

微量添加元素对 Monel K-500合金的高温塑性的作用

Effects of Minor Additive Elements on the High-temperature Plasticity of Monel K-500 Alloy

张惠强, 陈鸿均, 孙 坚, 姚钰明, 胡赓祥

(上海交通大学教育部高温材料及高温测试开放实验室, 上海 200030)

ZHANG Hui-qiang, CHEN Hong-jun, SUN Jian, YAO Yu-ming, HU Geng-xiang

(Department of Material Science, Open Lab for High-temperature Materials and High-temperature Testings, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

[摘要] 发现微量 Mg、Cr 和 Co 元素对 Monel K-500 型的高温塑性具有明显的改善作用, 实验合金在高温下表现出一定的超塑性。测定了超塑性的应变速率敏感指数 m 值和形变激活能, 发现合金在超塑性变形时激活能较低。超塑性变形可能是一个扩散所控制的过程。通过微量杂质在晶界偏聚的断裂功计算表明, Mg、Cr 和 Co 具有改善 Ni-Cu 基合金晶界结合力的作用, 与试验结果符合。

[关键词] Monel K-500 合金; 高温塑性; 超塑性; 激活能 Q ; 应变速率敏感指数 m

[中图分类号] TG 113. 25 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 09-0016-04

Abstract: Monel K-500 alloy has been modified by adding a small amount of Mg, Cr and Co elements to improve the mechanical property. The test results show that the high temperature plasticity of the experimental alloy is much higher than the commercial Monel K-500 alloy and superplasticity appears at high temperature. The index m of strain rate sensitivity and the activation energy Q of high temperature deformation were measured. It is found that Q is small in the superplastic condition, It is suggested that the superplastic deformation is a diffusion controlled process. The influence of Mg, Cr, Co additions on the fracture energy of the grain boundary has been calculated. The results show that these minor elements increase the adhesion energy of grain boundary, so the high temperature plasticity of Ni-Cu base alloy is improved.

Key words: Monel K-500; high-temperature plasticity; superplasticity; activation energy Q ; index m of strain rate sensitivity

Monel K-500 合金是一种 Ni-Cu 基合金, 通过加入少量 Al, Ti 元素沉淀析出 $Ni_3(Al, Ti)$ 相, 它保留了 Monel 400 合金的优异耐腐蚀性, 同时又因沉淀强化而具有高强度, 被广泛应用于石油、化工、原子能等工业领域^[1]。但该合金的热加工塑性不够好, 控制不当时易有裂纹, 影响成材率及合金质量。前人对 Ni 基高温合金的研究发现, 在 Ni 基合金中加入微量 Mg 能改善其塑

性^[2]。鉴于 Monel K-500 合金含 Ni 量高达 65% 左右, 也是一种 Ni 基合金, 本文研究了微量的 Mg 及其它元素对 Monel K-500 合金的高温塑性的作用, 以便能改善 Monel K-500 合金的热加工条件, 提高 Monel K-500 合金的性能。

1 实验方法

几种试验合金成分如下: Monel K-500 合金 (1# 合金) 的典型成分 (wt %) 为: 29Cu, 0.5Si, 0.9Fe,

0.75Mn, 2.75Al, 0.5Ti, 余Ni。^{2#}合金是在1[#]合金中添加 0.05wt% 的 Mg。^{3#}合金是在2[#]合金中添加 1wt% 的 (Cr+Co)。

Monel K-500实验合金采用真空熔炼, 锭子重量为 3kg 左右。锻成 25mm 圆棒, 而后热轧至 15mm 的圆棒, 由热轧圆棒机加工成拉伸试样, 高温拉伸实验在岛津 AG-100KNA 试验机上进行, 在试验温度到温后保温 10min 后开始拉伸, 对于870 及 1040 的拉伸试验, 选用的试样为 5mm × 25mm, 卡头拉伸速率为 1mm/min。对于应变速率敏感指数 m 值的测定, 采用的试样为 5mm × 20mm, 试验温度为 980, 1010 和 1040, 初始应变速率为 $4.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (即卡头的拉伸速率为 0.5mm/min), 在拉伸进入稳态后, 改变卡头拉伸速率, 即应变速率突然降到测定 m 值时所需的初始应变速率, 再用升速法测定不同应变速率时的载荷, 最后采用 $\lg -\lg$ 曲线斜率法测定应变速率敏感指数 m [3]。

2 试验结果

2.1 实验合金的高温塑性

实验合金在870 及 1040 拉伸试验结果见表1。可见, 典型 Monel K-500合金 (1[#]合金) 的高温拉伸塑性较差, 添加 Mg 的2[#]合金的高温塑性有所改善, 而同时添加 Mg, Cr 和 Co 的3[#]合金的高温塑性大大提高, 在 1040 达 202%, 显示一定的超塑性 (见图1), 随着试样不断地伸长, 载荷不断下降几乎可到零为止。虽然三种合金的高温拉伸断口均呈沿晶特征, 但对断裂试样作纵剖面金相观察, 发现1[#]合金在断裂前其内部已出现大量沿晶裂纹 (图2a), 2[#]合金内部沿晶裂纹明显减

表 1 实验合金在870 及 1040 拉伸试验结果

Table 1 The tensile results of experimental alloys at 870 and 1040

序号	870 /%	1040 /%
1 [#] Monel K-500合金	58	62
2 [#] Monel K-500试验合金	85	70
3 [#] Monel K-500试验合金	154	202

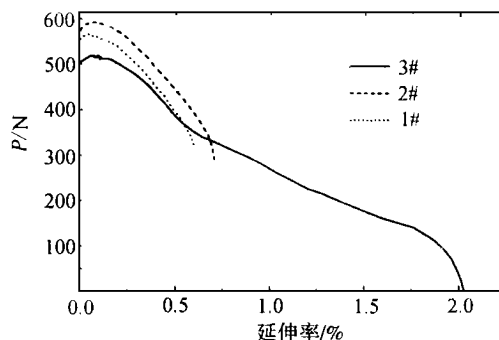


图 1 合金在 1040 拉伸时的载荷-延伸率关系

Fig. 1 The relation of load-elongation in tensile of experimental alloys at 1040

少 (图2b), 而3[#]合金中未发现内部沿晶裂纹, 只是在试样表面有一些沿晶裂纹 (图2c)。试样在高温拉伸时长期暴露于没有保护气氛的加热环境中, 表面氧化严重, 合金塑性越好, 拉伸持续时间越长, 表面氧化越严重, 故3[#]合金试样的表面沿晶裂纹与晶界氧化裂纹有关。以上情况反映出三种合金晶界结合力存在差异。

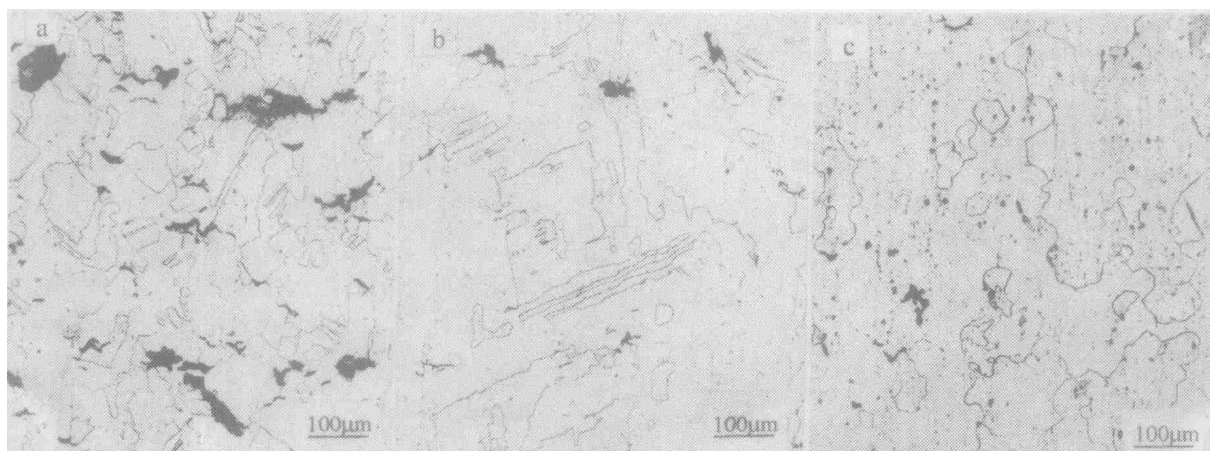


图 2 三种实验合金在 1040 拉伸时的纵截面的显微组织 (a) 1[#]合金, (b) 2[#]合金, (c) 3[#]合金

Fig. 2 The microstructure of longitude section about three alloys of 1[#], 2[#] and 3[#] 100 ×

2.2 3# 实验合金的应变速率敏感指数 m 和形变激活能 Q

由 $\sigma = k \dot{\epsilon}^n$ ，当 T 变化忽略不计时

$$m = \frac{\lg \sigma}{\lg \dot{\epsilon}} \tag{1}$$

表示真应力, k 是与材料有关的常数, σ 是应变值, $\dot{\epsilon}$ 是应变速率, n 是材料的硬化指数。根据曲线斜率法, m 可通过两个应变速率的变化来计算^[3]:

$$m = \lg \frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2} / \lg \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \tag{2}$$

图3为3# 合金在不同温度的 $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$ 曲线, 可发现 $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$ 线段明显有两个不同的斜率, 由 (1) 式可得到:

$$\lg \sigma = K + m \lg \dot{\epsilon} \tag{3}$$

故在同一温度下应变速率敏感指数 m 随着应变速率的增加可明显分成两个区域: 在低应变速率时, m 值相对较高; 而在较高的应变速率时, m 值相对较低; 并且随着温度升高, 发生 m 值明显变化的临界应变速率 (两直线的相交处的) 会相应增加。由图3及 (3) 式通过采用最小二乘法, 可得到两个区域的 m 值与真应力之间的关系见表2。由表2发现在1010℃ 时实验合金可获得较大的 m 值。按式 (2) 由两个应变速率变化时应力变化可得出1010℃ 时最大的 m 值为 0.32, 已达到出现超塑性的下限范围。对于3# 实验合金, 在采用尺寸为 8mm × 20mm 的拉伸试样, 在1010℃ 时, 卡头拉伸速率为 0.15mm/min (初始应变速率为 $8.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) 测得的最高达240%。试样在高温拉伸过程中不断发生表面氧化, 当 ϵ 超过200% 以上时, 截面已很细小, 故表面氧化可能导致提前断裂, 不然其延伸率当可更大。

可采用下式^[3] 计算: 3# 合金的超塑性有效激活能

$$Q = nRT \ln \left(\frac{\sigma}{A} \right) \tag{4}$$

式中 σ 表示应力, $\dot{\epsilon}$ 表示应变速率, Q 表示变形激活能, n 是硬化指数 (常数)。A 表示材料常数, R 为气体常数, T 为绝对温度, 从公式 (3) 可以推出:

$$Q = nR \frac{\lg \sigma}{(1/T)} \tag{5}$$

式中 $n = 1/m$, 由图4的 $-1/T$ 关系, 可以计算出3# 实验合金在两个 m 值的区域的形变有效激活能: $Q_1 = 8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $Q_1 = 369.86 \text{ kJ/mol}$; $Q_2 = 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $Q_2 = 403.73 \text{ kJ/mol}$ 。可见, 在较低的应变速率区域, 即应变速率敏感指数 m 值较大、合金已呈超塑性时, 其形变有效激活能较低, 故过程可能受扩散控制。

表 2 3# 合金不同的 $\lg \sigma$ 与真应力 σ 及 m 之间的关系 ($\lg \sigma = K + m \lg \dot{\epsilon}$)

Table 2 The relationship between stress and m for 3# experimental alloy

温度 / ℃	较低应变速率	较高应变速率
980	$\lg \sigma = 2.7308 + 0.2791 \lg \dot{\epsilon}$ ($1.465 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	$\lg \sigma = 2.5569 + 0.2337 \lg \dot{\epsilon}$ ($1.465 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)
1010	$\lg \sigma = 2.6946 + 0.3003 \lg \dot{\epsilon}$ ($3.516 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	$\lg \sigma = 2.4457 + 0.2282 \lg \dot{\epsilon}$ ($3.516 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)
1040	$\lg \sigma = 2.5487 + 0.2841 \lg \dot{\epsilon}$ ($3.97 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	$\lg \sigma = 2.3905 + 0.2376 \lg \dot{\epsilon}$ ($3.97 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

3 讨论

以上结果表明, 1# 合金在高温下晶界结合力弱, 在拉伸过程中过早出现裂纹, 高温塑性较差。2# 合金加入微量 Mg, 高温塑性有所改善。3# 合金同时加入 Mg, Cr 和 Co, 其塑性明显提高, 并表现出一定的超塑性。2#, 3# 合金的高温塑性显然与其高温形变过程中内部晶界少出现或不出现裂纹这一特点有关。为此对微量 Mg, Cr 和 Co 在 Ni-Cu 基合金晶界的作用作了理论计算。

多晶体发生沿晶断裂时, 其单位面积的断裂功 W 是两侧新表面的表面能与原先晶界能之差, 即

$$W = 2 \gamma_s - \gamma_b \tag{6}$$

式中 γ_s 和 γ_b 分别表示单位面积的界面能和晶界能。当晶界偏聚有浓度为 C_b 的杂质原子 A 时, 断裂功

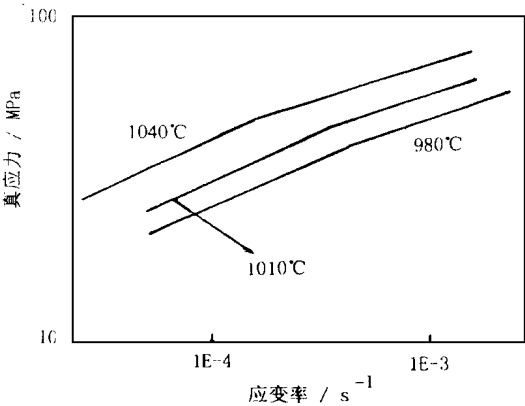


图 3 3# 实验合金的 $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$ 关系曲线

Fig.3 The relation curve of $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$ about 3# alloy

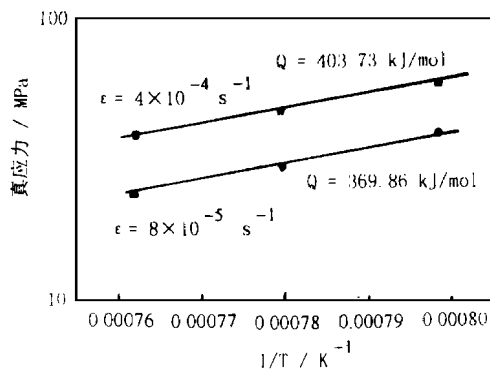


图 4 3# 合金在 1040 , 1010 和 980 时的 $-1/T$ 之间的关系

Fig. 4 The relation of $\ln \sigma$ and $1/T$ about 3# experiment alloy at 1040 , 1010 and 980

的变化 $W = W(0) - W(C_b)$, 按照梁成广等通过准化学处理的分析结果^[4]:

$$W = W(0) - W(C_b) = \frac{Z_g C_b}{a_B^2} \left[1 + \frac{1}{2} (E_{AA} - E_{BB}) \right] \quad (7)$$

式中 a_B^2 是一个基体 B 原子的面积, $1/a_B^2$ 是单位表面积上的 B 原子数, Z_g 是横过晶界的配位数, E_{AB} 为交互作用参数与元素的电负性有关, E_{AA} 和 E_{BB} 分别为杂质原子及基体原子的键能。令 $P = \frac{1}{2} (E_{AA} - E_{BB})$, 当 P 为正值, 断裂功减小, 晶界弱化; P 为负值时, 断裂功增大, 晶界结合力增加, 即 P 可以作为晶界弱化或强化的判据。

Monel K-500 是 Ni-Cu 基合金, 因此研究微量 Mg, Cr 和 Co 在 Monel K-500 合金的影响, 可近似地分别用微量 Mg, Cr 和 Co 在 Ni 基和 Cu 基中对晶界的影响。而判据 P 的计算, 需要 Ni, Cu, Mg, Cr 和 Co 的键能的数值。采用余氏 EET 理论, 键能的计算公式为^[5]:

$$E = bf \frac{n}{D(n)} \quad (8)$$

其中 f 表示该键的名称 (或键序); n 表示 f 键上的共价电子对数; $D(n)$ 表示 f 键的键距 (A 键为最强键); b 表示键上的共价电子的成键能力; 利用上述元素在单质时的不同的杂化态, 通过 EET 理论所计算的元素的键能见表 3。

可见, Mg, Cr 和 Co 作为微量元素在 Ni 基和 Cu 基

中时, 其 P 值为均为负值, 因此都增强晶界的结合力, 故在 Monel K-500 合金中添加微量的 Mg, Cr 和 Co 等元素可提高合金的高温塑性, 这与实际试验结果一致。

表 3 Ni, Cu 及 Mg, Cr 和 Co 元素的有关参数

Table 3 Relative parameters of Ni, Cu, Mg, Cr and Co

	Ni	Cu	Mg	Cr	Co
f	2.8977	2.561	1.5589	2.5693	2.9398
D (n_A) / nm	24.916	25.56	31.601	24.967	25.041
n_A/e	0.526	0.376	0.1238	0.3898	0.4258
b	78.5	86.2	191	191	107
E/kJ/mol	-48.03	-32.49	-11.695	-76.754	-52.315
电负性/x	1.75	1.75	1.23	1.56	1.7
Ni 基的 P	-	7.76	-7.00	-18.0	-2.38
Cu 基的 P	-7.76	-	-14.7	-25.8	-10.4

4 结论

(1) Monel K-500 合金中加入微量 Mg 可提高晶界结合力, 改善高温塑性。

(2) 同时加入微量 Mg, Cr 和 Co 的实验合金, 其高温塑性明显提高, 且呈现一定的超塑性, 在 1010 °C 应变速率敏感指数 m 为 0.32, 最大延伸率为 240%。

(3) 运用杂质元素在晶界偏聚的断裂功理论计算, 显示 Mg, Cr 和 Co 具有改善 Ni-Cu 合金的晶界结合力的作用, 因此可以改善 Monel K-500 合金的高温塑性。

(4) 超塑性变形时形变激活能较低, 其过程可能受扩散控制。

参考文献

- [1] G. K. Dey and P. Mukhopadhyay. Mat. Sci. and Eng. 1986, 84: 177 ~ 189.
- [2] 刘锦岩. 物理测试, 1985 (3): 6.
- [3] Whittenberge J. D. Mater Sci. Eng, 1986, 77: 103.
- [4] 梁成广等. 中国科学 (A 辑), 1993 (2): 211 ~ 218.
- [5] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993.

[作者简介] 张惠强 (1963-), 男, 博士。联系地址: 上海交通大学材料科学与工程学院 (邮编 200030)