

# Ta 含量对 Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶合金的组织 and 压缩性能的影响 \*

伍春兰 周兰章 郭建亭  
(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要** 采用真空电弧熔炼方法制备了不同 Ta 含量的 Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶合金, 显微组织和压缩性能的研究表明: Ta 主要固溶 in Nb 基体相中, 随 Ta 含量的增加, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相逐渐减少; Ta 促使  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相转变为  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相; Ta 的加入有利于复合材料室温和高温强度的提高, Ta 含量为 5% (原子分数) 的材料高温压缩强度最高。

**关键词** Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ta 添加, 显微组织, 压缩性能

**中图分类号** TG146.4

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2006)10-1061-04

## EFFECT OF Ta CONTENT ON MICROSTRUCTURE AND COMPRESSIVE PROPERTIES OF Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> EUTECTIC ALLOYS

WU Chunlan, ZHOU Lanzhang, GUO Jianting

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHOU Lanzhang, professor, Tel: (024)23971911, Fax: (024)23891320,

E-mail: lzz@imr.ac.cn

Manuscript received 2006-03-16, in revised form 2006-05-29

**ABSTRACT** Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> eutectic alloys with different Ta contents were prepared by arc melting in vacuum. The studies of the microstructure and compressive properties of the alloys showed that Ta mainly dissolved in Nb solid solution matrix. With increasing Ta content the amount of Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase decreased, and Ta promoted the transformation of  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> to  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. The addition of Ta is beneficial to enhancing the compressive strengths at room temperature and high temperature. In addition, the maximum value of compressive strength at high temperature was obtained for the composite with 5at.% Ta.

**KEY WORDS** Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ta addition, microstructure, compressive property

随着航空航天技术的高速发展, 对高温结构材料的工作温度和高温性能的要求不断提高. 现代喷气发动机中常用的 Ni 基高温合金的最高使用温度约为 1100 °C, 达到其熔点的 85%, 接近其使用极限, 再提升的潜力不大<sup>[1,2]</sup>. 近年来, Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶合金由于其密度低 (为 6.6—7.1 g/cm<sup>3</sup>), 熔点高 (>1750 °C), 以及高温强度高<sup>[3,4]</sup>, 而受到广泛的关注. 此类材料利用 Nb 基固溶体 (Nb<sub>ss</sub>) 相在室温增韧, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 金属间化合物相在高温增强, 以获得良好的综合性能, 有望成为 1200—1400 °C 下工作的涡轮叶片材料. 然而, Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶合金的低温韧性、高温强度和抗氧化性还未达到工程应用的要求<sup>[5,6]</sup>. 为此

人们通过合金化这一途径来逐步克服这些缺点. 目前, 美国和日本的科研人员已经研究了 Ti, Cr, Al, Hf, Mo, W 等元素<sup>[7-10]</sup> 对 Nb-Si 系合金的合金化作用, 发现 Nb-Ti-Cr-Al-Si 多元系在抗氧化性能、断裂性能等方面有较大的提高, 但高温强度和蠕变寿命还有待进一步提高<sup>[7]</sup>. Ta 与 Nb 同属 VB 族的元素, 通过添加 Ta 对 Nb<sub>ss</sub> 进行固溶强化有望提高 Nb-Ti-Cr-Al-Si 多元系的高温强度. 本工作在此合金体系的基础上, 研究添加不同 Ta 含量对材料的显微组织和压缩性能的影响.

### 1 实验方法

实验合金采用高纯 Nb, Ti, Cr, Al, Ta, Si 作为原材料. 在氩气保护下, 利用非自耗钨电极在水冷铜坩锅中熔炼不同 Ta 含量的 Nb-Si-Ti-Cr-Al-Ta 合金钮扣锭, 每个钮扣锭重约 70 g. 合金名义成分如表 1 所示. 为了达到

\* 收到初稿日期: 2006-03-16, 收到修改稿日期: 2006-05-29

作者简介: 伍春兰, 女, 1979 年生, 硕士

成分均匀, 每个合金锭反复熔炼 3 次. 熔炼后合金锭的重量损失小于 0.5%, 故认为合金的实际成分与名义配比一致. 采用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM), 对合金进行相鉴定和显微组织形貌观察. 采用线切割方法从合金锭上截取尺寸  $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 8\text{ mm}$  的压缩样品. 实验前, 样品表面经 600 号砂纸机械磨光, 然后在 Gleeble1500 型电伺服系统热模拟试验机上进行室温和  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  的压缩性能测试. 压头压缩速度为  $1\text{ mm/min}$ , 即初始压缩应变速率为  $2.0\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ . 在  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  下, 合金均压缩到工程应变为 30% 后停止.

表 1 不同 Ta 含量合金的名义成分

**Table 1** Nominal compositions of the Ta-doped alloys  
(atomic fraction, %)

Alloy	Nb	Ti	Si	Cr	Al	Ta
No.1	52	22	16	7	3	0
No.2	50	22	16	7	3	2
No.3	47	22	16	7	3	5
No.4	42	22	16	7	3	10

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Ta 含量对合金显微组织的影响

图 1 为不同 Ta 含量 Nb-Si-Ti-Cr-Al-Ta 合金的铸态组织. 从扫描电镜背散射电子像中可以看到, 合金由白色和深灰色两相组成, 白色相为  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  相, 深灰色相为  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相. No.1, No.2, No.3 合金都是由初生  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ , 不规则的  $\text{Nb}_{\text{ss}}/\text{Nb}_5\text{Si}_3$  共晶和  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  枝晶组成. 初生  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相较为粗大, 呈块状或长条状, 尺寸为  $15\text{--}60\text{ }\mu\text{m}$ . 共晶组织中的次生  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相则较为细小, 呈小岛状分布在  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  中, 尺寸为  $1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ . 随着 Ta 含量的增加, 初生  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相数量逐渐减少, 共晶组织则逐渐增多, 同时,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相的体积分数也由 No.1 合金的 61% 降到 No.3 合金的 50%. 这可能是由于 Ta 的添加改变了合金的成分, 使得合金成分由过共晶成分向共晶成分偏移. 当 Ta 含量为 10% 时, No.4 合金组织由初生的  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  相和围绕其周围的  $\text{Nb}_{\text{ss}}/\text{Nb}_5\text{Si}_3$  共晶组成, 共晶组织较 No.3 合金明显粗化, 并且  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相的体积分数进一步下降到 45%. 这可能是由于 Ta 含量的进一步增加, 使得合金成分由过共晶成分转变为亚共晶成分.

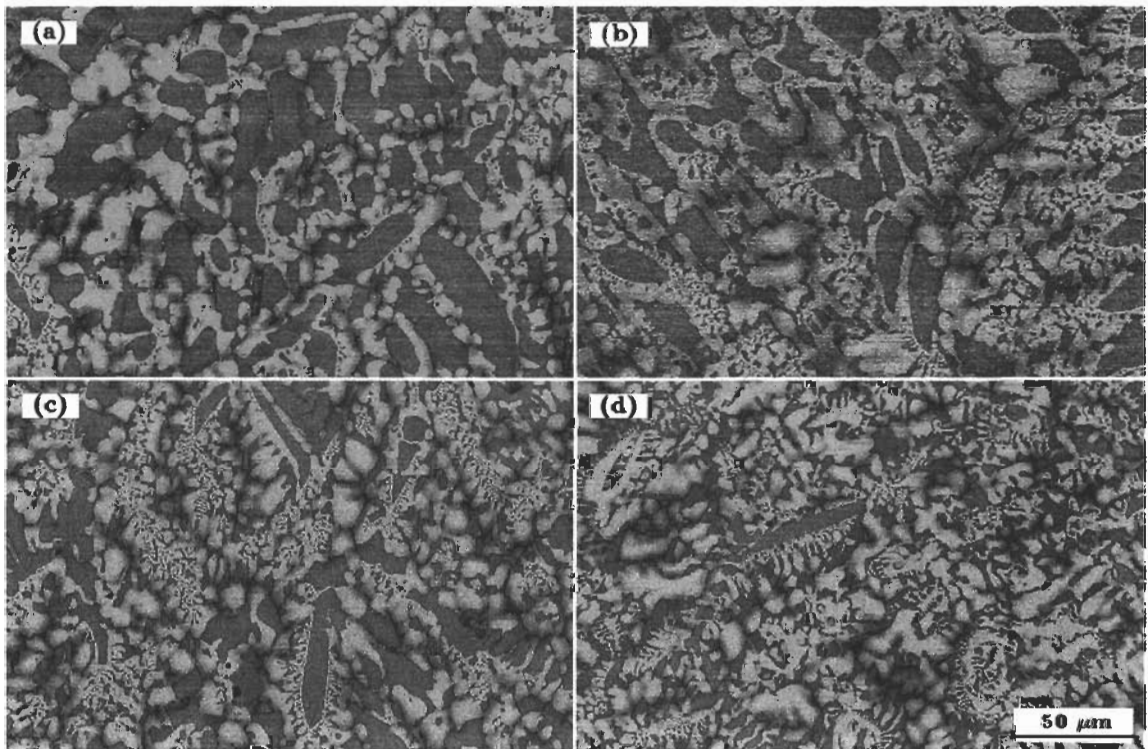


图 1 不同 Ta 含量的 Nb-Si-Ti-Cr-Al-Ta 合金的电子背散射像

**Fig.1** Electron back scatter images of the as-cast Nb-Si-Ti-Cr-Al-Ta alloys No.1 (a) No.2 (b) No.3 (c) and No.4 (d), showing the alloys consisted of Nb solid solution ( $\text{Nb}_{\text{ss}}$ , white phase) and  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  phase (gray phase), with increasing Ta content  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  phase decreased, eutectic structure increased and  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  phase in eutectic refined

## 2.2 Ta 含量对合金中相的影响

从 X 射线衍射谱 (图 2) 分析结果可以看出, 这四种合金都是由 Nb<sub>ss</sub> 相和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相组成, 不存在 Nb<sub>3</sub>Si 相, 这与二元 Nb-Si 系铸态合金中常出现 Nb<sub>3</sub>Si 相不相同<sup>[11,12]</sup>. Menon<sup>[13]</sup> 认为在 Nb-Ti-Si 中加入其他合金元素如 Al, Cr 有抑制 Nb<sub>3</sub>Si 相形成的作用, 使得在合金凝固时, 从液相中直接生成 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相. 而本合金系中有了 Ti, Al, Cr, 因此没有出现 Nb<sub>3</sub>Si 相.

由 XRD 可知, 不含 Ta 的合金和低 Ta 含量的合金由 Nb<sub>ss</sub> 和 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 两相组成. 当 Ta 含量超过 5%, 合金组织由 Nb<sub>ss</sub>、α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 三相组成; 并且, 随着 Ta 含量的增加, α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 峰增强, β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 峰弱化. 由此可以推断, Ta 的添加促进了 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 向 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的转变, 使得合金中出现了 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相. 这是因为固溶于硅化物中的 Ta 具有稳定 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相的作用<sup>[14]</sup>, 促使 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 到 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的同素异构转变在合金凝固的过程中很容易发生, 并随 Ta 含量的增加, β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 到 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的转变反应越完全, 得到的 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相越多.

Ta 的添加对各相成分也有一定的影响. 从能谱分析 (表 2) 可以看到, Ta 能够在 Nb<sub>ss</sub> 相和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相中固溶, 且 Ta 在 Nb<sub>ss</sub> 相中的固溶量远大于在 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相中的量. 随着 Ta 含量的增加, Si 在 Nb<sub>ss</sub> 相中的含量逐渐增加, 由 No.1 合金的 1.81% 增加至 No.4 合金的 8.87%. 由 Nb-Si<sup>[15]</sup> 和 Ta-Si 二元相图<sup>[16]</sup> 可知, 在同一温度下, Si 在 Ta 中的固溶度大于在 Nb 中的固溶度, 因此,

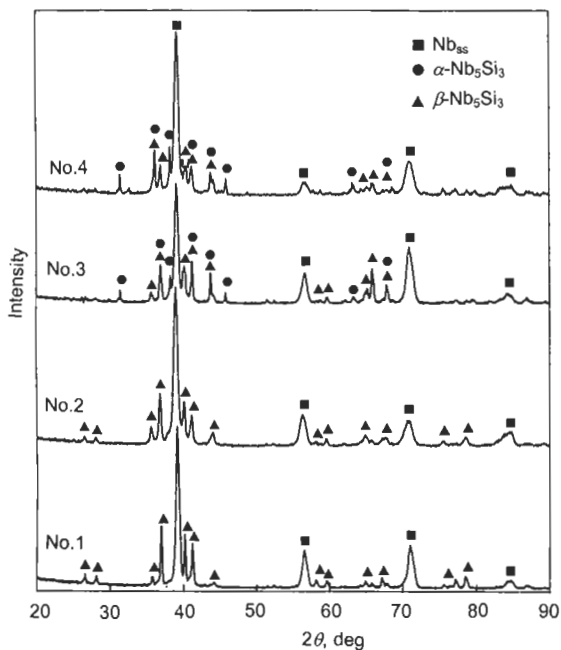


图 2 合金的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of the alloys, Ta addition promoted  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation

表 2 不同 Ta 含量合金中各相的成分

Table 2 The compositions of phases in the Ta-doped alloys

		(atomic fraction, %)					
Alloy	Phase	Element					
		Nb	Ti	Si	Al	Cr	Ta
No.1	Nb <sub>ss</sub>	68.85	18.85	1.81	3.69	7.04	0
	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	49.6	13.46	33.49	2.08	1.36	0
No.2	Nb <sub>ss</sub>	56.83	23.27	4.63	3.61	9.33	2.33
	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	44.13	16.1	35.44	1.85	1.77	0.71
No.3	Nb <sub>ss</sub>	54.48	21.22	6.71	3.3	8.18	6.11
	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	42.48	14.86	37.05	1.2	1.55	2.86
No.4	Nb <sub>ss</sub>	50.74	17.99	8.87	3.77	5.29	13.34
	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	35.87	14.49	34.87	2.65	1.93	5.19

Ta 的加入能够促进 Si 在 Nb<sub>ss</sub> 中的固溶.

## 2.3 Ta 含量对合金压缩性能的影响

图 3 为不同 Ta 含量合金的室温压缩屈服强度和断裂应变. 随着 Ta 添加量的增加, 合金的室温压缩屈服强度不断增加, 这归因于 Ta 的固溶强化作用. 由断裂应变可以看出, Ta 含量对合金室温塑性没有明显影响.

图 4 为不同 Ta 含量合金在 1000 °C 下的压缩屈服强度. 当 Ta 含量从 0 增加到 5% 时, 合金的压缩屈服强度从 640 MPa 增加到 790 MPa, 而当 Ta 含量增加到 10% 时, 合金的压缩屈服强度却降低到 780 MPa. 这说明 Ta 能够进一步提高合金的高温强度, 且存在一个最佳含量值. Ta 的这种行为的来源于三方面的作用: (1) Ta 是高熔点的元素, Ta 的添加会降低合金的扩散系数, 阻碍高温变形, 从而使得强度提高; (2) Ta 的添加使得具有高强度的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 含量逐渐减少, 而低强度的 Nb<sub>ss</sub> 相的量逐渐增多, 导致合金高温强度下降; (3) 共晶组织的形态对合金的强度有一定影响. 共晶组织越细, 其合金的高温强度越高. 在 Ta 含量从 0 增加到 5% 的过程中, 第一种作用占主要地位, 合金强度随 Ta 含量增加而增强. 而当 Ta 含量继续增加, 后两种作用变为主导地位, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相量的减少和共晶组织的粗化, 引起合金强度的下降.

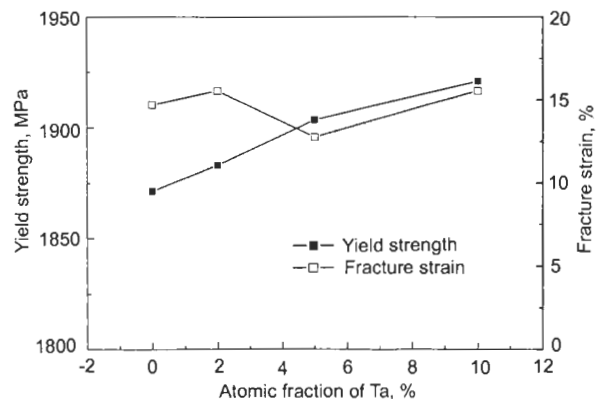


图 3 Ta 含量对合金室温压缩屈服强度和断裂应变的影响

Fig.3 Compressive yield strength and fracture strain at RT for the Ta-doped alloys

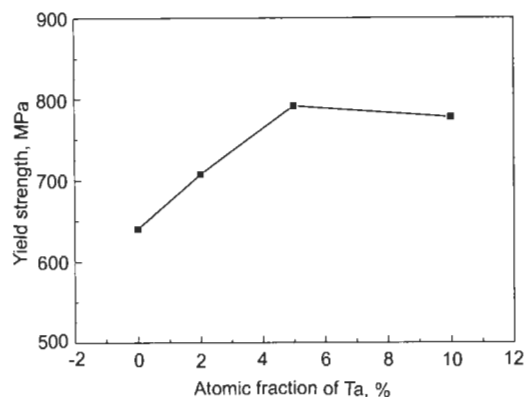


图4 不同 Ta 含量合金 1000 °C 压缩屈服强度

Fig.4 Compressive yield strength at 1000 °C for the Ta-doped alloys

### 3 结论

对不同 Ta 含量的 Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶合金的研究结果表明:

(1) Ta 主要固溶于 Nb<sub>ss</sub> 相中, 且随 Ta 含量的增加, 合金中 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相含量逐渐减少, Nb<sub>ss</sub> 相含量逐渐增多, 铸态组织由过共晶组织转为亚共晶组织.

(2) 合金化能消除 Nb-Si 合金中的 Nb<sub>3</sub>Si 相, 在铸态的 Nb-Si-Ti-Cr-Al-Ta 合金中未发现亚稳相 Nb<sub>3</sub>Si 的存在.

(3) Ta 有稳定 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相的作用, Ta 的加入促使 β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相向 α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相转变.

(4) Ta 的加入提高了合金室温和高温强度, Ta 含量为 5% 的合金高温压缩强度最高.

### 参考文献

- [1] Caron P, Khan T. *Aerosp Sci Technol*, 1999; 3: 513
- [2] Fu H Z. *J Aeronaut Mater*, 1998; 18(4): 52  
(傅恒志. 航空材料学报, 1998; 18(4): 52)
- [3] Radhakrishnan R, Bhanduri S, Henager C H. *JOM*, 1997; 49(1): 41
- [4] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, Subramanian P R. *Metall Mater Trans*, 2003; 34A: 2043
- [5] Qu S Y, Wang R M, Han Y F. *Mater Rev*, 2002; 16(4): 31  
(曲士昱, 王荣明, 韩雅芳. 材料导报, 2002; 16(4): 31)
- [6] Gao L M, Guo X P. *Mater Rev*, 2005; 19(7): 72  
(高丽梅, 郭喜平. 材料导报, 2005; 19(7): 72)
- [7] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M, Stucke M A. *Mater Sci Eng*, 1997; A239-240: 1
- [8] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 3801
- [9] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A. *Intermetallics*, 2001; 9: 521
- [10] Kim J H, Tabaru T, Sakamoto M, Hanada S. *Mater Sci Eng*, 2004; A372: 137
- [11] Qu S Y, Wang R M, Han Y F. *J Aeronaut Mater*, 2001; 21(3): 9  
(曲士昱, 王荣明, 韩雅芳. 航空材料学报, 2001; 21(3): 9)
- [12] Mendiratta M G, Lewandowski J J, Dimiduk D M. *Metall Trans*, 1991; 22A: 1573
- [13] Menon E S K. In: Kim Y W, Carneiro T eds, *Niobium: High Temperature Applications, Proc*, Warrendale, USA: TMS, 2003: 63
- [14] Kumar K S, Manna S K. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1989; 133: 415
- [15] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagram*. 2nd, Materials Park, Ohio: The Materials Information Society, 1996: 2764
- [16] Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagram*. 2nd, Materials Park, Ohio: The Materials Information Society, 1996: 2772