

Nb-Cr 系多元合金的组织 and 性能

张明军, 郭喜平

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用真空非自耗+真空自耗电弧熔炼的方法制备了 Nb-Cr 系多元合金的母合金锭; 对母合金进行了 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 的热处理; 采用三点弯曲方法测试了合金的室温断裂韧性; 进行了 950 °C 不同时间的氧化实验。发现热处理后 Nbss 基体由树枝晶转变为等轴晶, 而 Laves 相 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 则由块状转变为边界圆润的棒状; 合金的室温断裂机制由电弧熔炼态的解理断裂转变为热处理后的准解理断裂; 950 °C 的氧化产物为 CrNbO₄、HfO₂、TiO₂、CrNb₁₁O₂₉ 和 Ti₂Nb₁₀O₂₉。

关键词: Nb-Cr 系多元合金; 电弧熔炼; 热处理; 室温断裂韧性; 高温氧化

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-0984-05

航空发动机推重比的不断提高, 使涡轮叶片等热端部件的工作条件更为苛刻。新一代航空发动机要求其叶片材料本身耐温能力为 1200~1400 °C, 这已经超越了镍基高温合金的极限使用温度^[1], 因而急需开发新型的能使用在更高温度的超高温结构材料。近年来, Laves 相金属间化合物吸引了很多研究者的关注^[2~4]。合金元素 Cr 与难熔金属元素形成的 5 种 Laves 相 Cr₂X (X 为 Ti, Nb, Ta, Zr 和 Hf 等), 不仅具有较高的熔点及适中的密度, 而且由于大量 Cr 的存在, 使这类化合物具有良好的高温抗氧化性、高温强度及蠕变抗力^[2~4], 其使用温度可望超过 1200 °C。但由于其有序点阵及金属键与共价键的并存, 脆性问题一直是其进一步发展的主要障碍^[5]。Cr₂Nb 具有较高的熔点 (1770 °C) 及较低的密度 (7.79 g/cm³)^[6], 而且 Nb 基固溶体具有较好的韧性, 因此 Nb-Cr 共晶体系的多元合金是一种非常有潜力的新型超高温结构材料。本研究在合金设计上将强、硬的金属间化合物 Cr₂Nb 与具有一定高温强度和室温延性的 Nb 基固溶体相配合, 添加适量的 Ti、Hf、B 和 Y 等合金化元素, 期望得到优化的成分和组织, 以平衡和提高材料的综合性能。

1 实验方法

母合金的设计成分为 43.9Nb-35Cr-15Ti-4Hf-2B-0.1Y (at%)。采用 Nb-1 锭(99.40%)、纯 Cr 块(99.17%)、一级海绵 Ti(99.73%)、高纯 Hf 丝(99.50%)、纯 Y 块(99%)

和 B 粉(97%)进行配料。配料前首先对 Nb、Cr 和 Hf 进行了酸洗处理。将配好的原材料在真空非自耗电弧炉上熔炼 4 次, 然后将熔炼好的纽扣锭在真空氩弧焊箱中焊成电极, 再通过真空自耗电弧炉熔炼, 得到杂质含量低及成分较均匀的电弧熔炼态母合金锭。采用电火花线切割法从母合金锭上切取试样, 在超高温高真空热处理炉中进行 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 的热处理。热处理过程为: 在真空度达到 1×10⁻³ Pa 时开始加热升温, 到 1000 °C 时充入高纯 Ar 气进行保护, 保温结束后试样随炉冷却。采用电火花线切割法加工热处理前后的三点弯曲室温断裂韧性试样, 试样尺寸为 3 mm×6 mm×30 mm, 在试样中部沿高度方向开缺口, 缺口高度为 3 mm。在 CSS-88010 电子万能试验机上进行断裂韧性测试, 压头加载速率为 0.50 mm/min。高温氧化试样的尺寸为 8 mm×8 mm×8 mm, 试样依次经过 80#到 800#的水砂纸打磨, 然后在丙酮液中超声波清洗。在 950 °C 分别保温 5、50 和 100 h 进行氧化实验。

2 结果与讨论

2.1 热处理对组织的影响

图 1a 是电弧熔炼态 Nb-Cr 系多元合金的 X 射线衍射图谱。可见, 其组织由 Nb 基固溶体(Nbss)和 Laves 相 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 2 相组成。由于 Ti 和 Hf 在 Nbss 和 Laves 相 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 中均有很大的固溶度, 造成实

收稿日期: 2007-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(50671081)及教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

作者简介: 张明军, 男, 1982 年生, 硕士; 通讯作者: 郭喜平, 博导, 教授, 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88494873, E-mail: xpguo@nwpu.edu.cn, zmj240@yahoo.com.cn

际 X 射线衍射图谱中 Nbss 的峰线以及 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 的峰线分别与纯 Nb 的及 Cr₂Nb 的峰线有一定偏差。

图 2 为 Nb-Cr 系多元合金的微观组织。从图 2a 和 2b 可见, 电弧熔炼态组织比较均匀, Nbss 基体呈树枝晶生长的痕迹很明显 (如图 2a 中箭头所示), 除了一次枝晶外还有大量的二次枝晶和少量的三次枝晶存在。在 Nbss 树枝晶之间弥散分布着各种棱形或者椭圆形的 Laves 相 Cr₂(Nb, Ti, Hf), 如图 2b 所示, 定量金相分析表明其所占的面积比约为 28%。能谱成分分析表明, 在 Nbss 相中 Nb、Cr、Ti 和 Hf 的含量分别为 58.43at%、20.14at%、18.77at% 和 2.66at%, 而在 Laves 相中其含量则分别为 24.49at%、61.36at%、7.94at% 和 6.21at%。

图 1b 表明 Nb-Cr 系多元合金经 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 热处理后组织的相组成仍为 Nbss 和 Cr₂(Nb, Ti, Hf)。从图 2c 和 2d 可见, Nb-Cr 系多元合金经 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 热处理后的组织更为均匀, 大部分 Laves 铬化物相呈大块状形式分布, Nbss 树枝晶几乎全部转变为等轴晶, 并在其上析出大量细小弥散的粒状或针状沉淀, 且呈方向性排列, 如图 2c 中箭头所示。能谱成分分析表明, 这些细小析出物亦为 Cr₂(Nb, Ti, Hf); 图 2d 表明热处理后组织中的 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 呈分离的块状和棒状。块状的 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 尺度较大, 边界较圆润, 有细化成球状的趋势。而棒状的 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 则比较小, 数量较多, 分布在块

状 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 周围。在块状的 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 上还有少量的椭圆形或细长条形的 Nbss 出现, 如图 2d 中的箭头所示。

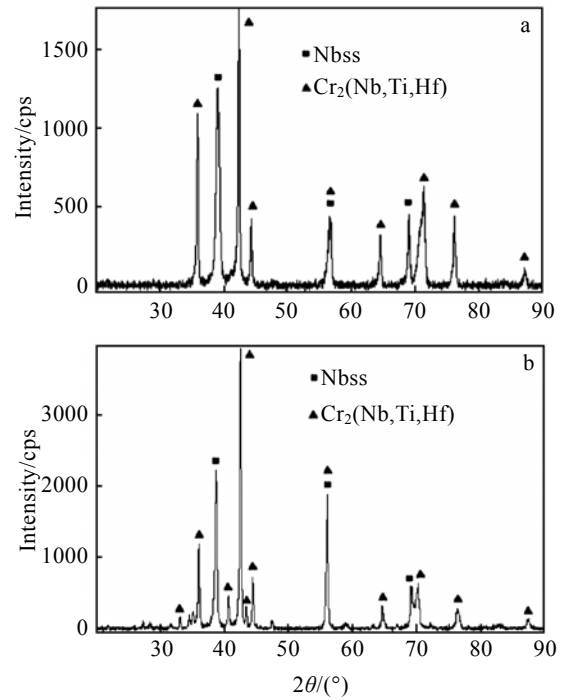


图 1 2 种状态的 Nb-Cr 系多元合金的 X 射线衍射图谱
Fig.1 X-ray diffraction patterns of Nb-Cr based multi-element alloy: (a) arc-melted and (b) heat treated at 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h

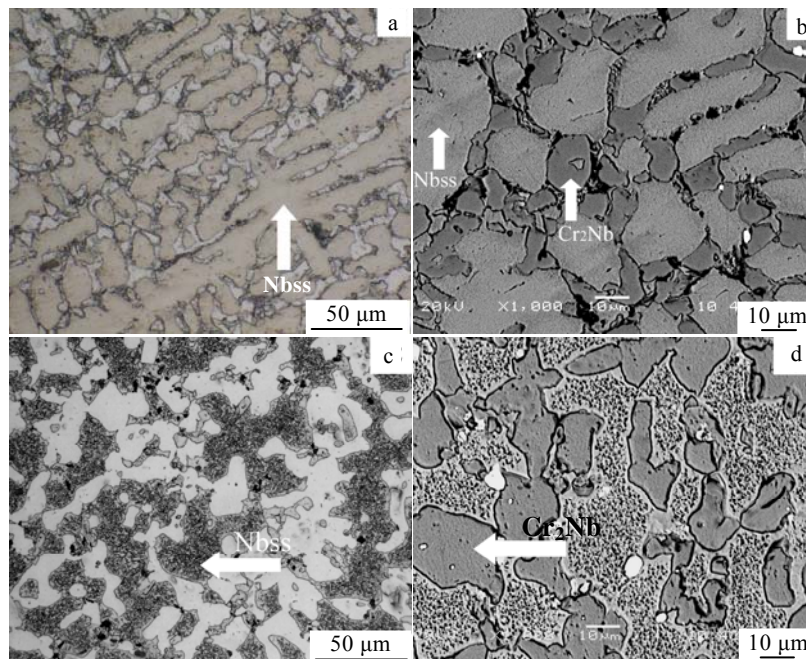


图 2 Nb-Cr 系多元合金的微观组织

Fig.2 Microstructure of Nb-Cr based multi-element alloy: (a), (b) arc-melted and (c), (d) heat treated at 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h

2.2 室温断裂韧性及断口形貌

采用三点弯曲方法测试试样的室温断裂韧性。由试样的几何形状因子公式计算出 $f(a/w)=f(0.5)=2.6625$ (a 为断裂韧性试样的缺口高度, w 为试样的高度), 再根据 K_Q 计算公式, 求出电弧熔炼态和经 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 热处理后试样的 K_Q 值如表 1 所示。可见该合金电弧熔炼态试样在室温下的 K_Q 平均值只有 10.58 MPa·m^{1/2}, 而经高温热处理后, 其 K_Q 平均值提高到 14.16 MPa·m^{1/2}, 比电弧熔炼态的提高了 34%。高温热处理对改善该合金的室温力学性能有重要作用。

表 1 Nb-Cr 系多元合金电弧熔炼态和热处理后试样的室温断裂韧性 K_Q 值

Table 1 Room-temperature fracture toughness K_Q of Nb-Cr based multi-element alloy arc-melted and heat treated at 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h

Sample condition	K_Q /MPa·m ^{1/2}				Average K_Q /MPa·m ^{1/2}
Arc-melted	10.91	11.20	9.57	10.63	10.58
Heat treated	12.74	15.75	13.16	15.00	14.16

图 3 为电弧熔炼态和热处理后室温断裂韧性试样的断口形貌。从图 3a 可见, 电弧熔炼态试样的断口比较平坦, 其表面密布白亮色的棱, 这些棱是合金在断裂时被撕裂开所形成的痕迹。断口呈典型的解理断口, 河流花样较多, 如图 3a 中的箭头 1 所示, 另外还有部

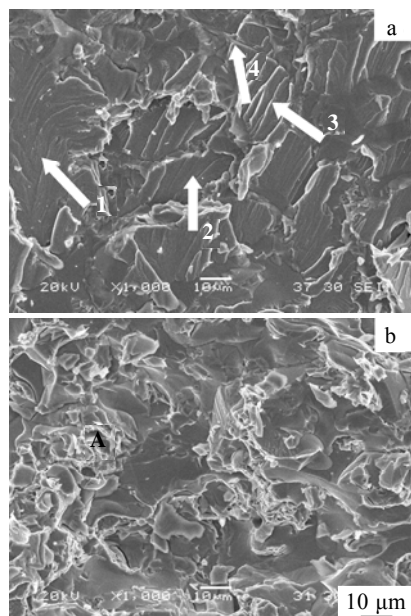


图 3 Nb-Cr 系多元合金室温断裂韧性试样的断口形貌
Fig.3 Fractographies of room-temperature fracture toughness specimens of the Nb-Cr based multi-element alloy:
(a) arc-melted and (b) heat treated at 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h

分扇形花样 (箭头 2) 和舌状花样 (箭头 3) 夹杂在河流花样中间, 并且大部分呈较一致的方向性。在河流花样和舌状花样之间还能看到有很小的相互垂直的裂纹, 如箭头 4 所示。图 3b 为热处理后试样的断口形貌。可以看到, 其断口起伏较大, 白亮色的棱比电弧熔炼态的增加了许多, 这些棱在断口上突起, 呈花瓣状; 如图 3b 中的标示 A 处。相反, 河流状花样等特征不再明显, 表明该合金经热处理后, 其断裂机制变为准解理断裂, 因而断裂韧性显著提高。

热处理将 Nb-Cr 系多元合金电弧熔炼态组织中粗大的 Nbss 树枝晶细化, 并转变为等轴晶; 第二相 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 亦被细化且几乎全部转变成棒状和小块状, 并均匀地分布在 Nbss 基体上, 两相边界也变得更加光滑和圆润, 特别是经热处理后在 Nbss 基体中析出了大量细小弥散的 Cr₂(Nb, Ti, Hf) 颗粒; 此外, 高温热处理可以减轻组织中的微观偏析, 使成分分布更加均匀, 所有这些都使合金的力学性能特别是断裂韧性得到明显的提高。

2.3 合金在 950 °C 的氧化行为

图 4 为 Nb-Cr 系多元合金经 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 热处理后在 950 °C 氧化不同时间后的组织形貌, 其中标有 “A” 的区域为试样镶嵌用电木粉, “B” 区域为外氧化膜, “C” 区域为合金基体。从图中可以看到, 试样在 950 °C 氧化后, 在外氧化膜与基体之间形成较大的间隙 (如图 4b 中箭头所示); 随着氧化时间的增加, 外氧化膜明显增厚, 在氧化 100 h 后, 其厚度达到 1 mm 以上。外氧化膜较脆, 其上分布有较多的孔洞。氧化组织也较疏松, 呈柱状形貌, 方向基本垂直于外氧化膜与合金基体形成的界面, 如图 4c 中箭头所示。

图 5 是经 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 热处理合金在 950 °C 氧化 50 h 后, 其外氧化膜被研成粉末的 X 射线衍射图谱。可见, 氧化产物主要有 CrNbO₄、HfO₂、TiO₂、CrNb₁₁O₂₉ 和 Ti₂Nb₁₀O₂₉, 其中 CrNbO₄ 是主要的氧化产物, 含量较多。此外, 对在 950 °C 氧化 5 和 100 h 后外氧化膜研成的粉末也进行了 X 射线衍射分析, 发现其衍射谱线的位置和强度等几乎和 50 h 的相同, 说明该合金在 950 °C 氧化不同时间后的氧化产物基本相同。

图 6 是热处理态 Nb-Cr 系多元合金在 950 °C 氧化 50 h 后形成的外氧化膜进行能谱成分分析的区域。从表 2 所列的 EDS 分析结果可以发现, Position 1 区的成分主要是 O、Nb、Ti 和 Cr, 为 Ti 取代部分 Nb 的 CrNb₁₁O₂₉; Position 2 区的成分以 O、Nb 和 Cr 为主, 结合 X 射线衍射分析结果, 该产物应该是 CrNbO₄;

白亮色 Position 3 区的成分主要是 O 和 Hf(分别为 64.22at%和 29.79at%),为 Hf 的氧化产物 HfO₂; Position

4 大面积扫描能谱成分分析表明, Ti、Cr、Nb 和 Hf 都不同程度地被氧化。

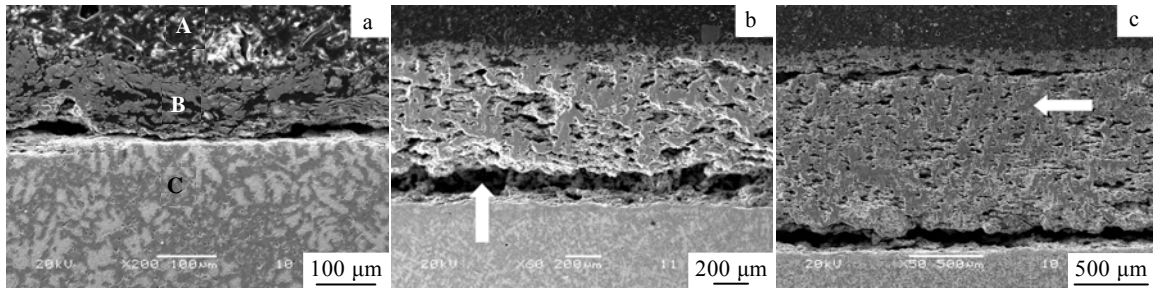


图 4 Nb-Cr 系多元合金经 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 热处理后在 950 °C 氧化不同时间的 SEM 形貌
Fig.4 SEM images of Nb-Cr based multi-element alloy (heat treated at 1450 °C, 24 h +1000 °C, 24 h) oxidized at 950 °C, respectively, for (a) 5 h, (b) 50 h, and (c) 100 h

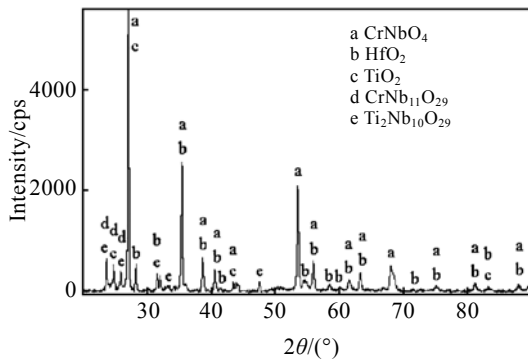


图 5 Nb-Cr 系多元合金经 1450 °C, 24 h+1000 °C, 24 h 热处理后在 950 °C 氧化 50 h 后外氧化膜的 X 射线衍射图谱

Fig.5 X-ray diffraction pattern of the external scale of Nb-Cr based multi-element alloy (heat treated at 1450 °C, 24 h +1000 °C, 24 h) oxidized at 950 °C in air for 50 h

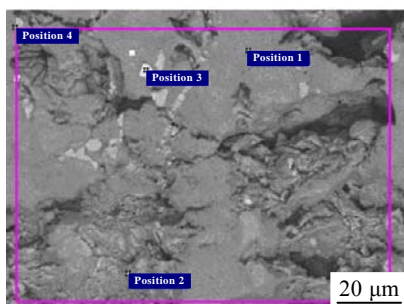


图 6 热处理态 Nb-Cr 系多元合金在 950 °C 氧化 50 h 后形成的外氧化膜及能谱成分分析区域

Fig.6 Regins for EDS analysis of the scale on Nb-Cr based multi-element alloy heat-treated and oxidized at 950 °C for 50 h

通常认为合金中高的 Cr 含量有利于其抗氧化性

能的提高。但以上结果表明, Nb-Cr 系多元合金在 950 °C 氧化时并未表现出较好的抗氧化性能。这主要是因为该合金在氧化过程中生成的主要氧化产物是 CrNbO₄, 并没有形成 Cr₂O₃。而 CrNbO₄ 膜对基体合金的抗氧化保护性比 Cr₂O₃ 要差很多。此外, 该合金在 950 °C 形成的氧化膜比较疏松, 与基体合金的界面结合强度不高, 这也是导致其抗氧化性能较差的原因之一。Ohta^[7]等人也发现, 通过粉末冶金法制备的 Cr₂Nb 和 Cr₂Zr 合金在 950 °C 氧化时氧化速率很快。原因是在 Laves 相合金中, 其高温抗氧化能力与合金的缺陷密度及合金是否致密有关。在合金不致密时, 氧原子更易沿晶界及缺陷处短程扩散从而导致合金被迅速氧化。

表 2 热处理态 Nb-Cr 系多元合金在 950 °C 氧化 50 h 后外氧化膜的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of the scale formed at 950 °C for 50 h (at%, corresponding to Fig. 6)

Regins	O	Ti	Cr	Nb	Hf
Position 1	73.28	5.54	3.33	17.34	0.52
Position 2	70.57	2.84	10.50	13.43	2.67
Position 3	64.22	3.77	1.27	4.72	29.79
Position 4	72.79	4.39	10.63	10.80	1.40

3 结 论

1) 电弧熔炼态 Nb-Cr 系多元合金的组织由树枝状的 Nbss 和棱形及椭圆形的块状 Laves Cr₂(Nb, Ti, Hf) 组成。热处理后, 组织细化明显, Nbss 树枝晶几乎全部转变为等轴晶, Cr₂(Nb, Ti, Hf)变为分离的块状和棒状, 边界圆润, 并且在 Nbss 基体中析出了高密度的细小二次 Cr₂(Nb, Ti, Hf)针状颗粒。

2) 热处理后 Nb-Cr 系多元合金的室温断裂韧性 K_Q 达到 $14.16 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 比电弧熔炼态的提高了 34%。电弧熔炼态试样的室温断裂机制为解理断裂, 热处理后变为准解理断裂。

3) Nb-Cr 系多元合金在 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 的氧化产物为 CrNbO_4 、 HfO_2 、 TiO_2 、 $\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}$ 和 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, 其中 CrNbO_4 是主要的氧化产物。随着氧化时间的延长, 外氧化膜厚度增加。

参考文献 References

- [1] Fu Hengzhi (傅恒志). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 1998, 18(4): 52
- [2] Chan K S, Davidson D L. *JOM*[J], 1996, 9: 62
- [3] Thoma D J, Nibur K A, Chen K C *et al.* *Mater Sci Eng*[J], 2002, A329: 408
- [4] Takeyama M, Liu C T. *Mater Sci Eng*[J], 1991, A132: 61
- [5] Chan K S. *Mater Sci Eng*[J], 2002, A329: 513
- [6] Davidson D L. *Metall Mater Trans A*[J], 1997, 28A(6): 1297
- [7] Ohta T, Nakagawa Y, Kaneno H *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2003, 38(4): 657

Microstructure and Properties of Nb-Cr Based Multi-Element Alloy

Zhang Mingjun, Guo Xiping

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: A master alloy ingot of Nb-Cr based multi-element alloy has been prepared by vacuum non-consumable arc-melting, and then vacuum consumable arc-melting and heat treated at $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h and $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h, then oxidized at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ in air for different times for the heat treated samples. The room temperature fracture toughness is measured by a three-point bending method. It has been found that the Nb based solid solution (Nbss) transforms from dendrites into equiaxed grains, and the $\text{Cr}_2(\text{Nb,Ti,Hf})$ Leves phase transforms from blocks into rods with more smooth boundaries after heat treatment. The arc-melted samples rupture in a brittle cleavage mode, but the heat treated samples rupture in a quasi-cleavage mode. The scale is composed of CrNbO_4 , HfO_2 , TiO_2 , $\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}$ and $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ phases when the samples are oxidized at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ for different times.

Key words: Nb-Cr based multi-element alloy; arc-melting, heat treatment; room temperature fracture toughness; high temperature oxidation

Biography: Zhang Mingjun, Master; Corresponding Author: Guo Xiping, Professor, Supervisor of Ph.D., Candidate, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88494873, E-mail: zmj240@yahoo.com.cn, xpguo@nwpu.edu.cn