

文章编号:1000-6893(2010)09-1892-08

Cr 对 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf 合金显微组织 与高低温力学性能的影响

杨春艳, 陈颖, 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 Cr Additions on Microstructures and Mechanical Properties of an Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf Alloy at Room and High Temperatures

Yang Chunyan, Chen Ying, Sha Jiangbo

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of
Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

摘要:以 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf 成分为基础,分别添加了 2% 和 17% (原子分数,后同)的 Cr 元素替代 Nb (分别称 2Cr 和 17Cr 合金),研究了 Cr 含量对 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf 合金相组成、显微组织形貌、室温断裂韧性和高温强度的影响,分析了高低温失效机制。结果表明,铸态和 1 375 °C × 100 h 热处理后 2Cr 合金由 Nbss 和 Nb₅Si₃ 两相组成;当 Cr 含量为 17% 时,出现了具有 C15 结构的 Laves Cr₂Nb 相,合金由 Nbss、Nb₅Si₃ 和 Cr₂Nb 三相组成,热处理后在 Nb₅Si₃ 中还析出了球状 Cr₂Nb 相。随着 Cr 含量由 2% 提高到 17%,热处理合金的室温断裂韧性 K_Q 由 14.32 MPa · m^{1/2} 下降到 10.30 MPa · m^{1/2}。合金强度与 Cr 含量的关系受温度影响,随 Cr 含量提高,室温和 1 150 °C 时合金的硬度或强度增高,而 1 250 °C 和 1 350 °C 时合金强度降低。如 1 150 °C 时 2Cr 和 17Cr 合金的屈服强度 σ_{0.2} 分别为 349 MPa 和 387 MPa;1 350 °C 时分别为 306 MPa 和 74 MPa。

关键词: Nb-Si 基合金; 相组成; 显微组织; 断裂韧性; 高温强度

中图分类号: V252; TG132 **文献标识码:** A

Abstract: Based on the composition of Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf, 2 at% and 17 at% Cr (referred to as 2Cr and 17Cr alloys) are respectively added to replace Nb. Effects of Cr additions on phase constitution, microstructure, room temperature fracture toughness and high temperature strength are investigated, and failure mechanisms at room and high temperatures are analyzed. It is found that the microstructure of the as-cast and heat-treated (annealed at 1 375 °C for 100 h) 2Cr alloy is composed of Nbss and β-Nb₅Si₃, while that of the 17Cr alloy consists of the Nbss, β-Nb₅Si₃ and Laves Cr₂Nb with a C15 structure, and the spherical C15-Cr₂Nb precipitates are found in the β-Nb₅Si₃ of the heat-treated 17Cr alloy. As the Cr content increases from 2 at% to 17 at%, room temperature fracture toughness K_Q of the annealed alloy decreases from 14.32 MPa · m^{1/2} to 10.30 MPa · m^{1/2}. Strength, as a function of the Cr content, is dependent on temperature. At room temperature and 1 150 °C, the hardness or strength increases with the Cr content, whereas at 1 250 °C and 1 350 °C, the strength decreases. For example, the 0.2% yield strengths σ_{0.2} of the 2Cr and 17Cr alloys are 349 MPa and 387 MPa at 1 150 °C, but 306 MPa and 74 MPa at 1 350 °C, respectively.

Key words: Nb-Si alloys; phase composition; microstructure; fracture toughness; high temperature strength

Nb-Si 基超高温合金以其极高的熔点、适中的密度和优异的高温强度、一定的室温韧性和较好的组织稳定性等特点^[1-8],引起了研究者的极大关注。它比镍基超合金的承温能力更高,是未来航空航天领域发动机热端部件的主要候选材料之一。

目前对 Nb-Si 基超高温合金的研究重点主要集中在具有韧脆双相组织 Nbss/Nb₅Si₃ 的合金

系^[1-4]。韧脆 Nbss/Nb₅Si₃ 双相组织也被认为是原位复合材料,其中 Nb 的固溶体 Nbss 提供室温塑韧性而硅化物 Nb₅Si₃ 提供高温强度。通过对韧脆双相组织优化(例如用合金化方法或定向凝固和热挤出技术控制 Nbss/Nb₅Si₃ 相形貌和比例),可获得良好的综合机械性能^[5-8]。如果在 Nbss/Nb₅Si₃ 组织中通过加 Cr 而引入金属间化合物 Laves Cr₂Nb 相还可改善高温抗氧化性能^[9]。合金元素对 Nb-Si 合金性能的影响已有广泛研究,结果表明 W 和 Mo 是主要的固溶强化 Nbss 的元

收稿日期:2009-09-27; 修订日期:2009-12-03

基金项目:国家自然科学基金(50671002);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0173)

通讯作者:沙江波 E-mail: jbsaha@buaa.edu.cn

素,如共晶成分 Nb-18Si-10Ti(原子百分比,后同)中加入 10%Mo 和 15%W(原子分数)后 1 500 °C 的强度可达 500 MPa^[10]。Ti 和 Hf 降低 Nb 的韧脆转变温度,是韧化 Nb 的元素^[11]。而 Cr 和 Al 对提高 Nb-Si 合金的高温抗氧化性有利。美国 GE 公司开发高 Cr 的 Nb-Ti-Al-Cr-Si 合金,在 1 200 °C 下金属氧化损失速率约为 3~7 $\mu\text{m}/\text{h}$ ^[9]。室温韧性和高温强度的匹配可通过定向凝固技术来实现^[8,12]。如定向凝固 Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si 合金的室温断裂韧性为 18.2~23.3 MPa·m^{1/2},1 200 °C 的强度为 350 MPa。该合金室温韧性水平已达到工程应用的基本要求,其 1 200 °C 时的强度是同一温度下第 2 代镍基单晶高温合金的 2 倍。

目前提高高温抗氧化能力是 Nb-Si 基金属发展的关键问题之一,并且取得了一定的进展^[9]。Cr 是提高高温抗氧化性能的主要元素,但 Cr 对 Nb-Si 基超合金室温断裂韧性和高温强度的综合影响尚不清楚。本文以 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf 为基体成分,分别加入了原子分数为 2% 和 17% 的 Cr,研究了低 Cr 和高 Cr 含量对合金相组成、显微组织形貌、断裂韧性以及高温强度的影响。

1 试验方案

选用纯度为 99.99% 以上的铌(Nb)、硅(Si)、钛(Ti)、铝(Al)、铬(Cr)和铪(Hf)配制成分为 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-2Cr 和 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-17Cr、质量为 100 g 的合金母材。在非自耗真空电弧熔炼炉内反复熔炼 6 次,制成锭材,然后在 1 375 °C 下保温 100 h 进行真空热处理并随炉冷却。显微组织用 JEOL JXA-8100 型电子探针显微镜(EPMA)进行观察。金相体积分数的测定采用 SISCN IAS V8.0 金相图像分析软件进行。采用 JEOL JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)分

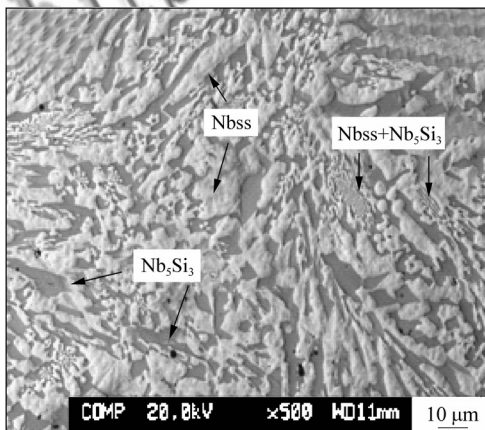
析合金的相结构,相成分采用能谱仪(EDS)确定。

显微硬度用 HXZ-1000 型数字式显微硬度计测量,载荷为 5 N,压力保持时间为 15 s。采用单边缺口三点弯曲试样测定室温断裂韧性,试样尺寸为 6.0 mm×3.0 mm×30.0 mm,用直径为 0.15 mm 的钼丝预制长度为 a 的单边缺口($a/w=0.5$, w 为试样宽度)。三点弯曲试验在 SANS 电子式材料试验机上进行,跨度 $S=24$ mm,加载速率为 0.1 mm/min,加载直至裂纹失稳扩展。高温压缩试验在 Gleeble1500 材料热模拟试验机上进行,试验中采用氩气保护,试验温度分别为 1 150、1 250 和 1 350 °C,达到试验温度后保温 2 min 使温度均匀。压缩试验在氩气保护条件下进行,测试样品为圆柱形,尺寸为 $\varnothing 8$ mm×12 mm,加载速率为 3×10^{-3} s⁻¹。

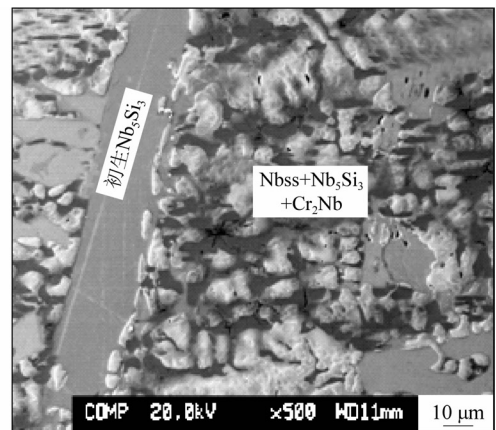
2 试验结果

2.1 相组成和显微组织形貌

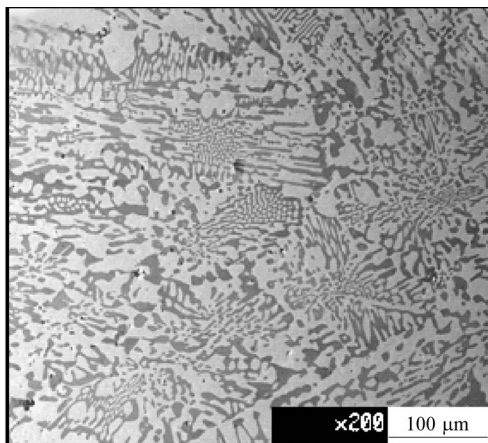
图 1 为铸态和热处理 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-(2,17)Cr 合金的组织照片。铸态 2Cr 合金是由两相组成,白色相是铌基固溶体相 Nbss,灰色相是硅化物 Nb₅Si₃(见图 1(a)),显微组织为块状 Nbss、Nb₅Si₃ 和由该两相组成的细小共晶(Nbss+Nb₅Si₃)。热处理后相组成没有变化,但 Nbss 相边界变得圆滑(见图 1(c)),其体积分数为 59.5%,Nb₅Si₃ 体积分数为 40.5%。铸态 17Cr 合金除了白色的 Nbss、灰色的 Nb₅Si₃ 外还出现了黑色的 Laves 相 Cr₂Nb。显微组织形貌为初生条状 Nb₅Si₃ 以及含有白色 Nbss、灰色 Nb₅Si₃ 和黑色 Cr₂Nb 的三相混合区(见图 1(b)),初生的 Nb₅Si₃ 长度有数百米,宽度为数十米,而三相区中 Nbss 相呈枝晶状。热处理后,17Cr 合



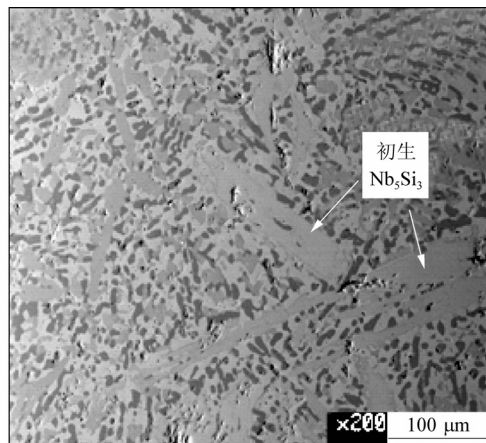
(a) 铸态 2Cr 合金



(b) 铸态 17Cr 合金



(c) 热处理态2Cr合金



(d) 热处理态17Cr合金

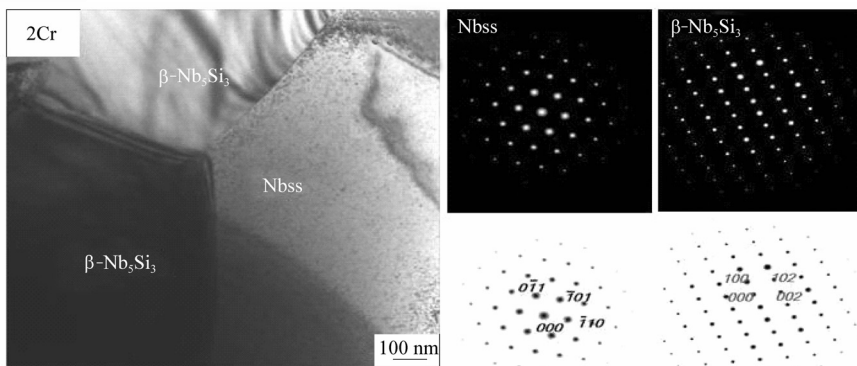
图1 铸态和热处理后合金的扫描电镜显微组织

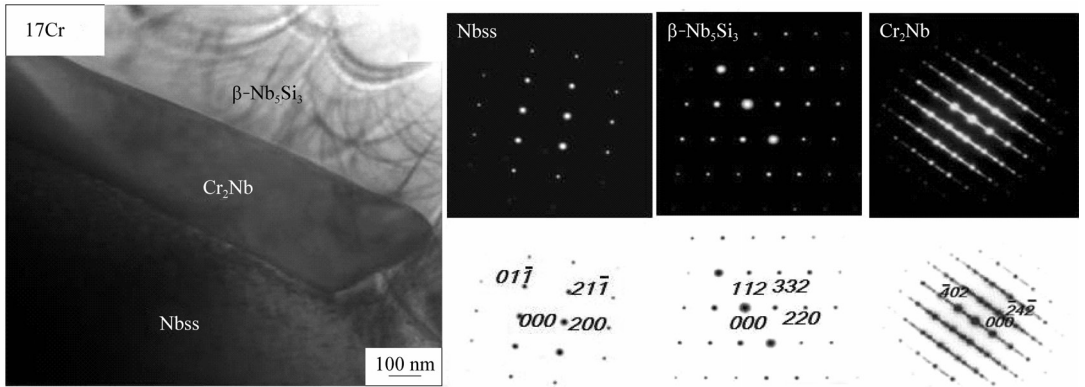
Fig. 1 SEM microstructures of as-cast and heat-treated alloys

金相组成也没有发生变化,三相混合区中各相边界变得更加清晰和圆滑(见图1(d)),Nbss、 Nb_5Si_3 和 Cr_2Nb 的体积分数分别为22%、57%和21%。可见,当Cr原子分数从2%增加到17%时, Nb_5Si_3 含量大幅增加,初生长条状 Nb_5Si_3 的出现表明17Cr合金成分已经是过共晶,Cr使共晶成分向Si含量降低方向移动。

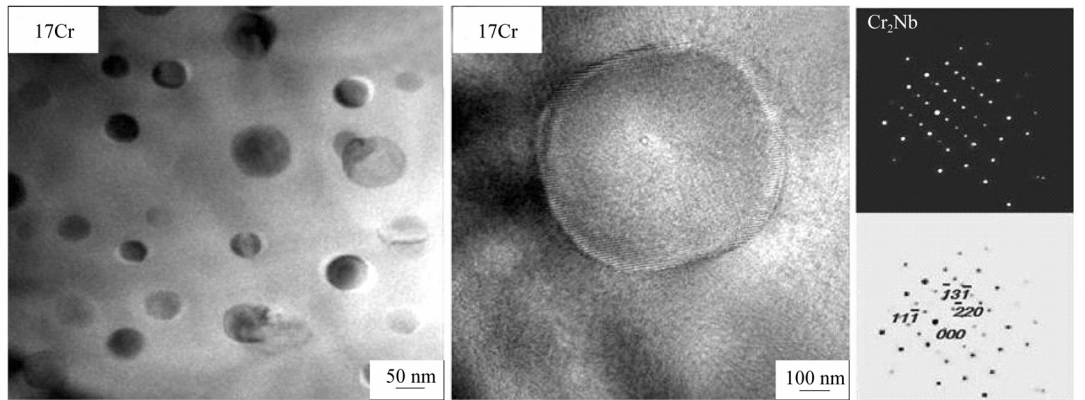
图2是热处理后2Cr和17Cr合金的TEM形貌图和相衍射花样。在2Cr合金中可以观察到3个晶粒的形貌,见图2(a)。根据能谱EDS分析可以确定有2个 Nb_5Si_3 晶粒,其成分很接近,平均为Nb-38.09Si-16.09Ti-0.82Al-2.25Hf-0.11Cr,该两晶粒具有不同的取向和衬度,选区衍射分析表明 Nb_5Si_3 相为体心四方结构的 $\beta-Nb_5Si_3$ 。另一个晶粒为Nbss,其成分为Nb-0.58Si-29.27Ti-3.31Al-1.27Hf-3.59Cr,具有体心立方结构(bcc)。Ti、Al和Cr在Nbss中的含量均高于在 Nb_5Si_3 中的含量,同时两相中均未发现析出相。17Cr合金经过热处理后,Nbss呈bcc结构, Nb_5Si_3 也是 β 型结构,与2Cr合金的

Nb_5Si_3 结构一致,而Laves相 Cr_2Nb 是面心立方(fcc)的C15结构(见图2(b))。Nbss成分为Nb-1.8Si-29.4Ti-2.4Al-1.3Hf-11.1Cr,而 $\beta-Nb_5Si_3$ 的成分为Nb-33.9Si-16.8Ti-0.17Al-4.7Hf-2.5Cr,各元素在Nbss和 $\beta-Nb_5Si_3$ 中分布规律与2Cr合金的一致;Laves相 Cr_2Nb 的成分为Nb-8.1Si-9.9Ti-0.9Al-2.5Hf-54.3Cr(如图3)。由于出现了 Cr_2Nb ,可以认为Cr在Nbss中的含量即为该系列合金中Cr在Nb中的溶解度约为11.1%。此数值与多元合金Nb-18Si-5Al-5Mo-5Cr(0,24)Ti^[13]测试结果和三元合金系热Cr-Nb-Si动态模型的模拟结果一致^[14],也与Nb-Cr二元系中Cr在Nb中的溶解度接近^[15]。在 Nb_5Si_3 部分区域还可以观察到球型的析出相,如图2(c)所示,析出相尺寸集中在20~50nm之间。能谱(EDS)和选区衍射分析表明析出相为 Cr_2Nb ,也具有C15结构(图2(d)),其成分为Nb-10.0Si-8.6Ti-0.6Al-2.9Hf-48.5Cr,其他两相中没有发现析出相。上述结果表明Cr含量增加不影响 Nb_5Si_3 的相结构,同时17Cr合金热处理过程中

(a) 2Cr合金热处理后的TEM组织形貌和衍射分析(电子束方向Nbss=[111], $\beta-Nb_5Si_3$ =[0-20])



(b) 17Cr合金热处理后的TEM组织形貌和衍射分析(电子束方向Nbss=[011], β -Nb₅Si₃=[2-20],Cr₂Nb=[-2-3-4])



(c) 17Cr合金热处理后的颗粒形貌

(d) 17Cr合金热处理后颗粒的衍射分析(电子束入射方向Cr₂Nb=[112])

图 2 1 375 °C × 100 h 热处理态合金的透射电镜显微组织

Fig. 2 TEM microstructures of heat-treated alloys(1 375 °C × 100 h)

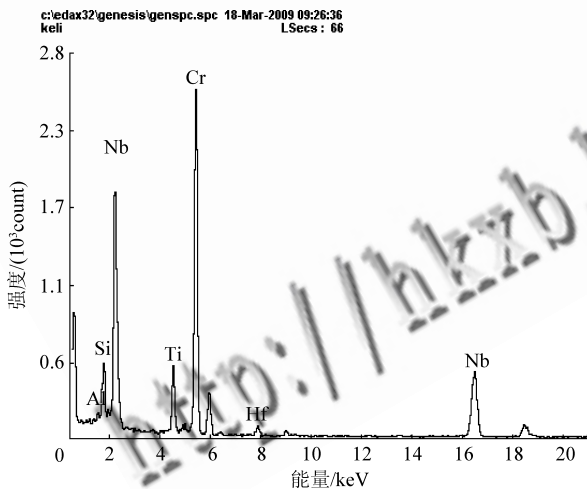


图 3 图 2(d)中 Cr₂Nb 颗粒能谱图

Fig. 3 EDS analysis of Cr₂Nb in 17Cr annealed alloy

析出的 Cr₂Nb 相与凝固过程中形成的 Cr₂Nb 相有相同的成分和结构。

2.2 室温力学行为

铸态和 1 375 °C 热处理后两合金室温显微硬度 HV 和断裂韧性 K_Q 值如表 1 所示。热处理后 2Cr 合金的硬度 HV 为 607, 而 17Cr 合金为 654,

均低于各合金铸态下的硬度。热处理和铸态下 2Cr 合金的 K_Q 值分别为 14.32 MPa · m^{1/2} 和 12.62 MPa · m^{1/2}, 而 17Cr 合金的 K_Q 值分别为 10.3 MPa · m^{1/2} 和 8.5 MPa · m^{1/2}。可见合金热处理后的 K_Q 高于铸态的, 而 2Cr 合金的 K_Q 高于 17Cr 合金的。

表 1 铸态和热处理态合金的室温力学性能

Table 1 Mechanical properties of as-cast and heat-treated alloys at room temperature

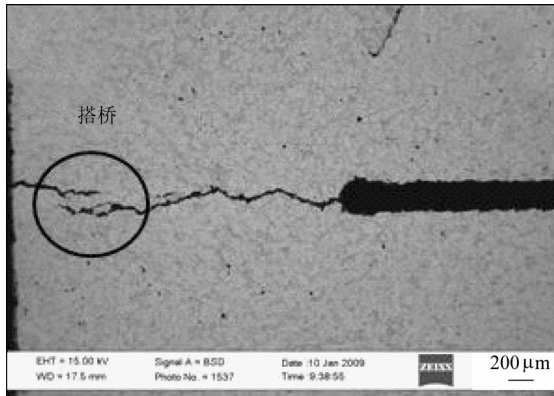
合金	HV		K _Q /(MPa · m ^{1/2})	
	铸态	热处理	铸态	热处理
2Cr	637	607	12.62	14.32
17Cr	693	654	8.48	10.30

热处理后韧脆两相 Nbss/Nb₅Si₃ 和三相 Nbss/Nb₅Si₃/Cr₂Nb 组织三点弯曲断裂后裂纹走向和断口形貌如图 4 所示。图 4(a) 和图 4(b) 表明裂纹扩展有桥接(17Cr) 和分叉(2Cr) 机制。在 Nbss/Nb₅Si₃ 组织中发现裂纹既穿过两相扩展(穿晶, 图 4(b) 箭头 A), 也沿着两相界面扩展(沿晶, 图 4(b) 箭头 B))。对于 Nbss/Nb₅Si₃/Cr₂Nb 三相组织, 裂纹也以穿晶和沿晶混合的方

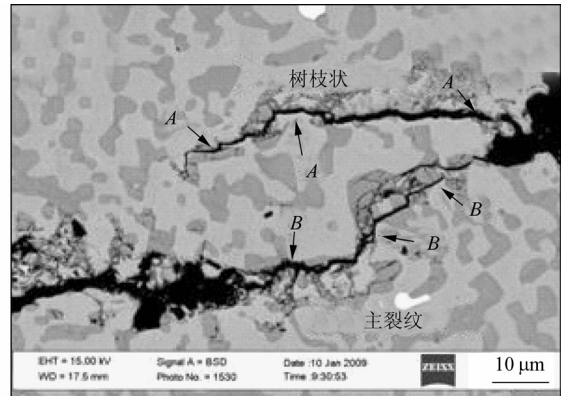
式扩展(图4(c))。

2Cr合金中Nbss、 Nb_5Si_3 和共晶区(Nbss + Nb_5Si_3)的断口表面形貌见图4(d)。Nbss相断面有河流花样,是典型的准解理断裂;而 Nb_5Si_3 相的断裂表面光滑平整,为脆性断裂。在17Cr合金

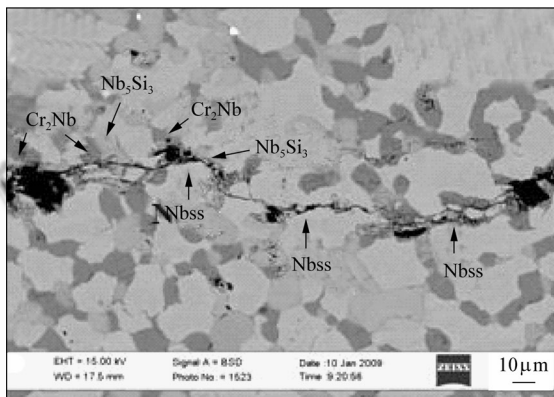
中,初生 Nb_5Si_3 呈脆性断裂模式(见图4(e)),而在三相混合区,Nbss相断面有准解理断裂的河流花样, $Nb_5Si_3Cr_2Nb$ 相也呈现出光滑的脆性裂表面(见图4(f))。可见三相组织中的固溶体和金属间化合物的断裂方式与两相组织的一致。



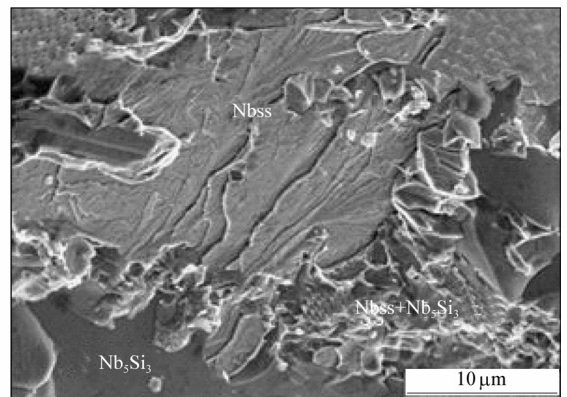
(a) 17Cr合金热处理后裂纹源的扩展



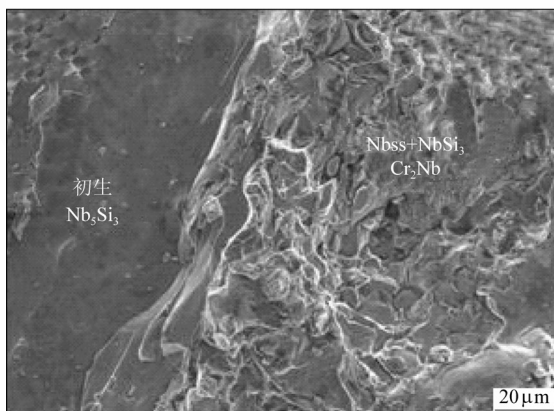
(b) 2Cr合金热处理后裂纹的扩展



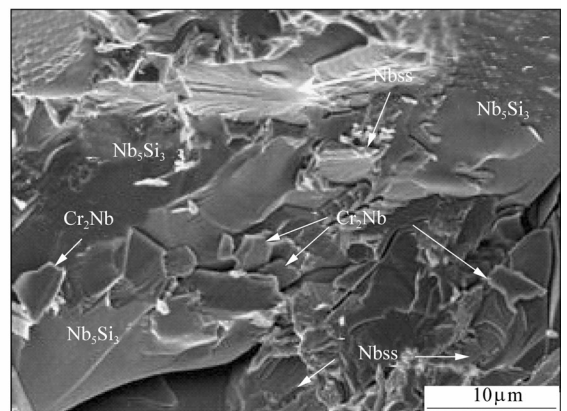
(c) 17Cr合金热处理后裂纹中部的扩展



(d) 2Cr合金热处理后断口表面形貌



(e) 17Cr合金热处理后断口表面形貌(河流花样)



(f) 17Cr合金热处理后断口表面形貌(脆性区域)

图4 2Cr和17Cr合金室温三点弯曲断裂裂纹走向和断口形貌观察((a),(b),(c)图裂纹从右至左扩展)

Fig. 4 Observations of 2Cr and 17Cr alloys on crack paths and fractured surfaces at room temperature three-point bending test (in Figs. 4(a)~4(c), crack propagation from right to left)

2.3 高温力学行为

图5为1 375 °C热处理后2Cr合金和17Cr

合金典型高温压缩真应力-应变曲线,在各温度下两合金显示了相似的压缩应力-应变特征。首先合金表现出较小的加工硬化能力,屈服后应力迅

速达到最大值, 随应变继续增加, 1 150 °C 时应力迅速下降(见图 5(a)), 而 1 350 °C 时应力下降速度缓慢(见图 5(b)); 其次在 1 350 °C 时两合金均具有较高的压缩变形能力。比较图 5(a) 和图 5(b) 可知 1 150 °C 时 2Cr 合金的应力水平略低于 17Cr 合金, 但 1 350 °C 下 2Cr 合金的应力水平远高于 17Cr 合金。1 250 °C 时的压缩真应力-应变曲线特征(未给出)与 1 350 °C 的一致。

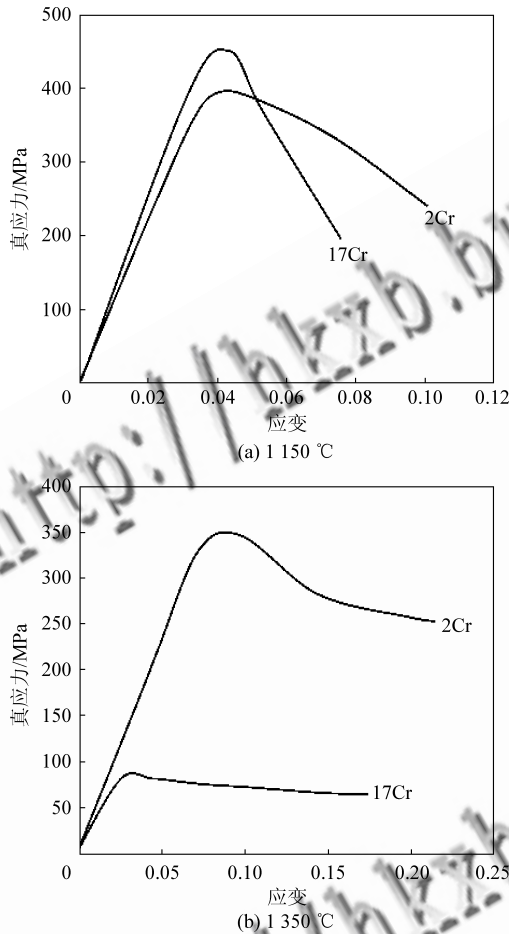


图 5 高温压缩真应力-应变曲线

Fig. 5 True compressive stress-strain curves

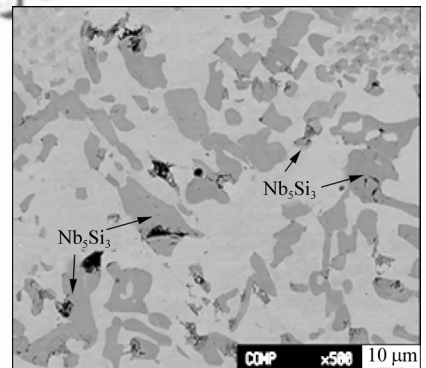
表 2 为不同温度两合金的压缩屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和抗压强度 σ_p (最大压缩强度)。从表 2 可知, Cr 含量或 Cr_2Nb 相对高温强度的影响与试验温度相关。当温度从 1 150 °C 增加到 1 350 °C 时, 17Cr 合金强度大幅度下降, 而 2Cr 合金下降幅度很小。1 150 °C 时 2Cr 合金的 $\sigma_{0.2}$ 和 σ_p 分别是 349 MPa 和 387 MPa, 低于 17Cr 合金相应的强度值。但在 1 250 °C 和 1 350 °C 下, 2Cr 合金的 $\sigma_{0.2}$ 和 σ_p 则高于 17Cr 合金相应的强度值。例如 1 350 °C 下的压缩 2Cr 合金的 $\sigma_{0.2}$ 和 σ_p 分别为 306 MPa 和 350 MPa, 明显高于 17Cr 合金的 74 MPa 和 85 MPa。

表 2 热处理态合金的高温强度

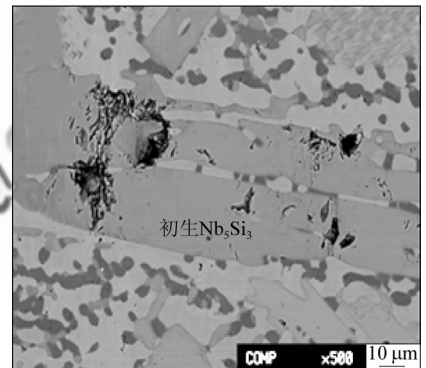
Table 2 High temperature strength of heat-treated alloys

合金	MPa					
	1 150 °C		1 250 °C		1 350 °C	
	$\sigma_{0.2}$	σ_p	$\sigma_{0.2}$	σ_p	$\sigma_{0.2}$	σ_p
2Cr	349	398	321	370	306	350
17Cr	387	454	260	340	74	85

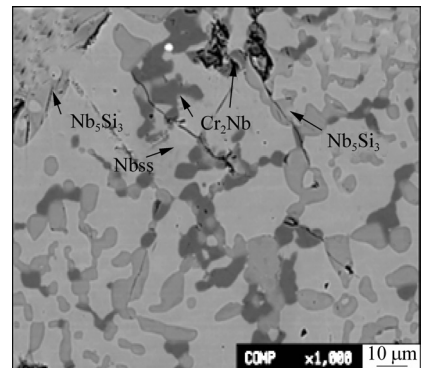
图 6(a) 是 2Cr 合金 1 350 °C 下压缩变形量为 19% 后试样表面形貌, 在脆性的 Nb_5Si_3 相中有局部坍塌和微裂纹发生, 这表明 Nb_5Si_3 相损伤严重, 而在塑性的 Nbss 相上未发现有滑移线或微裂纹的痕迹, 同时 Nbss/ Nb_5Si_3 界面基本保持完



(a) 2Cr 合金 19% 塑性变形



(b) 17Cr 合金 15% 塑性变形(初生 Nb_5Si_3)



(c) 17Cr 合金 15% 塑性变形(三相混合区域)

图 6 1 350 °C 时压缩后合金表面损伤形貌

Fig. 6 Damage morphologies of compressed samples

at 1 350 °C

整。1 350 °C下 17Cr 合金压缩变形量为 15% 时的表面形貌(见图 6(b))也有局部坍塌和微裂纹,三相混合区中微裂纹在脆性相 Nb_5Si_3 和 Cr_2Nb 中扩展,也可在 Nbss 中扩展(图 6(c))。上述损伤行为在 1 150 °C 和 1 250 °C 下两合金的压缩试样中均有发现。可见脆性相的断裂和坍塌是韧脆两相或三相组织高温压缩损伤失效的主要方式,微裂纹有沿晶和穿晶扩展方式。

3 讨论

图 1 和图 2 表明,当 Cr 的原子分数从 2% 提高到 17% 时, Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf 合金的组织形貌发生了如下变化:①相组成由 Nbss/ Nb_5Si_3 两相变成 Nbss/ Nb_5Si_3 / Cr_2Nb 三相,②出现了长条状初生 Nb_5Si_3 相,且 Nb_5Si_3 体积分数增大,③1 375 °C × 100 h 热处理并不改变合金的相结构。上述显微组织的变化影响了合金的高低温力学性能。

从表 1 可知 17Cr 合金的室温断裂韧性 K_Q 低于 2Cr 合金。 K_Q 随 Cr 含量增高而降低是由以下两个与组织相关的原因造成的。

首先 Cr 是提高 Nb 韧脆转变温度的元素^[11], Nb 的韧脆转变温度随 Cr 在 Nb 中溶解量的增加而升高,所以 Cr 是 Nb 的脆化元素。研究表明在 Nb 中 Cr 原子分数每增加 2%, Nb 的韧脆转变温度提高 100 °C^[11]。17Cr 合金 Nb 中 Cr 的原子分数约为 11.1%, 而 2Cr 合金的约为 3.59%, 前者的韧脆转变温度高出后者约 375 °C。Cr 致脆 Nb 的机理是它能提高 Nb 的 Peierls-Nabarro(P-N)力,降低 γ/U_{P-N} 比,从而使 Nb 的断裂阻力降低,即韧性降低,其中 γ 是 Nb 的表面能, U_{P-N} 是 P-N 能垒。

其次 Cr 含量的增加使脆性相的体积分数增加,如 2Cr 时脆性相 Nb_5Si_3 的体积分数为 40.5%, 而 17Cr 合金脆性相包括 Nb_5Si_3 和 Cr_2Nb 的体积分数为 78%, 约为 2Cr 合金的 2 倍。脆性相 Nb_5Si_3 和 Cr_2Nb 的室温断裂韧性为 2~3 MPa · m^{1/2}, 根据多相组织韧性叠加原理^[11,16]可知,含有较多脆性相的 17Cr 合金的断裂韧性应该低于含较少脆性相 2Cr 合金的。如果考虑到 Cr 对 Nb 的脆化作用,低 Cr 合金比高 Cr 合金韧性好就是必然的。另外大块长条状初生 Nb_5Si_3 的形貌对合金韧性的损害也不可忽视,细小弥散的 Nb_5Si_3 对韧性有利。

结合表 1、图 5 和表 2 可知,在室温和 1 150 °C 时,高的 Cr 含量可获得高的硬度或强度,而在 1 250 °C 和 1 350 °C 时,高 Cr 含量对强度不利。

从冶金角度上讲 Cr 对合金高温强度的正面影响在于 Cr 对 Nb 的固溶强化和形成更多的强化相 Nb_5Si_3 , 负面影响包括 Cr 降低 Nb 的凝固温度和形成低熔点的 Cr_2Nb 相^[14], 它们都对高温强度不利,同时在 Nb_5Si_3 基体上析出的 Cr_2Nb 相也可能降低 Nb_5Si_3 的热强性。

在 Nb-Cr 二元系中, Cr_2Nb 相的熔点为 1 770 °C, 而当 Nb 中 Cr 原子分数为 2.5% 和 11.1% 时, Nb 的凝固温度由纯 Nb 的 2 469 °C 分别下降到 2 360 °C 和 2 100 °C。对于所研究的 Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-(2,17)Cr 多元合金,因为 Ti、Al、Hf 和 Si 均是降低 Nb 熔点的元素, Nbss 和 Cr_2Nb 相的熔点比 Nb-Cr 二元系中各相的熔点更低。实际发现在 1 500 °C 退火时 17Cr 合金已完全熔化而 2Cr 合金仍处于固态^[17], 说明有 Cr_2Nb 相的前者熔点低于 1 500 °C, 后者没有 Cr_2Nb 相, 熔点要高于 1 500 °C。那么不同温度下合金的整体强度随 Cr 含量的变化则受正面因素和负面因素相互竞争结果的影响。

试验温度越低或离熔点越远, 正面的强化因素主导合金的整体强度, 反之负面降低强度因素主导合金的整体强度。室温和 1 150 °C 时 17Cr 合金硬度或强度高于 2Cr 合金, 是固溶强化和 Nb_5Si_3 + Cr_2Nb 的强化起主导作用。而在 1 250 °C 和 1 350 °C 时, 试验温度更接近 17Cr 合金的熔点, 更低熔点的 Nbss 和 Cr_2Nb 相对合金弱化作用占主导地位, 所以 17Cr 合金的强度低于 2Cr 合金的。

值得注意的是, 2Cr 合金强度随温度下降较慢(见表 2), 温度从 1 150 °C 增加到 1 350 °C 时, 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 从 349 MPa 下降到 306 MPa, 下降幅度为 12%, 与本研究成分接近的 Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si 合金也有相类似的强度与温度关系^[18]。而 17Cr 合金 $\sigma_{0.2}$ 则由 387 MPa 迅速下降到 74 MPa, 1 350 °C 时的 $\sigma_{0.2}$ 只有 1 150 °C 时的 1/5, 这主要是由低熔点的 Cr_2Nb 相造成的, 因为 1 350 °C 的试验温度非常接近于多元 Cr_2Nb 相的熔点。

由本文试验结果可知 2Cr 合金具有良好的室温韧性和 1 250 °C 以上强度匹配, 而 17Cr 合金具有良好的抗氧化性^[18] 和 1 150 °C 以下强度匹配。可以认为 Cr_2Nb 相的出现是造成上述结果的主要原因。今后还需要细化温度与强度之间的关系, 获得 Cr_2Nb 相对 Nb-Si 基金属由强化转到弱化的精确温度, 为合金设计提供更详细的试验依据。

4 结论

(1) 铸态和 1 375 °C × 100 h 热处理态 2Cr
© 航空学报杂志社 <http://hkxb.buaa.edu.cn>

合金由 Nbss 和 β -Nb₅Si₃ 两相组成,而 17Cr 合金由 Nbss、 β -Nb₅Si₃ 和 C15-Cr₂Nb 三相组成,热处理后 β -Nb₅Si₃ 中有球形的 C15-Cr₂Nb 析出相,其他相中没有析出。

(2) Cr 含量提高降低了合金的断裂韧性 K_{IQ} , 热处理后 2Cr 合金的 K_{IQ} 是 14.32 MPa·m^{1/2}, 而 17Cr 合金的是 10.3 MPa·m^{1/2}。Nbss 断面呈现河流花样,是准解理断裂模式; β -Nb₅Si₃ 和 C15-Cr₂Nb 相的断裂表面平整光滑,为脆性断裂。裂纹以沿晶和穿晶混合方式扩展。

(3) 合金强度随 Cr 含量的关系与温度有关。室温和 1 150 °C 时,17Cr 合金的硬度或强度高于 2Cr 合金的,而 1 250 °C 和 1 350 °C 时相反。如 1 150 °C 时 2Cr 和 17Cr 合金的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 分别为 349 MPa 和 387 MPa;1 350 °C 时则分别为 306 MPa 和 74 MPa。脆性相 β -Nb₅Si₃ 和 C15-Cr₂Nb 中产生微裂纹和坍塌是高温损伤失效的主要方式。

参 考 文 献

- [1] Bewlay B P, Lewandowski J J, Jackson M R. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines [J]. JOM, 1997, 49(8): 44-45.
- [2] Bewlay B P, Jackson M R, Subramanian P R. Processing high-temperature refractory-metal silicide in situ composites[J]. JOM, 1999, 51(1): 32-36.
- [3] Bewlay B P, Lipsitt A, Jackson M R, et al. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1995, 192-193: 534-543.
- [4] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M, et al. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structure applications[J]. JOM, 1996, 48(1): 33-38.
- [5] Rigney J D, Lewandowski J J. Loading rate and test temperature effects on fracture of in situ silicide-niobium composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(10): 3292-3306.
- [6] Mendiratta M G, Dimiduk D M. Strength and toughness of a Nb/Nb₅Si₃ composite[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1993, 24(2): 501-504.
- [7] Mendiratta M G, Lewandowski J J, Dimiduk D M. Strength and ductile-phase toughening in the two-phase Nb/Nb₅Si₃ alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1991, 22(7): 1573-1583.
- [8] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. 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.

- [9] Jackson M R, Bewlay B P, Zhao J C. Niobium-silicide based composites resistant to high temperature oxidation: US, 0066578[P]. 2002-07-16.
- [10] 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.
- [11] Chan K. Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 329-331: 513-522.
- [12] 陈颖. 热加工工艺对 Nb-Si-Ti-Al-Cr-Hf 系超过高温合金组织与性能的影响[D]. 北京: 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 2008.
Chen Ying. Effects of thermal processing on microstructure and properties of Nb-Si-Ti-Al-Cr-Hf ultra-high-temperature alloys[D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2008. (in Chinese)
- [13] Geng J, Tsakiroopoulos P, Shao G. Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in situ composites with Mo, Ti and Hf additions[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 441(1-2): 26-38.
- [14] Shao G. Thermodynamic modeling of the Cr-Nb-Si systems[J]. Intermetallics, 2005, 13(1): 69-78.
- [15] Massalski T B. Binary alloy phase diagrams[M]. 2nd ed. Novelty, OH: ASM International, 1990: 1511.
- [16] Davidson D L, Chan K S, Anton D L. The effects of fracture toughness of ductile phase compositions and morphology in Nb-Cr-Ti and Nb-Si in situ compositions[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(10): 3007-3018.
- [17] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites[J]. MRS Bulletin, 2003, 28(9): 646-653.
- [18] 陈海峰. 铌硅合金高温氧化行为研究[D]. 北京: 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 2008.
Chen Haifeng. Research on high temperature oxidation behavior for Nb-Si alloy[D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2008. (in Chinese)

作者简介:

杨春艳(1982—) 女, 硕士。主要研究方向: Nb-Si 基金显微组织与性能研究。
Tel: 010-82315989
E-mail: chunyang.kid@gmail.com

沙江波(1965—) 男, 教授, 博士生导师。主要研究方向: 金属基超高温结构材料、材料力学行为。
Tel: 010-82315989
E-mail: jbsaha@buaa.edu.cn

(编辑: 蔡斐, 杨冬)