

第 1 章 绪 论

1.1 背景和意义

航空航天技术的高速发展,要求发动机具有更高的推重比及工作效率,必须适应更高的工作温度。现有发动机采用的镍基高温合金受其自身熔点(1 400~1 600 °C)的限制,连续使用温度上限仅为 1 100 °C^[1],因此研制替代镍基合金的超高温材料势在必行。合金元素 Cr 能与难熔金属 Nb、Zr、Ta、Ti 等形成 Laves 相金属间化合物,比如 NbCr₂ 化合物不仅具有很高的熔点(1 770 °C)、适当的密度(约 7.7 g/cm³)、优良的高温力学性能,而且由于大量 Cr 的存在,使得这种化合物具有非常好的潜在的高温抗氧化性及耐腐蚀性,成为航空发动机候选结构材料之一^[2-6],使用温度可望超过 1 200 °C^[7]。

虽然 Laves 相 NbCr₂ 化合物具有作为新型高温结构材料的应用潜力,但和其他金属间化合物一样,其脆性,特别是室温脆性,是目前限制其工程应用的主要障碍^[8]。因此,设法克服 NbCr₂ 合金的脆性是这种金属间化合物走向实用化的关键。通过合金化,可以改变 Laves 相铬化物的电子浓度、弹性模量、堆垛层错能,以致改变其位错组态、变形方式、化合键特性和位错运动阻力,是使金属间化合物增韧的一种有效手段^[7]。本书研究合金元素对 Laves 相 NbCr₂ 基化合物性能的影响,通过合金设计和组织结构研究从本质上理解影响力学性能的因素,进而提出可能改善脆性的新思路,探索粉末冶金制备技术合金化增韧的方法和途径,为这类金属间化合物的工程应用提供理论基础和技术支撑。总之,这类研究无论在理论上还是实际应用中都具有深远的意义。

1.2 Laves 相 NbCr₂ 基化合物的合金化研究现状

国内外材料科学工作者对 Laves 相 NbCr_2 化合物的合金化从不同的角度开展了广泛的实验研究，以下将分类阐述合金元素对 NbCr_2 化合物物理冶金和力学性能影响的研究状况。

1.2.1 合金元素对 Laves 相 NbCr_2 基化合物物理冶金特性的影响

(1) 合金元素对晶体结构的影响。

Laves 相 NbCr_2 具有典型的拓扑密排结构，分子式为 AB_2 型^[9]，它具有高的对称性、大的配位数和高的原子堆垛密度的特征。Nb 和 Cr 的原子半径之比约为 1.14，比理想的原子半径比（1.225）要稍小，因此在形成密排晶体结构时，Cr 原子将被压缩^[10]。合金元素加入后，可能取代 Cr 原子晶格位置，也可能取代 Nb 原子晶格位置，Chu 等^[11]研究了 V 合金化后 C15 相 NbCr_2 的晶体结构，发现虽然原子半径大小为 $R_{\text{Cr}} < R_{\text{V}} < R_{\text{Nb}}$ ，但 V 原子只替代 Cr 的位置，晶格参数随 V 含量的增加而呈直线上升。Ormeci 等^[12]使用第一性原理计算了 $\text{NbCr}_2 + \text{V}$ 化合物的平衡晶格参数、态密度和结合能，结果也是 V 原子只替代 Cr 的位置。Okaniwa 等^[13]采用隧道电子显微镜微区分析的原子定位方法研究了 Nb-Cr-X ($X = \text{V}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}$) 合金中掺杂元素的取代位置，揭示了 V 原子替代 Cr 位置，而 Mo、W、Ti 则取代 Nb 的位置。Kotula 等^[14]的研究结果显示，在 Nb-Cr-Ti 合金中 Ti 原子只取代 Cr 的位置，而 Nb 原子有少量取代 Cr 的位置。姚强等^[15-17]通过第一性原理的全势线性缀加平面波方法和广义梯度近似计算得出 V、Mo 优先占据 Cr 的晶格位置，W、Ti、Zr 优先占据 Nb 的晶格位置。

在 Nb-Cr-Zr 三元合金系中，随 Nb 含量的增加，晶格参数下降^[18]，随 V 含量的增加而增大，而随 Mo、Ti 含量的增加而减小^[19-20]。

(2) 合金元素对缺陷的影响。

Laves 相是拓扑密排结构，其空间填充度很高，故对于 Laves 相中的原子来说，不可能存在较大的间隙，Laves 相中的缺陷仅可能为结构空位或反位置点缺陷^[11,21]。在 NbCr_2 中加入合金元素，可以改变 Laves 相或第二相的电子浓度及分布、晶格常数，形成空位缺陷，导致晶格畸变，改变堆垛层错能和位错形态等，从而改变 Laves 相或第二相的化合键特性和位

错运动阻力。Yoshida 等人^[21]发现含有 5%*V 的 NbCr₂ 基合金中既没有孪晶也没有堆垛层错，而在 5%Mo、5%W 的合金中发现有许多微孪晶和层错，他们认为 V 增大了 C15 相的堆垛层错能，而元素 Mo 和 W 则降低了堆垛层错能。而 Thoma 等^[4]研究的 Nb-Cr-Ti 试样的缺陷机制均为反位置点缺陷，因为 Ti 的原子价态比 Nb 低，而 Nb 又比 Cr 低，按照电子结构理论，Ti 或 Nb 占据 Cr 的位置可以增加键的结合力。

(3) 合金元素对相变及相稳定性的影响。

Yoshida 等^[21]在含 5%Mo、5%W 的 NbCr₂ 基合金中观察到了高温相 (C14 或 C36)，而在含 5%V 的合金中则没有观察到，这说明加入 V 增强了 C15 相的稳定性，而 Mo 和 W 却降低了 C15 相的稳定性。

Grujicic 等^[22]的研究表明，Nb-Cr 系合金中加入 Fe 后，在 27%~38%Nb 合金形成一个单一的 Laves 相 NbFe₂，且保持 C14 六方结构，Fe 有利于稳定高温六方 C14 Laves 相。而添加临界数量的 Fe 后 C14 相可以稳定到室温；添加质量分数 5% Fe 后，合金中出现 C14、C36、C15 和 Nb 固溶体，共有四个相，C15 和 C36 有可能是 C14 转变的产物。加入更多的 Fe，会阻止 C15 相的形成，合金中仅有 C14、C36 和 Nb 基固溶体。Fe 的添加有利于 C14 转变为 C36 相，因为 C14 到 C36 转变需要的活化能较低。

合金元素 Mo 在 Laves 相 NbFe₂ 中溶解度为 14%，V 的溶解度为 26%，熔铸法制备的 Nb-Cr-Mo、Nb-Cr-Ti、Nb-Cr-W 合金中具有 C36 或 C14 不稳相，经过热处理后会转变为 C15 相，而 Nb-Cr-V 合金中则没有发现不稳相^[23-25]。合金元素 V 能够宽化 C15 Laves 相区，加入含量超过 30%时，形成三元 C15Nb (Cr, V)₂ 相^[26]。

Zr 加入 Cr-Nb 系合金中，在 NbCr₂-ZrCr₂ 伪二元线的中心会形成一个较宽的偏离化学配比的成分范围^[18]。研究表明^[20]，Zr 元素的加入，会延缓 C14 相转变为 C15 相，且富 Cr 的合金铸态下有亚稳态 C36 相，经热处理后转变为 C15 相。实验证明在 Laves 相的转变过程中存在长程扩散，分析固态中 Laves 相的析出物和枝晶间的位错特征，可以用晶界扩散的机理来解释三元 Cr-Nb-Zr 合金中元素含量的改变。

* 除非特别说明，本书指的是成分的原子数分数。

1.2.2 合金元素对 Laves 相 NbCr₂ 基化合物力学性能的影响

1. 合金元素对硬度的影响

由于 Laves 相具有拓扑密排结构，其配位数和空间利用率都很高，位错滑移非常困难，导致 Laves 相通常具有非常高的硬度。Takasugi 等^[27]测量的几种合金的维氏硬度值大小比较为 HV (Cr-6Nb) > HV (Cr-5Nb-1Zr) > HV (Cr-3Nb) > HV (Cr-2Nb-1Zr) >> HV (Cr-1Zr) > HV (Cr-0.3Zr)，这也说明 Laves 相 NbCr₂ 的硬度要大于 ZrCr₂ 的硬度。Thoma 等^[4]测量了 67Cr28Nb5Ti, 67Cr23Nb10Ti, 67Cr18Nb15Ti, 67Cr13Nb20Ti, 68Cr16Nb16Ti, 66Cr17Nb17Ti, 64Cr18Nb18Ti, 62Cr19Nb19Ti 等合金的硬度后发现，随着 Ti 含量的增加，硬度有微小的增大，而当 Ti 取代 Nb 时，在 NbCr₂-TiCr₂ 相图中硬度增大，如图 1-1 所示。NbCr₂-TiCr₂ 合金最有效的合金化应该远离 Cr 配比成分，合金化在三元相区中最大时 (Ti 替代 A 或 B 两种位置)，合金出现较高的硬度且韧性增加^[4]。

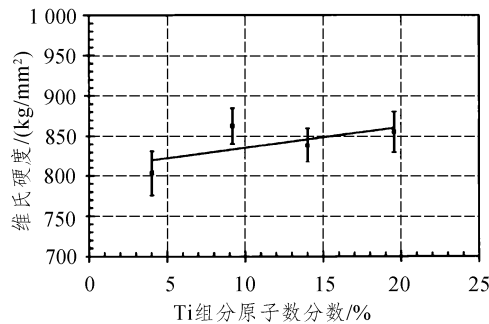


图 1-1 (Nb_{33-x}Ti_x)Cr₆₇ 合金的维氏硬度随 Ti 含量变化^[4]

Ohta 等^[28]测量了由粉末冶金法制备的分别加入 5%Mo 和 V 的 NbCr₂ 基合金的硬度后发现，硬度值有轻微的变化，如图 1-2 所示。Zhu 等^[29]的测量结果显示，加入的 Ni 含量小于 35% 时，NbCr₂ 基化合物的维氏硬度随 Ni 含量的增加而增大。

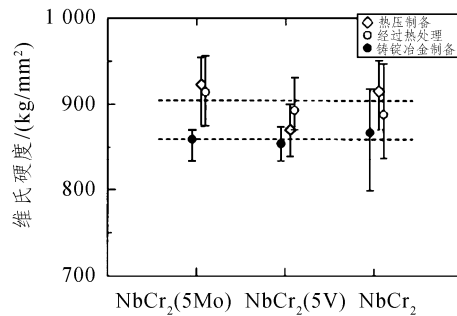


图 1-2 热压和热处理态的 Nb-66.7Cr、Nb-66.7Cr-5Mo、Nb-66.7Cr-5V 及铸锭冶金制备的维氏硬度^[28]

2. 合金元素对强度和延性的影响

Yoshida 等^[19,21,30,31]的研究说明，在 Laves 相 NbCr₂ 中添加 Mo 后屈服强度和韧脆转变温度 (BDTT) 降低了，1 200 °C 时屈服强度由 800 MPa 降低到 600 MPa，BDTT 由 1 200 °C 降低到 1 100 °C；合金元素 V 则略微提高了屈服强度而几乎没有改变 BDTT；W 元素则显著增大了屈服强度和 BDTT。Mo、V 元素对屈服应力有不同的效果，这个差别可能是因为在 V 形成的固溶体，C15 相被具有韧性的固溶体相包围，在这两相间可能有其他的界面结构，在界面间存在非常高的应力集中，因而产生 <112>{111} 的机械孪晶；另一个可能的原因是 NbCr₂ 中 Peierls 应力在室温下非常高，因而 V 和 Mo 的添加不能有效地改变变形模式^[19]。

Mo 和 V 元素可有效地提高 NbCr₂ 基化合物的高温压缩变形能力，并且略微降低了 BDTT^[28]。在铸态下，Mo 添加到 NbCr₂ 中导致屈服应力和 BDTT 降低，而 V 的加入导致屈服应力增大，但不影响 BDTT；在粉末冶金制备的合金中，Mo 和 V 的加入都降低 BDTT，但是对屈服强度影响很小，其机理目前还不清楚。

Liu 等^[32]发现合金元素 Re 较大幅度地提高了含 12%Nb 合金的室温屈服强度，但没有使含 5.6%Nb 合金的室温屈服强度有所提高，如表 1-1 所示。合金元素 Al、Ni、Co、Fe 对所有成分合金的室温屈服强度和延性都没有产生显著影响。在 1 000 °C 高温时，合金元素 Re 显著提高含 12%Nb 和 5.6%Nb 合金的屈服强度，其他合金元素则降低屈服强度，压缩实验的

结果说明 Re 是有效提高 Cr-Nb 化合物力学性能的元素。而 Fe 使 5.6%Nb 合金 1 000 °C 时屈服强度明显降低,说明在高温时 Fe 可以有效软化 Cr-Nb 合金。合金化对 Cr-NbCr₂ 屈服强度的影响主要有两个途径,一是增加 Laves 相的体积分数,二是对富 Cr 相的固溶强化。Ni 和 Fe 主要分布于 Laves 相中,但不会增加 Laves 相的体积分数,对富 Cr 相的固溶强化几乎不起作用。Re 对富 Cr 相有固溶强化作用,占据 Nb 点阵位置,增加了 Laves 相的体积分数。

表 1-1 Cr-NbCr₂ 合金的压缩性能^[32]

合金编号	成分/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	塑性应变/%
室温				
CN-4	Cr-12Nb	1 140	1 750	6.8
CN-46	Cr-12Nb-8Al	1 090	1 540	4.7
CN-49	Cr-12Nb-8Ni	1 110	1 610	6.8
CN-50	Cr-12Nb-12Ni	1 250	1 740	6.1
CN-43	Cr-12Nb-4Re-2Al	1 490	2 190	5.8
CN-56	Cr-12Nb-10Co-4Re-2Al	1 460	1 870	5.5
CN-7	Cr-6Nb	868	1 820	11.4
CN-52	Cr-5.6Nb-4Re-1.5Al	850	1 670	>15.0 ^a
CN-53	Cr-5.6Nb-2Ni-2Fe-1.5Al	749	1 660	>12.0 ^a
1 000 °C				
CN-4	Cr-12Nb	685	855	22.0
CN-46	Cr-12Nb-8Al	616	980	14.0
CN-49	Cr-12Nb-8Ni	601	682	16.0
CN-50	Cr-12Nb-12Ni	513	640	17.0

CN-43	Cr-12Nb-4Re-2Al	877	1 070	20.0
CN-56	Cr-12Nb-10Co-4Re-2Al	527	947	>6.0 ^a
CN-7	Cr-6Nb	468	702	31.0
CN-52	Cr-5.6Nb-4Re-1.5Al	548	1 190	28.0
CN-53	Cr-5.6Nb-2Ni-2Fe-1.5Al	313	738	26.0

注：a—达到该应变时实验中止。

Bewlay 等^[33]研究了 Hf 和 Ti 对定向凝固制备的 NbCr₂-Nb 合金的影响，发现 1 200 °C 时抗拉屈服强度都达到了 130 MPa，说明这两种元素都能提高 Nb-Cr 系合金的高温强度。1 000 °C 时 36Ti54Cr10Nb、35.5Ti51.5Cr13Nb、43Ti52Cr5Nb、38Ti52Cr10Nb 屈服强度分别为 60 MPa、140 MPa、140 MPa、110 MPa^[34]。

3. 合金元素对高温流变行为的影响

Yoshida 等^[35]研究了 1 350 °C 时 NbCr₂+5%V 合金在不同应变速率的真应力-真应变情况，应变速率越高，应力峰值越高，随后流动应力下降进入稳态流动过程。在中等应变速率（如 $4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ）时，存在明显的应力峰值。而对于低的应变速率（如 $1.92 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ），材料在屈服后便立即进入稳态流动阶段而不出现峰值，如图 1-3 所示。另一篇文献^[31]指出，55Cr30Nb30V、45Cr45Nb10V、50Cr40Nb10V 合金只有温度达到或超过 1 200 °C 时才出现明显的塑性变形，低于这个温度，试样在低于宏观屈服应力时就已破碎。这三种试样在 1 200 °C 及 1 300 °C 存在明显的应力峰值，当温度继续升高，应力峰消失。稳态流动应力随温度的升高而降低。而 50Cr40Nb10Mo、45Cr30Nb25Mo 在 1 100 °C 时却存在塑性变形，60Cr30Nb10V 试样在 1 200 °C 宏观屈服应力时就已破碎。75Cr20Nb3V 在 1 000 °C 时存在微小的塑性变形，76Cr7Nb17V 在 950 °C 时还有较大的塑性变形，而 70Cr15Nb15V 合金在 1 050 °C 存在明显的塑性变形。

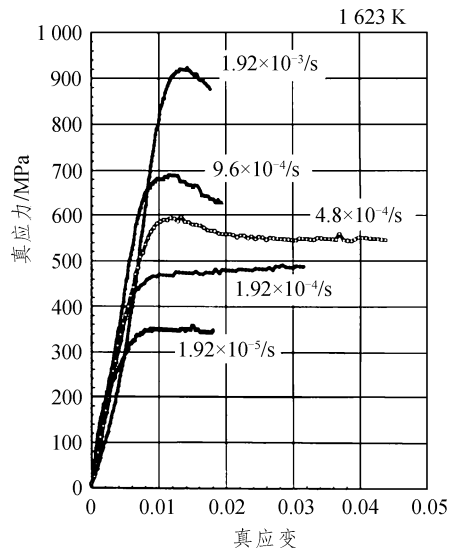


图 1-3 NbCr₂+5%V 合金的真应力-真应变曲线^[35]

4. 合金元素对断裂韧性的影响

Zhu 等^[29]研究了 Ni 对 NbCr₂ 基合金断裂韧性的影响, 当 Ni 含量小于 10% 时具有增韧效果, 当 Ni 含量为 20% 时断裂韧性最差。Nnakagawa 等^[36]发现 Nb-Cr-Zr 合金的断裂韧性要高于 ZrCr₂ 和 NbCr₂ 的断裂韧性, 随着偏离化学配比的 Cr 含量增大而增大。

大量文献^[37-45]研究了 Ti 对 NbCr₂ 基合金组织和力学性能的影响, 并建立了一系列的物理和数学模型。Nb-Cr-Ti 系中, NbCr₂ 和 TiCr₂ 之间能够完全互溶, 合金相图上有一个很大的两相区。通过三点弯曲测试 Ti 合金化后含 Laves 相 NbCr₂ 化合物的断裂韧性, 性能最好的为 37Nb36Cr27Ti, 断裂韧性为 17 ~ 20 MPa · m^{1/2}^[39], 而在另一篇文章^[2]中报道该合金的断裂韧性为 13.2 MPa · m^{1/2}, 竟然相差如此之大。29Nb29Cr42Ti 合金的断裂韧性报道为 16 MPa · m^{1/2}^[39], 而 42Nb29Cr29Ti 的断裂韧性报道为 20.1 MPa · m^{1/2}^[2]。他们从电子浓度的角度进行了分析, 认为增加 Ti 含量断裂韧性提高与合金中 d+s 层电子数减少有关, 如表 1-2 所示。减少 d+s 层电子数, 断裂韧性提高, 但这种增加不是无限制的, 但电子数减少到 4.8 时, 断裂韧性最大。进一步减少电子数, 断裂韧性反而降低。最近

的研究^[46]表明 d+s 层电子数会显著影响固溶体的 P-N 能和断裂韧性,但对 Laves 相的层错能、P-N 能和断裂韧性没有影响;对于原位化合物,由于电子浓度主要影响固溶体的性能,所以也会间接受到影响。Ti 添加到 Nb-Cr 系合金中减少了电荷密度、位错剪切模量和 P-N 能,从而提高了位错的滑移能力。

Davidson^[42]等采用快速凝固技术制备合金,试图提高其断裂韧性,在 Nb-30Cr-25Ti、Nb-36Cr-27Ti、Nb-44Cr-21Ti 等合金中得到快速凝固的晶粒尺寸约为 40 μm ,为常规凝固晶粒尺寸的一半。但是组织的变化并没有使断裂韧性提高,具体原因还有待研究。

表 1-2 Nb-Cr-Ti 合金的成分与断裂韧性^[2]

试样标号	制备方法	成分/%			Cr ₂ Nb 体积分数/%	d + s 层电子	断裂韧性 /(MPa · m ^{1/2})
		Nb	Cr	Ti			
Cr ₂ Nb	DS	33.0	66.0	—	100	5.6	1.1 ~ 1.6
Eutectic	DS	50.0	50.0	—	72	5.5	3.1 ~ 3.6

续表

试样标号	制备方法	成分/%			Cr ₂ Nb 体积分数/%	d + s 层电子	断裂韧性 /(MPa · m ^{1/2})
		Nb	Cr	Ti			
90-014	HT + HIP	65.2	34.8	—	44	5.35	4.6 ~ 7.2
90-015	HT + HIP	71.0	29.0	—	32	5.29	5.4
93-002	HT + Forge	49.5	50.5	—	80	5.51	7.9
93-007	Cast	58.6	33.4	7.9	15	5.25	4.1
93-008	Cast	61.7	34.1	4.0	25	5.30	4.9
93-009	Cast	82.6	8.2	8.7	0	5.00	11.1
93-010	Cast	75.0	7.9	11.7	0	4.91	16.1
93-015	Cast + HT	37.0	36.0	27.0	38	5.09	13.2
93-016	Cast + HT	42.0	29.0	29.0	27	5.00	20.1
93-017	Cast + HT	42.0	18.0	40.0	0	4.78	39.5
93-018	Cast + HT	50.0	13.0	37.0	0	4.76	45.2

注：DS—定向凝固；HT—热处理；HIP—热静加压。

Thoma 等^[4]研究了 67Cr28Nb5Ti、67Cr23Nb10Ti、62Cr19Nb19Ti、64Cr18Nb18Ti、67Cr18Nb15Ti、67Cr13Nb20Ti、68Cr16Nb16Ti、66Cr17Nb17Ti 等试样的断裂韧性发现增韧效果不明显。

此外，合金元素对 Laves 相 NbCr₂ 化合物的高温抗氧化也有较大影响，作者已有文献^[47]综述，在此不再赘述。

1.3 粉末冶金制备 Laves 相 NbCr₂ 基化合物的研究现状

制备 Laves 相 NbCr₂ 化合物的方法有普通熔铸法、定向凝固法、机械合金化法、机械合金化+烧结法、机械合金化+热压烧结法^[48-49]及铸锭冶金法等^[50]。从文献资料的报道来看，国际上制备 Nb-Cr 系合金运用最多的方法是熔铸法，而采用机械合金化和热压等粉末冶金先进制备工艺的研究则比较少^[50]。

Morris^[51]对 Nb-Cr 粉末进行机械合金化研究时发现，当球磨时间为 15 h 时有 NbCr₂ 化合物生成，继续球磨至 25 h 时却发现 NbCr₂ 化合物分解了。该文献认为这是塑性形变导致 NbCr₂ 化合物结构紊乱产生的现象。

Thoma 等^[52]在 159 h 球磨 Nb-Cr 粉末的过程中发现存在一种亚稳相，球磨的粉末加热到 750 °C 时则完全分解为 Laves 相 NbCr₂，对比作者没有详细解释机理。

Nobuyuki 等^[53]对机械合金化的 Nb-Cr 粉末在 1 723 K、190 MPa、3 h 条件下进行热等静压制备合金，高温压缩实验结果如图 1-4 所示，表明粉末冶金法制备的合金比熔铸法制备的具有更高的屈服强度。