

1250 °C 热处理对 Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf 合金的组织影响

Effect of Heat Treatment at 1250 °C on Microstructure of Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf Alloy

宋立国^{1,2}, 曲士昱², 宋尽霞², 李树索¹, 宫声凯¹, 韩雅芳^{2,1}

(1 北京航空航天大学 材料学院, 北京 100083; 2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

SONG Li-guo^{1,2}, QU Shi-yu², SONG Jin-xia², LI Shu-suo¹,

GONG Sheng-kai¹, HAN Ya-fang^{2,1} (1 School of Material

Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics,

Beijing 100083, China; 2 Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用电弧熔炼的方法制备了 Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf (原子分数/%) 合金。在 1250°C 下对其进行不同时间的热处理。使用 SEM, EDS, XRD 等方法进行组织分析。结果表明: 多元合金化能消除 Nb-Si 合金中亚稳相 Nb₃Si; 热处理能够有效改善 Nb-Si 多元合金中硅化物的分布、尺寸、形态和数量; 热处理使得 β-Nb₅Si₃ 转变为 α-Nb₅Si₃。

关键词: 铌硅合金; 热处理; 组织

中图分类号: TG146.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)12-0030-03

Abstract: The effect of heat treatment at 1250 °C on the microstructure of Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf (atom fraction/%) alloy prepared by arc melting was investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrum (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that Nb₃Si phase in Nb-Si alloy could be eliminated by multi-element alloying and the distribution, size, shape and quantity of silicide in Nb-Si multi-component alloy were improved by the heat treatment, while the β-Nb₅Si₃ phase was transformed into the α-Nb₅Si₃ phase during the heat treatment.

Key words: Nb-Si alloy; heat treatment; microstructure

先进的航空发动机对其热端部件材料承温能力的要求不断提高。目前传统的镍基高温合金的最高使用温度(约 1150 °C) 约为其熔点的 85%, 再提升的潜力不大。近年来, Nb-Si 系原位复合材料成为下一代超高温结构材料的研究热点之一^[1-6], 有望成为在 1200~1400 °C 下工作的涡轮叶片材料。该系材料的设计思想为利用 Nb 在室温下增韧和硅化物在高温下增强以获得良好的综合性能。热处理对二元 Nb-Si 合金十分必要, 因为其含有亚稳相 Nb₃Si, 需经热处理才能够被消除^[7-10]。为获得良好的综合性能, 人们使用 Ti, Cr, Al, Hf 等元素对 Nb-Si 合金进行多元合金化。目前对多元 Nb-Si 合金的研究还不够深入, 主要集中在美国和日本少数机构^[11,12]。美国 GE 公司使用精密铸造的方法制备了铌硅复合材料的原型叶片^[11], 其密度约为 7g/cm³, 并在力学性能和抗氧化方面取得了良好进展, 但也同时指出对铌硅复合材料的成分、加工技术和性能之间关系的认识还很有限。本工作研究了在

1250 °C 下热处理对 Nb-Si 多元合金的组织影响。

1 实验

选用的合金名义成分为 Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf (原子分数/%), 化学分析成分为 43.8Nb-15.16Si-26.64Ti+5.75Cr-6.19Al+1.96Hf (原子分数/%)。实验所用原材料为纯度 99.8% (质量分数, 下同) 的铌、99.999% 的硅、99.9% 的钛, 99.9% 的铬, 99.9% 的铝, 99.9% 的钨。使用非自耗钨电极电弧炉进行合金锭的熔炼, 其真空度为 6.6×10^{-3} Pa。合金锭重量约为 100g。合金锭反复熔炼 4 次以上以保证成分均匀。线切割切取部分试样进行铸态组织分析和热处理。使用箱式电阻炉进行热处理实验。

热处理制度为 1250 °C/50h 空冷和 1250 °C/50h 空冷+1250 °C/50h 空冷两种。

使用 JSM-5600LV 扫描电镜进行微观组织观察; 使用 LINK ISIS 300 能谱仪进行微区成分分析; 使用

BRUKER D8 ADVANCE X 射线衍射分析仪进行相分析。

2 结果与讨论

H1 为铸态合金试样, R1 为经 1250℃/ 50h 空冷热处理后的试样, R2 为经 1250℃/ 50h 空冷+ 1250℃/ 50h 空冷分段热处理后的试样。

2.1 合金的组织形态变化

图 1 给出热处理前后试样的扫描电镜背散射图像。从图 1a, b 中可以看出, 在铸态试样 H1 中主要含有两相。能谱分析(见表 1)表明, 白色连续的基体相为铌固溶体(Nb_{ss}) 相, 暗色的分散相为硅化物相。由 Nb-Si 二元相图^[3]可以看出, 共晶成分点的 Si 含量为 18.2%(原子分数, 下同)。在 Nb-Si 多元合金中, 通常认为 Al 替代 Si^[4], H1 中铝硅含量占 22%, 结合图 1a, b 可简单推断 H1 合金为过共晶成分。粗大的暗色相应为初生硅化物相, 该相呈块状或长条状, 尺寸约为 20~ 50μm; 而细小的暗色相应为共晶硅化物相, 其尺寸约为 1~ 10μm。

热处理后硅化物的分布、数量、尺寸和形貌都发生了很大变化。

从分布上看, 铸态试样 H1 中硅化物的分布不太均

表 1 能谱(EDS)确定的相成分

Table 1 The composition of phase by EDS

Atom fraction/ %	Nb _{ss}			Silicide		
	H1	R1	R2	H1	R1	R2
Al	7.39	6.28	6.39	4.39	3.57	3.95
Si	0.78	0.11	0.03	23.34	20.62	20.49
Ti	19.37	28.85	28.8	12.47	19.63	20.33
Cr	9.86	10.25	11.1	1.25	1.11	0.68
Nb	60.68	53.32	52.67	56.79	53.17	52.93
Hf	1.91	1.19	1.00	1.75	1.90	1.63

匀, 存在初生硅化物聚集现象(图 1a); 随着热处理时间的延长这种现象得以改善, 硅化物的分布越来越均匀(图 1c, e)。

从数量上看, H1, R1, R2 中硅化物所占的体积分数分别为 51.7%, 46.5%, 41.6%, 也就是说随着热处理时间的延长, 硅化物所占的体积比逐渐减小。

从尺寸上看, 随着热处理的进行, 细小硅化物逐渐消失(图 1b, d, f), 在 R2 中基本上看不到直径小于 3μm 的硅化物了(图 1f)。另外, 铸态组织中大块的硅化物也逐渐溶解, 其尺寸明显减小, R2 中初生硅化物的直径减小到约 5~ 25μm(图 1e, f)。

从形态上看, 铸态组织中的硅化物存在着平直的边

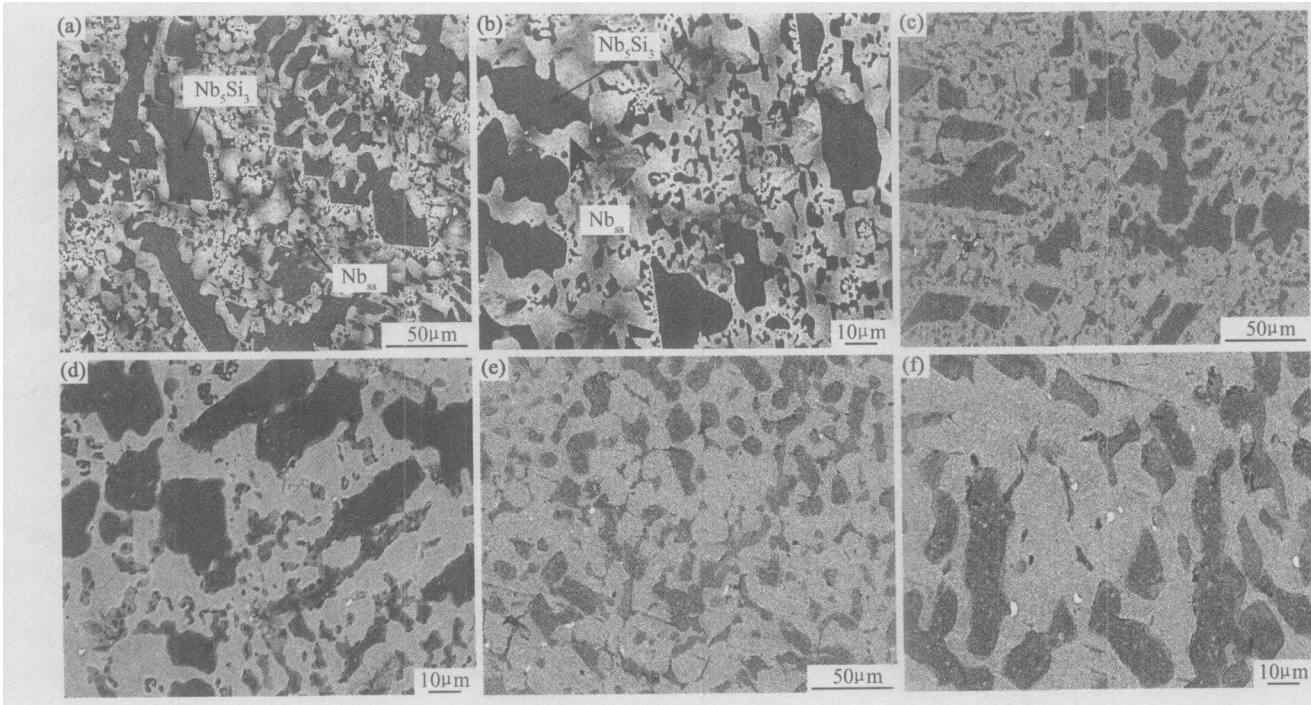


图 1 热处理对 Nb-16Si+24Ti+6Cr-6Al+2Hf 合金的组织影响

(a, b) H1, 铸态; (c, d) R1, 1250℃/ 50h AC; (e, f) R2, 1250℃/ 50h AC+ 1250℃/ 50h AC

Fig. 1 Effect of the heat treatment on the microstructure of Nb-16Si+24Ti+6Cr-6Al+2Hf

(a, b) H1, as cast; (c, d) R1, 1250℃/ 50h AC; (e, f) R2, 1250℃/ 50h AC+ 1250℃/ 50h AC

界和尖锐的棱角, 并且其形状不规则(图 1a, b); 热处理后硅化物的边界逐渐圆润, 其形状逐渐规则, 趋向于方块状(图 1c-f)。

2.2 合金的相稳定性

图 2 为热处理前后试样的 X 射线衍射分析结果。由图 2 可以看出, 在铸态试样 H1 中主要含有两相, 分别为 Nb_{ss} 相和 $\beta-Nb_5Si_3$ 相, 另外还含有少量的 $\alpha-Nb_5Si_3$ 相。在二元 Nb-Si 合金中, 铸态试样中的硅化物是 Nb_3Si 。 Nb_3Si 是亚稳相, 可在 $1500^\circ\text{C}/100\text{h}$ 的热处理条件下经共析反应分解为 $Nb + Nb_5Si_3$ ^[9, 10]。Menon 指出在 Nb-Ti-Si 中添加四元合金元素如 Al, Cr 能够完全抑制 Nb_3Si 相的形成, 取而代之的是从液相本身直接形成 Nb_5Si_3 相^[13]。而对于本工作所选用的 Nb-Si-Ti-Cr-Al-Hf 多元合金, 在其铸态试样 H1 中没有发现 Nb_3Si 相, 这说明多元合金化能够消除 Nb-Si 合金中的 Nb_3Si 相。

热处理后, R1, R2 中主要存在两相, 分别为 Nb_{ss} 相和 $\alpha-Nb_5Si_3$ 相。由此推断在热处理过程中发生了从 $\beta-Nb_5Si_3$ 到 $\alpha-Nb_5Si_3$ 的同素异构转变。由 Nb-Si 二元相图^[3]可以看出, $\beta-Nb_5Si_3$ 为高温态, 晶体结构为体心四方 (D_{8h} , $a = 10.2$, $c = 5.069$); $\alpha-Nb_5Si_3$ 为低温态, 晶体结构为体心四方 (D_{8h} , $a = 6.569$, $c = 11.88$), Nb_5Si_3 的同素异构转变温度应该在 1600°C 以上。在 1250°C 进行热处理发生了由 $\beta-Nb_5Si_3$ 到 $\alpha-Nb_5Si_3$ 的转变, 其转变机制尚不清楚, 可能是由于多元合金化引起晶格畸变, 从而促使 Nb_5Si_3 发生同素异构转变。

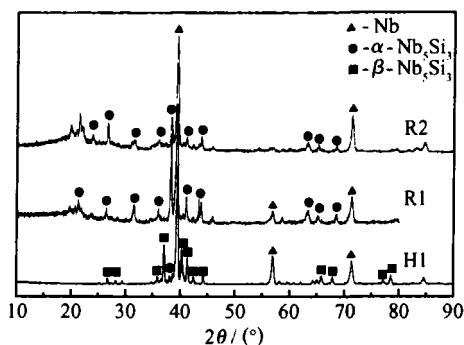


图 2 热处理前后 Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf 合金的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD pattern of Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf alloy before and after the heat treatment

2.3 热处理对元素分布的影响

热处理前后各相中元素含量列于表 1。EDS 分析表明, 在铸态试样 H1 中, Hf, Cr, Al 都能够固溶在铌固溶体和硅化物中, 其中, Cr 和 Al 在铌固溶体中的固溶量较大。在铌固溶体中, 随着热处理时间的延长, 硅含量逐渐减少, 由 H1 中的 0.78% 减少到 R2 中的

0.03%; 钨含量也逐渐减少, 由 H1 中的 1.91% 减少到 R2 中的 1.0%; 而铬含量呈现逐渐增加趋势, 由 H1 中的 9.86% 增加到 R2 中的 11.1%; 钛含量也有明显增加, 由 H1 中的 19.37% 增加到 R2 中的 28.8%。在硅化物中, 随着热处理时间的延长, 铬含量逐渐减少, 由 H1 中的 1.25% 减少到 R2 中的 0.68%; 而钛含量逐渐增加, 由 H1 中的 12.47% 增加到 R2 中的 20.33%。由此可见, 经过热处理合金元素的分布发生了很大变化。在铸态组织中由于合金元素的加入和非平衡凝固可能导致晶格畸变能的上升。热处理有利于合金元素的扩散, 从而使晶格畸变能下降, 使晶格趋向于更加稳定的状态。

3 结论

(1) 合金化能消除 Nb-Si 合金中 Nb_3Si 相, 在铸态 Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf 合金中存在 Nb_{ss} , $\beta-Nb_5Si_3$ 和 $\alpha-Nb_5Si_3$ 相, 未发现亚稳相 Nb_3Si 的存在。

(2) $1250^\circ\text{C}/100\text{h}$ 热处理能够有效改善 Nb-Si 多元合金中硅化物的分布、尺寸、形态和数量。

(3) 在 1250°C 进行热处理能够使铸态 Nb-16Si-24Ti-6Cr-6Al-2Hf 合金中的 $\beta-Nb_5Si_3$ 转变为 $\alpha-Nb_5Si_3$ 。

参考文献

- [1] BEWLAY B, JACKSON M R, ZHAO J C, et al. Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites[J]. MRS BULLETIN, 2003, (9): 646-653.
- [2] ZHAO J-C, WESTBROOK J H, GUEST EDITORS. Ultrahigh-temperature materials for jet engines[J]. MRS BULLETIN, 2003, (9): 622-627.
- [3] 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 A, 2003, (9): 2043-2052.
- [4] SUBRAMANIAN P R, MENDIRATTA M G, DIMIDUK D M, et al. Advanced intermetallic alloys beyond gamma titanium aluminides[J]. Material Science and Engineering A, 1997, 239-240: 1-13.
- [5] SUBRAMANIAN P R, MENDIRATTA M G, DIMIDUK D M. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications[J]. J of Met, 1996, 48(1): 33-38.
- [6] 曲士昱, 王荣明, 韩雅芳. Nb-Si 系金属间化合物的研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16(4): 31-34.
- [7] MENDIRATTA M G, DIMIDUK D M. Phase relation and transformation kinetics on the high Nb region of the Nb-Si system[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(1): 237-242.
- [8] SARATH E K MENON. Phase transformations and oxidation resistance of Nb-Ti-Si-based alloys[A]. Niobium for High Temper-

(下转第 36 页)

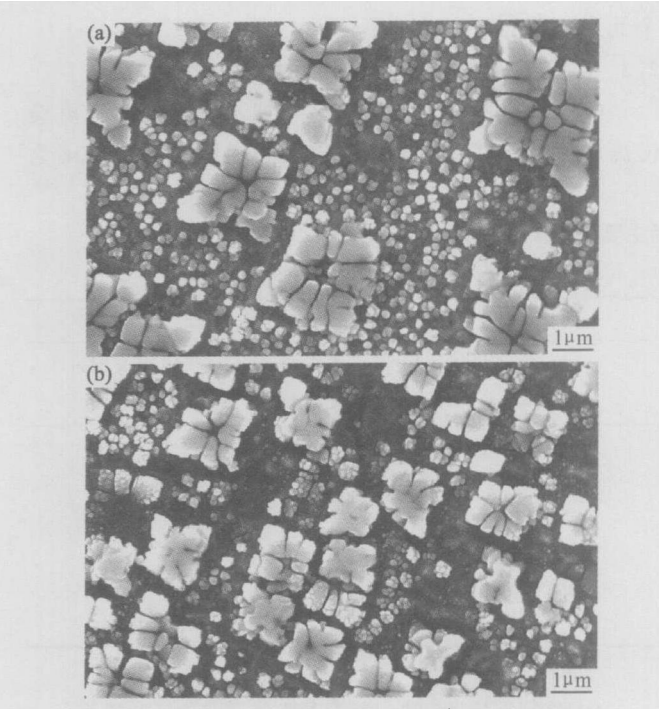


图 4 GH742 合金铸锭均匀化后特殊处理的 γ' 相 SEM 照片
(a) 枝晶间; (b) 枝晶干
Fig. 4 SEM photos of γ' -phase of GH742 alloy ingot after the post-homogenization special treatment
(a) in the interdendrite; (b) in the dendrite arm

表 4 原始态和均匀化后特殊处理状态下压缩实验表面情况
Table 4 The compressed surfaces of the originality and the post-homogenization special treatment

Deformation temperature / °C	Deformation extent in originality/ %			Deformation extent in post-homogenization special treatment/ %		
	15	30	45	15	30	45
1050	Uncracked	Cracked	Cracked	Uncracked	Uncracked	Cracked
1100	Uncracked	Uncracked	Cracked	Uncracked	Uncracked	Uncracked
1150	Uncracked	Uncracked	Cracked	Uncracked	Uncracked	Uncracked

变形量下的变形温度变宽。

3 结论

- (1) GH742 合金铸锭存在枝晶偏析, 其中 Nb 的偏析最大。
- (2) GH742 合金铸锭在未经处理时 γ' 相较小, 在枝晶干和枝晶间的形状、尺寸大小差别较大; 经均匀化空冷后, 只存在细小的 γ' 相; 经均匀化后特殊处理, 部分 γ' 相明显增大, 呈花瓣状, 整体呈大小两种混合尺寸分布。
- (3) 经均匀化后特殊处理, GH742 合金铸锭在一

定变形量时塑性变形温度变宽, 一定温度下允许变形量变大。

参考文献

[1] FURR DAVID. Forging aerospace components[J]. Advanced Materials Processes, 1999, 155(3): 33- 36.
[2] 龙正东, 庄景云, 邓波, 等. 一种提高高强度高温合金热加工性能的新方法[J]. 金属学报, 1999, 35(11): 1211- 1213.
[3] 崔忠圻. 金属学及热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988.

收稿日期: 2004-12-20; 修订日期: 2005-09-12
作者简介: 李伟(1979-), 女, 硕士研究生, 现主要从事粉末铝合金材料研究, 联系地址: 北京 81 信箱 2 分箱(100095)。

(上接第 32 页)

ature Application proceedings of the International Symposium on Niobium for High Temperature Applications[C]. Warrendale, USA: TMS, 2004. 64- 74.
[9] 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.
[10] QU Shi-yu, HAN Ya-fang, SONG Li-guo. Microstructures and properties of refractory niobium-silicide-based composites[A]. Proceedings of the 5th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing(PRICM-5) [C]. Uetikon, Zuerich, Switzerland : Trans Tech Publications Ltd, 2005. 737- 740.
[11] BEWLAY B P, JACKSON M R, SU BRAMANIAN P R, et al. Very high-temperature Nb-Silicide-based composites[A]. Niobium for High Temperature Application-proceedings of the International Symposium on Niobium for High Temperature Applications[C]. Warrendale, USA: TMS, 2004. 51- 61.
[12] RYOHEI TANAKA , AKIO KASAMA , MASAKUNI FUJII-KURA, et al. Newly developed niobium-based superalloys for elevated temperature application[A]. Niobium for High Temperature Application-proceedings of the International Symposium on Niobium for High Temperature Applications[C]. Warrendale, USA: TMS, 2004. 89- 98.
[13] MENON E S K. Phase transformations and oxidation resistance of Nb-Ti-Si-based alloys[A]. Niobium for High Temperature Application-proceedings of the International Symposium on Niobium for High Temperature Applications [C]. Warrendale, USA: TMS, 2004. 63- 74.

基金项目: 国家“863”基金资助项目(2003AA305810); 航空科学基金资助项目(03G21003)
收稿日期: 2005-07-28; 修订日期: 2005-10-20
作者简介: 宋立国(1976-), 男, 博士生, 研究方向为金属间化合物结构材料, 联系地址: 北京 81 信箱 1 分箱(100095)。