

文章编号:1673-9981(2007)04-0270-04

# Laves相 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物的研究进展

聂小武, 鲁世强, 王克鲁

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063)

**摘要:** 对 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物的研究进展进行了综述, 重点对 TaCr<sub>2</sub> 的结构和基础研究、热力学性能以及 TaCr<sub>2</sub> 的合金化研究现状进行了论述。

**关键词:** Laves 相; TaCr<sub>2</sub>; 合金化; 热力学

**中图分类号:** TG132.3; TG146.4

**文献标识码:** A

金属间化合物是两种金属以整数比(化学计量)组成的化合物<sup>[1]</sup>, 其结构与组成它的金属不同, 为有序的超点阵结构。自 20 世纪 70 年代以来, 金属间化合物作为新型功能材料和结构材料得到了广泛的研究和发展<sup>[2]</sup>。金属间化合物是潜在的高温结构材料, 而 Laves 相金属间化合物是金属间化合物中种类最多的一类, 二元 Laves 相金属间化合物已有 360 多种, 再加上三元 Laves 相金属间化合物, 其种类超过了 900 种<sup>[3]</sup>。Laves 相金属间化合物的化学配比为 AB<sub>2</sub>, 结构中的理想原子半径比  $r_A/r_B = 1.225$ <sup>[1]</sup>。金属元素 Cr 与难熔金属形成的 Laves 相 XCr<sub>2</sub> 铬化物(X 为 Ti, Nb, Ta, Zr 和 Hf 等)不仅具有熔点高、密度适中, 而且还有非常好的高温抗氧化性、热腐蚀性及蠕变性能, 成为航空发动机用的结构材料之一<sup>[4-6]</sup>。Laves 相铬化物的使用温度可望超过 1200 °C<sup>[7]</sup>, 但室温脆性严重地阻碍了其工业化应用<sup>[8]</sup>, 为此, 人们做了大量的研究工作希望能改善其室温塑性。本文对 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 的结构及基础研究进行了阐述, 综述了近年来 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 化合物的研究状况及最新的研究成果。

## 1 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 的结构及基础研究

### 1.1 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 合金的结构

Laves 相化合物受原子尺寸和电子浓度因素控

制, 其典型结构为 C14 (MgZn<sub>2</sub> 型六方结构), C15 (MgCu<sub>2</sub> 型立方结构) 和 C36 (MgNi<sub>2</sub> 型双六方结构)。C15 型立方结构的 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 化合物的空间群为 Fd3m (# 227)<sup>[9]</sup>, Ta 原子有序占据钻石角, Cr 原子形成四面体包围 Ta 原子, Cr 原子构成密排层并层状排列, 层间镶嵌有 Ta 原子, 原子半径比为 1.144, 比理想原子半径比小。所以, 原子半径小的 Cr 将被压缩<sup>[9-10]</sup>。Kumar 等人<sup>[11]</sup> 在实验中发现, Cr<sub>2</sub>X (X=Ti, Zr, Hf, Nb 和 Ta) 系的两相合金在室温下一般以 C15 结构形式存在, 在高温退火时会由亚稳的 C14 六方结构转变为稳定的 C15 立方结构。

从 Cr-Ta 相图可以看出, 在单相区平衡态下合金为 C14 结构, 凝固时将经 C14+C15 的两相区, 再转变为 C15 结构。在正常的凝固状态下, 这个固相转变是非常缓慢的。在高温下 Cr-Ta 系合金的结构为 C14 和 C36 结构, 在较低温度下为 C15 结构, 合金结构从 C14 到 C15 的转变是通过共晶或包析反应发生的, 且这种转变是通过剪切变形实现的<sup>[12]</sup>。Kumar 等人<sup>[12]</sup> 用熔铸法制备的 Cr-TaCr<sub>2</sub> 合金经 1273K×24h 真空退火后, 其组织几乎完全是共晶体, 可看到层状或棒状的共晶形貌; 而经 1573K×168h 退火后, 显微组织为破碎后的层状或棒状, 并有颗粒状的析出物。随着 Ta 质量分数的增加, Cr-Ta 系合金的电子浓度逐渐减小, C15 结构的稳定性增加, 与电子浓度理论预测的结果相吻合。热挤压

收稿日期: 2007-08-28

作者简介: 聂小武(1979-), 男, 江西樟树人, 助理工程师, 硕士研究生。

态的 TaCr<sub>2</sub> 合金具有颗粒弥散强化的特征,在室温下没有明显的塑性变形,在 800℃ 时有塑性变形,在 1200℃ 时塑性变形达到 40%。其脆切转变温度约为 800℃,1200℃ 时的屈服强度为 259 MPa,在此温度下大多数镍基高温合金的屈服强度已消失<sup>[7]</sup>。

### 1.2 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 合金的基础研究

目前,对 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 合金的基础研究主要集中在相稳定性、弹性性能、弹性常数、杨氏模量、泊松比和热膨胀系数等方面。Suklyun 等人<sup>[13-15]</sup>研究了 Cr-Nb, Cr-Hf, Cr-Ta 和 Cr-Zr 铸态合金裂纹产生的原因,认为是热应力不匹配导致的。理论计算结果表明,在高温下 Cr 的热膨胀系数为  $1.226 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , 约为 TaCr<sub>2</sub> 的 1.5 倍,计算值与实验数据较吻合。文献<sup>[15]</sup>报道了,用第一性原理计算结构为 C15 的 TaCr<sub>2</sub> 的弹性模量、层错能和孪晶界能。TaCr<sub>2</sub> 的孪晶界能较低,为  $33 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ , 内、外层错能分别为  $88 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$  和  $83 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 。计算结果和 Laves 相 NbCr<sub>2</sub> 的数据进行了对比,表明 TaCr<sub>2</sub> 比 NbCr<sub>2</sub> 位错滑移的阻力更小,但目前还无法通过实验获得 TaCr<sub>2</sub> 合金的弹性模量和层错能的数据。Mayer 等人<sup>[16]</sup>用第一性原理中从头算的方法计算出 TaCr<sub>2</sub> 合金的体模量 242 GPa, 剪切模量 81 GPa, 杨氏模量 220 GPa, 泊松比 0.36。

### 1.3 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 合金的热力学研究

在多组元系中化合物的某一相比其它相更稳定,说明该相的自由能低于其它相,所以生成焓能够表征化合物的稳定性,借助生成焓更易解释化合物的价键特征、相稳定性、缺陷结构和力学性能等。Martin 等人<sup>[17]</sup>通过实验,测定了 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 合金在 298 K 时的熵为  $-8.4 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , 生成焓为  $-27.72 \text{ kJ/mol}$ 。Zhu 等人<sup>[17]</sup>分析了大量 Laves 相合金的生成焓数据,发现原子半径几何因素和电子浓度因素对于 Laves 相化合物的稳定是非常重要的。Laves 相化合物是由金属键、共价键、离子键或金属键、共价键、离子键混合组成,即使在单相化合物中,也可能存在多种类型的键型。如层状结构的化合物,层内的键类型可以不同于层与层之间的键类型。在 AB<sub>2</sub> 型 Laves 相中,由于一个晶胞中有两个 B 原子和一个 A 原子,在压缩变形程度相同的条件下,原子半径比值小于理想值的弹性应变能将是半径比值大于理想值的两倍,即半径比  $r_A/r_B < 1.225$  的生成焓的变化比  $r_A/r_B > 1.225$  更快。一般共价键

金属间化合物的生成焓为  $-100 \sim -40 \text{ kJ/mol}$ , 而金属键化合物的生成焓一般小于  $-100 \text{ kJ/mol}$ 。通过实验测定 Laves 相化合物的生成焓是非常困难的,但可用第一性原理计算出 Laves 相化合物的生成焓,从而解释和预测点缺陷结构、贮氢能力和非晶化形成。Zhang 等人<sup>[18]</sup>通过变换晶格参数而改进有序金属间化合物的热力学模型,其在 Cr-Ta 系合金中得到运用。

## 2 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 的合金化研究

合金化是用来改善金属间化合物力学性能的一种有效方法。通过向金属间化合物中加入一定数量的合金化元素,可改善或提高合金的高温强度、室温脆性及高温抗氧化性能。合金化可改变 Laves 相或第二相的电子浓度、电子分布、弹性模量及晶格常数,形成空位,引起晶格畸变,改变堆垛层错能和位错组态,从而改变 Laves 相或第二相的化合键特性和位错运动阻力,使合金的变形能力、室温韧性及高温抗氧化性提高。高温抗氧化性和室温韧性为 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 化合物的主要性能,合金化对 Laves 相铬化物抗氧化性的影响,文献<sup>[19]</sup>有详细的论述。目前,Cr(Ta)-TaCr<sub>2</sub> 合金的室温韧性已达到  $11 \sim 12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 但离工程应用还有一定距离<sup>[20-21]</sup>, 通过合金化有望进一步改善。Liu 等人<sup>[7]</sup>研究了 Cr-(6-10)Ta-(3-6)Mo-(0.2-1.0)Ti-(0.5-3.0)Si-(0.05-0.20)La/Ce 合金的力学和物理冶金性能。研究表明:Mo 元素在合金中起固溶强化的作用,Ti 元素可净化晶界间隙,Si 元素可提高合金抗氧化性及韧性,活性元素 La 和 Ce 可增强合金氧化层的黏附力。该合金在 1000℃ 时的压缩强度大于 700 MPa, 1200℃ 时的压缩强度大于 400 MPa, 脆韧性转变温度(BDTT)为  $800 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[21]</sup>。Brady 等人<sup>[22]</sup>研究了 Fe 元素对 Cr-xTa-yFe-4Mo-0.5Ti-0.3Si-0.1La 系合金的力学性能的影响,结果表明:Fe 元素的加入使合金的室温断裂韧性达到  $18 \sim 21 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 增韧效果显著,但合金在 1000℃ 时的压缩强度有所下降,不过仍大于 250 MPa。Cr-6.3Ta-30Fe-4Mo-0.5Ti-0.3Si-0.1La 合金的室温韧性为 20 MPa, 1000℃ 时的屈服强度为 350 MPa。这是由于 Fe 元素的加入使得在 Cr-TaCr<sub>2</sub> 基合金共晶点处的 Ta 含量下降。

Tien 等人<sup>[23]</sup>研究了 Ru 元素在 Cr-TaCr<sub>2</sub> 合金中的作用。在 Ta 质量分数 8% 的条件下,添加不同

含量的 Ru 元素,结果发现,Ru 元素的添加提高了 Cr-TaCr<sub>2</sub> 合金的共晶点温度,当质量比 Ru:Cr:Ta=1:2:5 时,合金的显微组织中出现了 Cr 固溶体和 Laves 相.这是由于 Ru 原子占据了 Cr 原子的位置,随着 Ru 元素含量的增加,Ta-Cr 合金的共晶体含量及显微硬度略有提高.但 Ru 元素的加入并没有显著改善合金的韧性,这是因为 Ru 元素对 Cr 固溶体基体既有硬化效果又有软化效果,且硬化效果更显著.

在 TaCr<sub>2</sub> 合金中加入 Zr 元素,形成 (Zr,Ta)Cr<sub>2</sub> 合金,其韧性优于 ZrCr<sub>2</sub> 和 TaCr<sub>2</sub>,尤其是富 Cr 合金的效果更好<sup>[24]</sup>.这种现象可以通过原子切变来解释,在 TaCr<sub>2</sub> 合金的化学配比附近存在一个偏离化学配比成分较宽的区域,Zr 元素随机占据 Ta 或 Cr 的位置,合金中存在反位置缺陷和空位缺陷<sup>[25]</sup>.在 TaCr<sub>2</sub> 合金中加入 Nb 元素,形成 Nb-Ta-Cr 合金,其断裂韧性优于 ZrCr<sub>2</sub> 和 TaCr<sub>2</sub> 合金<sup>[26]</sup>.

Wang 等人<sup>[27]</sup>研究了熔铸法制备的 Cr-Ta-Mo 系合金的显微组织,结果表明:当 Mo 质量分数分别为 3.0% 和 5.0% 时,Cr-9.7Ta 合金的共晶点温度变化很大,显微组织中存在大量的先共晶树枝状结构;当 Mo 质量分数为 1.0% 时,显微组织为全共晶结构.

制备工艺对 Laves 相铬化物(特别是 TaCr<sub>2</sub>)的性能有很大影响<sup>[28]</sup>.由于 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物具有优良性能,有学者利用其作为复合材料的强化相来提高合金的性能.通过对制备工艺、显微组织及力学性能的研究,认为该类合金最有潜力应用到工业化中<sup>[29-32]</sup>.

### 3 结 语

研究人员对 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物的广泛研究,加深了人们对 Laves 相合金的认识.但是,目前还没有一套完整的工艺能全面提高 Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 合金的综合力学性能.Laves 相 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物的室温脆性问题依然需要加大研究力度;如何选择合适的元素及化学成分、探索新的制备工艺,通过调控 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物的显微组织,如晶粒分布、晶界成分、增加晶体结构中的滑移系,使其性能得到改善;结合宏观断裂力学、原子模拟和精细结构研究使对塑韧性变形机理的认识不断深化;期望今后能通过高

分辨率显微镜观察到同步肖柯莱位错,通过滑移、孪生和应力诱导转变等控制塑性变形;深入探索溶质原子、空位和反位置缺陷相互作用机理,寻求从根本上解决 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物室温韧性的途径.获得具有较好的高温抗氧化性能、较高的高温强度和适当的室温断裂韧性材料,推进 TaCr<sub>2</sub> 金属间化合物的实用化进程,还需要开展大量的工作.

### 参考文献:

- [1] BEWLAY B P, LEWANDOWSKI J J, JACKSON M R. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines[J]. JOM, 1997, 49(8): 44-67.
- [2] CHAN K S, DAVIDSON D L. The fracture resistance and crack-tip micromechanics of in-situ intermetallic composites[J]. JOM, 1996, 48(9): 62-67.
- [3] CHISHOLM M F, KUMAR S, HAZZLEDINE P. Dislocations in complex materials[J]. Science, 2005, 307: 701.
- [4] TAKEYAMA M, LIU C T. Microstructure and mechanical properties of Laves-phase alloys based on Cr<sub>2</sub>Nb[J]. Mater Sci Eng A, 1991, 132: 61-66.
- [5] THOMA D J, NIBUR K A, CHEN K C, et al. The effect of alloying on the properties of (Nb, Ti)Cr<sub>2</sub> C15 Laves phases[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 329-331: 408-415.
- [6] 曲选辉,何定玉,黄伯云. Laves 相铬化物的研究[J]. 高技术通讯, 1996, 6(12): 27-30.
- [7] LIU C T, ZHU J H, BRANDY M P, et al. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloy [J]. Intermetallics, 2000, 8(12): 1119-1129.
- [8] TAKASUGI T, YOSHIDA M, HANADA S. Deformability improvement in C15 NbCr<sub>2</sub> intermetallics by addition of ternary elements[J]. Acta Materialia, 1996, 44(2): 669-674.
- [9] KELLOU A, GROSODIER T, COUDET H, et al. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of Cr<sub>2</sub>(Zr, Nb)Laves alloys[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 1459-1466.
- [10] ZHU J H, LIU C T, PIKE L M, et al. Enthalpies of formation of binary Laves phases [J]. Intermetallics, 2002, 10: 579-595.
- [11] KUMAR K S, HAZZLEDINE P M. Polytropic transformations in Laves phases [J]. Intermetallics, 2004, 12: 763-770.
- [12] KUMAR K S, PANG L, LIU C T. Structural stability of the Laves phase Cr<sub>2</sub>Ta in a two-phase Cr-Cr<sub>2</sub>Ta alloy[J]. Acta Mater, 2004(8): 911-923.
- [13] SUKLYUN H, FU C L. Theoretical study on cracking

- behavior in two-phase alloys Cr-Cr<sub>2</sub>X (X = Hf, Nb, Ta, Zr)[J]. *Intermetallics*, 2001, 9:799-805.
- [14] SUKLYUN H, FU C L. Elastic constants and coefficients of thermal expansion of Laves phase Cr<sub>2</sub>X (X = Hf, Nb, Ta, Zr) alloys[J]. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1999, 552:643-647.
- [15] SUKLYUN H, FU C L, YOO M H. Elastic properties and stacking fault energies of Cr<sub>2</sub>Ta[J]. *Intermetallics*, 1999, 7:1169-1172.
- [16] MAYER B, ANTON H, BOTT E, et al. Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases[J]. *Intermetallics*, 2003, 11:23-32.
- [17] ZHU J H, LIU C T, PIKE L M, et al. Enthalpies of formation of binary Laves phases[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(6):579-595.
- [18] ZHANG F, CHEN S L, CHANG Y A, et al. An improved approach for obtaining thermodynamic descriptions of intermetallic phases: application to the Cr-Ta system[J]. *Intermetallics*, 2001, 9:1079-1083.
- [19] 聂小武,鲁世强,王克鲁,等. Laves相铬化物的高温抗氧化性能研究进展[J]. *金属热处理*, 2006, 31(9):30-33.
- [20] BRADY M P, ZHU J H, LIU C T. Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in situ composites[J]. *Intermetallics*, 2000, 8:1111-1118.
- [21] BRADY M P, ZHU J H, LIU C T. Intermetallic reinforced Cr alloys for high-temperature use[J]. *Materials at High Temperatures*, 1999, 16(4):189-193.
- [22] BRADY M P, LIU C T, ZHU J H, et al. Effects of Fe additions on the mechanical properties and oxidation behavior of Cr<sub>2</sub>Ta Laves phase reinforced Cr[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52:815-819.
- [23] TIEN R H, ZHU J H, LIU C T, et al. Effect of Ru additions on microstructure and mechanical properties of Cr-TaCr<sub>2</sub> alloys[J]. *Intermetallics*, 2005, 13:361-366.
- [24] TAKSSUGI T. Defect structures and room-temperature mechanical properties of C15 Laves phase in Zr-X-Cr (X: Nb, Ta and Hf) alloy systems[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 502:169-174.
- [25] OHTA T, KANENO Y, INOUE H, et al. Phase field and room-temperature mechanical properties of the C15 Laves phase in the Zr-Ta-Cr alloy system[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36A(3):583-589.
- [26] FUJITA M, KANENO Y, TAKASUGI T. Phase field and room-temperature mechanical properties of C15 Laves phase in Nb-Hf-Cr and Nb-Ta-Cr alloy systems[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 424:283-288.
- [27] WANG D F, LIAW P K, LIU C T, et al. Processing and microstructures of Cr-Ta-Mo composites reinforced by the Cr<sub>2</sub>Ta Laves phase [C]//17th annual conference on fossil energy materials. Oak Ridge: Tennessee, 2003:1-8.
- [28] 聂小武,鲁世强,王克鲁,等. Laves相铬化物的制备研究进展[J]. *铸造技术*, 2006, 27(7):756-759.
- [29] JOHNSON D R, OLIVER B F, NOEBE R D, et al. NiAl-based polyphase in situ composites in the NiAl-Ta-X (X = Cr, Mo or V) systems[J]. *Intermetallics*, 1995, 3:493-503.
- [30] ZEUMER B, SAUTHOFF G. Deformation behaviour of intermetallic NiAl-Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications; II. Effects of alloying with Nb and other elements[J]. *Intermetallics*, 1997, 5:641-649.
- [31] ZEUMER B, SAUTHOFF G. Deformation behaviour of intermetallic NiAl-Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications; III. Effects of alloying with Cr[J]. *Intermetallics*, 1998, 6:451-460.
- [32] ZEUMER B, SANDERS W, SAUTHOFF G. Deformation behaviour of intermetallic NiAl-Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications; IV. Effects of processing[J]. *Intermetallics*, 1999, 7:889-899.

## Research progress in TaCr<sub>2</sub> Laves phase intermetallics

NIE Xiao-wu, LU Shi-qiang, WANG Ke-lu

(College of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** Research progress in TaCr<sub>2</sub> Laves phase intermetallics is reviewed. The structure, fundamental researches, thermodynamic properties and alloying of TaCr<sub>2</sub> are principally described in the paper.

**Key words:** Laves phase; TaCr<sub>2</sub>; alloying; thermodynamics