

Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金高温流动应力行为及本构关系建立

吴俊慷, 鲁世强, 邓莉萍, 王天祥, 王克鲁

(南昌航空大学 航空制造工程学院, 江西 南昌 330063)

摘要: 采用 Gleeble-3500 型热模拟试验机对机械合金化+热压工艺制备的 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金进行等温恒变速率压缩实验, 研究合金在 800~1200 °C, 0.001~0.1 s⁻¹ 条件下的流动应力行为, 并分别基于双曲正弦函数型 Arrhenius 方程和逐步回归法建立合金的本构关系。结果表明, Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金的韧脆转变温度在 950~1000 °C 之间。当温度 ≤ 950 °C 时, 合金尚未达到屈服就已发生断裂; 当温度 ≥ 1000 °C 时, 合金呈现出较好的塑性变形能力。合金流动应力随变形温度增加和应变速率降低而降低。合金在 1050~1200 °C、0.001 s⁻¹ 和 1150~1200 °C、0.01 s⁻¹ 条件下呈现流动稳态型特征; 在 1000 °C、0.001 s⁻¹, 1000~1100 °C、0.01 s⁻¹ 和 1000~1200 °C、0.1 s⁻¹ 条件下呈现流动软化型特征。基于双曲正弦函数型 Arrhenius 方程建立的峰值流动应力本构关系和应变补偿本构关系的平均绝对相对误差 AARE 分别为 9.89% 和 13.859%; 基于逐步回归法建立的全实验条件下的本构关系、流动应力稳态型曲线本构关系和流动应力软化型曲线本构关系的平均绝对相对误差 AARE 分别为 8.63%、5.28% 和 6.83%。所建立的几种本构关系, 可为 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金的锻造工艺制定、锻造设备吨位选择以及锻造过程有限元数值模拟提供理论依据和基础数据。

关键词: Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金; 韧脆转变温度; 流动应力行为; 本构关系

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)07-2541-11

随着航空工业的发展, 对航空发动机热端部件的使用温度要求不断提高, 目前广泛使用的镍基高温合金, 其使用温度已达到其熔点的 0.8~0.9 倍, 继续提高其使用温度的空间不大。因此, 要提高航空发动机的工作温度就必需开发能承受更高温度的新材料, 即发展新型高温结构材料是关键。Laves 相 NbCr₂ 因具有高熔点、适当的密度、良好的高温抗氧化性、高的抗蠕变性能和高的强度, 而成为一种在先进航空发动机热端部件上颇具应用潜力的新型高温结构材料, 得到了许多材料研究者的广泛关注。例如, Ma 等人^[1]基于密度泛函理论的 Ab-initio 计算, 研究了 C15 型 Laves 相 XCr₂ (X: Nb, Zr 和 Hf) 的变形机制, 结果表明, NbCr₂ 发生形变孪晶的倾向最大, 其次为 ZrCr₂ 和 HfCr₂; Xue 等人^[2]研究了 Ti 合金化的 NbCr₂ 的多晶型转变, 认为溶质 Ti 会阻止多晶型转变, 而 β 相 Ti 会促进多晶型转变。Long 等人^[3]采用第一性原理并基于 Pugh 判据, 研究了 Laves 相 NbCr₂ 合金呈现韧性和脆性时的体积/剪切模量比(B/G) 条件。Yang 等人^[4]采用第一性原理研究了晶体缺陷对 NbCr₂ 合金脆性的影响, 发现 C15 型的 NbCr₂ 在肖克莱

不全位错附近存在不对称的纳米尺度的扭曲区域, 该不对称的扭曲区域所引起的化学和结构上的不均匀性将严重阻碍位错的运动, 从而导致 NbCr₂ 的低韧性和高脆性。Liu 等人^[5]对 Laves 相合金的物理冶金性能进行了研究, 发现 Laves 相 XCr₂ 在高温下为密排六方的 C14 结构(MgZn₂ 型), 低温下为立方 C15 结构(MgCu₂ 型), 从亚稳态的 C14 到稳定态的 C15 的相变过程中会出现双密排六方的 C36 结构(MgNi₂ 型)的过渡相。Kazantzis 等人^[6]对单相 NbCr₂ 合金在高温小变形时的变形机理进行了研究, 发现合金变形模式既可能是孪晶, 也可能是位错滑移, 或是 2 种兼有, 这与变形温度和应变速率有关。Yoshida 等人^[7]对 V 合金化的单相 NbCr₂ 合金在小变形时(工程应变 < 5%) 的高温变形组织进行了 TEM 观察, 发现合金变形是由 1/2<011> 位错的滑移和攀移控制的。

然而, Laves 相 NbCr₂ 的拓扑密排结构, 使其原子排列紧密, 空间利用率和配位数高, 塑性变形能力差, 室温脆性明显, 影响了其实际工程应用^[5,8,9]。通过韧/脆两相结构设计思路, 形成 Laves 相 NbCr₂ 与 Nb 固溶体的两相合金, 其中, 软第二相 Nb 可有效改善合金的室

收稿日期: 2020-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(51964034); 南昌航空大学博士启动基金(EA201901206); 南昌航空大学研究生创新基金(YC2020027)

作者简介: 吴俊慷, 男, 1997 年生, 硕士生, 南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: 1750006354@qq.com

温脆性, 而 Laves 相 NbCr_2 保持其良好的高温性能, 这使 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的塑韧性得到较显著的改善和提高, 从而引起了许多学者的关注和兴趣。例如, Davidson^[10]对 NbCr_2/Nb 两相合金的疲劳裂纹扩展行为进行了研究, 发现 NbCr_2/Nb 两相合金的裂纹扩展速率随两相合金中的 NbCr_2 相的体积分数增加而增大。Florian 等人^[11]对富 Nb 的 Nb-Si-Cr 合金蠕变行为进行了研究, 发现 NbCr_2 对合金的蠕变速率有重要影响。Qiao 等人^[12]研究了 NbCr_2/Nb (Cr-65Nb) 两相合金表面渗 Si 和 Si-Y 共渗后在 1250 °C 时的氧化行为, 发现 Y 的添加可阻止铬阳离子向外扩散和氧阴离子向内迁移, 从而显著提高合金的抗氧化能力。Zheng 等人^[13]对 Laves 相 NbCr_2/Nb (Cr-50Nb) 两相合金的高温氧化行为进行了研究, 发现采用包埋渗法在 NbCr_2/Nb 两相合金表面形成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si-Al}$ 复合涂层可显著提高合金在高温下的抗氧化性。高军^[14]研究了 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金在小变形条件下的本构关系和加工图, 但因其真应变最大仅为 0.223, 故不能满足大变形应用的需要。Deng 等人^[15,16]对 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的热稳定性和高温力学性能进行了研究, 探索了合金化对改善和提高合金热稳定性和高温力学性能的影响效果。

目前各国针对 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的研究主要集中在物理冶金、力学性能和抗氧化性方面, 对其锻造大塑性变形(工程应变 > 50%) 方面的研究鲜有报道, 然而锻造是生产各类机械装备或武器装备重要承力部件的主要加工方法。因此, 要促进 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金作为新型高温结构材料的工程化应用, 研究其锻造大塑性变形时的流动应力行为, 了解变形工艺参数对流动应力的影响规律, 建立流动应力本构关系是十分必要的, 这对合理制定 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的锻造工艺, 最大限度地发挥合金的热态大塑性变形能力, 实现该合金锻件的无缺陷锻造成型具有重要的理论指导意义。

作者所在的课题组已对机械合金化+热压制备的 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的室温及高温力学性能、高温热稳定性、高温抗氧化等进行了较为系统的研究。前期研究结果表明, 具有微纳米结构的 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金具有良好的室温塑韧性, 较高的高温力学性能和良好的高温抗氧化性^[8,15,17]。例如, 肖璇^[8,18]通过细晶增韧和软第二相 Nb 协同增韧, 使 Nb 含量为 77.5% (原子分数, 下同) 的 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的平均晶粒尺寸达到约 268 nm, 室温抗压强度、屈服强度和塑性应变分别达到 3174、2790 MPa 和 5.44%; 在高温抗氧化方面, 郑海忠等^[17,19]通过合金化及涂层技术使 Laves 相 NbCr_2 基合金在 1200 °C 时的高温抗氧化性能取得了较大进展, 氧化阻力达到了商用合金水平。本研究采用前

期研究优化出的机械合金化+热压工艺制备了 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金块体材料, 然后对块体材料进行宽温度范围 (800~1200 °C) 的等温恒应变速率压缩实验, 以期获得该难变形材料的韧脆转变温度, 高温塑性流动行为, 并基于双曲正弦函数型 Arrhenius 方程和逐步回归法分别建立合金流动应力本构关系。研究结果对促进该新型高温结构材料的工程化应用具有重要的参考意义。

1 实验

以 Nb 粉和 Cr 粉为原料, 采用机械合金化+热压工艺制备出成分为 77.5Nb-22.5Cr (at%) 的 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金。其中, 机械合金化工艺为 400 r/min, 20 h (氩气保护), 热压工艺为 1250 °C/30 min/45 MPa。将机械合金化+热压工艺制备的合金加工成 $\Phi 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 试样, 然后在 Gleeble-3500 型热加工模拟试验机上进行等温恒应变速率压缩实验。压缩变形温度为: 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °C; 应变速率为: 0.001, 0.01, 0.1 s^{-1} 。以 10 °C/s 的加热速度将试样升温至变形温度保温 180 s, 然后再进行压缩变形, 压缩结束后自然冷却至室温。整个加热、压缩和冷却过程均在真空环境下完成。为了减少端面摩擦的影响, 在试样两端贴上钼片。通过热加工模拟试验机配置的专用数据采集软件, 获得不同压缩实验参数下的流动应力和真应变数据。

2 结果与分析

2.1 高温流动应力-应变曲线及韧脆转变温度

基于 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的热压缩实验数据, 可获得在恒定应变速率、不同变形温度下的流动真应力-真应变曲线 (图 1) 和在恒定变形温度、不同应变速率下的流动真应力-真应变曲线 (图 2)。从图 1 可以看出, 当变形温度 ≥ 1000 °C 时, 在所有的实验应变速率 (0.001~0.1 s^{-1}) 下合金均呈现出较好的塑性变形能力; 当变形温度 ≤ 950 °C 时, 合金在所有实验应变速率下尚未达到屈服就已发生断裂。这说明, Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的韧脆转变温度应在 950~1000 °C 之间。

图 3 为 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金在 800 °C、0.001 s^{-1} 压缩试样的断口形貌。从图 3 可以看出, 试样断裂面不平整, 出现了舌状花样特征 (图 3a)。在高放大倍数下, 可观察到试样断口的河流状花样 (图 3b), 这说明, Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金低温下以解理断裂为主。这可能是因为 Laves 相 NbCr_2 为拓扑密排结构, 其晶体结构复杂, 原子排列紧密, 空间利用率和配位数都很高, 位错在晶体内滑移相当困难^[5], 导致 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金在低温下发生解理断裂。

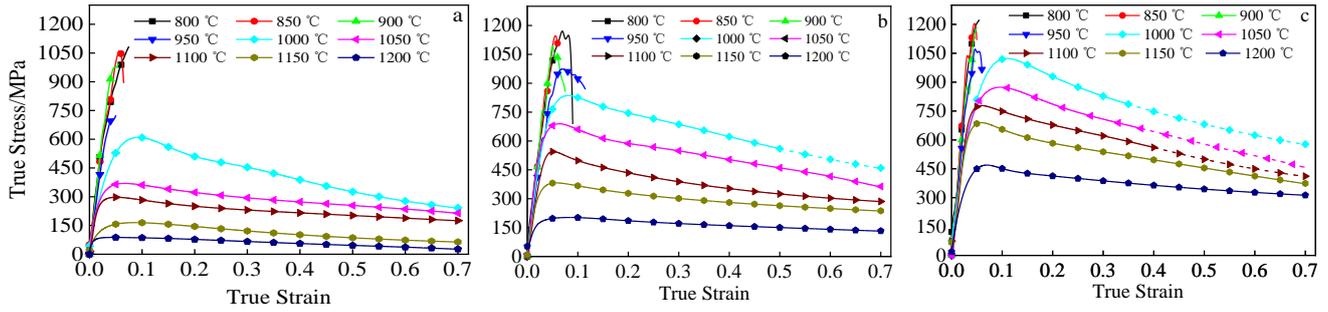


图 1 Laves相NbCr₂/Nb两相合金在恒定应变速率、不同变形温度下的真应力-真应变曲线（虚线为外推曲线）

Fig.1 True stress-true strain curves of Laves phase NbCr₂/Nb dual-phase alloy under strain rate of 0.001 s⁻¹ (a), 0.01 s⁻¹ (b), and 0.1 s⁻¹ (c) and different deformation temperatures (the dotted line is extrapolated curve)

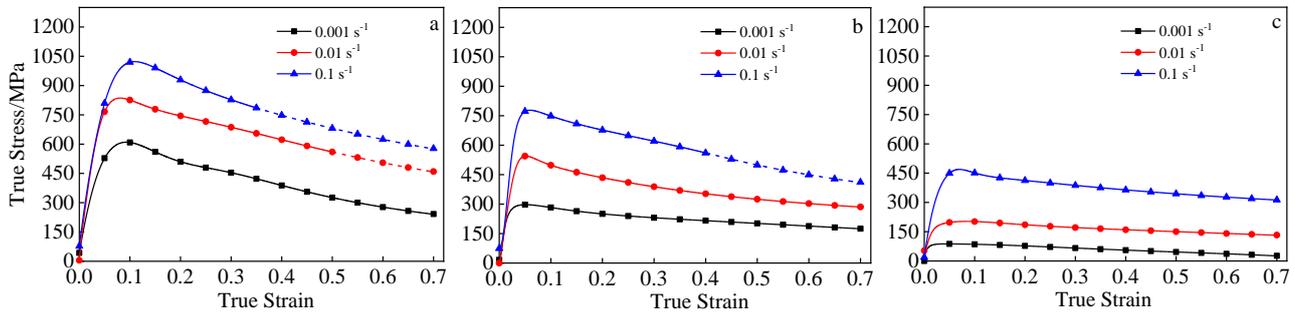


图 2 Laves相NbCr₂/Nb两相合金在恒定变形温度、不同应变速率下的真应力-真应变曲线（虚线为外推曲线）

Fig.2 True stress-true strain curves of Laves phase NbCr₂/Nb dual-phase alloy under deformation temperature of 1000 °C (a), 1100 °C (b), and 1200 °C (c) and different strain rates (the dotted line is extrapolated curve)

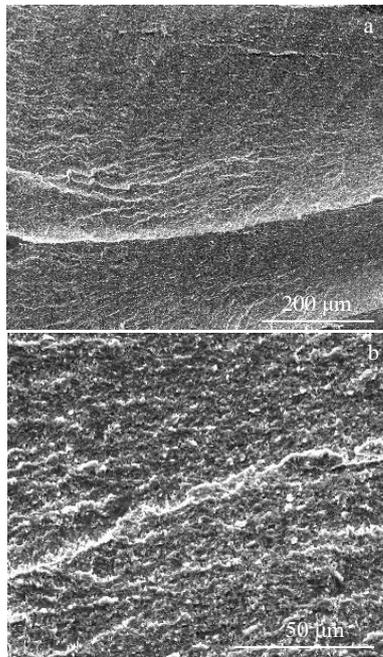


图 3 800 °C、0.001 s⁻¹ 条件下的压缩试样断口形貌

Fig.3 Fracture morphologies of the compressed specimen at 800 °C and 0.001 s⁻¹

从图 1 还可以看出，在热压缩过程的开始阶段，流动应力随着应变增加迅速增大至峰值，这说明，该变形阶段产生了明显的加工硬化现象。这是因为在变形初期，位错增殖迅速，位错交织和缠结严重，导致加工硬化效果显著。当应力超过峰值流动应力后，流动应力随应变增加而下降，出现一定程度的软化现象，这可能是该变形阶段 Nb 固溶体相发生动态回复和 NbCr₂ 相发生孪生变形所致^[15]。图 4 为 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金在 1200 °C、0.1 s⁻¹ 条件下变形组织的 TEM 照片。从图 4a 可以看出，Nb 固溶体中的位错被充分激活，位错缠结等现象明显减弱，位错壁变薄，逐渐形成较清晰的位错壁，并进一步发展成亚晶界，即发生了动态回复现象；从图 4b 可以看出，NbCr₂ 相中出现了较多的孪晶。众所周知，孪生也是金属材料常见的变形机制之一。Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金中出现的 2 种变形机制（位错滑移和孪生）能够很好地协调不同颗粒之间的变形，使软化过程更易进行^[15]。

由图 1 的流动应力-应变曲线变化特征可知，合金在 0.001 s⁻¹，1050~1200 °C 和 0.01 s⁻¹，1150~1200 °C 条件下变形时，流动应力-应变曲线大致呈流动稳态型特征；

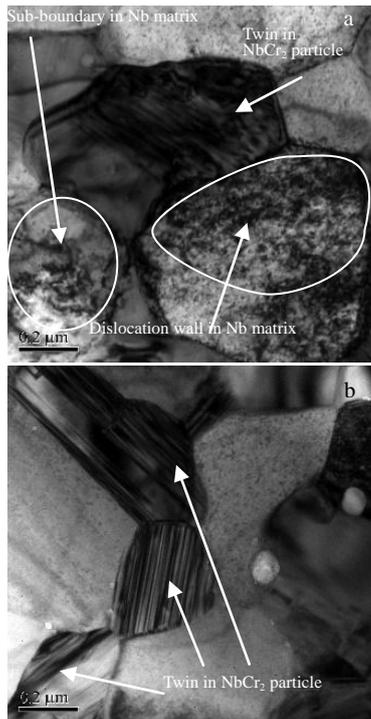


图 4 1200 °C、0.1 s⁻¹条件下Laves相NbCr₂/Nb两相合金变形组织的TEM照片

Fig.4 TEM images of the specimen deformed at 1200 °C and 0.1 s⁻¹ for Laves phase NbCr₂/Nb dual-phase alloy

而在 0.001 s⁻¹, 1000 °C 和 0.01 s⁻¹, 1000~1100 °C 条件以及 0.1 s⁻¹, 1000~1200 °C 条件下变形时, 流动应力-应变曲线大致呈流动软化型特征。

此外, 图1的结果还表明, 变形温度对合金流动应力有较大影响。例如, 在应变速率为0.1 s⁻¹条件下, 当变形温度为1000、1050、1100、1150和1200 °C时, 合金峰值流动应力分别为1022、873、778、689、469 MPa。其中, 1200和1000 °C的峰值流动应力相差553 MPa。合金流动应力随变形温度升高而降低是因为变形温度升高, 合金中Nb固溶体相和NbCr₂相中的原子动能增加, 位错活性提高, 位错滑移系增加, 从而改善了晶粒之间变形的协调性^[20]; 另外, 随着变形温度提高, 晶界滑移作用增强, 增大了晶间滑移对塑性变形的贡献^[6]; 再者, 随着变形温度提高, 原子扩散作用加强, 晶间滑移所引起的微裂纹得到消除, 使晶间滑移量增加^[7]; 此外, 晶间滑移还能松弛相邻晶粒间由于不均匀变形所引起的应力集中^[21]。所有这些因素的综合作用导致合金流动应力随变形温度增加而降低。

从图 2 可以看出, 应变速率对合金流动应力也有较大影响。例如, 在变形温度为 1100 °C 条件下, 当应变速率为 0.001、0.01 和 0.1 s⁻¹ 时, 合金峰值流动应力分别为

297、545、778 MPa。其中, 0.001 和 0.1 s⁻¹ 的峰值流动应力相差 481 MPa。合金流动应力随应变速率升高而增大是因为随应变速率增加, 合金中 Nb 固溶体相和 NbCr₂ 相中的位错运动速率增大, 单位时间内要驱使更多的位错运动; 位错间的交割和缠结更加严重, 使位错密度增大; 另外, 随应变速率升高, 位错运动的临界切应力增大; 再者, 随应变速率升高, 合金中 NbCr₂ 相的孪生变形增强, 孪晶增多, 孪晶对位错运动的阻碍作用增大^[15]。所有这些因素的综合作用导致合金流动应力随应变速率增加而增大。

从以上结果和分析可以得知, Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金的热加工温度必须选择在 1000 °C 以上。为了降低变形抗力, 以选择较低的应变速率进行锻造成型为宜。

2.2 基于 Arrhenius 方程的本构关系建立

2.2.1 峰值流动应力本构关系

峰值流动应力是指导设备吨位选择的理论依据。峰值流动应力与变形温度和应变速率密切相关。Sellars 和 Mctegart^[22] 提出的式 (1) 所示的双曲正弦函数型 Arrhenius 方程可用于描述峰值流动应力与变形温度和应变速率之间的关系:

$$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha\sigma_p)]^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式 (1) 中, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率 (s⁻¹); A 为结构因子 (s⁻¹); α 为应力水平参数 (mm N⁻¹); σ_p 为峰值流动应力 (MPa); n 为应力指数; Q 为热变形激活能 (J mol⁻¹); R 为理想气体常数, 常取 $R=8.314 \text{ J/(mol K)}$; T 为热力学温度 (K)。

将双曲正弦函数 $\sinh(\alpha\sigma_p) = (e^{\alpha\sigma_p} - e^{-\alpha\sigma_p})/2$ 在 $\alpha\sigma_p=0$ 处按泰勒级数展开可得:

$$\sinh(\alpha\sigma_p) = \frac{(e^{\alpha\sigma_p} - e^{-\alpha\sigma_p})}{2} = \alpha\sigma_p + \frac{(\alpha\sigma_p)^3}{3!} + \dots \quad (2)$$

由式 (2) 可知, 当 $\alpha\sigma_p \leq 0.8$ 时, $\sinh(\alpha\sigma_p) \approx \alpha\sigma_p$; 当 $\alpha\sigma_p \geq 1.2$ 时, $\sinh(\alpha\sigma_p) \approx e^{\alpha\sigma_p}/2$ 。因此, 式 (1) 可改写为:

$$\dot{\epsilon} = F(\sigma_p) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\text{其中, } F(\sigma_p) = \begin{cases} A_1 \sigma_p^n & \alpha\sigma_p \leq 0.8 \\ A_2 \exp(\alpha\sigma_p) & \alpha\sigma_p \geq 1.2 \\ A[\sinh(\alpha\sigma_p)]^n & \alpha\sigma_p \text{ for all} \end{cases}$$

式中, A_1 、 A_2 为结构因子 (s⁻¹), 且 $A_1 = A \alpha^n$, $A_2 = A/2^n$ 。

对式 (3) 两边同取对数, 可得:

$$\ln \dot{\epsilon} = n \ln \sigma_p + \ln A_1 - \frac{Q}{RT} \quad (4)$$

$$\ln \dot{\epsilon} = \alpha \sigma_p + \ln A_2 - \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

$$\ln \dot{\epsilon} = n \ln \sinh(\alpha \sigma_p) + \ln A - \frac{Q}{RT} \quad (6)$$

基于 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金在不同温度和应变速率下的峰值流动应力, 可获得不同变形温度下 $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma_p$ 和 $\ln \dot{\epsilon} - \sigma_p$ 的线性拟合关系, 如图 5 所示。

由式 (4) 和 (5) 可知, 图 5a 和 5b 中各直线斜率即为 n 和 αn 值。将不同变形温度下的 n 和 αn 取平均值, 可获得 $n=4.88$, $\alpha n=0.0099$ 。由此可得 $\alpha=0.002$ 。

在恒定变形温度和恒定应变速率下, 由式 (6) 可分别得到:

$$n = \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]} \right]_T \quad (7)$$

$$\frac{Q}{nR} = \left[\frac{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}} \quad (8)$$

由式 (7) 和 (8) 可得热变形激活能 Q 的计算式为:

$$Q = R \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]} \right]_T \left[\frac{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]}{\partial (1/T)} \right]_{\dot{\epsilon}} = Rnk \quad (9)$$

图 6 为不同变形温度下 $\ln \dot{\epsilon} - \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]$ 和不同应变速率下 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_p)] - 1/T$ 的线性拟合关系图。

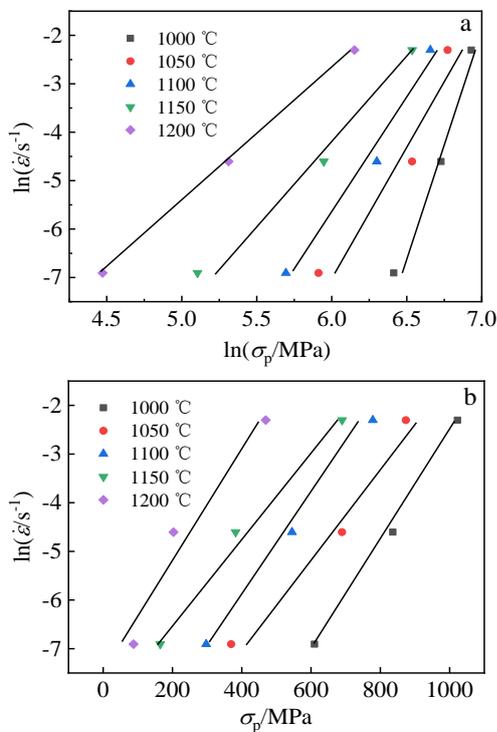


图 5 $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma_p$ 和 $\ln \dot{\epsilon} - \sigma_p$ 线性拟合关系

Fig.5 Linear fitting relationship: (a) $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma_p$ and (b) $\ln \dot{\epsilon} - \sigma_p$

由图 6a 可求得不同变形温度下的 n 值, 由图 6b 可求得不同应变速率下的 k 值, 取不同变形温度下 n 和不同应变速率下 k 的平均值, 可获得 $n=3.46$, $k=15.74$ 。由此可得热变形激活能 $Q=452.58$ kJ/mol。

为了定量描述变形温度和应变速率对峰值流动应力的综合影响, Zener 和 Hollomon 引入了式 (10) 所示的 Z 参数模型^[23]:

$$\bar{Z} = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (10)$$

将 Z 参数代入式 (1) 可得:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A [\sinh(\alpha \sigma_p)]^n \quad (11)$$

对式 (11) 两边取对数可得:

$$\ln Z = \ln A + n \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)] \quad (12)$$

由 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金在不同温度和应变速率下的峰值流动应力可获得 $\ln Z - \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]$ 的线性拟合关系, 如图 7 所示。由式 (12) 可知, 图 7 中的斜率和截距即为 n 和 $\ln A$ 值, 由此可获得 $n=3.22$, $\ln A=34.7$ 。

将上述所求的材料常数 α 、 Q 、 n 、 $\ln A$ 代入式 (11), 并经过变换可得 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金峰值流动应力与变形温度、应变速率之间的关系如式 (13) 所示:

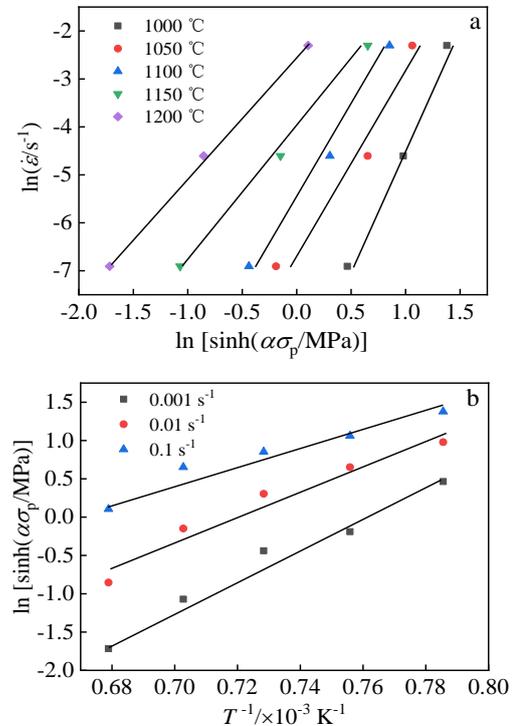


图 6 $\ln \dot{\epsilon} - \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]$ 和 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_p)] - 1/T$ 的线性拟合关系

Fig.6 Linear fitting relationship: (a) $\ln \dot{\epsilon} - \ln [\sinh(\alpha \sigma_p)]$ and (b) $\ln [\sinh(\alpha \sigma_p)] - 1/T$

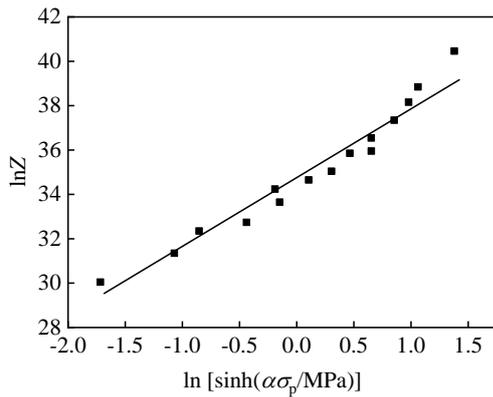


图 7 $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$ 的线性拟合关系

Fig.7 Linear fitting relationship of $\ln Z - \ln[\sinh(\alpha\sigma_p)]$

$$\sigma_p = \frac{1}{0.002} \ln \left[\left(\frac{Z}{1.19E15} \right)^{\frac{1}{3.22}} + \left(\left(\frac{Z}{1.19E15} \right)^{\frac{2}{3.22}} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (13)$$

其中, $Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{452.58 \times 10^3}{RT}\right)$ 。

由上面的计算过程可知, 基于式 (4)、式 (6) 和式 (12) 所计算出的应力指数 n 分别为 4.88、3.46 和 3.22。由于式 (4) 仅适用于 $\alpha\sigma_p \leq 0.8$ 的低应力情况, 故依其计算出的 n 值误差较大; 因式 (6) 适用于所有应力情况, 故依其计算出的 n 值要比基于式 (4) 计算出的 n 值误差要小些; 而式 (12) 不仅适用于所有应力情况, 而且还采用 Z 参数对应变速率进行温度补偿, 故采用式 (12) 计算出的 n 值更合理和精确^[24]。因此, 本构关系式 (13) 中的 n 值应以第 3 种方法的计算值为准。

为了检验所建立的 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金峰值流动应力本构关系的计算精度, 现将式 (13) 计算出的峰值流动应力计算值与实验值代入式 (14) 和式 (15), 计算出两者的相关系数 R 和平均绝对相对误差 AARE:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (E_i - \bar{E})(P_i - \bar{P})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (E_i - \bar{E})^2 \sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P})^2}} \quad (14)$$

$$AARE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{E_i - P_i}{E_i} \right| \times 100\% \quad (15)$$

结果表明, 峰值流动应力计算值与实验值之间的相关系数 $R=0.9012$, 平均绝对相对误差 $AARE=9.89\%$ 。图 8 所示为峰值流动应力计算值与预测值的散点图。

从图 8 可以看出, 数据点基本上都分布在正负误差 15% 以内。以上结果说明, 基于双曲正弦函数型 Arrhenius

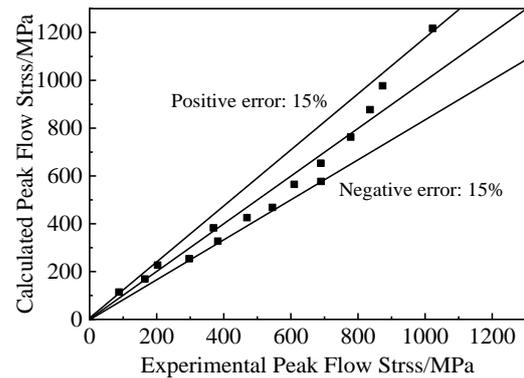


图 8 峰值流动应力计算值与实验值的散点图

Fig.8 Scatter diagram of calculated and experimental peak flow stress

方程所建立的峰值流动应力本构关系式 (13) 的计算精度较高, 可以满足工程应用的需要。

2.2.2 应变补偿本构关系

式 (13) 只是建立了峰值流动应力与变形温度和应变速率之间的本构关系, 它不能反映 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金在整个热压缩变形过程中流动应力对变形条件的动态响应。因此, 为了考虑在整个热压缩变形过程中流动应力的动态响应, 需在模型中引入应变对流动应力的影响, 即建立应变补偿本构关系。现以应变间隔为 0.05, 按照 2.2.1 节所示的求解方法和过程, 可计算出应变范围为 0.05~0.7 条件下双曲正弦函数型 Arrhenius 方程中的各材料常数, 其结果如表 1 所示。对表 1 中的数据, 采用多项式拟合可获得各材料常数与应变之间的函数关系如式 (16) 所示:

$$\begin{cases} Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q(\epsilon)}{RT}\right) \\ n(\epsilon) = 15.44 - 553.4\epsilon + 8459.41\epsilon^2 + 62390.31\epsilon^3 \\ \quad + 241354.01\epsilon^4 - 471935.06\epsilon^5 + 368036.44\epsilon^6 \\ A(\epsilon) = \left(\begin{matrix} 0.192 - 9.16\epsilon + 159\epsilon^2 - 1290\epsilon^3 \\ + 5371\epsilon^4 - 11100\epsilon^5 + 9010\epsilon^6 \end{matrix} \right) \times 10^{16} \\ Q(\epsilon) = 61.25 + 11607.84\epsilon + 128866\epsilon^2 + 678877\epsilon^3 \\ \quad - 1.8 \times 10^6 \epsilon^4 - 2.24 \times 10^6 \epsilon^5 + 927844\epsilon^6 \\ \alpha(\epsilon) = -0.029 + 1.35\epsilon - 20.36\epsilon^2 + 148.29\epsilon^3 \\ \quad - 567\epsilon^4 + 1097\epsilon^5 - 847.6\epsilon^6 \end{cases} \quad (16)$$

其拟合曲线如图 9 所示。从图 9 及其相关系数 R 和平均绝对相对误差 AARE 值可以看出, 拟合函数具有较高的拟合精度。

将以上各材料常数的表达式代入式 (11), 并经过变换可获得 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金在考虑应变补偿后的本构关系, 如式 (17) 所示:

$$\sigma = \frac{1}{\alpha(\varepsilon)} \ln \left[\left(\frac{Z}{A(\varepsilon)} \right)^{\frac{1}{n(\varepsilon)}} + \left(\left(\frac{Z}{A(\varepsilon)} \right)^{\frac{2}{n(\varepsilon)}} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (17)$$

同样地, 基于式 (14) 和式 (15) 可计算出应变补偿本构关系式 (17) 的相关系数 R 和平均绝对相对误差 AARE 分别为 $R=0.8926$ 和 $AARE=13.859\%$ 。这说明, 基于双曲正弦函数型 Arrhenius 方程所建立的应变补偿本构关系要比峰值流动应力本构关系的精度要低些, 但平均绝对相对误差 AARE 仍在 15% 以内。

2.3 基于逐步回归法的本构关系建立

由上述分析可知, 基于双曲正弦函数型 Arrhenius 方程所建立的 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金本构关系对流动应力的预测精度不够高。为提高本构关系的计算精度, 现采用基于逐步回归法, 通过合理地选取影响 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金流动应力的“最优”自变量子集来构建 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金的本构关系模型, 然后利用压缩实验所获得的流动应力数据来求出模型中的系数。

2.3.1 基于所有实验条件下的本构关系

根据 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金在 1000~1200 °C, 应变速率 0.001~0.1 s⁻¹ 条件下的流动应力-应变曲线特征以及变形温度、应变速率和应变对流动应力的影响特点,

表 1 不同应变下的材料常数

Table 1 Constant values of materials under different strains

ε	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6	0.65	0.7
n	2.76	3.19	3.08	3.04	3.05	3.03	3.04	2.85	2.77	2.705	2.636	2.648	2.576	2.49
$\frac{A}{\times 10^{12} \text{ s}^{-1}}$	7.76	8270	788	287	259	184	143	46.1	24.2	14.7	10.1	2.54	1.99	1.74
$\frac{Q}{\text{kJ mol}^{-1}}$	403.04	474.2	447.9	436.5	435.4	431.7	429	415.9	408.6	403	398.6	383.6	380.7	378.9
$\frac{\alpha}{\times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \text{N}^{-1}}$	2.5	2.1	2.2	2.3	2.4	2.6	2.7	2.9	3	3.2	3.4	3.6	3.8	4

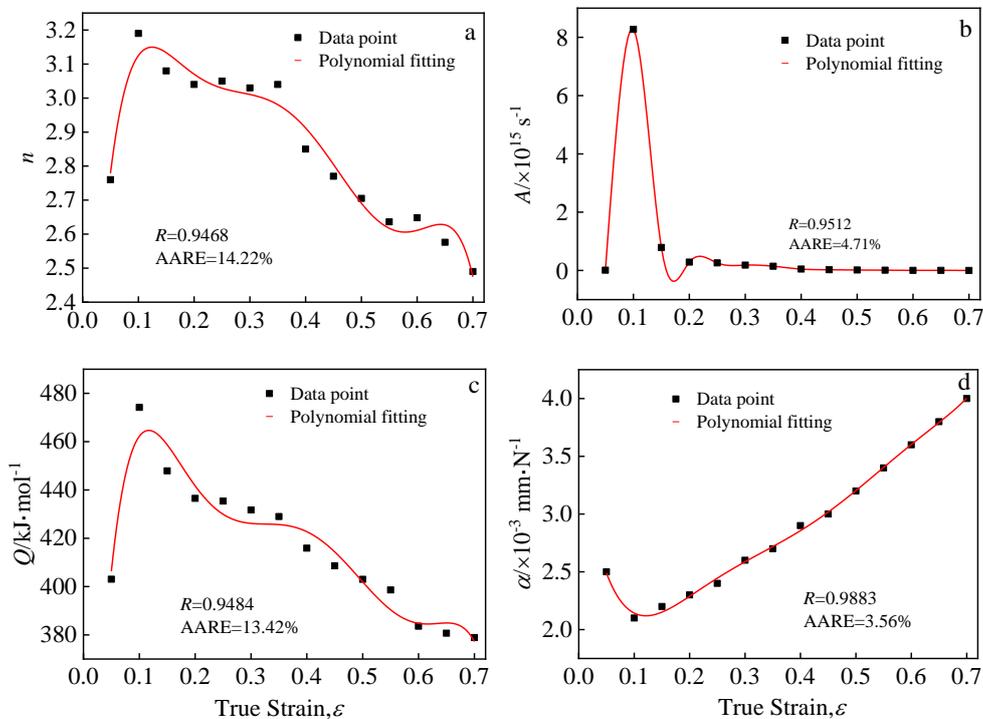


图 9 不同材料常数与真应变之间的多项式拟合曲线

Fig.9 Polynomial fitting curves between different constant values of materials and true strain: (a) n , (b) A , (c) Q , and (d) α

提出了式 (18) 所示的流动应力本构关系模型:

$$\begin{aligned} \sigma = & a_0 + a_1 \frac{1}{T} + a_2 \ln \dot{\varepsilon} + a_3 \frac{1}{T^2} + a_4 \frac{\varepsilon \ln \dot{\varepsilon}}{T} + a_5 T \varepsilon \dot{\varepsilon} + a_6 \ln^2 \varepsilon \\ & + a_7 \frac{\ln^3 \dot{\varepsilon}}{T^2} + a_8 \varepsilon \ln \dot{\varepsilon} + a_9 \left(\frac{\ln \dot{\varepsilon}}{T} \right)^3 + a_{10} \frac{(\ln \varepsilon) \dot{\varepsilon}}{T} + a_{11} T \ln^2 \dot{\varepsilon} \\ & + a_{12} T^2 \ln^2 \dot{\varepsilon} + a_{13} \frac{\dot{\varepsilon} \ln \varepsilon}{T^2} + a_{14} \ln^2 \varepsilon + a_{15} T \ln \varepsilon + a_{16} T \varepsilon \ln \dot{\varepsilon} \\ & + a_{17} \ln \varepsilon \ln^2 \dot{\varepsilon} \end{aligned} \quad (18)$$

该模型既考虑了变形温度、应变速率和应变对流动应力的单独影响, 又考虑了这些参数对流动应力的组合影响。将试验参数下的流动应力数据代入式 (18) 进行多元线性回归, 可求出式(18)中的各系数值如表 2 所示。

利用式 (14) 和式 (15) 对式 (18) 所示的本构关系进行误差分析, 结果表明, 流动应力计算值与实验值之间的相关系数 $R=0.9269$, 平均绝对相对误差 $AARE=8.63\%$ 。这说明, 基于逐步回归法, 在 $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$, $0.001\sim 0.1\text{ s}^{-1}$ 条件下所建立的 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金的本构关系式 (18) 的计算精度比基于双曲正弦函数型 Arrhenius 方程所建立的考虑应变补偿的本构关系式 (17) 有较大程度的提高。

2.3.2 基于流动应力-应变曲线特征的本构关系

由图 1 可知, Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金在 $1050\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$, 0.001 s^{-1} 和 $1150\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$, 0.01 s^{-1} 条件下的流动应力-应变曲线呈流动稳态型特征; 而在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 0.001 s^{-1} 和 $1000\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$, 0.01 s^{-1} 条件, 以及 $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 s^{-1} 条件下的流动应力-应变曲线呈流

动软化型特征。考虑到此特点, 为进一步提高 Laves 相 NbCr_2/Nb 两相合金本构关系的计算精度, 现分别对流动应力稳态型曲线和流动应力软化型曲线所对应的工艺参数范围分别来建立本构关系模型。流动应力稳态型曲线和流动应力软化型曲线所对应本构关系分别如式 (19) 和式 (20) 所示:

$$\begin{aligned} \sigma = & b_0 + b_1 \frac{1}{T} + b_2 \ln^2 \varepsilon + b_3 T \ln^3 \varepsilon + b_4 \ln \varepsilon \ln \dot{\varepsilon} + b_5 \frac{\ln^2 \varepsilon}{T} \\ & + b_6 \frac{\ln \dot{\varepsilon}}{T^2} + b_7 \varepsilon \ln \dot{\varepsilon} + b_8 \frac{(\dot{\varepsilon} \ln \varepsilon)^2}{T} + b_9 \ln \varepsilon \ln^3 \dot{\varepsilon} + b_{10} \ln^3 \varepsilon \\ & + b_{11} T \ln \varepsilon \dot{\varepsilon} + b_{12} \left(\frac{\ln \dot{\varepsilon}}{T} \right)^2 + b_{13} \ln \varepsilon \ln^2 \dot{\varepsilon} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \sigma = & c_0 + c_1 \frac{1}{T} + c_2 \frac{\ln \dot{\varepsilon}}{T} + c_3 T \ln \varepsilon + c_4 \dot{\varepsilon} \ln^2 \varepsilon + c_5 \ln^3 \varepsilon \\ & + c_6 \frac{\dot{\varepsilon} \varepsilon^2}{T} + c_7 (T \ln \dot{\varepsilon})^3 + c_8 T \varepsilon \ln \dot{\varepsilon} + c_9 \frac{\ln \varepsilon \ln \dot{\varepsilon}}{T^2} \\ & + c_{10} (\ln \varepsilon \ln \dot{\varepsilon})^2 + c_{11} \frac{1}{T^2} + c_{12} \varepsilon \ln^2 \dot{\varepsilon} + c_{13} T \ln^3 \varepsilon \\ & + c_{14} \ln^2 \varepsilon \ln \dot{\varepsilon} + c_{15} (T \ln \dot{\varepsilon})^2 + c_{16} T \dot{\varepsilon} \ln \varepsilon \end{aligned} \quad (20)$$

同样, 将 2 种特征曲线所对应的流动应力数据分别代入式 (19) 和式 (20) 进行多元线性回归, 可求出式 (19) 和式 (20) 中的各系数值如表 3 和 4 所示。

同样, 采用式 (14) 和式 (15) 分别对式 (19) 和式 (20) 所示的本构关系进行误差分析, 结果表明, 由式 (19) 所示的本构关系计算出的流动应力与实验值之间的相关系数 $R=0.9767$, 平均绝对相对误差 $AARE=5.28\%$;

表 2 本构关系式 (18) 中的 $a_0\sim a_{17}$ 系数值

Table 2 Values of coefficients $a_0\sim a_{17}$ in the constitutive relation (18)

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9	a_{10}
64.4×10^5	-12.45	6.2×10^7	-4.95	51.64	-0.17×10^3	7.16	-3.63	369.56	-7.5×10^4	6.91
a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}	a_{16}	a_{17}				
259.9	-0.037	-0.855×10^7	-44.25	0.57	-0.18×10^6	7.12				

表 3 本构关系式 (19) 中的 $b_0\sim b_{13}$ 系数值

Table 3 Values of coefficients $b_0\sim b_{13}$ in the constitutive relation (19)

b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8
16.44	-2.79×10^6	5.16×10^6	0.29	1.64×10^7	-3.84×10^9	6.35×10^5	6.08×10^8	-5.31×10^6
b_9	b_{10}	b_{11}	b_{12}	b_{13}				
-0.19	2.84	164.56	4.96×10^{-5}	-2.85×10^4				

表 4 本构关系式 (20) 中的 $c_0 \sim c_{16}$ 系数值

Table 4 Values of coefficients $c_0 \sim c_{16}$ in the constitutive relation (20)

c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8
-3.62×10^4	1.05×10^3	1358.8	-1860.704	-1.78×10^{-5}	4.75×10^9	-0.62	-6.31	-0.16×10^6
c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{15}	c_{16}	
1.76×10^6	-1.96	-7.67	39.52	3.46×10^{-7}	6.34×10^{-6}	5.43×10^{-5}	3.45×10^6	

由式 (20) 所示的本构关系计算出的流动应力与实验值之间相关系数 $R=0.9689$, 平均绝对相对误差 $AARE=6.83\%$ 。这说明, 式 (19) 和式 (20) 所示的本构关系比式 (18) 所示的本构关系的计算精度又得到了进一步提高。图 10 分别给出了依据本构关系式 (19) 和式 (20) 计算出的流动应力计算值与实验值的对比曲线。从图 10 可以看出, 依据本构关系式 (19) 和式 (20) 所计算出的流动应力-应变曲线与实验流动应力-应变曲线具有很好的吻合度。

图 11 为依据本构关系式 (19) 和式 (20) 计算出的流动应力计算值与实验值之间的散点图。

从图 11 可以看出, 流动应力计算值与实验值所确定的点基本上分布在对称线附近, 其中正负误差小于 15% 的数据点约占总数据点的 95.28%。这进一步说明了式 (19) 和式 (20) 所示的本构关系具有很高的计算精度, 能够很好地表征 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金的流动应力行为。

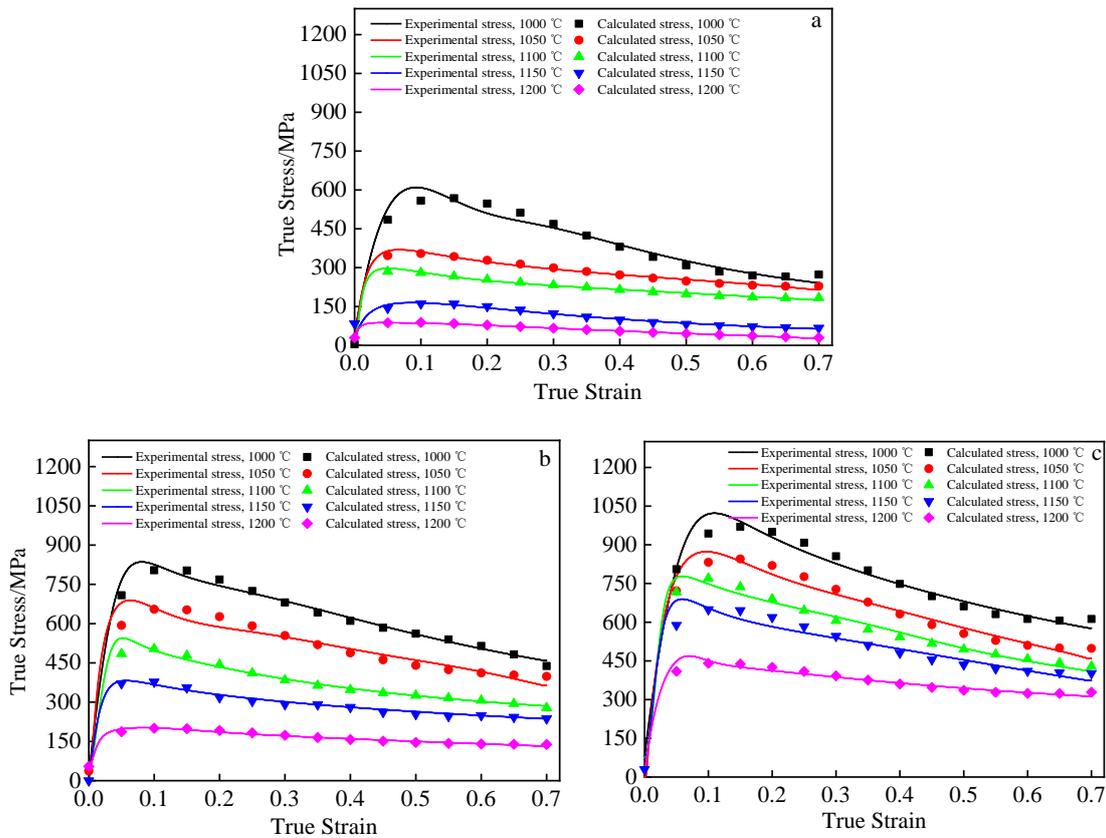


图 10 本构关系式 (19) 和式 (20) 流动应力计算值与实验值的对比曲线

Fig.10 Comparison curves between calculated and experimental flow stress of constitutive relations (19) and (20): (a) 0.001 s^{-1} , (b) 0.01 s^{-1} , and (c) 0.1 s^{-1}

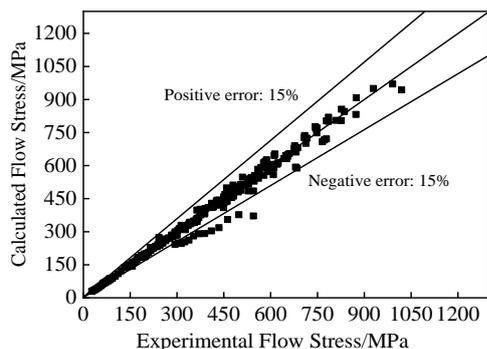


图 11 本构关系式 (19) 和式 (20) 流动应力计算值与实验值之间的散点图

Fig.11 Scatter diagram between flow stress calculated and experimental values of constitutive relations (19) and (20)

3 结 论

1) 当变形温度 ≥ 1000 °C时, Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金呈现出较好的塑性变形能力;当变形温度 ≤ 950 °C时,合金尚未达到屈服就已发生断裂。Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金的韧脆转变温度在 950~1000 °C之间。

2) Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金的流动应力随变形温度增加而降低;随应变速率增加而增大。在 0.001 s⁻¹, 1050~1200 °C和 0.01 s⁻¹, 1150~1200 °C条件下,合金流动应力-应变曲线呈现流动稳态型特征;在 0.001 s⁻¹, 1000 °C和 0.01 s⁻¹, 1000~1100 °C以及 0.1 s⁻¹, 1000~1200 °C条件下,合金流动应力-应变曲线呈现流动软化型特征。

3) 基于双曲正弦函数型 Arrhenius 方程建立的峰值流动应力本构关系的平均绝对相对误差 AARE 为 9.89%;应变补偿本构关系的平均绝对相对误差 AARE 为 13.859%。

4) 基于逐步回归法建立的所有实验条件下的本构关系和流动应力稳态型曲线及流动应力软化型曲线所对应的本构关系式的平均绝对相对误差 AARE 分别为 8.63%, 5.28%和 6.83%。

5) 所建立的几种本构关系的平均绝对相对误差均小于 15%,可满足工程应用对流动应力预测精度的要求。可为 Laves 相 NbCr₂/Nb 两相合金的锻造工艺制定、锻造设备吨位选择以及锻造过程有限元数值模拟提供理论依据和基础数据。

参考文献 References

[1] Ma L, Pan R K, Zhou S C *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 143(2): 702
 [2] Xue Y L, Li S M, Li K W *et al. Materials Chemistry and*

Physics[J], 2015, 167: 119

- [3] Long Q X, Nie X W, Shang S L *et al. Computational Materials Science*[J], 2016, 121: 167
 [4] Yang Z Q, Chisholm M F, Yang B *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(6-7): 2637
 [5] Liu C T, Zhu J H, Brady M P *et al. Intermetallics*[J], 2000, 8(9-11): 1119
 [6] Kazantzis A V, Aindow M, Jones I P *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55: 1873
 [7] Yoshida M, Takasugi T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 345(1): 350
 [8] Xiao Xuan(肖璇). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008
 [9] Lu Shiqiang(鲁世强), Huang Boyun(黄伯云), He Yaohui(贺跃辉). *Journal of Aeronautics*(航空学报)[J], 2003, 24(6): 568
 [10] Davidson D L. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1997, 28(6): 1297
 [11] Florian Gang, Alexander Kauffmann, Martin Heilmaier. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49(3): 763
 [12] Qiao Y Q, Li M Y, Guo X P. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 258: 921
 [13] Zheng H Z, Xiong L L, Luo Q H *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 359: 515
 [14] Gao Jun(高军). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2017
 [15] Deng Liping(邓莉萍). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018
 [16] Deng L P, Lu S Q, Tang B B *et al. Vacuum*[J], 2018, 152: 312
 [17] Zheng Haizhong(郑海忠). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2009
 [18] Xiao X, Lu S Q, Hu P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 485(1-2): 80
 [19] Zheng H Z, Xiong L L, Luo Q H *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 89: 326
 [20] Takasugi T, Hanada S, Yoshida M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1995, 192-193: 805
 [21] Kazantzis A V, Aindow M, Jones I P. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, 233: 44
 [22] Sellars C M, McTegart W J. *Acta Metallurgica*[J], 1966, 14(9): 1136
 [23] Zener C, Hollomon J H. *Journal of Applied Physics*[J], 1944, 15(1): 22
 [24] Wang T X, Lu S Q, Wang K L *et al. Journal of Plasticity Engineering*[J], 2019, 6(1): 271

Thermal Deformation Behavior and Constitutive Relationship of Laves Phase NbCr₂/Nb Dual-phase Alloy

Wu Junkang, Lu Shiqiang, Deng Liping, Wang Tianxiang, Wang Kelu

(School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The isothermal constant strain rate compression test of the Laves phase NbCr₂/Nb dual-phase alloy prepared by mechanical alloying and hot pressing was carried out on a Gleeble-3500 thermal simulation tester. The flow stress behavior of the alloy was investigated in the temperature range of 800~1200 °C and the strain rate range of 0.001~0.1 s⁻¹ and the constitutive relations based on the hyperbolic sinusoidal function Arrhenius equation and the stepwise regression method were established. The results show that the ductile to brittle transition temperature (DBTT) of Laves NbCr₂/Nb dual-phase alloy is 950~1000 °C. The alloy breaks into pieces directly without yield below 950 °C. While, it shows a good plastic deformation ability above 1000 °C. The flow stress of the alloy decreases with the increase of deformation temperature and the decrease of strain rate. It is characterized by steady-state flow under the deformation conditions of 1050~1200 °C/0.001 s⁻¹ and 1150~1200 °C/0.01 s⁻¹. While, it shows the flow softening under the deformation conditions of 1000 °C/0.001 s⁻¹, 1000~1100 °C/0.01 s⁻¹ and 1000~1200 °C/0.1 s⁻¹. The AARE of the peak flow stress constitutive relation and the strain-compensated constitutive relation, which are established based on hyperbolic sinusoidal function Arrhenius equation, is 9.89% and 13.859%, respectively. The AARE of the constitutive relation under all experimental conditions, the steady-state flow stress curve constitutive relation and the softening flow stress curve constitutive relation, which are established based on stepwise regression method, is 8.63%, 5.28% and 6.83%, respectively. The established constitutive relation can provide theoretical guidance and basic data for forging process design, forging equipment tonnage selection and forging process finite element numerical simulation of the Laves phase NbCr₂/Nb dual-phase alloy.

Key words: Laves phase NbCr₂/Nb dual-phase alloy; ductile-brittle transition temperature; flow stress behavior; constitutive relation

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