

Mo 对于 Nb/Nb₅Si₃ 原位复合材料 室温韧性的影响

Effect of Mo Addition on the Fracture Toughness of
Nb/Nb₅Si₃ *in situ* Composites

李 伟, 杨海波, 单爱党, 吴建生 (上海交通大学, 上海 200030)
LI Wei, YANG Hai-bo, SHAN Ai-dang, WU Jian-sheng
(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

摘要: 利用真空电弧熔炼制备了 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料, 在 1200℃×100h 热处理后, 利用单边切口悬臂梁法 (SENB) 测定了 Nb-Si 合金的室温断裂韧性。研究了合金化元素 Mo 对 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料微观结构和室温韧性的影响。结果发现适量 Mo 的加入明显地改善了 Nb-18Si 的室温韧性。

关键词: Nb/Nb₅Si₃ 原位复合材料; 韧性; 亚稳相; 单边切口悬臂梁法

中图分类号: TG146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 04-0031-03

Abstract: Nb/Nb₅Si₃ *in situ* composites were prepared by arc melting and heat-treated at 1200℃ for 100 hours. Single edge notched bending (SENB) test was preformed to study the fracture toughness of Nb-Si-Mo alloys. The result reveals that the room temperature fracture toughness of the Nb/Nb₅Si₃ *in situ* composites are improved with Mo addition.

Key words: Nb/Nb₅Si₃ *in-situ* composites; fracture toughness; metastable phase; SENB

目前, 难熔金属硅化物作为 1000~1400℃ 温度范围内使用的航空发动机高温结构材料, 受到了极大的关注^[1,2]。其中, Nb₅Si₃ 具有极好的高温强度和高温抗蠕变性能^[3]。然而, 其较差的室温韧性 (~2MPa√m) 成为 Nb₅Si₃ 应用的最大障碍。研究发现^[4-6], 通过原位复合制备 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料可以把材料的韧性提高到 10MPa√m 以上。Ashby^[7] 提出延性粒子增韧脆性基体时延性粒子的尺寸和体积分数会影响复合材料的断裂韧性。

合金元素的加入会明显影响 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的性能^[8,9]。Mo 的加入可以对韧性相 Nb 粒子产生固溶强化作用, 降低 Nb 粒子的塑性变形能力^[10,11], 提高材料的高温性能^[12]。但延性相 Nb 粒子塑性变形能力的下降会影响 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的室温断裂韧性, 为了使 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料满足实际应用的要求, 必须在提高高温性能的同时, 保证材料的室温断裂韧性, 因此深入研究添加合金元素对材料断裂韧性的影响是非常有必要的。

本工作利用电弧熔炼制备了 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料, 并分析了二元 Nb-Si 合金和三元 Nb-Si-Mo 合金在铸态和 1200℃×100h 条件热处理后的相组成、室温维氏硬度和断口形貌, 利用单边缺口直通梁法 (SENB) 测定了 Nb/Nb₅Si₃ 原位复合材料的室温断裂

韧性, 比较了合金元素 Mo 的加入对材料韧性的影响。

1 实验过程

试验原料选用 Nb 条 (纯度 99.7%) 和多晶 Si (纯度 99.99%)。按 Nb-18Si, Nb-18Si-5Mo 和 Nb-18Si-15Mo (摩尔分数/%, 下同) 的成分比例配比。将配好的料在非自耗真空电弧炉中反复熔炼四次, 以保证成分均匀。钮扣锭重约 100g。线切割切取一部分试样在 1200℃ 温度下退火 100h。断裂韧性利用单边缺口直通梁法 (SENB) 测定, 试样尺寸为 3mm×6mm×30mm, 跨距为 24mm。对试样机械抛光后, 利用线切割切出长度为 3mm 的切口, 未加预制疲劳裂纹。下式被用来计算复合材料的室温断裂韧性。

$$K_Q = (P_Q \cdot S/B \cdot W^{3/2}) [F(a/W)]$$

式中: P_Q 是最大载荷; S 是跨距; B 是试样厚度; W 是试样高度; a 是切口长度; $F(a/W)$ 是几何因子。试样破坏后, 在 PhilipsXL-80 扫描电子显微镜上观察组织结构和断口形貌, 并进行能谱分析。通过 Rigaku Dmax III A 型 X 射线衍射仪分析其相组成。合金的显微硬度在 AKASHI/MVK-E 型显微硬度计上测试, 使用载荷 300g, 保持 15s。每个值至少测试 10 个点的

显微硬度值, 取算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的相稳定性

图 1 是 Nb-18Si- x Mo ($x=0, 5, 15$) 铸态的 X 射线衍射曲线。由图中可知二元 Nb-Si 合金的相组成包括: Nb_{ss}, Nb₃Si 和 Nb₅Si₃ 三相。三元 Nb-Si 合金的相组成包括: Nb_{ss} 和 Nb₅Si₃ 相, Nb₃Si 消失。在二元 Nb-Si 合金中, Nb₃Si 是亚稳相, 在 1500℃×100h 的热处理条件下可以分解成 Nb_{ss}+Nb₅Si₃^[4,13]。加入 Mo

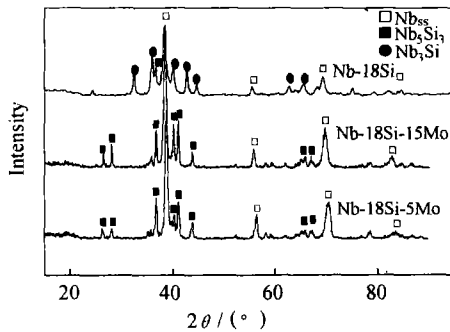


图 1 铸态 Nb-18Si- x Mo ($x=0, 5, 15$) 合金的 X 射线衍射图
Fig. 1 XRD pattern of as-casted Nb-18Si- x Mo ($x=0, 5, 15$)

以后, 铸态的合金中 Nb₃Si 的消失证明合金元素 Mo 的加入可以影响亚稳相 Nb₃Si 的稳定性。这可能是由于 Mo₅Si₃ 和 Nb₅Si₃ 具有相同的晶体结构和相似的晶格常数 (见表 1)。Mo 的加入会导致晶格畸变能的上升, 为了使晶格畸变能下降, 熔炼过程中 L→Nb+Nb₅Si₃ 更易于发生, 生成 Nb₅Si₃, 而不易于生成与 Mo₅Si₃ 晶体结构相差较大的 Nb₃Si。

表 1 NbSi 系和 MoSi 系金属间化合物的晶体结构

Table 1 Crystal structure data of phases in Nb-Si and Mo-Si alloys

	Lattice parameter/nm		Space group	Strukturbericht designation
	a	c		
Nb ₃ Si ^[14]	0.514±0.005	—	Pm3n	A15
α Nb ₅ Si ₃ ^[14]	0.660±0.005	1.186	I ₄ /mcm	D81
β Nb ₅ Si ₃ ^[14]	1.000±0.0005	0.508	I ₄ /mcm	D8m
Mo ₅ Si ₃ ^[15]	0.9648±0.0005	0.481±0.0005	I ₄ /mcm	D8m

2.2 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的组织结构和力学性能

图 2a, b 分别给出 Nb-18Si 和 Nb-18Si-5Mo 的背散射电子像。通过能谱确定其中白色为 Nb 相, 暗色为 Nb 的硅化物。可以发现在 Nb-18Si 中包括细小的共

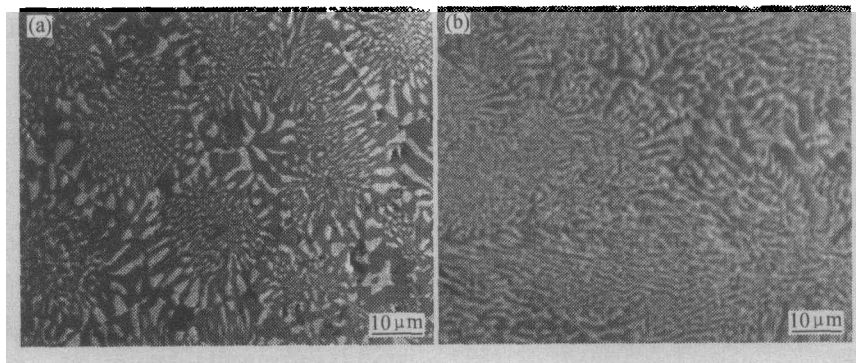


图 2 Mo 对 Nb-18Si 组织形貌的影响 (1200℃×100h 退火)
Fig. 2 Effect of the microstructure of Nb-18Si annealed at 1200℃ for 100h (a) Nb-18Si; (b) Nb-18Si-5Mo

晶组织和尺寸较大的 Nb 相, 这是由于熔炼过程中的非平衡凝固所造成的, 加入 Mo 以后, 白色的 Nb 粒子出现桥连, Nb 粒子的桥连增加了其粒子尺寸。

Mo 含量对 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的室温韧性的影响如图 3 所示。加入 5% (原子分数, 下同) Mo 后, Nb-18Si 的韧性上升至 7.08MPa \sqrt{m} 明显高于文献 [9] 中提出的 Nb-18Si 的韧性 (~ 4.1 MPa \sqrt{m})。1200℃×100h 退火后, Nb-18Si-15Mo 的室温断裂韧性相对于铸态没有明显变化, 但是 Nb-18Si-5Mo 的室温韧性在退火后提高到 9.9 MPa \sqrt{m} 。

2.3 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料的断口分析

图 4 是 Nb-18Si- x Mo ($x=0, 5, 15$) 退火态的断口形貌。Nb-18Si (图 4a) 主要是解理断裂, 在断口中可以看到较为平滑的解理面, 这是由于 Nb 粒子尺寸较小, 在脆性相的约束下丧失了塑性变形的能力而呈现解理断裂。加入 5% 的 Mo 以后, 呈韧性断裂的延性相 Nb_{ss} 的粒子尺寸增大, 并且解理面上出现了大量的撕裂棱和解理台阶 (图 4b), 这增大了对裂纹扩展的阻力, 从而导致材料的韧性上升。随着 Mo 含量继续上升到 15% Mo (图 4c), 可以看到 Nb-Si 合金的断口中断裂方式转为解理断裂, 基本上没有呈韧性断裂的颗粒。但是和具有平滑解理面的 Nb-18Si 相比, Nb-

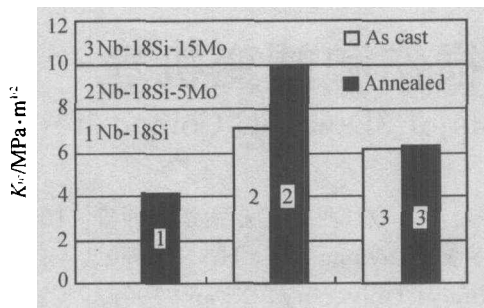
图3 Mo 含量对 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料室温断裂韧性的影响

Fig. 3 Effect of Mo addition on the fracture toughness of Nb/Nb₅Si₃ composites at room temperature (annealed at 1200 °C for 100h)

18Si-15Mo 的解理面上的河流状花纹比较细密。图 5 是铸态 Nb-18Si-5Mo 的断口形貌,主要断裂方式为解理断裂,其中极少量的 Nb_{ss} 呈韧性断裂, Nb₅Si₃ 基体完全是解理断裂。铸态 Nb-18Si-5Mo 的断裂韧性明显低于退火态,这可能是由于在铸态的 Nb-18Si-5Mo 中,Mo 没有使 Nb_{ss} 固溶体的颗粒尺寸增大,反而 Mo 的固溶强化作用使 Nb_{ss} 粒子的韧性下降,呈现解理断裂,材料韧性较低。退火以后,在 Mo 的作用下 Nb_{ss} 粒子发生桥连,导致粒子尺寸增加,从而提高了复合材料的韧性。

Mo 的添加导致 Nb-18Si 中亚稳相 Nb₃Si 分解为 Nb_{ss} 和 Nb₅Si₃, 延性相的体积分数上升,提高了复合材料的韧性;此外 Mo 的加入会导致延性相 Nb_{ss} 粒子

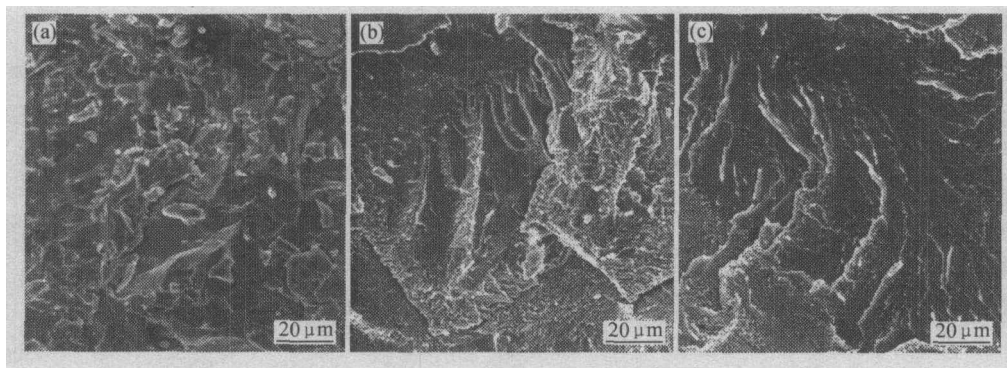


图4 Mo 的添加对 Nb-18Si 断口形貌的影响 (1200 °C×100h 退火)

Fig. 4 Effect of Mo addition on the fracture surface of Nb-18Si annealed at 1200 °C for 100h

(a) Nb-18Si; (b) Nb-18Si-5Mo; (c) Nb-18Si-15Mo

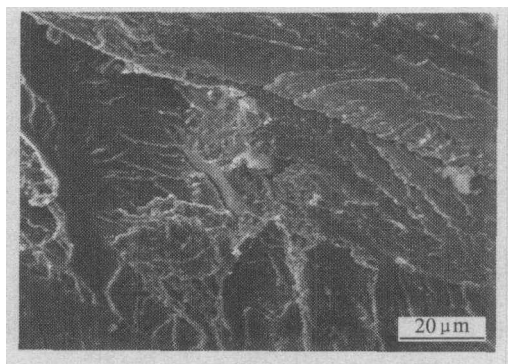


图5 Nb-18Si-5Mo 的断口形貌 (铸态)

Fig. 5 The fracture of Nb-18Si-5Mo (as cast)

发生桥连,增大延性相 Nb_{ss} 粒子的尺寸,导致材料的韧性上升^[7]。然而 Mo 固溶在 Nb 中,固溶强化导致 Nb_{ss} 的塑性变形能力下降而硬度上升,这对于室温韧性的改善是不利的。因此合理的控制 Nb-Si 合金中 Mo 的含量是同时获得优良的韧性和强度的关键。而 5%Mo 的加入可以得到较好强韧度。

3 结论

(1) 在 Nb-Si 中加入 Mo 消除 Nb₃Si 相,铸态 Nb-Si-Mo 合金中只有 Nb_{ss} 和 Nb₅Si₃ 相,没有亚稳相 Nb₃Si。

(2) 1200 °C×100h 退火后,Mo 的加入可使 Nb-Si 合金的室温断裂韧性提高到 9.9MPa√m。

(3) Mo 对 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料室温韧性的影响包括三个方面:消除亚稳相 Nb₃Si;导致延性相 Nb_{ss} 粒子尺寸增大;对 Nb 产生固溶强化。这三个方面的影响因素共同决定了 Nb/Nb₅Si₃ 复合材料室温韧性。

参考文献

- [1] Edward L A. Niobium-base super alloys via powder metallurgy technology [J]. JOM, 1987, 39 (7): 22-26.
- [2] 李爱兰,曾莹榕,李贺军. Nb 增韧 MoSi₂ 基复合材料的研究进展 [J]. 材料工程, 2002 (2): 6-9.
- [3] Subramanian P R, Parthasarathy T A, Mendiratta M G. Compressive creep behavior of Nb₅Si₃ [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 32 (8): 1227-1232.
- [4] Mendiratta M G, Dimiduk D M. Phase relation and transforma-

(下转第 48 页)

快,树脂与纤维接触时间短,流动树脂未能与纤维充分地接触、浸渍,从而导致浸透性差,因此,纤维运行速度不宜太快,在保证浸透纤维的前提下,才能增加纤维运行速度,提高生产效率。

3 大丝束预浸料典型力学性能

用所制的单位面积纤维质量为 $120\text{g}/\text{m}^2 \pm 5\text{g}/\text{m}^2$ 、树脂含量为 $38\% \pm 3\%$ 的 60K 大丝束碳纤维预浸料通过模压法制备复合材料层压板,固化温度为 $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$,固化时间为 1.5h,层压板的纤维体积含量为 $58\% \sim 62\%$ 。其主要力学性能典型值见表 4。

表 4 主要力学性能的典型值
Table 4 Typical mechanical properties

Flexure strength /MPa	Flexure modulus /GPa	Interlaminar shear strength /MPa
1700	117	88.7

4 结论

严格控制预浸温度、纤维张力、预浸压力和运行速度等因素是保证大丝束碳纤维充分展开和浸润的技术关键,从而保证预浸料的外观质量。

参考文献

- [1] 赵稼祥. 大丝束碳纤维的进展 [J]. 高科技纤维与应用, 1999, (24) 6: 32—40.
- [2] 赵稼祥. 美国卓尔泰克公司碳纤维的进展 [J]. 高科技纤维与应用, 2001, 5 (26): 7—11.

收稿日期: 2003-07-28; 修订日期: 2003-08-18

作者简介: 刘宝锋 (1967-), 男, 高级工程师, 主要从事复合材料预浸料及树脂基体的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 12 分箱 (100095)。

(上接第 33 页)

- tion kinetics on the high Nb region of the Nb-Si system [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25 (1): 237—242.
- [5] Mendiratta M G, Dimiduk D M. Strength and toughness of a Nb/Nb₅Si₃ composite [J]. Metall Trans A, 1993, 24: 501—504.
- [6] Jackson M R, Bewlay B P, Rowe R G. High-temperature refractory metal- intermetallic composites [J]. JOM, 1996, 48: 39—44.
- [7] Ashby M F, Blunt F J, Bannister M. Flow characteristics of highly constrained metal wires [J]. Acta Metall, 1989, 7: 1847—1857.
- [8] Kim W Y, Tanaka H, Hanada S. Microstructure and high temperature strength at 1773K of Nb_{ss}/Nb₅Si₃ composites alloyed with molybdenum [J]. Intermetallics, 2002, 10 (6): 625—634.
- [9] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A. Microstructure and room temperature deformation of Nb_{ss}/Nb₅Si₃ in situ composites alloyed with Mo [J]. Intermetallics, 2001, 9 (6): 521—527.
- [10] Yi T, Hisao T, Ma C L. Solid-solution strengthening and high-temperature compressive strength of Nb-X alloys (X=Ta, V, Mo and W) [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2000, 64 (7): 559—565.
- [11] Peters B C and Hendrickson A A. Solid solution strengthening Nb-Ta and Nb-Mo alloy single crystals [J]. Met Trans. 1970, 1 (8): 2271—2280.
- [12] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A, Hanada S. Microstructure and room temperature fracture toughness of Nb/ Nb₅Si₃ in situ composites [J]. Intermetallics, 2001, 9 (9): 827—834.
- [13] 曲士昱, 王荣明, 韩雅芳. 航空材料学报, 2001, 21 (3): 9—12.
- [14] Schlesinger M E, Okamoto H, Gokhale A B. The Nb-Si (Niobium-Silicon) system [J]. J Phase Equil, 1993, 14 (4): 502—509.
- [15] Gokhale A B and Abbaschian G J. The Mo-Si (Molybdenum-Silicon) system [J]. J Phase Equil, 1991, 12 (4): 493—498.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50131030)

收稿日期: 2003-11-28; 修订日期: 2003-12-18

作者简介: 李伟 (1977-), 男, 博士生, 联系地址: 上海交通大学材料学院 (200030)。

(上接第 42 页)

程中的铁磁构件进行测量,对照有限元分析结果,得到了应力集中与磁记忆效应之间的某些规律,对进一步探讨磁记忆检测机理的研究和推广应用有很好的参考价值。

参考文献

- [1] 任吉林,等. 金属磁记忆检测技术 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2000.
- [2] 任吉林,等. 电站铁磁构件的磁记忆检测 [J]. 仪器仪表学报, 2003, 24 (5): 470—476.
- [3] 高庆. 工程断裂力学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1986.

- [4] 刘金依. 裂纹深度和材料特性对断裂参数的影响 [J]. 煤矿机械, 2002 (1): 26—28.
- [5] 龚曙光. ANSYS 工程应用实例解析 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [6] 高春法,等. 磁记忆检测在压力容器检验中的应用 [J]. 无损检测, 2003, 25 (5): 247—249.

基金项目: 航空科学基金资助课题 (03G56001); 广东省科委工业攻关项目 (03005); 国家质监总局青年科技基金 (Q01-10)

收稿日期: 2004-01-28; 修订日期: 2004-03-18

作者简介: 宋凯 (1975-), 男, 硕士研究生, 研究方向为电磁无损检测技术研究, 联系地址: 南昌航空工业学院测控系任吉林教授转宋凯 (330034)。