

# Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 TaCr<sub>2</sub> 合金组织和抗氧化性能的影响

姚 敬<sup>1,2</sup>, 鲁世强<sup>1,2</sup>, 肖 璇<sup>2</sup>, 李贵发<sup>2</sup>, 邓莉萍<sup>1,2</sup>, 陈德志<sup>2</sup>

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

(2. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

**摘 要:** 采用机械合金化+热压工艺制备了 TaCr<sub>2</sub>-xNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, at%), 研究了 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 TaCr<sub>2</sub> 合金组织及抗氧化性能的影响。结果表明: Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要存在于 Ta 固溶体中, 对合金的物相和晶型不产生显著影响, 合金仍以 TaCr<sub>2</sub> 相为主, 并含有少量富 Ta 相和 Cr 固溶体。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加使得 TaCr<sub>2</sub> 合金 1200 °C 氧化 100 h 的增重减少(仅为纯合金的 47.9%); 使氧化膜呈不连续的多层分布, 且 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 促进氧化层物相分层。

**关键词:** Laves 相 TaCr<sub>2</sub>; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 组织; 抗氧化性能

**中图分类号:** TG144

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)03-1015-07

现代航空发动机所需要的推力和燃油经济性强烈依赖并受限于用于热端部件的高温合金。以 Trent 发动机上使用的第 4 代镍基单晶合金 RR3010 为例, 其承温能力达到 1180 °C, 但金属镍的熔点 1455 °C 是镍基高温合金承温能力的绝对极限<sup>[1]</sup>, 继续提高其使用温度的空间已经很小<sup>[2]</sup>。因此, 开发新的超高温材料作为镍基高温合金的有益补充有着重要的现实意义。

金属元素 Cr 与过渡族金属 Nb、Ti、Ta、Zr、Hf 等形成的 Laves 相铬化物<sup>[3-5]</sup>, 它们有着高于 1500 °C 的熔点, 密度适中, 在高温抗氧化性、蠕变性能<sup>[6]</sup>等方面表现卓越, 其使用温度可望超越镍基高温合金的上限使用温度, 是一种颇具开发潜力的新型高温结构材料。其中, TaCr<sub>2</sub> 的熔点高达 2020 °C<sup>[7]</sup>。Cr-(6~10)Ta(at%)合金在 1200 °C 的抗拉强度仍有 350 MPa<sup>[8]</sup>, 而大多数镍基合金高温合金在此温度下强度已基本消失<sup>[9]</sup>。

稀土元素活性强, 具有独特的化学性能。对材料的组织和性能均有较大的影响。陈云婧<sup>[10]</sup>等向 Ba<sub>0.09</sub>(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>0.91</sub>Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 高温无铅压电陶瓷中掺杂 Nd, 由于 Nd<sup>3+</sup> 的离子半径( $r_{Nd^{3+}}=0.0983$  nm)小, 进入晶格形成置换固溶体产生晶格畸变, 对陶瓷压硬度韧性的提高有重要作用。徐自伟<sup>[11]</sup>等人的研究表明, 适量的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够促进镁质耐火材料的烧结, 提高材料的致密度。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与镁质材料中的成分完全反应转化新的稀土化合物进入到晶界中。宋闪光<sup>[12]</sup>等人研究稀土掺杂 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 YSZ/(Ni,Al)复合涂层组织与性能的影响发现, 随着氧化时间的增加, 掺杂稀土元素钆的涂

层裂纹明显变少, 涂层更加致密和平整, 与基体之间具有更高的结合强度。1100 °C 空气氛围下等温氧化过程中, 掺杂稀土元素钆的复合涂层的抗高温氧化性能比未掺杂稀土元素的涂层的抗高温氧化性能显著提高。田久英<sup>[13]</sup>等用共沉淀法制备 Nd 修饰 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>(x=0.8, 0.6, 0.2)固溶体, 物相分析表明并未出现 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单一氧化物的特征衍射峰, 但 Nd 的掺杂明显改善 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 固溶体的还原性能和高温热稳定性。刘为杰<sup>[14]</sup>等采用机械合金化+热压工艺制备了添加 0.125%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Nb-22.5Cr 合金, 合金在 1200 °C 温度下热暴露 100 h 后, 硬度、室温压缩性能的变化幅度减小, 表明 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加可提高 Nb-22.5Cr 合金的热稳定性。

目前, 关于 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 合金组织和性能的影响的报道很少见到。为了充分发挥 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 作为高强高温结构材料应用的潜力, 本工作研究了 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 TaCr<sub>2</sub> 合金组织及高温氧化行为的影响并探讨其对 TaCr<sub>2</sub> 高温氧化行为影响的作用机制。

## 1 实 验

通过机械合金化(400 r·min<sup>-1</sup>/30 h)+热压工艺(1350°C/1 h, 45 MPa)制备试样。实验所用 Cr(粒度小于 147 μm), Ta(粒度小于 147 μm)和 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(粒度小于 74 μm)粉, 纯度都大于 99.5%。Ta/Cr 原子配比为 1:2, 所添加的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量(原子分数, 下同)分为: 0.125%、0.25%、0.50%和 0.75%。热压试样脱模后, 磨抛到 1500# 水砂纸, 之后借助超声波清洗以及烘干处理、待测。

收稿日期: 2018-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(51074092, 51161020); 航空科学基金(2015ZF56024)

作者简介: 姚 敬, 女, 1980 年生, 博士生, 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016, 电话: 025-84893601, E-mail: niat\_yaojing@126.com

组织观察所用扫描电镜(SEM)型号为Nova Nano SEM450。借助D8 ADVANCE型XRD设备, 辅以扫描电镜(SEM)及能谱(EDS), 型号(INCA 250 X-Max 50)分析来确定合金物质的物相构成以及Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的分布。

在氧化试验开始前, 在1200 °C将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚烧至稳定状态。试样放置Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚中, 在1200 °C空气中开展氧化实验。在拟定时间点取出试样, 静置10 min待试样冷却后, 用分析天平测量试样和坩埚的总质量及试样单独(不包括自然剥落的氧化皮)的质量。测得恒温氧化动力学曲线和循环氧化动力学曲线。天平精度为0.1 mg。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对Laves相TaCr<sub>2</sub>合金组织的影响

图1是原料粉的XRD图谱。经30 h球磨后, 元素粉显著细化, Ta和Cr相互固溶, 没有发现TaCr<sub>2</sub>相。图1中c未发现Nd或Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射峰, 且在30 h球磨中, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>未促成Laves相TaCr<sub>2</sub>的合成。添加Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>球磨介质粘粉量比Cr-Ta体系明显降低。源于Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在金属粉末表面的吸附, 降低了金属粉末的表面能<sup>[15]</sup>, 降低了粉末向磨球和罐壁吸附的驱动力, 同时也降低了金属粉末颗粒之间充分接触以实现TaCr<sub>2</sub>合金化的驱动力。

球磨粉热压后, 对所有Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量试样进行X射线衍射分析, X射线衍射谱见图2。各试样的XRD图谱物相接近, 几乎全部为TaCr<sub>2</sub>相, 且TaCr<sub>2</sub>相没有发生晶型变化。除TaCr<sub>2</sub>相, 各试样中均含有少量Cr相和Ta相。

图3是1350 °C/1 h热压试样的SEM照片。添加0.25%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后, 根据背散射电子形成的原子序数衬度和图2 XRD物相分析, 图3b中A和B箭头所指的块状物分别是聚集了的富Cr相和富Ta相。结合能谱数据(表1), 图3c中数字1~3所示依次为TaCr<sub>2</sub>基体、富Ta相和富Cr相。当Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量增加至0.75%, TaCr<sub>2</sub>合金基体上出现了如图3d中箭头3所示的, 衬度介于富Ta相和富Cr相之间的相。据表1和图2可知, 该相主要由Ta(Nd)固溶体构成。

为进一步求证Nd在TaCr<sub>2</sub>合金中的存在方式, 采用基于第一性原理的Dmol<sup>3</sup>软件, 考察了Nd替换C15结构中的Cr或Ta位后的TaCr<sub>2</sub>(Nd)结构稳定性, 模型如图4所示。

根据热力学知识, 形成热表示材料的形成能力, 它是指纯金属形成合金后放出或吸收的热量; 结合能表示材料的稳定性, 结合能是指将自由原子结合为晶体所释放的能量, 或将合金拆成气体原子时外界所做

的功。根据定义, TaCr<sub>2</sub>(Nd)金属间化合物的结合能(ΔE)和形成热(ΔH)的计算方法为:

$$\Delta E = [E_{\text{total}} - lE_{\text{Ta}}^{\text{gas}} - mE_{\text{Cr}}^{\text{gas}} - nE_{\text{Nd}}^{\text{gas}}] / [l + m + n] \quad (1)$$

$$\Delta H = [E_{\text{total}} - lE_{\text{Ta}}^{\text{crystal}} - mE_{\text{Cr}}^{\text{crystal}} - nE_{\text{Nd}}^{\text{crystal}}] / [l + m + n] \quad (2)$$

式中, E<sub>total</sub>表示TaCr<sub>2</sub>(Nd)超胞的总能量, TaCr<sub>2</sub>、TaCr<sub>2</sub>(Nd→Cr)和TaCr<sub>2</sub>(Nd→Ta)超胞总能量, 分别是-132489.0828 Ha、-140975.1794 Ha和-127576.1031 Ha (Hartree, 简称 Ha, 能量单位, 1 Ha=27.211 eV)。l、m和n分别为系统中Ta、Cr和Nd原子个数; E<sub>Ta</sub>、E<sub>Cr</sub>和E<sub>Nd</sub>分别为bcc-Ta、bcc-Cr和hcp-Nd晶体单原子能量, 其中E<sub>Ta</sub>=-14453.0950 Ha、E<sub>Cr</sub>=-1054.0220 Ha、E<sub>Nd</sub>=-19080.5395 Ha。E<sub>gas</sub><sup>Ta</sup>、E<sub>gas</sub><sup>Cr</sup>和E<sub>gas</sub><sup>Nd</sup>分别表示气态Ta原子、Cr原子和Nd原子的能量。在气态原子的能量计算中, 本研究采用了一个10 nm×10 nm×10 nm

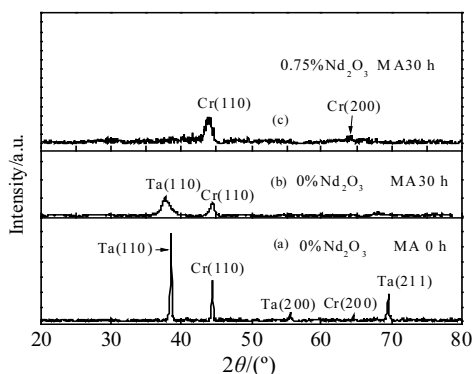


图1 原料粉的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of raw material powders with Cr-Ta, MA 0 h; Cr-Ta, MA 30 h; Cr-Ta-0.75%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MA 30 h

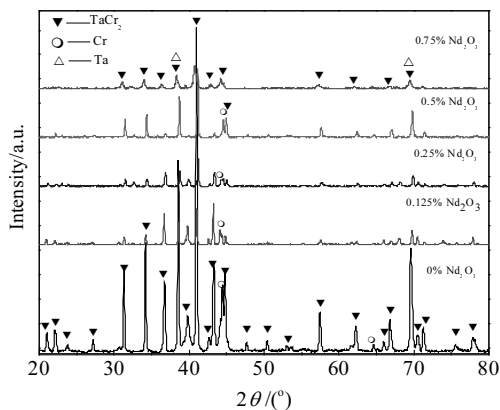


图2 不同Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量的TaCr<sub>2</sub>合金XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of TaCr<sub>2</sub> alloys with different Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents

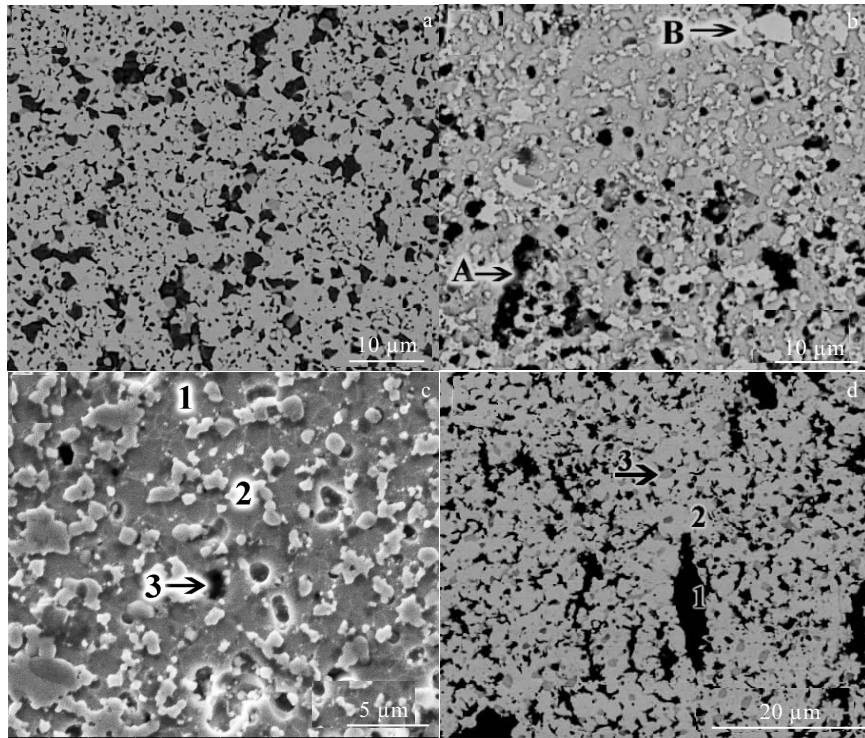


图 3 不同  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  添加量  $\text{TaCr}_2$  合金 SEM-BE 照片

Fig.3 SEM-BE images (a, b, d) and SE image (c) of  $\text{TaCr}_2$  alloy with different  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  contents: (a) 0%, (b, c) 0.25%, and (d) 0.5%

表 1 图 3 中 Laves 相  $\text{TaCr}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  试样 EDS 能谱分析

Table 1 EDS results of Laves phase  $\text{TaCr}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  alloy in Fig.3

Point	Composition/at%			Phase composition
	Cr	Ta	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	
1	63.5	36.5	-	$\text{TaCr}_2$
Fig.3c 2	47.68	52.32	-	Ta- $\text{TaCr}_2$
3	77.61	22.39	-	Cr- $\text{TaCr}_2$
1	100	-	-	Cr
Fig.3d 2	46.92	53.08	-	Ta- $\text{TaCr}_2$
3	5.98	73.39	20.63	Ta solid solution

的盒子, 在其中心位置, 即相对坐标为(0.5, 0.5, 0.5)处, 放置一个 Ta 原子、Cr 原子或 Nd 原子, 然后进行原子位置和晶胞结构的弛豫, 弛豫后的能量值分别为

$$E_{\text{gas}}^{\text{Ta}} = -14452.8040 \text{ Ha}, E_{\text{gas}}^{\text{Cr}} = -1053.8448 \text{ Ha} \text{ 和 } E_{\text{gas}}^{\text{Nd}} =$$

-9540.1702 Ha, 将所得到的数据代入到公式(1)和(2)计算, 结果如表 2 所示。由表 2 可见,  $\text{TaCr}_2$  形成热很低, 只有  $\Delta H = 0.7839 \text{ eV}$ , 表面  $\text{TaCr}_2$  的形成能力非常低。但是它的结合能  $\Delta E = -5.8204 \text{ eV}$ , 表明它一旦形成后, 结合力非常强, 这与它是 Laves 金属间化合物特性相一致。进一步考察了 Nd 分别以置换式占位 Cr

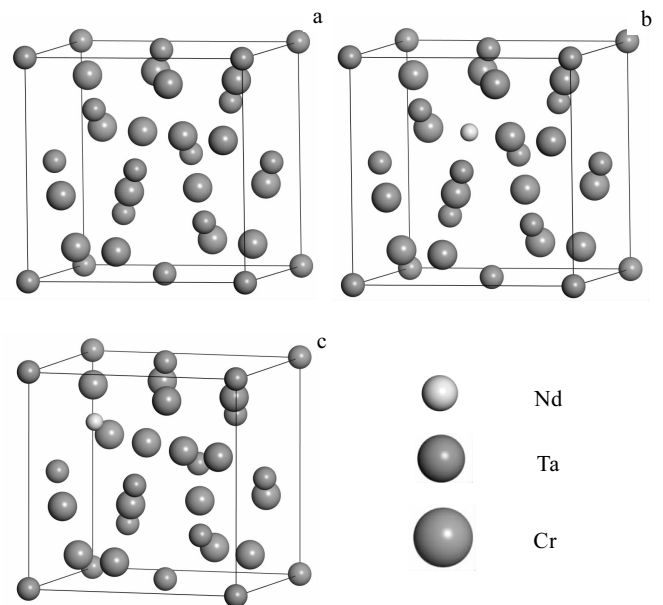


图 4 Nd 掺杂 C15 型  $\text{TaCr}_2$  的计算模型

Fig.4 Calculation models of  $\text{TaCr}_2$  doped with Nd: (a)  $\text{TaCr}_2$  model; (b) the model of  $\text{Nd} \rightarrow \text{Cr}$  in  $\text{TaCr}_2$ ; (c) the model of  $\text{Nd} \rightarrow \text{Ta}$  in  $\text{TaCr}_2$

表 2 Nd 掺杂 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物的结合能(ΔE)和形成热(ΔH)  
Table 2 Binding energy (ΔE) and heat of formation (ΔH) of TaCr<sub>2</sub> doped with Nd

	E/Ha	ΔE/eV	ΔH/eV
TaCr <sub>2</sub>	-132489.0828	-5.8204	0.7839
TaCr <sub>2</sub> (Nd→Cr)	-140975.1794	-5.5610	4.8987
TaCr <sub>2</sub> (Nd→Ta)	-127576.1031	-5.4282	4.9875

或 Ta 后的形成热与结合能。经计算, TaCr<sub>2</sub>(Nd→Cr) 和 TaCr<sub>2</sub>(Nd→Ta) 的形成热 (ΔH=4.8987 eV 和 ΔH=4.9875 eV) 非常接近并大于 TaCr<sub>2</sub> 合金的形成热 (ΔH=0.7839 eV), 形成 TaCr<sub>2</sub> 所需能量低于 TaCr<sub>2</sub> (Nd→Cr) 和 TaCr<sub>2</sub> (Nd→Ta)。而 TaCr<sub>2</sub>(Nd→Cr) 和 TaCr<sub>2</sub> (Nd→Ta) 结合能分别为 ΔE = -5.5610 eV 和 ΔE = -5.4282 eV, 表明这 2 种 Nd 的置换式掺杂形成 Laves TaCr<sub>2</sub>(Nd) 金属间化合物一旦形成都能够稳定存在, 且 TaCr<sub>2</sub>(Nd→Cr) 稳定性大于 TaCr<sub>2</sub>(Nd→Ta)。

2.2 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 合金高温氧化行为的影响

图 5 为不同 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的 TaCr<sub>2</sub>-xNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金, 在 1200 °C 空气中恒温氧化动力学曲线。图 5 中各增重曲线都近似直线规律。当相界过程为反应的速率控制步骤时, 一般会观察到线性速率规律<sup>[16]</sup>。TaCr<sub>2</sub>-0.25%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TaCr<sub>2</sub>-0.5%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金氧化增重

量接近, 氧化过程也相似, 形成的氧化层形貌接近。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量为 0.75% 的合金 1200 °C 氧化 100 h 增重最少, 氧化增重率仅为纯合金的 47.9 %。

图 6 是不同 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量 TaCr<sub>2</sub> 合金 1200 °C 氧化 100 h 后氧化产物的 XRD 图谱。

图 7 是添加 0.25%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TaCr<sub>2</sub> 合金 1200 °C 空气中氧化 100 h 后氧化膜断面形貌。氧化膜呈现多相混杂状态。物相分析见表 3 和图 6b, 主要为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CrTaO<sub>4</sub>。

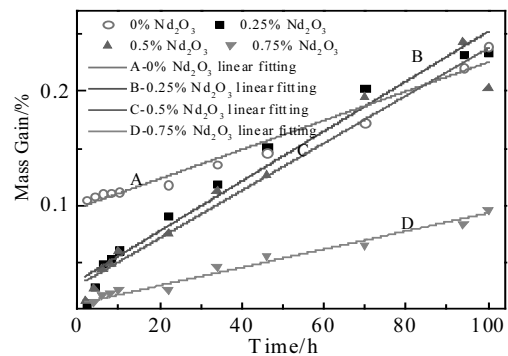


图 5 不同 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量 TaCr<sub>2</sub> 合金 1200 °C 氧化动力学曲线  
Fig.5 Oxidation kinetics of TaCr<sub>2</sub> alloy with various Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content at 1200 °C

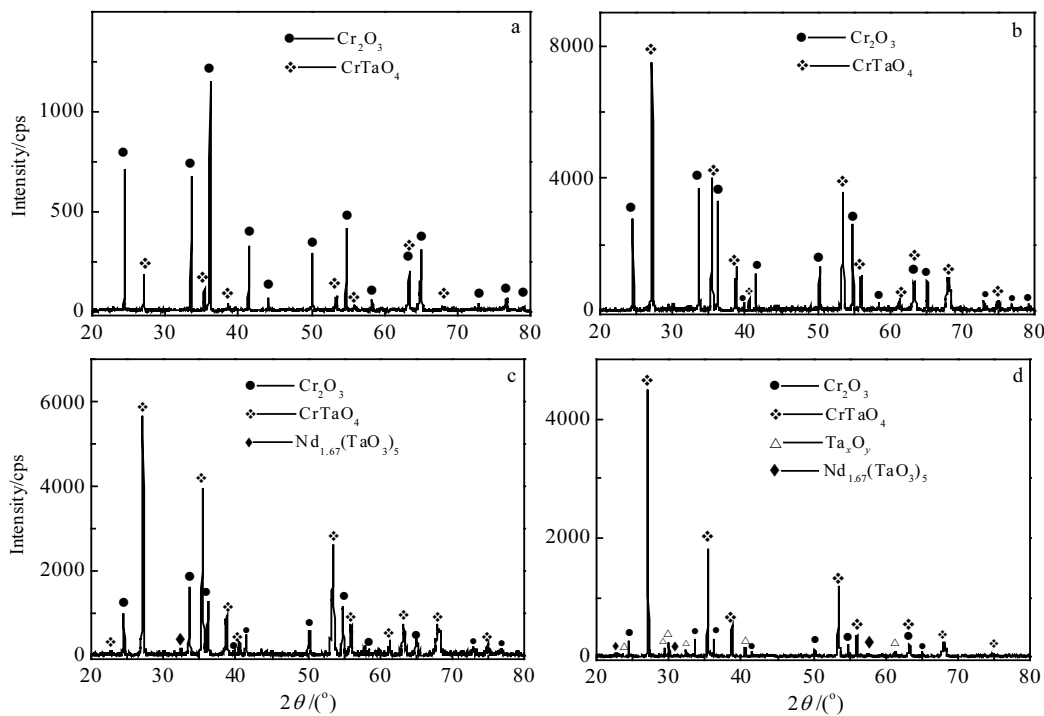


图 6 不同 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量 TaCr<sub>2</sub> 合金 1200 °C 氧化 100 h 后氧化产物的 X 射线衍射谱

Fig.6 XRD patterns of the oxide of TaCr<sub>2</sub> alloy with various Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents oxidized at 1200 °C for 100 h: (a) 0% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 0.25% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 0.5% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (d) 0.75% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

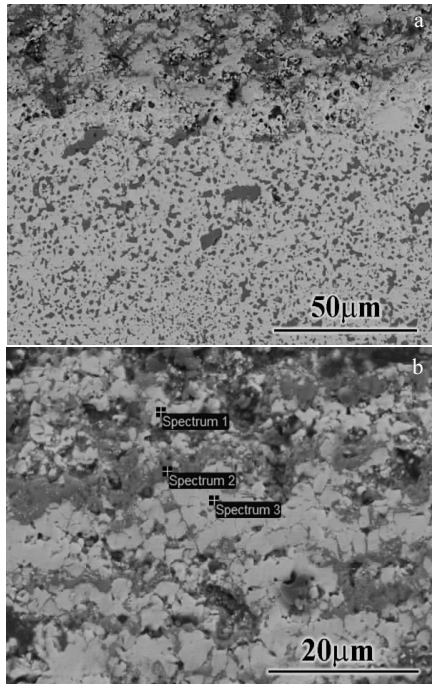


图7 添加 0.25% $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{TaCr}_2$  合金 1200 °C 氧化 100 h 后氧化层形貌

Fig.7 SEM cross-section images of  $\text{TaCr}_2$  with 0.25% $\text{Nd}_2\text{O}_3$  oxidized at 1200 °C for 100 h

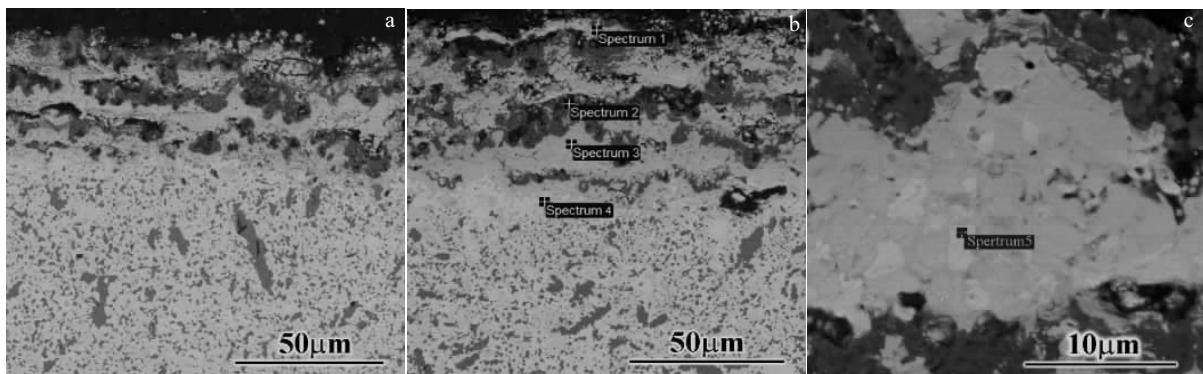


图8 添加  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{TaCr}_2$  合金 1200 °C 氧化 100 h 后氧化层形貌

Fig.8 SEM cross-section images of  $\text{TaCr}_2$  with 0.75% $\text{Nd}_2\text{O}_3$  oxidized at 1200 °C for 100 h: (a) 0.5%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  and (b, c) 0.75%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

前期研究 Cr-Ta、Cr-Ta-Mo 和 Cr-Ta-Si 体系氧化过程, 各合金表面均能够形成均匀致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  外氧化层, 最终形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{TaCrO}_4$  双层氧化层。氧通过致密的双氧化层向金属界面扩散以及 Ta、Cr 向氧化层扩散的阻力都增大, 金属得以保护。且氧化层下的贫 Cr 带与氧化层间界线明晰。

但  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的添加, 影响了这一扩散过程。Cr 元素没能快速的布满金属-气体的界面形成致密的氧化层

表3 图 7b 中添加 0.25% $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{TaCr}_2$  合金 1200 °C 氧化 100 h 后氧化层截面的 EDS 分析

Table 3 Phase and the corresponding EDS analysis of  $\text{TaCr}_2$ -0.25% $\text{Nd}_2\text{O}_3$  alloy oxidized at 1200 °C for 100 h in Fig.7b (at%)

Spectrum	Cr	Ta	O	Nd	Phase composition
1	19.81	8.48	71.55	0.17	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{CrTaO}_4$
2	32.74	0.44	66.82	0.00	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
3	14.44	16.73	68.83	0.00	$\text{CrTaO}_4$

添加 0.5% 和 0.75% $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{TaCr}_2$  合金 1200 °C 氧化 100 h 后氧化层截面形貌如图 8 所示, 其成分分析见表 4。氧化膜呈不连续的多层分布, 主要物相与 0.25% $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{TaCr}_2$  合金 1200 °C 氧化 100 h 后氧化层的物相相同, 还有少量  $\text{Nd}_{1.67}(\text{TaO}_3)_5$  化合物, 具体物相分布见图 8b 和图 8c。添加  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  促进氧化层物相分层。

### 2.3 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 对 Laves 相 $\text{TaCr}_2$ 合金高温氧化行为作用机理的探讨

氧化过程中, 尽管 Ta 的活性高于 Cr, 但氧化体系中 Cr 的浓度高于 Ta, 因而  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相得以优先形成, 并在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相形成区域附近沿着氧的浓度梯度降低的方向形成贫 Cr 区。贫 Cr 区内 Ta 发生氧化。Ta 氧化产物与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  反应, 生成  $\text{TaCrO}_4$ 。

来阻隔氧扩散, 造成 Ta 氧化。Ta 氧化物消耗  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  生成  $\text{TaCrO}_4$ 。 $\text{TaCrO}_4$  相周边 Cr 氧化占优, Cr 元素优先氧化生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。重复上述氧化过程, 整个氧化层形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{TaCrO}_4$  (包含 Ta 氧化物) 交替多层结构。图 8a 和图 8b, 添加  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的  $\text{TaCr}_2$  合金 1200 °C 氧化的氧化层中,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层疏松, 被  $\text{TaCrO}_4$  分割。Ta 氧化物和  $\text{TaCrO}_4$  混合层 (图 6d) 与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  混杂。

关于稀土元素及其氧化物弥散质点对合金高温抗

氧化性能的影响，长期以来备受关注，但没有达成一致的认识。通常认为：添加的活性元素能促进 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等保护性氧化层快速形核，从而缩短过渡态氧化过程；通过阻碍阳离子扩散来降低氧化速率；以及改进氧化膜与基体的粘附性能等。Pint<sup>[17]</sup>在形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的合金氧化过程发现氧化物的钉扎效应。在本研究中，添加 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物产生的钉扎效应，阻碍了 O 向金属内部以及 Cr 向金属表面的扩散，Cr 没能迅速形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层，金属和气相界面长时间处于过渡态氧化过程，这一现象在 1200 °C 下氧化尤为明显。如图 8 中氧化膜的形貌，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 没有形成层状，被 TaCrO<sub>4</sub> 等 Ta 化合物分割和包裹。

为了探究 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 没有形成层状的内因，计算了各金属元素与最近邻原子之间的 Mulliken 布居，以了解 Nd 掺杂后 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物的电子相互作用。根据布居理论，可以知道 Mulliken 重叠布居  $Q_{A-B}$  表示元素 A 与 B 之间的结合强度，计算公式如下所示：

$$Q_{A-B} = \sum_k w_k \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B 2P_{\mu\nu}(k)S_{\mu\nu}(k) \quad (4)$$

式中， $P_{\mu\nu}(k)$ 和  $S_{\mu\nu}(k)$ 分别表示电子密度矩阵和重叠电荷矩阵。 $w_k$ 表示在布里渊区 K 点计算时的权重。通常  $Q_{A-B}$  表示 A 元素与 B 元素之间键合强度大小，计算结果如表 5 所示。由表 5 可知，原始 TaCr<sub>2</sub> 晶格中的  $\bar{Q}_{Ta-Cr}$  为 0.200，表现出明显的共价键特性。掺杂 Nd 后，TaCr<sub>2</sub>(Nd→Cr)中的  $\bar{Q}_{Ta-Cr}$  为 0.202，相对初始值略有增加，表明 Nd 替换 Cr 位形成的 TaCr<sub>2</sub>(Nd)的方向性进一步增强，脆性略有升高。当 Nd 替换 Ta 位形成 TaCr<sub>2</sub>(Nd→Ta)后，Ta 与 Cr 之间的 Mulliken 布局由初始的 0.200 降至 0.157，表明此时 TaCr<sub>2</sub>(Nd→Ta)的脆性相对原始 TaCr<sub>2</sub> 略有降低，但还是表现出共价特性。进一步分析掺杂后新形成的化学键，发现并没有出现预期的 Nd-Ta 交互作用，而只形成了 Nd-Cr 化学键。同时它们的 Mulliken 布局显示  $\bar{Q}_{Nd-Cr}$  的都为负值，表明 Nd-Cr 之间以新的金属键存在。而且 TaCr<sub>2</sub>(Nd→Cr)

表 4 图 8 中添加 0.75%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TaCr<sub>2</sub> 合金 1200 °C 氧化 100 h 后氧化层截面的 EDS 分析

Table 4 EDS analysis of TaCr<sub>2</sub>-0.75%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy oxidized at 1200 °C for 100 h in Fig.8

Spectrum	Cr	Ta	O	Nd	Phase composition
1	28.07	15.13	56.16	0.64	CrTaO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nd <sub>1.67</sub> (TaO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>
2	38.91	0.44	60.65	0.00	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	10.34	21.83	66.21	1.61	CrTaO <sub>4</sub> Nd <sub>1.67</sub> (TaO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>
4	18.77	29.81	51.42	0.00	CrTaO <sub>4</sub> , Ta <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
5	1.37	25.29	65.88	7.46	Nd <sub>1.67</sub> (TaO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>

表 5 Nd 掺杂 TaCr<sub>2</sub> 的 Mulliken 布居  $\bar{Q}_{A-B}$

Table 5 Mulliken population  $\bar{Q}_{A-B}$  of Nd doped TaCr<sub>2</sub>

crystals	$\bar{Q}_{Ta-Cr}$	$\bar{Q}_{Nd-Cr}$	$\bar{Q}_{Nd-Ta}$
TaCr <sub>2</sub>	0.200	-	-
TaCr <sub>2</sub> (Nd→Cr)	0.202	-2.66	-
TaCr <sub>2</sub> (Nd→Ta)	0.157	-1.306	-

( $\bar{Q}_{Nd-Cr} = -2.66$ ) 比 TaCr<sub>2</sub>(Nd→Ta) ( $\bar{Q}_{Nd-Cr} = -1.306$ ) 的 Mulliken 布局绝对值更大，表明前者的金属键强更大。由于没有形成 Nd-Ta 键，而只形成了 Nd-Cr 键。所以添加 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后，TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物中的 Cr 析出较难，表明不利于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层的形成。

这一现象还与稀土元素改变元素传质机制有关。Pint<sup>[17]</sup>综合分析认为稀土元素易于在氧化膜晶界处偏聚，能够有效地抑制 Cr 通过晶界向外扩散，改变了合金的氧化机制，即由 Cr 离子向外扩散占主导地位改变为 O 向内扩散占主导地位。如图 3d 所示，随着 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量增加，有富 Ta 和富 Cr 相聚集，这种块状不连续分布的富集相遇与向内扩散的 O 原子生成交织的氧化物层。从而大大降低了合金的氧化速率。

### 3 结论

1) 添加 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，虽然没有改变 TaCr<sub>2</sub> 合金的物相组成和晶格类型，但降低了球磨粉末的表面活性，热压合金中 Ta 和 Cr 含量有所增加。Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要分布在 Ta 固溶体中。

2) 不同 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的 TaCr<sub>2</sub> 合金在 1200 °C 空气中氧化增重规律符合直线规律；0.75%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金氧化增重仅为纯合金的 47.9%。

3) 添加 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 没能促成致密且连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层，但 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻碍 Cr 扩散的作用显著，可协同其他方法以提高 TaCr<sub>2</sub> 合金 1200 °C 抗氧化性。

### 参考文献 References

[1] Reed R C. Translated by He Yuhuai(向玉怀) eds. *The Superalloys Fundamentals and Applications* (高温合金基础与应用)[M]. Beijing: China Machine Press, 2016

[2] Zheng Haizhong(郑海忠), Lu Shiqiang(鲁世强), Wang Kelu(王克鲁) et al. *Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术)[J], 2007, 19(6): 427

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

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

[5] Liu C T, Zhu J H, Brandy M P et al. *Intermetallics*[J], 2000,

- 8(9-11): 1119
- [6] Qu Xuanhui(曲选辉), He Dingyu(何定玉), Huang Boyun(黄伯云). *Chinese High Technology Letters*(高技术通讯)[J], 1996, 12: 27
- [7] Venkatraman M, Neumann J P. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1987, 8(2): 112
- [8] Brady M P, Zhu J H, Liu C T *et al. Intermetallics*[J], 2000, 8(9-11): 1111
- [9] Chen Zhiyong(陈志勇), Lu Shiqiang(鲁世强), Xiao Xuan(肖璇) *et al. Journal of Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Natural Science Edition*(南昌航空大学学报,自然科学版)[J], 2012 (1): 95
- [10] Chen Yunjing(陈云婧), Jiang Xiangping(江向平), Tu Na(涂娜) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2014, 50(6): 35
- [11] Xu Ziwei(徐自伟), Wang Zhoufu(王周福), Tang Xunhai(唐勋海) *et al. Proceedings of the 6th International Conference on Refractory Materials*(第六届国际耐火材料会议论文集)[C]. Zhengzhou: The Chinese Ceramic Society and the Chinese Society for Metals, 2012
- [12] Song Shanguang(宋闪光), Wang Wei(王伟), Tang Shilei(谭世磊) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(10): 49
- [13] Tian Jiuying(田久英), Lu Jusheng(卢菊生), Wang Jinhua(王锦化) *et al. Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2008, 29(3): 55
- [14] Liu Weijie(刘为杰), Deng Liping(邓莉萍), Ma Binhong(马斌红) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2017, 37(9): 1040
- [15] Zheng Chao(郑超). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017
- [16] Birks N, Meier G H, Pettit F S. Translated by Xin Li(辛丽), Wang Wen(王文) eds. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*(金属高温氧化导论)[M]. Beijing: Cambridge University Press, 2010
- [17] Pint B A. *Oxidation of Metals*[J], 1996, 45(1-2): 1

## Effect of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Microstructure and Oxidation Behavior of TaCr<sub>2</sub> Alloys

Yao Jing<sup>1,2</sup>, Lu Shiqiang<sup>1,2</sup>, Xiao Xuan<sup>2</sup>, Li Guifa<sup>2</sup>, Deng Liping<sup>1,2</sup>, Chen Dezhi<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** TaCr<sub>2-x</sub>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0, 0.125, 0.25, 0.5, 0.75, \text{at}\%$ ) alloys were prepared by mechanical alloying + hot pressing. The effects of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and oxidation resistance of the TaCr<sub>2</sub> alloy were investigated. The results show that Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mainly exists in Ta solid solution, which has no significant effect on the phase components and crystal form of the alloy. The alloys are composed of TaCr<sub>2</sub>, a small amount of Ta-rich phase and Cr solid solution. The addition of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduces the oxidation mass gain of TaCr<sub>2</sub> alloy at 1200 °C; the oxide film shows a discontinuous multilayer distribution, and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promotes the stratification of the oxide phase.

**Key words:** Laves phase TaCr<sub>2</sub>; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; microstructure; oxidation resistance

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