

Fe-15Cr-25Ni 高温合金热压缩变形条件下的流变应力模型

Model for Flow Stress of Fe-15Cr-25Ni Superalloy Under Hot Compression

潘崇超^{1,2}, 李殿国^{2,3}, 凌刚¹, 尹法杰², 马天军⁴

(1 中国农业大学 工学院, 北京 100083;

2 钢铁研究总院, 北京 100081; 3 北京科技大学 材料系, 北京 100083; 4 上海宝钢集团, 上海 201900)

PAN Chong-chao^{1,2}, LI Dian-guo^{2,3},

LING Gang¹, YIN Fa-Jie², MA Tian-Jun⁴

(1 Engineering School of Chinese Agricultural University,

Beijing 100083, China; 2 Central Iron and Steel Research Institute,

Beijing 100081, China; 3 School of Materials of University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

4 Shanghai Baoshan Steel Corporation, Shanghai 201900, China)

摘要: 采用 Gleeble-1500 热模拟试验机对 Fe-15Cr-25Ni 高温合金在应变速率为 $0.005 \sim 1.0 \text{ s}^{-1}$, 变形温度为 $950 \sim 1200$ 条件下的流变应力进行了研究。结果表明: 在实验范围内, Fe-15Cr-25Ni 高温合金热压缩变形过程中发生明显的动态再结晶; 用 Zener-Hollomon 参数的双曲对数函数能较好的描述 Fe-15Cr-25Ni 合金流变行为; 所回归的峰值应力表达式为: $\sigma_p = 21.3139 \ln \dot{\epsilon} + 9.580495 \times 10^5 \cdot T^{-1} - 538.12$; 热变形激活能 $Q = 373.71 \text{ kJ/mol}$ 。

关键词: Fe-15Cr-25Ni 高温合金; 热压缩变形; 流变应力; Zener-Hollomon 参数; 热变形激活能

中图分类号: TG111.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 06-0007-04

Abstract: The flow stress of Fe-15Cr-25Ni superalloy was investigated in the temperature range from 950 to 1200 and at strain rate range from 0.005 s^{-1} to 1.0 s^{-1} on Gleeble-1500 test machine. The experimental results show that dynamic recrystallization occur in evidence during hot compression of Fe-15Cr-25Ni superalloy in the experiment condition. The flow stress of Fe-15Cr-25Ni superalloy can be represented by a Zener-Hollomon parameter in the hyperbolic logarithm type equation. The regressed peak stress expression is $\sigma_p = 21.3139 \ln \dot{\epsilon} + 9.580495 \times 10^5 \cdot T^{-1} - 538.12$. The hot deformation activation energy of Fe-15Cr-25Ni superalloy during hot compression is 373.71 kJ/mol .

Key words: Fe-15Cr-25Ni superalloy; hot compression; flow stress; Zener-Hollomon parameter; deformation activation energy

Fe-15Cr-25Ni 高温合金经过适当的合金化, 在 650 以下具有较高的屈服强度和蠕变强度, 并且具有较好的加工塑性和满意的焊接性能, 适合于制造在 650 以下长期工作的航空发动机高温承力件, 如涡轮盘、压气机盘、转子叶片和紧固件等^[1]。国内外曾对该合金的组织 and 性能进行了大量的研究, 而对其热变形行为的定量研究较少。本工作在 Gleeble-1500 热模拟机上, 采用圆柱体高温单道次压缩实验, 对 Fe-15Cr-25Ni 型高温合金流变应力进行研究, 分析其高温变形时流变应力的变化规律, 为制定合理的热加工

工艺提供理论依据。

1 实验条件及方法

实验用合金的化学成分 (质量分数/%) 为 C 0.06, Si 0.52, Mn 1.1, Ni 24.1, Cr 16.0, Mo 1.1, Ti 2.60, Al 0.30, V 0.3, B 0.005, Fe 基。采用真空感应加电渣重熔工艺冶炼成 $\phi 10 \text{ mm}$ 的合金锭, 在 750 kg 空气锤上锻为 $\phi 6 \text{ mm}$ 的棒材, 加工成 $\phi 8 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 试样, 在 Gleeble-1500 热模拟机上进行压缩实

验。压缩过程中,在圆柱体试样两端加放钽片,以减少摩擦对应力状态的影响。实验温度为:950, 1000, 1050, 1075, 1100, 1125, 1150, 1175, 1200, 变形速率为:0.01, 0.05, 0.1, 1.0s^{-1} , 应变量为1.0。热模拟实验的升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{s}$, 保温时间为5min, 变形完成后立即对试样水淬。

2 实验结果与分析

2.1 真应力-真应变曲线

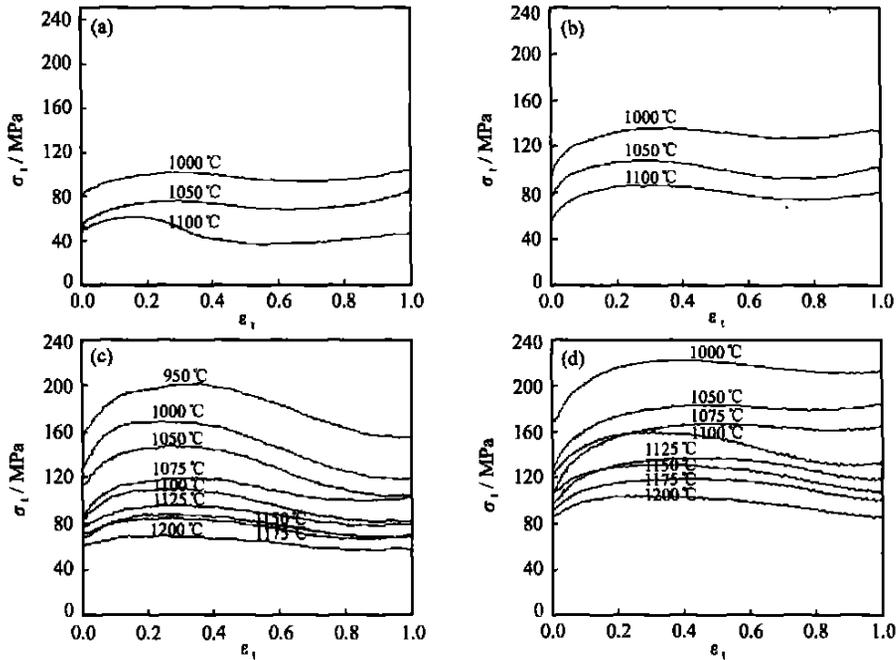


图1 同一应变速率不同温度下的真应力-真应变曲线 (a) 0.01s^{-1} ; (b) 0.05s^{-1} ; (c) 0.1s^{-1} ; (d) 1.0s^{-1}

Fig. 1 True stress-strain curves of compression at the same strain rate and different temperatures

(a) 0.01s^{-1} ; (b) 0.05s^{-1} ; (c) 0.1s^{-1} ; (d) 1.0s^{-1}

加工硬化。图2a和2b是变形量分别为0.1, 0.15的位错增殖TEM照片,可以看出,这是由于随着形变量增大,位错不断增殖,位错间的交互作用又增大了位错运动的阻力,从而呈现加工硬化现象。超过某一形变量后,变形储存能成为再结晶的驱动力,再结晶可以消除或改变原来的形变组织,发生动态再结晶软化,当软化速率与硬化速率平衡时流变应力达到最大值;随后随着动态再结晶的进行,软化速率大于硬化速率,应力逐渐下降;当发生完全动态再结晶后,其晶粒组织和流变应力不随形变量变化,进入稳态变形阶段。当应变速率相同时,变形温度越高,合金的流变应力越低,这是由于随着温度升高,滑移系的临界切应力下降,合金的变形抗力降低。

2.1.2 变形速率的影响

在同一温度下,不同变形速率的真应力-真应变

整理Gleeble-1500高温压缩实验所得数据,采用Origin6.0软件做出相同温度、不同应变速率,相同应变速率、不同温度下的真应力-真应变曲线,如图1所示,其中 σ 为真应力, ϵ 为真应变。

2.1.1 变形温度的影响

由图1所示Fe-15Cr-25Ni型高温合金在不同变形温度、同一应变速率下的真应力-真应变曲线,可以看出:热压缩变形过程中发生了明显的动态再结晶^[2],在同一变形速率条件下,随着形变的增加产生

曲线如图3所示。

从图3可以看出,Fe-15Cr-25Ni型合金热压缩变形时,同一变形温度下,应变速率越低,相同形变量所对应的真应力越小。再结晶由形核、长大过程组成,形核是个热激活过程,在低应变速率条件下,变形组织有较长的时间形核长大,核心形成的几率增加,因而再结晶更容易进行,流变应力更小。从图3可以明显看出,同一变形温度下,变形速率越低,峰值应力所对应的应变越小,这是由于变形速率较低时,再结晶形核的时间较长,形核量数量多,所以再结晶软化的作用大于加工硬化的作用。

2.2 热变形流变应力方程

热变形过程中,材料在任何应变或稳态下的高流变应力 σ 强烈地取决于变形温度 T 和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 。Zener和Hollomon在1944年提出并实验 σ - $\dot{\epsilon}$ 证实了

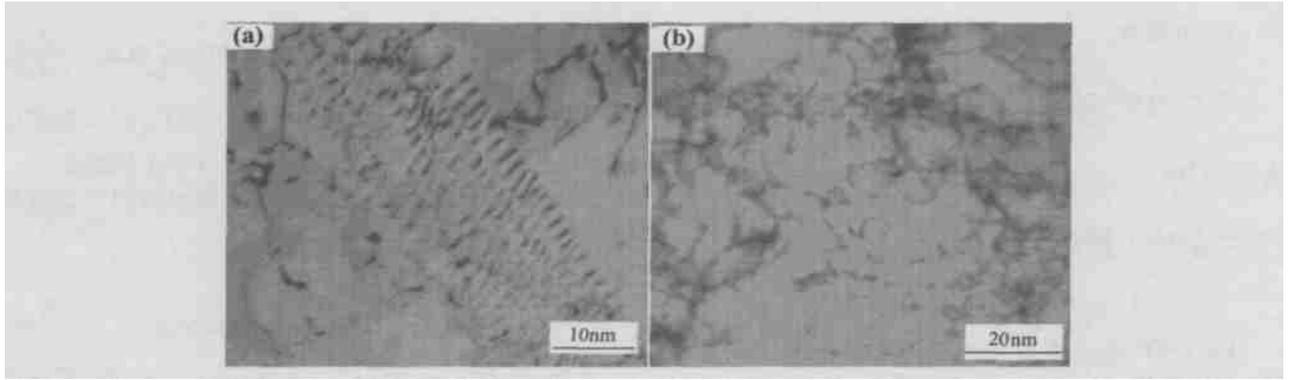


图2 1000 °C, 0.1 s⁻¹不同变形量下位错增殖的TEM照片 (a) $\epsilon = 0.1$; (b) $\epsilon = 0.15$
Fig.2 TEM of dislocation multiplication at the different strain (a) $\epsilon = 0.1$; (b) $\epsilon = 0.15$

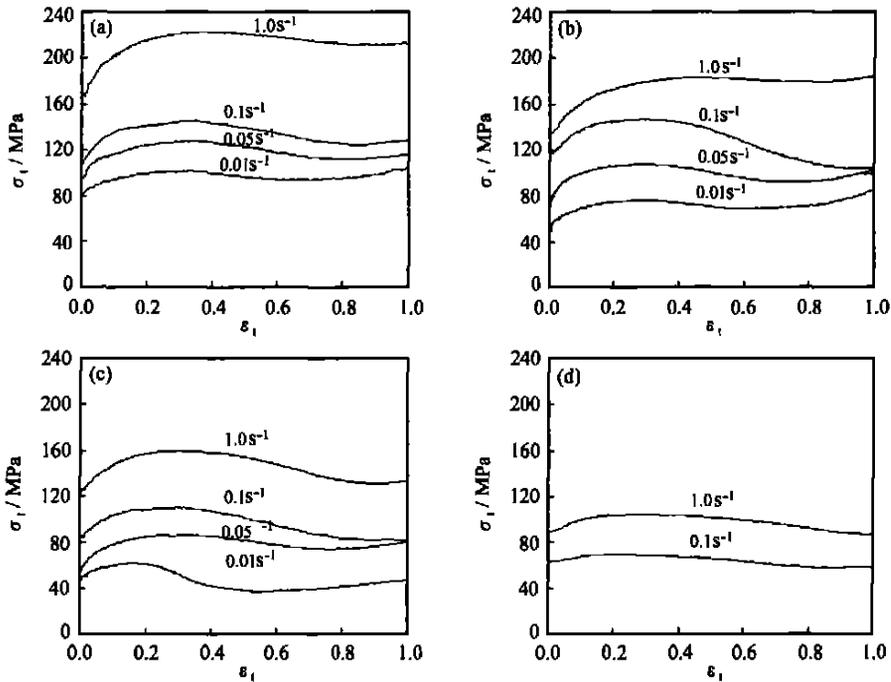


图3 相同温度不同变形速率时的真应力-真应变曲线 (a) 1000 °C; (b) 1050 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C
Fig.3 True stress-strain curve of compression at the same same temperature and different strain rate
(a) 1000 °C; (b) 1050 °C; (c) 1100 °C; (d) 1200 °C

确定钢在高速拉伸实验条件下流变应力的一种方法, 提出 Z 参数的概念^[3]。其物理意义是温度补偿的变形速率因子, 依赖于 T 而与 σ 无关; Q 是热变形激活能, 它反映材料热变形的难易程度, 也是材料在热变形过程中重要的力学性能参数。如果知道函数关系 $Z = f(\sigma)$, 或者更确切地说已知与实验结果相符的经验公式 $Z = f(\sigma)$, 便可以测定与 σ 无关的热变形激活能。该方法有自调节功能, 即材料常数的近似值已包含在 $Z = f(\sigma)$ 式中, 由该公式确定的 Q 值又反过来进一步精确材料常数^[4]。

研究表明热加工参数 Z 可由以下两种形式表示^[5]:

$$Z = \epsilon \exp(Q/RT) = k_{\exp}(\beta\sigma_p) \quad (1)$$

$$Z = \epsilon \exp(Q/RT) = k\sigma_p^n \quad (2)$$

其中: ϵ 为应变速率; Q 为表观形变激活能, 与应力几乎无关; R 为气体常数; T 为变形温度; σ_p 为峰值应力; k, β 为常数; n 为应力指数。式 (1) 适用于热变形时应力较大的情况, 式 (2) 适用于热变形时应力较小的情况, 根据实验结果, 对于 Fe-15Cr-25Ni 型合金选用式 (1)。

将式 (1) 两边取对数可得:

$$\ln \epsilon + Q/RT = \ln k + \beta\sigma_p \quad (3)$$

式(3)可化为:

$$\sigma_p = \frac{1}{\beta} \epsilon + \frac{Q}{\beta R} \frac{1}{T} - \frac{1}{\beta} \ln k \quad (4)$$

设 $x_1 = \ln \epsilon$, $x_2 = \frac{1}{T}$, $y = \sigma_p$, $b_1 = \frac{1}{\beta}$, $b_2 = \frac{Q}{\beta R}$,

$a = -\frac{1}{\beta} \ln k$, 则式(4)可化为:

$$y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + a \quad (5)$$

Fe-15Cr-25Ni 型合金高温压缩变形试验得到如表1所示数据,由最小二乘法原理^[6]。使用 Origin6.0 软件进行计算和分析,可以解得:

表1 不同温度和变形速率下的峰值应力

Table 1 Peak stress at different temperature and stain rate

Temperature /	Strain rate / s ⁻¹	Peak stress / MPa
950	0.1	202.6367
1000	0.01	102.0508
	0.05	136.2305
	0.1	169.4336
	1	222.6553
1050	0.01	102.5391
	0.05	136.2306
	0.1	148.4375
	1.0	182.6172
1075	0.1	121.5820
	1.0	166.0156
1100	0.01	59.5703
	0.05	62.5
	0.1	111.8164
	1.0	164.0625
1125	0.1	97.6563
	1.0	138.1836
1150	0.1	89.3555
	1.0	134.7656
1175	0.1	86.9141
	1.0	122.5586
1200	0.1	71.2891
	1.0	107.9102

$$a = -538.12;$$

$$b_1 = 21.3139;$$

$$b_2 = 9.580495 \times 10^5$$

经转换计算可得: $\beta = 0.04692$, 变形激活能 $Q =$

$$373.710 \text{ kJ/mol}, k = 9.231 \times 10^{10}. \text{ 相关系数 } R = \frac{S_{\square}}{l_{00}},$$

其中 $S_{\square} = b_1 l_{10} + b_2 l_{20}$, $l_{00} = \sum_1^n (y_i - \bar{y})^2$ 。代入数据计算可得: $R = 0.9678$, 故所得回归方程比较理想。

将回归所得参数代入式(1),可以得到 Z 参数与应变速率、温度和峰值应力的函数:

$$\begin{aligned} Z &= \epsilon \exp(44949.4828/T) \\ &= 9.231 \times 10^{10} \exp(0.04692\sigma_p) \end{aligned} \quad (6)$$

对式(6)进行变换,得到 Fe-15Cr-25Ni 型高温合金热压缩变形时的流变应力方程为:

$$\begin{aligned} \sigma_p &= 21.3139 \ln \epsilon + 9.580495 \times 10^5 T^{-1} \\ &\quad - 538.12 \end{aligned} \quad (7)$$

根据式(7),同一变形温度,变形速率越高,峰值应力越大;同一变形速率,温度越高,峰值应力越小,这与本实验所得数据和曲线一致。

3 结论

(1) Fe-15Cr-25Ni 型高温合金在变形温度为 950 ~ 1200、应变速率为 0.01 ~ 1 s⁻¹ 时,发生了明显的动态再结晶。在不同变形条件下,应变速率保持不变时,变形温度越高,稳态变形阶段的流变应力越低,发生动态再结晶的临界变形量越小;变形温度保持不变时,应变速率越低,稳态变形阶段的流变应力也越低,发生动态再结晶的临界变形量越小。

(2) 用 Zener-Hollomon 参数的双曲对数函数形式能较好的描述 Fe-15Cr-25Ni 型高温合金高温变形时的流变应力方程,获得的 Fe-15Cr-25Ni 型高温合金 Z 参数和应力的表达式分别为:

$$\begin{aligned} Z &= \epsilon \exp(44949.4828/T) \\ &= 9.231 \times 10^{10} \exp(0.04692\sigma_p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma_p &= 23.139 \ln \epsilon + 9.580495 \times 10^5 T^{-1} \\ &\quad - 538.12 \end{aligned}$$

(3) Fe-15Cr-25Ni 型高温合金热变形激活能 $Q = 373.71 \text{ kJ/mol}$ 。

参考文献

- [1] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [2] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [3] ZENER, HOLLON J H. Effect of strain rate up on the plastic flow of steel [J]. J Appl Phys, 1944, 15 (1): 22.
- [4] GUAN De-lin. Elevated temperature deformation of crystal [M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1989.
- [5] MEDINA S F, HEMADERZ C A. General expression of the

(下转第30页)

与非光照制备的中孔 TiO_2 在光催化降解实验中, 其吸收峰的变化有明显的差别, 二者的相对差别见图 6。

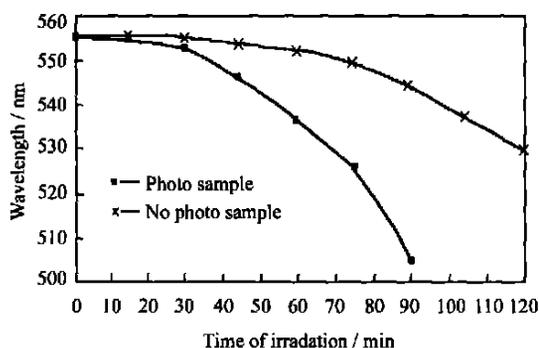


图 6 中孔 TiO_2 吸收峰与光照时间关系曲线

Fig. 6 Relation curve of adsorption peak of mesoporous TiO_2 and illumination time

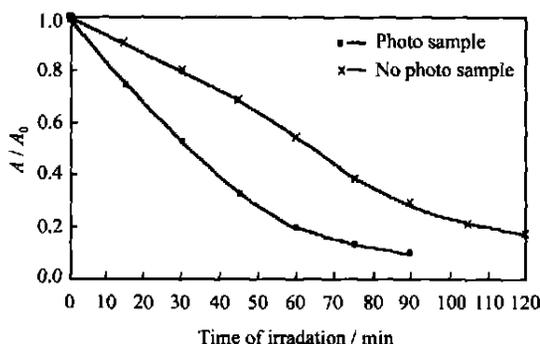


图 7 光照与非光照中孔 TiO_2 对 RB 溶液的降解速率对比曲线

Fig. 7 Degradation velocity contrast curve of Rhodamine B solution between illuminated and non-illuminated mesoporous TiO_2

2.2.2 光照中孔 TiO_2 与非光照中孔 TiO_2 催化性能比较

比较两者的罗丹明 B 溶液的降解曲线可知, 采用光溶解胶-凝胶法制备出的中孔二氧化钛样品具有更高的光催化活性, 它能在较短的时间内将有机污染物完全降解。两者的对应的降解速率曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出, 光照中孔 TiO_2 对应的罗丹明 B 溶液浓度的变化速率 $-dC_{\text{RB}}/dt$, 明显大于非光照中孔 TiO_2 对应的 $-dC_{\text{RB}}/dt$, 同时也说明光照中孔 TiO_2 具有更高的光催化效果。

3 结论

在紫外光辐射引入的条件下, 采用溶胶-凝胶的方法, 制备了具有较高光催化活性的中孔二氧化钛 (TiO_2)。实验表明, 在 TiO_2 溶胶制备阶段引入紫外光辐射, 具有促进 TiO_2 从锐钛矿型向金红石型的相转

变的作用, 降低了约 100 的相转变温度, 有效地避免了锐钛矿型向金红石型的相转变在较高的温度下焙烧时, 造成中孔二氧化钛孔道塌陷的问题。

紫外光的辐射条件下制备的金红石颗粒具有较小的粒径分布, 均匀的孔道分布, 较规则的多面体形状。在光催化降解罗丹明 B 溶液的过程中表现出光照样品在溶液中较好的分散性及较强的吸附能力。光催化降解能力显著优于传统溶胶-凝胶法制备的二氧化钛催化剂的催化活性, 这与其粒径分布、比表面积以及均匀的孔道分布均有密切的关系。

参考文献

- [1] PILIZZETTI E. Fine Particles Science and Technology from Micro to Nanoparticles [M]. London: Kluwer, Ltd, 1996. 657-673.
- [2] 高濂, 郑闪, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359: 710-712.
- [4] BECK J S, VARTULI J C, ROTH W J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates [J]. Journal of American Chemical Society, 1992, 114: 10834-10843.
- [5] PETER T, TANEV J. A neutral templating route to mesoporous molecular [J]. Science, 1995, 267 (10): 865-867.
- [6] SRIVASTAVA D N, PERKAS N, GEDANKEN A. Sonochemical synthesis of mesoporous iron oxide and accounts of its magnetic and catalytic properties [J]. Journal of Physics and Chemistry, 2002, 106 (9): 1878-1883.
- [7] QISHENG H, ROSA L, PIERRE M. Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array [J]. Science, 1995, 268 (2): 1324-1327.

收稿日期: 2004-08-14; 修订日期: 2005-03-15

作者简介: 王正平 (1958-), 男, 教授, 博导, 现从事化学工程与催化材料方向研究, 联系地址: 哈尔滨工程大学化工学院 (150001)。

* * * * *

(上接第 10 页)

Zener-Hollomon parameter as a function of the chemical composition of low alloy and microalloyed steels [J]. Acta Mater, 1996, 44 (1): 137-148.

- [6] 中国科学院数学研究所统计组编. 常用数理统计方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1974. 92-100.

收稿日期: 2004-07-12; 修订日期: 2004-12-01

作者简介: 潘崇超 (1980-), 男, 硕士研究生, 中国农业大学工学院/钢铁研究总院, 主要研究领域: 高温合金的热变形行为和成形过程模拟, 联系地址: 北京市海淀区清华东路 17 号 510 信箱 (100083)。