

Mo 对 NbCr₂/Nb 合金组织及性能影响

邓莉萍^{1,2}, 鲁世强^{1,2}, 汤斌兵³, 雷志立¹, 虞文¹

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

(3. 南昌大学, 江西 南昌 330031)

摘要: 采用机械合金化+热压工艺制备了 NbCr₂/Nb-XMo (X=0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, at%) 合金, 研究了合金元素 Mo 对 NbCr₂/Nb 合金组织及性能的影响。结果表明: 合金元素 Mo 主要存在于 Nb 基体中, 对合金的物相不产生明显影响, 合金仍由 Nb 固溶体和 NbCr₂ 组成; Mo 的添加使得 NbCr₂/Nb 的相界面处应力增加, 导致 NbCr₂ 颗粒中的层错/孪晶的密度增加, 并促进了 Nb 基体中位错的运动, 从而使得 NbCr₂/Nb 合金在保持高强度的同时, 具有良好的塑性和韧性。

关键词: NbCr₂/Nb 合金; 合金元素 Mo; 晶体缺陷; 性能

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1476-05

铌基高温合金熔点高(>2460 °C), 密度(8.57 g/cm³)略低于传统的镍基高温合金, 同时室温韧性较好, 具有较高的高温强度, 使用温度可达到 1400 °C, 成为镍基高温合金的替代材料之一^[1-3]。

合金元素 Cr 的添加不仅可形成致密的氧化层保护膜(CrNbO₄ 和 Cr₂O₃ 等), 提高合金的抗氧化性; 还能形成具有拓扑密排结构的金属间化合物 Laves 相 NbCr₂, 使其具有优异的抗高温腐蚀性能和高温强度。因而 Nb-Cr 系 NbCr₂/Nb 合金得到了广泛的关注, 其中, Nb 和 NbCr₂ 分别提供室温塑、韧性和室温、高温强度、高温抗氧化性^[4-7]。

研究表明: 合金元素的复合添加将进一步提高铌基合金的室温和高温性能, 常用来与 Cr 进行复合添加的元素主要有 Si、Mo、Ti 等。其中, 合金元素 Mo 作为另一种难熔金属, 在 Nb 中有较大的溶解度, 能产生明显的固溶强化作用, 且如果合金的高温蠕变是由扩散控制时, Mo 能明显提高 Nb 基合金的高温蠕变抗力^[8-10]; 而当 Mo 添加到 Laves 相 NbCr₂ 后, 可通过部分取代 Cr 或 Nb 的晶格位置, 形成结构空位或反位置缺陷, 提高 Laves 相的室温塑、韧性, 降低韧脆转变温度, 提高高温强度^[11-13]。

课题组前期对机械合金化+热压制备的成分为 Nb-22.5at%Cr 的 NbCr₂/Nb 合金的室温和高温的组织及性能进行了研究。结果表明, 通过机械合金化+热压工艺可得到细晶 NbCr₂/Nb 合金, 相对于真空熔铸法而

言, 由于细晶强化的作用, 合金具有良好的室温力学性能^[14]。然而细晶材料的高密度晶界, 使得合金在高温下处于亚稳状态, 合金的高温热稳定性和高温力学性能略显不足: NbCr₂/Nb 合金的断裂韧度随着热暴露温度的升高, 时间的延长而逐渐下降, 其屈服强度随热暴露时间延长出现先增后降的变化^[15]; NbCr₂/Nb 合金的蠕变抗力高温下降较为明显, 随着温度的升高, Nb 基体中的位错不仅能滑移, 还能攀移, 而同步剪切对 NbCr₂ 颗粒的作用更加明显^[16]。

本实验研究了添加不同含量的合金元素 Mo 对成分为 Nb-22.5at%Cr 的 NbCr₂/Nb 合金的室温组织和性能的影响, 希望达到不降低甚至提高 NbCr₂/Nb 合金室温力学性能的目的, 从而为添加合金元素 Mo 来提高 NbCr₂/Nb 合金的高温热稳定性和高温力学性能做准备。

1 实验

采用 Nb 粉(99.5%, 质量分数, <150 μm), Cr 粉(99.5%, <150 μm)和 Mo 粉(99.9%, <38 μm)为原料, 通过机械合金化(400 r/min, 20 h)+热压工艺(1250 °C, 30 min, 45 MPa)制备了成分为(Nb-22.5at% Cr)-XMo (X=0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, at%) 的 NbCr₂/Nb-Mo 合金^[14]。

采用 D-8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对合金进行了物相分析; 利用阿基米德原理(水介质)计算了

收稿日期: 2018-05-11

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, 江西 南昌 330063, E-mail: denglp790331@aliyun.com

合金的相对密度; 利用压痕法, 采用 HV-50 型维氏硬度计测量了合金的断裂韧性(载荷: 30 kg, 保压时间: 15 s); 在 WDW-50 型电子式万能试验机上对合金进行了压缩试验, 加载速度为 0.05 mm/min。

采用 FEI Nova NanoSEM 450 型场发射扫描电镜(SEM)观察了合金的组织; 采用配有能谱仪的 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)对部分合金进行了组织观察, 加速电压 200 kV, 透射试样通过离子减薄得到。

2 结果与讨论

图 1 是不同 Mo 含量的 NbCr₂/Nb-XMo 合金的 X 射线衍射图谱。由图可知, 合金元素 Mo 的添加, 并未使 NbCr₂/Nb 合金的物相产生明显的变化, 即 NbCr₂/Nb-XMo 合金的物相仍为 Nb 固溶体和 Laves 相 NbCr₂, 合金元素 Mo 或固溶于 Nb 固溶体, 或溶解在 Laves 相中, 后续将通过 TEM 进一步探讨。

图 2 是不同 Mo 含量的 NbCr₂/Nb-XMo 合金的相对密度曲线。由图可知, 合金化并未对采用机械合金化+热压工艺原位合成中的致密化过程产生明显影响。机械合金化过程中, 得到细晶结构的非平衡过饱和固溶体, 在随后较低温度的热压过程中, 使得元素扩散易于进行, 有效地促进了烧结的进行^[14]。NbCr₂/Nb-XMo 合金的相对密度均在 98.5%~99.1% 的范围内, 满足复合材料所需的高致密度要求。

断裂韧性 K_{IC} 的计算是根据Anstis等由弹塑性压痕断裂力学推出的方程^[17]:

$$K_{IC}=0.02(E/H)^{1/2}P/c^{3/2} \quad (1)$$

式中: P 为压头上施加的载荷, N; E 为弹性模量, GPa; H 为维氏硬度值, GPa; c 为裂纹尖端至压痕中心的长度, μm 。

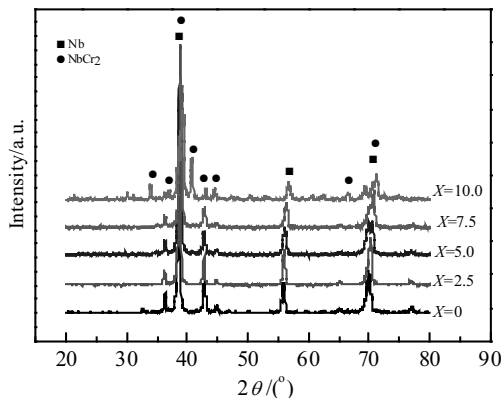


图 1 NbCr₂/Nb-XMo 合金的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of the NbCr₂/Nb-XMo alloy

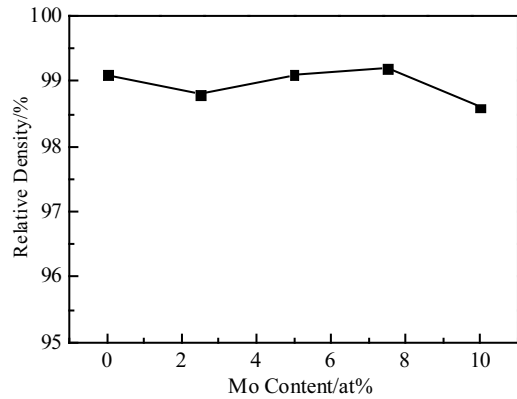


图 2 Mo 对 NbCr₂/Nb 合金的相对密度的影响
Fig.2 Effect of Mo on relative density of the NbCr₂/Nb alloy

设 $2a$ 为压痕对角线长度, 应用上式计算 K_{IC} 时, 需满足 $c \geq 2a$, 且裂纹尺寸不超过试样厚度的 1/10。

图 3 是不同 Mo 含量的 NbCr₂/Nb-XMo 合金的硬度压痕图。同等条件下, 裂纹越长, 韧性越差, 由图可知, 当 Mo 的添加量分别为 2.5at%, 5.0at%, 7.5at% 时, 合金的压痕无裂纹; 而当 Mo 的添加量达到 10at% 后, 合金的压痕出现裂纹, 且裂纹长度已比未添加 Mo 的 NbCr₂/Nb 的裂纹要长, 说明过量的 Mo 的添加将降低合金的韧性。所有试样的压痕均不能满足公式 (1) 的要求, 或无裂纹产生或裂纹长度不够, 说明所有合金在室温下具有良好的断裂韧性。

图 4 是不同 Mo 含量的 NbCr₂/Nb-XMo 合金的室温压缩应力应变曲线。由图可知, 合金化后, NbCr₂/Nb 合金的抗压强度均高于未合金化的 NbCr₂/Nb 合金, 且合金具有一定的压缩变形能力。

图 5 反应了随着 Mo 含量的变化, NbCr₂/Nb-XMo 合金的室温抗压缩强度, 屈服强度和塑性应变的变化。由图可知, 随着 Mo 含量的增加, 合金的抗压强度和塑性应变呈上升趋势, 当 Mo 含量增大至 10 at% 后, NbCr₂/Nb-XMo 合金的抗压强度, 塑性应变由未合金化前的 2760 MPa, 5.48% 增大至 3490 MPa, 13.90%; 屈服强度随 Mo 含量的增加变化不大, 合金化后, NbCr₂/Nb 合金的屈服强度略微降低。

图 6 是不同 Mo 含量的 NbCr₂/Nb-XMo 合金组织 SEM 照片。其中凸起的小颗粒为 NbCr₂, 灰色基底为 Nb 固溶体。由图可知, 不同成分合金组织类似, 均为 NbCr₂ 颗粒细小、弥散状分布于 Nb 基体上。由于 SEM 照片中对 Nb 基体和 NbCr₂ 颗粒的内部特征以及合金元素 Mo 的分布未能描述。选取 NbCr₂/Nb 合金和 NbCr₂/Nb-2.5Mo 合金进行了 TEM 分析, 结果如图 7 和图 8 所示。

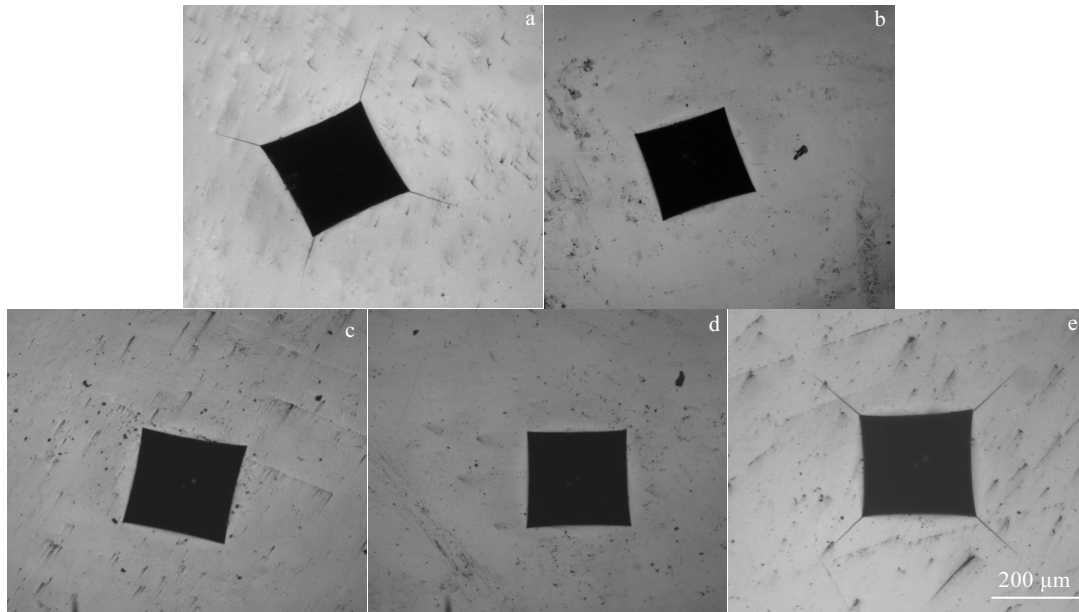


图 3 NbCr₂/Nb-XMo 合金的压痕图

Fig.3 Indentations of the NbCr₂/Nb-XMo alloy: (a) X=0, (b) X=2.5, (c) X=5.0, (d) X=7.5, and (e) X=10.0

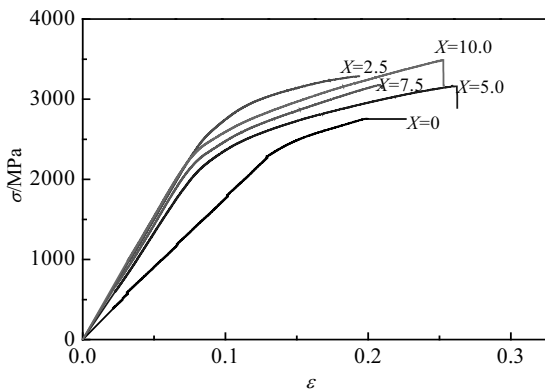


图 4 NbCr₂/Nb-XMo 合金的室温压缩应力应变曲线

Fig.4 Room temperature compressive stress-strain curves of the NbCr₂/Nb-XMo alloy

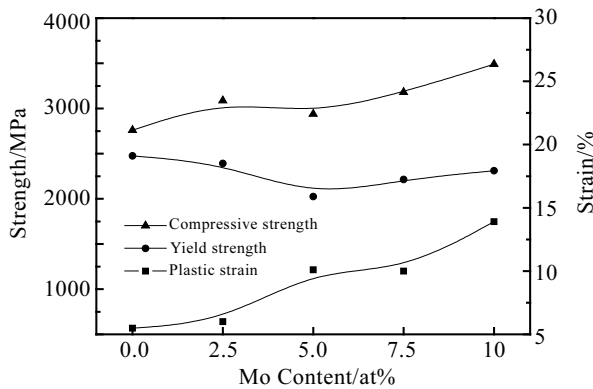


图 5 Mo 对 NbCr₂/Nb 合金的室温压缩性能的影响

Fig.5 Effect of Mo on room temperature compressive properties of the NbCr₂/Nb alloy

图 7 为 NbCr₂/Nb 合金 TEM 照片及 SADP 分析。图 7b 和图 7c 分别是对图 7a 中 A、B 两位置的选区电子衍射分析 (SADP)，分析可知，A 位置为基体 Nb，而 B 位置为 Laves 相 NbCr₂ 颗粒。由图 7a 可知，Nb 基体颗粒尺寸约为 0.5 μm；增强相 Laves 相 NbCr₂ 颗粒尺寸略小于 Nb 基体，约为 0.2 μm。通过机械合金化+热压工艺原位合成了微纳米晶 NbCr₂/Nb 合金。由图 7a 可知，在 Laves 相 NbCr₂ 颗粒中有一定密度的孪晶/层错，这是由于 Laves 相 NbCr₂ 具有典型的拓扑密排结构，原子排列紧密，单位晶胞中有 24 个原子，按 Cr 原子的 {111} 面的堆垛，可将 NbCr₂ 的原子堆垛方式描述为：



其中：A、B、C、a、b、c 为 Cr 原子面；而 α、β、γ 为 Nb 原子，即与一般金属简单结构不同，Laves 相 NbCr₂ 的基本堆垛单元由 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^[18,19]。

图 8 为 NbCr₂/Nb-2.5Mo 合金的 TEM 照片及能谱分析。图 8b 和图 8c 分别是对图 8a 中 NbCr₂/Nb-2.5Mo 合金中的 Nb 基体 (A 位置) 和 NbCr₂ (B 位置) 的能谱分析。由图可知，合金元素 Mo 主要分布在 Nb 基体中。由 Nb-Mo 相图^[20]可知，Nb 和 Mo 的二元相图为典型的匀晶相图，即 Nb 和 Mo 不仅晶体结构类型相同 (体心立方)，而且两种原子尺寸相当，电负性相近，电子浓度处于有利条件，合金元素 Mo 进入 Nb 基体的晶格后，引起的晶格畸变较小，使得体系较稳

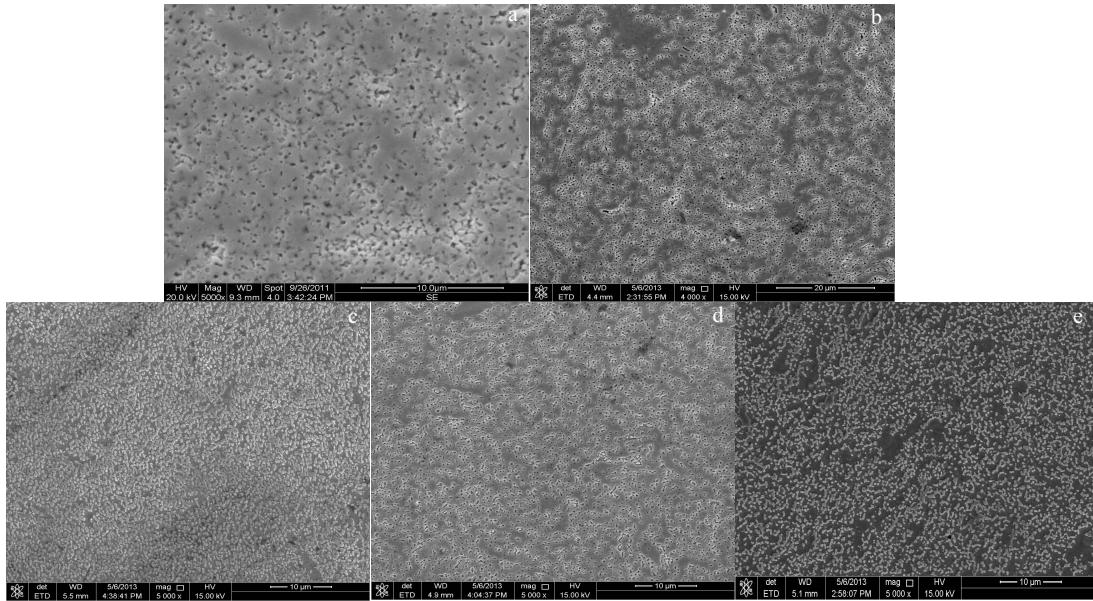


图 6 NbCr₂/Nb-XMo 合金的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the NbCr₂/Nb-XMo alloy: (a) X=0, (b) X=2.5, (c) X=5.0, (d) X=7.5, and (e) X=10.0

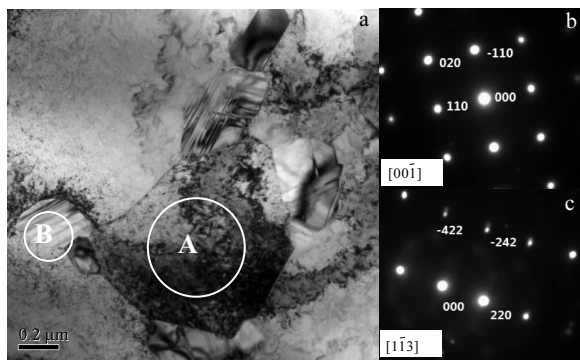


图 7 NbCr₂/Nb 合金 TEM 照片及 SADP 分析

Fig.7 TEM image of the NbCr₂/Nb alloy^[16]: (a) microstructure, (b) SADP of Nb matrix (A in Fig.7a), and (c) SADP of NbCr₂ particle (B in Fig.7a)

定。由图可知, Nb 基体和增强相 Laves 相 NbCr₂ 颗粒尺寸与未合金化的 NbCr₂/Nb 合金相当, 仍为微纳米级颗粒; 而 Laves 相 NbCr₂ 颗粒中出现了高密度的层错/孪晶结构(图 8d), 这可能是因为 Mo 固溶于 Nb 基体中后, Mo 对位错的运动产生钉扎效应, 形成柯氏气团, 强化了 Nb 基体, 从而导致 NbCr₂/Nb 两相界面处靠近 Nb 基体一侧的应力集中加大, 从而进一步促进了 Laves 相中层错/孪晶的出现, 使得其密度增加, 层错/孪晶密度的增加使得 Laves 相 NbCr₂ 颗粒的塑性变形能力增大; 与此同时, NbCr₂ 颗粒对 Nb 基体的反作用力也增大, 从而促进了基体内位错的运动, 最终导致合金的屈服强度略为降低, 塑性变形能力增加。

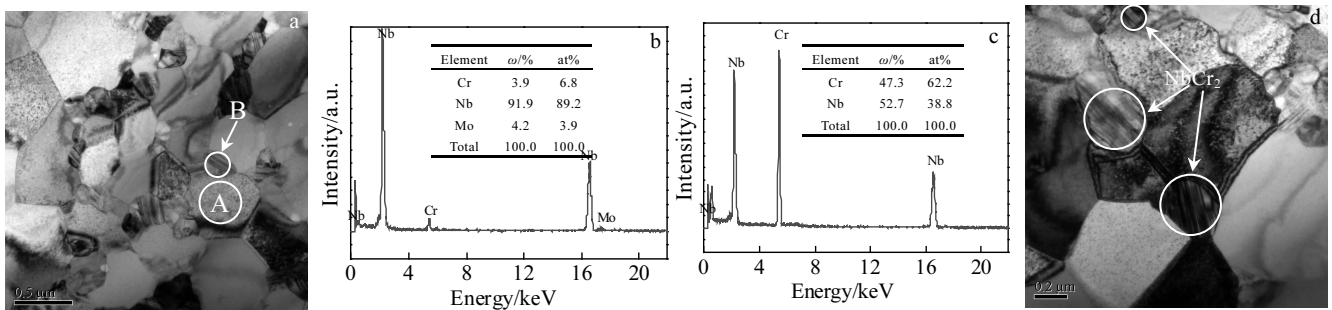


图 8 NbCr₂/Nb-2.5Mo 合金的 TEM 照片及能谱分析

Fig.8 TEM images of the NbCr₂/Nb-2.5Mo alloy: (a) microstructure; (b) EDS spectrum of Nb matrix (location of A in Fig.8a), (c) EDS spectrum of NbCr₂ particle (location of B in Fig.8a), and (d) stacking faults/twinning in NbCr₂ particles

3 结 论

1) 合金元素 Mo 的添加未改变 NbCr₂/Nb 合金的物相组成, Mo 主要分布在 Nb 基体中;

2) 适量 Mo 的添加, 在不降低 NbCr₂/Nb 合金的强度的基础上, 促进 NbCr₂ 颗粒中层错/孪晶的增加, 并促进 Nb 基体中位错的运动, 从而提高了合金的塑性、韧性。

参考文献 References

- [1] Mao W, Guo X P. *Progress in Natural Science: Materials International* [J], 2012, 22(2): 139
- [2] Wang D H, Zhang X, Li Z K *et al. Procedia Engineering*[J], 2012, 27: 1233
- [3] Miura S, Ohkubo K, Mohri T. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 783
- [4] Qiao Yanqiang(乔彦强), Li Maoyuan(李懋源), Guo Xiping(郭喜平). *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 2015, 29(6): 410
- [5] Chan K S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 409: 257
- [6] Kimura Y, Luzzi D E, Pope D P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 329-331: 241
- [7] Bewlay B P, Sutliff J A, Jackson M R *et al. Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 42(8): 2869
- [8] Kansabanik T, Biswas K, Tewari R. *Materials Today: Proceeding* [J], 2016, 3: 2981
- [9] Hu Y L, Vasiliev A, Zhang L H *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 60: 72
- [10] Wang F X, Luo L L, Xu Y J *et al. Intermetallics*[J], 2017, 88: 6
- [11] Takasugi T, Yoshida M, Hanada S. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(2): 669
- [12] Wu B, Liu H L, Huang C R *et al. Intermetallics*[J], 2013, 35(3): 104
- [13] Okaniwa H, Shindo D, Yoshid M *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47(6): 1987
- [14] Xiao Xuan(肖璇). *Research on the In-situ Synthesis and Room-temperature Toughening of Laves Phase Cr₂Nb Based Alloys*(Laves 相 Cr₂Nb 合金的原位合成与室温增韧研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008
- [15] Deng Liping(邓莉萍), Lu Shiqiang(鲁世强), Yu Wen(虞文) *et al. Journal of Materials Science & Engineering*(材料科学与工程学报)[J], 2013, 31(5): 655
- [16] 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
- [17] Thoma D J, Nibur K A, Chen K C *et al. Material Science and Engineering A*[J], 2002, 329-331: 408
- [18] Yang Z Q, Chisholm M F, Yang B *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60: 2637
- [19] Luzzi D E, Rao G, Dobbins T A *et al. Acta Materialia*[J], 1998, 46(8): 2913
- [20] Brewer L. Kubaschewski O Ed. *Molybdenum: Physico-chemical Properties of Its Compounds and Alloys. Atomic Energy Review Special Issue No.7*[C]. Vienna: International Atomic Energy Agency, NoAFML-TR-65-2, 1969: 131

Effect of Mo on Microstructure and Properties of NbCr₂/Nb Alloy

Deng Liping^{1,2}, Lu Shiqiang^{1,2}, Tang Binbing³, Lei Zhili¹, Yu Wen¹

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

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

(3. Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: NbCr₂/Nb-XMo (X=0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, at%) alloys were prepared by mechanical alloying and hot pressing. The effects of alloying element Mo on microstructures and properties of the NbCr₂/Nb alloy were studied. The results show that the additions of Mo element do not change the phase components of the NbCr₂/Nb alloy, which are composed of Nb solid solution and NbCr₂. Mo addition can increase the stress at the NbCr₂/Nb phase interfaces, which increases stacking fault/twinning in the NbCr₂ particles and promotes the movement of dislocations in the Nb matrix. The NbCr₂/Nb alloy with an appropriate amount of Mo addition can maintain good plasticity and toughness as well as higher strength.

Key words: NbCr₂/Nb alloy; alloying element Mo; crystal defects; properties

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