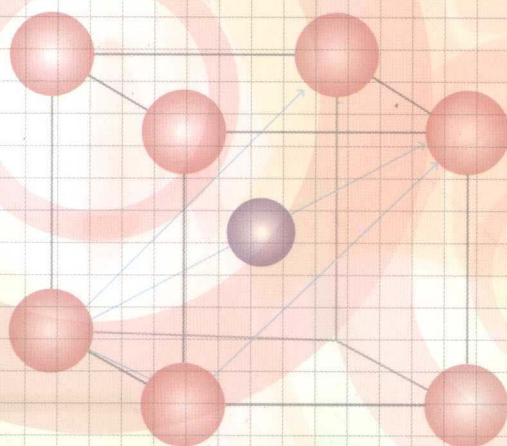


DUOXIANG NIELV JINSHU JIAN HUAHEWU
DE LIXUE XINGNENG

多相镍铝金属间化合物的力学性能

韩 萍 齐义辉 著



東北大學出版社
Northeastern University Press

©韩 萍 齐义辉 2012

图书在版编目 (CIP) 数据

多相镍铝金属间化合物的力学性能/韩萍, 齐义辉著. —沈阳: 东北大学出版社, 2012. 5

ISBN 978 - 7 - 5517 - 0136 - 5

I. ① 多… II. ① 韩… ② 齐… III. ① 金属间化合物结构—力学性能—研究
IV. ① O76

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 084306 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph@neupress.com

http: //www. neupress. com

印 刷 者: 沈阳航空发动机研究所印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 170mm × 240mm

印 张: 11.75

字 数: 237 千字

出版时间: 2012 年 5 月第 1 版

印刷时间: 2012 年 5 月第 1 次印刷

责任编辑: 王兆元 潘佳宁

责任校对: 叶 子

封面设计: 刘江旸

责任出版: 唐敏智

ISBN 978 - 7 - 5517 - 0136 - 5

定 价: 24.00 元

前 言

NiAl 金属间化合物具有许多突出的优点,它在新材料的研制中受到了特别的重视。与 Ni 基高温合金相比, NiAl 合金拥有较高的熔点 (1638°C)、较低的密度、极高的结构稳定性、良好的热传导性、优异的抗氧化性能等;相对于其他金属间化合物而言, NiAl 合金有更低的韧脆转变温度 (BDTT);而与陶瓷材料比较起来, NiAl 还能够使用传统的方法进行冶炼和加工。NiAl 及其合金除了有望在航空航天领域得到应用外,在原子能工业、催化工业及电子工业等领域都有着潜在的应用前景。

自 20 世纪 70 年代以来,世界各国的科学家对 NiAl 及其合金开展了广泛而深入的基础研究和应用研究,对 NiAl 的微观结构、合金化、多晶、单晶、复合材料的机械性能、变形机制、环境特征等性能均进行了比较系统和深入的研究,取得了丰富的研究成果。张永刚、郭建亭等于 2001 年出版了《金属间化合物结构材料》(国防工业出版社),详细论述了 NiAl 及其合金的物理性能、化学性质、力学性能、制备方法、改善 NiAl 合金的途径以及 NiAl 的应用等方面的内容。郭建亭于 2003 年底出版了专著《有序金属间化合物镍铝合金》,系统地介绍了在 NiAl 研究方面取得的科研成果。NiAl 及其合金的研究尽管从合金化、热处理、组织结构到引入塑性相,从多晶、定向凝固到单晶,从快速凝固、复合材料到定向共晶等方面都取得了明显进展,但到目前为止,仍然没有一种工艺方案能同时弥补 NiAl 基合金室温塑性差和高温强度低这两点不足。制备多相合金被认为是使 NiAl 金属间化合物成为实用的结构材料的有效方法之一。本书著者十多年来一直从事多相 NiAl 基合金强韧化研究,采用普通铸造、定向凝固、高温梯度定向凝固、快速凝固等技术从

宏合金化、微合金化、塑性相韧化、相变等方面来改善 NiAl 基多相合金的力学性能。本书从 NiAl 基多相合金的力学性能出发,从拉伸性能、压缩性能、蠕变和超塑性等方面,详尽展现了著者多年来在多相 NiAl 基金属间化合物研究上的科研成果。

本书共分 6 章,第 1 章概述 NiAl 合金的研究现状;第 2 章至第 6 章反映了著者在几种多相 NiAl 基金属间化合物方面的研究成果。第 2、3、4、5 章由渤海大学韩萍撰写,第 1 章和第 6 章由辽宁工业大学齐义辉撰写。崔传勇、姜肃猛、孙广天、李慧、杨旭光、孟娟、马胜男、侯春、李菲菲等参与了图片处理和资料收集等工作,在此表示衷心感谢。

本书是一本具有较高参考价值的参考书,可作为应用物理、材料科学与工程等专业的本科高年级学生、研究生和相关科研人员的学习参考书。

由于时间和水平的限制,书中难免存在不妥或错误之处,恳请读者批评指正。

著 者

2012 年 2 月

目 录

前 言

第1章 NiAl 及其多相合金	1
1.1 NiAl 的基本物理性质	1
1.2 NiAl 化合物的变形机制和基本力学性能	3
1.2.1 滑移系统	3
1.2.2 屈服强度和流变行为	3
1.2.3 塑性与断裂	4
1.2.4 改善 NiAl 的塑性	5
1.3 NiAl 合金的蠕变	5
1.3.1 单相 NiAl 的蠕变	5
1.3.2 多相 NiAl 基金属间化合物的蠕变抗力	6
1.3.3 抗蠕变 NiAl 基合金	7
1.4 NiAl 金属间化合物超塑性研究进展	8
1.4.1 等轴 NiAl 及其合金的超塑性	9
1.4.2 非等轴晶 NiAl 合金的超塑性	9
1.5 多相 NiAl 基金属间化合物合金	10
1.5.1 NiAl 的合金化	10
1.5.2 塑性相增韧 NiAl 合金	11
1.5.3 典型的多相 NiAl 基合金	12
1.6 本书研究的内容、意义和方向	16
本章参考文献	18
第2章 多相 NiAl 基合金的拉伸行为	24
2.1 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金与拉伸行为	24
2.1.1 试验材料与方法	25
2.1.2 显微组织	25
2.1.3 韧脆转变	28
2.2 多相 NiAl-Fe(Nb) 合金与拉伸行为	33

2.2.1	试验材料与方法	34
2.2.2	NiAl-Fe(Nb)合金的显微组织	34
2.2.3	制备工艺与拉伸行为	36
2.3	NiAl-Mo(Hf)合金及其拉伸行为	39
2.3.1	试验材料与方法	40
2.3.2	DS Ni-30Al-5Mo-0.5Hf合金的显微组织	40
2.3.3	定向凝固 NiAl-Mo(Hf)合金的室温断裂和反常 屈服行为	41
2.4	NiAl-Cr(Mo)-W/Nb合金及其拉伸性能	43
2.4.1	试验材料与方法	44
2.4.2	合金的显微组织	44
2.4.3	NiAl-Cr(Mo)-W/Nb合金的拉伸性能	47
	本章参考文献	50
第3章	多相 NiAl 基合金的压缩性能	54
3.1	NiAl-33.5Cr-0.5Zr合金的压缩行为	54
3.1.1	试验材料与方法	54
3.1.2	高温压缩性能	54
3.2	NiAl-Mo(Nb)合金及其压缩性能	57
3.2.1	试验材料与方法	58
3.2.2	NiAl-Mo(Nb)合金显微组织	59
3.2.3	压缩屈服强度	61
3.2.4	压缩真应力-真应变曲线	61
3.2.5	高温变形时的应力指数和变形激活能	62
3.2.6	NiAl-Mo(Nb)合金断裂韧性与裂纹扩展	64
3.3	电弧炉熔炼的 Ni-30Al-8Mo-2Nb, Ni-40Al-8Mo-2Nb 和 Ni-50Al-8Mo-2Nb 合金	65
3.3.1	试验材料与方法	65
3.3.2	显微组织	65
3.3.3	压缩屈服强度	67
3.3.4	压缩真应力-真应变曲线	67
3.3.5	高温变形时的应力指数和变形激活能	68

3.4 定向凝固 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金及性能	70
3.4.1 试验材料与方法	70
3.4.2 定向凝固 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金的显微组织与分析	71
3.4.3 定向凝固态 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金的压缩性能	73
3.4.4 定向凝固 NiAl-Cr(Mo)-Hf 合金的高温均匀化处理	75
3.4.5 合金的硬度	79
3.5 定向凝固 NiAl-Mo(Hf) 合金的压缩性能	80
3.6 NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的硬度及压缩行为分析	81
3.7 NiAl-Fe(Nb) 合金韧性与断裂	83
3.7.1 试验方法	83
3.7.2 NiAl-Fe(Nb) 断裂韧性与裂纹扩展行为	84
本章参考文献	85
第4章 多相 NiAl 基合金的蠕变行为	87
4.1 NiAl-33.5Cr-0.5Zr 合金高温拉伸蠕变行为	87
4.1.1 试验材料与方法	87
4.1.2 蠕变曲线	87
4.1.3 蠕变机制	88
4.1.4 加速蠕变与蠕变断裂	90
4.2 DS NiAl-Fe(Nb) 合金的蠕变	92
4.2.1 试验材料与方法	93
4.2.2 DS NiAl-Fe(Nb) 合金蠕变曲线	93
4.2.3 减速蠕变	94
4.2.4 稳态蠕变机制	95
4.2.5 加速蠕变与蠕变断裂	98
4.3 DS NiAl-Fe(Nb) 合金的变温蠕变行为	100
4.4 DS NiAl-Mo(Hf) 合金的蠕变行为	101
4.4.1 试验材料与方法	101
4.4.2 蠕变曲线	101
4.4.3 合金的蠕变机制	102
4.4.4 加速蠕变与蠕变断裂	103
4.5 DS NiAl-Cr(Mo)-W/Nb 合金的拉伸蠕变	105

4.5.1	试验材料与方法	105
4.5.2	蠕变曲线	105
4.5.3	蠕变机制	106
4.5.4	蠕变断裂	108
	本章参考文献	110
第5章	多相 NiAl 基合金的超塑性	113
5.1	金属间化合物超塑性研究进展	113
5.1.1	铝化物及其合金的超塑性	113
5.1.2	其他金属间化合物的超塑性	116
5.1.3	非等轴晶合金的超塑性	117
5.2	定向凝固 NiAl-Fe(Nb) 合金的超塑性	117
5.2.1	试验材料与方法	117
5.2.2	DS NiAl-Fe(Nb) 合金的真应力-真应变曲线	118
5.2.3	DS NiAl-Fe(Nb) 合金超塑性变形的延伸率	119
5.2.4	应变速率敏感指数	120
5.2.5	超塑性变形的表观激活能	121
5.2.6	超塑性变形的组织演化	121
5.2.7	超塑性变形机理	123
5.2.8	超塑性断口	127
5.2.9	超塑性变形的孔洞行为	128
5.3	定向凝固 NiAl-Mo(Hf) 合金的超塑性变形行为	129
5.3.1	超塑性变形的力学行为	129
5.3.2	DS NiAl-Mo(Hf) 合金超塑性变形的显微组织及 变形机理	131
5.3.3	超塑性断口和孔洞行为	133
	本章参考文献	134
第6章	微量元素与 NiAl 基合金的力学性能	138
6.1	C 对 NiAl 合金的影响	138
6.1.1	试验材料与方法	138
6.1.2	铸态 NiAl-C 合金显微组织	139
6.1.3	力学性能	141

6.1.4	1150℃处理后的 NiAl-C 合金	143
6.1.5	1200℃处理后的 NiAl-C 合金	146
6.1.6	1250℃处理后的 NiAl-C 合金	149
6.2	B 对 NiAl 的组织 and 性能的影响	151
6.2.1	试验材料与方法	152
6.2.2	NiAl-B 合金的显微组织	152
6.2.3	NiAl-B 合金的力学性能	153
6.3	微量元素 P 对 NiAl-34Cr 合金显微组织和力学性能	155
6.3.1	试验材料与方法	156
6.3.2	铸态 NiAl-34Cr-P 合金的显微组织	156
6.3.3	相组成分析	157
6.3.4	合金的硬度与压缩性能	158
6.3.5	NiAl-34Cr-P 合金的均匀化热处理	159
6.4	C 对 NiAl-34Cr 合金力学性能的影响	160
6.4.1	试验材料与方法	161
6.4.2	铸态 NiAl-34Cr-C 合金显微组织	161
6.4.3	铸态 NiAl-34Cr-C 合金的力学性能	163
6.4.4	1100℃处理后的 NiAl-34Cr-C 合金	165
6.4.5	1200℃处理后的 NiAl-34Cr-C 合金	166
6.4.6	1250℃处理后的 NiAl-34Cr-C 合金	167
6.5	定向凝固 NiAl-Cr(Mo)-Hf/Ho 合金组织与力学性能	170
6.5.1	试验材料与方法	170
6.5.2	显微组织	171
6.5.3	NiAl-Cr(Mo)-Hf/Ho 合金的硬度	176
	本章参考文献	177

第1章 NiAl 及其多相合金

近年来,随着航空航天事业的迅猛发展,对高温、高比强度和高比刚度材料的需求愈来愈高,迫切需要新的抗高温蠕变的先进结构材料来替代 Ni 基高温合金。目前使用的 Ni 基高温合金以 Ni_3Al 作为强化相,使用温度已超过 1100°C ,达到材料绝对熔点的 80% 以上,已接近 Ni 基高温合金使用温度的上限。因此,必须寻找到熔点更高、密度更低、具有更高的弹性模量及优良的抗氧化性能的材料。

长程有序金属间化合物 NiAl 具有熔点高、密度低、抗氧化性能好、优良的导热性等一系列独到的特点,使 NiAl 合金作为下一代新型宇航用高温结构材料有着广泛的应用前景^[1]。近 40 年来,世界各国的科学家对 NiAl 及其合金展开了广泛深入的基础研究和应用探索。

1.1 NiAl 的基本物理性质

NiAl 的晶体结构为有序立方 B2 结构,空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (见图 1.1)^[1],晶格常数为 0.2887nm ,属 CsCl 型。这种结构可以看成是由两种简单立方结构穿插而成的,Ni 原子和 Al 原子分别占据两种亚晶格的顶点。NiAl 是 Hume-Rothery β 相电子化合物,具有 $3/2$ 的价电子/原子数比。NiAl 的键合类型是金属键和强烈方向性的共价键的混合型。

化学计量比的 NiAl,室温下密度为 $5.90\text{g}/\text{cm}^3$,是 Ni 基高温合金的 $2/3$,比

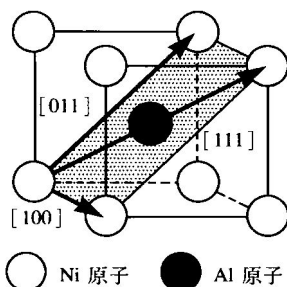


图 1.1 NiAl 的晶体结构

Ni_3Al 还小 1.64 g/cm^3 , 用它制作涡轮导向叶片可以减重 40%。偏离化学计量比及温度变化时, 密度均发生显著变化, 稍高于熔点时, NiAl 熔体密度为 4.75 g/cm^3 [2]。

化学计量比 NiAl 的熔点为 1911K (1638°C), 比现有宇航用 Ni 基高温合金高 300°C 以上, 比金属间化合物 Ni_3Al 也高 250°C , 可有效保证涡轮导向叶片等零件不因过热而烧损。而 Walston 的研究认为, $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 的熔点应为 1955K (1682°C) [3]。最新的研究发现, $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ 的固态过热温度甚至可以接近 1973K (1700°C) [3]。

NiAl 具有较强的热传导能力, 是 Ni 基高温合金的 $4 \sim 8$ 倍。可使涡轮叶片、导向叶片等零件温度分布均匀, 从而使其抗冷热疲劳性能优异, 提高叶片的使用寿命。加入合金元素和偏离化学计量比均使 NiAl 的热传导系数减小 [3,4]。

多晶化学计量比的 NiAl 在室温的杨氏模量 (E) 为 235GPa [5], 稍低于过渡族金属 Fe , Co , Ni 以及 Ni 基高温合金。多晶 NiAl 的杨氏模量随温度的升高而降低的程度较小, 升高 100°C 仅降低约 2% [6]。多晶 NiAl 的杨氏模量在偏离化学计量比 6% 的范围内变化不大。

从 Ni-Al 二元相图 (见图 1.2) [7] 可以看到, Al 含量在 $45\% \sim 60\%$ (原子分数) 范围内, NiAl 相可以在很宽的成分范围内稳定存在, 而且 NiAl 的长程有序结构可以一直保持到熔点。富 Ni 的 NiAl 淬火后发生马氏体相变, 而且马氏体是热弹性的, 具有形状记忆效应 [8]。

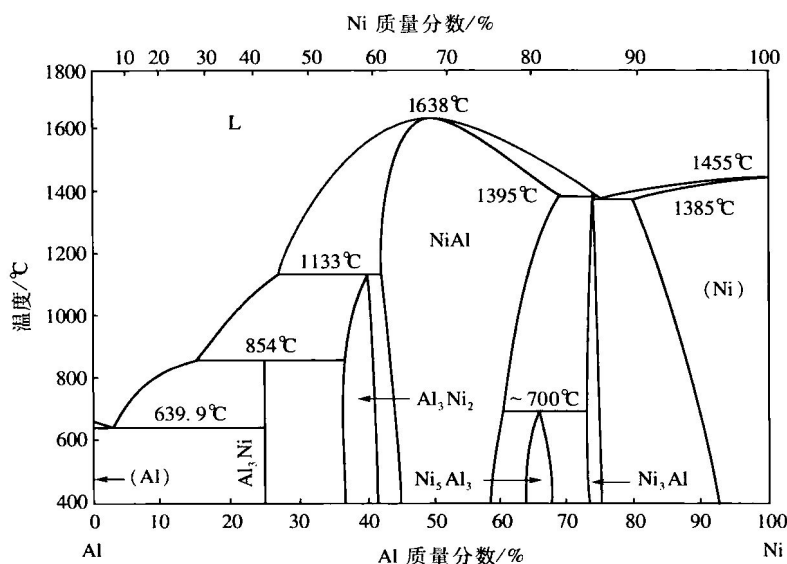


图 1.2 二元 Ni-Al 相图

关于 NiAl, NiAl 合金和先进高温合金的物理性能比较见有关文献^[9]。

1.2 NiAl 化合物的变形机制和基本力学性能

1.2.1 滑移系统

关于近化学计量比 NiAl 单晶和多晶的滑移系已被细致研究^[10]。NiAl 单晶表现出两种完全不同的滑移行为: ①硬取向 $[001]$ (加载方向)单晶, 低温和中温下滑移矢量为 $\langle 111 \rangle$, 高温下为 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$; ②软取向非 $[001]$ 单晶的滑移矢量为 $\langle 001 \rangle$ 。多晶 NiAl 的滑移矢量与软取向非 $[001]$ 单晶一样, 也是 $\langle 001 \rangle$ 。多晶 NiAl 由于只有 3 个独立滑移系, 少于多晶体变形至少 5 个独立滑移系的要求。如果没有其他滑移系的参与, 则 NiAl 的脆性就不可能被克服。

Ball 和 Smallman^[11]最早对软取向 NiAl 单晶进行了系统研究, 确定其滑移系为 $\langle 001 \rangle \{110\}$, 并观察到在正交 $\{110\}$ 面上有交滑移(铅笔式滑移)。Field 等^[12]发现 $[110]$ 取向的 NiAl 单晶存在复杂立方滑移。Loretto 和 Wasilewski^[13]还发现 $[112]$ 取向单晶在 77 ~ 1053K 范围内的立方滑移。

Bowman 等^[14]报道多晶 NiAl 的滑移方向为 $\langle 001 \rangle$, 滑移面为 $\{110\}$ 或 $\{100\}$ 。但在特殊情况下, 也观察到其他滑移矢量, 即 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ ^[15]。在挤压多晶 NiAl 时也观察到非 $\langle 001 \rangle$ 滑移^[13], Baker 等^[16]认为, 非 $\langle 001 \rangle$ 位错的出现可能是由于挤压变形过程中 $\langle 001 \rangle$ 位错交互作用的结果, 不能确定为变形机制的改变。

1.2.2 屈服强度和流变行为

屈服强度是重要的力学性能指标之一。NiAl 合金的屈服强度显著依赖于冶金参数的变化, 如化学成分、晶粒尺寸、冷却速率、表面光洁度、样品制备方法等。单晶 NiAl 的屈服强度还与晶体学取向有很大依赖关系, 表现出各向异性。对 NiAl 多晶合金的屈服强度, 多数研究集中在温度和应变速率的影响上。与体心立方金属类似, NiAl 的力学行为也强烈地依赖于温度的变化^[11, 14, 17]。

Sauthoff 等研究了化学计量比及温度对屈服强度的影响^[18], 表明这是一种正常的强度温度关系, 在中温强度急剧降低, 高温下进一步软化。偏离化学计量比合金室温强度最高, 而高温强度最低。这是由于偏离化学计量比产生结构缺陷, 这些缺陷增加了扩散并导致高温软化, 然而在低温下这些缺陷是不动的, 它们成为变形的障碍物, 起了强化作用。

多晶 NiAl 的屈服强度在 600K 以下几乎不受应变速率的影响, 应变速率敏感指数 $m < 0.01$; 在 600 ~ 1000K 之间, 应变速率的影响有所增加, $m \approx 0.06$; 在高于 1000K 的蠕变变形范围内, 应变速率对强度影响很大, $m \approx 0.18$ ^[14]。

空位对 NiAl 合金的流变应力有显著影响。近化学计量比多晶 NiAl 合金, 从

1000K 以上高温淬火, 冷却速率提高 50 倍, 使大量热空位固定, 可使压缩屈服强度增加约 30%。在材料中加入 0.05% 的 Zr 元素, 冷却速率对强度没有影响^[14]。

晶粒尺寸对多晶 NiAl 屈服强度的影响服从 Hall-Petch 关系, $\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 。式中, σ_0 和 K 随着偏离化学计量比程度的增加而增大。晶粒尺寸对屈服强度的影响因化学计量比变化和第三种组元的加入而变得复杂。偏离化学计量比, 晶粒尺寸的影响变得明显, 偏离化学计量比愈大, 则影响愈强烈。NiAl 合金中加入 0.05(at. %)Zr, 当晶粒尺寸为 16~280 μm 时, 晶粒尺寸对屈服强度不产生影响; 当晶粒尺寸小于 16 μm 时, 晶粒尺寸因素因晶界富 Zr 对屈服强度有强烈影响。

合金元素可以明显改变多晶 NiAl 的强度。Be, B, C, Cr, Cu, Y, Mo, La, Fe, Ga, Zr 等可使 NiAl 多晶产生固溶强化^[19], 硬化率与溶质原子尺寸基本上成正比关系。但合金元素对 NiAl 固溶强化的影响很复杂, 到目前为止, 还没有一种理论能够圆满地解释 NiAl 金属间化合物的固溶强化现象。

1.2.3 塑性及断裂

多晶和软单晶 NiAl 的滑移系为 $\langle 001 \rangle \{011\}$ 或 $\langle 001 \rangle \{001\}$, 它们只能提供 3 个独立滑移系^[20], 不能满足均匀、大量塑性变形至少需要 5 个独立滑移系的条件 (Van mises criterion)^[21], 因此, NiAl 多晶在室温下不可能产生大的塑性变形。目前的试验研究结果均支持这一点, 报道的拉伸塑性在 0~4% 之间变化^[22,23], 且拉、压下均为沿晶断裂, 起因于相邻晶粒的不协调变形, 从而导致滑移系不足。

NiAl 多晶合金存在沿晶和穿晶两种断裂方式。

(1) 沿晶断裂, 即晶界强度小于晶内强度。铸造和挤压成型的 NiAl 合金, 其屈服强度低于断裂强度, 呈沿晶断裂方式。沿晶断裂主要依赖于局部塑性流变, 以产生一个临界尺寸的缺陷作为断裂的核心, 不是晶界杂质作用的结果。同时, 晶界结构模型^[24]表明, NiAl 的晶界不存在周期性结构缺陷, 因此近化学计量比 NiAl 的沿晶断裂只是滑移系不足, 导致晶界变形不协调。

(2) 穿晶断裂, 即晶内强度小于晶界强度。穿晶断裂中裂纹的形核与扩展通常在屈服前产生。用 C, B, Cr 或 Re 合金化的高强度 NiAl 合金, 以完全脆性的穿晶解理方式断裂, 没有任何塑性。同样, 非化学计量比 NiAl 没有任何室温塑性, 也主要以穿晶解理方式断裂。粉末冶金工艺合成的用 Zr, Hf 或 W 合金化的 NiAl 合金的屈服强度较大, 没有表现出明显的拉伸塑性, 通常在屈服点附近沿晶断裂。

随着温度的升高, 多晶 NiAl 的塑性明显提高, 而且存在一个韧脆转变温度

(BDTT), 断裂强度和断裂韧性也同时提高^[25]。脆性—塑性转变现象可由位错攀移机制来解释。在高温下存在热激活变形过程, 位错攀移和位错滑移相结合使 NiAl 变形满足了 5 个独立滑移系条件。断裂方式也由 BDTT 前的沿晶断裂转变为 BDTT 后的穿晶解理断裂。

1.2.4 改善 NiAl 的塑性

改善 NiAl 塑性的一个有效方法是增加滑移系。合金元素 Cr, V, Mn, Ti, Zr, Fe 能促进〈111〉滑移, 同时产生较强的固溶强化效果。量子力学和从头计算表明, 在 NiAl 中加入 Cr, Mn 或 V 可显著降低反相畴界能^[26], 可能开动〈111〉滑移。

微合金化元素(原子分数约为 0.1% 的 Mo, Ga 或 Fe)使软取向的单晶 NiAl 在室温下的延伸率有相当大的提高^[27]。加入 0.1% (原子分数) 的 Fe, 塑性可达 6%, 而不含 Fe 的塑性为 1%。但 Fe 的含量增加, 如 0.5% 或更多, 塑性仅为 2%, 对此尚不能给予完满的解释^[28]。

改善多晶 NiAl 塑性的另一条途径是细化晶粒, 可使脆性—韧性转变温度明显降低^[23,29]。晶粒尺寸减小的极限是纳米晶, 现已成功地制备出晶粒尺寸约为 10nm 的 NiAl^[30]。

还可以通过导入附加的位错源的办法减小脆性。在 NiAl 表面有氧化层或合金中有第二相质点的情况下, 观察到了位错是从相应的界面传播出来^[31]。另外, 添加一个静水压力也能观察到较高的塑性和韧性^[32]。

1.3 NiAl 合金的蠕变

金属和其他材料的高温变形受到各种变性机制的控制, 这取决于温度和应变速率。当温度高于 1/3 熔点时, 变形行为受蠕变过程控制。因此, 高温变形行为都应当是针对强度控制的蠕变机制。

1.3.1 单相 NiAl 的蠕变

NiAl 的蠕变行为与金属或合金类似, 第二阶段或稳态蠕变速率可用 Dorn 方程表示:

$$\dot{\varepsilon} = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (1.1)$$

式中, σ 为外加应力; n 为表观应力指数; Q 为表观激活能; R 为气体常数; T 为绝对温度; E 为弹性模量; A 为常数(与材料的微观结构、堆垛层错能、反相畴界能有关)。

单相金属或合金位错蠕变可分为纯金属型和合金型两类。在纯金属型中位错

的滑动比攀移快得多,蠕变速度受位错攀移越过亚结构障碍的速度控制;而在合金型蠕变中,位错的滑动受溶质原子拖曳,减少了滑动位错的可动性,结果位错滑动成为蠕变速度的控制环节。纯金属型蠕变的应力指数通常为5,合金型蠕变的应力指数通常为3^[33]。

在低应力下,位错运动受到限制,蠕变一般将通过空位向晶界的扩散来实现。这种蠕变机制的特征是应力指数 $n = 1$ 以及蠕变强度对晶粒度的依赖关系明显。Whittenberger^[34]研究发现,在1300K以上和低应变速率情况下,蠕变过程中晶粒粗化,NiAl强度提高。

NiAl的蠕变激活能为220~300kJ/mol,大体相当于NiAl晶格扩散的激活能,蠕变应力指数在5~7之间^[1,10]。表1.1概括了几个二元NiAl的蠕变参数。二元NiAl合金经过蠕变变形后,发现了轮廓清晰的亚结构,亚晶的大小约为10 μm ,亚晶中的位错密度约为 10^{11}m^{-2} ,也就是说,NiAl蠕变具有第二类合金(纯金属型)的特点,蠕变受位错的攀移控制^[35]。

表 1.1 二元 NiAl 的蠕变参数

Al 原子分数 /%	晶粒尺寸 / μm	温度 /K	应力指数 n	激活能 Q /(kJ/mol)
50	12	1200 ~ 1300	6	350
50	450	1073 ~ 1318	10.2 ~ 4.6	283
50	500	1173	4.7	—
50.4	1000	1075 ~ 1750	7.0 ~ 3.3	230 ~ 290
48.25	5 ~ 9	1000 ~ 1400	6.0 ~ 7.5	313
44 ~ 50.6	15 ~ 20	1100 ~ 1400	5.75	314

除位错蠕变外,二元NiAl、(Ni,Fe)Al中^[36]还存在晶界滑动对蠕变的贡献。但晶粒移动导致在晶界结合处的应力集中,并且必须通过晶内的变形来调节,即通过在相关应力-温度范围内晶粒的位错蠕变来调节。随着晶粒尺寸的减小,晶界滑动的作用增大,由此使得总的蠕变抗力减小。

在较高温度及较低的应力下,应变速率与应力的关系偏离了幂指数规律,此时,应力指数为1,即发生了扩散蠕变。

1.3.2 多相 NiAl 基金属间化合物的蠕变抗力

NiAl的蠕变抗力可以通过合金化而明显增加。合金化是通过其他更强的金属间化合物的引入使之形成复相金属间化合物合金,也可认为是金属间化合物的原位复合材料。Sauthoff^[37]研究了含第二相的NiAl基合金的蠕变抗力与第二相体积分数的关系。这些金属间化合物的蠕变抗力随所含高强相体积分数的增加而增大。其中,Laves(TaNiAl)相的强化似乎遵守混合物规则,随TaNiAl相体积分数的增加,蠕变强度线性增加;而NbNiAl相强化的NiAl合金,蠕变抗力明显偏

离直线叠加规律。

多相合金中基体是连续的,而第二相通常分为颗粒和非颗粒两种。Jung 和 Sauthoff^[38]研究了以 B2 结构为基的有 α -Fe 质点的 NiAl-Fe 合金的沉淀强化作用。质点与位错之间发生了相互作用,成为位错运动的障碍。这些障碍可以通过位错攀移越过,于是得到一个应力门槛值 σ_{th} ,这样幂指数规律可表达为

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{\sigma - \sigma_{th}}{E} \right)^n \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (1.2)$$

此应力门槛值与 Orowan 应力成正比,与各种攀移过程的理论相一致^[39],因此, σ_{th} 与对应的质点的距离成反比。

第二相是非颗粒状的合金,各个相都呈连续分布,如层状复合材料和纤维复合材料。Klower 和 Sauthoff^[40]研究了层状组织的 NiAl-Fe 合金中相的分布对蠕变行为的影响。结果发现,只要层间距离大于某一临界值,根据混合物规则,这种层状组织的蠕变抗力与组成相的蠕变抗力有关,此临界距离和位错自由程是一个数量级。如果层间距小于这一临界值,则层间的界面将产生一个附加的强化作用。这种强化效果可以用上述方程中的应力门槛值来描述,此门槛值也与对应的层间距成反比。

在单晶 NiAl 的蠕变过程中,上述两种类型的蠕变机制同时发生作用,至于两种机制的实际影响程度,则依赖于晶体取向以及应力/温度范围。Darolia^[41]报道有 Heusler (Ni_2AlX , $X = Zr, Ti, Nb, Hf$ 等)相析出的 NiAl 单晶具有较高的蠕变性能。然而,单晶不仅强度更高,而且还表现出显著不同的应力依赖关系。但是 NiAl 单晶中的 Si 会导致 G 相 ($Ni_6X_6Si_7$, $X = Hf$ 或 Zr) 的析出^[42], Si 的吸收及 G 相的存在对 NiAl 单晶蠕变行为的影响还没有完全确定。

总之,在具有粗大第二相的合金中,观察到的第二阶段的蠕变速率一级近似地遵循化合物规则,附加强化作用只在含有细小第二相的合金中才能看到。

1.3.3 抗蠕变 NiAl 基合金

目前提高 NiAl 合金蠕变强度所采用的方法通常有:固溶强化、沉淀强化、复合强化等。通过固溶强化提高 NiAl 蠕变强度的合金元素包括 Fe, Nb, Ta, Ti 和 Zr 等^[43]。但这些固溶强化合金的应力指数明显下降,在 3 ~ 4 之间,显然其蠕变方式为受滑移控制的合金型蠕变。固溶强化对改善 NiAl 的性能不够理想,要达到高温合金的水平还需作进一步研究。

将 Ti, Ta, Hf, Zr 和 V 等合金元素添加到 NiAl 中能够生成 Heusler 相 (Ni_2AlX) 或 Laves 相 ($NiAlX$),从而产生沉淀强化效果。在高应力区其高温蠕变性能具有更明显的优势,然而在低应力区,其强度优势仍不明显。Polvani 等人^[44]最早研究了把 Ti 加入到 NiAl 中的情况,发现生成了 NiAl 和 Heusler 相 (Ni_2AlTi) 的双相混合物,极大地提高了蠕变强度,沉淀强化多晶 NiAl 的蠕变强

度明显改善,但应力指数却下降了。这与大多数抗蠕变双相合金的应力指数较基体增大的规律恰好相反,这可能是因为这种双相合金的结构还未达到优化。要有效地提高其蠕变强度,必须优化两相组成和沉淀相颗粒的大小和分布。

定向凝固合金消除了横向晶界,从而使蠕变强度得到提高。在一些定向凝固共晶合金中,如 NiAl-Cr, Mo, V, Re, W, NiAl-NiAlTa, NiAl-NiAlNb 中形成棒状或层片状共晶组织,也显示出较好的抗蠕变性能。在 NiAl 基体中设法生成弥散强化相质点可以提高蠕变强度, W、Mo、碳化物、硼化物等作为弥散相具有代表性。研究表明, HfB_2 和 HfC 对蠕变强度的提高具有显著的效果^[45],其强化机理可归结于位错运动与弥散粒子和亚晶界之间的交互作用。

采用球磨+高温压实工艺制备的 AlN 弥散强化 NiAl 基合金具有优异的抗蠕变性能^[46],达到了高温合金的水平,比强度与高温合金相当。其中 AlN 粒子平均直径为 50nm,体积分数为 10% 或更多。Wen 和 Hu 等人^[47]研制了晶须 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ 复合材料,晶须的长径比为 7.5,体积分数为 0~25%,性能测试结果表明其蠕变强度提高较少,应力指数和基体 NiAl 一样。要改善这种复合材料的性能,就需要通过提高晶须的长径比或利用更高强度的晶须,但基体和增强剂的不匹配性限制了其应用。

郭建亭等^[48]系统地研究了热等静压态 (HIP) NiAl-9Mo, NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf-0.02% P (质量分数) 合金与定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf, NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf, NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 等共晶合金的高温拉伸蠕变行为。研究结果表明,这几种 NiAl 基多相合金具有相似的蠕变曲线,表现为较短的减速蠕变阶段和较长的稳态蠕变阶段及较高的蠕变应变。

两种定向凝固 NiAl-28Cr-5.8Mo-0.2Hf 和 NiAl-28Cr-5Mo-1Hf 合金的蠕变表观激活能分别为 584kJ/mol 和 519.7kJ/mol,而热等静压态 NiAl-9Mo, NiAl-28Cr-5.5Mo-0.5Hf-0.02% P (质量分数) 合金的蠕变表观激活能分别为 415kJ/mol 和 428kJ/mol。Johnson 等^[49]研究了 [001] 硬取向单晶 NiAl 和定向凝固 NiAl-28Cr-6Mo 合金的压缩蠕变行为,其结果表明,在 1100~1300K 范围内 [001] 硬取向单晶 NiAl 的蠕变行为满足 $\dot{\epsilon} = (1.48 \times 10^3) \sigma^{6.3} \exp(-439.3/RT)$ 。

NiAl 合金的蠕变断口表现为塑性断裂和沿胞界断裂的混合特征。NiAl 合金蠕变断裂主要受蠕变裂纹形成和扩展所控制,蠕变断裂数据均符合 Monkman-Grant 关系。

结合 n 和 Q_c 值分析,可以认为所研究的几种 NiAl 合金,在低温高应力下蠕变机制为 Orowan 机制,而在高温低应力下为攀移机制。

1.4 NiAl 金属间化合物超塑性研究进展

NiAl 基合金的超塑性由中国科学院金属研究所郭建亭研究小组在 NiAl 基合