文章编号:1000-6893(2010)08-1688-07

# Si 和 Ti 对 Nb-6Hf-4Zr-2B 合金组织和室温力学性能的影响

李国民,刘军,沙江波

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100191)

## Effect of Si and Ti on Microstructures and Mechanical Properties of Nb-6Hf-4Zr-2B Alloy at Room Temperature

Li Guomin, Liu Jun, Sha Jiangbo (School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

摘 要: 为了寻求 Nb 合金的强度和塑性的平衡,设计了以 Nb 基固溶体 Nbss 为主导相的 Nb-xSi-6Hf-4Zr-2B-yTi(x=4,8;y=10,30;原子分数)合金、研究了 Si 和 Ti 对合金组织和室温力学性能的影响。结果表明,合金由 Nbss、Nb $_3$ Si 和 Nb $_5$ Si $_3$ 等 3 相组成。4Si-(10,30)Ti 合金铸态组织是 Nb 枝晶和分布在枝晶间的硅化物(Nb $_3$ Si 和 Nb $_5$ Si $_3$ ),8Si-(10,30)Ti 合金 Nb 枝晶间分布的是 Nb/硅化物(Nb $_5$ Si $_3$ )的共晶和 Nb $_3$ Si,随着 Si 和 Ti 含量的增加,硅化物体积分数增加。1600 C退火 50 h可使部分 Nb $_3$ Si 共析分解,改变合金的组织形貌和各相的体积分数。随着 Si 和 Ti 含量的增加,合金的硬度和强度增加,但塑性和韧性降低。Nb 枝晶的失效方式为解理断裂,而硅化物为脆性断裂。

关键词、铌合金;相组成;微观组织;材料强度;断裂韧性

中图分类号: V252; TG132 文献标识码: A

Abstract: To strike a balance between strength and plasticity of niobium alloys, Nb-xSi-6Hf-4Zr-2B-yTi (x= 4,8;y=10,30;at%) alloys with an Nbss-dominant microstructure are developed, and the effect of Si and Ti additions on microstructures and mechanical properties of this kind of alloy at room temperature is evaluated. It is found that the alloy contains three phases: Nbss, Nb<sub>3</sub>Si and Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, The microstructures of the as-cast 4Si-(10, 30) Ti alloys are composed of the dendrite Nbss and silicides (Nb<sub>3</sub>Si and Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>); as for the as-cast 8Si-(10, 30) Ti alloys, their microstructures are composed of the dendrite Nbss, eutectic (Nbss + Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) and silicide Nb<sub>3</sub>Si. The fraction of silicides goes up with Si and Ti contents increasing. Upon annealed at 1 600 °C for 50 h, part of the Nb<sub>3</sub>Si decomposes into eutectoid and the microstructural morphology and volume fraction of each phase are changed. The hardness and strength enhance with Si and Ti contents increasing, whereas the plasticity and fracture toughness decrease. The fracture mode of the dendrite Nbss is cleavage, while the silicides fracture in a brittle manner.

Key words: niobium alloys; phase composition; microstructure; strength of materials; fracture toughness

Nb 合金由于在密度、断裂强度、疲劳性能和加工性能等方面的优势,20 世纪 50 年代开始就作为航空结构、核工程、火箭及飞行器发动机的材料得到广泛的开发应用<sup>[1-3]</sup>。已开发的 Nb 合金高温强化方式主要为固溶强化和弥散强化。 W、Mo 和 Ta 对 Nb 的固溶强化效果较强,Zr、Ti 和 Hf 等元素由于切变模量低固溶强化效果不高,但 Hf、Zr 作为活性金属元素与 C 形成弥散相化合

物,可大幅度提高合金强度<sup>[2]</sup>。目前广泛使用的 Nb-5.4Hf-2Ti-0.74Zr(C-103)是一种典型的低强 度高塑性单相 Nb 固溶体合金,加工性能良好。而单相 Nb-6.87W-11.7Ta(Fs-85)合金固溶较多的 W 和 Ta,是典型的高强度低温塑性合金,但加工性能不佳。

近年来,新型硅化物  $Nb_5Si_3$  由于较高的熔点、高温强度和比 Ni 基合金低的密度,引起了广泛的重视 [4-14],研究主要集中在双相  $Nb/Nb_5Si_3$  复合材料上,由脆性硅化物相  $Nb_5Si_3$  和韧性相 Nb 组成的韧/脆两相组织而表现出良好的高低温力学性能均衡,其中硅化物可保证高温强度。

http://hkxb.buaa.edu.cn

收稿日期: 2009-08-24; 修订日期: 2009-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(50671002);国家"863"计划

(2006AA32516);新世纪优秀人才支持计划

(NCET-06-0173)

通讯作者:沙江波 E-mail: jbsha@buaa. edu. cn

该材料有望在航空航天领域中处于超高温工作环境的某些受压静态部件上应用,并有在动态部件 应用的潜力。

为了进一步提高 Nb 基固溶体合金的承温能力和高温力学性能,并且保证一定的室温塑性和加工性能,本文尝试在 Nb 合金基体中引入少量硅化物相强化,设计了以 Nb 基固溶体 Nbss 为主导相的 Nb-xSi-6Hf-4Zr-2B-yTi(x=4,8,y=10,30,原子分数)合金,研究 Si 和 Ti 含量对合金相组成、组织形貌和室温力学性能的影响。

### 1 试验方案

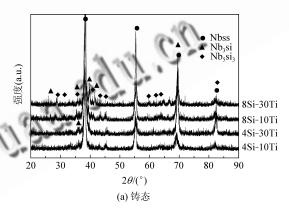
根据 Nb-Si 二元合金相图[5],富 Nb 一侧平 衡组织含有 Nb 基固溶体 Nbss 和硅化物 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 两相。Nbss 提供室温塑韧性,而 Nb₅Si₃ 提供高 温强度,通过组织设计可实现强韧配合。本文以 Nb-6Hf-4Zr-2B 为基体合金,分别加入 4%和 8% (原子分数,后同)的 Si,10%和 30%的 Ti,考察 Si 和Ti含量对合金的组织和室温力学性能的影响。 选用纯度大于 99.9%的 Nb、Zr、Ti、Hf 和 Si 块体 和 B 粉,在真空非自耗电弧炉中反复熔炼 5~6 次制备质量为 100 g 的合金锭,然后在 1 600 ℃下 均匀化热处理 50 h。用 Rigaku D/Max 2200PC 型 X-ray 衍射分析仪确定合金热处理前后相组 成,显微组织用 JEOL JXA-8100 电子探针(EP-MA) 进行观察, 并用附带的波谱仪(WDS)确定 各相的成分。室温压缩试样用线切割机加工 尺寸为Ø3 mm×5 mm,用 SANS 微机控制电子 万能试验机进行压缩试验,应变速率为3× 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>。显微硬度用 HXZ-1000 型数字式显微 硬度计,压头采用锥角为136°的金刚石正四棱 锥,采用4.9 N荷载,压力保持时间为15 s,每个 试样均取 20 个以上数据平均。采用单边缺口 三点弯曲试样测定室温断裂韧性  $K_{0}$ ,试样尺寸 为3 mm×6 mm×30 mm,缺口用直径 0.15 mm 的钼丝切出长度为 a 的预制缺口(a/w=0.5, w为试样宽度)。三点弯曲试验在 SANS 微机控 制电子万能试验机上进行,跨度 s=24 mm,加载 速率为 0.1 mm/min。

#### 2 试验结果

#### 2.1 合金相和组织

图 1 是铸态和 1 600 ℃×50 h 热处理后 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi(简称 xSi-yTi)合金的 X

射线衍射图。由图可知,铸态和热处理后合金相 组成没有发生变化,均包括 Nbss、Nb<sub>3</sub>Si 和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 三相。实际上二元 Nb-Si 合金电弧熔炼 后凝固组织为 Nbss 和亚稳相 Nb<sub>3</sub> Si<sup>[5]</sup>。加入 Ti 后,铸态合金出现 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。1 600 ℃×50 h 热 处理后,亚稳相 Nb<sub>3</sub>Si 的衍射峰并没有完全消失, 表明该热处理条件并未使 Nb<sub>3</sub>Si 完全共析分解。 图 2 是铸态合金的背散射扫描电镜(SEM)组织 照片。4Si-10Ti 合金枝晶状相为 Nbss,枝晶间黑 色相为 Nb<sub>3</sub> Si, Nb<sub>3</sub> Si 基体上的灰白点为 Nb<sub>5</sub> Si<sub>3</sub>,组 织由初生的 Nbss 枝晶和 Nb<sub>3</sub>Si+Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 硅化物组 成,硅化物量连续网状(见图2(a))。当 Ti 增加到 30%时,合金的组织形貌基本相同,硅化物的含量 增加(见图 2(b))。8Si-10Ti 合金 Nbss 相树枝晶 比较发达,枝晶间灰色相为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,黑色相为 Nb<sub>3</sub>Si,组织由初生的 Nbss 枝晶和分布在枝晶间 的 Nbss/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶以及 Nb<sub>3</sub>Si 块组成(见图 2(c))。当 Ti 增加到 30%时,合金的组成与 10Ti 时相同,但共晶区由不连续变成连续网状形貌并 且硅化物的体积分数增加(见图 2(d))。



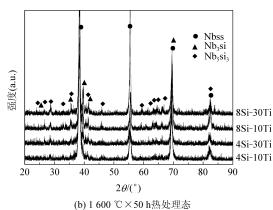
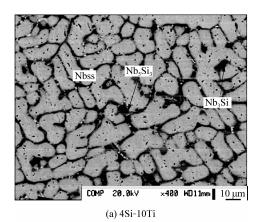


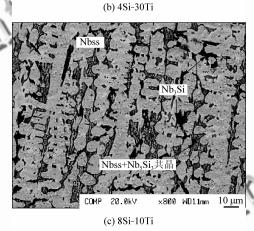
图 1 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金铸态和热处理态的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of as-cast and heat-treated Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi alloys

⑥ 航空学报杂志社 http://hkxb.buaa.edu.cn



 $\frac{Nbss}{Nb_3Si_1}$   $\frac{Nb_3Si_3}{COMP} = 20.0 \text{kV} \qquad \times 800 \text{ WD11nm} \qquad 10 \ \mu\text{m}$ 



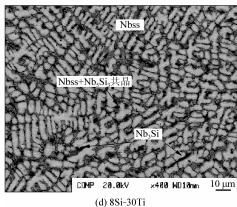
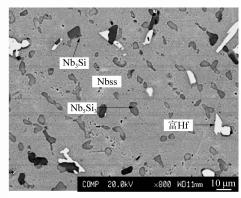


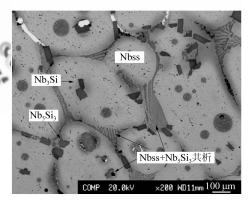
图 2 铸态 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金背散射电镜 组织

Fig. 2 Back-scattered images of as-cast Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi alloys

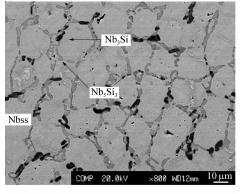
 $1\ 600\ \mathbb{C}\times 50\ h$  热处理后合金的组织如图 3 所示,Nbss 相明显长大,枝晶形貌基本消失。 4Si-10Ti 合金基体为 Nbss 相,岛状黑色相为 Nb<sub>3</sub>Si,灰色相为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,尺寸为 3~5  $\mu$ m,呈不连续分布,还有一些白色点状富 Hf 相出现,它们依 附在硅化物附近(见图 3(a)),成分为 78Hf-18Nb-0.6Zr-3.4Ti,是 Hf 的固溶体。当 Ti 增加到 30%(见图 3(b)),合金的组织发生明显改变。 铸态合金中的晶界处部分 Nb<sub>3</sub>Si 发生共析分解,形成 Nbss/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共析体并长大,在 Nbss 相界上呈连续分布,同时在 Nbss 内部发现了 Nb<sub>3</sub>Si 和形貌类似于共晶组织的球形颗粒。球状颗粒的平均成分为 36.5Nb-8.1Si-9Hf-4.5Zr-41.9Ti,Ti



(a) 4Si-10Ti

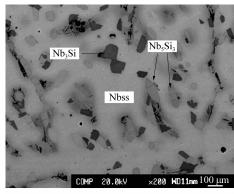


(b) 4Si-30Ti



(c) 8Si-10Ti

◎ 航空学报杂志社 http://hkxb.buaa.edu.cn



(d) 8Si-30Ti

图 3 热处理态 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金 背散射电镜组织

Fig. 3 Back-scattered images of heat-treated Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi alloys

含量非常高。该球形颗粒可能是热处理时 Nbss 相上出现的初熔物冷却凝固后形成的,由 Nb-Si 二元相图<sup>[5]</sup>可确定共晶组织是 Nbss+Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。同时富 Hf 相明显减少,硅化物的体积分数由

10Ti 时的 15%增加到 30Ti 时的 18%。 8Si-10Ti 合金热处理后(见图 3(c)),原枝晶间的共晶形貌消失,形成了以  $Nb_5$ Si<sub>3</sub> 为主的  $Nb_3$ Si+ $Nb_5$ Si<sub>3</sub> 硅化物网状形貌,厚度小于  $5~\mu m$ 。当 Ti 含量增加到 30%时(见图 3(d)),Nbss 相界上有厚度为  $25\sim35~\mu m$ 的片或块状  $Nb_3$ Si 和  $Nb_5$ Si<sub>3</sub>,同时 Nbss 内部也形成了这些块状的硅化物。硅化物的体积分数由 10Ti 时的 20%增加到 30Ti 时的 27%。 30Ti 合金的硅化物尺寸明显大于 10Ti 合金的硅化物尺寸,这是因为合金的熔点随 Ti 含量的增加而降低,高 Ti 合金硅化物容易长大。

表 1 给出了 4Si-10Ti 和 8Si-30Ti 热处理前后合金元素在各相中的分布。Hf 和 Zr 主要分布在  $Nb_5Si_3$  中,在 Nbss 和  $Nb_3Si$  中较少。Si 在 Nbss 中含量非常低,而 Ti 在铸态三相中分布基本均匀,热处理后在 Nbss 中分布较多。B 主要分布在硅化物中[15] 。各元素在 4Si-30Ti 和 8Si-10Ti 合金中的分布情况与 4Si-10Ti 和 8Si-30Ti 基本一致。

表 1 铸态和热处理态 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金中各相的成分

Table 1	Phase compositions	of as-cast and	heat-treated Nb-xSi-6Hf-2	B-4Zr-vTi allovs
---------	--------------------	----------------	---------------------------	------------------

at %

Nb-x	Si-6Hf-2B-4Zr-yTi	相	Nb	Si	Hf	Zr	Ti
4Si-10Ti 铸态 ————————————————————————————————————	Nbss	80.91	1.29	5.21	2 <b>. 1</b> 3	10.46	
	4Si-10Ti	$Nb_3Si$	68.16	16.52	5.45	2.77	7.10
		$Nb_5Si_3$	29.34	35.46	13.03	13.37	8.81
	8Si-30Ti	Nbss	60.18	2. 22	5. 22	2.10	30. 28
		$Nb_3Si$	44.94	23.05	5. 93	2.68	23.40
		$Nb_5Si_3$	18.32	37. 23	11.25	8.85	24.35
热处理态	4Si-10Ti	Nbss	81.42	0.17	4.91	1.77	11.73
		Nb <sub>3</sub> Si	68.77	19. 24	3.74	1.91	6.34
		$Nb_5Si_3$	28.82	43.88	10.17	7.18	9.95
	8Si-30Ti	Nbss	57.36	0.06	4.92	2.72	34.94
		Nb₃Si	53. 17	23.05	3.32	1.30	19.16
		$\mathrm{Nb}_5\mathrm{Si}_3$	20.06	37.07	11.45	9.30	22.12

#### 2.2 力学性能

图 4 是热处理前后 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金的显微硬度。可见,铸态合金硬度随 Si 含量增加而增大; Ti 对硬度影响不大。热处理后,合金的内应力释放,并且硅化物体积分数减小,同时硅化物由铸态的细小弥散的框架分布变成大块的硅化物集中分布,这使得热处理后合金整体硬度低于铸态合金的硬度。Si 和 Ti 含量增加均使合金的硬度提高。

图 5 为 1 600 ℃ × 50 h 热处理态 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金典型室温压缩应力-应变曲线。4Si-10Ti 和 8Si-10Ti 合金在屈服后加工硬化

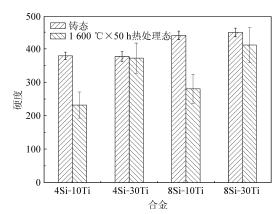
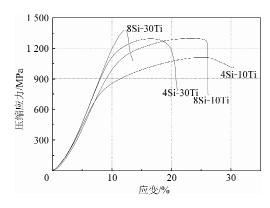


图 4 铸态和热处理态 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金的显微硬度

Fig. 4 Hardness of as-cast and heat-treated

Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi alloys
② 航空学报杂志社 http://hkxb.buaa.edu.cn



热处理态 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金的室温 压缩应力-应变曲线

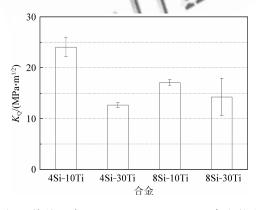
Fig. 5 Compressive stress-strain curves of heat-treated Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi alloys at room temperature

程度都较大,屈服后应力随应变增加较慢,达到峰 值后,应力迅速降低。4Si-30Ti的加工硬化作用 较小,8Si-30Ti合金基本没有加工硬化作用。表 2 列出了 4 种合金室温压缩的屈服强度 σ₀.2、抗压 强度  $\sigma$ 。和压缩塑性  $\varepsilon$ 。可见,随着 Si 含量增加,合 金的压缩屈服强度和抗压强度均增加,但塑性降 低;Ti含量对强度和塑性的影响与Si的影响一致。

Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金的室温机械性能 Table 2 Mechanical properties of Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi alloys at room temperature

合 金	$\sigma_{0.2}/\mathrm{MPa}$	$\sigma_{\rm b}/{ m MPa}$	$\varepsilon$ / $\frac{0}{0}$
4Si-10Ti	715	1 112	17.8
4Si-30Ti	983	1 298	14.0
8Si-10Ti	1 054	1 295	7. 3
8Si-30Ti	1 150	1 376	2.3
8Si-30Ti	1 150	1 376	2. 3

图 6 给出了热处理后 Nb-xSi-6HfyTi合金的室温断裂韧性。 合金的断裂



热处理态 Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金的室 温断裂韧性

Fracture toughness of heat-treated Nb-xSi-Fig. 6 6Hf-2B-4Zr-yTi alloys at room temperature

韧性值最高,约为 24 MPa·m<sup>1/2</sup>,其余合金的断 裂韧性值在 12~17 MPa·m<sup>1/2</sup>之间。10Ti 时,Si 的原子分数从 4%增加到 8%, 断裂韧性降低约 30%;30Ti时,Si的增加对断裂韧性影响不大。 在相同 Si 含量情况下, Ti 的增加降低了断裂韧 性,如8Si-30Ti比8Si-10Ti合金的断裂韧性降低 约 20%。

#### 讨 论 3

报

图 2 和图 3 表明, Si和 Ti含量的变化对 NbxSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金的相组成没有明显的影 响,但对组织形貌和各相的比例影响较大。首先, 產化物含量随 Si 和 Ti 含量增加而增加;其次,铸 态 4Si-10Ti 和 4Si-30Ti 合金 Nbss 枝晶间主要分 布的是 Nb<sub>3</sub>Si, 而 8Si-10Ti 和 8Si-30Ti 合金 Nbss 的枝晶间分布的是 Nbss/Nb<sub>5</sub> Si<sub>3</sub> 共晶;再者,热 处理后,4Si-30Ti 合金 Nbss 的晶内有初熔体和硅 化物出现,8Si-30Ti 合金 Nbss 的晶内也有硅化 物,而在 4Si-10Ti 和 8Si-10Ti 合金的 Nbss晶内 没有。

4Si-10Ti 合金经过热处理后,有白色的球状 富 Hf 相形成,见图 3(a)。成分分析表明,Hf 在 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 中的浓度远高于在 Nb<sub>3</sub>Si 和 Nbss 中的浓 度(见表 1)。表 3 是热处理前后合金中硅化物体 积分数的变化情况(用金相组织计算机分析系统 v1 确定)。铸态 4Si-10Ti 合金中 Nb₅Si₃ 体积分 数很小,凝固快速冷却后 Hf 在 Nb<sub>3</sub>Si 和 Nbss 中 呈过饱和状态,没有富 Hf 相析出,其他合金也是 如此;热处理后,4Si-10Ti 合金中大部分 Nb<sub>3</sub>Si 转 变成 Nb<sub>5</sub> Si<sub>3</sub> 相,Nb<sub>3</sub> Si 中 Hf 含量明显降低,且硅 化物 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 含量为 12%,可能有少量 Hf 不能溶 入而析出,所以在 Nb₅Si₃ 附近有富 Hf 相。而 4Si-30Ti 合金热处理后 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 含量为 16%,能溶 入更多的 Hf, 所以富 Hf 颗粒较 4Si-10Ti 少(见 图3(b))。对于 8Si-10Ti 和 8Si-30Ti 合金,热处 理后 Nb<sub>5</sub> Si<sub>3</sub> 体积分数为 19%以上,没有富 Hf 相 (见图 3(c)和图 3(d))。对于热处理的 4Si-30Ti 和 8Si-30Ti 合金,除 Nbss 相界上,在 Nbss 内部 还形成了共晶球形颗粒和块状硅化物(见图 3 (b))或单纯硅化物(见图 3(d)),这可能是因为铸 态下Nbss枝晶内 Si 处于过饱和状态,同时高 Ti 含量又引起 Si 在 Nbss 内偏析[10-11],热处理时在 Nbss 相内部出现富 Si 高 Ti 的初熔体凝固后形 成含有硅化物的共晶颗粒,或直接析出硅化物,这 样在Nbss相界上和 Nbss 相内均有硅化物存在。

关于 Si 和 Ti 含量对 Nb 基多元合金组织形貌的 影响还需在冶金学上深入研究。

表 3 铸态和热处理态硅化物 Nb<sub>3</sub>Si 和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的体积分数 Table 3 Volume fraction of Nb<sub>3</sub>Si and Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> of as-cast and heat-treated alloys

vol%

	<del></del>	态	热处理态	
合 金	Nb <sub>3</sub> Si	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	Nb <sub>3</sub> Si	Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
4Si-10Ti	19	<1	3.5	12
4Si-30Ti	24.5	<2	<2	16
8Si-10Ti	1.3	20	<2	19
8Si-30Ti	2.2	25	7	20

图 4 和图 5 表明 Si 和 Ti 的加入,可以强化合金,使合金硬度和强度增加,但会降低室温塑性。对比图 3 可知,在相同 Ti 含量下,随 Si 含量的增加,Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金中强化相硅化物的体积分数增加;而在相同 Si 含量时 Ti 的增加也使硅化物的体积分数增加,硅化物数量的增加是整体硬度和强度提高的原因,也是塑性降低的原因。可见本文合金强度和塑性之间的关系与常规工程结构材料一致。

图 6 表明,室温断裂韧性与 Si 和 Ti 的含量或 强化相硅化物的体积分数和形貌密切相关。Si是 增加 Nb 韧脆转变温度的元素[14],也是降低 Nb 韧 性的元素,当 Si 含量增加时脆性硅化物相的增加 使多相组织整体的脆性增加,韧性降低。如 4Si-10Ti 和 8Si-10Ti 合金, 硅化物从 15.5%增加到 20%, 断裂 韧性从 24 MPa・m<sup>1/2</sup>降低到 17 MPa・m<sup>1/2</sup>。而 Ti 是降低 Nb 韧脆转变温度的元素, Ti 降低 Nbss 相(110)和(112)晶面上发射刃型位错的 P-N 能 垒,位错的可动性增加[14],从而提高 Nb 的韧性, 但 Ti 的增加提高了脆性硅化物相的体积分数,这 抵消了 Ti 对 Nb 的韧化,使多相组织整体的韧性 降低。如 8Si 系列合金, Ti 的原子分数从 10%增 加到30%时,硅化物的体积分数从20%提高到 27%,韧性从17 MPa·m<sup>1/2</sup>降低到14 MPa·m<sup>1/2</sup>。 虽然8Si-10Ti合金的硅化物体积分数(20%)略高 于 4Si-30Ti 合金(18%),但前者的断裂韧性较 高。原因可能是:①4Si-30Ti 合金 Nbss 相内部形 成了脆性相硅化物,这些硅化物阻碍了位错在韧 性相 Nbss 中的运动,降低了的 Nbss 韧性;②4Si-30Ti 合金 Nbss 相界间硅化物尺寸大(比较图 3(b)和图 3(c)),对整体的韧性危害也大。

图 7 为 8Si-30Ti 合金的断口形貌。8Si-30Ti 合金 Nbss 相界上(a)和相内(b)的硅化物断裂表

面光滑平整,为脆性断裂,基体 Nbss 相上有河流 状花样,呈现解理断裂特征,逆着河流花样的方向,可以看到裂纹主要起源于 Nbss/Nbss(箭头 A)或 Nbss/硅化物(箭头 B、C)的界面上。其他 3 个合金断口上也可发现相同的断裂特征。

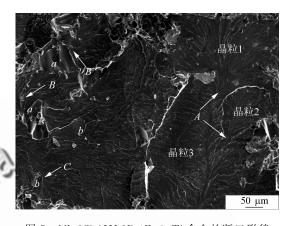


图 7 Nb-8Si-6Hf-2B-4Zr-30Ti 合金的断口形貌 Fig. 7 Fractograph of Nb-8Si-6Hf-2B-4Zr-30Ti alloys

#### 4 结 论

- (1) Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金由 3 相组成:Nbss、Nb<sub>3</sub>Si 和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。
- (2) 4Si 系列合金铸态组织是 Nb 枝晶和分布在枝晶间的硅化物,8Si 合金 Nb 枝晶间分布的是 Nb/Nb₅Si₅ 的共晶和 Nb₃Si。硅化物体积分数随 Si 和 Ti 含量的增加而增加。1 600 ℃ 退火50 h可使部分 Nb₃Si 共析分解,改变合金的组织形貌和各相的体积分数。
- (3) Si 和 Ti 含量增多,合金的强度和硬度增加,但塑性和韧性降低。
- (4) Nb-xSi-6Hf-2B-4Zr-yTi 合金硅化物为 脆性断裂,Nbss 相为解理断裂,裂纹主要起源于 Nbss/硅化物和 Nbss/Nbss 的界面上。

#### 参考文献

- [1] Wojcik C C. High temperature niobium alloys [M]. Stephens J J, Ahmad I, edited. Warrendale, PA: The Metallurgical Society of AIME, 1991: 1-12.
- [2] 韩鸿硕. 火箭喷管铌合金及其涂层[J]. 宇航材料工艺, 1978(5): 1-5.

  Han Hongshuo. Niobium alloy and its coating used as rocket nozzle[J]. Aerospace Materials Technology, 1978 (5): 1-5 (in Chinese)
- [3] Perkins R A, Meier G H. Alloy design strategies for promoting protective oxide-scale formation[J]. JOM, 1990, 42(8): 17-21.
- [4] Bewlay B P, Lipsitt A, Jackson M R, et al. Solidification ⑥ 航空学报杂志社 http://hkxb.buaa.edu.cn

processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 192-193; 534-543.

刘东明. Nb-Si-W-X 超高温合金组织与力学性能研究

[D]. 北京: 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 2006.
Liu Dongming. Research on microstructure and mechanical properties of Nib-Si-W-Y ultra-high-temperature allows

al properties of Nb-Si-W-X ultra-high-temperature alloys [D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2006. (in Chinese)

- [6] Sha J B, Hirai H, Tabaru T, et al. Toughness and strength characteristics of Nb-W-Si ternary alloys prepared by arc melting[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(1): 2861-2867.
- [7] 高丽梅,郭喜平. 超高温铌硅化物基自生复合材料的成分设计及性能特点[J]. 材料导报,2005,19(7): 72-75.

  Gao Limei, Guo Xiping. Progress in the compositional design and mechanical properties of advanced ultrahigh temperature Nb-silicide based in-situ emposites (RMICs)[J].

  Materials Review, 2005, 19(7): 72-75. (in Chinese)
- [8] 宋立国. 多元铌硅系金属闻化合物基超高温结构材料基础研究[D]. 北京: 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 2006.
  - Song Liguo. Basic research on department of multi-Nb intermetallic compound silicon-based ultra-high temperature structural materials in basic research[D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2006. (in Chinese)
- [9] Zheng P, Sha J B, Liu D M, et al. Effect of Si content on mechanical properties of Nb-Si based alloys with Nbss/ Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> structure[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(z3): S2030-S2033.
- [10] Geng J, Tsakiropoulos P, Shao G. The effects of Ti and Mo additions on the microstructure of Nb-silicide based in situ composites [J]. Intermetallics, 2006, 14 (3): 227-235.
- [11] Vellios N, Tsakiropoulos P. The role of Sn and Ti addi-

- tions in the microstructure of Nb-18Si base alloys[J]. Intermetallics, 2007, 5(12): 1518-1528.
- [12] Qu S Y, Han Y F, Song L G. Effects of alloying elements on phase stability in Nb-Si system intermetallics materials [J]. Intermetallics, 2007, 15(5-6): 810-813.
- [13] 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. Zheng Peng, Sha Jiangbo, Liu Dongming, et al. Effect of

Zheng Peng, Sha Jiangbo, Liu Dongming, et al. Effect of Hf on mechanical properties of Nb-15W-5Si-2B alloys at room-temperature and high-temperature [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2008, 29(1): 227-232. (in Chinese)

- [14] Chan K S. Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 329-331: 513-522.
- \*[15] 刘爱琴. B和 Ce 对 Nb-Si 合金力学性能和抗氧化性能的影响[D]. 北京: 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 2007.

Liu Aiqin. Effect of B and Ce on mechanical and oxidation resistance of Nb-Si alloys[D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2007. (in Chinese)

#### 作者简介:

**李国民**(1984 - ) 男,硕士。主要研究方向:高温金属结构 材料。

Tel: 010-82315989-200

E-mail: liguomin@mse. buaa. edu. cr

沙江波(1965-) 男,博士,教授,博士生导师。主要研究方向: 高温金属结构材料、材料力学行为。

Tel: 010-82315989

E-mail: jbsha@buaa. edu. cn

(编辑:蔡斐,杨冬)