

热暴露对 Cr-12Nb-4.4Ni 合金组织及性能的影响

邓莉萍^{1,2}, 霍俊宏¹, 鲁世强^{1,2}, 汤斌兵³

(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)

(3. 南昌大学, 江西 南昌 330031)

摘要: 对机械合金化+热压制备的 Cr-12Nb-4.4Ni 合金在 1200 °C 下分别热暴露 30, 50, 100 h, 研究了热暴露不同时间后合金的组织性能的变化。结果表明: 合金由 Cr 固溶体和 NbCr₂ 构成, Ni 主要存在于 NbCr₂ 中, 热暴露过程中物相稳定; 随着热暴露时间的延长, 合金中 Cr 固溶体颗粒长大而 NbCr₂ 颗粒尺寸变化不大, Ni 优先取代 Cr 的位置, 松弛了 NbCr₂ 结构, Cr/NbCr₂ 两相界面处压应力的增加, 促进了 Cr 固溶体中位错的出现和 NbCr₂ 颗粒中层错/孪晶密度的增加。随着热暴露时间的延长, 合金的室温抗压强度, 屈服强度和塑性应变虽略有降低, 但仍能保持较高的强度和良好的塑性, 热暴露 100 h 后, 其抗压强度, 屈服强度和塑性应变仍有 2170 MPa, 1406 MPa 和 9.5%。Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露 100 h 后仍具有良好的断裂韧性。

关键词: Cr 基合金; Laves 相; 热暴露; Ni; 晶体缺陷

中图分类号: TG144

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-4068-06

目前, 传统的镍基合金因受其熔点限制, 已无太大余地继续提高其使用温度, 寻找其他新型高温材料来满足更高温度的要求成为航空科技发展的必然要求^[1]。

相对于传统的镍基高温合金, 铬基高温合金具有更高的熔点, 更低的密度, 室温韧性较好, 良好的高温抗氧化性, 使其成为高温结构材料候选材料之一。在铬基合金中添加适量的铌可形成 Laves 相 NbCr₂, 它具有高熔点、优良的高温抗蠕变性能、良好的高温抗氧化性等优点, 使得 NbCr₂/Cr 合金得到越来越多的关注^[2-7]。

Liu 等^[8]采用真空熔铸+均匀化退火制备了添加 Ni 的 NbCr₂/Cr 合金, 结果表明, 适量 Ni 的添加对合金的室温压缩性能影响不大, 但会降低其高温强度。Li 等^[9]采用第一性原理计算了合金元素在 NbCr₂ 中的占位关系, 结果表明, 合金元素 Ni 优先取代 NbCr₂ 中 Cr 的晶格位置。

课题组前期研究表明, 相对于传统的真空熔铸法而言, 机械合金化+热压可制备得到微纳米晶的 NbCr₂/Cr 合金, 由于细晶强化和软第二相增韧的作用, 合金不仅具有较高的室温压缩强度, 同时还具有良好的室温塑性^[10], 而合金元素 Ni 的添加可有效提高

NbCr₂ 的室温塑性^[11]。

作为高温结构材料, 合金高温下长时间工作后组织和性能的稳定性同样是影响其实际工程应用的重要因素。细晶导致晶界增加, 体系的自由能增加, 合金处于亚稳状态, 随着温度的升高, 颗粒的粗化等现象不可避免, 从而引起其组织和性能的变化。

本工作通过机械合金化+热压制备 Cr-12Nb-4.4Ni 合金, 研究了热暴露后合金的室温组织和性能的变化。

1 实验

采用 Cr 粉 (99.5%, ≤150 μm), Nb 粉 (99.5%, ≤150 μm) 和 Ni 粉 (99.9%, ≤38 μm) 为原料, 通过机械合金化 (400 r/min, 20 h)+热压工艺 (1250 °C/30 min, 45 MPa, 随炉冷却) 制备了 Cr-12Nb-4.4Ni (at%) 合金。将制备的 Cr-12Nb-4.4Ni 合金真空环境, 1200 °C 下分别热暴露 30, 50, 100 h 后随炉冷却。

采用 D-8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对热暴露不同时间后的合金进行了物相分析; 利用阿基米德原理 (水介质) 计算了合金热暴露前后的相对密度的变化; 采用 HVS-1000 型显微硬度计测定了合金热暴露前后的维氏硬度的变化 (载荷: 1 kg, 加载时间: 15 s);

收稿日期: 2018-12-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51074092); 江西省自然科学基金 (20161BAB206113); 江西省教育厅落地计划项目 (KJLD14056); 江西省教育厅科技计划 (GJJ160677)

作者简介: 邓莉萍, 女, 1979 年生, 博士生, 南昌航空大学, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83863039, E-mail: denglp790331@aliyun.com

利用压痕法，采用 HV-50 型维氏硬度计测量了热暴露不同时间后的断裂韧性（载荷：30 kg，保压时间：15 s）。

断裂韧性 K_{IC} 的计算是根据 Thoma 等^[12]由弹塑性压痕断裂力学推出的方程：

$$K_{IC} = 0.02(E/H)^{1/2} P/c^{3/2} \quad (1)$$

式中： P 为施加的载荷，N； E 为弹性模量，GPa； H 为维氏硬度值，GPa； $2c$ 为尖角裂纹长度， μm 。

设 $2a$ 为压痕对角线长度，应用上式计算 K_{IC} 时，需满足 $c \geq 2a$ ，且裂纹尺寸不超过试样厚度的 1/10。

在 WDW-50 型电子式万能试验机上对热暴露不同时间后的合金进行了室温压缩试验，加载速度为 0.05 mm/min。

采用配有能谱仪的 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜（TEM）对部分合金进行了组织观察，加速电压 200 kV，透射试样通过离子减薄得到。

2 结果与讨论

2.1 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露前的物相及组织分析

图 1 是 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露前的 X 射线衍射图谱。由图可知，热暴露前的合金由 Cr 固溶体和 Laves

相 NbCr_2 构成；未发现含 Ni 的其他物相生成，Ni 固溶于 Cr 固溶体中和（或） NbCr_2 中。

图 2 是 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露前的 TEM 图。图 2b 和图 2c 分别是对图 2a 中的 A 和 B 位置所做的选区电子衍射（SAED）花样，分析可知，A 和 B 位置分别为 Cr 基体颗粒和 NbCr_2 颗粒。而图 2d 和图 2e 分别

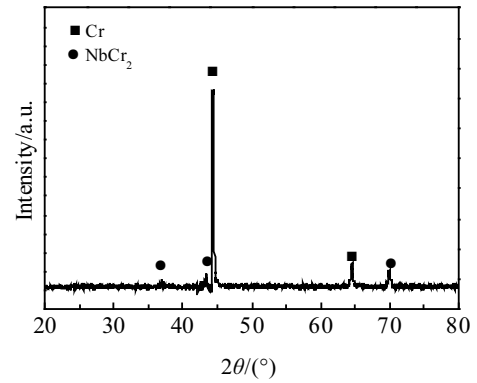


图 1 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露前的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of the unexposed Cr-12Nb-4.4Ni alloy

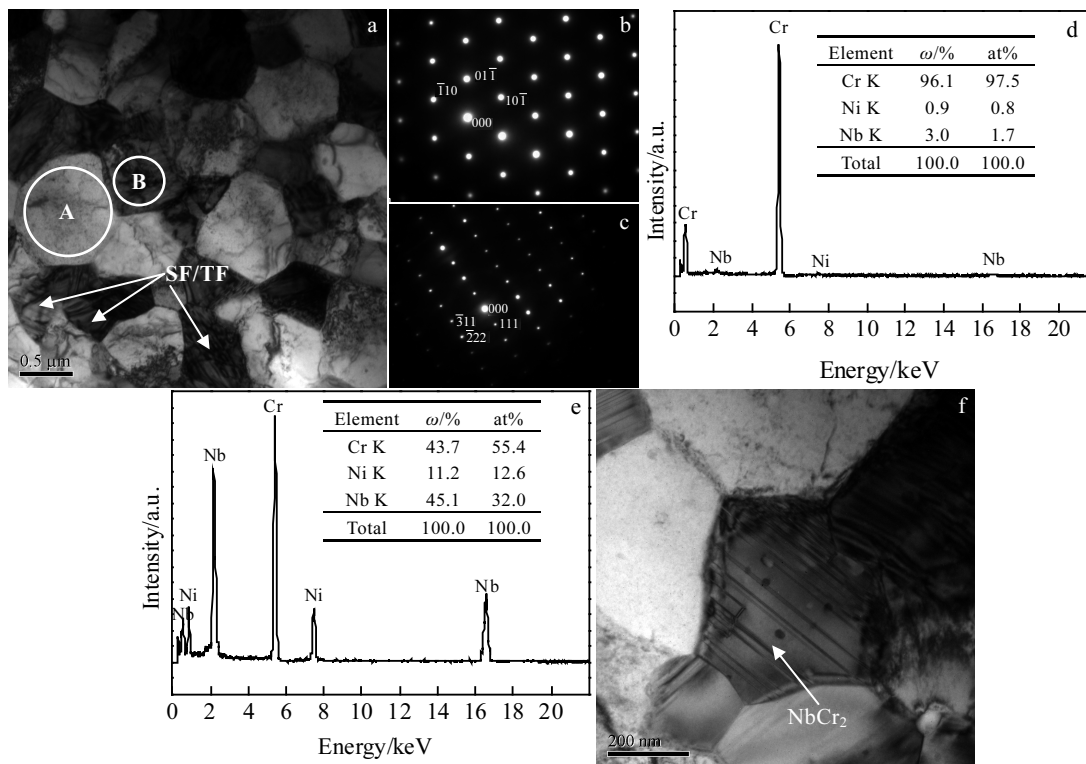


图 2 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露前的 TEM 图；图 2a 中 A 和 B 位置的 SAED 花样和 EDS 分析以及 NbCr_2 颗粒的结构
Fig.2 TEM image of the unexposed Cr-12Nb-4.4Ni alloy (a); SAED patterns (b, c) and EDS results (d, e) of Cr matrix (b, d) and NbCr_2 particle (c, e); (f) magnification of NbCr_2 particle

是对图 2a 中的 A 和 B 位置所做的能谱分析 (EDS)，分析可知，元素 Ni 绝大部分分布于 NbCr₂ 颗粒中而非 Cr 基体颗粒中，根据 Cr-Ni 相图^[13]可知，这是因为室温下 Ni 在 Cr 中的溶解度非常小所导致的。热暴露前，Cr-12Nb-4.4Ni 合金中 Cr 基体颗粒和 NbCr₂ 颗粒尺寸分别为 0.5~0.8 μm 和 0.2~0.4 μm；且 NbCr₂ 颗粒中存在一定的层错/孪晶结构，这是因为 NbCr₂ 颗粒为拓扑密排结构 (tcp)，原子排列紧密，单胞原子数达到 24，呈面心立方结构，与传统的体心立方结构不同的是其单层为四层原子，其中 Nb 原子和 Cr 原子各占两层，在内应力等条件下容易产生原子的错排，从而形成层错/孪晶结构^[14,15]。图 2f 是 NbCr₂ 颗粒的高倍组织，其内部的层错/孪晶结构更加清晰。

2.2 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露后的组织及性能分析

图 3 是 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的 X 射线衍射图谱。由图可知，热暴露过程中合金的物相稳定，没有明显变化，仍由 Cr 固溶体和 Laves 相 NbCr₂ 构成。

图 4 是 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的相对密度。由图可知，合金的相对密度在热暴露过程中非常稳定，基本维持在 98.8% 附近。

图 5 是 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的维氏硬度。由图可知，随着热暴露时间的延长，合金的维氏硬度呈下降趋势，硬度对孔隙形状不敏感，而主要取决于材料的孔隙率和颗粒尺寸。热暴露过程中合金的孔隙率较为稳定，对硬度起主要作用的是合金中的颗粒尺寸，随着热暴露时间的延长，合金中颗粒尺寸增加，从而导致其硬度下降。且前 30 h 的下降幅度较大，热暴露 30 h 后，合金的维氏硬度由热暴露前

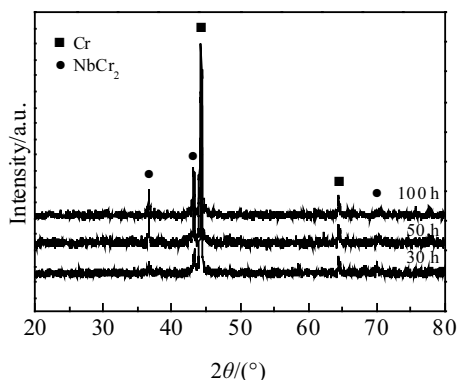


图 3 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of the Cr-12Nb-4.4Ni alloy thermally exposed for different time

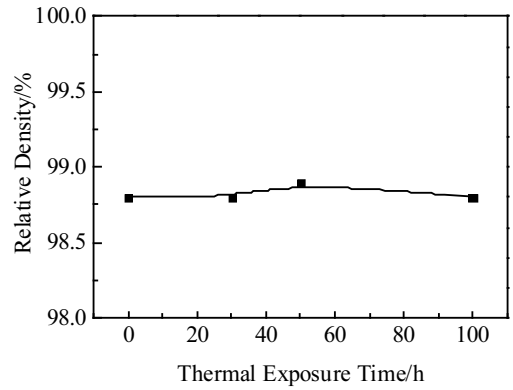


图 4 热暴露时间对 Cr-12Nb-4.4Ni 合金相对密度的影响

Fig.4 Effect of thermal exposure time on relative density of the as-thermally exposed Cr-12Nb-4.4Ni alloy

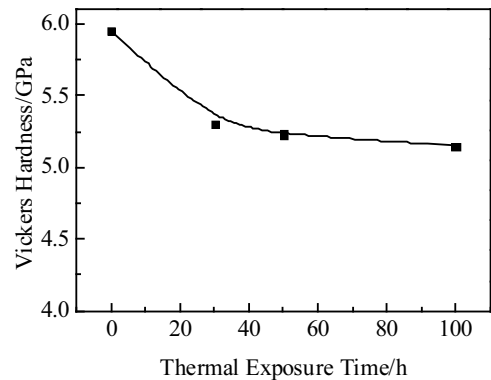


图 5 热暴露时间对 Cr-12Nb-4.4Ni 合金维氏硬度的影响

Fig.5 Effect of thermal exposure time on Vickers hardness of the as-thermally exposed Cr-12Nb-4.4Ni alloy

的 5.95 GPa 下降至 5.30 GPa，下降了 10.9%，而后续 70 h 的热暴露，合金的维氏硬度仅下降了 2.8%，较为稳定。

压痕法测量断裂韧性过程中，发现热暴露前后的 Cr-12Nb-4.4Ni 合金压痕或无裂纹产生或裂纹长度不满足公式 (1) 所需的 $c \geq 2a$ 。同等条件下，裂纹的长短反应了合金的断裂韧性的变化，裂纹长度越短，断裂韧性越好，合金热暴露前后的压痕形态说明合金在整个热暴露过程中保持了良好的断裂韧性。图 6 是合金热暴露前和热暴露 100 h 后的压痕。

图 7 是 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的室温压缩应力应变曲线。由图可知，合金具有较高的抗压强度，热暴露前后其值不低于 2000 MPa；同时热暴露过程中合金具有良好的塑性，尤其是前 50 h，即

合金在热暴露过程中保持了良好的强韧性。这主要是因为热压制备了颗粒尺寸为微纳米级的合金，晶粒的细化在提高了合金的强度的同时，也提高了其室温塑性。

图 8 是 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的

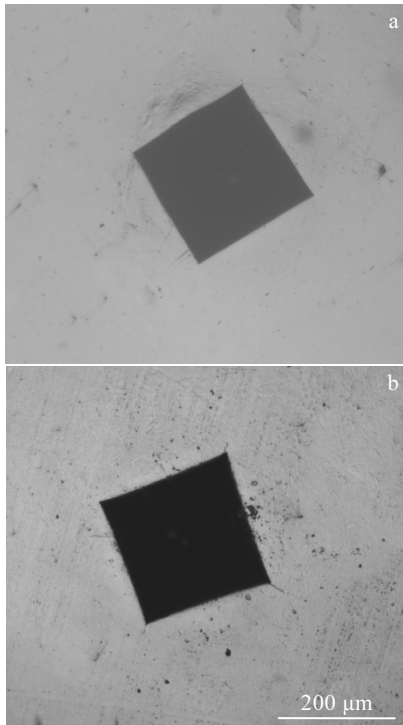


图 6 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的压痕照片
Fig.6 Indentations of the Cr-12Nb-4.4Ni alloy thermally exposed for different time: (a) 0 h and (b) 100 h

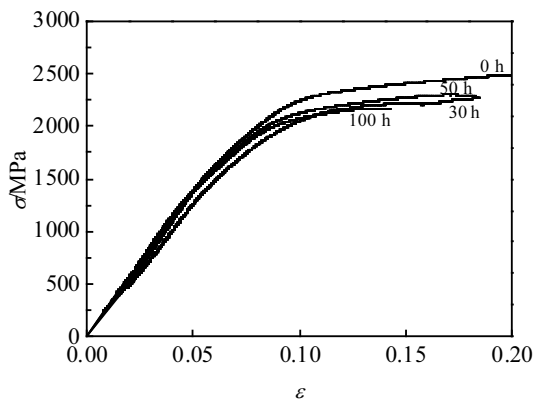


图 7 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的室温压缩应力应变曲线
Fig.7 Room-temperature compression stress-strain curves of the Cr-12Nb-4.4Ni alloy thermally exposed for different time

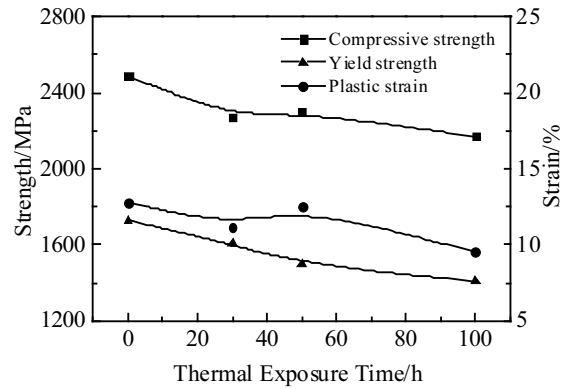


图 8 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露不同时间后的室温压缩性能
Fig.8 Room-temperature compressive properties of the Cr-12Nb-4.4Ni alloy thermally exposed for different time

室温压缩性能的变化。由图可知，随着热暴露时间的延长，合金的抗压强度和屈服强度基本呈下降趋势，强度的下降主要与颗粒的长大有关；而塑性应变在整个热暴露过程中均较高。热暴露 100 h 后，合金的抗压强度，屈服强度和塑性应变分别由热暴露前的 2489 MPa, 1729 MPa 和 12.8% 变化为 2170 MPa, 1406 MPa 和 9.5%。

图 9 是 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露 100 h 后的 TEM 图。能谱分析 (图 9b 和图 9c) 可知，热暴露过程中，Ni 元素的分布稳定，仍主要存在于 NbCr₂ 颗粒中。Cr 基体颗粒尺寸增大至 0.8~1.0 μm，而 NbCr₂ 颗粒尺寸变化不大 (图 9a)。当温度超过 800 °C 后，Cr 的热膨胀系数从室温下的 8.2 × 10⁻⁶ °C⁻¹ 增大至 14.9 × 10⁻⁶ °C⁻¹ [16]；而 NbCr₂ 的热稳定性好，从室温到 1200 °C 热膨胀系数变化不大 [17]。由于两相的热膨胀系数的差异以及随热暴露时间延长，两相颗粒长大速率的不同，导致 Cr/NbCr₂ 两相界面处压应力增加。Cr 对 NbCr₂ 的压应力促进了 NbCr₂ 颗粒中原子的运动，从而使其内部出现高密度的层错/孪晶 (图 9d)；而 NbCr₂ 对 Cr 的压应力促进了 Cr 基体颗粒中位错的运动 (图 9e)。

Cr、Nb 和 Ni 的原子半径分别为 0.128、0.145 和 0.125 nm。分析可知，(R_{Nb}-R_{Ni})/R_{Nb} >> (R_{Cr}-R_{Ni})/R_{Cr}，因而 Ni 更易取代 NbCr₂ 中 Cr 原子的晶格位置；同时，Ni 的原子尺寸略小于 Cr，在一定程度上松弛了 NbCr₂ 的结构，Ni 取代 Cr 后，将在 NbCr₂ 中形成结构空位或反位置点缺陷，这些晶格缺陷的出现，有助于 Laves 相的同步剪切变形机制的进行，从而提高了合金的变形能力和断裂韧性 [18-20]。

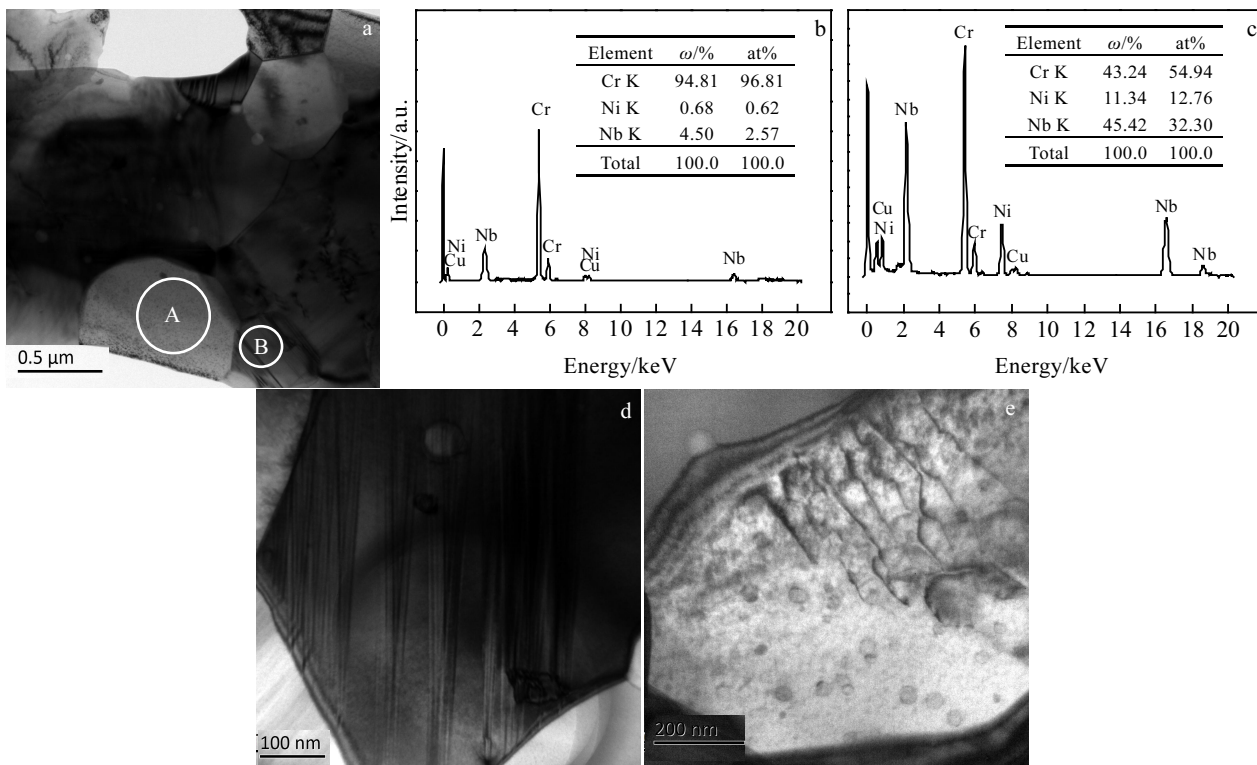


图 9 Cr-12Nb-4.4Ni 合金热暴露 100 h 后的 TEM 图

Fig.9 TEM image of the Cr-12Nb-4.4Ni alloy thermally exposed for 100 h (a); EDS results of Cr matrix (area A in Fig.9a) (b) and NbCr₂ particle (area B in Fig.9a) (c); magnification of NbCr₂ particle (d) and Cr matrix (e)

3 结 论

1) Cr-12Nb-4.4Ni 合金由 Cr 固溶体和 NbCr₂ 构成, Ni 主要分布于 NbCr₂ 中, 热暴露过程中物相稳定。热暴露过程中, 合金中 Cr 基体颗粒尺寸增加, 而 NbCr₂ 颗粒尺寸较为稳定。

2) 随着热暴露时间的延长, Cr/NbCr₂ 两相界面处压应力增加, Cr 基体中位错的出现和 NbCr₂ 颗粒中层错/孪晶密度的增加以及 Ni 对 NbCr₂ 结构的松弛效果, 使得 Cr-12Nb-4.4Ni 合金 1200 °C 下热暴露 100 h 后仍具有良好的室温断裂韧性和压缩性能。

参考文献 References

[1] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871

[2] Kumara K S, Pang L, Horton J A et al. *Intermetallics*[J], 2003, 11(7): 677

[3] Liu C T, Zhu J H, Brady M P et al. *Intermetallics*[J], 2000, 8(9-11): 1119

[4] Takeyama M, Liu C T. *Materials Science and Engineering A*[J], 1991, 132: 61

[5] Takasugi T, Kumar K S, Liu C T et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 260: 108

[6] Li K W, Li S M, Zhao S X et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2013, 26(6): 687

[7] Li Kewei(李克伟), Li Shuangming(李双明), Fu Hengzhi(傅恒志). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(6): 663

[8] Liu C T, Tortorelli P F, Horton J A et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 214(1-2): 23

[9] Li C L, Wang B, Li Y S et al. *Intermetallics*[J], 2009, 17: 394

[10] Xiao Xuan(肖璇), Lu Shiqiang(鲁世强), Ma Yanqing(马燕青) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 119

[11] Nie X W, Lu S Q, Wang K L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 502(1-2): 85

[12] Thoma D J, Nibur K A, Chen K C et al. *Material Science and Engineering A*[J], 2002, 329-331: 408

[13] Turchi P E A, Kaufman L, Liu Z K. *Calphad*[J], 2006, 30(1):

- [14] Yang Z Q, Chisholm M F, Yang B *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(6-7): 2637
- [15] Luzzi D E, Rao G, Dobbins T A *et al. Acta Materialia*[J], 1998, 46(8): 2913
- [16] Hu Liang(胡亮), Chen Jiayi(陈加希), Peng Jianrong(彭建蓉). *Chromium Resources and Advanced Chromium Alloys* (铬资源与先进铬合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010
- [17] Hong S, Fu C L. *Intermetallics*[J], 2001, 9(9): 799
- [18] Takasugi T, Yoshida M, Hanada S. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(2): 669
- [19] Wu B, Liu H L, Huang C R *et al. Intermetallics*[J], 2013, 35(2): 104
- [20] Zhou Ou(周鸥), Yao Qiang(姚强), Sun Xuesong(孙学松) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(9): 1603

Effect of Thermal Exposure on Microstructure and Properties of Cr-12Nb-4.4Ni Alloy

Deng Liping^{1,2}, Huo Junhong¹, Lu Shiqiang^{1,2}, Tang Binbing³

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

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

(3. Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: The Cr-12Nb-4.4 Ni alloy, prepared by mechanical alloying and hot pressing, was thermally exposed at 1200 °C for 30, 50 and 100 h. Then, the microstructure and properties of the thermally exposed Cr-12Nb-4.4Ni alloy were studied. The results show that the phase constituent is stable during the thermal exposure process. It consists of Cr solid solution (Cr_{ss}) and NbCr₂, and Ni is mainly presented in NbCr₂. The grain size of Cr_{ss} increases with the increase of thermal exposure time, while the grain size of NbCr₂ particle has no obvious change. The NbCr₂ structure becomes loose due to the replacement of Cr by Ni. The increase of compressive stress in the phase interface of Cr/NbCr₂ promotes the emergence of dislocations in Cr matrix and the increase of stacking fault/twinning fault in NbCr₂ particles. With the thermal exposure time increasing, the compressive strength, yield strength and plastic strain of the Cr-12Nb-4.4Ni alloy decrease slightly while the alloy still remains relatively high room temperature strength and good plastic during the thermal exposure process. After thermal exposure for 100 h, the compressive strength, yield strength and plastic strain are 2170 MPa, 1406 MPa and 9.5%, respectively. The Cr-12Nb-4.4Ni alloy can keep good fracture toughness after thermal exposure for 100 h.

Key words: chromium-base alloy; Laves phase; thermal exposure; Ni; crystal defects

Corresponding author: Lu Shiqiang, Ph. D., Professor, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863039, E-mail: niatlusq@126.com