

文章编号: 1004-0609(2006)09-1603-05

合金元素在 ZrCr_2 Laves 相中的晶格占位 及其对力学性能的影响^①

周 鸥, 姚 强, 孙学松, 顾启林, 孙 坚

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘 要: 应用 Rietveld 模拟计算和实验 X 射线衍射分析合金元素 V、Nb 和 Mo 在 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物中的晶格占位, 研究合金化对 ZrCr_2 Laves 相力学性能的影响。研究表明: 合金元素 V 和 Mo 占据 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物中 Cr 原子的晶格位置, 而 Nb 则占据 Zr 原子的晶格; 添加合金元素 V、Nb 和 Mo 使 ZrCr_2 Laves 相化合物硬度及脆性度降低, 断裂韧度显著提高, 即合金化对 ZrCr_2 Laves 相起软化作用。初步探讨合金元素对 ZrCr_2 Laves 相力学性能的影响机制。

关键词: ZrCr_2 Laves 相; 晶格占位; 合金化; 力学性能

中图分类号: TG 111.2; TG 111.91

文献标识码: A

Lattice substitution of alloying elements and its influences on mechanical properties of ZrCr_2 Laves phase

ZHOU Ou, YAO Qiang, SUN Xuesong, GU Qilin, SUN Jian

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University,
Shanghai 200030, China)

Abstract: The lattice substitution of alloying elements V, Nb and Mo in the ZrCr_2 Laves phase was analyzed by Rietveld simulation and X-ray diffractometry. The effects of alloying on mechanical properties were also investigated. The results show that the alloying elements V and Mo occupy the Cr site, while Nb occupies the Zr site in the ZrCr_2 Laves phase. The hardness and brittleness of ZrCr_2 Laves phase decrease, the fracture toughness is enhanced with the addition of alloying elements V, Nb and Mo, which implies that alloying has a softening effect on the mechanical properties of the ZrCr_2 Laves phase. Finally, the mechanism of alloying on mechanical properties of the ZrCr_2 Laves phase was discussed.

Key words: ZrCr_2 Laves phase; lattice substitution; alloying; mechanical properties

Laves 相金属间化合物具有高的熔点、优良的高温强度和抗蠕变能力, 以及良好的高温抗氧化性能等, 是一种潜在的新型高温结构材料^[1-3]。但是由于 Laves 相的室温脆性, 使其应用受到限制。近年来, 人们对 Laves 相的相变规律、形变特征、晶体缺陷等方面开展了广泛研究, 希望能够找到解决 Laves 相金属间化合物脆性的有效途径^[4-8]。

Laves 相金属间化合物的理想成分为 AB_2 , 晶

体结构属于 C15 拓扑密堆结构, 其理想原子半径之比 $R_A/R_B = 1.225$; Laves 相同时也是一种 Hume-Rothery 化合物, 其晶体结构稳定性由其价电子浓度 (e/a) 决定。大约有 25% 的 Laves 相表现出一定的溶解度范围。当成分偏离化学计量比时, 在 Laves 相金属间化合物中必然会引入组分缺陷, 如 A 或 B 原子点阵位置上的空位, 以及 A(B) 或 B(A) 反位置缺陷。已有研究表明: 当成分偏离化学

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271040)

收稿日期: 2006-03-10; 修订日期: 2006-06-31

通讯作者: 孙 坚, 教授; 电话: 021-62932566; E-mail: jsun@sjtu.edu.cn

计量比时, ZrCr_2 Laves 相金属间化合物中将出现 $\text{Zr}(\text{Cr})$ 或 $\text{Cr}(\text{Zr})$ 反位置缺陷^[9~11], 并在一定程度上降低 ZrCr_2 Laves 相的硬度, 同时提高其断裂韧性^[11]。这说明 Laves 相金属间化合物中点缺陷对其力学性能有显著影响。由于二元 ZrCr_2 Laves 相化学成分范围非常窄(66%~69% Cr, 摩尔分数)^[12], 因此, 有必要进一步研究 ZrCr_2 Laves 相的合金化问题, 并通过合金化途径来提高 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物材料的力学性能。

本文作者应用 X 射线衍射分析了合金元素在 ZrCr_2 Laves 相中的晶格占位, 研究合金化对 ZrCr_2 Laves 相力学性能的影响; 还对添加合金元素与 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物力学性能之间的关系进行初步讨论。

1 实验

实验所用 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物的名义化学成分如表 1 所示。根据 Laves 相化合物晶体结构理论, 以及所添加的合金元素(V、Nb 和 Mo)的原子半径和价电子数, 合金元素 V 和 Mo 被设计为占据 ZrCr_2 Laves 相中 Cr 的位置, Nb 则是占据 ZrCr_2 Laves 相中 Zr 的位置。采用真空电弧炉熔炼, 所用金属原料的纯度(质量分数)分别为 Zr 99.99%, Cr 99.7%, Nb、Mo 和 V 均为 99.9%。为了保证合金化学成分的均匀性, 试样反复熔炼 5 次; 合金试样进一步在真空退火炉中于 1480 °C 退火 8 h, 并随炉缓慢冷却至室温。本文采用 Rietveld 模拟计算和实验 X 射线衍射方法测试三元 ZrCr_2 Laves 相的晶格常数, 以及合金化所致 ZrCr_2 衍射峰强度的变化来判断合金元素的晶格占位。C15 结构的 Laves 相各个晶面的结构因子 F_{hkl} 如表 2 所示。从表 2 中可以看出(111)面的结构因子 F_{hkl} 与合金元素替代 Cr 或 Zr 原子晶格位置最为敏感, 因此可以根据相对衍射强度 $I_r = I_{111}/I_{311}$, 分析合金元素(V、Nb 和 Mo)在 Laves 相中的晶格占位, 相关元素的散射因子列于表 3。

表 1 实验用 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物的名义化学成分

Table 1 Nominal compositions of ZrCr_2 Laves phase intermetallics

Element	Substituting Cr site	Substituting Zr site
V	$\text{Zr}_{33.3}(\text{Cr}_{64.7}\text{V}_2)$	
Mo	$\text{Zr}_{33.3}(\text{Cr}_{64.7}\text{Mo}_2)$	
Nb		$(\text{Zr}_{31.3}\text{Nb}_2)\text{Cr}_{66.7}$

表 2 C15 结构 Laves 相化合物的结构因子

Table 2 Structural factor of C15 Laves phase

hkl	F_{hkl}^2
111	$2(4f_A - 5.656f_B)^2$
220	$(8f_A)^2$
311	$2(4f_A + 5.656f_B)^2$
222	$(16f_B)^2$
331	$2(4f_A - 5.656f_B)^2$
422	$(8f_A)^2$
333/511	$2(4f_A + 5.656f_B)^2$
440	$(8f_A + 16f_B)^2$
531	$2(4f_A - 5.656f_B)^2$

表 3 相关元素的散射因子

Table 3 Scattering factors of related elements

Element	(111) scattering factor f_j	(311) scattering factor f_j
V	19.48	15.67
Cr	20.4	16.4
Zr	35.2	29.4
Nb	36.2	30.2
Mo	37.08	31.1

ZrCr_2 Laves 相金属间化合物的硬度用维氏硬度仪进行测试, 并测量由压痕诱发的裂纹长度, 用以计算材料的断裂韧性 K_{IC} 值, 所采用的载荷为 3 N, 保持时间为 15 s, 每个试样测量 5~10 个点, 求其平均值。维氏硬度 HV 和断裂韧性使用下列公式计算:

$$\text{HV} = 1854.4F/d^2$$

$$K_{IC} = 0.016(E/\text{HV})^{1/2}(F/c^{3/2})$$

式中 F 为载荷, N; d 为压痕的对角线长度, mm; c 为平均裂纹长度, mm; E 为弹性模量, MPa。

2 结果与讨论

2.1 V、Nb 和 Mo 合金元素的晶格占位

不同化学成分的 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物的 X 射线衍射谱如图 1 所示, 从图中可以看出不同化学成分的 ZrCr_2 化合物均为 C15 结构, 其中 $(\text{ZrNb})\text{Cr}_2$ 、 $\text{Zr}(\text{CrV})_2$ 中出现了极少量的 Cr 固溶体相。Laves 相化合物的晶格常数与组分的原子半径大小、所占原子百分比密切相关, 如在 ZrCr_2 Laves 相成分范围内, 晶格常数随着原子半径较小的 Cr 原子的增多而线性减小^[11, 12]。在三元体系中, Laves 相的晶格常数仍然服从这一规律。因此,

如果以原子半径相对较小的原子替代 Zr 原子, 三元 Laves 相化合物的晶格常数就会减小; 反之, 如果以原子半径相对较大的原子替代 Cr 原子, 则晶格常数会增大。合金元素 V、Nb、Mo 的原子半径均在 Cr 和 Zr 原子之间, 因此可以根据合金化后的 ZrCr₂ Laves 相化合物的晶格常数变化推测合金元素的晶格占位。由图 1 中 X 射线衍射谱得到的不同化学成分 ZrCr₂ Laves 相化合物的晶格常数如表 4 所示。从表中结果可以看出 (ZrNb)Cr₂ 的晶格常数较 ZrCr₂ 减小, 而 Zr(CrV)₂、Zr(CrMo)₂ 的晶格常数都比 ZrCr₂ 的增大, 这说明 Nb 原子占据了 Zr 原子的晶格位置, V 和 Mo 原子则占据 Cr 原子的晶格位置, 与本文的合金设计思路一致。

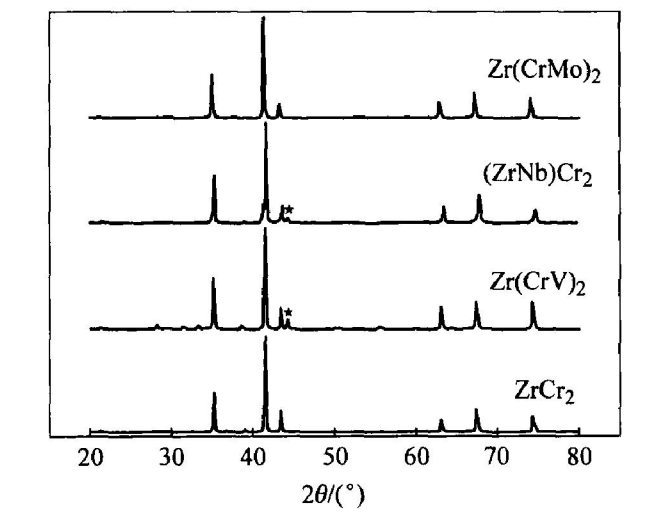


图 1 不同成分 ZrCr₂ Laves 相的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of ZrCr₂ Laves phases with different compositions

表 4 不同成分的 ZrCr₂ Laves 相的晶格常数

Table 4 Lattice constants of ZrCr₂ Laves phases with different compositions

Phase	Lattice constant/nm
ZrCr ₂	0.720 55
Zr(CrV) ₂	0.721 63
(ZrNb)Cr ₂	0.717 44
Zr(CrMo) ₂	0.723 20

本文进一步采用 Rietveld 模拟计算和实验 X 射线衍射谱衍射峰强度的变化来判断合金元素 V、Nb、Mo 的晶格占位。Rietveld 模拟计算的不同化学成分 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物的 X 射线衍射谱如图 2 所示。实验和模拟计算得到的相对衍射强度 $I_r = I_{111}/I_{311}$ 如图 3 所示。虽然实验数据与理论计算结果存在误差, 但通过实验得到的相对衍射强

度与合金元素 V、Nb、Mo 在不同晶格占位时相对衍射强度理论计算值对比, 同样可以看出 Nb 原子占据了 Zr 原子的晶格位置, V 和 Mo 原子则占据 Cr 原子的晶格位置, 这与上述化合物晶格常数的分析结果一致。

综合以上研究结果可以认为添加合金元素 V、Nb 和 Mo 的 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物为 C15 结构, 其中 V、Mo 占据 Cr 原子的晶格位置, 而 Nb 则占据 Zr 原子的晶格位置。最近, 作者利用量子力学第一性原理计算了合金元素 V、Nb 和 Mo 在 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物中的晶格占位^[13], 理论计算结果与 X 射线衍射结果相一致。

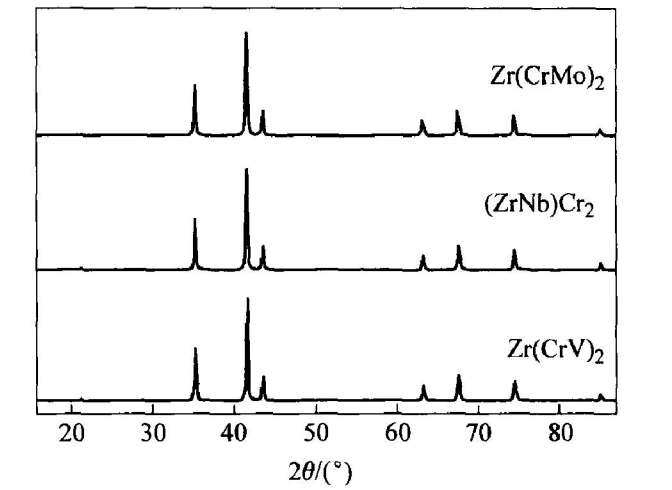


图 2 Rietveld 模拟计算的 X 射线衍射谱

Fig. 2 Rietveld simulated XRD patterns of ZrCr₂ Laves phase intermetallics

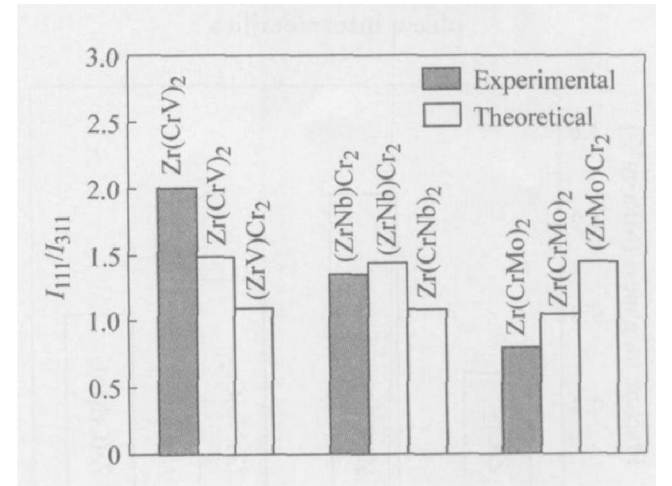


图 3 实验和理论计算的相对衍射强度($I_r = I_{111}/I_{311}$)

Fig. 3 Experimental and theoretically relative intensities ($I_r = I_{111}/I_{311}$)

2.2 不同成分 Laves 相的力学性能

利用显微硬度仪测量了不同化学成分的 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物的硬度, 测试结果如图 4 所

示。从图中可以看出当 ZrCr_2 Laves 相中加入合金元素 V、Nb 和 Mo 后, 其硬度值相对 ZrCr_2 有所降低。根据压痕诱发的裂纹长度 c , 化合物的硬度值 HV 以及弹性模量 E (采用文献[14]的计算结果 173.2 GPa), 可以计算出相应的断裂韧度, 如图 5 所示。从图中可以看出添加合金元素 V、Nb 和 Mo 后 ZrCr_2 Laves 相化合物的断裂韧度比 ZrCr_2 有较大幅度提高, 其中以合金元素 V 的效果最为显著。材料的脆性度 (Brittleness) 被定义为硬度与断裂韧度之比, 即 HV/K_{IC} 。利用上面测定的硬度和断裂韧度数据, 可以计算出不同化学成分的 ZrCr_2 Laves 相化合物的脆性度, 如图 6 所示。图 6 表明添加合金元素 V、Nb 和 Mo 后 ZrCr_2 Laves 相化合物的脆性度得到显著改善。

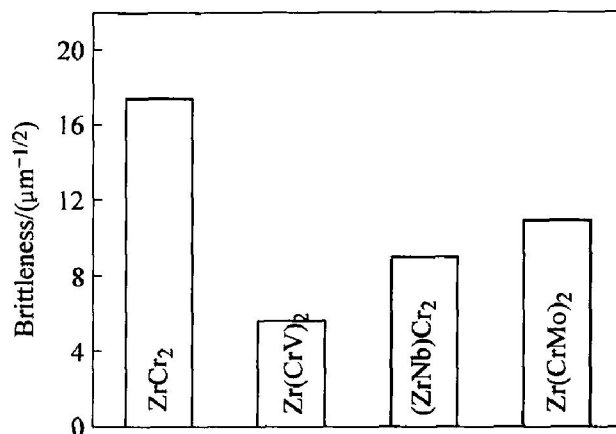


图 6 不同成分 ZrCr_2 Laves 相化合物的脆性度

Fig. 6 Brittleness of ZrCr_2 Laves phase intermetallics

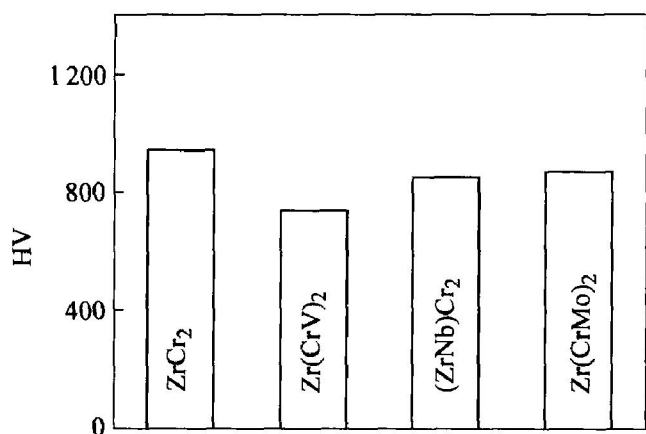


图 4 不同成分 ZrCr_2 Laves 相化合物的硬度

Fig. 4 Hardness of ZrCr_2 Laves phase intermetallics

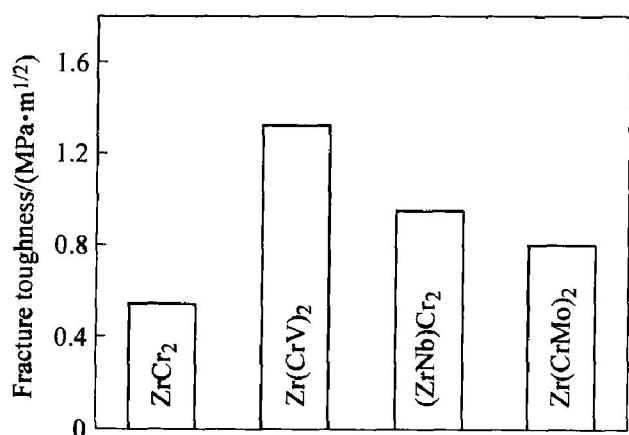


图 5 不同成分 ZrCr_2 Laves 相化合物的断裂韧度

Fig. 5 Fracture toughness of ZrCr_2 Laves phase intermetallics

上述研究结果表明合金元素 V、Nb 和 Mo 的添加(其中 V 和 Mo 占据 Cr 原子的晶格位置, 而

Nb 则占据 Zr 原子的晶格位置), 降低了 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物的硬度, 并提高了其断裂韧度, 出现了“软化效应”, 这与一般金属间化合物(如 NiAl 、 FeAl 和 TiAl 等)添加合金元素后出现的固溶强化现象明显不同。孙学松等^[11]的研究结果表明, 当 ZrCr_2 Laves 相的成分为化学计量比时(此时 Laves 相中无本征反位置缺陷), 此时, ZrCr_2 Laves 相化合物的硬度最高, 断裂韧度则最小; 随着成分偏离化学计量比(Laves 相出现本征反位置缺陷), 化合物的硬度下降, 断裂韧度则有所提高。Chen 等^[15, 16]也曾用这种方法测量过 TiCr_2 和 HfCo_2 Laves 相化合物的硬度和断裂韧度, 研究发现 TiCr_2 和 HfCo_2 等 Laves 相金属间化合物的硬度值在化学计量比取得最大值, 并随着化合物成分偏离化学计量比而逐渐减小。上述结果表明当 Laves 相金属间化合物中引入缺陷(包括反位置缺陷或合金元素)均会使其产生“软化效应”。材料的固溶强化的作用机理通常可以用材料中缺陷或溶质原子与位错的交互作用来解释, ZrCr_2 Laves 相由于其紧密堆垛的晶体结构, 配位数和空间利用率都很高, 在室温条件下位错开动和机械孪生均非常困难, 并导致 ZrCr_2 Laves 相通常具有较高的硬度。 ZrCr_2 Laves 相中的固溶“软化效应”应该与其紧密堆垛的拓扑结构有关, 由于合金元素 V、Nb 和 Mo 的原子半径与 Zr 和 Cr 的原子半径存在明显差异, ZrCr_2 Laves 相的合金化一定程度上破坏了 Laves 相化合物晶体结构的完整性, 使其高度密排结构得到一定程度的松弛, 降低了原子间的结合力, 从而使 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物的硬度降低, 并导致断裂韧度提高以及脆性度改善, 其详细机制尚需进一步研究证实。

3 结论

1) Rietveld 模拟计算和 X 射线衍射实验结果表明: 合金元素 V 和 Mo 占据 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物中 Cr 原子的晶格位置, 而 Nb 则占据 Zr 原子的晶格。

2) 添加合金元素 V、Nb 和 Mo 的 ZrCr_2 Laves 相金属间化合物较未合金化 ZrCr_2 硬度降低, 断裂韧性升高, 以及脆性得到一定程度的改善, 合金化对 ZrCr_2 Laves 相起软化作用, 其韧化机制尚需深入研究。

REFERENCES

- [1] Livingston J D. Laves-phase superalloys [J]. *Phys Status Solidi A*, 1992, 131: 415 - 423.
- [2] Kumar K S, Miracle D B. Microstructural evolution and mechanical properties of a Cr-Cr₂Hf alloy [J]. *Intermetallics* 1994, 2: 257 - 274.
- [3] Keitz V A, Sauthoff G. Laves phases for high temperatures-Part II: Stability and mechanical properties [J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 497 - 510.
- [4] Hazzledine P M, Pirouz P. Synchroshear transformations in Laves phases [J]. *Scr Metall Mater*, 1993, 28: 1277 - 1282.
- [5] Zhu J H, Liaw P K, Liu C T. Effect of electron concentration on the phase stability of NbCr₂-based Laves phase alloys [J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, A239/240: 260 - 264.
- [6] 鲁世强, 黄伯云, 贺跃辉. Laves 相合金的物理冶金特性 [J]. *材料导报*, 2003, 17(1): 11 - 13.
LU Shi-qiang, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui. Physical metallurgy of Laves phase alloys [J]. *Materials Review*, 2003, 17(1): 11 - 13.
- [7] Zhu J H, Pike L M, Liu C T, Liaw P K. Point defects in binary Laves phase alloys [J]. *Acta Mater*, 1999, 47(7): 2003 - 2018.
- [8] Chen K C, Peterson E J, Thoma D J. HfCo₂ Laves phase intermetallics (part I): solubility limits and defect mechanisms [J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 771 - 783.
- [9] Krcmar M, Fu C L. First-principles study of point defect structures in C15 ZrCo₂ and ZrCr₂ and B₂ ZrCo [J]. *Physical Review B*, 2003, 68: 134110.
- [10] Chen X Q, Wolf W, Podloucky R, Rogl P. Ab initio study of ground-state properties of the Laves phase compounds TiCr₂, ZrCr₂, and HfCr₂ [J]. *Physical Review B*, 2005, 71: 174101.
- [11] 孙学松, 孙 峰, 孙 坚. ZrCr_2 Laves 相金属间化合物缺陷结构及缺陷软化效应 [J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(4): 626 - 630.
SUN Xue-song, SUN Feng, SUN Jian. Defect structure and its softening effect in ZrCr_2 Laves-phase compound [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(4): 626 - 630.
- [12] Kanazawa S, Kaneno Y, Inoue H, et al. Microstructures and defect structures in ZrCr_2 Laves phase based intermetallic compounds [J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 783 - 792.
- [13] 张 羽. 3d 元素在 Laves 相中替位问题的量子计算 [D]. 上海: 上海大学, 2005.
ZHANG Yu. First-principles Study of Site Preference of 3d Elements in Laves Phase [D]. Shanghai: Shanghai University, 2005.
- [14] 孙 坚, 姚 强. ZrCr_2 Laves 相弹性性质和堆垛层错能的第一性原理计算 [J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1166 - 1170.
SUN Jian, YAO Qiang. First-principles study of elastic properties and stacking fault energies of ZrCr_2 Laves phase [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1166 - 1170.
- [15] Chen K C, Chu F M, Kotula P G, et al. HfCo₂ Laves phase intermetallics (part II): elastic and mechanical properties as a function of composition [J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 785 - 798.
- [16] Chen K C, Allen S M, Livingston J D. Factors affecting the room temperature mechanical properties of TiCr₂ based Laves phase alloys [J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, A242: 162 - 173.

(编辑 龙怀中)