] Yang R. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 107
(杨锐. 金属学报, 1997, 33: 107)
- [7] Arzt E, Gralike P. *Acta Mater*, 1998; 46: 2717
- [8] Sauthoff G. *Mater Sci Technol*, 1992, 8: 363
- [9] Whittenberger J D, Noebe R D. *Metall Mater Trans*, 1996, 27A: 2628
- [10] Cline E, Walter J L. *Metall Mater Trans*, 1970; 1: 2907
- [11] Yuan C, Guo J T, Yang H C, Wang S H. *Acta Metall Sin*, 1998, 34: 858
(袁超, 郭建亭, 杨洪才, 王淑荷. 金属学报, 1998; 34: 858)
- [12] Dennison J P, Holmes P D, Wilshire B. *Mater Sci Eng*, 1978; 33: 35
- [13] Noebe R D, Cullers C L, Bowman R R. *J Mater Res*, 1992; 7: 609
- [14] Monkman F C, Grant J. *Proc Am Soc Test Mater*, 1956, 56: 593
- [15] Guo J T, Ranucci D, Picco E, Strocchi P M. *Metall Trans*, 1983; 14A: 2329