

γ' 晶体的蠕变及持久性能*

陈 麓 邓枝生 吴伯群 丁树深

提 要

本文报导了对以 Ni_3Al 为基的 γ' 单晶体所做的蠕变及持久试验的结果。结果表明, γ' 晶体的稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}_s$ 遵从

$$\dot{\epsilon}_s = C\sigma^m \exp(-Q'_c/RT)$$

的关系。指数 m 仅和温度有关。 $m(850^\circ\text{C}) = 3.95$, $m(950^\circ\text{C}) = 3.62$ 。对 Ni_3Al , $Q'_c = 88$ kcal/g-at. 合金元素 Ti, Nb, W 都使 Q'_c 升高, 其中 Nb 的作用最大, 然而 W 在提高蠕变强度上最有效。

晶体取向对 $\dot{\epsilon}_s$ 有显著影响。 $\langle 111 \rangle$ 取向的 Ni_3Al 晶体 $\dot{\epsilon}_s$ 最低, 持久寿命 t_r 最长。在 1050°C , $\sigma = 5\text{kg/mm}^2$ 时, t_r 可 ≥ 100 小时。 Ni_3Al 单晶体也同样符合 Monkman-Grant 关系 $t_r(\dot{\epsilon}_s)^p = \text{常数}$, 其中 $p = 0.82$ 。

γ' 晶体蠕变中的滑移系统是 $\{111\}\langle 211 \rangle$ 。

一、引 言

以 Ni_3Al 为基的固溶体—— γ' 相——是镍基高温合金中的主要强化相。现代具有最佳高温强度的合金含有 50—60% 的 γ' 相。以前的研究工作证明: 在镍基高温合金的范性变形过程中位错切割 γ' 相^[1], 因此, γ' 相所起的强化作用就和它的结构以及性能有关。

在用铸态多晶样品做实验的过程中, 我们观察到由于晶界结合很弱, 断裂沿晶界发生, 用铸态多晶样品不能得到 γ' 相的真实性能。

本文报导用 $\gamma'(\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{M}))$ 单晶体所得到的稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}_s$ 及持久性能。

二、实 验 方 法

本试验所用的 γ' 晶体共有五种成分。按原子含量是: $\text{Ni}(75\%)\text{Al}(25\%)$; $\text{Ni}(75\%)\text{Al}(20\%)\text{Ti}(5\%)$ (简写 T); $\text{Ni}(75\%)\text{Al}(23\%)\text{Nb}(2\%)$ (简写 N); $\text{Ni}(75\%)\text{Al}(23.6\%)\text{W}(1.4\%)$ (简写 WA); $\text{Ni}(75\%)\text{Al}(22\%)\text{W}(3\%)$ (简写 WB)。

冶炼用的原料是: 电解镍 (99.97%), 精铝 (99.98%), 钨 (99.98%), 铌 (98.8%), 钽 (99.7%)。

在早期的试验中, 单晶体用控制凝固区间的降温速率的办法获得。合金料在 Al_2O_3 坩

* 1972 年 12 月 27 日收到。

坩中熔化后加热至 1600°C 以上以保证足够的过热度, 保温约 30 分钟后在凝固区间以 $2\text{--}2.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速率降温. 后期用 Bridgman 法来制备晶体. 坩从高温区下降的速度在 $0.5\text{--}1.0\text{ mm}/\text{分}$ 之间. 后期所制得的 Ni_3Al 是单相的, 前期的则有少量 γ 相, 虽经 1310°C 八小时的均匀化处理 γ 相也不溶入 γ' 基体中.

含 Nb、Ti 和 W 的晶体大都是单相的, 前两种晶体有轻微的胞状不均匀性, 含 W 的晶体不均匀性略大.

试验分蠕变试验和持久试验两部分. 单做蠕变试验的晶体是属于早期的, 而做持久试验的晶体则是后期的.

晶体的取向见图 1. 蠕变试样长约 32mm , 平行部长约 20mm , 直径约 3.7mm . 持久试样长 40mm 以上.

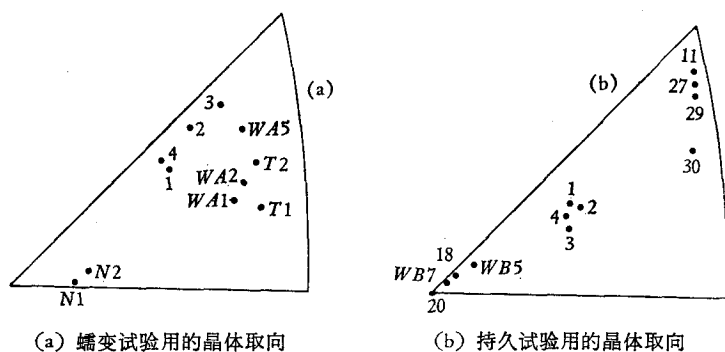


图 1

试样在车床加工后用电解法抛去 $0.2\text{--}0.3\text{mm}$ 的表面层. 电解液是 $65\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 15\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 20\% \text{H}_2\text{O}$.

炉温控制精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$, 测量形变量精度在蠕变试验中为 $0.5\mu\text{m}$. 在持久试验中为 0.01mm .

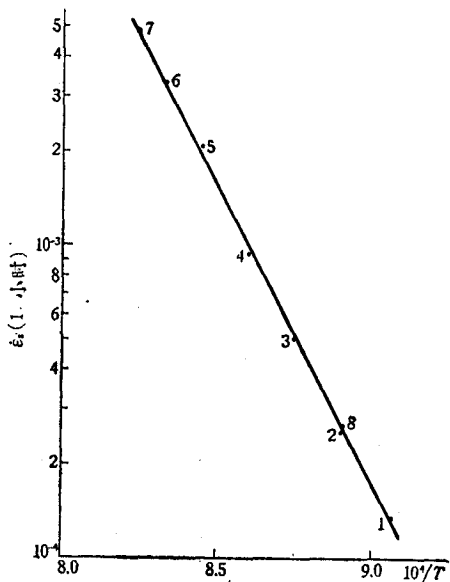


图 2

在蠕变试验中我们需要研究温度和应力对稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}_s$ 的影响. 其前提是保持样品内部结构基本不变. 较好的办法是单样品变温或变应力法, 即在恒温下较快地改变载荷或在恒载荷下尽快地改变炉温以继续求出 $\dot{\epsilon}_s$ 的方法. Lawley^[2] 和 Mukherjee^[3] 等注意到了检验这种单样品的可靠性的方法. 我们认为这是重要的. 图 2 是蠕变用的 Ni_3Al No. 2 晶体的情况, 试验的顺序是 $1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow 7 \rightarrow 8$, 从 $1 \rightarrow 7$ 试验温度从 $830\text{--}940^{\circ}\text{C}$ 递增, 之后温度又降回原来的 850°C , 得到第 8 点. 这数据表明晶体的性能基本未变, 用单晶样品法所得数据是可靠的.

我们所用的蠕变试验机是恒载荷试验机而不是恒应力试验机. 由于 $\dot{\epsilon}_s \propto \sigma^m$, m 又在 3.5

以上(见后),所以有必要考虑修正.

用足注“0”表示在某个蠕变试验开始时的物理量,以 p 表示恒载荷,于是有

$$\frac{1}{l} \frac{dl}{dt} = C \left(\frac{p}{A_0} \frac{l}{l_0} \right)^m.$$

积分之,得

$$\frac{1}{m} \left\{ 1 - \left(\frac{l_0}{l} \right)^m \right\} = C \left(\frac{p}{A_0} \right)^m t, \quad (1)$$

$C(p/A_0)^m$ 正是试验开始瞬间的 $(\dot{\epsilon}_s)_0$. 对应于每一个实测的 l 算出(1)式左端, 写为 $\Delta l'/l_0$ (m 的近似值从未经修正的结果就可以知道), 作出通过 $(\Delta l'/l_0, t)$ 的直线, 其斜率即 $(\dot{\epsilon}_s)_0$. 修正量对于 $\Delta l/l_0$ 大的试样可达 2%.

在试验过程中,用 X 射线测定拉伸轴相对于晶体的转动,以此来研究蠕变中的滑移系统. 除了图 1 中的晶体外,还补充了几个晶体 17, 31, 32, T1, 其取向在图 7 中标出.

三、实验结果和分析

1. 蠕变试验

γ' 晶体的蠕变曲线之例见 Ni_3Al No. 2 (图 3). γ' 晶体的稳态段是颇长的,可以较准确地求得 $\dot{\epsilon}_s$ 值.

$\ln \dot{\epsilon}_s$ 对 $\ln \sigma$, $\ln \dot{\epsilon}_s$ 对 $\frac{1}{T}$ 之例见图 4 和 5.

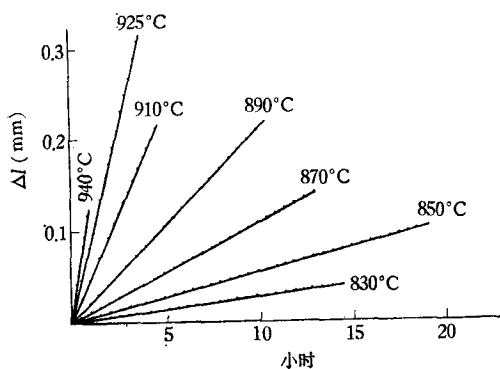


图 3 Ni_3Al No. 2 晶体的蠕变曲线

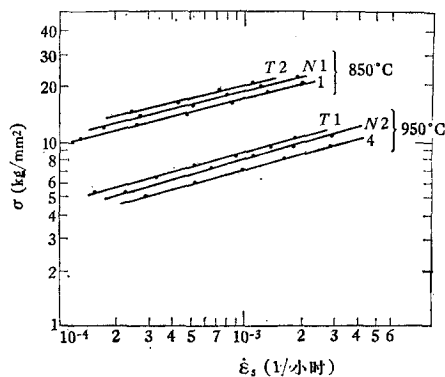


图 4 $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}_s$ 图

实验结果证实 ($W A1, W A2$ 不符合 $\dot{\epsilon}_s \propto \sigma^m$)

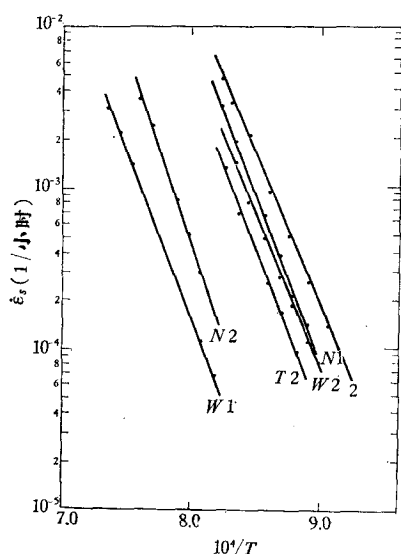
$$\dot{\epsilon}_s = C \sigma^m \exp \left(- \frac{Q'_c}{RT} \right). \quad (2)$$

上式中的 Q'_c 是蠕变表观激活能, m 和 Q'_c 的数值用最小二乘法求出, 列于表 1.

(1) m 值 从表 1 可以看出, 固溶元素 Nb、Ti、W 不影响 m , m 值仅取决于温度:

$$m(850^\circ\text{C}) = 3.95 \pm 0.05,$$

$$m(950^\circ\text{C}) = 3.62 \pm 0.05.$$

图5 $\ln \dot{\epsilon}_s - \frac{1}{T}$ 图表1 m 和 Q'_c

晶 体 号	m	Q'_c kcal/g-at.
Ni ₃ Al-1	3.91(850°C)	88.0
Ni ₃ Al-2	3.85(850°C)	88.0(较佳值)
Ni ₃ Al-4	3.69(950°C)	89.5
T-1	3.66(950°C)	96.7
T-2	4.07(850°C)	92.4(较佳值)
N-1	3.92(850°C)	95.6
N-2	3.53(950°C)	107.1(较佳值)
WA-1		93.8
WA-2		91.2

实验证明, 对 γ' 晶体 m 并不是常数, 也不是整数或半整数. m 是否整数或半整数, 它对温度 T 有无依赖关系是对种种蠕变理论的检验. 如 Weertman 的刃型位错攀移理论要求 $m = 3, 3.5, 4.5^{[4,5]}$, 专门考虑有序结构蠕变的 Flinn 理论要求 $m = 3^{[6]}$. 这

些理论和本试验结果不相符合.

(2) Q'_c 表观激活能是以 (2) 式为定义的.

从 Q'_c 数据可以得出结论: 至少在 830—1080°C 这区间, γ' 晶体的蠕变过程由单一的机制所控制. 表 1 中的 Q'_c 较佳值是根据每组实验点 $\left(\frac{1}{T}, \ln \dot{\epsilon}_s\right)$ 对用最小二乘法得出的直线的均方偏离来确定的.

Ni₃Al 的 1, 2, 3 三个晶体的结果符合得很好. $Q'_c = 88.0$ kcal/g-at.

Ti, W, Nb 都使 Q'_c 增加. 以每 1% 溶入原子来计算 $\partial Q'_c / \partial C$ 按递增次序排列是 Ti, W, Nb.

γ' 晶体的 Q'_c 和含 γ' 相的高温合金的 Q'_c 有密切关系. 例如, 我们所做 Nimonic 80A 型的合金, 其 $Q'_c = 94$ kcal/g-at. 和上述含 Ti 的 γ' 晶体的 Q'_c 相近. 而含 W, Nb 较多的含 γ' 相的高温合金其 Q'_c 也较高.

由于目前缺乏各合金元素在 γ' 晶体中扩散的可靠数据, 而具 L1₂ 结构的晶体中的蠕变理论又未发展成熟, 仅仅靠 Q'_c 不能对蠕变的原子机制作出判断.

2. 持久性能

从所得到的蠕变断裂曲线测得的 $\dot{\epsilon}_s$ 和持久时间 t_r 如表 2.

由表 2 可以看出:

(1) $\langle 111 \rangle$ 取向的 Ni₃Al 晶体其 $\dot{\epsilon}_s$ 最低, 持久时间最长 原因有两方面: 一方面它的取向因子最低. 对 $\{111\}\langle 211 \rangle$ 系统 (见后) $f_{\langle 111 \rangle} = \frac{2}{9}\sqrt{2}$, 而 $f_{\langle 100 \rangle} = \frac{1}{3}\sqrt{2}$. 而 $\dot{\epsilon}_s$ 约 $\propto \tau^4$, 所以仅仅取向因子上的差异可以对 $\dot{\epsilon}_s$ 有 $(3/2)^4 \cong 5$ 倍的影响.

另一方面, 从我们所做的不同取向单晶体的拉伸试验可知, $\langle 111 \rangle$ 取向的晶体其硬化

表 2

晶体号	取向	试验温度 °C	σ kg/mm ²	$\dot{\epsilon}_s$ 1/小时	t_r 小时	$t_r(\dot{\epsilon}_s)^{0.82}$	注
持 Ni ₃ Al1	中部	1000	6	1.57×10^{-3}	>174	>0.88	变形太大停止试验
持 Ni ₃ Al2	中部	1050	5	7.09×10^{-3}	39.1	0.67	
持 Ni ₃ Al3	中部	1050	5	—	40	—	真空试验
持 Ni ₃ Al11	近<111>	1050	5	5.88×10^{-3}	64.5	0.96	
持 Ni ₃ Al18	<100>	1000	6	1.06×10^{-2}	32	0.77	
持 Ni ₃ Al20	<100>	1050	5	1.41×10^{-2}	32.7	0.99	
持 Ni ₃ Al27	近<111>	1050	5	2.06×10^{-3}	>163	>1.02	变形太大停止试验
持 Ni ₃ Al29	近<111>	1050	5	3.33×10^{-3}	106.7	0.99	
持 WB5	近<100>	1050	10	9.0×10^{-3}	>38.5	变形太大停止试验	
持 WB7	近<100>	1050	10	1.61×10^{-2}	24.3		

率最高,而 $\dot{\epsilon}_s \propto (\text{硬化率})^{-1[7]}$ 。

但如果合金中有严重的树枝晶偏析,则 <111> 取向的晶体由于塑性很低,其持久性能反而不如 <100> 取向的。我们所做几个 <111> 取向的 Ni₃(Al, W) 晶体(含 W 10%) 情况就是如此。

(2) <111> 取向的 Ni₃Al 晶体在 1050°C、5kg/mm² 下可持久 100 小时以上。这个性能是镍基单相合金所难以达到的,这说明结构强化(L1₂ 有序结构)比固溶强化有大得多的影响。

(3) t_r 与 $\dot{\epsilon}_s$ 之间的关系 Monkman 和 Grant 最早指出:

$$t_r(\dot{\epsilon}_s)^p = c.$$

这个关系^[8]对于一系列的合金钢、奥氏体钢、镍基高温合金、钛合金、铝合金、铜合金等在不小的温度范围内都是成立的,而且 p 值在 0.75—1.0 之间。随后的一些研究者也都证实了 Monkman-Grant 关系的适用性^[9-11]。Ni₃Al 单晶的数据表明, Monkman-Grant 关系也是适用的:

$$t_r(\dot{\epsilon}_s)^{0.82} \cong 1.$$

因此探讨 Monkman-Grant 关系的本质,深入探索指数 p 和常数 C 的数值规律是蠕变研究上一个有意义的课题。如果它的适用性很广,包括长期蠕变,那末在预测持久时间上是有价值的。

(4) W 的作用 比较 Ni₃Al20 和 WB7 这两个取向基本相同的晶体可见, Ni-Al10.7-W10% 晶体在 1050°C、10kg/mm² 下的 $\dot{\epsilon}_s$ 和 Ni₃Al 在 1050°C、5kg/mm² 下的相仿,证明固溶入 Ni₃Al 的 W 起到较好的强化作用。从第一部分蠕变的实验结果也可以看出, W 对降低 $\dot{\epsilon}_s$ 比 Ti 和 Nb 有效。可惜因为树枝晶偏析的影响, <111> 取向的优点未能发挥。

3. 滑移系统

对蠕变中的滑移系统迄今缺乏系统的研究。蠕变中的滑移系统并不一定和短时拉伸的相同。下面分述试验结果:

(1) 晶体轴向近 <100> 角顶的晶体如 18, 20, WB5, WB7 及近 <111> 角顶的晶体如

11, 在蠕变前后看不出轴向的变化, 晶体的横断面接近圆形, 说明由于晶体取向对称性高, 几个系统同时开动. W B7 晶体蠕变后的断裂面分析如图 6, 表明滑移面是 $\{111\}$, 等效滑移方向是 $\langle 211 \rangle$.

(2) 其他晶体其轴向的变化见图 7. 其中除 Ni_3Al 持 1、持 2 外, 其他晶体轴向变化显然和 $\{P_1\}\langle G_1 \rangle$ 或 $\{P_2\}\langle G_2 \rangle$ 滑移系统(见图 7)相符.

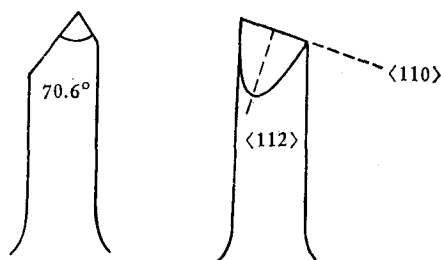


图 6 W B7 蠕变断裂后的断裂面

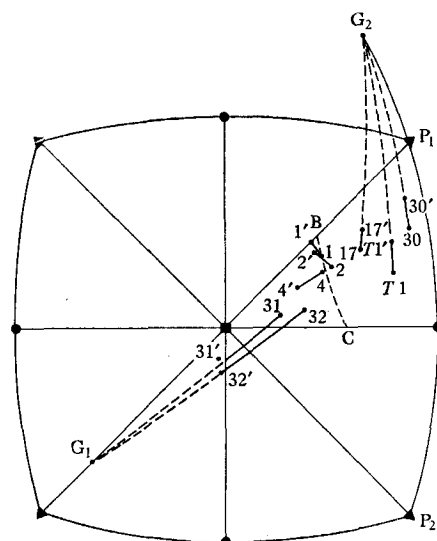


图 7 γ' 晶体轴在蠕变中的变化

Ni_3Al 持 1, 持 2 乍看似乎也可以用主滑移系统来解释, 但主滑移系统所要求的终点位移和 $1', 2'$ 相去颇远. 同时晶体 2 的断裂面是由两个面所成的, 两个面的法线之间夹角 $= 109^\circ$, 恰是两个 $\{111\}$ 面间的角度.

图 7 中 BC 线是对 $\{P_1\}\langle G_1 \rangle$ 系统和 $\{P_2\}\langle G_2 \rangle$ 系统取向因子相等的取向^[12]. 1, 2, 4 三个晶体恰好离 BC 线很近, 蠕变中 $\{P_1\}\langle G_1 \rangle$ 和 $\{P_2\}\langle G_2 \rangle$ 两个系统都开动, 它们轴向的转动是沿两个系统滑移的合成. 这样它们的终点位置 $1', 2', 4'$ 就是可理解的了.

总括以上的分析, γ' 晶体在本试验的温度范围内, 蠕变滑移系统是 $\{111\}\langle 211 \rangle$. Leverant 和 Kear^[12] 曾发现在镍基高温合金 MAR-M200 单晶体中蠕变滑移系统是 $\{111\}\langle 211 \rangle$. 大家知道, 在镍基高温合金的范性形变中位错切割 γ' 相. 基体和 γ' 相又是 $\{100\}_\gamma \parallel \{100\}_{\gamma'}$ 的关系. Leverant 等的实验和本实验结果是相协调的.

四、结 论

(1) γ' 晶体具有很好的蠕变性能. 晶体取向通过取向因子和硬化率影响蠕变性能. $\langle 111 \rangle$ 取向的 Ni_3Al $\dot{\epsilon}_s$ 最低, t_r 最长. 在 1050°C 、 5kg/mm^2 , t_r 可达 100 小时以上. 结构强化的作用比固溶强化大.

(2) Ti、Nb 和 W 三元素中, W 对提高 γ' 晶体的蠕变强度比 Ti 和 Nb 有效.

(3) γ' 晶体的稳态蠕变速率符合

$$\dot{\epsilon}_s = c\sigma^m \exp\left(-\frac{Q'_e}{RT}\right)$$

的规律.

(4) m 与溶入 γ' 的合金元素无关, 它取决于温度:

$$m(850^{\circ}\text{C}) = 3.95 \pm 0.05;$$

$$m(950^{\circ}\text{C}) = 3.62 \pm 0.05.$$

(5) 至少在 830—1080°C 区间, γ' 晶体的蠕变受控于单一机制. Q_c' 的较佳值如下:

$$\text{Ni}_3\text{Al}: 88.0\text{kcal/g-at.};$$

$$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}): 92.4\text{kcal/g-at.};$$

$$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Nb}): 107\text{kcal/g-at.};$$

$$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{W}): 92.5\text{kcal/g-at.}$$

(6) Ni_3Al 单晶的 $\dot{\epsilon}_s$ 和 t_r 之间符合 Monkman-Grant 关系:

$$t_r(\dot{\epsilon}_s)^{0.82} \cong 1.$$

(7) γ' 晶体在本试验的温度区间其蠕变滑移系统是 $\{111\}\langle 211\rangle$.

参 考 文 献

- [1] 陈旂、丁树森、王岫文, 金属学报, 8 (1965), 232.
- [2] A. Lawley, J. A. Coll, R. W. Cahn, *Trans. AIME*, 218 (1960), 116.
- [3] A. K. Mukherjee, J. E. Dorn, *J. Inst. Met.*, 93 (1965), 397.
- [4] J. Weertman, *J. Appl. Physics*, 26 (1955), 1213.
- [5] J. Weertman, *J. Appl. Physics*, 28 (1957), 362.
- [6] P. A. Flinn, *Trans. AIME*, 218 (1960), 145.
- [7] T. Watanabe, S. Karashima, *Int. Conf. Strength Met. Alloys* (1967).
- [8] F. C. Monkman, N. J. Grant, *Def. and Fracture at Elev. Temp.* (1965), 91.
- [9] R. F. Gill, R. M. Goldhoff, *Met. Eng. Quart.*, 10 (1970), 30.
- [10] A. Chaudhuri, *J. Inst. Met.*, 98 (1970), 114.
- [11] P. W. Davies, R. R. Williams, *J. Inst. Met.*, 97 (1969), 337.
- [12] G. R. Leverant, B. H. Kear, *Met. Trans.*, 1 (1970), 491.

THE CREEP AND STRESS-RUPTURE PROPERTIES OF γ' CRYSTALS

CHEN CHI DENG ZHI-SHENG WU BE-QUN DIN SHU-SHENG

ABSTRACT

In this paper, the results of creep and stress-rupture tests on Ni_3Al base γ' monocrystals are presented. The results show that the steady state creep rate $\dot{\epsilon}_s$ conforms to the relationship:

$$\dot{\epsilon}_s = C \sigma^m \exp(-Q'_c/RT).$$

The exponent m depends only on temperature. $m(850^\circ\text{C}) = 3.95$, $m(950^\circ\text{C}) = 3.62$. The apparent activation energy of creep Q'_c amounts to 88 kcal/g-at. for Ni_3Al crystals. All of the alloying elements studied Ti, Nb and W raise Q'_c , the effect of Nb being the greatest, while W proves to be most effective in improving the creep strength.

The orientation of crystals has a marked influence on $\dot{\epsilon}_s$. $\langle 111 \rangle$ oriented crystals have the lowest $\dot{\epsilon}_s$ and the longest stress-rupture life t_r . $t_r \geq 100$ hr for $T = 1050^\circ\text{C}$ and $\sigma = 5 \text{ kg/mm}^2$. The Monkman-Grant relation $t_r(\dot{\epsilon}_s)^p = \text{const.}$ holds likewise for Ni_3Al single crystals, with $p = 0.82$.

The glide system of γ' crystals in creep appears to be $\{111\}\langle 211 \rangle$.