



三元 Laves 相 Cr-Nb-Si(Al)合金的组织演变与强韧化机理

薛云龙¹, 王玉轩¹, 孙浩华¹, 袁亮², 李双明³

(1. 陕西科技大学 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 西安 710021;

2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 西安 710021;

3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 采用真空非自耗电弧熔炼法制备了两种系列的 Laves 相 Cr-Nb-Si(Al)合金, 利用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、Vickers 硬度计及万能力学试验机研究了合金的显微组织、力学性能及强韧化机理。结果表明: 随着 Al 含量不断增加, 合金 Cr-45Nb-xAl(x=0, 7.5, 17.5)的显微组织由初生相 Cr₂Nb+共晶 Cr₂Nb/Nb 固溶体(Nbss)演变为全共晶 Cr₂Nb/Nbss; 而随着 Si 含量不断增加, 合金 Cr-57.5Nb-xSi(x=0, 5, 10)的显微组织由初生相 Nbss+共晶 Cr₂Nb/Nbss 演变为海藻-树枝晶共晶, 树枝晶内部为两相共晶 Cr₂Nb/Nbss, 树枝晶边缘为三相共晶 Cr₂Nb/Nb₅Si₃/Nbss。合金 Cr-45Nb-xAl(x=0, 7.5, 17.5)的压缩强度与断裂韧性随 Al 含量增加不断减小, 而合金 Cr-57.5Nb-xSi(x=0, 5, 10)的压缩强度与断裂韧性随 Si 含量增加呈现先增大后减小的趋势, 压缩强度与断裂韧性在 Cr-57.5Nb-5Si 合金均达到最大值, 其值分别为 2.5 GPa 和 15 MPa·m^{1/2}。合金 Cr-57.5Nb-5Si 优异的强韧性源于析出强化、界面强化、固溶强化、第二相增韧及合金化增韧的协同作用。

关键词: Laves 相合金; 显微组织; 力学性能; 强韧化机理

文章编号: 1004-0609(2022)-10-2999-12

中图分类号: TG292

文献标志码: A

引文格式: 薛云龙, 王玉轩, 孙浩华, 等. 三元 Laves 相 Cr-Nb-Si(Al)合金的组织演变与强韧化机理[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2999–3010. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42179

XUE Yun-long, WANG Yu-xuan, SUN Hao-hua, et al. Microstructure evolutions and strengthening/toughening mechanisms of ternary Laves phase Cr-Nb-Si(Al) alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 2999–3010. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42179

Laves 相 Cr₂Nb 金属间化合物因具有高熔点、低密度、高强度及耐氧化等优良特性而被视为新型高温合金的候选材料^[1-3]。如 Laves 相 Cr₂Nb 的熔点高达 1770 °C, 较一般 Ni 基高温合金的初熔温度高 510 °C; 其密度仅为 7.4 g/cm³, 比镍基高温合金的 8.3 g/cm³ 小; 在 1200 °C 下的屈服强度高达 600 MPa, 其使用温度有望达到 1200 °C^[3], 比镍基

高温合金的使用温度高 100 °C。然而, 低的室温断裂韧性(≈1.4 MPa·m^{1/2})极大地限制了 Cr₂Nb 的工程化应用^[4]。

为了改善 Cr₂Nb 的室温断裂韧性, 目前主要采取合金化和第二相对其增韧。合金化是在 Cr₂Nb 中添加合金化元素, 通过改变 Cr₂Nb 的点阵缺陷、键合特性及位错组态等来改善合金的室温断裂韧性。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51701110); 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室项目(202005)

收稿日期: 2021-08-10; **修订日期:** 2021-09-13

通信作者: 薛云龙, 讲师, 博士; 电话: 029-86131722; E-mail: xueyunlong@sust.edu.cn

李双明, 教授, 博士; 电话: 029-88493264; E-mail: lsm@nwpu.edu.cn

目前报道的合金化元素有 Si、Al、Mo、Ti、Zr、Hf 等, 其中 Si、Ti 及 Mo 等的增韧效果较好^[4-8]。如 Mo 添加至 3% 和 5% (摩尔分数) 时, Cr₂Nb 的脆韧转变温度显著降低, 分别为 1150 °C 和 1100 °C^[6]; 而 Ti 可与 Cr、Nb 元素形成连续的 Cr₂Nb-Cr₂Ti 相区, 三元 Laves 相 Cr₂(Nb,Ti) 中存在大量空位及反位缺陷, 合金的室温断裂韧性达到 2.3 MPa·m^{1/2}^[7]; Si 通过占据 Cr₂Nb 的 Cr 点阵位置来促进位错滑移, 合金的室温断裂韧性可提高 13%^[8]。然而, 合金化增韧效果目前依然难以满足工程化要求^[9]。

第二相增韧是借助共晶反应或其他原位自生方法引入韧性相来韧化合金。对于 Cr-Nb 二元体系, 存在两个共晶反应: 一个是 Cr₂Nb-Crss 共晶反应, 发生在 1668 °C; 另一个是 Cr₂Nb-Nbss 共晶反应, 发生在 1703 °C^[10]。共晶反应产生的 Crss、Nbss 相可作为韧性相来韧化 Cr₂Nb^[4, 11]。对于 Cr-Nb-X (X=Ti、W、Si、Ta、Hf) 三元体系, 通过原位自生方法引入固溶体相 (Cr、Nb、X), 同时合理控制固溶体相的尺寸、含量及分布, 合金的断裂韧性可得到显著提高^[7, 11-13]。如三元 Nb-Cr-Ti 合金的室温断裂韧性可提升至 20.0 MPa·m^{1/2}, 已基本接近工程化应用要求, 但组织中 Laves 相的体积分数仅为 27%, 导致合金的强度显著降低^[13]。

为了有效提高合金的强度, 同时显著改善合金的室温韧性, 本实验以 Cr₂Nb-Nbss 共晶反应为基础, 通过添加合金化元素 Si、Al 形成三元 Laves 相合金 Cr-Nb-Si(Al)。选择 Cr₂Nb-Nb 共晶反应的原因在于: 与 Crss 相相比, Nbss 相韧性好, 选用 Nbss 相可提高第二相增韧效果; Nbss 相熔点 (2469 °C) 比 Crss 相 (1863 °C) 高, 选用 Nbss 相可改善合金的高温性能, 实际上以 Nbss 相为基体的合金本身就是高温结构材料^[14]。因而, 通过制备 Cr₂Nb/Nbss 共晶组织, 合金的强韧性可得到良好配合。添加合金化元素 Si、Al 的依据在于: 一方面, Si、Al 是 Cr₂Nb 很好的增韧元素^[5, 9], 并且 Si、Al 溶入 Nbss 相可产生固溶强化作用; 另一方面, 鉴于合金化元素在 Laves 相共晶组织中有择优分布特性^[4], 合金化元素 Si、Al 的添加可实现共晶组织调控 (如调控 Cr₂Nb 的体积分数), 从而改善合金的力学性能。由于 Laves 相 Cr₂Nb 合金有望在 1200 °C 下使用^[3], 合金组织的热稳定性变得尤为重要, 因而本实验也对

此进行了初步研究。

1 实验

选用高纯 Nb 块、Cr 块、Al 块和 Si 粉 (质量分数为 99.95% 以上) 作为原料, 采用真空非自耗电弧熔炼法制备了名义成分为 Cr-57.5Nb-xSi (x=0, 5, 10, 摩尔分数, %) 和 Cr-45Nb-xAl (x=0, 7.5, 17.5, 摩尔分数, %) 的 6 种母合金锭。熔炼过程中加入电磁搅拌, 将每个合金锭熔炼 5 次, 以保证合金成分的均匀性。由于合金质量损失小于 0.5%, 因而可认为合金成分与名义成分一致。为进一步评估合金组织的热稳定性, 先将电弧熔炼后的合金进行封管处理, 真空度为 5×10^{-3} Pa, 而后在 BEQ MF-1400C 型陶瓷烧结炉进行高温热处理, 高温热处理条件为 1200 °C、50 h, 高温热处理后立即从炉内取出进行淬火。

利用电火花线切割技术切取长×宽×高为 3 mm×3 mm×3 mm 的立方体试样, 使用 800~3000 号的 SiC 水砂纸逐级打磨并抛光试样截面, 并先后在丙酮与无水乙醇中超声波清洗 10 min 后吹干。利用 HV-1000A 型硬度计测试试样的维氏硬度 (H_V) 与断裂韧性 (K_{IC}), 每个试样选取 10 个位置, 对合金 Cr-57.5Nb-xSi (x=0, 5, 10) 加载载荷 10 N, 对合金 Cr-45Nb-xAl (x=0, 7.5, 17.5) 加载载荷 5 N, 保压时间均为 15 s。维氏硬度与断裂韧性的计算公式如下^[15-16]:

$$H_V = 1.854p/d^2 \quad (1)$$

$$K_{IC} = 0.016(E/H_V)^{0.5} (p/c^{1.5}) \quad (2)$$

式中: p 为试验载荷, N; d 为压痕的平均对角线长度, mm; E 为弹性模量, 取值为 165 GPa^[17]; c 为压痕中心到裂纹尖端的距离, mm。

利用 Image J 图像分析软件统计了压痕对角线长度、压痕中心到裂纹尖端的距离、共晶层片间距 (λ_p) 和金属间化合物含量。此外, 试样的压缩性能通过 PT-1036PC 型万能力学试验机测试, 试样尺寸为 d 4 mm×8 mm, 压缩应变速率为 1×10^{-3} s⁻¹, 每个试样重复 3 组试验。

利用配有能谱仪 (EDS) 的 FEI Tecnai G2F20 S-TWIN 型扫描电镜 (SEM) 对样品组织与成分进行分析; 利用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD, CuK α) 进行相结构分析。

2 实验结果

2.1 合金 Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)显微组织及其热稳定

图1所示为电弧熔炼与高温热处理下合金 Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)的XRD谱。由图1可知, 电弧熔炼合金 Cr-57.5Nb 的显微组织由 Laves 相 Cr_2Nb 和 Nbss 两相组成, 该实验结果与 Cr-Nb 相图^[18]一致。当加入合金化元素 Si 后, 合金 Cr-

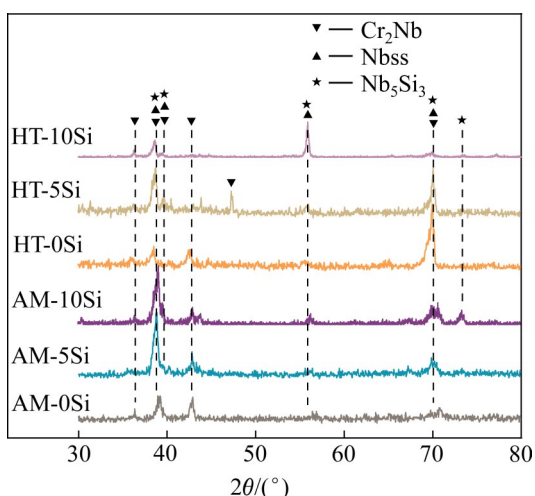


图1 电弧熔炼与高温热处理下合金 Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of arc melted(AM) and heat treated (HT) alloys Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)

57.5Nb-5Si 的显微组织可能含有 Nb_5Si_3 相, 但由于 Cr_2Nb 与 Nb_5Si_3 相的衍射峰相互重叠, 导致难以判定 Nb_5Si_3 相是否存在。当合金化元素 Si 摩尔分数为 10% 时, 检测到明显的 Nb_5Si_3 相的衍射峰, 说明合金 Cr-57.5Nb-10Si 由 Laves 相 Cr_2Nb 、 Nb_5Si_3 和 Nbss 三相组成, 这种三相结构组织在 Nb-Si 基高温合金常常出现^[14]。高温热处理下合金 Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)的相组成没有发生明显变化, 说明合金 Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)在 1200 °C 下具有较稳定的相结构。

图2所示为电弧熔炼与高温热处理下合金 Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)的显微组织。由图2可见, 电弧熔炼下合金 Cr-57.5Nb 的显微组织由初生相 Nbss 和共晶 Cr_2Nb /Nbss 构成(见图2(a)), 实验结果与 Cr-Nb 相图^[18]一致, 表明该合金处于过共晶成分。加入合金化元素 Si 后, 合金 Cr-57.5Nb-5Si 的初生相尺寸减小, 而且初生相含量降低(见图2(b)), 而合金 Cr-57.5Nb-10Si 的显微组织演变为海藻-树枝晶共晶形貌(见图2(c))。海藻-树枝晶内部由黑、白两相构成, 两相呈细小规则层片形态, 平均层片间距为 $(0.65 \pm 0.14) \mu\text{m}$; 海藻-树枝晶边缘为尺寸粗大且紊乱排列的黑、灰、白三相组织。结合 XRD 和 EDS 分析可知, 海藻-树枝晶共晶组织的黑、灰、白三相分别为 Cr_2Nb 、 Nb_5Si_3 、Nbss, 这种复杂的共晶形态在 Nb-Si 基高温合金中曾被报道^[14]。

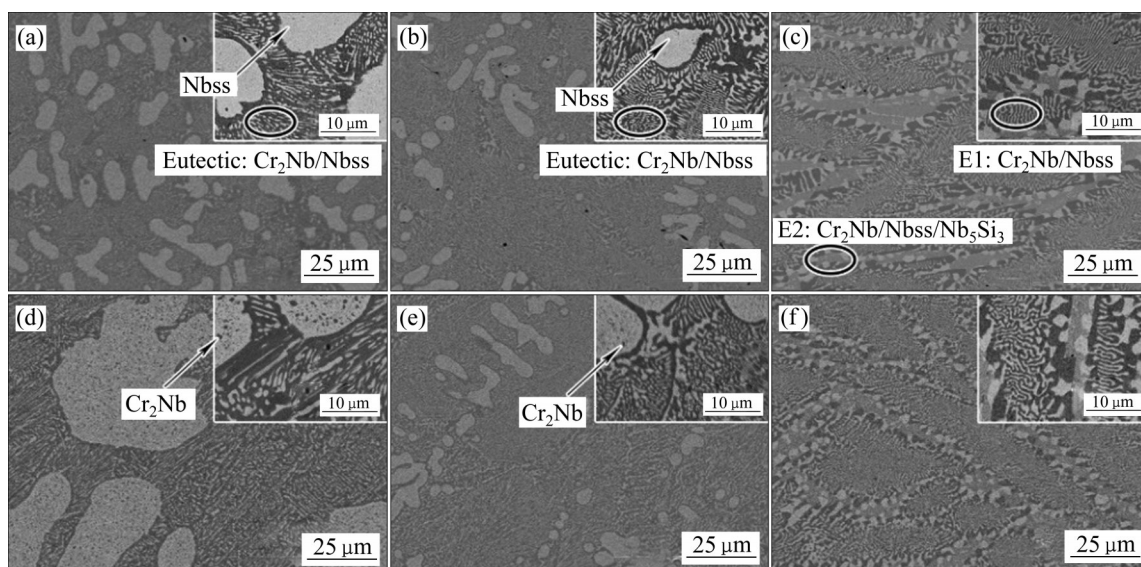


图2 电弧熔炼与高温热处理下合金 Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)的SEM像

Fig. 2 SEM images of arc melted(AM) and heat treated(HT) alloys Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$): (a) AM-0Si; (b) AM-5Si; (c) AM-10Si; (d) HT-0Si; (e) HT-5Si; (f) HT-10Si

高温热处理后,合金Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5$)的初生相Nbss发生粗化,并在初生相中出现大量纳米析出颗粒 Cr_2Nb (见图2(d)~(e)),原因是电弧熔炼下初生相Nbss为过饱和组织,这种亚稳相在高温热处理下会有沉淀相析出;而合金Cr-57.5Nb-10Si高温热处理后的显微组织仍保持海藻-树枝晶共晶形貌(见图2(f)),这表明该共晶组织具有较高的热稳定性,这是衡量高温结构材料的一个重要因素。

图3所示为电弧熔炼与高温热处理下合金Cr-57.5Nb- x Si($x=0, 5, 10$)的共晶层片间距与金属间化合物含量,其中共晶层片间距的测量选取枝晶内规则形态的层片,而金属间化合物包含 Cr_2Nb 和 Nb_5Si_3 两相。根据图3(a)可知,随着Si含量不断增加,共晶层片逐渐发生细化。合金Cr-57.5Nb的共晶层片间距为 $(0.94\pm 0.32) \mu\text{m}$,而合金Cr-57.5Nb-10Si的共晶层片间距减小至 $(0.65\pm 0.14) \mu\text{m}$ 。同时,随着Si含量不断增加,合金组织中金属间化合物含量不断增加(见图3(b))。合金Cr-57.5Nb的显微组织中金属间化合物含量为46%,而合金Cr-57.5Nb-

10Si的显微组织中金属间化合物含量增加至55%。此外,合金组织的热稳定性也得到改善。高温热处理后合金Cr-57.5Nb的共晶层片间距粗化至 $(1.12\pm 0.11) \mu\text{m}$,并且由于初生相中出现纳米析出颗粒 Cr_2Nb ,金属间化合物含量增加至54%,而合金Cr-57.5Nb-10Si的共晶层片间距与金属间化合物含量均未发生明显变化,表现出较好的组织热稳定性。

2.2 合金Cr-45Nb- x Al($x=0, 7.5, 17.5$)显微组织及其热稳定

图4所示为电弧熔炼与高温热处理下合金Cr-45Nb- x Al($x=0, 7.5, 17.5$)的XRD图谱。由图4可见,电弧熔炼合金Cr-45Nb由Laves相 Cr_2Nb 和Nbss两相组成,与Cr-Nb相图^[18]一致。加入合金化元素Al后,合金并未产生新相,合金Cr-45Nb- x Al($x=7.5, 17.5$)仍由Laves相 Cr_2Nb 和Nbss两相组成。合金Cr-45Nb- x Al($x=0, 7.5, 17.5$)经过1200 °C高温热处理后,相组成没有发生明显变化,说明在合金Cr-45Nb- x Al($x=0, 7.5, 17.5$)的显微组织具有较好的热稳定性。

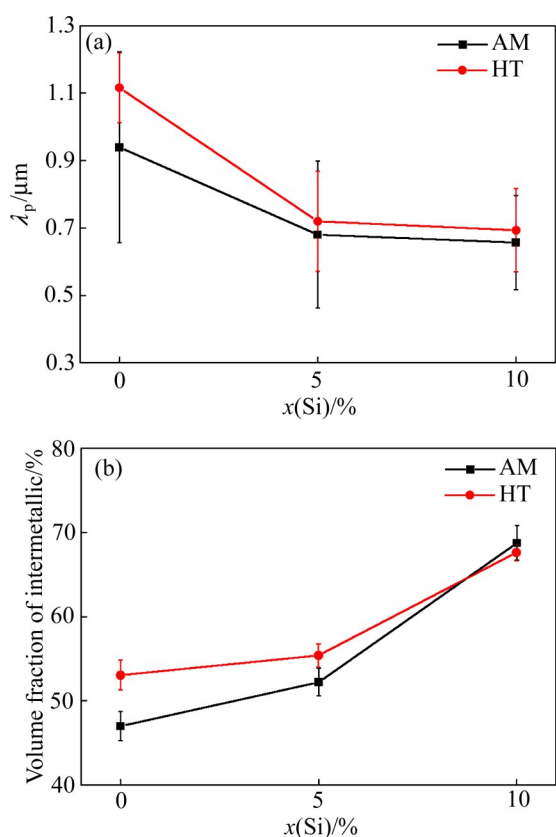


图3 合金化元素Si对共晶层片间距与金属间化合物含量的影响

Fig. 3 Effects of alloying element Si on eutectic lamellar spacing(a), and volume fraction of intermetallic(b)

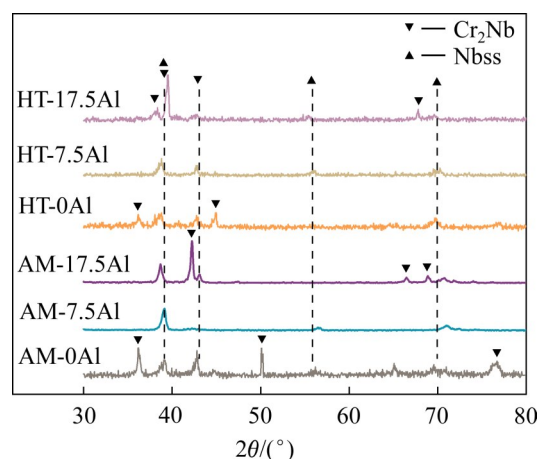


图4 电弧熔炼与高温热处理下合金Cr-45Nb- x Al($x=0, 7.5, 17.5$)的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of arc melted(AM)and heat treated (HT)alloys Cr-45Nb- x Al($x=0, 7.5, 17.5$)

图5所示为电弧熔炼与高温热处理下合金Cr-45Nb- x Al($x=0, 7.5, 17.5$)的显微组织。由图5可见,合金Cr-45Nb的显微组织由初生相和共晶构成(见图5(a)),其中初生相为 Cr_2Nb ,共晶为 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$,说明该合金在Cr-Nb相图^[18]中属于亚共晶成分。相

比于合金 Cr-57.5Nb 的初生相 Nbss, 合金 Cr-45Nb 的初生相 Cr_2Nb 出现平直的边缘和尖锐的棱角, 原因是 Laves 相 Cr_2Nb 为小平面相, 小平面相在生长时有明显各向异性, 导致生长较快的高指数晶面消失, 晶体的特征外形最终由生长较慢的晶面所构成。加入合金化元素 Al 后, 合金的显微组织发生明显改变, 合金 Cr-45Nb-7.5Al 的初生相 Cr_2Nb 不仅尺寸与含量有所减小, 而且初生相的小平面特征得到明显削弱, 初生相尖锐的棱角变得圆滑(见图 5(b))。随着 Al 含量不断增加, 合金 Cr-45Nb-17.5Al 的初生相彻底消失, 显微组织演变为胞状全共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$, 共晶胞内为规则层片形态, 共晶胞边缘因成分过冷加剧其组织发生粗化(见图 5(c))。除了组织形貌, 合金化元素 Al 还对组织热稳定性产

生作用。高温热处理后合金 Cr-45Nb 的初生相 Cr_2Nb 有纳米析出颗粒 Nbss, 同时初生相板条出现分裂且棱角发生球化, 围绕初生相的晕圈 Nbss 相也发生粗化和球化(见图 5(d))。与合金 Cr-45Nb-xAl ($x=0, 7.5$) 相比, 合金 Cr-45Nb-17.5Al 在高温热处理后依旧保持良好的共晶形貌(见图 5(f)), 表现出良好的热稳定性。

图 6 统计了不同 Al 含量下合金的共晶层片间距与金属间化合物含量。根据图 6(a)可知, 随着 Al 含量不断增加, 共晶层片逐渐发生细化。合金 Cr-45Nb 的共晶层片间距为 $(1.24 \pm 0.32) \mu\text{m}$, 而合金 Cr-45Nb-17.5Al 的共晶层片间距减小至 $(1.08 \pm 0.29) \mu\text{m}$ 。此外, 合金化元素 Al 还对组织热稳定性产生明显作用。合金 Cr-45Nb 的显微组织中

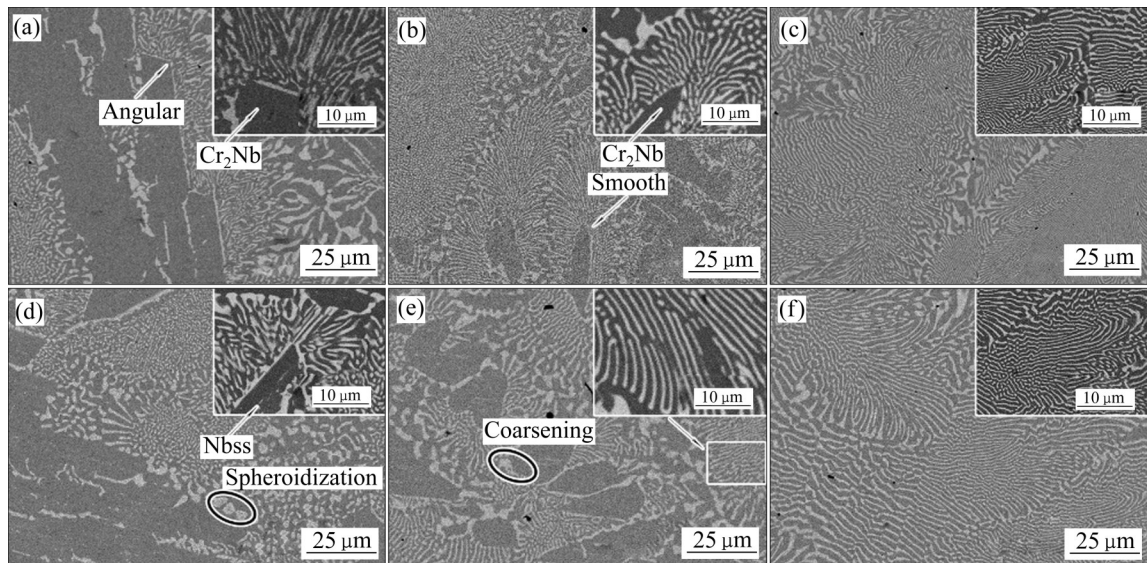


图 5 电弧熔炼与高温热处理下合金 Cr-45Nb-xAl ($x=0, 7.5, 17.5$) 的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of arc melted (AM) and heat treated (HT) alloys Cr-45Nb-xAl ($x=0, 7.5, 17.5$): (a) AM-0Al; (b) AM-7.5Al; (c) AM-17.5Al; (d) HT-0Al; (e) HT-7.5Al; (f) HT-17.5Al

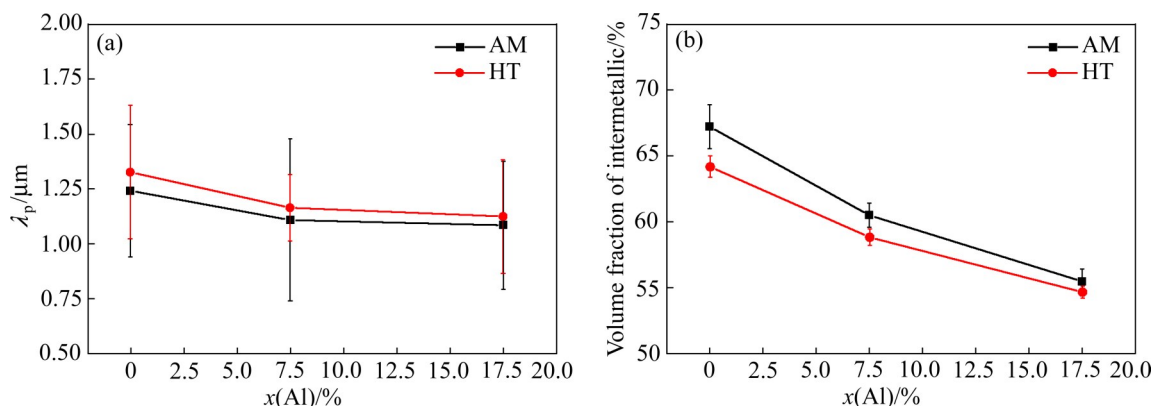


图 6 合金化元素 Al 含量对共晶层片间距与金属间化合物含量的影响

Fig. 6 Effects of alloying Al content on eutectic lamellar spacing(a), and volume fraction of intermetallic(b)

金属间化合物含量从电弧熔炼下的67.2%减少至高温热处理下的64.2%(见图6(b)), 并且共晶层片粗化至 $(1.33 \pm 0.42) \mu\text{m}$; 而高温热处理后合金Cr-45Nb-17.5Al的显微组织中金属间化合物含量基本维持不变, 因此合金化元素Al提高了合金的组织热稳定性。

2.3 合金室温力学性能

图7(a)~(b)所示为电弧熔炼与高温热处理下不同合金的室温压缩应力-应变曲线。由图7(a)可知, 合金Cr-57.5Nb- $x\text{Si}$ ($x=0, 5, 10$)在经历均匀弹性变形后直接发生断裂, 其应力-应变曲线未出现明显塑性变形阶段, 表明合金断裂方式为脆性断裂。类似地, 合金Cr-45Nb- $x\text{Al}$ ($x=0, 7.5, 17.5$)在室温压缩过程中也未发生屈服, 其应力-应变曲线在最大应力处出现断崖(见图7(b)), 因此合金断裂方式也为脆性断裂。值得注意的是, 虽然合金化元素Si、Al均

未对变形方式与断裂行为产生显著影响, 但不同程度上改变了合金的室温力学参数。例如合金Cr-57.5Nb- $x\text{Si}$ ($x=0, 5, 10$)因Si含量不同而有不同的压缩强度(σ_{bc}), 同时合金Cr-45Nb- $x\text{Al}$ ($x=0, 7.5, 17.5$)的压缩强度因Al含量变化而发生显著改变。

为了进一步研究合金化元素Si、Al对力学性能的影响, 图7(c)~(d)给出不同合金化元素下合金的室温力学参数。合金化元素Si含量从0%增加至5%(摩尔分数)时, 合金强韧性均得到改善, 其中压缩强度从2.12 GPa提高到2.50 GPa, 断裂韧性从 $14.35 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提高到 $15.44 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; 而当Si含量进一步增加至10%时, 压缩强度与断裂韧性均出现下降的趋势, 其中压缩强度降低为2.16 GPa, 断裂韧性降低为 $13.73 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。强韧性降低的原因在于: 1) 当Si含量为10%时, 合金组织中金属间化合物(即, Cr_2Nb 和 Nb_5Si_3)含量高达68%, 韧性相Nbss因含量较低, 其韧化效果较为有限; 2) 当Si

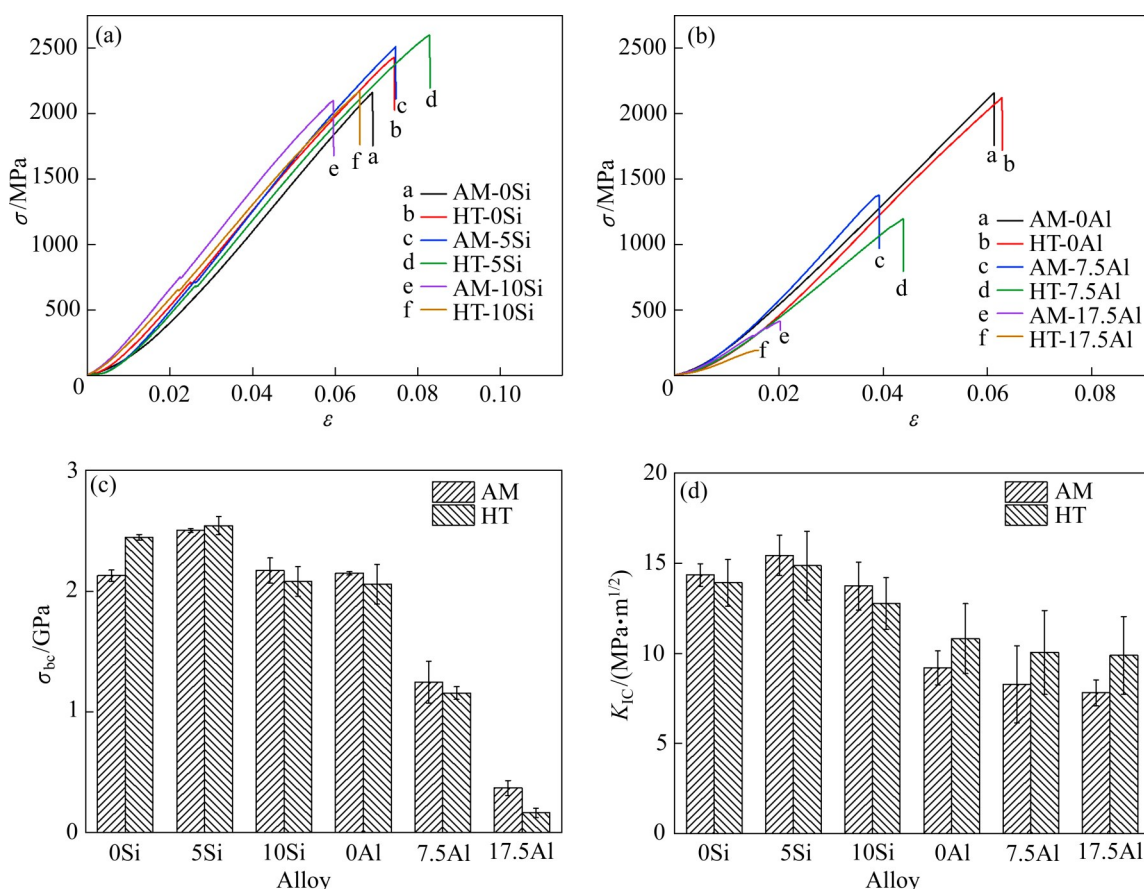


图7 电弧熔炼与高温热处理下不同合金的室温压缩应力-应变曲线, 以及合金化元素Si、Al对合金室温力学性能的影响

Fig. 7 Compression stress-strain curves of arc melted and heat treated alloys Cr-57.5Nb- $x\text{Si}$ ($x=0, 5, 10$)(a), and Cr-45Nb- $x\text{Al}$ ($x=0, 7.5, 17.5$)(b), as well as effects of alloying elements Si and Al on compression strength(c), and fracture toughness(d)of alloys

含量为 10% 时, 合金组织中三相共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 在树枝晶边缘发生明显粗化, 同时共晶组成相 Cr_2Nb 和 Nb_5Si_3 均出现小平面特征(见图 2(c)), 由于裂纹极易在小平面相的棱角处萌生并扩展^[19], 导致合金强韧性降低。相比于 Si, 合金化元素 Al 不仅造成低应力断裂, 而且降低断裂韧性。当 Al 含量为 17.5% 时, 合金压缩强度与断裂韧性分别仅为 0.43 GPa 和 $10.00 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 说明 Al 有致脆作用, 这在以前研究中也有报道^[20]。需要指出的是, 高温热处理后合金 $\text{Cr-57.5Nb-}x\text{Si}(x=0, 5)$ 的压缩强度出现小幅上升, 原因是初生相 Nbss 有纳米析出颗粒 Cr_2Nb , 从而产生沉淀强化作用; 而其他合金的压缩强度均出现不同程度下降, 这与高温热处理下的组织粗化、球化有关。

3 分析与讨论

3.1 合金组织演变机理

由图 2 和图 5 的结果可知, 合金化元素 Si、Al 可促进全共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$ 的形成, 其中 Si 使过共晶 Cr-57.5Nb 演变为全共晶 Cr-57.5Nb-10Si , 而 Al 使亚共晶 Cr-45Nb 演变为全共晶 Cr-45Nb-17.5Al 。图 8 所示为合金化元素 Si、Al 对伪二元相图 Cr_2Nb -Nbss 共晶点的影响。根据图 8 可知, 合金化元素 Si、Al 分别使共晶点由原来的 49.5%Nb^[18] 移至 57.5%Nb 和 45%Nb(摩尔分数)。由于共晶点移动, 合金组织中相含量将发生改变。由于 Si 使共晶点右移, 根据杠杆法则, 合金组织中 Cr_2Nb 相含量增

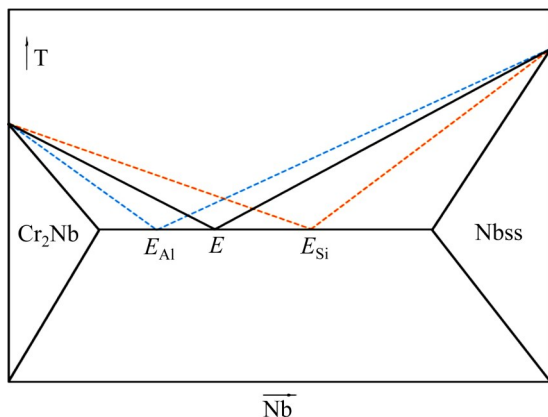


图 8 合金化元素 Si、Al 对伪二元相图 Cr_2Nb -Nb 共晶点的作用

Fig. 8 Effects of alloying elements Si and Al on eutectic point of pseudo binary Cr_2Nb -Nb phase diagram

加; 相反, Al 使共晶点左移, 因此合金组织中 Cr_2Nb 相含量减少, 这很好地解释了图 3(b)和图 6(b)的实验结果。此外, 合金化元素 Si、Al 还对共晶层片间距产生影响。根据图 3(a)和图 6(a)可知, 随着 Si、Al 含量不断增加, 共晶层片间距逐渐细化。原因是, 凝固过程中 Si、Al 作为溶质在固/液界面前沿不断富集, 从而引起成分过冷加剧。根据经典凝固理论^[21], 共晶层片间距与过冷度呈反比, 因而 Si、Al 含量增加时共晶层片间距有所减小。需要说明的是, 凝固过程中由于 Si 在固/液界面前沿不断富集, 合金 Cr-57.5Nb-10Si 首先发生共晶反应 $L \rightarrow \text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$, 之后剩余液相发生共晶反应 $L_1 \rightarrow \text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nbss}$, 从而形成图 2(c)的海藻-树枝晶共晶组织。

3.2 合金强韧化机理

在合金变形过程中, 金属间化合物可增加位错运动阻力, 从而提升合金强度。位错运动可借助 Orowan 模型分析, Orowan 模型表达式如下^[22]:

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}} = M[0.4Gb/(\pi\sqrt{1-\nu})][\ln(2r/b)/\lambda_p] \quad (3)$$

式中: M 为韧性相 Nbss 的 Taylor 因子; G 为韧性相的剪切模量; b 为韧性相的柏氏矢量; ν 为韧性相的泊松比; $2r = \sqrt{2/3}r$, 其中 r 为金属间化合物的平均宽度; $\lambda_p = 2r(\sqrt{\pi/4f} - 1)$ 为共晶层片间距, 其中 f 为金属间化合物含量。

根据 Orowan 模型可知, 合金的强度不仅取决于金属间化合物含量, 还受共晶层片间距影响, 为此图 9 给出金属间化合物含量、共晶层片间距与压缩强度的关系。整体而言, 压缩强度随金属间化合物含量增加而提高(见图 9(a)), 但与轻掺杂合金 Cr-Nb ^[17] 和 Cr-Nb-Ti ^[13] 相比, 合金 $\text{Cr-57.5Nb-}x\text{Si}(x=5, 10)$ 有更好的强化效果。尤其是合金 Cr-57.5Nb-5Si , 虽然组织中金属间化合物含量为 53%, 低于部分合金 Cr-Nb 和 Cr-Nb-Ti , 但其压缩强度高达 2.5 GPa, 说明金属间化合物不是影响压缩强度的唯一因素。根据图 9(b)可知, 合金的压缩强度随共晶层片间距减小而提高, 合金 Cr-57.5Nb-5Si 的共晶层片间距约为 $0.7 \mu\text{m}$, 明显比合金 Cr-Nb 和 Cr-Nb-Ti 的小, 根据 Hall-Petch 关系^[23], 合金 Cr-57.5Nb-5Si 有更好界面强化效果。此外, 由于合金 Cr-57.5Nb-5Si 的韧性相 Nbss 中溶入大量溶质 Si, 因而固溶强化也

将发挥作用。

基于以上分析可知, 合金 Cr-57.5Nb-5Si 的高强度是析出强化(即 Cr_2Nb 相)、界面强化、固溶强化等共同作用的结果。值得注意的是, 虽然合金 Cr-57.5Nb-10Si 的金属间化合物含量较高, 但其压缩强度明显比合金 Cr-57.5Nb-5Si 的强度低, 原因是: 一方面, 合金 Cr-57.5Nb-10Si 的树枝晶边缘处共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Si}_3/\text{Nbss}$ 的片层较粗, 因而界面强化有所减弱; 另一方面, 共晶组成相 Cr_2Nb 、 Nb_3Si_3 均出现小平面特征, 小平面的尖锐棱角极易引起应力集中并萌生裂纹^[19], 从而导致合金强度降低。

复相合金的断裂韧性可通过混合法则^[24]来估算, 混合法则的表达式如下:

$$K_{\text{IC}} = K_c^b \sqrt{f + (1-f)(K_c^d/K_c^b)^2} \quad (4)$$

式中: K_c^b 为金属间化合物 Cr_2Nb 的断裂韧性, 报道为 $3.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[10]; K_c^d 为韧性相 Nbss 的断裂韧性,

取值为 $28 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[11]; f 为金属间化合物含量。

实际上, 脆性相的存在一般会对韧性相的塑性变形产生一定限制作用, 从而影响合金的断裂韧性, 为此可基于限制裂纹捕获模型^[25]来预测断裂韧性, 限制裂纹捕获模型表达式如下:

$$K_{\text{IC}} = K_c^b \sqrt{(1 + \sqrt{1-f}) \left[\left(\frac{K_c^d}{K_c^b} \right)^2 e^{-\frac{8qf}{3(1-f)}} - 1 \right]} \quad (5)$$

式中: q 为常数, 一般取值为 1; 若 $f \geq f_{\text{crit}}$ (f_{crit} 为脆性相的临界体积分数, 一般取值为 0.6), 则 $f = f_{\text{crit}}$ 。

将式(4)~(5)绘制成曲线, 同时结合实验结果与文献数据(含快速凝固(RS)^[13, 17, 26]、机械合金化(MA)^[8, 11, 27]), 可得金属间化合物含量与断裂韧性的关系, 如图 10(a)所示。相较于快速凝固和机械合金化, 实验合金的断裂韧性远离限制裂纹捕获模型并向混合法则模型靠近, 表明实验合金的塑性变形限制有所缓解。原因在于, 实验合金中金属间化合物为规则层片形态, 规则层片共晶能有效吸收变形

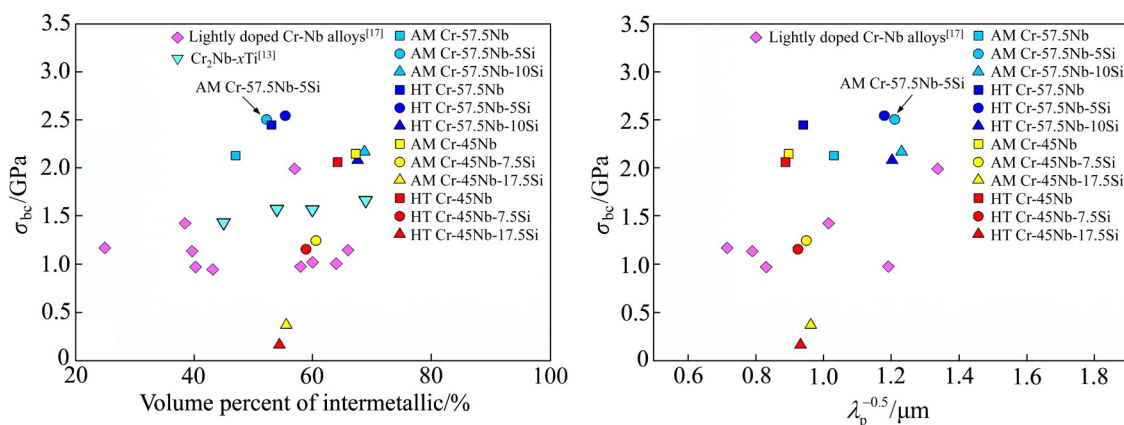


图9 金属间化合物含量、共晶层片间距与压缩强度的关系

Fig. 9 Relationships between compression strength and volume percent of intermetallic(a), and eutectic lamellar spacing(b)

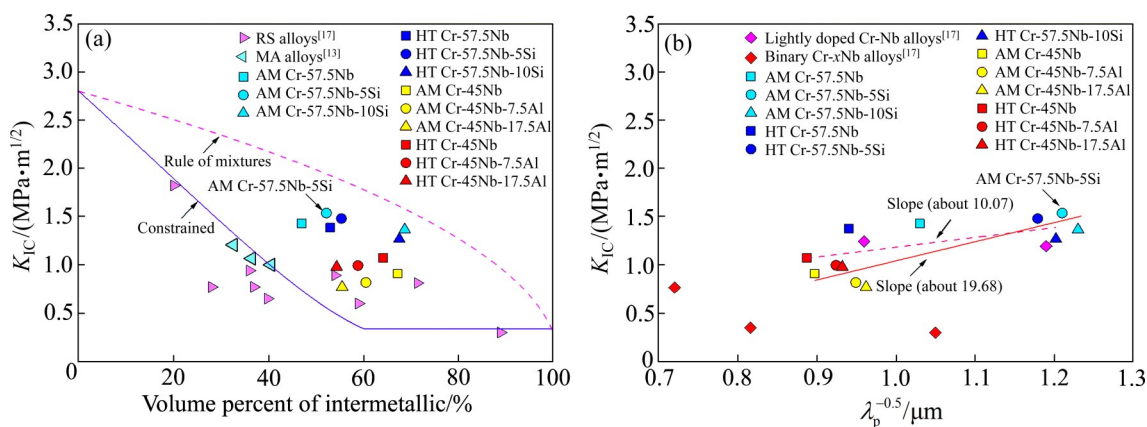


图10 金属间化合物含量、共晶层片间距与断裂韧性的关系

Fig. 10 Relationships between fracture toughness and volume percent of intermetallic(a), and eutectic lamellar spacing(b)

能^[28], 从而提高合金断裂抗力。据报道^[13, 17, 27], 快速凝固和机械合金化制备的金属间化合物为细小颗粒形态, 大量颗粒在组织中相互连接构成网络, 从而严重限制韧性相的塑性变形, 导致合金发生低应力脆断。

为了进一步评估共晶层片间距对断裂韧性的影响, 图 10(b)给出不同共晶层片间距下合金的断裂韧性, 其中实线为铸态合金拟合结果, 虚线为退火态合金拟合结果。从拟合结果来看, 共晶层片间距与断裂韧性整体上服从 Hall-Petch 关系, 表明组织细化有利于提升断裂抗力。与二元或微掺杂 Cr-Nb 合金相比, 合金 Cr-57.5Nb-5Si 有较高断裂韧性, 其值达到 $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 已接近工程化应用标准($\geq 20 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。因此, 第二相 Nbss 通过与 Cr_2Nb 形成细小规则共晶组织, 能有效发挥第二相增韧效果。

除了第二相增韧, 合金化增韧也对 Cr-57.5Nb-5Si 的高韧性有贡献。为进一步说明合金化增韧作用, 图 11 分析了合金化元素 Si、Al 在不同共晶组织中的分布方式。由图 11(a)可知, 在共晶组织

$\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$ 中合金化元素 Si 的分布行为与 Cr 相同, 表明 Si 择优分布于 Laves 相 Cr_2Nb 。据报道^[8], 合金化元素 Si 可改变 Cr_2Nb 的电子浓度、键合特性及位错阻力, 从而对 Cr_2Nb 产生韧化效应。由于 Si 在共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$ 中择优分布于 Cr_2Nb , 因而 Si 可对 Cr_2Nb 产生显著韧化作用。实际上, 作者已在前期工作中^[29]借助纳米压痕技术研究了合金化元素 Si 对 Laves 相的影响, 结果表明 Si 能有效促使 Laves 相发生位错滑移, 从而产生室温韧化作用。与合金化元素 Si 类似, 合金化元素 Al 在共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$ 中也择优分布于 Laves 相 Cr_2Nb (见图 11(b)), 因而也对 Cr_2Nb 有增韧作用^[29], 但由于相含量与组织形貌等因素影响, 合金 Cr-45Nb-xAl($x=0, 7.5, 17.5$)的断裂韧性并未得到有效改善。

图 12 所示为不同 Laves 相合金的压缩强度与断裂韧性。总体而言, 不同 Laves 相合金的压缩强度与断裂韧性服从倒置关系, 反映出材料强韧性难以良好匹配这一共性问题。但与文献数据^[14, 18, 29]相比, 实验合金的强韧性明显偏离于拟合曲线并向右上角移动, 表明实验合金具有较好强韧性配合, 尤

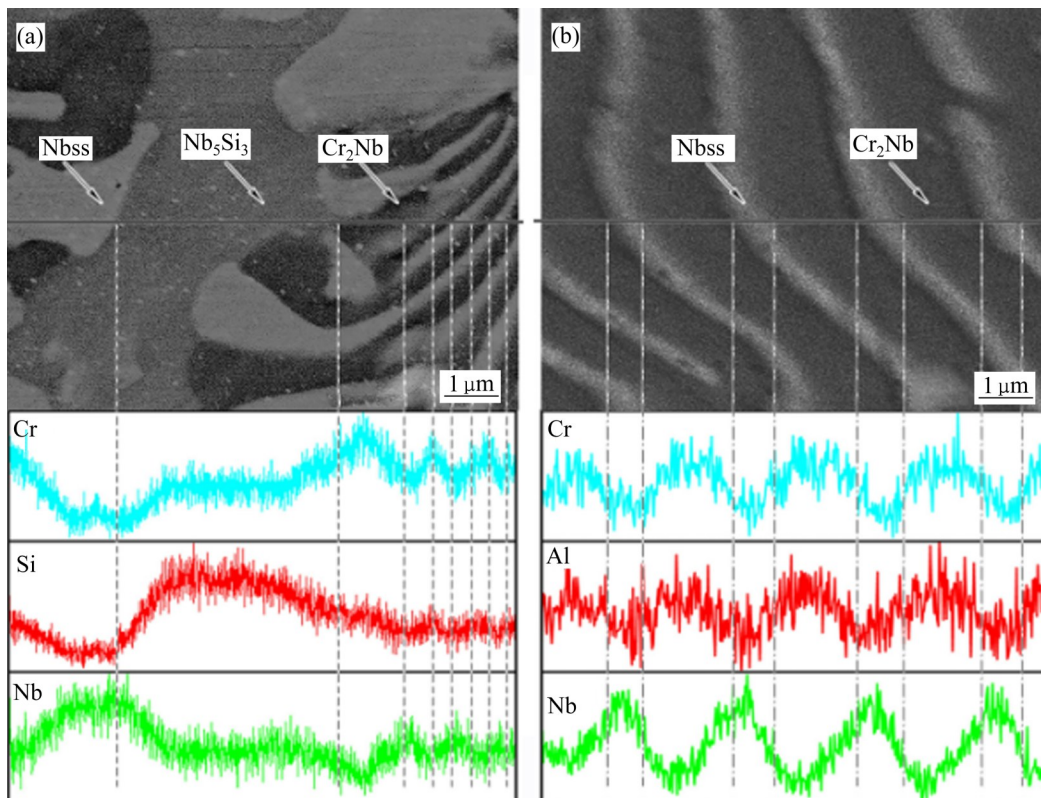


图 11 合金化元素 Si、Al 在不同全共晶合金组织中的分布

Fig. 11 Distributions of alloying elements Si and Al within full eutectic Cr-57.5Nb-10Si alloy(a), and full eutectic Cr-45Nb-17.5Al alloy(b)

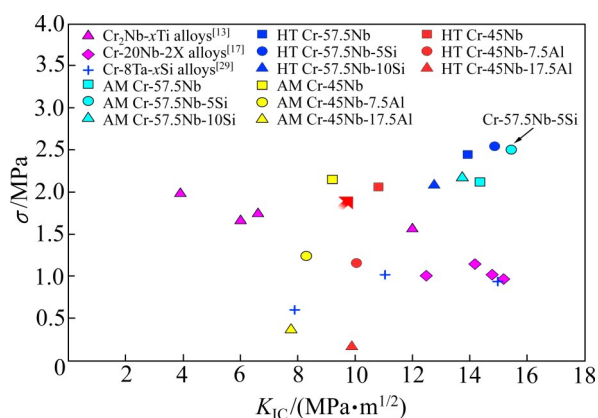


图 12 不同 Laves 相基合金的强韧性

Fig. 12 Strength and toughness of various Laves phase-based alloys

其是合金 Cr-57.5Nb-5Si, 虽然组织中金属间化合物含量高达 53%, 但合金的断裂韧性仍达到 $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 明显比同等系列合金的好; 同时, 合金 Cr-57.5Nb-5Si 的压缩强度高达 2.5 GPa, 这一值已超过绝大多数 Laves 相基合金, 因而合金 Cr-57.5Nb-5Si 具有优异的综合力学性能。根据以上分析可知, 该合金优异的强韧性配合源于析出强化、界面强化、固溶强化、第二相增韧与合金化增韧的协同作用, 这可为后续设计新型高强韧 Laves 相基高温合金提供理论参考。

4 结论

1) 随着 Al 含量不断增加, 合金 Cr-45Nb-xAl ($x=0, 7.5, 17.5$) 的显微组织由亚共晶(初生相 Cr_2Nb +共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$)演变为全共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$; 而随着 Si 含量不断增加, 合金 Cr-57.5Nb-xSi ($x=0, 5, 10$) 由过共晶(初生相 Nbss+共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$)演变为海藻-树枝晶共晶, 树枝晶内部为两相共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$, 树枝晶边缘为三相共晶 $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nbss}$ 。

2) 合金化元素 Si、Al 可引起成分过冷, 使共晶层片不断细化; 同时合金化元素 Si、Al 还可改变伪二元相图 Cr_2Nb -Nb 共晶点, 其中 Si 使共晶点右移导致 Cr_2Nb 含量增加, 而 Al 使共晶点左移导致 Cr_2Nb 含量减少。

3) 合金 Cr-45Nb-xAl ($x=0, 7.5, 17.5$) 压缩强度与断裂韧性随 Al 含量增加逐渐减小, 而合金 Cr-57.5Nb-xSi ($x=0, 5, 10$) 压缩强度与断裂韧性随 Si 含

量增加呈先增大后减小趋势, 压缩强度与断裂韧性在合金 Cr-57.5Nb-5Si 达到最大, 其值分别为 2.5 GPa 和 $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

4) 合金 Cr-57.5Nb-5Si 优异的强韧性配合源于析出强化、界面强化、固溶强化、第二相增韧及合金化增韧的协同作用。

REFERENCES

- [1] GUÉNOLÉ J, MOUHIB F Z, HUBER L, et al. Basal slip in laves phases: the synchroshear dislocation[J]. Scripta Materialia, 2019, 166: 134–138.
- [2] GAO F, LI S M, LI K W. Formation of non-equilibrium ductile solid solutions and textures in NbCr_2 bulks produced by mechanical milling and spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 826: 154130.
- [3] YANG Z Q, CHISHOLM M F, YANG B, et al. Role of crystal defects on brittleness of C15 Cr_2Nb Laves phase[J]. Acta Materialia, 2012, 60(6/7): 2637–2646.
- [4] WEI Z Y, YANG Y X, HUANG J C, et al. Prediction of site occupancy of C15 Laves phase at finite temperature based on quasi-harmonic approximation model[J]. Intermetallics, 2018, 96: 33–40.
- [5] 郑海忠, 鲁世强, 祝建业, 等. 合金元素 Al 对 Laves 相 NbCr_2 显微组织及断裂韧性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 80–85.
ZHENG Hai-zhong, LU Shi-qiang, ZHU Jian-ye, et al. Effects of Al on the microstructure and fracture toughness of NbCr_2 alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(1): 80–85.
- [6] 姚强, 张羽, 孙坚. 过渡金属元素在 NbCr_2 Laves 相中晶格占位的第一性原理计算[J]. 金属学报, 2006, 42(8): 801–804.
YAO Qiang, ZHANG Yu, SUN Jian. First-principles calculation of the site substitution of transition metal elements in NbCr_2 Laves phase[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(8): 801–804.
- [7] DAVIDSON D L, CHAN K S, ANTON D L. The effects on fracture toughness of ductile-phase composition and morphology in Nb-Cr-Ti and Nb-Si in situ composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(10): 3007–3018.
- [8] LU S Q, ZHENG H Z, DENG L P, et al. Effect of silicon on the fracture toughness and oxidation behavior of hot pressed NbCr_2 alloys[J]. Materials & Design, 2013, 51: 432–437.

- [9] HEGGEN M, HOUBEN L, FEUERBACHER M. Plastic-deformation mechanism in complex solids[J]. Nature Materials, 2010, 9(4): 332–336.
- [10] BEWLAY B P, LIPSITT H A, JACKSON M R, et al. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 192/193(2): 534–543.
- [11] CHAN K S, DAVIDSON D L. Improving the fracture toughness of constituent phases and Nb-based *in situ* composites by a computational alloy design approach[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(9): 1833–1849.
- [12] FUJITA M, KANENO Y, TAKASUGI T. Phase field and room-temperature mechanical properties of C15 Laves phase in Nb-Hf-Cr and Nb-Ta-Cr alloy systems[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 424(1/2): 283–288.
- [13] XUE Y L, LI S M, ZHONG H, et al. Characterization of fracture toughness and toughening mechanisms in Laves phase Cr_2Nb based alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 638: 340–347.
- [14] JIANG W, LI M F, SHA J B, et al. Microstructure and oxidation resistance of composition gradients Nb-Si based alloy thin film[J]. Materials & Design, 2020, 192: 108687.
- [15] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64(9): 533–538.
- [16] NIIHARA K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics[J]. Journal of Materials Science Letters, 1983, 2(5): 221–223.
- [17] 李克伟. Laves相 Cr_2Nb 基合金的微观组织演化及力学性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2014: 55–64.
LI Ke-wei. Microstructure evolution and mechanical properties of laves phase Cr_2Nb -based alloys[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014: 55–64.
- [18] SCHMETTERER C, KHVAN A, JACOB A, et al. A new theoretical study of the Cr-Nb system[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2014, 35(4): 434–444.
- [19] LI Z, PENG L M. Microstructural and mechanical characterization of Nb-based *in situ* composites from Nb-Si-Ti ternary system[J]. Acta Materialia, 2007, 55(19): 6573–6585.
- [20] ZHU M, YAO L J, LIU Y Q, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of a novel $\text{CrNbTiZrAl}_x(0.25 \leq x \leq 1.25)$ eutectic refractory high-entropy alloy[J]. Materials Letters, 2020, 272(8): 127869.
- [21] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2019: 175–188.
HU Han-qi. Principle of metal solidification[M]. Beijing: China Machine Press, 2019: 175–188.
- [22] MA K K, WEN H M, HU T, et al. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy[J]. Acta Materialia, 2014, 62: 141–155.
- [23] PRIESTER L. 晶界与晶体塑性[M]. 江树勇, 张艳秋, 译. 北京: 机械工业出版社, 2015.
PRIESTER L. Grain boundaries and crystalline plasticity[M]. JIANG Shu-yong, ZHANG Yan-qiu, transl. Beijing: China Machine Press, 2015.
- [24] CHOE H, SCHNEIBEL J H, RITCHIE R O. On the fracture and fatigue properties of $\text{Mo-Mo}_3\text{Si-Mo}_3\text{SiB}_2$ refractory intermetallic alloys at ambient to elevated temperatures (25 °C to 1300 °C) [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(2): 225–239.
- [25] BOWER A F, ORTIZ M. A three-dimensional analysis of crack trapping and bridging by tough particles[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1991, 39(6): 815–858.
- [26] DAVIDSON D L, CHAN K S. The effect of microstructure on the fracture resistance of Nb-Cr-Ti *in situ* composites[J]. Scripta Materialia, 1998, 38(7): 1155–1161.
- [27] LU S Q, ZHENG H Z, FU M W. The fracture toughness of hot-pressed NbCr_2 alloys doped by rare earth yttrium[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(2): 205–207.
- [28] WANG L, YAO C L, SHEN J, et al. Microstructures and room temperature tensile properties of as-cast and directionally solidified $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ eutectic high-entropy alloy[J]. Intermetallics, 2020, 118: 106681.
- [29] XUE Y L, LI S M, WU Y T, et al. Strengthening and toughening effects in laves phase $\text{Cr}_2\text{Ta/Cr}$ *in situ* composites by Si additions[J]. Vacuum, 2020, 174: 109202.

Microstructure evolutions and strengthening/toughening mechanisms of ternary Laves phase Cr-Nb-Si(Al) alloys

XUE Yun-long¹, WANG Yu-xuan¹, SUN Hao-hua¹, YUAN Liang², LI Shuang-ming³

(1. Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials,

Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering,

Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

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

Abstract: Two series of Laves phase alloys Cr-Nb-Si(Al) were prepared by vacuum non-consumable arc melting, and various techniques including SEM, EDS, a Vickers hardness tester, and a universal mechanical testing machine were conducted to study the microstructures, the mechanical properties, and the underlying strengthening and toughening mechanisms of these alloys. The results showed that, the microstructures of alloys Cr-45Nb-xAl ($x=0, 7.5, 17.5$) evolved from primary Cr_2Nb plus eutectic $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$ to full eutectic $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$ with increasing Al content, whereas the microstructures of alloys Cr-57.5Nb-xSi ($x=0, 5, 10$) transitioned from primary Nbss plus eutectic $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$ to dendritic eutectic. The eutectic within the dendrite was $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nbss}$, while transforming to $\text{Cr}_2\text{Nb}/\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nbss}$ at the margin of dendrite. The compression strength and fracture toughness of alloys Cr-45Nb-xAl ($x=0, 7.5, 17.5$) decreased with increasing Al content, whereas increased firstly and decreased subsequently with increasing Si in the alloys Cr-57.5Nb-xSi ($x=0, 5, 10$). The compression strength and fracture toughness reached its maximum in the alloy Cr-57.5Nb-5Si and estimated as 2.5 GPa and $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively. The excellent combination of strength and toughness of alloy Cr-57.5Nb-5Si originated from the synergistic effects of precipitation strengthening, interface strengthening, solid solution strengthening, second phase toughening and alloying toughening.

Key words: Laves phase alloys; microstructures; mechanical properties; strengthening and toughening mechanisms

Foundation item: Project(51701110) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (202005) supported by the Fund of the Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, China

Received date: 2021-08-10; **Accepted date:** 2021-09-13

Corresponding author: XUE Yun-long; Tel: +86-29-86131722; E-mail: xueyunlong@sust.edu.cn

LI Shuang-ming; Tel: +86-29-88493264; E-mail: lsm@nwpu.edu.cn

(编辑 刘锦伟)