

# Nb-Si 基超高温合金的研究进展

郑蕾 贾丽娜 张虎 徐惠彬

(北京航空航天大学,北京 100191)

**文 摘** Nb-Si 基超高温合金由于熔点高、密度低和优良的高温强度等特点受到广泛关注,极具作为下一代高推重比航空发动机和超然冲压发动机的热端部件用材料的潜力。本文主要介绍了国内外在合金化、粉末冶金、定向凝固和热处理工艺对 Nb-Si 基合金组织和性能影响等方面的研究现状,并展望了其发展趋势。

**关键词** Nb-Si,超高温合金,力学性能,热处理

## Progress in Nb-Si Intermetallics Based Ultra-High Temperature Alloys

Zheng Lei Jia Lina Zhang Hu Xu Huibin

(Beihang University, Beijing 100191)

**Abstract** Niobium-silicide intermetallics base ultra-high temperature alloys, have shown great potential for serving at the hot section on the next generation aero-engines and scramjet engines. Due to their high melting temperatures, low densities and excellent high-temperature strengths, In the present paper, we discuss the effects of directional solidification and heat treatment microstructures and properties of the alloying, powder metallurgy. The future development trends are also discussed.

**Key words** Niobium-silicide, Ultra-high temperature alloys, Mechanical properties, Heat treatment

### 0 引言

随着高性能航空航天飞行器的发展,高性能航空发动机和超然冲压发动机的热端部件工作温度不断提高,已经超过镍基高温合金的极限温度,迫切需要寻求新型的超高温材料以替代 Ni 基高温合金<sup>[1-3]</sup>。1985 年,美国空军实验室制定了综合高性能涡轮技术计划(IHPTET),提出开发可在 1 400℃使用的材料,使发动机的推重比达到 15~20<sup>[4-5]</sup>。在过去的 20 多年中,难熔金属硅化物以其高熔点、低密度和优良的高温性能等特点受到了越来越广泛的关注。其中, Nb-Si 基合金(密度约为 6.6~7.2 g/cm<sup>3</sup>,断裂韧性可超过 20 MPa·m<sup>1/2</sup>),最有潜力作为发动机叶片用材料<sup>[6-9]</sup>。

Nb-Si 基超高温合金通过加入韧性固溶体相(Nb<sub>SS</sub>),形成 Nb<sub>SS</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 双相复合材料,在保持优良高温强度的同时,改善其室温韧性<sup>[10-14]</sup>。目前有关 Nb-Si 基合金的研究主要集中在合金化元素和制备方法对 Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 双相合金组织和性能的影响<sup>[15-18]</sup>,而如何优化和控制两相的组织特征就成为

合金制备过程中的关键问题。由于 Nb-Si 基合金的熔点超过 1 800℃,并含有大量 Ti 和 Hf 等高活性元素,导致该类合金材料制备困难,真空电弧熔炼是目前制备 Nb-Si 母合金锭的常用手段,但是合金锭不同部位的组织形貌和性能差别较大<sup>[4-5]</sup>,组织不均匀不可控,大量存在的缩孔缩松也会明显影响合金的性能。以至于到目前为止,成分-组织-性能之间的关系还不清楚,阻碍了合金的发展和应用。因此,明确成分-组织-性能之间的关系、了解凝固过程中组成相的形成机理、实现 Nb-Si 基超高温合金组织控制成为了 Nb-Si 基超高温合金亟待解决的重要问题。

本文主要介绍了国内外在 Nb-Si 基超高温合金的研发以及合金化和制备工艺对组织和性能的影响的研究现状,并提出了该合金需要解决的问题和发展趋势。

### 1 Nb-Si 基超高温合金的研发

目前 Nb-Si 金属间化合物(简称 Nb 硅化物)基合金的研究已有近 20 年的历史,研究的重点主要集中在合金化和制备工艺。主要的合金化元素为 Ti、

收稿日期:2013-01-18;修回日期:2013-04-07

作者简介:郑蕾,1979 年出生,博士,助理研究员,主要从事高性能金属材料研究工作。E-mail:zhenglei@buaa.edu.cn

Al、Cr、Hf、Zr、Mo、V、Ta、Sn、B 以及 Ho 和 Dy 等稀土元素<sup>[19-27]</sup>。Nb-Si 基超高温合金的制备方法和热加工工艺有真空非自耗/自耗电弧熔炼、粉末冶金、定向凝固、物理气相沉积、热等静压、热挤压和烧结-锻造等<sup>[28-37]</sup>。

国内外有关 Nb-Si 多元合金的报道中<sup>[1,6]</sup>, 综合性能最优异的是 GE 公司通过 Czochralski 定向凝固法制备的 Nb-24.7Ti-16Si-8.2Hf-2.0Cr-1.9Al (MASC) 合金。MASC 合金的组织是由 Nb<sub>ss</sub>、Nb<sub>3</sub>Si 板条以及少量 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 组成, 组成相沿生长方向并列分布, 其中 Nb<sub>ss</sub> 的体积分数为 54%, Nb<sub>ss</sub> 枝晶包括其二次枝晶臂的平均尺寸为 24 μm。MASC 的断裂韧性 K<sub>IC</sub> 约为 19~22 MPa·m<sup>1/2</sup>, 抗拉强度约为 820 MPa, 1 200℃ 的抗拉强度为 370 MPa, MASC 的疲劳行为在低应力条件下与 CMSX10 合金类似, 在高应力条件下与 CMSX4 合金类似。由于 MASC 合金的密度较低, 所以其比强度较高。虽然 MASC 合金具有以上优良的性能, 但是在室温下其延性仍然非常低。D. M. Dimiduk 报道<sup>[4]</sup> 挤压+热处理制备的 Nb-10Si 合金的抗拉强度可达 800 MPa 左右, 可是其延性低于 0.5%。Bewlay 等<sup>[1,6]</sup> 建立了短期和长期循环氧化抗力目标, 短期目标是 1 370℃ 在试验台暴露 10 h 氧化损失小于 200 μm (试验用); 长期目标是 1 315℃/100 h 氧化损失小于 25 μm (服役用)。这些氧化性能的目标是要使 Nb-Si 基合金在 1 315℃ 获得与目前二代单晶合金在 1 150℃ 相同的氧化寿命。虽然通过在 Nb-Si 基合金表面制备高温抗氧化涂层后短期目标可以实现, 但是长期目标仍然具有挑战性。因此, 现在还未能成功研制出一种 Nb-Si 基超高温结构材料可以满足涡轮发动机叶片用材。

美国 GE 公司<sup>[37]</sup> 综合运用电弧熔炼和滴铸技术 (drop casting) 制备出 Nb 硅化物的近终型叶片模拟件 (图 1)。

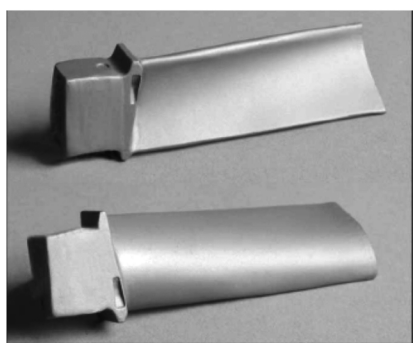


图 1 滴铸法制备叶片模拟件<sup>[37]</sup>

Fig. 1 Investment-cast Nb silicide composite prototype airfoils

叶片模拟件的全长约为 150 mm。在该项技术中, 先用传统电弧熔炼将合金熔化, 然后滴铸到陶瓷

基模壳中, 氧化铝基模壳采用传统挂浆技术制备, 表面有涂层, 用于减小合金与模壳的反应程度。

## 2 合金化对 Nb-Si 基合金组织和性能的影响

合金化是使金属间化合物增韧的一种有效手段, 也是难熔金属的主要强化方法。通过合金化, 可以改变电子浓度、弹性模量、形成空位、引起晶格畸变、改变堆垛层错能, 以致改变其位错组态、变形方式, 改善合金性能<sup>[38-39]</sup>。20 多年来, 人们重点研究了 Ti、Al、Cr、Hf、Zr、Mo、V、Ta、Sn、B 以及 Ho 和 Dy 等稀土元素对 Nb-Si 合金组织性能的影响<sup>[19-27]</sup>。

### 2.1 合金化对相组成的影响

在二元 Nb-Si 合金中, Nb-Si 基合金的相组成主要由 Nb 和硅化物组成, 其中硅化物可能为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 或 Nb<sub>3</sub>Si, 也可能是二者均有。硅化物 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 常见的是四方结构的晶体结构: α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (D8<sub>1</sub>, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 型, a = 0.656 nm, c = 1.187 nm) 为低温稳定相, β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (D8<sub>m</sub>, W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 型, a = 1.000 nm, c = 0.507 nm) 为高温稳定相。在近几年逐渐出现了有关密排六方结构的 γ-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (a = 0.753 6 nm, b = 0.524 8 nm) 的报道<sup>[40-42]</sup>。

硅化物 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的晶体结构与合金化元素有密切关系。添加 Mo 或 W 之后, 凝固时通过共晶反应直接生成 Nb<sub>ss</sub> 和 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 而不是 Nb<sub>ss</sub> 和 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。对于 Nb-W-Si 和 Nb-Mo-Si 系合金, 该反应在很宽的 Mo 或 W 的含量范围内都存在。研究发现添加 Mo 或 W 可以形成很强的—Si—Mo—Si—或—Si—W—Si—键, 从而稳定 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub><sup>[43-45]</sup>。Al 元素也有利于 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的形成<sup>[41]</sup>。添加大量的 Ti 和 Hf 易于产生 γ-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 此外一些杂质元素也将使硅化物转变成 γ-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub><sup>[41,46]</sup>。当合金中 Cr 元素的含量大于 5at% 时, 有利于 Cr<sub>2</sub>Nb 的产生, 该相的生成有利于高温抗氧化性的提高<sup>[21]</sup>。表 1 列出了合金元素对合金相组成的影响情况<sup>[40-46]</sup>。

表 1 合金化元素对硅化物的影响<sup>[40-46]</sup>

Tab. 1 Effects of alloying elements on the silicide

Phase	Effect of alloying element on the constituent phase
β-Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Mo, W, Al
γ-Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	High Ti and Hf or small amounts of interstitial impurities
Nb <sub>3</sub> Si	Lower Cr+Al, higher Ti contents
Cr <sub>2</sub> Nb	Cr content higher than 5at%

### 2.2 合金化对力学性能的影响

合金化元素的种类和含量都会影响到合金化的效果。从提高材料的韧性及延性考虑, 有利元素为 Ti、Hf、Zr 和 B 等, 不利元素为 Cr、Al、Mo、W 及 Re。对合金高温性能有好处的是 Mo、W、V 和 C 等, 而 Ti、

Cr、Al、Sn、Fe 和 Ge 等元素是为了提高合金的抗氧化性。以上合金化元素中只有 Ti 和 Hf 不会提高 Nb<sub>SS</sub> 的韧脆转变温度 (BDTT), 而 Cr、Al、W、Mo、V、Zr 和 Re 等均会增加 Nb<sub>SS</sub> 的 BDTT<sup>[47-48]</sup>。例如添加 13at% Ti 后, Nb<sub>SS</sub> 的 BDTT 保持不变, 而增加 2at% Cr 会使 Nb<sub>SS</sub> 的 BDTT 从 -200℃ 升到 -100℃。综合各合金化元素对高低温力学性能和抗氧化性的影响, 常用的合金化元素为 Ti、Cr、Al 和 Hf。此外, 国内众多研究者还添加稀土元素, 如 Y、Dy、Ho 和 Ce 等<sup>[26-27, 40, 49-51]</sup>。稀土元素具有较高的表面活性, 可以减少金属液体的表面张力和晶粒形核能, 以期稀土元素在金属的凝固过程中增加了形核速率, 细化组织改善性能。此外, 由于稀土元素很容易与金属液中的 O 反应生成氧化物作为结晶核心, 从而加速了金属液的凝固, 起到细化晶粒的作用<sup>[52]</sup>。

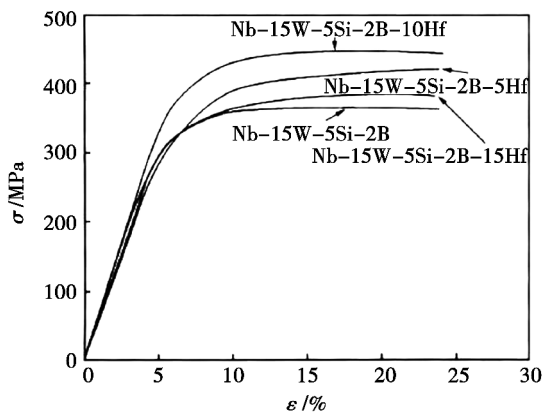
Kwai S. Chan 等人<sup>[49]</sup>研究了 Ti 对 Nb-Ti-Cr 固溶体合金解理断裂的影响机制。解理断裂是典型的脆性断裂, 在断裂前有一个裂纹萌生和扩展的过程。解理裂纹的产生与位错有关, 当外加应力使位错堆积处附近某个面的拉应力达到极限值时则萌生了解理裂纹。解理断裂是裂纹尖端位错迁移和 Griffith 裂纹扩展竞争的结果, 而位错迁移将提高材料的抗断裂能力<sup>[48, 53]</sup>。不稳定堆垛能 (unstable stack energy) 是裂纹尖端萌生位错所需的能量, Ti 含量对不稳定堆垛能不敏感。但是随着 Ti 含量的增加, P-N 障碍能 (Peierls-Nabarro barrier energy) 逐渐降低, 这导致位错移动性的增加, 促使裂纹尖端位错的发散<sup>[48-49, 51]</sup>。Kwai S. Chan 等人<sup>[47, 49]</sup>发现, 当 Ti 含量在 30at% ~ 40at% 时, 铌基固溶体的韧性和延性最优, 例如 Nb-13Cr-37Ti 的断裂韧性为 80 MPa·m<sup>1/2</sup> 以上, 延伸率超过 6%<sup>[49]</sup>。

郑鹏等人<sup>[54-55]</sup>重点研究了 Hf 对 Nb-15W-5Si-2B 合金高温力学性能的影响。图 2 为 Nb-15W-5Si-2B-xHf 合金在 1 500 和 1 200℃ 压缩时的应力应变曲线。研究发现在 Nb-15W-5Si-2B 合金中添加 5at% 或者 10at% Hf 之后, 合金在 1 500℃ 的应力水平均高于未添加 Hf 的合金。但是 Nb-15W-5Si-2B-15Hf 合金的应力水平却低于 Hf 含量为 5at% 和 10at% 合金 [图 2(a)]。在 1 200℃ 时, 该系列合金的应力—应变曲线特征与 1 500℃ 基本一致 [图 2(b)]。虽然 Nb-15W-5Si-2B-15Hf 合金的应力水平比 5at% Hf 和 10at% Hf 合金的略低一些, 但是添加了 Hf 之后, Nb-15W-5Si-2B 合金的高温应力水平均有不同程度的增加。

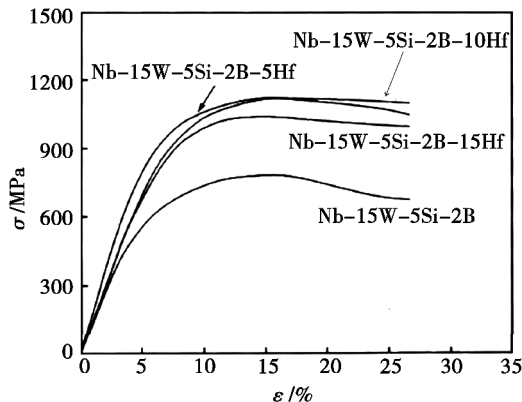
合金化元素对力学性能的影响很复杂, Bewlay 等人<sup>[1, 37]</sup>研究了元素含量比对性能的影响。当 Nb

与 (Ti+Hf) 含量之比在 1.5 时, 不论 Nb-Si 基合金中是否含有 Sn, 都具有较好的抗 Pesting 氧化现象的能力; 但是当该比值达到 2.5 时, Pesting 氧化前裂纹开裂现象非常明显。当 Nb 与 (Ti+Hf) 含量之比在 1.8 ~ 2.1, Si 含量在 17at% ~ 19at% 时, Nb-Si 基合金有最佳抗氧化性。Nb/(Ti+Hf) 含量之比 > 2 时, 二次蠕变速率较低, 合金表现出良好的抗蠕变性。当 Si 或 (Si+Ge) 的含量在 17at% 时, 合金的抗蠕变性较好。

综上所述, 目前国内外研究的合金成分为: Si 含量为 12at% ~ 18at%, Ti 含量为 20at% ~ 24at%, Cr 含量为 2at% ~ 6at%, Al 含量为 2at% ~ 6at%, Hf 含量为 2at% ~ 8at%, 稀土元素的含量一般不超过 0.5at%。



(a) 1 500℃



(b) 1 200℃

图 2 Nb-15W-5Si-2B-xHf 合金高温压缩应力—应变曲线<sup>[54-55]</sup>

Fig. 2 Compressive stress-strain curves of Nb-15W-5Si-2B-xHf alloys at elevated temperatures

### 3 制备工艺对 Nb-Si 基合金的影响

目前用来制备 Nb-Si 多元合金的方法越来越多, 即使是同种合金成分, 采用不同工艺制备时的组织和性能也有所不同。

#### 3.1 粉末冶金对组织和性能的影响

王晓丽等人<sup>[29]</sup>以高纯 Nb 和 Si 粉为原料经过机械球磨, 真空热压烧结制备了 Nb-16Si 合金。该方法制备的 Nb-16Si 合金的组成相是 Nb<sub>SS</sub>, Nb<sub>3</sub>Si 和

$Nb_5Si_3$ , 平均晶粒尺寸约为  $2 \mu m$ , 部分晶粒尺寸甚至在  $1 \mu m$  以下, 呈等轴状。与真空非自耗电弧熔炼法制备的 Nb-16Si 合金的组织相比, 粉末冶金制备的组织均匀细小, 并且没有初生的  $Nb_{SS}$  枝晶颗粒。此外, 电弧熔炼法制备的 Nb-16Si 合金的组成相为  $Nb_{SS}$  和  $Nb_3Si$ , 没有  $Nb_5Si_3$ 。粉末冶金法制备 Nb-16Si 合金中的  $Nb_5Si_3$  相是热压烧结过程中原位反应生成的。

粉末冶金法制备的 Nb-16Si 合金的断裂韧性为  $10.98 MPa \cdot m^{1/2}$ , 明显高于 Mendiratta 等采用非自耗电弧熔炼及  $1500^\circ C + 100 h$  真空热处理制备的 Nb-16Si 合金的 (分别为  $5.4$  和  $7.35 MPa \cdot m^{1/2}$ )。用粉末冶金制备的 Nb-16Si-2Fe 合金的组织形貌与 Nb-16Si 合金的相似, 但是 Nb-16Si-2Fe 合金的组成相中增加了  $Nb_4Fe_3Si_5$  [35]。用 DSC 测试了  $Nb_4Fe_3Si_5$  相的初熔点约为  $1359^\circ C$ 。该方法制备的 Nb-16Si-2Fe 合金的抗拉强度为  $530 MPa$ , 延伸率为  $2\%$ 。在 Si 含量较高 ( $16at\%$ ) 的 Nb-Si 多元合金中,  $2\%$  的延伸率非常罕见。这主要归功于均匀细小的组织形貌, 随着晶粒的细化, 界面增多, 将使晶界滑移的机会增多。同时, 由于细化晶粒, 单位体积中的晶粒数量越多, 金属总的变形量可以分布在更多的晶粒中, 晶粒间的变形也比较均匀, 减少了应力集中, 减少或推迟了显微裂纹的形成和发展, 从而提高了塑性 [38]。该合金在  $1350$  和  $1450^\circ C$  的延伸率分别为  $185\%$  和  $512\%$ , 在  $1450^\circ C$  拉伸时出现了超塑性现象, 且熔点为  $1359^\circ C$  的  $Nb_4Fe_3Si_5$  相已经变成液相, 在拉伸过程中  $Nb_4Fe_3Si_5$  相的流动性较好, 释放了变形过程中出现的应力集中, 抑制了孔洞产生从而产生较大的延伸率。

### 3.2 定向凝固 Nb-Si 基合金组织和性能

Nb-Si 多元合金目前常用的定向凝固方法有光悬浮区熔定向凝固、电子束区熔定向凝固、Czochralski 定向凝固法。郭喜平等人 [56] 通过电子束区熔法制备了 Nb-24.6Ti-14.5Si-4.2Hf-5.3Cr-2.8Al-1.0B-0.05Y 合金, 抽拉速率分别为  $2.4$ 、 $4.8$  和  $7.2 mm/min$ 。

表 2 给出了不同抽拉速率和铸态下该合金的力学性能 [56]。通过对比发现, 经过不同速率定向凝固后, 合金的断裂韧性均有不同程度的提高。其中当抽拉速率为  $2.4$  和  $7.2 mm/min$  时, 合金的断裂韧性从  $12.1 MPa \cdot m^{1/2}$  提高到  $19.4$  和  $19.7 MPa \cdot m^{1/2}$ 。电子束区熔定向凝固后,  $1250^\circ C$  的抗拉强度也有明显改善, 尤其在  $2.4 mm/min$  定向凝固后, 抗拉强度为  $85.0 MPa$ , 但是该合金的抗拉强度与 Bewlay 等人 [34,37] 用 Czochralski 定向凝固法制备的 MASC 合金的强度 ( $1200^\circ C/370 MPa$ ) 相差甚远。该合金在电子

束区熔定向凝固后  $1250^\circ C$  延伸率明显降低, 这可能是由于定向凝固后, 合金中形成了大量的沿抽拉方向生长的硅化物, 硅化物在  $1250^\circ C$  时还具有一定强度, 由于其高熔点且晶体结构复杂, 滑移系开动的不是很多, 导致其延伸率降低。结合定向凝固后的组织, 分析不同抽拉速率定向凝固试样延伸率可确认, 当硅化物定向效果较好时, 其延伸率较低, 而当硅化物断断续续分布时, 合金在高温下的延伸率较高。综合来看, 当电子束区熔速率为  $2.4 mm/min$  时, 该合金的综合性能较好。

表 2 电弧熔炼态及定向凝固后合金在  $1250^\circ C$  的拉伸强度、延伸率及断裂韧性 [56]

Tab. 2 Tensile strength, elongation at  $1250^\circ C$  and room temperature fracture toughness of the arc-melted and EBFZM directionally solidified Nb based alloy

Condition	$\sigma_t/MPa$	$\delta/\%$	$K_q/MPa \cdot m^{1/2}$
Arc-melted	32.3	142.3	12.1
$R=2.4 mm/min$	85.0	19.8	19.4
$R=4.8 mm/min$	69.6	19.2	16.9
$R=7.2 mm/min$	62.7	53.1	19.7

贾丽娜等 [57] 对 Nb-14Si-22Ti-2Hf-2Al-4Cr 的  $15$  和  $10 mm/h$  定向凝固合金试样进行  $1250^\circ C$  的压缩实验, 压缩方向与定向生长方向一致, 表 3 [57] 给出了电弧熔炼态和定向凝固后该合金在  $1250^\circ C$  的  $\sigma_{max}$  和  $\sigma_{0.2}$ 。

表 3 Nb-14Si-22Ti-2Hf-2Al-4Cr 合金于  $1250^\circ C$  的压缩和屈服强度值 [57]

Tab. 3 High temperature compressive strength and  $0.2\%$  yield strength at  $1250^\circ C$

Conditions	$\sigma_{max}/MPa$	$\sigma_{0.2}/MPa$
DS at the rate of $15 mm/h$	442	321
DS at the rate of $10 mm/h$	493	401
Arc-melted	290	250

与电弧熔炼态试样的高温性能相比, 经定向凝固后合金的  $\sigma_{max}$  和  $\sigma_{0.2}$  明显增加, 其中  $\sigma_{max}$  从  $290 MPa$  增加到  $442$  和  $493 MPa$ 。定向凝固合金中  $Nb_{SS}$  枝晶和  $Nb_5Si_3$  相的分布与压缩时的受力方向一致, 大部分的相界面平行于受力方向, 横向相界面少, 有利于抵抗高温塑性变形, 使合金的高温压缩强度明显增加。此外, 定向凝固后各组成相的尺寸都有所增加, 尤其是  $Nb_5Si_3$  沿着生长方向上尺寸的增大更有利于提高合金的高温强度。从表中还可以看出,  $10 mm/h$  定向凝固后合金的  $\sigma_{max}$  和  $\sigma_{0.2}$  均高于  $15 mm/h$  定向凝固后的合金。结合不同速率定向凝固后的



组织形貌可知,10 mm/h 定向凝固后组织的定向效果更好,Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 与 Nb<sub>ss</sub> 相在生长方向上的尺寸更长,有更长的相界面平行于受力方向,所以在高温压缩时提供了更大的变形阻力,此外,10 mm/h 定向凝固后 Nb<sub>ss</sub> 的晶格参数变化更大,进一步增加了其变形抗力,所以 10 mm/h 定向凝固后合金的  $\sigma_{\max}$  和  $\sigma_{0.2}$  更高。

### 3.3 热处理工艺对 Nb-Si 基合金组织和性能的影响

Nb-Si 多元合金的热处理工艺差别较大,主要根据添加合金化元素的种类和热处理目的来定。一般情况下,在 Mo 和 W 含量较高时,热处理温度为 1 500 ~ 1 800℃,热处理时间为 10 ~ 100 h<sup>[23,43,58]</sup>。当合金中含有大量 Ti、Cr 和 Al 时,热处理温度略低一些,一般在 1 100 ~ 1 500℃,时间为 24 ~ 100 h<sup>[59-61]</sup>。热处理目的主要分为两种,一种是为了使组成相稳定,一种是均匀化热处理。前者的热处理温度一般在 1 300 ~ 1 500℃,而后者的热处理温度在 1 100 ~ 1 300℃。由于 Nb-Si 基合金中常常含有亚稳相 Nb<sub>3</sub>Si,其发生共析转变所需的时间较长,因此,其热处理时间通常在 50 ~ 100 h。均匀化热处理的时间在 50 h 以上。

Tewari Raghvendra 等人<sup>[62]</sup>研究了 Nb-Ti-Si-Cr-Al-x 合金的组织特征,发现 Nb-29.48Ti-7.86Si-10.17Al-10.42Cr-4.03Zr-3.71Hf-0.9Sn 合金在铸态时由 Nb<sub>ss</sub>、硅化物和 Laves 相 Cr<sub>2</sub>Nb 组成,其中硅化物是密排六方结构的  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。经过 1 400℃/24 h 热处理后,铸态组织中粗大的 Laves 颗粒发生溶解并沉淀为细小的片状晶粒,而在 1 300℃/24 h 热处理后,Laves 相并未消失,而且其形状基本没有发生变化,与铸态组织相比,只是含量略微减少。此外,在热处理后,铸态组织中棱角分明的硅化物变得比较圆润和钝化。

在二元合金中 Nb<sub>3</sub>Si 发生共析反应是非常缓慢的过程,但是添加不同合金化元素后,Nb<sub>3</sub>Si 的稳定性发生变化。合金化 Ti 可以稳定 Nb<sub>3</sub>Si,而添加少量的 Hf 又可以促进 Nb<sub>3</sub>Si 的形成。Cr 和 Al 的添加有利于促进 Nb<sub>3</sub>Si 分解或抑制其形成。Sekido 等人<sup>[63]</sup>重点研究了不同热处理温度对 Nb<sub>3</sub>Si 发生共析反应生成片层间距的影响。对 Nb-20Ti-10Si 合金分别进行了 1 200、1 300、1 400 和 1 500℃ 保温 100 h 热处理。不同热处理温度对共析反应生成的片层间距有重要影响。在 1 200℃ 热处理后,片层间距为 (0.28 ± 0.02)  $\mu\text{m}$ ,1 500℃ 热处理后,片层间距为 (1.90 ± 0.3)  $\mu\text{m}$ 。随着热处理温度的增加,片层间距逐渐增加。研究了 Nb-25Si-10Ti 合金的 Time-Temperature-Transformation 曲线,Nb<sub>3</sub>Si 发生完全共析转变的温度是 1 600℃。片层间距与热处理温度和发生共析反应温度差成反比关系。

根据上述可知,热处理可以改变合金的相组成,使亚稳相 Nb<sub>3</sub>Si 发生共析反应,转变成细小的层片组织,可以使棱角分明大块硅化物变得圆润并破碎成小块硅化物等,Nb-Si 多元合金的组织形貌也在热处理后发生明显变化,因而对合金力学性能和抗氧化性产生影响。

Sekido 等人<sup>[64]</sup>研究了 1 400℃/500 h 热处理制度对定向凝固 Nb-Ti-Si 合金性能的影响。10 mm/h 定向凝固 Nb-10Ti-17.5Si 合金经 1 400℃/500 h 热处理后断裂韧性从 15.4  $\cdot\text{m}^{1/2}$  提高到 18.7 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ ;而 100 mm/h 定向凝固 Nb-10Ti-17.5Si 合金在热处理后断裂韧性从 9.8  $\cdot\text{m}^{1/2}$  提高到 16.0 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ 。热处理后,合金断裂韧性提高的原因是铸态中的 Nb<sub>3</sub>Si 板条发生分解,生成细小的层片状组织,硅化物的体积分数减少,固溶体含量明显增加。Bewlay 等人<sup>[28]</sup>研究发现经过 1 500℃/100 h 热处理后,定向凝固 MASC 合金的断裂韧性从 22  $\cdot\text{m}^{1/2}$  提高到 27 MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$  以上。

## 4 展望

Nb-Si 基超高温合金具有高熔点、低密度以及优异的综合性能,其目标使用温度比 Ni 基高温合金提高 200 ~ 300℃,有望应用于在 1 300 ~ 1 500℃ 工作的燃气涡轮发动机叶片以及空天飞行器超然冲压发动机热端部件上。Nb-Si 基超高温合金依靠硅化物 Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 相在高温增强,铌基固溶体 Nb<sub>ss</sub> 相在室温增韧,铬化物 Cr<sub>2</sub>Nb 相提供更好的高温抗氧化性能,以实现室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能的匹配。目前阻碍 Nb-Si 基超高温合金应用的主要问题是室温塑性较低、高温抗氧化性能较差,因此,该合金的综合性能还难以达到应用要求,特别是其室温塑性、高温强度和高温抗氧化性能之间的综合匹配还远不能令人满意。通过进一步的合金化设计和工艺优化,包括新工艺的采用,该合金的发展和前景必将达到一个新的高度。

### 参考文献

- [1] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. A review of very-high temperature Nb-silicide-based composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2003, 34A(10): 2043-2049
- [2] Guan P, Guo X P, Ding X, et al. Directionally solidified microstructure of an ultra-high temperature Nb-Si-Ti-Hf-Cr-Al alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 17(4): 450-451
- [3] Ellen M Heian, Jeffery C, Gibeling, et al. Synthesis and characterization of Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Nb functionally graded composites[J]. Materials Science & Engineering, 2004, 368A(1/2): 168-169
- [4] Dimiduk D M, Subramanian P R, Mendiratta M G. Exploration of Nb-based advanced intermetallic materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1995, 8(4/6): 519-522

- [5] 傅恒志,郭景杰,刘林,等. 先进材料定向凝固[M]. 北京:科学出版社,2008:630
- [6] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. The balance of mechanical and environmental properties of a multielement Niobium-Niobium silicide-based in situ composite [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27A:3801
- [7] Seiji Miura, Kenji Ohkubo, Tetsuo Mohri. Microstructural control of Nb-Si alloy for large Nb grain formation through eutectic and eutectoid reactions [J]. Intermetallics, 2007, 15 (5/6): 783-790
- [8] Zinsser W A, Jr, Lewandowski J J. Fatigue crack growth behavior of Nb-10Si in-situ composites [J]. Scripta Materialia, 1998, 38(12):1775-1780
- [9] 金永元,大雕·卡内洛. 铌·高温应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:70-133
- [10] 张永刚,韩雅芳,陈国良,等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京:国防工业出版社,2001:914
- [11] Sha J B, Hirai H, Tabaru T, et al. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W-Ti-Si in-situ composites at high temperatures [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(1):85-94
- [12] 马朝利,笠间昭夫,田中良平,等. Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>原位复合材料的开发研究[J]. 金属热处理学报,2000,21(2):83-88
- [13] Sha J B, Hirai H, Tabaru T, et al. Effect of carbon on microstructure and high-temperature strength of Nb-Mo-Ti-Si in situ composites prepared by arc-melting and directional solidification [J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 343(1/2):282-289
- [14] Sha J B, Hirai H, Tabaru T, et al. Toughness and strength characteristics of Nb-W-Si ternary alloys prepared by arc melting [J]. Metall Mater Trans A, 2003, 34(12):2861-2871
- [15] Zinsser Jr W. A, Lewandowski J J. Effects of R-ratio on the fatigue crack growth of Nb-Si(ss) and Nb-10Si in-situ composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29A(6):1749-1752
- [16] Mendiratta M G, Lewandowski J J, Dennis M. Dimiduk. Strength and ductile-phase toughening in the two-phase Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloys [J]. Metallurgical Transactions A, 1991, 22A(7):1573-1577
- [17] 李伟,杨海波,单爱党,等. Nb-10Si合金室温断裂韧性研究[J]. 航空学报,2005,26(1):103-105
- [18] 白新德,邱钦伦,甘东文,等. Nb在空气中的氧化动力学及成膜机制的研究[J]. 浙江大学学报,1998,38(06):73
- [19] Ma C L, Li J G, Tan Y, et al. Effect of B addition on the microstructures and mechanical properties of Nb-16Si-10Mo-15W alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 384(1/2):377
- [20] Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. Study of the role of Ta and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si-Al in situ composites [J]. Intermetallics, 2006, 14(6):639
- [21] Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ composites [J]. Intermetallics, 2005, 13(2):1079
- [22] Geng Jie, Tsakiroopoulos P, Shao Guosheng. A study of the effects of Hf and Sn additions on the microstructure of Nbss/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> based in situ composites [J]. Intermetallics, 2007, 15(1):69
- [23] Kima Jin Hak, Tabaru Tatsuo, Sakamoto Michiru, et al. Mechanical properties and fracture behavior of an Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in-situ composite modified by Mo and Hf alloying [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 372(1/2):137
- [24] Geng Jie, Tsakiroopoulos Panos. A study of the microstructures and oxidation of Nb-Si-Cr-Al-Mo in-situ composites alloyed with Ti, Hf and Sn [J]. Intermetallics, 2007, 15(3):382
- [25] Kim Won Yong, Yeo In Dong, Ra Tae Yeub, et al. Effect of V addition on microstructure and mechanical property in the Nb-Si alloy system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 364(1/2):186
- [26] 田玉新,郭建亭,周兰章,等. Dy对Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共晶合金显微组织和力学性能的影响[J]. 金属学报,2008,44(5):589
- [27] Tian Y X, Guo J T, Liang Y C, et al. Effect of Ho additions on the microstructure and mechanical properties of Nb-22Ti-16Si-7Cr-3Al-3Ta-2Hf alloys [J]. International Journal Materials Research, 2007, 98(6):511-515
- [28] Bewlay B P, Lewandowski J J, Jackson M R. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines [J]. JOM, 1997, 49(8):44-45
- [29] 王晓丽,王国峰,张凯锋. 细晶Nb-16Si难熔合金的制备及其锻造-烧结短流程成形[J]. 金属学报,2009,45(9):1030-1034
- [30] Sha Jiangbo, Hirai Hisatoshi, Tabaru Tatsuo, et al. High-temperature strength and room-temperature toughness of Nb-W-Si-B alloys prepared by arc-melting [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 364(1/2):151-158
- [31] 姚成方,郭喜平,郭海生,等. 电弧熔炼Nb-Ti-Si-Cr-Hf-Al-B-Y超高温合金母合金锭的组织形成和成分分布特点[J]. 材料工程,2007(增刊):164-168
- [32] Loria Edward A. Niobium-base superalloys via powder metallurgy technology [J]. JOM, 1987, 39(7):22-26
- [33] Gevens A J, Heerden D Van, Foecke T. Fabrication and evaluation of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> microlaminate foils [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30A(11):2959-2965
- [34] Bewlay B P, Lipsitt H A, Jackson M R. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 1995, 192/193(2):534-543
- [35] Bewlay B P, Jackson M R, Subramanian P R. Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composite [J]. JOM, 1999, 51(4):32
- [36] Yu J L, Zhang K F, Wang G F. Superplasticity of multi-phase fine-grained Nb-16Si-2Fe refractory alloy [J]. Intermetal-

[37] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites [J]. MRS Bulletin, 2003,28(9):646-652

[38] 郑海忠,鲁世强,肖旋,等. Laves 相 NbCr<sub>2</sub> 室温脆性的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(1):181

[39] 王东辉,郑欣,李中奎,等. Nb-W-Mo-Zr-C 高温合金的时效强化[J]. 稀有金属材料与工程,2007,37A(4):618-620

[40] 姚成方,郭喜平,郭海生. Nb-Ti-Si 基超高温合金的有垢垢整体定向凝固组织分析[J]. 金属学报,2008,44(5):579-584

[41] Qu Shiyu, Han Yafang, Kang Yongwang. Effects of alloying elements on phase stability in Nb-Si system intermetallics [J]. Intermetallics, 2007, 15(5/6):810-813

[42] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M, et al. Advanced intermetallic alloys-beyond gamma titanium aluminides [J]. Materials Science & Engineering A, 1997, 239/240:1-13

[43] Ma C L, Li J G, Tan Y, et al. Microstructure and mechanical properties of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in-situ composites in Nb-Mo-Si and Nb-W-Si systems [J]. Materials Science & Engineering A, 2004, 386(1/2):375-380

[44] Li Wei, Yang Haibo, Shan Aidang, et al. Effects of Mo addition on the stabilities of  $\beta$  Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [J]. Intermetallics, 2006, 14(4):392-3965

[45] 李伟,杨海波,单爱党,等. Mo 对于 Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 原位复合材料室温韧性的影响[J]. 材料工程,2004,25(4):31-33

[46] Song Hyo Jin. Processing. Phase transformation and microstructural evolution of advanced Nb-Ti-Si-Al-Cr-X alloys for high temperature aeroengine applications [D]. Ohio: University of Cincinnati, 2005

[47] Chan K S. Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites [J]. Materials Sciences & Engineering A, 2002, 329-331:516

[48] 孙志平,郭喜平. 合金化对铌基固溶体和铌硅化物基合金室温断裂韧性影响的研究进展[J]. 材料导报,2008,22(4):79-82

[49] Chan Kwai S, Davidson David L. Effects of Ti addition on cleavage fracture in Nb-Cr-Ti solid-solution alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30A(4):925-937

[50] Tian Y X, Guo J T, Sheng L Y, et al. Microstructures and mechanical properties of cast Nb-Ti-Si-Zr alloys [J]. Intermetallics, 2008, 16(6):807-812

[51] 宋立国,曲士昱,李树索,等. 铈对铌硅系复合材料

高温氧化性能的影响 [M]. 中国科协第二届优秀博士生学术年会论文集,北京:中国科学技术出版社,2004:489-493

[52] Guo J T, Sheng L Y, Tian Y X, et al. Effect of Ho on the microstructure and compressive properties of NiAl-based eutectic alloy [J]. Materials Letters, 2008, 62(23):3910-3912

[53] 梁克炳. 解理断裂机制. 无锡职业技术学院学报 [J]. 2003, 2(4):25-26

[54] 郑鹏,沙江波,刘东明,等. Hf 对 Nb-15W-5Si-2B 合金室温和高温力学性能的影响 [J]. 航空学报, 2008, 29(1):227-232

[55] Zheng P, Sha J B, Liu D M, et al. Effect of Hf on high-temperature strength and room-temperature ductility of Nb-15W-0.5Si-2B Alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2007 (483/484):656-659

[56] 郭喜平,高丽梅. 电子束区熔定向凝固 Nb 基高温合金的组织 and 性能 [J]. 航空材料学报, 2006, 26(3):47-50

[57] 贾丽娜,李小溅,沙江波,等. 定向凝固对 Nb-14Si-22Ti-2Hf-2Al-4Cr 合金组织和高温力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(8):1475-1479

[58] 曲士昱,王荣明,韩雅芳. 热处理对 Nb-10Si 合金显微组织的影响 [J]. 航空材料学报, 2001, 21(3):9-12

[59] Guo Haisheng, Guo Xiping. Effects of homogenizing and aging treatments on the microstructure and microhardness of an Nb-silicide based ultrahigh temperature alloy [J]. International Journal of Material Reference, 2010, 101:900-905

[60] 郭海生,郭喜平. 高温均匀化及时效处理对 Nb-Ti-Si 基超高温合金组织的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(9):1601-1605

[61] 宋立国,曲士昱,宋尽霞,等. 1250℃ 热处理对 Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf 合金的组织影响 [J]. 材料工程, 2005, 12:30-34

[62] Tewari Raghvendra, Song Hyo Jin, Chatterjee Amit, et al. Microstructure characterization of multicomponent Nb-Ti-Si-Cr-Al-X alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37A(9):2669-2676

[63] Nobuaki Sekido, Yoshisato Kimura, Wei Fugao, et al. Effect of lamellar space on the mechanical properties of (Nb)/(Nb,Ti)5Si3 two-phase alloys [J]. Journal of Japan Institute Materials, 2000, 64:1056-1061

[64] Sekido Nobuaki, Kimura Yoshisato, Miura Seiji, et al. Fracture toughness and high temperature strength of unidirectionally solidified Nb-Si binary and Nb-Ti-Si ternary alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 425(1/2):223-229

(编辑 吴坚)