

合金元素对 Laves 相 TiCr_2 力学性能的影响^①

何玉定 曲选辉 黄伯云

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要 研究了合金元素 Nb, Mo, V 和 Ni 对 Laves 相 TiCr_2 室温力学性能的影响, 测量了抗压断裂强度、抗压断裂应变、显微硬度及断裂韧性。结果表明, 这些元素都能改善 TiCr_2 的室温力学性能, 其中 Nb 的作用较小, 而 V 和 Ni 的作用较大, 明显地降低抗压断裂强度和显微硬度, 提高断裂韧性。

关键词 Laves 相 TiCr_2 增塑 增韧 力学性能

中图法分类号 TG113.12

金属间化合物作为颇有开发潜力的高温结构材料已广泛引起了人们的兴趣。而 Laves 相是金属间化合物中最大的一族, 其中 Cr 与 Ti, Nb, Ta, Hf 和 Zr 形成的 Laves 相具有很高的熔点($> 1500\text{ }^\circ\text{C}$)和适当的密度; 并且由于大量 Cr 的存在, 使这类化合物具有非常好的高温抗氧化性和抗腐蚀性, 特别是其优异的抗热腐蚀性是其他金属间化合物无法比拟的。但由于 Laves 相的晶体结构复杂、晶胞尺寸及位错的滑移矢量大, 具有极大的本征脆性^[1], 严重地阻碍了 Laves 相铬化物走向工业化应用。本文通过在 TiCr_2 化合物中添加第三合金元素, 改变单相 TiCr_2 的变形阻力, 以期改善 Laves 相 TiCr_2 的室温力学性能。

1 实验方法

采用非自耗磁控电弧熔炼炉熔炼了 5 种成分的合金: Cr64Ti36 , Cr65Ti30Nb5 , Cr65Ti30Mo5 , Cr65Ti30V5 和 Cr62.5Ti36Ni1.5 。原料采用高纯度(99%以上)的海绵钛、铬块、铌条、钼片、钒粒和镍块。熔炼前原料经过 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5h 真空脱气。熔炼时炉膛抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 再充入 0.06 MPa 氩气。为了保证

成分的均匀性, 熔炼过程中采用电磁搅拌, 并反复熔炼 3 次。为了消除化学成分偏析和铸态树枝状晶, 铸锭采用 $1300\text{ }^\circ\text{C}$, 15h 均匀化退火。退火在硅钼棒高温炉中进行, 铸锭先放入石英管中抽真空至 $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 后封管。5 种成分的铸锭退火后用线切割切出 $d4\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 和 $d15\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的试样, 分别用来做抗压试验和测量显微硬度与断裂韧性。 $d15\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的试样打磨后还进行机械抛光, 至表面如镜面光亮。断裂韧性测试方法如下: 采用 HV-I 型轻负荷硬度计在每个试样上压出 5 个压痕, 施加的载荷保证有明显可见的裂纹出现, 载荷保持 20s。在 MeF₃A 型光学显微镜上用高的放大倍数测出压痕对角线长度和裂纹长度。测出 5 个压痕周边裂纹的总长度后, 除以 5, 得到每个压痕的平均裂纹长度; 再除以 4, 得到压痕每个尖角的“平均”裂纹长度。采用 Anstis 等根据弹塑性压痕断裂力学推出的方程来计算断裂韧性^[2], 需要的弹性模量采用 Fleischer 和 Zabala 所提供的值^[3]。

2 实验结果

2.1 抗压试验结果

① 国家自然科学基金资助项目 59571001 收稿日期: 1997-04-18; 修回日期: 1997-06-26

何玉定, 男, 32 岁, 博士研究生

合金 Cr64Ti36, Cr65Ti30Nb5, Cr65Ti30-Mo5, Cr65Ti30V5^[4] 和 Cr62.5Ti36Ni1.5^[5] 都处在 TrCr₂ Laves 相的单相区的成分范围内。这些合金的抗压断裂强度和抗压断裂应变值如表 1 所示, 表中数据为 3 个试样的平均值。

从表 1 可以看出, 添加合金元素 V 和 Ni, 可降低 Laves 相 TiCr₂ 的抗压断裂强度, 提高其抗压断裂应变。

2.2 显微硬度

显微硬度测量在 MeF₃A 型光学显微镜上进行, 施加载荷为 0.75 N。每个样打 5 个点, 所得数据均为 5 个点的平均值, 如表 2 所示。由表 2 可见, 添加合金元素 Nb, Mo, V 和 Ni 均降低 Laves 相 TiCr₂ 的显微硬度, 其中 V 和 Ni 的作用明显。

2.3 断裂韧性

压痕及尖角裂纹的示意图见图 1, p 为压头上施加的载荷, a 为压痕对角线长度之半, c

为尖角裂纹长度。当 $c \geq 2a$, 且裂纹尺寸不超过试样厚度的 1/10 时有: 断裂韧性 $K_{IC} = \sqrt{\frac{R}{V}}(E/H)^{1/2}(p/c^{3/2})^{1/2}$, $\sqrt{\frac{R}{V}}$ 是一个与材料无关的常数, 对于维氏压头压痕尖角的裂纹 $\sqrt{\frac{R}{V}}$ 取值为 0.02。 E 为弹性模量, 根据文献[3]报道, TiCr₂ 的 E 值为 184 GPa。HV 为维氏硬度值, $HV = p/(2a^2)$, 由上述方法测得各合金的断裂韧性值如表 3 所示。表中 a 和 c 的每个数据来自 5 个压痕的平均值。

合金 Cr64Ti36 和 Cr65Ti30Nb5 在 3 N 载荷作用下就有裂纹出现。Cr65Ti30Mo5 在 5 N 载荷作用下才出现裂纹。而合金 Cr65Ti30V5 和 Cr62.5Ti36Ni1.5 直到 10 N 的载荷作用下才出现明显可见的裂纹。图 2 和图 3 分别是合金 Cr65Ti36 和 Cr62.5Ti36Ni1.5 的压痕及尖角裂纹形貌, 从表中数据也可看出, 加入 Mo, V 和 Ni 后断裂韧性明显提高, 而 Nb 的增韧作用不大。

表 1 5 种合金的室温抗压断裂强度及抗压断裂应变值

Table 1 Compressive fracture strength and strain of five alloys at room temperature					
Alloy	Cr64Ti36	Cr65Ti30Nb5	Cr65Ti30Mo5	Cr65Ti30V5	Cr62.5Ti36Ni1.5
Compressive fracture strength/MPa	918	910	893	772	760
Compressive fracture strain/%	0	0	0	0.25	0.33

表 2 5 种合金的室温显微硬度(载荷 0.75 N)

Table 2 Microhardness HV of five alloys at room temperature (Load= 0.75 N)					
Alloy	Cr64Ti36	Cr65Ti30Nb5	Cr65Ti30Mo5	Cr65Ti30V5	Cr62.5Ti36Ni1.5
HV/MPa	9 080	8 900	8 590	8 150	7 900

表 3 5 种合金的室温断裂韧性值

Table 3 Fracture toughness of five alloys at room temperature					
Alloy	Cr65Ti36	Cr65Ti30Nb5	Cr65Ti30Mo5	Cr65Ti30V5	Cr62.5Ti36Ni1.5
Load/N	3	3	5	10	10
$a/\mu\text{m}$	15.0	16.0	27.2	55.3	56.7
$c/\mu\text{m}$	46.5	42.0	63.0	125.0	118.0
HV/MPa	6 530	5 740	3 310	1 600	1 530
$K_{IC}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	0.98	1.13	1.46	1.50	1.67

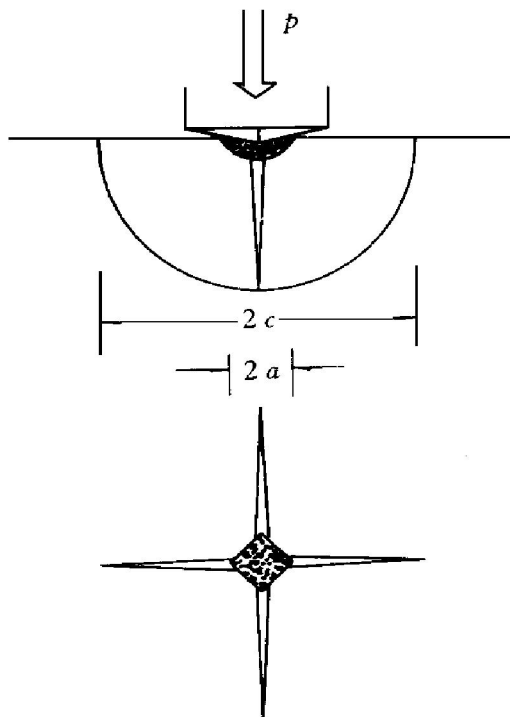


图 1 压痕及尖角裂纹示意图

Fig. 1 Schematic diagram of indentation and pointed cracks

p —Load; a —Half length of diagonal;
 c —Length of pointed crack

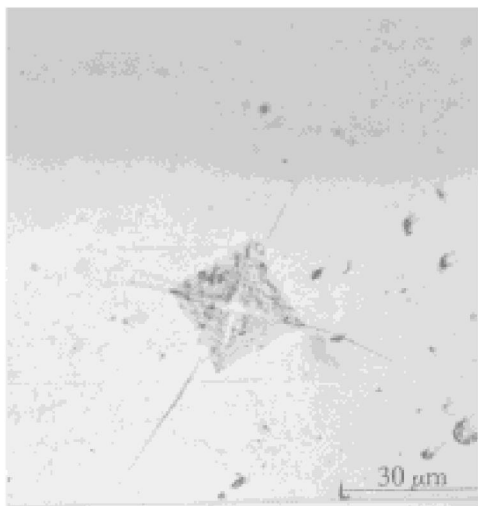


图 2 Cr64Ti36 的压痕及尖角裂纹形貌

Fig. 2 Indentation and pointed cracks of Cr64Ti36

综合以上实验结果可知, 在 TiCr_2 中加入第三合金元素 Nb, Mo, V 和 Ni 都有增塑和增韧的效果; 也能降低抗压断裂强度和显微硬度, 提高塑性和断裂韧性。其中 V 和 Ni 的增塑和增韧作用显著, Mo 的增塑和增韧作用不

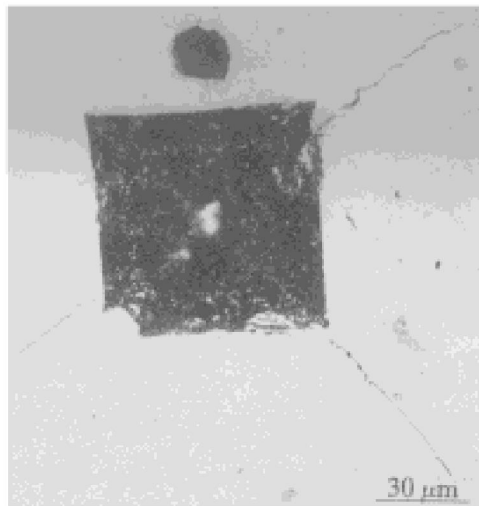


图 3 Cr62.5Ti36Ni1.5 的压痕及尖角裂纹形貌

Fig. 3 Indentation and pointed cracks of Cr62.5Ti36Ni1.5

如 V 和 Ni, 而 Nb 的两种作用都较小。

3 讨论

C15AB_2 结构如图 4 所示, 其堆垛顺序为 ...XYZXY ..., 属面心立方结构^[8, 9]。每个符号代表由四个原子层构成的一组, 每个希腊字母代表一个由 A 原子组成的 {111} 面, 而每个罗马字母代表一个由 B 原子组成的 {111} 面。小罗马字母代表密堆层(如 $\alpha\beta$ 层), 而大写的罗马字母代表松堆层(如 $\alpha A\alpha$ 层), 实心圆和空心圆表示原子分别属于相邻的 (011) 面。 C15 Laves 相的剪切变形一般出现在 $\alpha\beta$ (或者 $\beta\alpha\gamma$ 和 $\gamma\beta\alpha$) 层间, 而不会出现在 $\alpha A\alpha$ 层间, 这是因为 $\alpha\beta$ 等层间具有较小的剪切矢量。理论及实验研究表明^[6, 7]: Laves 相的晶体结构及其变形能力都取决于原子的尺寸因素。Cr 原子的直径为 $2.55 \text{ \AA}$, Ti 原子的直径为 $2.93 \text{ \AA}$, Nb 原子直径为 $2.94 \text{ \AA}$, Mo 原子直径为 $2.80 \text{ \AA}$, V 原子直径为 $2.72 \text{ \AA}$, Ni 原子直径为 $2.48 \text{ \AA}$ 。在 Laves 相 TiCr_2 中加入第三合金元素 Nb, Mo 和 V, Nb 原子尺寸都比 Ti 稍大。加入的 Nb 原子能连续地取代 TiCr_2 晶格中 Ti 原子的位置。Mo 和 V 的原子直径介于 Ti 和 Cr 之间, 因此, Mo 和 V 原子既可替代 TiCr_2 晶格中的

Ti 原子,也可替代 Cr 原子的位置。对 Laves 相 TiCr_2 , 加入这些第三合金元素以后,都可以增加如图 4 中所示的变形层(如 $\alpha\beta$ 层)中原子活动的自由空间,于是组成原子的上下移动变得较容易,减少了原子间的结合力,这就有利于原子之间进行复杂的同步剪切运动,即有利于不同的原子层同步地沿不同的方向协调一致地移动,因而较容易产生变形。在加入合金元素 Nb, Mo 和 V 后就降低了 Laves 相 TiCr_2 的显微硬度,提高了其断裂韧性。

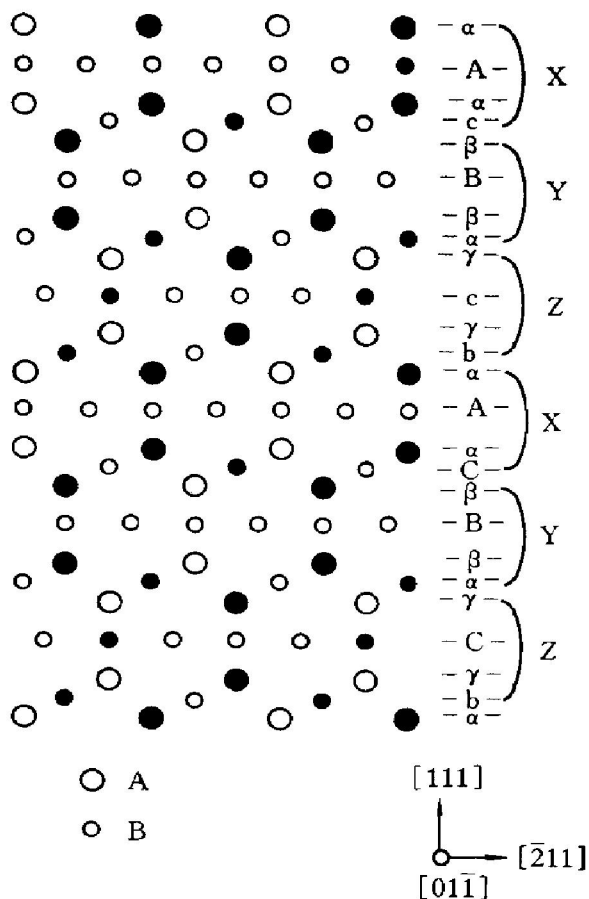


图4 C15AB₂ 结构示意图

Fig. 4 Structure scheme of C15AB₂

具有拓扑密堆结构的 Laves 相通常也可以看作是层状结构,主要原子层通常由较小的 B 原子所组成,在这些主要原子层中间镶嵌有原子半径较大的 A 原子^[10]。这些尺寸较小的 B 原子在 Laves 相 AB₂ 的变形过程中将起主导作用。要形成高度密堆和对称的 AB₂ Laves 相结构,必须满足原子间距 $D_{AA}/D_{BB} = 1.225$ 的条件。在最密堆情况下, $D_{AB} > 1/2(D_{AA} + D_{BB})$, 所以 A 和 B 原子并不相切,只有同类原子可以

相切。但实际上原子半径之比常常偏离理想值 1.225,而在 1.05~1.68 之间变化。当原子半径比偏离理想值时,为了达到高度密堆,组成原子就要发生膨胀或收缩,因此有可能出现 A-B 原子之间的接触,同时晶格内产生应变。 TiCr_2 的原子半径比为 1.14,远低于理想值。为了达到高度密堆, Cr 原子形成的亚晶格就要发生收缩,使变形更加困难。从而 Cr-Cr 成为阻碍 Laves 相 TiCr_2 变形的主要因素。在 Laves 相 TiCr_2 中加入第三合金元素 Nb, Mo 和 V 后,由于 Nb 仅取代 TiCr_2 晶格中的 Ti 原子,而 Mo 和 V 既可取代 Ti 原子,还能取代 Cr 原子的位置,因而 Nb 降低显微硬度和提高断裂韧性的作用不明显,而 Mo 和 V 正是由于可取代 TiCr_2 晶格中部分尺寸较小的 Cr 原子,使 Cr 原子形成的亚晶格的收缩得到一定程度的补偿,使变形容易进行,故有较好的增塑作用和增韧作用,明显地降低 TiCr_2 的显微硬度,提高断裂韧性。

至于 Ni 有较好的增塑作用和增韧作用,说明还有其他因素在影响着 Laves 相 TiCr_2 的力学性能,可能是由于 Ni 改变了 TiCr_2 的电子浓度,降低了堆垛层错能,有利于位错的分解运动,从而取得了良好的增塑和增韧效果,降低 TiCr_2 的显微硬度,提高其断裂韧性。

4 结论

(1) 在 TiCr_2 中加入第三合金元素 Ni, Mo 和 V, 可以提高 TiCr_2 的室温变形能力,降低其抗压断裂强度和显微硬度,提高其断裂韧性。

(2) 在 TiCr_2 中添加合金元素 Nb, Mo 和 V 后,这些元素的原子可以替代 TiCr_2 晶格中的 Ti 原子或 Cr 原子,减少变形阻力,表现出增塑作用和增韧作用。由于 Nb 原子仅取代 Ti 原子,而 Mo 和 V 原子除可以取代 TiCr_2 晶格中的 Ti 原子外,还能取代 Cr 原子位置,故 Nb 的作用较小,而 Mo 和 V 的增塑及增韧效果较大。

(3) 在 Laves 相 TiCr_2 中添加 Ni, 也具有较好的增塑和增韧效果。

REFERENCES

- 1 Takeyama M and Liu C T. Mater Sci and Eng, 1991, A132: 61.
- 2 Anstis G R, Chantikul P, Lawn B R *et al.* J Am Cer Soc, 1981, 64: 533.
- 3 Fleischer R L and Zabala R L. Metall Trans, 1990, 21A: 1951– 57.
- 4 Chen K C, Allen S M and Livingston J D. Mater Res Soc Symp Proc, 1995, 364: 1401– 06.
- 5 Xu Honghui(徐洪辉). PhD Dissertation. Changsha: Central South University of Technology, 1997.
- 6 Laves F. Theory of Alloy Phase. Cleveand, Ohio: ASM, 1956: 123.
- 7 Chu F and Pope D. Mater Sci Eng, 1993, A170: 39.
- 8 He Yuding, Qu Xuanhui, Huang Baiyun *et al.* Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(2): 123.
- 9 He Yuding(何玉定), Qu Xuanhui(曲选辉), Huang Baiyun(黄伯云) *et al.* The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(Suppl. 1): 115.
- 10 Liu Guoxun(刘国勋). Theory of Metallography(金属学原理). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 53.

EFFECT OF ALLOYING ELEMENTS ON MECHANICAL PROPERTIES OF TiCr_2 LAVES PHASE

He Yuding, Qu Xuanhui and Huang Baiyun

State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT An investigation was undertaken to study the effects of adding Nb, Mo, V or Ni on the room temperature mechanical properties of the Laves phase TiCr_2 . The compressive fracture strength, the compressive fracture strain, microhardness and fracture toughness were determined for the unalloyed and alloyed TiCr_2 . Results show that the addition of alloying elements Nb, Mo, V or Ni has good effects on mechanical properties of TiCr_2 at room temperature. Among them, Nb has less effects, while V and Ni have stronger effects, i. e., obviously decrease the compressive fracture strength and microhardness of the Laves phase TiCr_2 , and increase its fracture toughness.

Key words Laves phase TiCr_2 plasticity toughness mechanical properties

(编辑 彭超群)