

机械合金化对热压合成 Laves 相 NbCr₂ 合金 1100 °C 氧化行为的影响

郑海忠^{1,2}, 鲁世强¹, 黄毅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)

摘要: 采用机械合金化+热压烧结工艺制备 Laves 相 NbCr₂ 合金, 研究球磨时间对热压合金晶粒尺寸及致密度的影响, 探讨了晶粒细化对其 1100 °C 氧化行为影响的作用机制。结果表明, 随着 Cr-Nb 粉末球磨时间的延长, 热压合金组织越来越致密, 晶粒尺寸越来越小。当球磨时间达到 100 h 时, NbCr₂ 合金的相对致密度及晶粒尺寸分别达到 98.7% 和 35 nm。晶粒的细化有利于 Cr 原子扩散能力的提高, 促进了 Cr₂O₃ 膜的形成; 但晶粒过细时, 导致氧化膜内生长应力的增加, 引起氧化膜的开裂、脱落, 从而加剧了氧化。

关键词: Laves 相 NbCr₂ 合金; 机械合金化; 热压烧结; 晶粒细化; 氧化行为

中图分类号: TB302; TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1826-05

随着航空发动机向着高推重比方向发展, 使得发动机涡轮进口温度越来越高, 先进发动机的燃烧室温度高达 2000~2200 °C^[1]。目前广泛用作航空发动机高温结构材料的镍基和钛基合金的使用温度已达到其各自熔点的 0.8~0.9 倍, 继续提高其使用温度的空间已经很小。虽然镍基合金的使用温度可以达到 1100 °C, 但其密度大于 8.3 g/cm³, 也不适合材料向轻型化、高性能方向发展。因此研制出具有高性能、低密度的高温结构材料对于发展我国国防事业有着重大的现实意义和理论价值。

Laves 相 NbCr₂ 合金不仅具有密度小(7.7 g/cm³)、熔点高(1770 °C)的特点, 而且还具有良好的高温强度和蠕变抗力^[2~7], 具有作为高温结构材料的应用潜力, 引起了国内外研究学者的极大兴趣。但 Laves 相 NbCr₂ 合金的室温脆性很大, 严重阻碍了其作为高温结构材料的应用。而且, 以往的研究基本上是采用电弧熔铸法制备, 其不可避免地存在成分偏析、晶粒粗大、组织不均匀等问题, 室温断裂韧性也很小。

最近, 鲁世强等人^[8~10]采用机械合金化和热压烧结方法制备 Laves 相 NbCr₂ 合金, 研究了机械合金化对 Laves 相 NbCr₂ 合金固相热反应合成温度的影响, 发现适当时间的机械合金化不但使粉末晶粒尺寸达到

纳米级, 而且还使固相热反应温度从原始粉的 1200 °C 降低到 900 °C, 从而有利于合金晶粒在热压烧结过程保持纳米尺度。而且, 由于晶粒的细化, 使断裂韧性由熔铸态合金的 1.2 MPa√m 提高到 6.0 MPa√m 左右。

然而作为高温结构材料, 除应考虑其力学性能外, 尚应考虑合金的高温抗氧化性能。MA+HP 工艺能使合金晶粒细化, 甚至达到纳米级, 大大提高合金的力学性能。但晶粒细化对合金高温抗氧化性也有着较大的影响^[8]。而有关 MA+HP 制备 Laves 相 NbCr₂ 合金的高温抗氧化性目前很少有研究报道。因此, 为了充分发挥 Laves 相 NbCr₂ 合金作为高强高温结构材料应用的潜力, 本实验致力于研究球磨时间对 Laves 相 NbCr₂ 合金高温氧化行为的影响, 探讨晶粒细化对高温氧化行为影响的作用机制。

1 实验

本实验原料为纯 Cr 粉 (>99.5%) 和 Nb 粉 (>99.5%), 起始粒度小于 150 μm。按 NbCr₂ 的配比称量粉末, 将粉末混合均匀后与磨球一起装入球磨罐中并密封, 抽真空后通入高纯氩气, 再抽真空, 反复 3 次, 使球磨罐处于真空状态下, 防止粉末在球磨过程中氧化。

高能球磨在 QM-ISP2-CL 型行星式齿轮球磨机

收稿日期: 2008-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(50474009), 航空科学基金(05G56003), 江西省自然科学基金(0350045), 江西省材料科学与工程研究中心基金(ZX200401001)

作者简介: 郑海忠, 男, 1976 年生, 博士生, 讲师, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-3863039, E-mail: haizhongzheng@tom.com

进行, 球料比为 13:1。本试验在前期研究的基础上, 球磨机转速为 400 r/min, 球磨时间为 0~100 h。在球磨过程中, 球磨 10 h 后将球磨罐打开, 将粘于罐壁及圆角的粉敲下, 重新抽真空充氩气 3 次后继续球磨。

热压烧结在真空热压炉内进行, 压力为 45 MPa。不同时间的球磨粉分别在 1250 °C 保压 30 min 条件下烧结成形。

高温氧化试验是在普通电阻炉内进行。氧化前, 先将试样磨光至 1200 号水砂纸, 并用乙醇超声波清洗, 干燥, 然后放入已烧至恒重的 Al₂O₃ 坩埚内, 分别在 1100 °C 静止空气中进行氧化实验, 每隔一定时间后取出, 空冷 10 min 后在感量为 0.1 mg 的天平上称重。

用排水法测量热压合金密度并计算其相对致密度; 采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对热压合金进行分析, 利用 Scherrer 方程计算得到 Laves 相 NbCr₂ 的晶粒尺寸; 用 QUANTA200 型扫描电子显微镜对氧化试样断面进行观察; 采用 XRD, 并辅以 SEM 及能谱分析 (EDS) 来确定氧化膜的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 热压合金的相对致密度及晶粒尺寸

表 1 为不同球磨时间的 Cr-Nb 粉经 1250 °C 保压 30 min 热压烧结后合金的相对致密度及晶粒尺寸。从表 1 中可以看出, 在相同热压条件下, 随着球磨时间的增加, 球磨粉经热压烧结后, 其热压合金的相对致密度逐渐增加。当球磨时间达到 20 h 时, 热压合金的相对致密度由未球磨的 91% 增加到 96.9%。当球磨时间增加到 100 h 时, 热压合金的相对致密度达到了 98.7%, 基本上接近于理论密度。这主要是由于 Cr、Nb 元素粉在 MA 过程中形成了非平衡的过饱和固溶体, 并且粉末晶粒细化到纳米级, 使 Cr 和 Nb 两种元素实现了原子水平的微混合, 最大限度地克服了成分偏聚^[9]。同时在 MA 过程中产生了大量的点阵畸变, 引入了高密度的晶体缺陷, 如空位、晶界等。正是 MA 对粉末的这些影响有利于在随后的热压烧结过程中缩短原子的扩散距离, 增加原子的扩散通道, 提高原子的扩散速度, 有利于 Cr-Nb 的热反应合成及气孔的排除。从表 1 中还可以看到, 随着球磨时间的延长, 热压块体中 Laves 相 NbCr₂ 合金的晶粒尺寸逐渐减小。MA 20 h 的球磨粉经热压烧结后, Laves 相 NbCr₂ 合金的晶粒尺寸达到 97 nm; MA 100 h 的混合粉热压烧结后, Laves 相 NbCr₂ 合金的晶粒尺寸达到 35 nm。虽然表 1 中的晶粒尺寸是根据 Scherrer 公式计算得到的, 但其数值基本上和 TEM 测得的结果接近。前期 TEM

表 1 球磨时间对热压合金相对致密度及晶粒尺寸的影响
Table 1 Relative density and grain size of the hot-pressed NbCr₂ alloy as a function of milling time

| Milling time/h | 0 | 20 | 35 | 50 | 70 | 100 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| Relative density/% | 91.0 | 96.9 | 97.6 | 98.2 | 98.5 | 98.7 |
| Grain size/nm | >100 | 97 | 84 | 76 | 58 | 35 |

测试结果表明^[8], MA 20 h 的混合粉经 1250 °C 保压 30 min 热压烧结后 Laves 相 NbCr₂ 合金的晶粒尺寸在 87~200 nm 之间。这进一步地说明了原始粉末经适当时间的球磨其晶粒尺寸能在随后的热压烧结过程中保持在 100 nm 以内。

2.2 氧化增重

不同球磨时间的热压合金 1100 °C 空气中氧化动力学曲线及循环氧化曲线分别如图 1a 和 1b 所示。值得指出的是: 未经球磨的 NbCr₂ 合金在氧化 1 h 后就发生了灾难性氧化, 氧化增重达到了 41.78 mg/cm²。从图 1a 可以看出, 氧化增重并不是随着球磨时间的延长而一直呈现下降的趋势。在球磨时间达到 35 h 之前, 热压合金的氧化增重逐渐减小。但随着球磨时间进一步延长, 其氧化增重越来越大。而且, 从图 1a 中还可以看出, 在氧化初期, 球磨时间越长, 热压合金的氧化增重越大。然而, 热压合金在循环氧化过程中的增重情况刚好相反。从图 1b 可以看出, 在循环氧化初期

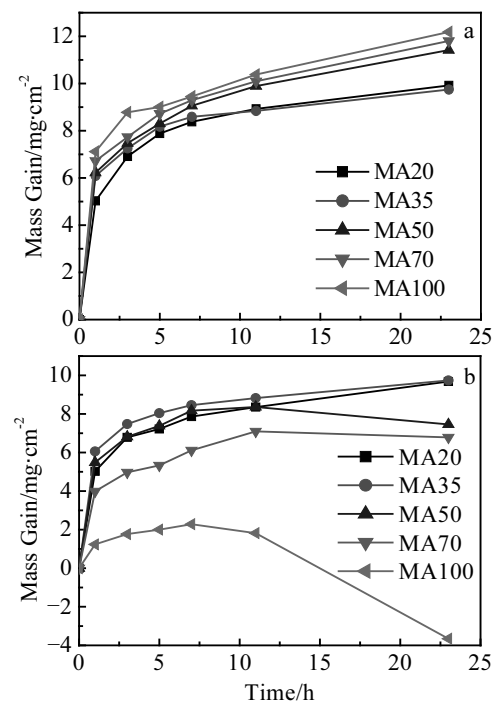


图 1 不同球磨时间合金的 1100 °C 氧化行为曲线

Fig.1 Oxidation behavior at 1100 °C of hot pressed alloys for different milling time: (a) oxidation kinetic and (b) cyclic oxidation

球磨时间越长的合金，其氧化增重也越小。而且随着氧化时间延长到 20 h，MA100 的合金氧化增重还呈现负值。结合图 1a 和 1b 可以看出，MA20 和 MA35 的热压合金循环氧化增重和恒温氧化增重基本相同，这说明了这两种合金在循环氧化过程中氧化膜很少脱落。而 MA50、MA70 和 MA100 热压合金循环氧化增重均小于恒温氧化增重，这表明 3 种热压合金的氧化膜发生了不同程度地脱落。表 2 为各合金在 1100℃ 的平均氧化速度（0~23 h）及经 23 h 氧化后氧化膜的脱落量。

从表 2 可以看出，MA35 合金的平均氧化速率最小，经 23 h 氧化后氧化膜脱落量仅为 0.003 3 mg/cm²，基本上没有氧化膜脱落。MA20 合金次之；MA70 合金氧化膜脱落量及平均氧化速率均比 MA50 合金大。MA100 合金氧化膜脱落最严重，达到了 15.8344 mg/cm²，而且平均氧化速率也最大。这进一步说明了球磨时间的延长并不一直有利于合金抗氧化性能的提高。这主要是由于合金组织的致密性及合金晶粒尺寸对其抗氧化性有着较大的影响。合金越致密，组织中存在的气孔、裂纹等缺陷越少。而这些缺陷往往作为氧气扩散的通道，对合金抗氧化性有着较大的影响。Kofstad 和 Lillerud^[1]曾报道合金组织中存在的气孔、裂纹等缺陷对合金氧化起着决定性的影响。因为试样越致密，作为氧气进入基体内部通道的气孔、裂纹等缺陷越少，从而降低了氧气进入的速度，减慢了氧化速率。所以，随着 Cr-Nb 粉球磨时间由 20 h 增加到 35 h，合金致密度由 96.9% 提高到 97.6%，热压合金的氧化速率逐渐减小。

然而，除了致密度对试样抗氧化性有着一定的影响外，其晶粒尺寸的大小对合金高温抗氧化性能也有着较大的影响。实际上，原子或离子扩散的主要通道是晶格、晶界和位错。而氧化膜中的传质主要是由晶格和晶界共同决定的，氧化膜中的有效扩散系数 D_e 可用下式^[12]表示：

$$D_e = (1-f)D_b + fD_g \tag{1}$$

式（1）中， D_b 和 D_g 分别是在基体和沿晶界的扩散系数， f 代表晶界在总扩散节点中所占的分数。一般情况下，金属中短程扩散的激活能比体扩散小 0.5~0.7 倍，而 D_g/D_b 值约为 $10^4 \sim 10^6$ ^[12]。当合金中晶粒减小时，晶界所占的比例增加，晶界扩散所作的贡献也随之增大。

由表 1 可知，随着 Cr-Nb 粉末球磨时间的延长，热压合金的晶粒尺寸越来越细。晶粒越细小，晶界数量越多。晶界作为金属原子扩散的通道，加快了金属原子向外扩散的速度。所以，在氧化初期球磨时间越长，合金的晶粒尺寸越小，原子扩散能力越强，其氧化增重也就越大。

随着球磨时间从 35 h 延长到 100 h，其热压合金在 1100℃ 的平均氧化速度从 0.4236 mg·cm⁻²·h⁻¹ 升高到 0.5296 mg·cm⁻²·h⁻¹。这主要是由于氧化膜的脱落引起的。表 2 中表明，经 23 h 氧化后氧化膜的脱落量由 MA35 合金的 0.0033 mg·cm⁻² 增加到 MA100 合金的 15.8344 mg·cm⁻²。当氧化膜脱落后，内部基体又暴露在空气中，重新与氧气接触，发生氧化，导致氧化增重加剧，氧化速度提高。

2.3 氧化膜形貌及产物

图 2 为 MA35 和 MA100 合金 1100℃ 氧化后氧化膜的断面形貌。从图 2 中可以看出，不同球磨时间热

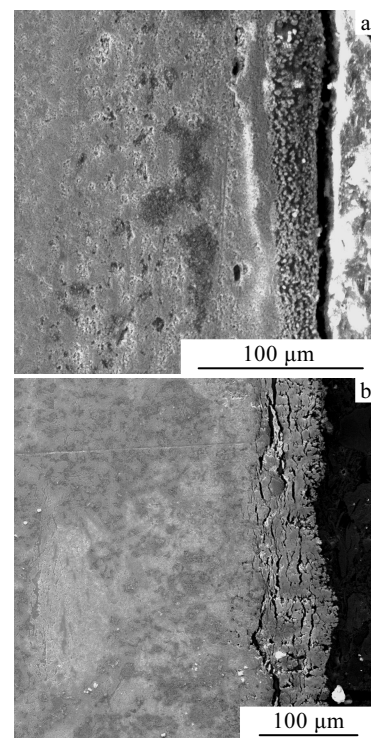


图 2 不同球磨时间合金 1100℃ 氧化后氧化膜的断面图
Fig.2 SEM cross section images of the hot pressed alloys oxidized at 1100℃: (a) MA35 and (b) MA100

表 2 不同球磨时间合金在 1100℃ 空气氧化 23 h 的平均氧化速度及氧化膜脱落量

Table 2 Average oxidation rate and amount of oxide scale spallation of alloys for different milling time at 1100℃ in air

| Alloys | Average oxidation rate/ mg·cm ⁻² ·h ⁻¹ | Amount of spallation scales/ mg·cm ⁻² |
|--------|---|---|
| MA20 | 0.431 3 | 0.240 1 |
| MA35 | 0.423 6 | 0.003 3 |
| MA50 | 0.496 2 | 3.958 5 |
| MA70 | 0.513 3 | 5.020 4 |
| MA100 | 0.529 6 | 15.834 4 |

压合金氧化膜的形貌基本相同, 均形成了两层结构。结合 SEM 和 EDS 分析表明, 最外层主要为 Cr 和 O 元素, 内层为 Cr、Nb 和 O 元素。采用 XRD 对其氧化产物进行了分析, 结果表明氧化产物主要为 Cr₂O₃ 和 CrNbO₄ (如图 3 所示)。由 SEM+EDS 及 XRD 分析可以推断, 氧化膜外层为 Cr₂O₃, 内层为 CrNbO₄。而且, 由前期研究^[8]可知, 机械活化热压烧结制备的 Cr-Nb 合金晶粒尺寸保持在 90~200 nm, 所以晶界较多, 大大提高了 Cr 的扩散系数, 有利于在合金表层形成 Cr₂O₃ 膜。研究^[13]表明, 晶粒细化能促进单一的选择性外氧化膜的形成。随着晶粒尺寸的减小, 活络组元 Cr 在合金中的扩散系数也随之增大, 该 Wagner 临界浓度也随之有所降低。

从图 2 还可以看出, MA100 合金氧化层有着明显地裂开、变形, 甚至表面还有些脱落的迹象。这和不同球磨时间合金在 1100 °C 经 23 h 氧化后氧化膜脱落量的结果相一致。这也进一步地证实了随着球磨时间的延长, 合金氧化膜有脱落的倾向。

氧化膜的开裂和脱落主要与氧化膜内形成的应力有关。通常情况下, 大多数氧化物的热膨胀系数小于金属^[14]。因此, 在温度变化时, 由于热膨胀程度不同而产生热应力, 在冷却过程中氧化物受到拉应力的作用, 在温度上升过程中受到压应力的作用。当氧化膜受到的应力超过其相对断裂强度时, 氧化膜便发生破裂、脱落。

同时, 氧化膜内形成的应力还与氧化膜的体积变化有关。早在 1923 年, Pilling 和 Bedworth^[15]就表示生成氧化物的体积与形成该氧化物所消耗的金属体积比 (pilling-bed worth ratio, 简称 PBR) 决定了氧化膜的生长应力。当 PBR 的值小于 1 时, 也就是说这种金属生成氧化物的体积较小, 不足以覆盖整个金属表面, 或者说氧化膜内存在张应力易发生破裂, 这种氧化膜

不具备保护性能; 当 PBR 值大于 3 时, 氧化膜内存在很大的压应力, 极易发生破裂。由 Pilling-Bedworth 可知, Cr₂O₃ 的 PBR 值约为 2.07, Nb₂O₅ 的 PBR 值约为 2.69。因此, 球磨时间越长, 合金的晶粒尺寸越小 (如表 1 所示)。此时金属原子扩散速度得到了进一步地增强, 使得瞬间生成的 Cr、Nb 氧化物过多, 也就是说在过度态氧化期生成的 Cr、Nb 氧化物很多。从而导致氧化膜瞬间产生较大的体积应力, 致使合金氧化翘曲、变形, 甚至开裂, 又使氧气重新与基体内部的合金接触而氧化, 导致氧化加重加剧, 所以晶粒细化对合金高温抗氧化性能有着双重作用。

3 结 论

1) 随着球磨时间的延长, NbCr₂ 合金组织越来越致密, Laves 相 NbCr₂ 合金晶粒尺寸越来越小。

2) 晶粒的细化有利于 Cr 原子扩散能力的提高, 促进了 Cr₂O₃ 的形成; 但晶粒过细时, 导致氧化膜内生长应力的增加, 引起氧化膜的开裂、脱落, 从而加剧了氧化。

3) 不同球磨时间的 NbCr₂ 合金氧化膜均由两部分组成, 外层为 Cr₂O₃, 内层为 CrNbO₄。

参考文献 References

- [1] Fu Hengzhi(傅恒志). *J Aero Mater*(航空材料学报)[J], 1998, 18(4): 52
- [2] Liu C T, Zhu J H, Brady M P *et al. Intermetallics*[J], 2000, 8(9~11): 1119
- [3] Jiang C. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(5): 1599
- [4] Lu Shiqiang(鲁世强), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉). *Materials Review*(材料导报)[J], 2003, 17(1): 11
- [5] Lu Shiqiang(鲁世强), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2003(5): 43
- [6] Yao Q, Sun J, Zhang Y *et al. Acta Mater*[J], 2006, 54: 3585
- [7] Zheng Haizhong(郑海忠), Lu Shiqiang(鲁世强), Xiao Xuan(肖璇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 36(1): 178
- [8] Xiao X, Lu S Q, Hu P *et al. Mater Sci Eng*[J], 2008, A485: 80
- [9] Lu Shiqiang(鲁世强), Huang Boyun(黄伯云), He Yuehui(贺跃辉). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2003, 24(6): 568
- [10] Lu Shiqiang(鲁世强), Xiao Xuan(肖璇), Li Xing(李鑫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(10): 1535
- [11] Lillerud K P, Kofstad P. *J Electrochem Soc*[J], 1980, 127:

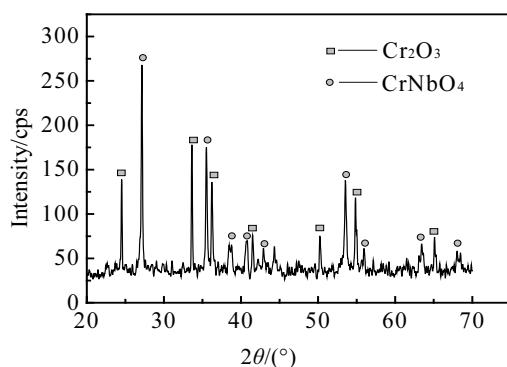


图 3 NbCr₂ 合金 1100 °C 氧化产物的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD pattern of the oxide for hot pressed NbCr₂ alloys oxidized at 1100 °C

2397

- [12] Hart E W. *Acta Met*[J], 1957, 5: 597
- [13] Wang F. *Oxid Met*[J], 1997, 48: 215
- [14] Li Meishuan(李美栓). *The High Temperature Corrosion of Metals*(金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001
- [15] Pilling N B, Bedworth R E. *Journal of Institute of Metal*[J], 1923, 29 (3): 529

Effect of Mechanical Alloying on Oxidation Behavior at 1100 °C of Laves Phase NbCr₂ Alloys by Hot Pressing Synthesis

Zheng Haizhong^{1,2}, Lu Shiqiang¹, Huang Yi¹

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

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

Abstract: Laves phase NbCr₂ alloys were prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering technology. Influences of the milling time on the grain size and density of the hot-pressed alloys were studied. The effect mechanism of grain refinement on 1100 °C oxidation behavior was also discussed. Results show that the relative density of the hot-pressed alloys increased and the grain size decreased when the milling time of Cr-Nb powders was prolonged. When the milling time was 100 h, the relative density and the grain size reached 98.7% and 35 nm, respectively. The grain refinement was beneficial to the improvement of Cr atom dispersion to form Cr₂O₃ film. However, the excessive refinement of grains resulted in the growth stress increase of the oxides film and then the oxide films cracked and shed; as a result, the oxidation was exacerbated.

Key words: Laves phase NbCr₂ alloy; mechanical alloying; hot pressing sintering; grain refinement; oxidation behavior

Biography: Zheng Haizhong, Candidate for Ph. D., Lecturer, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-3863039, E-mail: haizhongzheng@tom.com