

文章编号: 1004-0609(2005)04-0626-05

ZrCr₂ Laves 相金属间化合物缺陷结构及缺陷软化效应^①

孙学松, 孙 峰, 孙 坚

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

摘 要: 研究了 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物的点缺陷结构及其力学性质。结果表明: 当 ZrCr₂ Laves 相成分偏离化学计量比时, ZrCr₂ 中存在着反位置(组分)缺陷。与其他结构的金属间化合物不同, ZrCr₂ 的显微硬度值在化学计量比处取得最大值, 而断裂韧性则在化学计量比处最小, 点缺陷的存在对 ZrCr₂ 起着软化作用, 并随着成分偏离化学计量比, ZrCr₂ 的脆性度逐渐降低。对 ZrCr₂ Laves 相金属化合物中的缺陷结构与其力学性能之间的关系进行了初步讨论。

关键词: 点缺陷; 断裂韧性; ZrCr₂ Laves 相; 金属间化合物

中图分类号: TG 111.2; TG 111.91

文献标识码: A

Defect structure and its softening effect in ZrCr₂ Laves phase compound

SUN Xue-song, SUN Feng, SUN Jian

(School of Materials Science and Engineering,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The defect structure and mechanical properties in the ZrCr₂ Laves phase compound were studied. The results show that anti-site defects exist in the ZrCr₂ Laves phase. A maximum hardness and minimum fracture toughness occur in the stoichiometric composition. The presence of point defects results in softening effect in the ZrCr₂ Laves phase, which is contrary to the behavior of most other intermetallic compounds. Meanwhile, the brittleness of the compound decreases when the composition deviates from the stoichiometry. Finally, the relationship between the defect structure and mechanical properties in the ZrCr₂ Laves phase compound was discussed.

Key words: point defect; fracture toughness; ZrCr₂ Laves phase; intermetallic compound

金属间化合物由于其特殊的晶体结构以及由此产生的诸多与众不同的性质而引起人们的重视, Laves 相则是金属间化合物中最为丰富的一类。由于这些化合物材料具有高熔点、高强度和高温抗氧化性能好等优点, 因此成为潜在的高温结构材料应用于航空航天和其他工业领域^[1-4]。但是 Laves 相化合物在室温下通常呈强烈脆性, 这极大地限制了这些 Laves 相化合物材料的应用和发展。

AB₂ 型 Laves 相化合物属于拓扑密堆结构, 具体可以分为 C14(MgZn₂ 型六方结构)、C15(MgCu₂ 型立方结构)、C36(MgNi₂ 型双六方结构) 3 种晶体结构。多数二元 Laves 相(AB₂) 属于线性化合物, 但大约有 25% 的 Laves 相表现出一定的溶解度范围。Laves 相理想结构的原子半径之比 R_A/R_B 为 1.225, 组分原子体积占单胞体积的 71%。ZrCr₂ Laves 相金属间化合物是一种典型的 Laves 相, 在

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271040)

收稿日期: 2004-09-08; 修订日期: 2004-12-14

作者简介: 孙学松(1978-), 男, 硕士研究生。

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

高温下属于 C14 型结构, 室温下为 C15 型结构^[2]。ZrCr₂ Laves 相的原子半径之比 $r(\text{Zr})/r(\text{Cr})$ 略高于理想值, 为 1.25, 在相图上 ZrCr₂ Laves 相化合物表现出一定的溶解度范围。当金属间化合物化学成分偏离化学计量比时, 化合物中必然会引入组分缺陷, 例如, 成分偏离化学计量比的金属间化合物 Ni₃Al 中存在反位置(组分)缺陷, 而 NiAl 金属间化合物偏离化学计量比时可以出现空位(组分)缺陷。有研究报道当成分偏离计量比成分时, HfCo₂, NbCr₂, ZrCo₂ 等 Laves 相金属间化合物中出现反位置(组分)缺陷^[3, 5], 但 Kanazawa 等^[2] 研究结果表明在 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物中却同时存在着组分空位和反位置(组分)缺陷, 这些缺陷的存在必将影响这些 Laves 相化合物材料的力学性质。

本文作者应用 X 射线衍射和密度测量法研究 C15 结构的 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物的点缺陷结构。利用压痕诱发裂纹的长度来测试材料的断裂韧性, 该方法最早应用在陶瓷和玻璃等脆性材料中^[6], 近年来利用压痕法来分析断裂韧性在金属间化合物材料中也得到广泛应用。Laves 相金属间化合物室温脆性严重, 因此, 本文作者利用显微压痕诱发的裂纹长度来测试 Laves 相化合物的断裂韧性, 并进一步研究 ZrCr₂ Laves 相金属化合物中点缺陷结构与其力学性质之间的关系, 为 ZrCr₂ Laves 相金属化合物的工程应用提供理论基础。

1 实验

ZrCr₂ Laves 相金属间化合物试样采用真空电弧炉熔炼, 其化学成分列于表 1。所用的原料分别是纯度(质量分数)为 99.999% 的 Zr 和 99.7% 的 Cr, 为保证试样成分均匀, 试样反复熔炼 5 次。熔炼后的试样进一步在真空退火炉中于 1 400 ℃退火 8 h, 并随炉缓慢冷却。试样的化学成分采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)测试。ZrCr₂ Laves 相金属间化合物的相组成和 C15 结构的晶格常数用 X 射线衍射法测试, 采用 Cu K α X 射线($\lambda=1.5405\text{ nm}$), 扫描范围为 30°~90°, 试样的密度采用排水法测得。

ZrCr₂ Laves 相化合物材料的表面硬度采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 值^[7], 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 和断裂韧性的计算使用下列公式:

$$\text{HV}=1\,854.4P/d^2$$

(1)

$$K=0.016(E/\text{HV})^{1/2}(P/c^{3/2})$$

(2)

式中 P 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, 采用文献[8]的计算结果。

表 1 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物试样的化学成分

Table 1 Chemical composition of ZrCr₂ Laves-phase compounds

Sample No.	$x(\text{Cr})/\%$
1	65.65
2	66.60
3	67.82
4	68.48
5	70.30

2 结果及讨论

2.1 ZrCr₂ 中的点缺陷结构

4 种成分的 ZrCr₂ Laves 相化合物的 X 射线衍射谱如图 1 所示。从图中可以看出, 当试样含 Cr 量在 65.65%~68.48% 之间时均为单一的 C15 结构的 ZrCr₂ Laves 相; 当含 Cr 量为 70.3% 时, 除了 C15 结构的 ZrCr₂ Laves 相的衍射峰外, 还出现了 α -Cr 相的衍射峰, 说明试样中存在 α -Cr 第二相。Zr-Cr 二元相图中 ZrCr₂ Laves 相的成分范围为 64%~69% Cr; 最近 Kanazawa 等^[2] 的研究结果表明 ZrCr₂ Laves 相的成分范围为 66%~69% Cr, 这说明 Cr 在 ZrCr₂ Laves 相中的溶解度比 Zr 在其中的溶解度大。

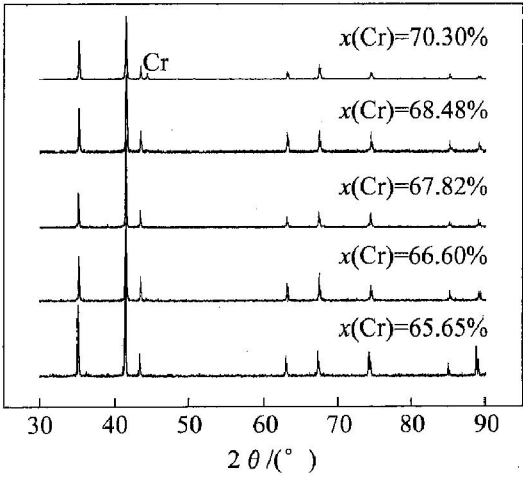


图 1 ZrCr₂ Laves 相化合物的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD patterns of ZrCr₂ Laves-phase compounds

图 2 所示为根据 X 射线衍射谱计算出的 C15 结构 ZrCr_2 的晶格常数, 图中实线代表 C15 结构 ZrCr_2 晶格常数的理论值, 黑点表示经过计算得到的实验值。Chen 等^[3] 曾假设 Laves 相中的缺陷全部为反位置缺陷, 则 C15 结构的 Laves 相的晶格常数可以采用平均原子半径的方法计算。若用 a_R 表示 C15 型结构的晶格常数, C15 结构的 Laves 相单胞中 24 个原子的空间占有率为 71%, 可以得出如下公式:

$$0.71 \times a_R^3 = 24 \times 4 / 3 \pi r_{\text{ave}}^3 \quad (3)$$

式中 r_{ave} 为平均原子半径。它是根据组成原子 A, B 的原子半径和各自的摩尔分数计算得到:

$$r_{\text{ave}} = (1-x)r(\text{Zr}) + xr(\text{Cr}) \quad (4)$$

式中 x 为 Cr 的摩尔分数。对于 ZrCr_2 , $r(\text{Zr})$ 为 0.161 nm, $r(\text{Cr})$ 为 0.129 nm, $a_R = 7.112311 - 0.00281x$ 。

上式表明, 在 ZrCr_2 Laves 相范围内, 晶格常数与成分呈线性关系, 并随着半径较小的 Cr 原子的增多而逐渐减小。从图 2 中可以看出, C15 结构的 ZrCr_2 Laves 相的晶格常数随着 Cr 含量的增加而逐渐减小, 晶格常数与成分的关系与理论计算值基本相符。因此, 当成分偏离化学计量比时, ZrCr_2 化合物中存在着反位置缺陷。若成分处于富 Zr 区, 缺陷为 $\text{Zr} \rightarrow \text{Cr}$ 的反位置缺陷, 若成分处于富 Cr 区, 则缺陷为 $\text{Cr} \rightarrow \text{Zr}$ 的反位置缺陷。

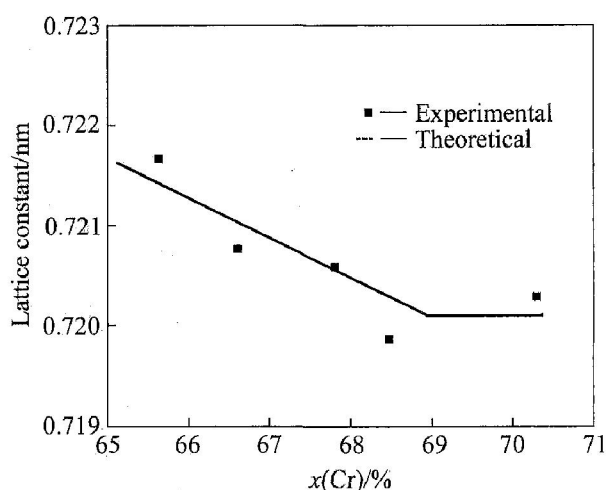


图 2 C15 结构 ZrCr_2 Laves 相化合物晶格常数与成分的关系

Fig. 2 Relationship between lattice constant and composition of ZrCr_2 Laves phase

为进一步分析 ZrCr_2 Laves 相化合物中的缺陷结构, 本文采用排水法测量了试样的密度。图 3 所示为 C15 结构 ZrCr_2 的密度随成分的变化关系。图

中实线为 Laves 相化合物中引入了反位置组分缺陷的化合物理论密度, 虚线为 Laves 相化合物中引入了组分空位后化合物的理论密度。空位型化合物的理论密度随着成分偏离计量比成分而迅速减小, 而反位置缺陷型化合物的理论密度则随着 Cr 含量的增加而缓慢减小。虽然实验测定的密度较反位置缺陷型的化合物理论密度低 1% 左右, 但其变化趋势与反位置缺陷的化合物密度的变化趋势完全一致。因此可以认为, 当成分偏离化学计量比时, C15 结构的 ZrCr_2 Laves 相化合物中存在着反位置(组分)缺陷, 不存在组分空位, 这与 Kanazawa 等^[2] 的研究结果存在差异。

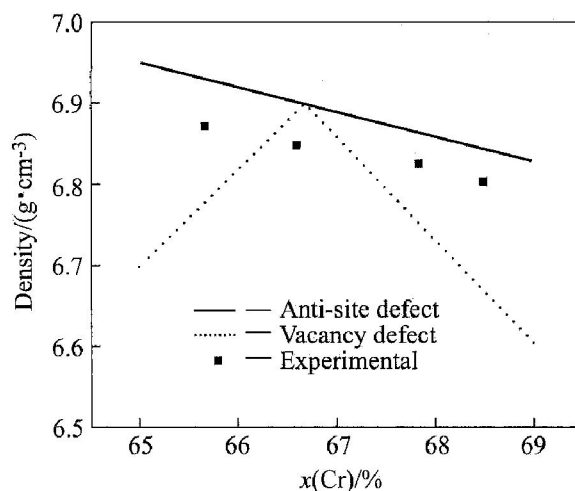


图 3 ZrCr_2 Laves 相化合物密度与成分的关系

Fig. 3 Relationships between density and composition of ZrCr_2 Laves phase compounds

如上所述, AB_2 型 Laves 相化合物属于拓扑密堆结构, 其基本堆垛单元由四层原子面组成, 也可以看作是由小原子 B 的单原子层和 A-B-A 的三原子层组成的复杂的空间网络结构。如果以希腊字母 (α , β , γ) 代表 A 原子, 以小写的英文字母 (a, b, c) 代表第一类型的 B 原子, 以大写的英文字母 (A, B, C) 代表第二类型的 B 原子, 那么 C15 结构的堆垛顺序可以表示为 $\alpha A \alpha c \beta B \beta a \gamma C \gamma b$ 。图 4 所示为 C15 的堆垛顺序结构示意图, 其中 [111] 方向垂直于纸面。正因为 TCP 相这种复杂的密堆结构, 其对组成原子半径尺寸的要求是非常严格的, 理想的 Laves 相的大小原子半径尺寸之比为 1.225。在 ZrCr_2 中, ZrCr_2 Laves 相的 Zr 原子半径与 Cr 原子半径之比为 1.25, 当成分为富 Cr 时, 多余 Cr 原子占据 Zr 位置; 当成分为富 Zr 时, 多余大半径的原子 Zr 占据小半径原子 Cr, 仅从原子几何尺寸考虑, 这将会引起严重的晶格畸变。反映在 Zr-Cr 二元相

图上, Cr 在 ZrCr₂ Laves 相中的溶解度要比 Zr 的溶解度大。Krcmar 等^[9]曾从理论上计算了 ZrCr₂ Laves 相化合物的点缺陷形成能, 发现这二种反位置缺陷的形成能相差不大, 均为 1.2 eV 左右; 而空位形成能则高达 4.7 eV, 这说明 ZrCr₂ Laves 相化合物的组分缺陷以反位置缺陷形式存在。从热力学方面考虑, 缺陷类型同化合物的形成焓密切相关。Neumann 已经证实, 负焓值越小 ((90 kJ/mol), B₂ 型金属间化合物越容易形成反位置组分缺陷, 反之, 则形成组分空位^[10]。Laves 相化合物的 NbCr₂, NbFe₂ 的生成焓分别为 -21, -63 kJ/mol^[11, 12], 本文作者孙坚等^[8]计算得到 ZrCr₂ 的形成焓为 29.9 kJ/mol, 因此在这些 Laves 相化合物中都观察到了反位置(组分)缺陷的存在。

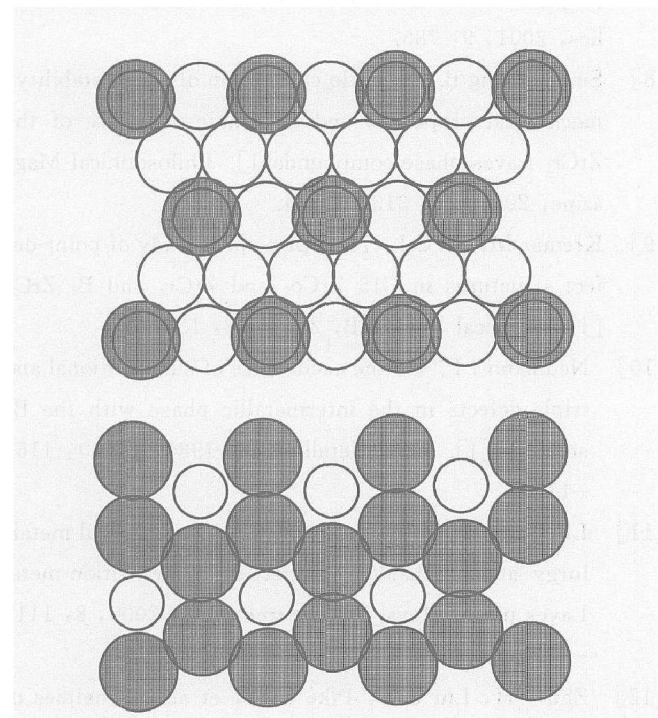


图 4 C15 结构 Laves 相化合物基本堆垛单元结构

Fig. 4 Structures of stacking unit of C15 Laves-phase

a) -αAα stacking structure; (b) -αcβ stacking structure

2.2 ZrCr₂ 的力学性质

利用显微硬度仪研究了 ZrCr₂ Laves 相金属间化合物的显微硬度和断裂韧性等力学性质, 其结果如图 5 所示。图中虚线为化学计量比成分。从图可以看出, 当成分处于富 Cr 区时, 硬度随着 Cr 含量的增加而减小; 同样在富 Zr 区, 其硬度值随 Zr 含量的增加而显著降低, ZrCr₂ Laves 相化合物的硬度在 66.6% Cr 成分点取得最大值。断裂韧性通过压痕诱发的裂纹长度来分析, 其典型的压痕及其诱发的裂纹扫描电镜照片如图 6 所示。从图 5 中还可

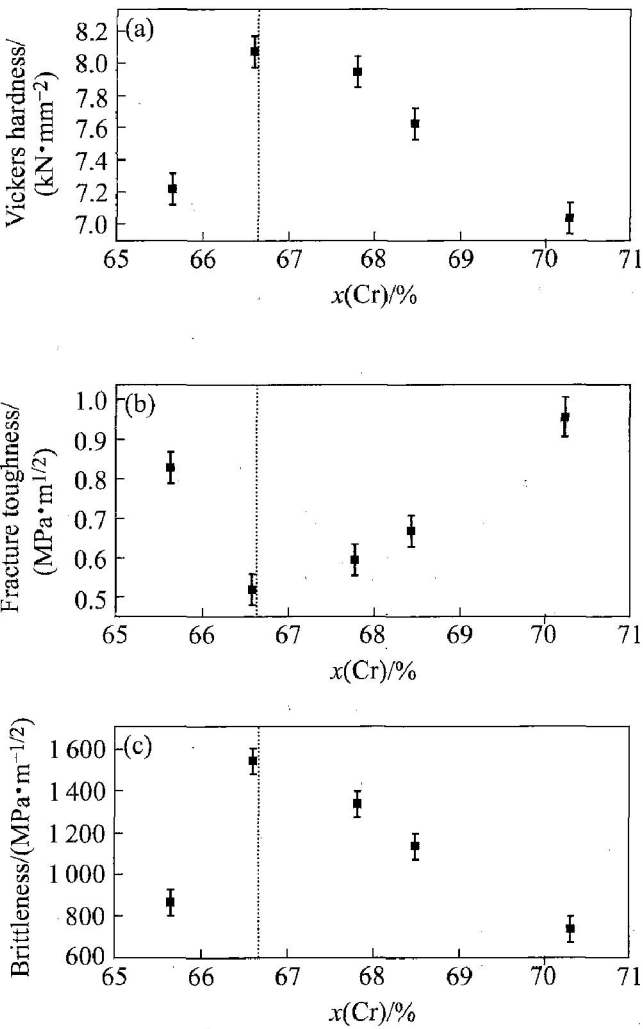


图 5 ZrCr₂ Laves 相化合物的显微硬度

Fig. 5 Relationships between Vickers hardness (a), fracture toughness (b), brittleness (c) and composition of ZrCr₂ Laves-phase compounds

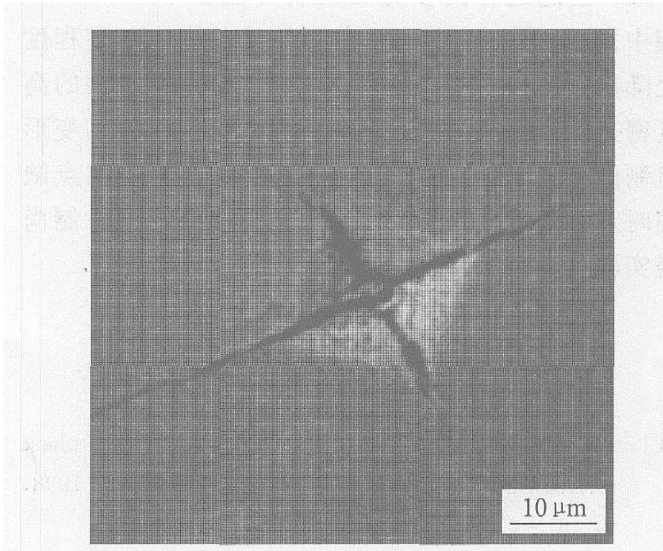


图 6 ZrCr₂ Laves 相典型压痕及诱发裂纹的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of typical indentation on ZrCr₂ Laves-phase compound

以看出, 当 ZrCr_2 的成分为 66.6% Cr 时, ZrCr_2 Laves 相化合物的断裂韧性最小; 随着成分偏离化学计量比, 材料的断裂韧性有所提高。脆性度 (Brittleness) 被定义为显微硬度与断裂韧性之比, 即 HV/K 。图 5 表明 ZrCr_2 的脆性度同样也在上述成分点取得最大值, 随着成分偏离化学计量比, ZrCr_2 的脆性越来越小。Chen 等^[7, 13] 也曾用这种方法测量过 TiCr_2 , HfCo_2 Laves 相化合物的断裂韧性, 研究发现 TiCr_2 , 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^[7, 14], 这与本文的研究结果趋势相同。因此可以认为 ZrCr_2 与上述 Laves 相化合物一样, 其硬度的最大值和断裂韧性的最小值应该出现在化学计量比成分。上述研究结果表明缺陷的存在使 Laves 相金属间化合物出现所谓“软化效应”。这与大多数金属间化合物不同 (如 NiAl , FeAl , TiAl 等), 缺陷的存在通常起着固溶强化作用, 使金属间化合物材料的硬度和强度提高, 其作用机理可以用金属间化合物中点缺陷与位错的交互作用来解释。而 Laves 相金属间化合物中反位置缺陷的存在降低了 ZrCr_2 的硬度值, 提高了 ZrCr_2 断裂韧性, 其作用机理目前尚不清楚。Laves 相金属间化合物由于其紧密堆垛的晶体结构, 在室温条件下位错的开动和机械孪生都是非常困难的。Hazzledine^[15] 曾提出 Laves 相金属间化合物的同步剪切变形机制, 孙坚等^[8] 的计算结果表明 ZrCr_2 Laves 相化合物的层错能较低, 为 $98 \sim 112 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 左右, 这与普通面心立方金属的层错能基本一致。上述这种同步剪切机制可能在 ZrCr_2 Laves 相中发生, 同时空位和反位置缺陷的引入一定程度上降低了 Laves 相化合物的紧密度, 使化合物的高度密排结构得到一些松弛, 更有利于同步剪切变形机制的进行。因此, 当 ZrCr_2 Laves 相中存在点缺陷时, 材料的脆性度有一定的改善, 其详细机制尚需实验证实。

REFERENCES

- [1] Akiba E, Iba H. Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution[J]. *Intermetallics*, 1998, 6: 461 - 470.
- [2] Kanazawa S, Kaneno Y, Inue H, et al. Microstructures and defect structures of ZrCr_2 Laves phase based intermetallic compounds[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 783 - 792.
- [3] Chen K C, Peterson E J, Thoma D J. HfCo_2 Laves phase intermetallics(part I): solubility limits and defect mechanisms[J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 771 - 783.
- [4] 鲁世强, 黄伯云, 贺跃辉, 等. 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, et al. Physical metallurgy of Laves phase alloys[J]. *Materials Review*, 2003, 17(1): 11 - 13.
- [5] Zhu J H, Liu C T. Defect structures in ZrCo_2 Laves phase[J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 2339 - 2347.
- [6] Lawn B R, Swain M V. Microfracture beneath point indentations in brittle solids[J]. *J Mater Sci*, 1975, 10: 113 - 122.
- [7] Chen K C, Chu F M, Kotula P G, et al. HfCo_2 Laves phase intermetallics(part II): elastic and mechanical properties as a function of composition[J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 785.
- [8] Sun J, Jiang B. Ab initio calculation of phase stability, mechanical properties and electronic structure of the ZrCr_2 Laves phase compounds[J]. *Philosophical Magazine*, 2004, 84: 3133 - 3144.
- [9] Krcmar M, Fu C L. First-principles study of point-defect structures in C15 ZrCo_2 and ZrCr_2 and $\text{B}_2 \text{ZrCo}$ [J]. *Physical Review B*, 2003, 68: 134110.
- [10] Neumann J P. On the occurrence of substitutional and triple defects in the intermetallic phase with the B_2 structure[J]. *Acta Metallurgica*, 1980, 28(3): 1165 - 1170.
- [11] Liu C T, Zhu J H, Brady M P, et al. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys[J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 1119 - 1129.
- [12] Zhu J H, Liu C T, Pike L M, et al. Enthalpies of formation of binary Laves phases[J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 579 - 595.
- [13] Chen K C, Allen S M, Livingston J D. Factors affecting the room-temperature mechanical properties of TiCr_2 -base Laves phase alloys[J]. *Mater Sci and Eng A*, 1998, 242: 162 - 173.
- [14] 鲁世强, 黄伯云, 贺跃辉, 等. Laves 相的力学性能[J]. *材料工程*, 2003, 5: 43 - 47.
LU Shi-qiang, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui, et al. Mechanical properties of Laves phase alloys[J]. *Materials Engineering*, 2003, 5: 43 - 47.
- [15] Hazzledine P M, Pirouz P. Synchroshear transformation in Laves phase[J]. *Scripta Metall Mater* 1993, 28: 1277 - 1282.

(编辑 陈爱华)