

# NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金高温力学行为

邓莉萍<sup>1,2</sup>, 鲁世强<sup>1,2</sup>, 汤斌兵<sup>3</sup>, 雷志立<sup>2</sup>, 高 军<sup>2</sup>

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

(2. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(3. 南昌大学, 江西 南昌 330031)

**摘 要:** 在 800~1200 °C 的变形温度, 0.001~0.1 s<sup>-1</sup> 的应变速率条件下对通过机械合金化+热压工艺制备的成分为 Nb-22.5Cr 的 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金进行了高温压缩试验, 研究了合金的高温力学行为, 并通过透射电子显微镜观察分析了合金的变形机制。结果表明: NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的峰值强度随着变形温度的升高, 应变速率的降低而下降。基体 Nb 的变形机制主要为位错的滑移; 而 NbCr<sub>2</sub> 的变形机制是通过层错、孪晶、不全位错等方式进行。

**关键词:** NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金; 高温力学性能; 位错; 层错/孪晶

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>16

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)05-1534-05

目前, 镍基合金被广泛应用于高温部件。作为最先进的第 4 代、第 5 代镍基单晶合金由于 Ru 和 Re 等元素的使用, 其使用温度接近 1200 °C, 然而受其熔点的限制, 已无太大余地继续提高其使用温度; 同时由于 Ru 和 Re 的使用, 将大大提高材料的成本。因此, 需要寻找其他的高温材料来满足更高温度的要求成为研究的热点。

相对于传统的镍基高温合金, 铌基高温合金具有熔点高, 密度略小, 室温韧性较好, 较高的高温强度, 使用温度可达到 1250~1400 °C, 使其成为高温候选材料之一; 然而铌基合金的抗氧化性较差, 阻碍了其实际工业应用。研究表明, 表面涂层<sup>[1-4]</sup>和合金化是提高其抗氧化性的重要途径, 当前提高铌基合金抗氧化性的合金元素主要有 Si、Al、Cr、Ti 和 Hf 等<sup>[5-8]</sup>。

在铌基合金中添加 Cr 可形成 CrNbO<sub>4</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 使合金的抗氧化性能得到一定的改善, 同时大量 Cr 的添加可在铌基体中形成 Laves 相 NbCr<sub>2</sub>, 该化合物具有优异的抗高温腐蚀性能, 这有助于合金抗氧化性能的提高<sup>[9-12]</sup>。而 Laves 相 NbCr<sub>2</sub> 是一种典型的具有拓扑密排结构的金属间化合物, 利用韧/脆两相结构设计思路, 形成 Nb<sub>ss</sub>/NbCr<sub>2</sub> 复合结构, 其中, Nb<sub>ss</sub> 和 NbCr<sub>2</sub> 分别提供室温塑、韧性和室温、高温强度<sup>[13-16]</sup>。

研究表明<sup>[17,18]</sup>, 相对于传统的铸造方式, 通过机械合金化+热压工艺原位合成的 Nb 基复合材料晶粒细化, 可提高材料的室温力学性能。然而细晶材料由于

晶界多, 使其在高温下处于亚稳状态, 复合材料的高温性能是其能否达到工程应用的又一重要条件。本实验探讨通过机械合金化+热压制备的细晶 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金在 800~1200 °C 下的高温压缩力学行为, 希望能为该合金作为高温结构材料的工程应用提供一定的理论支撑。

## 1 实 验

采用 Nb 粉 (99.5%, 质量分数, <150 μm) 和 Cr 粉 (99.5%, <150 μm) 为原料, 通过机械合金化+热压工艺制备了成分为 Nb-22.5at% Cr 的 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金<sup>[19]</sup>。将热压制备的 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金试样通过线切割制备成 φ4 mm×6 mm 的高温压缩试样。

高温压缩试验在 Gleeble3500 热模拟机上进行, 其中: 变形温度分别为 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °C; 应变速率分别为 0.001, 0.01, 0.1 s<sup>-1</sup>; 真空环境; 升温速率为 10 °C/s, 到温后保温 3 min 后加压; 为减小端面摩擦的影响, 在试样两端贴上钼片。

采用 D-8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对变形前的 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金进行物相分析。采用 JEM-2100 型透射电子显微镜对变形前和部分高温压缩后的 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金进行组织观察 (沿轴向纵切), 加速电压 200 kV。

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51074092); 江西省自然科学基金 (20161BAB206113); 江西省教育厅落地计划项目 (KJLD14056); 江西省教育厅科技计划 (GJJ160677)

作者简介: 邓莉萍, 女, 1979 年生, 博士生, 南昌航空大学材料学院, 江西 南昌 330063, E-mail: denglp790331@aliyun.com

### 2.1 热压态 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金物相分析及组织观察

图 1 是热压态 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的 X 射线衍射图谱。由图可知, 通过机械合金化+热压工艺制备的合金由 Nb 固溶体 (Nb<sub>ss</sub>) 和 Laves 相 NbCr<sub>2</sub> 组成。

图 2 是热压态 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的 TEM 照片<sup>[20]</sup>。分别对图 2a 中 A 和 B 位置进行了选区电子衍射分析 (SADP, 图 2b 和图 2c), 由 SADP 分析可知, A 位置为 Nb 基体颗粒, B 位置为 NbCr<sub>2</sub> 颗粒。由图 2a 可知, Nb 基体颗粒尺寸约为 0.5 μm; Laves 相 NbCr<sub>2</sub> 颗粒尺寸约为 0.2 μm, 且 NbCr<sub>2</sub> 颗粒中有一定密度的孪晶/层错, 这是由于 Laves 相 NbCr<sub>2</sub> 具有典型的拓扑密排结构, 与一般金属简单结构不同的是, Laves 相 NbCr<sub>2</sub> 的基本堆垛单元不是单层原子面, 而是由 4 层原子面组成, 大原子 Nb 和小原子 Cr 各占两层原子面, 在内应力等的作用下, 容易产生原子面的错排, 从而形成孪晶/层错等晶体缺陷。

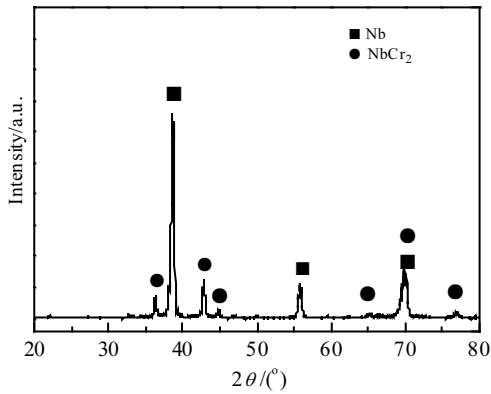


图 1 热压态 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the as-hot pressed NbCr<sub>2</sub>/Nb alloy

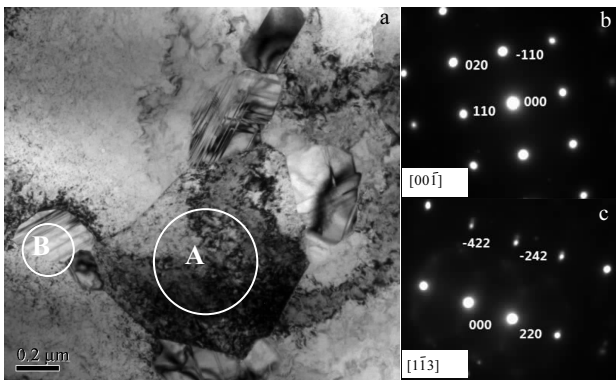


图 2 热压态的 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金 TEM 照片及选区电子衍射花样  
Fig.2 TEM image of the as-hot pressed NbCr<sub>2</sub>/Nb alloy (a); SADP of Nb<sub>ss</sub>(A in Fig.2a) (b) and NbCr<sub>2</sub> particle (B in Fig.2a) (c)<sup>[20]</sup>

### 2.2 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金高温力学行为

NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金不同变形条件下真应力-真应变曲线如图 3 所示。由图可知, 随着变形温度的升高和应变速率的下降, NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的峰值强度逐渐下降, 即 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金是一种典型的正应变速率和负温度敏感材料。在实验所涉及的应变速率范围内, NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金需在 1000 °C 以上才能有明显的变形, 即 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的热加工需在 1000 °C 以上。

合金的高温力学性能由应变硬化和动态软化两方面共同决定。在变形的初期, 位错的密度增加速度快, 变形在较短的时间发生, 同时原子扩散进行的不充分, 应变硬化占主导, 应力应变曲线上表现为应力的增加; 随着变形的进行, 软化作用逐渐增强, 当硬化和软化速率相等时, 应力应变曲线上出现峰值应力; 继续变形, 此时软化作用大于硬化作用, 应力应变曲线上表现为应力的下降。

NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金不同变形条件下的峰值应力如图 4 所示。当应变速率为 0.1, 0.01, 0.001 s<sup>-1</sup> 时, 800 °C 变形时, 合金的峰值应力分别为 1264.3, 1162.1, 1104.4 MPa; 而当变形温度升高至 1200 °C 后, 合金的峰值应力分别下降至 473.8, 244.2, 113.6 MPa。随着变形温度的升高, 应变速率的减小, 合金的峰值应力下降。

恒应变速率条件下, 随着变形温度的升高, 合金的热激活明显, 原子所具有的能量增加, 可开动的滑移系增多, 位错的交滑移等能力增强, 导致该温度下的临界分切应力减小, 易于变形, 合金的流变应力减小。

恒变形温度条件下, 随着应变速率的增加, 位错运动的速度加快, 临界剪切应力增加, 合金的变形抗力增加; 同时, 应变速率的增加, 使得变形时间缩短, 减少了动态软化的效果, 应变速率越大, 越不利于合金的软化。

NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金中 Nb 固溶体的 bcc 结构使其堆垛层错能较高, 位错的交滑移, 攀移能力较强, 可抵消位错增殖所引起的应变硬化, 变形温度越高, 软化现象越明显, 从而使得流变应力明显下降。合金中的硬质相 NbCr<sub>2</sub> 颗粒对变形过程中的位错运动起钉扎的作用, 应变速率越大, 这种钉扎效果越明显, 合金的变形抗力越大。

### 2.3 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金本构方程

Sellars 等<sup>[21]</sup>在 1966 年提出了一种与变形激活能和变形温度相关的 Arrhenius 方程。该方程以双曲正弦的结构来阐明材料的热变形行为:

$$\dot{\epsilon} = A_1 \sinh(\alpha\sigma)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

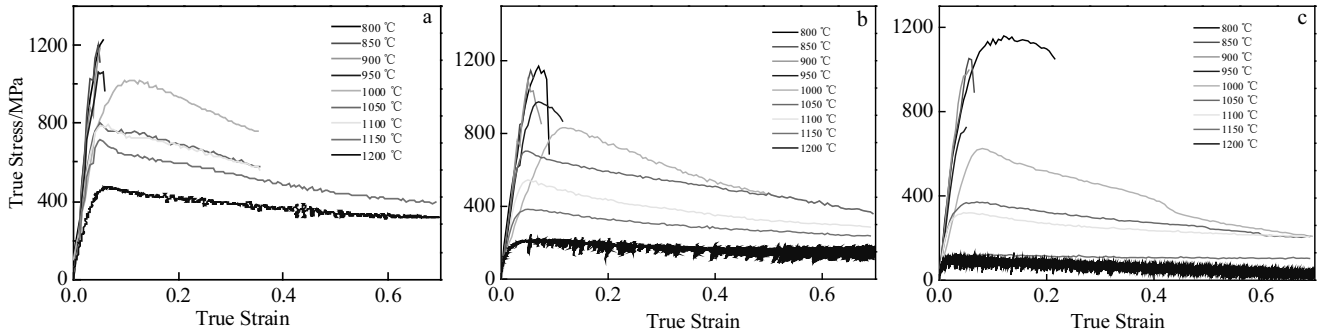


图 3 不同变形条件下 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的真应力-真应变曲线

Fig.3 True stress-true strain curves of the NbCr<sub>2</sub>/Nb alloy under different deformation conditions: (a)  $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ , (b)  $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$  and (c)  $\dot{\epsilon} = 0.001 \text{ s}^{-1}$

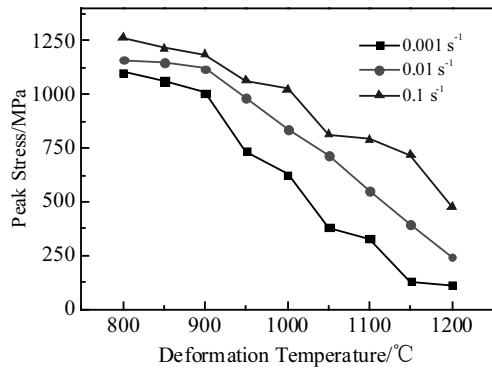


图 4 峰值应力随温度的变化曲线

Fig.4 Dynamics of peak stress variation with temperature

式中： $\dot{\epsilon}$  为应变速率， $\text{s}^{-1}$ ； $n$  为应力指数； $A_1$  为应力指数， $\text{s}^{-1}$ ； $\alpha$  为材料应力水平， $\text{MPa}^{-1}$ ； $\sigma$  为流变应力(后续计算全部采用峰值应力计算)， $\text{MPa}$ ； $Q$  为热变形激活能， $\text{J/mol}$ ； $R$  为摩尔气体常数， $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $T$  为变形温度， $\text{K}$ 。其中： $A_1$ 、 $\alpha$ 、 $n$  均为与变形温度无关的常数。

高应力水平条件下，公式 (1) 可简化为：

$$\dot{\epsilon} = A_2 \exp(\beta\sigma) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

低应力水平条件下，公式 (1) 可简化为：

$$\dot{\epsilon} = A_3 \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

其中， $\alpha = \beta/n_1$ 。

由公式(2)和(3)可知，分别做  $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$  曲线(图 5)和  $\ln \dot{\epsilon} - \sigma$  曲线(图 6)，则曲线的斜率分别为  $n_1$  和  $\beta$ 。在低应力水平下，选取图 5 中 1050~1200 °C 时拟合的 4 条直线的斜率平均值，得到  $n_1 = 4.080$ ；在高应力水平下，选取图 6 中 800~1000 °C 时拟合的 5 条直线

斜率的平均值得到  $\beta = 0.02132$ 。则  $\alpha = \beta/n_1 = 0.005225$ 。

由公式 (1) 可知，

$$n = \left[ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \right]_T \quad (4)$$

$$\frac{Q}{nR} = \left[ \frac{\partial [\ln \sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}} \quad (5)$$

$$Q = R \left[ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \right]_T \left[ \frac{\partial [\ln \sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}} \quad (6)$$

分别做  $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$  曲线(图 7)和  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 1/T$  曲线(图 8)，则曲线的斜率分别为  $n$  和  $Q/nR$ 。根据曲线求得  $n = 3.024$ ， $Q = 504.6 \text{ kJ/mol}$ 。

而  $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$  曲线的截距即为  $\ln A_1 - Q/RT$ ，可求得  $A_1 = 7.90 \times 10^{14}$ 。

NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金在实验范围内的本构方程为：

$$\dot{\epsilon} = 7.90 \times 10^{14} [\sinh(0.005225\sigma)]^{3.024} \exp\left(-\frac{504600}{RT}\right)$$

## 2.4 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的变形组织观察

图 9 为 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金在 800 °C，0.001 s<sup>-1</sup> 条件下的压缩变形组织。由图可知，合金组织的主要特征

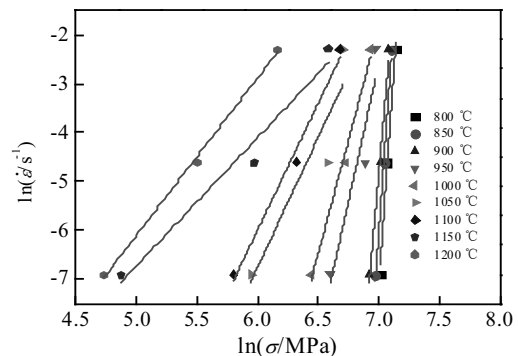


图 5  $\ln \dot{\epsilon}$  与  $\ln \sigma$  的关系曲线

Fig.5 Relationship between  $\ln \dot{\epsilon}$  and  $\ln \sigma$

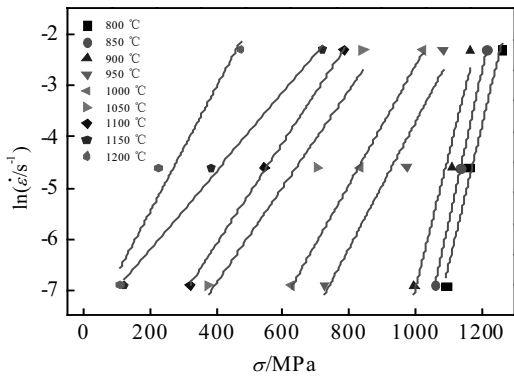


图 6  $\ln \dot{\epsilon}$  与  $\sigma$  的关系曲线  
Fig.6 Relationship between  $\ln \dot{\epsilon}$  and  $\sigma$

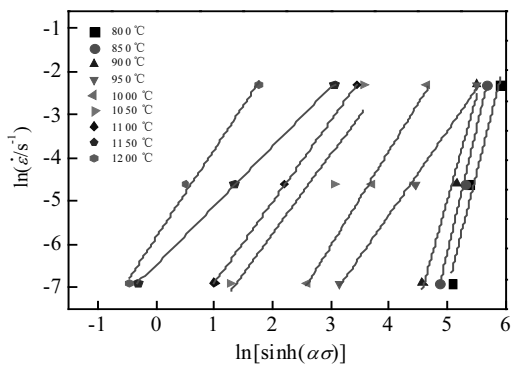


图 7  $\ln \dot{\epsilon}$  与  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$  的关系曲线  
Fig.7 Relationship between  $\ln \dot{\epsilon}$  and  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$

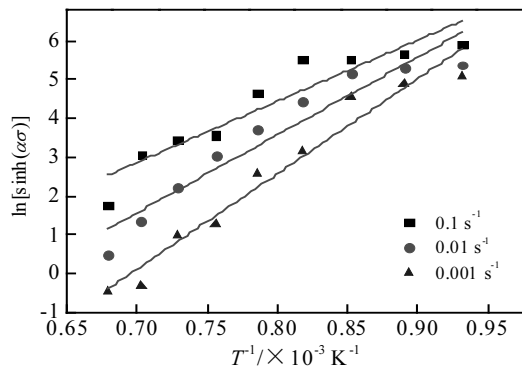


图 8  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$  与  $1/T$  的关系曲线  
Fig.8 Relationship between  $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$  and  $1/T$

为 Nb 基体中的大量位错和 NbCr<sub>2</sub> 颗粒中的高密度的层错/孪晶 (图 9a)。与此同时, 在 NbCr<sub>2</sub>/Nb 两相颗粒的相界面处出现了一些微裂纹 (图 9b), 产生的原因可能是因为低的变形温度条件下, 原子本身的平均动能较小, 原子间的结合力较大, 动态软化相对难以进行, 随着变形的不断进行, 合金中的 Nb 基体中的位错运动以及 NbCr<sub>2</sub> 相颗粒中的层错/孪晶密度的增加, 都将使合金的内应力不断增加, 尤以 NbCr<sub>2</sub>/Nb 两相

界面处的应力集中最明显, 应力增加至超过临界值后将使部分的相界面处产生微裂纹。

图 10 为 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金在 1200 °C, 0.001 s<sup>-1</sup> 条件下的压缩变形组织。低倍下的观察 (图 10a) 发现, 在高变形温度, 低应变速率条件下, 合金中 Nb 基体中存在大量的位错, 而 Laves 相 NbCr<sub>2</sub> 颗粒中存在一定密度的层错/孪晶。进一步观察发现, 相对于变形前, Nb 基体颗粒成为宽度约为 100 nm 的变形扁平颗粒, 这与其本身塑性较好有关, 由于 Nb 基体的压缩变形, 其四周被大量的 NbCr<sub>2</sub> 颗粒所包围 (图 10b); 而在 NbCr<sub>2</sub>/Nb 的两相界面处, 由于位错运动受阻, 在 Nb 基体一侧将产生位错的塞积, 界面处应力增加, 将进一步促进 NbCr<sub>2</sub> 颗粒的变形, 靠近界面一侧出现了

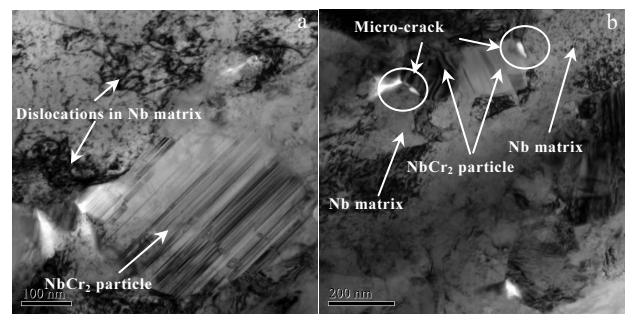


图 9 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的变形组织 ( $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon}=0.001\text{ s}^{-1}$ )  
Fig.9 Microstructure of the NbCr<sub>2</sub>/Nb alloy deformed at  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  and at  $0.001\text{ s}^{-1}$

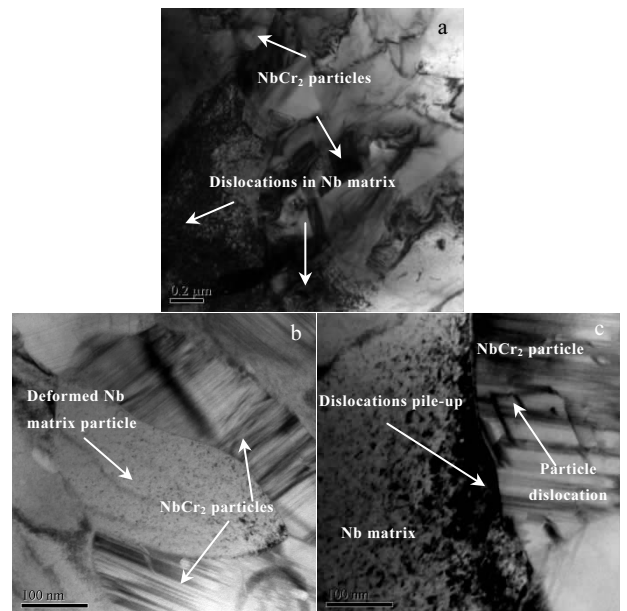


图 10 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金的变形组织 ( $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\dot{\epsilon}=0.001\text{ s}^{-1}$ )  
Fig.10 Microstructure of the NbCr<sub>2</sub>/Nb alloy deformed at  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  and at  $0.001\text{ s}^{-1}$

不全位错 (图 10c)。相对于较低温度下的变形, 由于变形温度的升高, 合金的热激活明显, 两相颗粒中各种变形机制的出现, 改善了不同颗粒变形过程中的协调性, 合金的变形抗力较小, 软化过程易于进行, 裂纹不容易出现。

### 3 结 论

1) NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金属于典型的正应变速率和负温度敏感材料, 其峰值应力随变形温度的升高, 应变速率的下降而减小。

2) 根据 Arrhenius 型双曲正弦方程构建了合金热变形行为的本构方程为:

$$\dot{\varepsilon} = 7.90 \times 10^{14} [\sinh(0.005225\sigma)]^{3.024} \exp\left(-\frac{504600}{RT}\right)$$

而激活能为 504.6 kJ/mol。

3) 实验条件范围内, NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金中基体 Nb 主要通过位错的滑移进行变形, 而 NbCr<sub>2</sub> 颗粒则主要通过层错/孪晶密度的增加等方式进行变形。

4) 低温变形时, 动态软化难以进行, 且在 NbCr<sub>2</sub>/Nb 两相界面处存在较大应力, 而在高温变形时, 热激活明显增强, 合金的变形抗力较小, 易于软化。机械合金化+热压工艺制备的 NbCr<sub>2</sub>/Nb 合金在应变速率在 0.001~0.1 s<sup>-1</sup> 范围内压缩时, 需在 1000 °C 才能有明显的变形。

#### 参考文献 References

- [1] Bacos M P, Landais S, Morel A *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 291: 94
- [2] Yuan B F, Li Y, Qiao M *et al.* *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2013, 23(2): 198
- [3] Su L F, Jia L N, Weng J F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 88: 460
- [4] Qiao Y Q, Kong J P, Li Q *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 327: 93
- [5] Vazquez A, Varma S K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 7027
- [6] Li Z F, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics*[J], 2012, 26: 18
- [7] Kansabanik T, Biswas K, Tewari R. *Materials Today: Proceedings*[J], 2016, 3(9): 2981
- [8] Su L F, Jia L N, Jiang K Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 69: 131
- [9] Voglewede B, Rangel V R, Varma S K. *Corrosion Science*[J], 2012, 61: 123
- [10] Ventura J, Portillo B, Varma S K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 476: 257
- [11] Moricca M, Varma S K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489: 195
- [12] Wang L G, Jia L N, Cui R J *et al.* *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2012, 25: 292
- [13] Bewlay B P, Sutliff J A, Jackson M R *et al.* *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 42(8): 2869
- [14] Grammenos I, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics*[J], 2010, 18(2): 242
- [15] Sha J, Yang C, Liu J. *Scripta Materialia*[J], 2010, 62: 859
- [16] Jia L N, Weng J F, Li Z *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 623: 32
- [17] Shi Z W, Wei H, Zhang H Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 651: 869
- [18] Xiao Xuan(肖 璇), Lu Shiqiang(鲁世强), Dong Xianjuan(董显娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 560
- [19] Xiao Xuan(肖 璇). *Research on the In-situ Synthesis and Room-temperature Toughening of Laves Phase Cr<sub>2</sub>Nb Based Alloys*(Laves相 Cr<sub>2</sub>Nb 合金的原位合成与室温增韧研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008
- [20] Deng Liping(邓莉萍), Lu Shiqiang(鲁世强), Tang Binbing(汤斌兵) *et al.* *Journal of Plasticity Engineering*(塑性工程学报)[J], 2019, 26(1): 194
- [21] Sellars C M, McTegart W J. *Acta Metallurgica*[J], 1966, 14(9): 1136

## High Temperature Mechanical Behavior of NbCr<sub>2</sub>/Nb Alloy

Deng Liping<sup>1,2</sup>, Lu Shiqiang<sup>1,2</sup>, Tang Binbing<sup>3</sup>, Lei Zhili<sup>2</sup>, Gao Jun<sup>2</sup>

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(3. Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** NbCr<sub>2</sub>/Nb alloy with the composition of Nb-22.5at%Cr was prepared by mechanical alloying and hot pressing process. Then compression tests were carried out under the condition of 800~1200 °C and 0.001~0.1 s<sup>-1</sup>. High temperature mechanical behavior and deformation mechanisms of the alloy were investigated by conventional transmission electron microscopy. The results show that the peak strength of the NbCr<sub>2</sub>/Nb alloy decreases with the increase of deformation temperature and the decrease of strain rate. The main deformation mechanism of Nb matrix is the slip of dislocation. While, the deformation mechanism of the Laves phase NbCr<sub>2</sub> is through stacking fault/twins and partial dislocation.

**Key words:** NbCr<sub>2</sub>/Nb alloy; high-temperature mechanical properties; dislocations; stacking fault/twins

Corresponding author: Lu Shiqiang, Ph. D., Professor, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863039, E-mail: niatlusq@126.com