

定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的 高温拉伸蠕变行为*

崔传勇 郭建亭 齐义辉 叶恒强

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 研究了定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的显微组织和在 982—1100 °C、50—124 MPa 应力下的高温蠕变行为。该合金是由 NiAl 相、Cr(Mo) 相和少量 Hf 的固溶体相组成。蠕变测试结果表明, 蠕变曲线是由较短的减速蠕变阶段和较长的加速蠕变阶段组成, 且蠕变后的显微组织变化不大。蠕变变形机制是由位错攀移机制所控制。加速蠕变阶段蠕变速率的增加是由于裂纹的形成与扩展引起的。

关键词 NiAl 合金, 拉伸蠕变, 蠕变机制

中图分类号 TG132.3, TG113.25 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)04-0342-05

TENSILE CREEP BEHAVIOR OF DIRECTIONALLY SOLIDIFIED NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf ALLOY

CUI Chuanyong, GUO Jianting, QI Yihui, YE Hengqiang

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

Correspondent: GUO Jianting, professor, Tel: (024)25843531-55498, Fax: (024)23891320,

E-mail: jtguo@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59895152) and National Advanced Materials Committee of China (No.715-005-0030)

Manuscript received 2001-09-12, in revised form 2002-01-08

ABSTRACT The microstructure and tensile creep behaviors of NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy were studied at 982-1100 °C under the applied stress of 50-124 MPa. The alloy is composed of NiAl phase, Cr(Mo) phase and Hf-rich phase. The obtained creep curves have similar shape: a short primary creep and long accelerated creep stages. The post-creep microstructure is almost the same as the original microstructure. The dominant creep deformation mechanism is controlled by the climb of dislocations. The increase of creep rate at beginning of the accelerated creep stage is related to the nucleation and propagation of creep cracks.

KEY WORDS NiAl alloy, tensile creep, creep deformation mechanism

金属间化合物 NiAl 作为高温结构材料的替代材料, 具有许多优点, 如熔点高、密度低、导热性好, 已引起了人们的广泛注意。但其室温塑性差和高温蠕变性能低, 限制了其应用。通过制备定向凝固共晶合金可以获得良好的室温断裂韧性^[1], 但其蠕变性能尚需提高。受已成功试车的 AFN 20^[2] 合金用 Hf 形成 Heusler 相进行弥散强化的启示, 本文作者已系统地研究了 Hf 对 NiAl-Cr(Mo) 合金的影响^[3-6]。

Whittenberger 等人^[7] 系统研究了 NiAl 合金的蠕变性能, 但由于 NiAl 的室温脆性给样品的制备和测试带来了很大的困难, 因此, 文献中给出的大部分数据是以压缩实验为主。为了能够全面反映合金蠕变不同的阶段特征, 本文用拉伸实验的方法研究了定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的蠕变行为, 并对用压缩方法和拉伸实验方法得到的有关蠕变参数进行了比较。

1 实验方法

实验合金采用电解 Ni, 金属 Al, Cr, Mo 和 Hf 元素作为原材料, 在真空感应炉中熔炼并浇注成直径为 36 mm 的圆棒。合金的配料成分(原子分数, %, 下同)为: Ni 33, Al 33, Cr 28, Mo 5.8, Hf 0.2。合金通过提拉法, 在定向真空炉内拉制成直径为 16 mm、长度为 150 mm 的

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

收到初稿日期: 2001-09-12, 收到修改稿日期: 2002-01-08

作者简介: 崔传勇, 男, 1972 年生, 博士生

圆棒 拉伸速度为 5 mm/min, 固-液界面的温度梯度为 70~80 °C/cm. 测试蠕变性能用样品均沿定向凝固方向切割而成, 其尺寸为 2.5 mm×2 mm×16 mm. 蠕变实验在 RCL 3 型高温蠕变实验机上进行.

用扫描电镜 (SEM) 观察和分析了合金的微观组织和断裂形貌. 电镜样品的制备过程为: 线切割出 0.3 mm 的薄片, 机械减薄至 35 μm, 最后离子减薄至样品穿孔. 电镜观察在 JEOL 2010 透射电镜上进行.

2 实验结果及讨论

2.1 显微组织

图 1 是定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的扫描电镜照片. 从图可见, 枝晶轴是由黑色的 NiAl 相组成, 枝晶轴间也存在部分 Cr(Mo) 相, 而枝晶间区是由 NiAl 和 Cr(Mo) 共晶相组成. 这与由层片状 Cr(Mo) 组成的 NiAl-28Cr-6Mo 合金^[1]不同. 文献 [3, 4] 的工作表明, Hf 的加入量 (原子分数) 继续增加到 0.5% 时, 合金的纵截面由白色 Heusler 相环绕的 NiAl 和 Cr(Mo) 共晶胞组成, 大量的 Heusler 相存在于 NiAl/Cr(Mo) 相界上, 这不利于合金综合性能的进一步改善. 可见 Hf 的加入使实验合金偏离共晶成分点, 影响共晶合金的凝固过程. 在 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 的扫描电镜照片上, 还可以见到少量存在于 NiAl/Cr(Mo) 相界上的白色相 (图 1b), 其能谱分析结果为: Al 0.86, Cr 8.62, Ni 6.07, Mo 2.26,

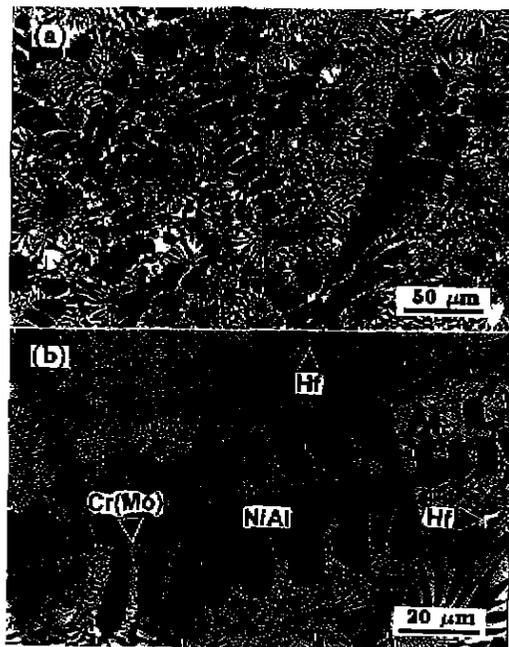


图 1 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的铸态显微组织 SEM 像

Fig.1 SEM images of DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy (dark dendrite—NiAl, inter-dendrite—NiAl+Cr(Mo) eutectic)

(a) longitudinal section (b) transverse section

Hf 82.19 (原子分数, %), 可见白色相为 Hf 的固溶体相. Cui 等^[5]在研究铸造 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金中的 Hf 固溶体相相变规律时发现, 当白色相中 Cr 的原子分数小于 6% 时, 白色相以 Heusler 相的形式存在, 而当 Cr 的原子分数大于 6% 时, 白色相以 Hf 的固溶体相存在. 本实验合金也符合这一规律.

图 2a 是 NiAl 和 Cr(Mo) 相的透射电镜明场像. 由图可见, Cr(Mo) 相中有许多细小弥散的 NiAl 相, 而 NiAl 基体中存在位错, 这主要是由于凝固过程中为匹配晶格常数的差异而产生的. 同时在 NiAl 基体中还大量弥散的 Cr(Mo) 相 (图 2b). 这种弥散分布的 Cr(Mo) 颗粒, 在合金变形过程中会成为位错运动的障碍, 因而可以提高合金的力学性能.

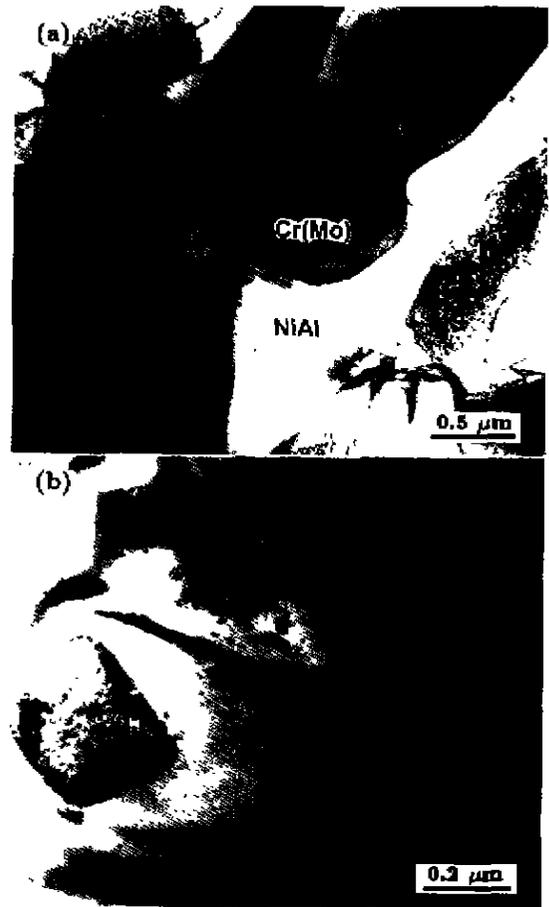


图 2 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的 TEM 像
Fig.2 TEM images of DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy showing the morphologies of NiAl phase and Cr(Mo) phase containing fine NiAl particles (a) and fine Cr(Mo) particles in NiAl matrix (b)

2.2 蠕变曲线和变形机制

图 3 是实验合金在 1050 和 1100 °C 时的蠕变曲线. 可见所有蠕变曲线均形状相似, 即减速蠕变阶段较短和加速蠕变阶段较长. NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的断

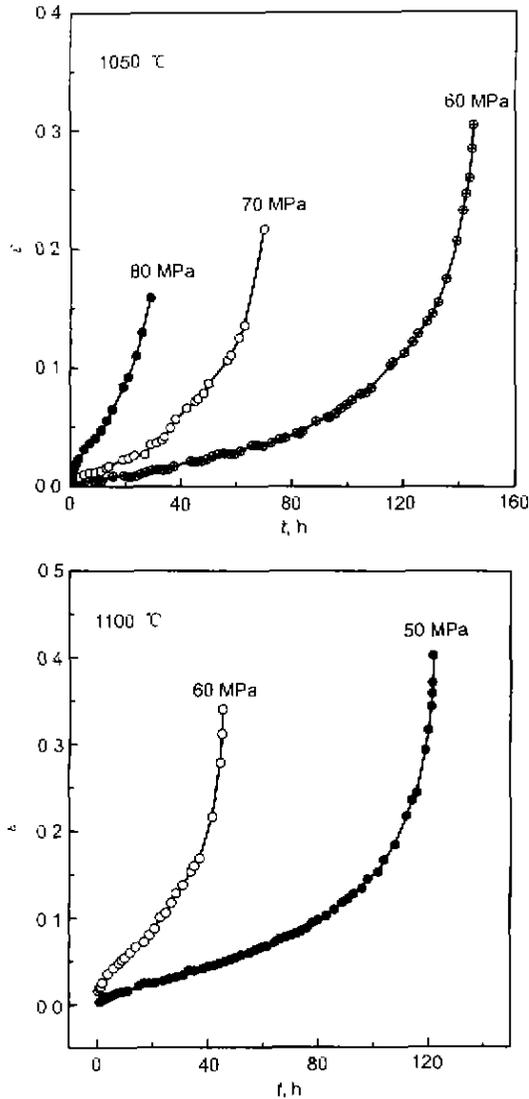


图3 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金在 1050 和 1100 °C 的蠕变曲线
Fig.3 Creep curves of DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy at 1050 °C and 1100 °C

裂延伸率 δ 大于 20%，加速蠕变阶段持续时间约占总时间的 40% 左右，文献 [7] 报道的 NiAl-14.5Ta 合金相应的数据分别为 30% 和 20%。

对大多数合金而言，稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 与热力学温度 T 和施加应力 σ 的关系可用 Dorn 公式 [8] 来表示

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

式中， A 为与合金组织有关的常数， n 为表现应力指数， Q_c 为蠕变激活能， R 为气体常数。在恒温及恒载荷条件下，可分别得到表现应力指数 n 和蠕变激活能 Q_c 。该合金在恒温时，稳态蠕变速率与施加应力的关系见图 4。测得表现应力指数 n 分别为 6.69(1050 °C) 和 4.76(1100 °C)。在恒应力条件下 (50 MPa)，根据稳态蠕变速率和温度的关系测得蠕变激活能 $Q_c=584$ kJ/mol。

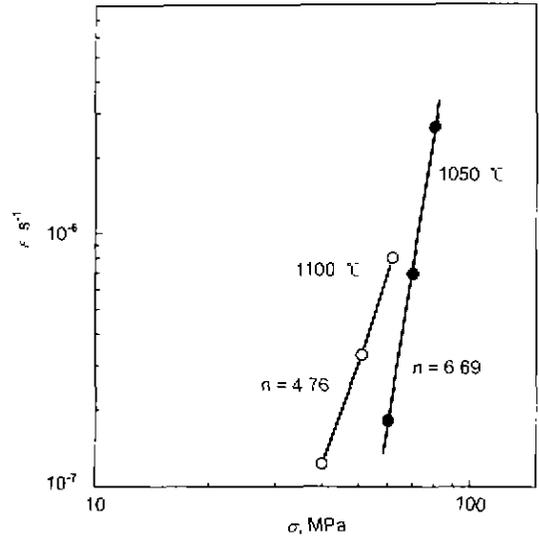


图4 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金稳态蠕变速率与应力的关系
Fig.4 Relationship between steady state creep rate ($\dot{\epsilon}$) and applied stress (σ) of DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy

通常，金属材料的蠕变或变形激活能与高温 (高于 $0.5T_m$ ， T_m 为材料的熔点) 时的自扩散激活能相符合。二元 NiAl 的蠕变激活能为 250—320 kJ/mol^[9]，NiAl-Cr(Mo) 合金 [2] 在温度范围为 923—1123 °C 时的激活能为 457 kJ/mol。而 NiAl-Ta 合金 [7] 的蠕变激活能为 505 kJ/mol。本实验合金蠕变激活能 (584 kJ/mol) 与 NiAl-Cr(Mo) 和 NiAl-Ta 合金的蠕变激活能差别不大，但高于二元 NiAl 和 Ni 在 NiAl 中的自扩散激活能 (200—300 kJ/mol)^[10]。

通过合金的表观应力指数可以推断合金的蠕变机制，表观应力指数 n 为 1、3、5、7 和 8 分别代表晶界扩散控制蠕变 [11]、位错粘滞滑移控制 [12]、晶格自扩散引起的高温攀移控制的蠕变 [13]、体扩散引起的低温攀移过程 [14] 和晶格自扩散控制的稳定结构模型 [15]。本实验合金的表观应力指数 $n=4.76$ ，结合其蠕变激活能，可以推测该合金蠕变是由晶格自扩散引起的位错攀移所控制的。

从表 1 可以看出，在同一温度下，不管是用拉伸蠕变方法，还是用压缩变形方法，所测得的表观应力指数 n 基

表 1 几种 NiAl 合金表现应力指数 n 值的比较
Table 1 Stress exponent (n) of several NiAl alloys

Material	Test method	Temperature, °C	n
DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf	Tension	1100	4.76
	Teusion	1050	6.69
DS NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf	Compression	1100	5.03
	Tension	1050	2.89
NiAl-14.5Ta [7]	Compression	1100	3.04
	Tension	1100	4.76
NiAl-28Cr-6Mo [1]	Compression	1100	6.38

本一致, 说明不同测试手段不会影响合金的变形机制。

2.3 加速蠕变与蠕变断裂

高温蠕变时, 加速蠕变阶段的开始意味着断裂过程的开始, 或者显微组织发生明显变化。蠕变速率增加的原因或是显微组织的变化或是空位和蠕变裂纹的形成和扩展。区分两种原因的方法可由蠕变断裂时间 (t_f) 和第 3 阶段蠕变开始时间 (t_3) 的比值来推断, 对蠕变组织稳定的合金而言, $t_f/t_3 \approx 1.5$ 。

定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金 t_f 与 t_3 关系见图 5。所有数据的 $t_f/t_3 \approx 1.75$ 。这与该合金蠕变后的组织无明显变化一致, 说明裂纹形成与扩展是第 3 阶段蠕变速率开始增加的主要因素。由图 6 可见, 合金断口附近侧面是由大的孔洞和许多聚集在 NiAl 和 Cr(Mo) 相界上的小孔洞组成。由于 Cr, Mo, Hf 元素的固溶强化及 Cr(Mo) 相的弥散强化, 使 NiAl 基体具有较高的强度, 因此合金在蠕变过程中, 断裂先从薄弱环节处 (即 NiAl 和 Cr(Mo) 相界上的 Hf 固溶体处) 开始, 并沿 NiAl/Cr(Mo) 的相界扩展 (图 6 中 A 处), 使 Cr(Mo) 相脱离 NiAl 基体 (图 6 中 B 处), 并导致合金的最终断裂。在本文作者的另一研究^[4]中, 发现合金的高温脆性也是由聚集在相界处的 Heusler 相造成的, 可见聚集在 NiAl/Cr(Mo) 相界处的 Hf 降低了 NiAl/Cr(Mo) 的界面结合强度。

图 7 表明该合金蠕变断裂遵循 Monkman-Grant 规律^[16], 可表达为

$$\lg t_f + 0.778 \lg \dot{\epsilon} = -3.079 \quad (2)$$

此式提供了估算蠕变寿命的方法, 在一定范围内, 可以通过短期蠕变实验获得的稳态蠕变速率推测长期寿命; 该式

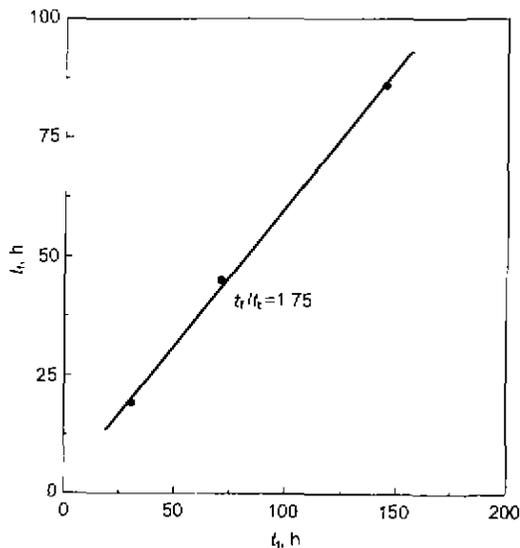


图 5 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金在 1050 °C 蠕变断裂时间与蠕变第 3 阶段开始时间的关系曲线

Fig.5 Relationship between the time to fracture (t_f) and the time to onset of accelerated creep stage (t_3) of DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy

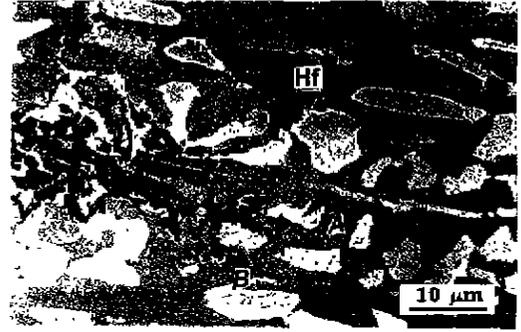


图 6 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金蠕变试样断口附近侧面的裂纹与孔洞

Fig.6 Cracks and cavities existing on the side surface near to the fracture of DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy (A—crack along the NiAl/Cr(Mo) interface, B—missing Cr(Mo) phase)

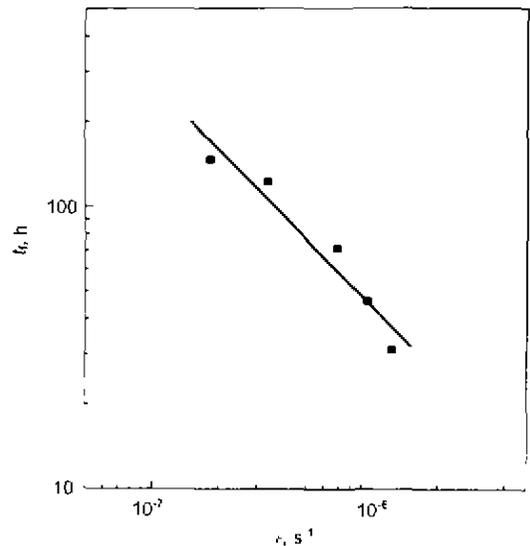


图 7 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金蠕变断裂时间与稳态蠕变速率的关系

Fig.7 Dependence of the time to fracture (t_f) on the steady creep rate ($\dot{\epsilon}$) of DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy

同时反映断裂过程是由蠕变裂纹扩展速率决定的。合金的蠕变断裂时间 t_f 与温度 T 和施加应力 σ 的关系可写成

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

式中, B' 为常数, m 为表现应力指数, Q_f 为蠕变断裂激活能。在恒定应力下, 将 $\lg t_f$ 与 $1/T$ 作图 8, 求得直线斜率即断裂激活能 $Q_f=469 \text{ kJ/mol}$ ($Q_f/Q_c=0.80$), 与式 (1) 中的激活能数值差别不大。

2.4 持久寿命

表 2 列出了 NiAl-Cr(Mo)-Hf 系合金的持久寿命, 并与 DS NiAl-0.5Hf-0.5Ga 合金进行了比较。NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金系在 982 °C 时的持久寿命低于 DS NiAl-0.5Hf-0.5Ga, 说明该合金仍需要优化工艺条件及

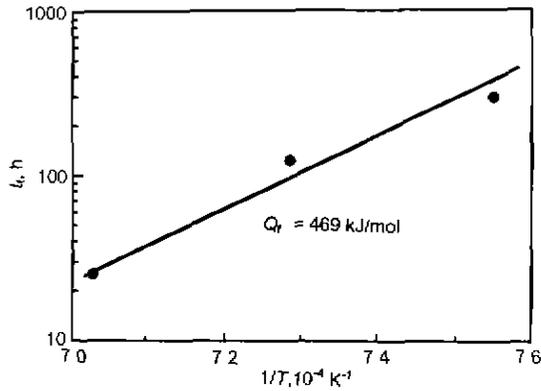


图8 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金蠕变断裂时间与温度的关系

Fig.8 Relationship between the time to fracture (t_f) and temperature (T) of NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf alloy

表2 不同条件下几种合金的持久寿命和伸长率

Table 2 The time to fracture and elongation of several NiAl alloys

Material	Temperature, °C	σ , MPa	Life, h	δ , %
DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf ¹⁾	982	124	25.0	35.3
	982	110	54.0	33.0
	982	100	107.0	25.0
	1050	80	31.0	15.0
	1050	70	71.0	31.0
NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf ¹⁾²⁾	1050	60	145.0	31.0
	1050	60	49.0	36.0
	1050	70	38.5	41.0
NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf ¹⁾²⁾	982	124	17.5	41.0
	1050	60	59.5	51.0
DS NiAl-0.5Hf-0.5Ga ²⁾	982	124	69.0	

1) as-grown alloy, 2) HIPed alloy

寻找准确的共晶成分点。对于 DS NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金而言, 在 1050 °C、60 MPa 下制备态合金性能低于热等静压处理态, 这一方面与热等静压可有效消除合金中的缺陷有关, 而更重要的是在制备态时大量存在与 NiAl/Cr(Mo) 相界处的 Heusler 相经热等静压处理后重新分布, 强化了基体, 因而提高了持久寿命。随着 Hf 含量降至 0.2, 尽管合金的瞬时拉伸性能降低^[18], 但蠕变及持久寿命却明显优于含 Hf 为 0.5 的 DS NiAl 合金。如 1050 °C、60 MPa 时, 含 0.2Hf 合金的持久寿命为 145 h, 而含 0.5Hf 合金的持久寿命为 49 h。当合金中的 Hf 存在于相界时, 不利于合金持久性能的提高。因此, 必须调整 Hf 的含量及选择合适的工艺条件, 以获得良好的综合性能。

3 结论

(1) 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金铸态组织由枝晶轴 NiAl 和枝晶间 NiAl 和 Cr(Mo) 共晶组成。NiAl/Cr(Mo) 相界处分布有少许 Hf 的固溶体, 其成分(原子分数, %)为: Hf 82.19, Al 0.86, Cr 8.62, Ni 6.07, Mo 2.26。

(2) 拉伸蠕变曲线表现相似的特征, 即较短的减速蠕变阶段和较长的第三蠕变阶段。从表观应力指数 n 和蠕变激活能 Q 推断, 定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金的蠕变变形是由位错攀移机制所控制。

(3) 加速蠕变阶段蠕变速率的增加是因为裂纹的形成与扩展, 而且蠕变断裂数据基本符合 Monkman-Grant 关系。

(4) 与 DS NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf 合金相比, DS NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 合金具有优异的持久性能。

参考文献

- [1] Johnson D R, Chen X F, Oliver B F, Noebe R D, Whittenberger J D. *Intermetallics*, 1995, 3: 29
- [2] Daroha R, Wabston W S, In Nathal M V, Daroha R, Liu C T, Martin P L, Miracle D B, Wagner R, Yamaguchi M eds. *Structural Intermetallics*, New York: The Minerals, Metals & Materials Society, 1997: 585
- [3] Guo J T, Cui C Y, Chen Y X, Li D X, Ye H Q. *Intermetallics* 2001, 9: 287
- [4] Cui C Y, Guo J T, Qi Y H, Ye H Q. *Sci Mater* 2001; 14: 2437
- [5] Cui C Y, Guo J T, Qi Y H, Ye H Q. *Metall Mater Trans*, 2001; 42: 1700
- [6] Cui C Y, Chen Y X, Guo J T, Qi Y H, Ye H Q. *Mater Sci Eng*, 2002; 325A: 187
- [7] Whittenberger J D, Noebe R D, Johnson D R, Oliver B F. *Intermetallics*, 1997, 5: 173
- [8] Mukherjee A K, Bird J E, Dorn J E. *ASM Trans Q*, 1969; 62: 155
- [9] Whittenberger J D. *J Mater Sci*, 1988; 23: 235
- [10] Noebe R D, Cutlers C L, Bowman R R. *J Mater Res*, 1992, 7: 609
- [11] Coble R L. *J Appl Phys*, 1963, 34: 1679
- [12] Mohamed F A, Langdon T G. *Acta Metall*, 1974, 22: 779
- [13] Weertman J. *J Appl Phys*, 1957; 28: 362
- [14] Robinson S L, Sherby O D. *Acta Metall*, 1976, 24: 399
- [15] Gonzalez Doncel G, Sherby O D. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 2792
- [16] Monkman F C, Grant J. *Proc Am Soc Test Mater*, 1956; 56: 593
- [17] Cui C Y, Guo J T, Qi Y H, Ye H Q. *J Mater Sci Technol*, 2002; 18: 181
- [18] Cui C Y. *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2002 (崔传勇. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2002)