

热处理对定向凝固 Nb-Ti-Si 基超高温合金组织及显微硬度的影响

Effects of Heat Treatments on the Microstructure and Microhardness of Directionally Solidified Nb-Ti-Si Based Ultrahigh Temperature Alloy

胡永强, 郭喜平, 郭海生

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

HU Yong-qiang, GUO Xi-ping, GUO Hai-sheng

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 对以 $2.5\mu\text{m/s}$ 和 $50\mu\text{m/s}$ 抽拉速率定向凝固的 Nb-Ti-Si 基超高温合金试样, 分别进行了在 1250°C 、 1350°C 和 1400°C 保温 50h 的均匀化热处理。结果表明: 均匀化热处理后的组织主要由 Nbss, $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 及 $\gamma(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相组成, 在以 $2.5\mu\text{m/s}$ 抽拉速率定向凝固的试样中还出现了针状 $\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Ti})$ 析出相。随均匀化热处理温度的升高, 针状析出相的数量增多; 经均匀化热处理后定向凝固试样中的大块六边形硅化物的平直边界和尖锐的棱角逐渐圆润; 共晶胞中心的细小硅化物逐渐球化, 而共晶胞内板条状的硅化物部分碎化, 逐渐变成小岛状。热处理后并没有发生 $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 向 $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的晶型转变。同定向凝固态相比较, 均匀化热处理后合金的显微硬度显著提高, 并且随着均匀化热处理温度的升高, 合金及各相的显微硬度先升高后降低, 在 $1350^\circ\text{C}/50\text{h}$ 热处理后显微硬度值最高。

关键词: 均匀化热处理; Nb-Ti-Si 基超高温合金; 组织演变; 定向凝固; 显微硬度

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.06.002

中图分类号: TG166.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)06-0005-07

Abstract: Directionally solidified specimens of Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy with the withdrawing rates of $2.5\mu\text{m/s}$ and $50\mu\text{m/s}$ were homogenized at 1250°C , 1350°C and 1400°C for 50h, respectively. The constituent phases were Nbss, $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ and $\gamma(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$. The needle-like precipitates of $\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Ti})$ appeared in the specimens directionally solidified at the withdrawing rate of $2.5\mu\text{m/s}$ after homogenizing treatments, and its amount increased with the homogenizing temperatures. After homogenizing treatments, the straight boundaries and sharp edges of the primary hexagonal silicides became smooth, the fine silicides in the center of the eutectic cells became spheroidized, and some silicide blocks in the eutectic cells broke into small ones. The transformation from $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ to $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ did not occur during the homogenizing treatments. After homogenizing treatments, the microhardness of the alloy increased remarkably, and its value first increased and then decreased with the increasing of the homogenizing temperatures. The maximum value of microhardness of the constitute phases occurred in the specimens homogenized at 1350°C for 50h.

Key words: homogenizing treatment; Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy; microstructural evolution; directional solidification; microhardness

随着航空航天技术的发展, 要求发动机的热端部件材料具有更高的使用温度和优异的力学性能, 但传统的 Ni 基高温合金因受到熔点的限制已难以满足未来发动机部件的使用要求^[1-4]。Nb-Ti-Si 基超高温合金作为新一代涡轮叶片用金属结构材料, 具有高熔点、低密度、良好的高温强度及室温断裂韧性等特点, 因而

有很大的发展前景^[5]。通过定向凝固技术制备的 Nb-Ti-Si 基超高温合金基本消除了横向晶界及相界, 因而显著提高了合金的力学性能^[6-8]。但是在定向凝固过程中, 不可避免地存在着成分偏析。Guo 等^[2,9]采用整体定向凝固的方法制备了 Nb-Ti-Si 基超高温合金耦合生长的共晶胞组织, 但是发现在共晶胞间的区域

中偏聚了较多的 Cr, Ti 等熔点相对较低的元素, 并发现经 1500℃/50h 均匀化热处理后, 共晶胞间的局部区域发生了初熔, 形成了一些空洞, 这无疑会降低 Nb-Ti-Si 基超高温合金的室温及高温力学性能。为了消除整体定向凝固后 Nb-Ti-Si 基超高温合金存在的成分偏析, 均匀化组织, 防止均匀化热处理时发生初熔, 必须确定合适的预均匀化热处理工艺。文献[5, 6, 10]也表明, 通过长时间的热处理可以有效消除 Nb-Si 基合金中的 (Nb, Ti)₃Si 等亚稳相, 使合金的组织更加趋于平衡。本工作研究了预均匀化热处理温度对整体定向凝固 Nb-Ti-Si 基超高温合金组织及显微硬度的影响。

1 实验方法

采用真空非自耗+真空自耗电弧熔炼的方法制备母合金锭, 合金的名义成分为 Nb-22Ti-16Si-6Cr-4Hf-3Al-1.5B-0.06Y (原子分数/%)。在超高温高真空定向凝固炉内, 当熔体温度为 2050℃ 时, 以 2.5μm/s 和 50μm/s 的抽拉速率对 Nb-Ti-Si 基超高温合金进行整体定向凝固, 试样的尺寸为 φ6.8mm×78mm。采用电火花切割的方法在整体定向凝固试样的稳态凝固段切取试样进行热处理实验和显微硬度的测试。

在自制的超高温高真空热处理炉内进行均匀化热处理, 将在上述两个抽拉速率下定向凝固的试样分别于 1250, 1350℃ 和 1400℃ 保温 50h 后再炉冷至室温。均匀化热处理的过程为, 在真空度达到 2×10^{-3} Pa 时开始加热, 炉温升至 1000℃ 时停止抽真空并充入高纯 Ar 进行保护, 从室温升至保温温度的时间约为 2h。表 1 给出了不同状态试样的编号, 用 A, B 分别代表以 2.5μm/s 和 50μm/s 的抽拉速率进行整体定向凝固, 用 1, 2, 3, 4 分别代表定向凝固态、定向凝固后经 1250℃/50h, 1350℃/50h 和 1400℃/50h 的均匀化热处理。使用 OLYMPUS PM-G3 型光学金相显微镜、Panalytical X'pert PRO X 射线衍射仪以及带能谱的 Zeiss Supra 55 型场发射扫描电镜对均匀化热处理后试样的组织形貌、相组成和成分进行观察和分析。在 Struers Duramin-A300 显微硬度计上测定组织中各相以及合金的维氏硬度值, 压头为金刚石材质的相对面夹角为 136° 的正四棱锥。在垂直于试样抽拉方向的截面上测试显微硬度, 在测试合金的显微硬度值时加载载荷为 5kg, 在测试硅化物和基体的显微硬度值时加载载荷为 0.2kg, 加载时间均为 10s, 每个显微硬度值至少测试 10 个点, 然后取其平

均值。

表 1 试样编号

Table 1 Serial numbers of the specimens investigated				
Withdrawing rate/ (μm · s ⁻¹)	Homogenizing treatment procedure			
	Not homogenized	1250℃ / 50h	1350℃ / 50h	1400℃ / 50h
2.5	A1	A2	A3	A4
50	B1	B2	B3	B4

2 实验结果及讨论

2.1 未进行均匀化热处理试样的组织特征

图 1 为未进行均匀化热处理的定向凝固试样的组织形貌。由图 1 可见, 定向凝固试样的组织主要由 Nbss 和 (Nb, X)₅Si₃ (其中 X 代表 Ti, Hf, Cr 等元素) 两相组成, 其中白色相为 Nbss, 灰色相为 (Nb, X)₅Si₃, 而 X 射线衍射的分析结果^[2,9] 也表明, 定向凝固组织中存在 β(Nb, X)₅Si₃ 和 γ(Nb, X)₅Si₃ 两种晶型的硅化物。从图 1(a) 和 (b) 的定向凝固试样横截面组织形貌可以看出, 共晶胞 (图中 A, C 所示) 的耦合生长明显, 而且随着抽拉速率的增大, 共晶胞尺寸变小; 在共晶胞内, 硅化物呈现板条状, 而且抽拉速率越大层片状共晶组织形貌越明显。此外, 在大的共晶胞间还分布着更细小的共晶组织 (图中 B, D 所示)。由图 1 还可以看出, 试样中一些大块六边形硅化物的边界平直、棱角尖锐, 在纵截面上 (图 1(c), (d)) 沿定向凝固方向呈杆状生长, 而且在杆状硅化物中通常会有柱状的铌基固溶体 (称之为 Nbss*, 图 1 中箭头 1, 2 所示) 与大块的硅化物一起生长。王勇等^[11] 的研究指出, 之所以出现 Nbss* 是由于随着初生硅化物块的生长导致其生长界面前沿局部液体中贫 Si, 促使 Nbss* 的形成, 被包裹到初生的硅化物中。

表 2 给出了对图 1 中各标示区域进行 EDS 面扫描分析的结果。由于 B 元素为轻元素, Y 元素添加量少, 用 EDS 分析很难测出其含量, 因此在表 2 中未给出这两种元素的含量。由表 2 可见, 图 1 中 B, D 这些区域的细小共晶胞与其相邻的较大共晶胞 A, C 相比, 具有较高的 Ti, Cr 含量, 而且发现 Ti 元素在这些区域的富集程度与抽拉速率有很大的关系, 抽拉速率越大 Ti 元素在这些区域的富集程度也越明显。这是由于 Ti 元素的熔点相对较低, 随着凝固过程的进行, 高熔点元素首先凝固, 而 Ti 元素则不断被排到液相中, 因此在凝固的最后阶段它们会在这些细小的共晶胞中偏聚。

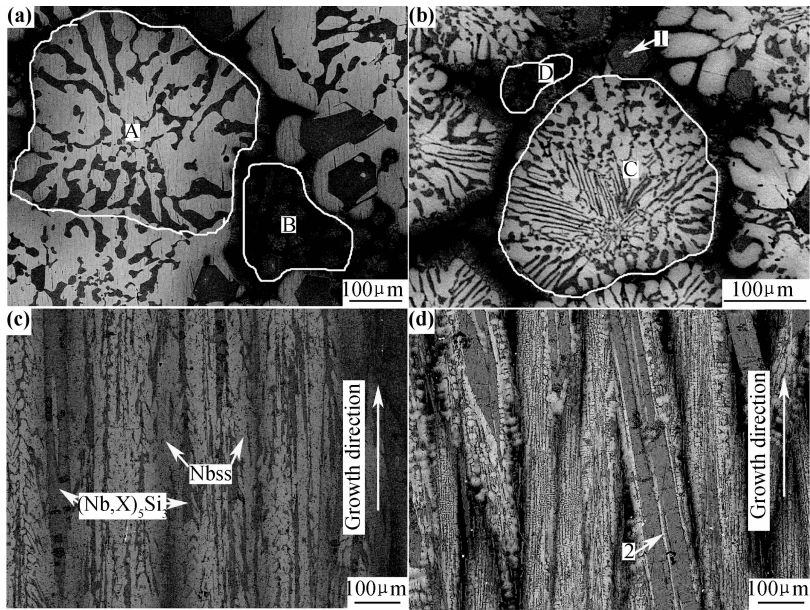


图 1 未进行均匀化热处理的定向凝固试样 A1 和 B1 的背散射像

(a) A1 试样的横截面; (b) B1 试样的横截面; (c) A1 试样的纵截面; (d) B1 试样的纵截面

Fig. 1 BSE images of the microstructure of directionally solidified specimens without homogenizing treatment

(a) cross section of specimen A1; (b) cross section of specimen B1; (c) longitudinal section of specimen A1;

(d) longitudinal section of specimen B1

表 2 图 1 中所标示区域的 EDS 面扫描分析结果

Table 2 The compositions of different regions in fig. 1 determined by EDS mapping analysis

Region	Atom fraction/%					
	Nb	Ti	Si	Cr	Hf	Al
A	46.68	30.48	13.15	3.93	2.91	2.85
B	30.92	39.89	13.12	11.30	2.94	1.83
C	51.73	23.81	15.24	3.00	3.46	2.75
D	34.97	36.46	13.30	9.09	3.54	2.64

2.2 均匀化热处理后的相组成

图 2 所示为定向凝固试样经均匀化热处理后的 X 射线衍射图谱。由图 2 可见, 试样经不同温度均匀化热处理后的组织主要由 Nbss, $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 及 $\gamma(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相组成, 但在 A3 和 A4 试样的 XRD 图谱中还出现了明显的 $\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Ti})$ 相的衍射峰 (见图 2 (a))。此外, 由于 Hf 元素十分活泼, 在长时间的高温均匀化热处理过程中部分发生了氧化, 所以在 XRD 图谱中还出现了少量 HfO_2 的衍射峰。

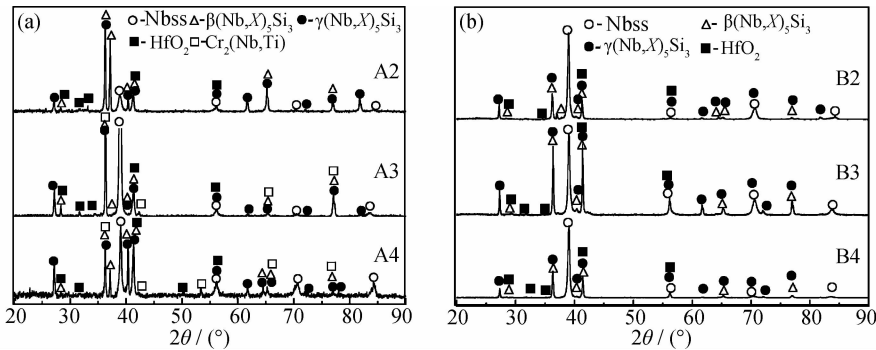


图 2 不同温度下均匀化热处理后试样的 XRD 图谱

(a) A2, A3 和 A4 试样; (b) B2, B3 和 B4 试样

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the specimens homogenized at different temperatures

(a) specimens A2, A3 and A4; (b) specimens B2, B3 and B4

由 Nb-Si 二元相图可知, 随温度的降低 $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 会向 $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 转变, 但在图 2 的 XRD 图

谱中并没有出现 $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的衍射峰, 且随着均匀化热处理温度的升高, 只是发生了各相衍射峰相对强

度的变化,这表明两试样在经过不同温度下保温 50h 的均匀化热处理后并没有发生明显的 $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 向 $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的转变。Zelenitsas 等^[12,13]的研究也表明,在 Nb-Ti-Si 基合金中加入 Cr, Al 等元素可以显著稳定高温 $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相,延迟热处理过程中 $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 向 $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的晶型转变,导致合金经 1500℃/100h 热处理后只有少量 $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 转变为 $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相。本工作的 EDS 分析结果也表明,均匀化热处理前后 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 中的 Al 含量变化不大,说明在合金中加入 Al 确实延迟了 $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 向 $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的转变。另一方面, $\beta(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 向 $\alpha(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的转变十分缓慢^[10,12,14],若要完全发生转变则需要足够长的热处理时间。

2.3 均匀化热处理后的组织变化

图 3 给出了经 1250℃/50h 均匀化热处理后试样横截面的背散射像。由图 3 可见,相对于热处理前定向凝固态试样的组织(见图 1),经 1250℃/50h 均匀化

热处理后,两试样的组织形貌均发生了明显变化。首先,原试样中大块六边形硅化物的平直边界和尖锐的棱角已变得较圆润,部分大块硅化物已开始碎化、破裂(如图 3(b)中箭头所示);其次,共晶胞内的部分板条状硅化物已经碎化,变为小岛状或块状,而且在 Nbss 基体中的分布更为均匀。由图 3(a)可知,在 A2 试样中,共晶胞内 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 的板条特征已基本消失,并以块状或岛状均匀分布于 Nbss 基体中;而在 B2 试样中,如图 3(b)所示,共晶胞的耦合生长特征依然明显,硅化物板条清晰可见,但是共晶胞中心细小的硅化物有球化的趋势。用定量金相分析软件测量了均匀化热处理前后 Nbss 和 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相的面积百分数,发现均匀化热处理后 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相所占的面积明显减少,例如与 A1 试样相比, A2 试样中 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相的面积百分数已从 45% 减少到 38%,这说明 $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ 相在均匀化热处理过程中发生了溶解,然后再聚集长大。

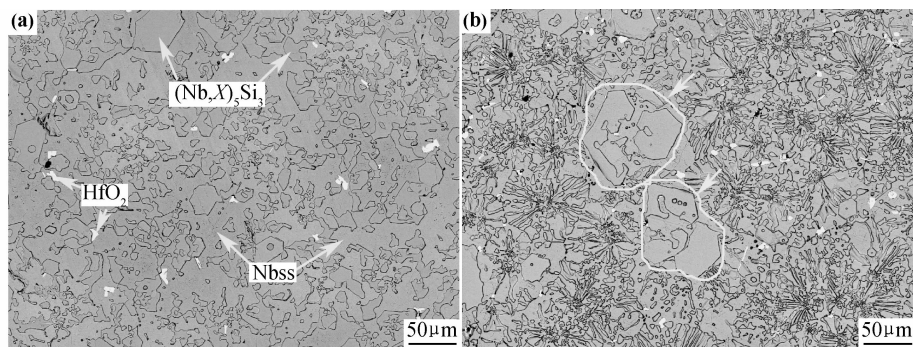


图 3 经 1250℃/50h 均匀化热处理后试样横截面的背散射像

(a) A2; (b) B2

Fig. 3 BSE images of the microstructure on cross sections of the specimens homogenized at 1250℃ for 50h

(a) specimen A2; (b) specimen B2

图 4 给出了分别经 1350℃/50h 和 1400℃/50h 均匀化热处理后试样横截面的二次电子像。从图 4(a), (b)可以看出,经 1350℃/50h 均匀化热处理后,大块六边形硅化物变得更加不规则,原先平直的边界变得更加圆润。图 4(a)所示的 A3 试样中,大部分共晶胞的耦合生长特征已经消失,硅化物变为不规则的岛状;图 4(b)所示的 B3 试样中,部分共晶胞的耦合生长特征消失,共晶胞内板条状的硅化物开始出现球化,特别是共晶胞中心的硅化物已明显球化。从图 4(a), (b)还可以看出, A3 试样的 Nbss 基体中还出现了大量针状的析出相,而且针状析出相的数量从共晶胞中心向外依次增加,但在 B3 试样中析出相的数量则很少。由于析出相尺寸太小,使用 EDS 点分析不能准确测定

其成分,因此对包含有析出相的基体进行 EDS 面扫描分析。结果表明,与均匀化热处理前试样中的 Nbss 基体相比,这些区域中 Ti, Cr 含量增加, Nb 含量减少,而 Al 含量基本不变。结合 XRD 图谱分析结果(见图 2(a)),可推断针状析出相为 $\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Ti})$ 相。在合金中添加 5% (原子分数)的 Cr 是形成 Laves 相的必要条件^[12,13],而本合金中 Cr 的添加量为 6%,满足了 $\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Ti})$ 相的形成条件。Tewari 等^[14]在研究相似合金的组织变化时也发现,经 1300℃ 均匀化热处理后在 Nbss 基体中出现析出相,并且证实析出相为 $\text{Cr}_2(\text{Nb}, \text{Ti})$ 相。

由 Ti-Cr^[15], Nb-Cr^[16] 及 Cr-Si^[17] 相图可知,在高温条件下, Cr, Ti 元素可以完全互溶,而 Cr, Nb 之间

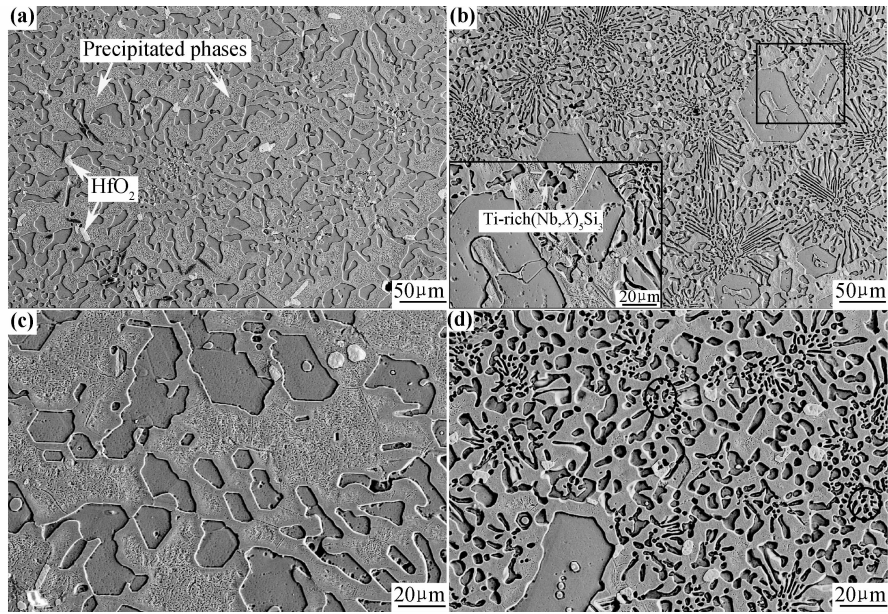


图 4 经 1350℃/50h 和 1400℃/50h 均匀化热处理后试样横截面的二次电子像
(a) A3; (b) B3; (c) A4; (d) B4

Fig. 4 SE images of the microstructure on cross sections of the specimens homogenized at 1350℃ and 1400℃ for 50h respectively
(a) specimen A3; (b) specimen B3; (c) specimen A4; (d) specimen B4

和 Cr、Si 之间元素的溶解度则非常小。随着均匀化的进行,富集在共晶胞间的 Ti、Cr 原子向共晶胞中心扩散,而共晶胞中的 Nb、Si 原子则向共晶胞间扩散,由于 Cr 元素在 Nb 中的固溶度较低,而 Ti 含量的降低可减少 Cr 元素在 Nbss 中的固溶度,所以在 A3 试样的共晶胞间析出了 $Cr_2(Nb,Ti)$ 相,而在共晶胞中心由于 Ti 含量的增加提高了 Cr 在 Nbss 中的固溶度,均匀化后并没有出现析出相。对于 B3 试样,由于共晶胞尺寸较小,偏聚在共晶胞间的 Ti(见表 2)原子可以充分扩散到胞内的 Nbss 基体中,增大了 Nbss 基体中 Cr 元素的固溶度,从而一定程度上抑制了 $Cr_2(Nb,Ti)$ 相的析出。

图 4(c)、(d)分别为经 1400℃/50h 均匀化热处理后试样 A4 和 B4 横截面的二次电子像。可见,经 1400℃/50h 均匀化热处理后,试样中大块六边形硅化物的平直边界进一步圆润,共晶胞内的板条硅化物已基本球化及碎化。如图 4(c)所示,在 A4 试样中,共晶胞已经完全失去耦合生长的特征,块状硅化物在 Nbss 基体中均匀分布。此外,在 Nbss 基体中还分布着高密度的针状 $Cr_2(Nb,Ti)$ 析出相。B4 试样中大部分共晶胞的耦合生长特征也已经消失,如图 4(d)所示,原先共晶胞中的板条硅化物也已大部分球化,而共晶胞中心的硅化物则完全球化(图 4(d)中黑色圆圈内所示),并且 B4 试样的 Nbss 基体中 $Cr_2(Nb,Ti)$ 析出相的数量仍然很少。

表 3 和表 4 分别给出了对上述不同状态的试样中大尺寸的 $(Nb,X)_5Si_3$ 及其附近的 Nbss 进行 EDS 成

表 3 各状态试样中 $(Nb,X)_5Si_3$ 相的 EDS 分析结果
Table 3 The compositions of $(Nb,X)_5Si_3$ phases in different specimens determined by EDS analysis

Specimen	Atom fraction/%					
	Nb	Ti	Si	Cr	Hf	Al
A1	34.37	23.41	34.80	0.63	4.90	1.88
A2	33.68	22.50	36.30	0.25	5.44	1.83
A3	31.86	23.26	37.06	0.55	5.49	1.78
A4	34.68	20.81	36.54	0.42	5.79	1.76
B1	37.13	20.88	34.55	0.62	5.13	1.69
B2	37.81	18.86	36.13	0.25	5.21	1.74
B3	37.70	17.30	37.45	0.29	5.60	1.66
B4	34.13	20.77	36.56	0.35	6.51	1.68

分分析的结果。可见,经均匀化热处理后,Nbss 中 Ti、Cr 含量升高,Nb、Si 含量降低,而 Hf、Al 含量基本不变; $(Nb,X)_5Si_3$ 中只有 Ti 含量降低,其他元素含量变化不大,这表明均匀化热处理后 Ti 原子发生了较强的扩散。从图 4(b)中的局部区域放大形貌图可以看出,在 $(Nb,X)_5Si_3$ (其成分为 37.81Nb-17.30Ti-37.38Si-0.29Cr-5.6Hf-1.66Al (原子分数/%,下同))的边缘处还存在深灰色的区域,EDS 分析结果表明其为富 Ti 的 $(Nb,X)_5Si_3$ 相(其成分为 31.46Nb-

表 4 各状态试样中 Nbss 相的 EDS 分析结果

Table 4 The compositions of Nbss phases in different specimens determined by EDS analysis

Specimen	Atom fraction/%					
	Nb	Ti	Si	Cr	Hf	Al
A1	55.18	31.01	2.30	7.31	1.70	2.50
A2	52.27	34.64	1.02	7.63	1.64	2.80
A3	50.57	37.77	0.88	7.46	0.87	2.45
A4	54.69	33.08	0.65	7.34	1.20	3.04
B1	60.67	26.48	2.57	5.34	1.88	3.06
B2	54.48	32.03	1.18	7.95	1.46	2.90
B3	56.87	31.01	0.68	7.78	0.93	2.74
B4	57.48	30.10	0.81	7.05	1.51	3.06

24.78Ti- 34.82Si-1.02Cr-6.29Hf-1.64Al),这是由于均匀化热处理过程中(Nb,X)₅Si₃ 中的 Ti 向其边界扩散,而同时从共晶胞间扩散过来的 Ti 元素也向(Nb,X)₅Si₃ 中扩散,从而导致富 Ti 的(Nb,X)₅Si₃ 相的形成。随着均匀化热处理温度的升高,这些富 Ti 的深灰色区域的面积逐渐扩大。

2.4 均匀化热处理后元素分配比的变化

图 5 给出了抽拉速率为 50μm/s 的定向凝固试样经不同温度均匀化热处理后合金化元素在(Nb,X)₅Si₃ 和与其相邻的 Nbss 中分配比(合金化元素在(Nb,X)₅Si₃ 和 Nbss 中含量的比值)的变化。可见,经均匀化热处理后试样中 Cr 元素的分配比降低,即 Cr 在 Nbss 中的含量增加而在(Nb,X)₅Si₃ 中的降低。这是因为一方面,Cr 原子从共晶胞间向胞内的 Nbss 基体中扩散,使其中的 Cr 含量升高;另一方面,(Nb,X)₅Si₃ 中的 Cr 原子向其边界处扩散固溶于富 Ti 的(Nb,X)₅Si₃ 中。由图 5 可知,各状态试样中的 Al 原子的分配比均为 0.5。由 EDS 分析结果(见表 2~4)也可知,经均匀化热处理后各相中 Al 的含量基本不变,说明热处理过程中 Al 原子在 Nbss 和(Nb,X)₅Si₃ 中的分布并没有发生较大的变化,因此均匀化热处理后 Al 的分配比基本不变。

由表 2~4 还可知,Ti 元素在共晶胞间和共晶胞内存在较大的浓度梯度。均匀化热处理过程中,Ti 由共晶胞间向胞内扩散,使 Nbss 中的 Ti 含量增加;另一方面,均匀化热处理后(Nb,X)₅Si₃ 中 Ti 含量减少,所以富 Ti 的(Nb,X)₅Si₃ 相的形成主要是由于(Nb,X)₅Si₃ 中的 Ti 原子向其边界处扩散造成的,这两者的共同作用使得均匀化热处理后试样中 Ti 原子的分配比降低,由图 5 所示。此外,均匀化热处理后试样中 Hf 的分配比升高,而且随着均匀化温度的升高,其分配比增加。由 EDS 分析结果(见表 3 和表 4)也可以看出,均匀化热处理后(Nb,X)₅Si₃ 中 Hf 含量增加,Nb-

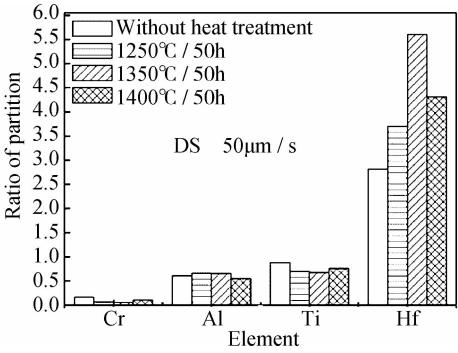


图 5 均匀化热处理温度对合金元素分配比的影响
Fig. 5 Effect of homogenizing temperatures on the partition ratios of alloying elements

ss 中 Hf 含量减少。这表明,在均匀化处理过程中 Nbss 的 Hf 原子会向(Nb,X)₅Si₃ 中扩散,而且均匀化温度越高,Hf 原子的扩散越剧烈。之所以在 B4 试样中 Hf 的分配比又降低,是由于经 1400℃/50h 热处理后试样中生成了较多的 HfO₂。

2.5 均匀化热处理后显微硬度的变化

图 6 给出了抽拉速率为 2.5μm/s 和 50μm/s 定向凝固的试样在均匀化热处理后合金及其中各相的硬度变化曲线。从图 6 可以看出,经长时间的均匀化热处理后,合金及其中各相的显微硬度值明显升高,且随着均匀化处理温度的升高硬度值均呈现先升高后降低的现象,并在 1350℃/50h 热处理后硬度值达到最大。这是由于经均匀化热处理后,合金的 Nbss 基体中形成了析出相,这些析出相在 Nbss 中造成沉淀强化,可以有效抵抗材料的塑性变形,从而提高材料的硬度。而经 1400℃/50h 均匀化热处理后材料硬度有所下降,这与合金中的(Nb,X)₅Si₃ 发生了粗化有关。

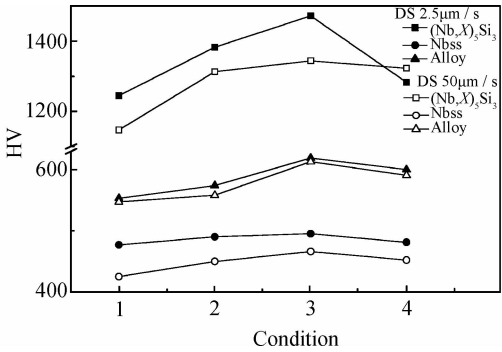


图 6 均匀化温度对合金及组成相显微硬度(HV)的影响
Fig. 6 Effect of homogenizing temperatures on the Vickers microhardness of both alloy and its constituent phases

3 结论

(1)均匀化热处理后的组织主要由 Nbss,β(Nb,

$X)_5Si_3$ 及 $\gamma(Nb, X)_5Si_3$ 相组成, 在抽拉速率为 $2.5\mu m/s$ 的定向凝固试样中还出现了针状 $Cr_2(Nb, Ti)$ 析出相。随均匀化热处理温度的升高, 大块六边形硅化物的平直边界和尖锐的棱角逐渐圆润; 共晶胞中心细小硅化物逐渐球化, 共晶胞内板条状的硅化物部分碎化, 逐渐变为小岛状, 硅化物在基体中的分布越来越均匀。

(2) 均匀化热处理后并没有发生 $\beta(Nb, X)_5Si_3$ 向 $\alpha(Nb, X)_5Si_3$ 的转变, 但是在 $(Nb, X)_5Si_3$ 的边界处形成了富 Ti 的 $(Nb, X)_5Si_3$ 相。

(3) 均匀化热处理显著提高定向凝固 Nb-Ti-Si 基超高温合金的硬度, 经 $1350^\circ C/50h$ 均匀化热处理后的硬度值达到最大。

参考文献

- [1] GUO X P, GAO L M, GUAN P. Microstructure and mechanical properties of an advanced niobium based ultrahigh temperature alloy [J]. Materials Science Forum, 2007, 539—543: 3690—3695.
- [2] GUO H S, GUO X P. Microstructure evolution and room temperature fracture toughness of an integrally directionally solidified Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy [J]. Scripta Materialia, 2011, 64(7): 637—640.
- [3] CHAN K S, DAVIDSON D L. Improving the fracture toughness of constituent phases and Nb-based in-situ composites by a computational alloy design approach [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(9): 1833—1849.
- [4] TEWARI R, SONG H, DEY G K, et al. Microstructural evolution in niobium based alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(7): 1506—1518.
- [5] 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, 34(10): 2043—2052.
- [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, 27(12): 3801—3808.
- [7] 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.
- [8] 贾丽娜, 郭喜平. 合金化和热处理对难熔金属硅化物基合金组织和性能影响的研究现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1304—1308.
JIA Li-na, GUO Xi-ping. Effects of alloying elements and heat treatments on the microstructure and mechanical properties of refractory metal silicide-based alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(7): 1304—1308.
- [9] GUO H S, GUO X P. Microstructure and microhardness of directionally solidified and heat-treated Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(6): 1283—1290.
- [10] MENDIRATTA M G, DIMIDUK D M. Phase relations and transformation kinetics in the high Nb region of the Nb-Si system [J]. Scripta Metallurgica, 1991, 25(1): 237—242.
- [11] 王勇, 郭喜平, 张超峰, 等. 电弧熔炼 Nb-Ti-Si 合金的组织 and 室温力学性能[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(6): 556—561.
WANG Yong, GUO Xi-ping, ZHANG Chao-feng, et al. Microstructure and ambient mechanical properties of Nb-Ti-Si alloy prepared by consumable arc melting [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2010, 30(6): 556—561.
- [12] ZELENITSAS K, TSAKIROPOULOS P. Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ compositions [J]. Intermetallics, 2005, 13(10): 1079—1095.
- [13] ZELENITSAS K, TSAKIROPOULOS P. Effect of Al, Cr and Ta additions on the oxidation behaviour of Nb-Ti-Si in situ composites at $800^\circ C$ [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 416(1—2): 269—280.
- [14] TEWARI R, SONG H K, VASUDEVAN V K, et al. Microstructural characterization of multicomponent Nb-Ti-Si-Cr-Al-X alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(9): 2669—2682.
- [15] MURRAY J L. The Cr-Ti (chromium-titanium) system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1981, 2(2): 174—181.
- [16] VENKATRAMAN M, NEUMANN J P. The Cr-Nb (chromium-niobium) system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1986, 7(5): 462—466.
- [17] OKAMOTO H. Cr-Si (chromium-silicon) [J]. Journal of Phase Equilibria, 1997, 18(2): 222.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51071124);博士点基金资助项目(20096102110012)

收稿日期:2012-02-04;**修订日期:**2012-11-28

作者简介:胡永强(1984—),男,硕士研究生,研究方向为难熔金属间化合物结构材料,联系地址:陕西西安西北工业大学凝固技术国家重点实验室(710072),E-mail:hyq_0822@163.com

通讯作者:郭喜平(1963—),男,工学博士,教授/博导,联系地址:陕西西安西北工业大学凝固技术国家重点实验室(710072),E-mail:xpguo@nwpu.edu.cn