

文章编号: 1000-6893(2005)01-0103-04

# Nb-10Si 合金室温断裂韧性研究

李 伟, 杨海波, 单爱党, 吴建生

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

## Study on the Fracture Toughness of Nb-10Si Alloys

LI Wei, YANG Hai-bo, SHAN Ai-dang, WU Jian-sheng

(School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**摘 要:** 利用真空电弧熔炼制备了处于亚共晶区的 Nb-10Si- $x$ Mo ( $x=5, 15$ ) 复合材料, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析了在 1200 °C 退火 100h 后复合材料的微观组织形貌、相组成和断口形貌, 并测定了 Nb-10Si-Mo 复合材料的显微硬度。用单边切口悬臂梁法 (SENB) 研究了加入合金元素后复合材料室温韧性的变化。深入分析了合金元素对材料韧性相变形行为和复合材料室温断裂韧性的影响。

**关键词:** Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 复合材料; 断裂韧性; 单边切口悬臂梁 (SENB); 维氏硬度; 亚稳相

**中图分类号:** V258 **文献标识码:** A

**Abstract:** Nb-10Si and Nb-10Si- $x$ Mo ( $x=5, 15$ ) composites at hypoeutectic compositions are prepared by arc-melting, followed by heat treatment at 1200 °C for 100 hours. The microstructures, compositions and the fracture surface of annealed sample are investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy disperse spectrum (EDS), as well as X-ray diffraction (XRD). The microhardness of Nb-10Si-Mo is determined. Single edge notched bending (SENB) test is used to measure the fracture toughness of Nb-10Si- $x$ Mo ( $x=0, 5, 15$ ). The effect of Mo addition on the deformability of ductile phase in Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and the fracture toughness of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in situ composites is further studied.

**Key words:** Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composites; fracture toughness; single edge notched bending (SENB); Vickers hardness; metastable phase

难熔金属硅化物是一种非常有潜力的高温结构材料,可以用于航空发动机的耐高温部件。但是由于金属硅化物的本征脆性,限制了金属硅化物的广泛应用。研究发现引入韧性相制备的原位复合材料可以使金属硅化物的韧性明显提高<sup>[1-3]</sup>。其中 Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 复合材料的室温韧性明显高于单相的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ( $\sim 3\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ )<sup>[4]</sup>,因而 Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 原位复合材料引起了人们的极大关注<sup>[5-8]</sup>。

为了提高 NbSi 合金的强度,合金元素 Mo 对于材料性能的影响被进一步研究。Mo 的加入可以对 Nb 产生固溶强化作用<sup>[9]</sup>,提高 Nb-Si 合金的高温性能<sup>[4,10]</sup>,但同时也会导致 Nb-Si 合金中延性相 Nb<sub>ss</sub> (Nb<sub>ss</sub> 是指 Si 在 Nb 中形成的固溶体) 塑性变形能力的下降<sup>[11,12]</sup>,影响到 Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 原位复合材料的室温韧性。为了在加入合金元素的情况下保证 Nb-10Si 的室温韧性满足实际需要,有必要深入分析合金元素对韧性相变形能力和

Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 原位复合材料的室温韧性的影响。本文用电弧熔炼制备了 Nb-10Si 合金,研究了加入合金化元素 Mo 以后材料的微观结构、室温韧性和维氏硬度,分析了 Mo 对 Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 室温韧性的影响规律。

## 1 试验方法

试验原料选用 Nb 条 (纯度 99.7%)、多晶 Si (纯度 99.99%) 和 Mo 棒 (纯度 99.93%)。按 Nb-10Si (摩尔分数 %, 下同)、Nb-10Si-5Mo 和 Nb-10Si-15Mo 的成分比例配比。将配好的料在非自耗真空电弧炉中反复熔炼 4 次,以保证成分均匀。钮扣锭重约 100g。用线切割从合金块上切下试样。试样在 1200 °C 退火 100h。断裂韧性利用单边缺口直通梁法 (SENB) 测定,试样尺寸为 3mm × 6mm × 30mm,跨距为 24mm。对试样机械抛光后,利用线切割切出长度为 3mm 的槽,没有预制裂纹。试样破坏后,在 PhilipsXL-80 扫描电子显微镜上观察断口形貌,并通过 Rigaku Dmax A 型 X 射线衍射仪分析其相组成。腐蚀剂是: H<sub>2</sub>O

HNO<sub>3</sub> HF = 10 5 1 (体积比)。合金的显微硬度在 AKASHI/MV KE 型显微硬度计上测试,使用载荷 300g 和 25g,保持 15s,以便测出韧性相的硬度变化。每个显微硬度值至少测试十个点,取算术平均值。

## 2 结果

由图 1 可见,在 1200 °C,100h 退火态的 Nb-10Si 的 XRD 中,Nb-10Si 中包括:Nb<sub>ss</sub>和亚稳相 Nb<sub>3</sub>Si,以及少量的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相;Nb-10Si-Mo 中包括 Nb<sub>ss</sub>和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。这说明 Mo 的加入导致了亚稳相 Nb<sub>3</sub>Si 的消失。

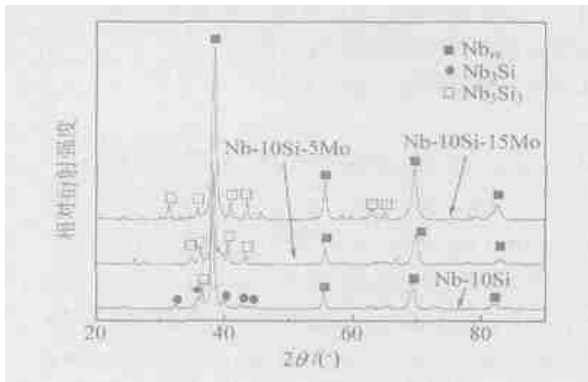
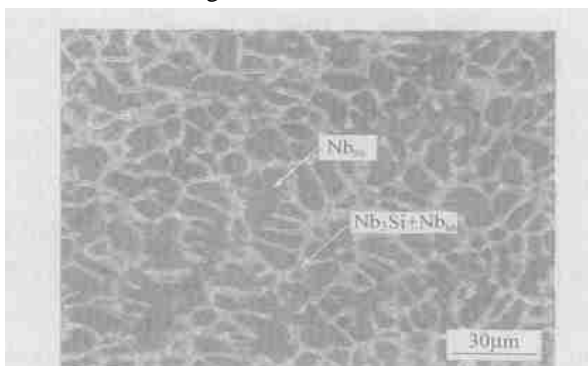


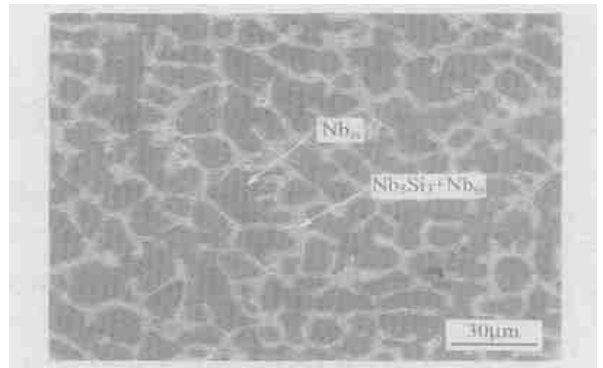
图 1 Mo 对 Nb-10Si XRD 的影响(1200 °C,100h 退火)  
Fig. 1 Effect of Mo on XRD of Nb-10Si alloys (annealed at 1200 °C for 100h)

图 2(a)和(b)是 Nb-10Si 和 Nb-10Si-15Mo 的 SEM 照片,其中包括两部分:初晶区和共晶区。根据能谱分析,图 2(a)中的两相分别是 Nb<sub>ss</sub>初晶和 Nb<sub>3</sub>Si + Nb<sub>ss</sub> 共晶;图 2(b)中的两相分别是 Nb<sub>ss</sub>初晶和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Nb<sub>ss</sub> 共晶。Mo 固溶于 Nb<sub>ss</sub> 中的摩尔分数为 24%,在 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 中为 6%。这表明 Mo 大部分固溶于 Nb<sub>ss</sub> 中。

图 3 是在载荷为 300g 和 25g 时测得的显微硬度。载荷为 300g 时,压痕对角线约为 30 ~ 60μm,测得的硬度值随着 Mo 含量的上升而明显升高。载荷为 25g 时,压痕对角线约为 10μm,可



(a) Nb-10Si;



(b) Nb-10Si-15Mo

图 2 Mo 对 Nb-10Si 微观形貌的影响(1200 °C,100h 退火)  
Fig. 2 Effect of Mo on microstructure of Nb-10Si annealed at 1200 °C for 100h

以反映出 Nb<sub>ss</sub>相和共晶区的显微硬度。由图 3 可见,相对于 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + Nb<sub>ss</sub> 共晶,Nb<sub>ss</sub>的显微硬度随着 Mo 含量的增加而上升幅度较大。这说明材料显微硬度上升主要是由于 Nb<sub>ss</sub>的硬度值升高造成的。

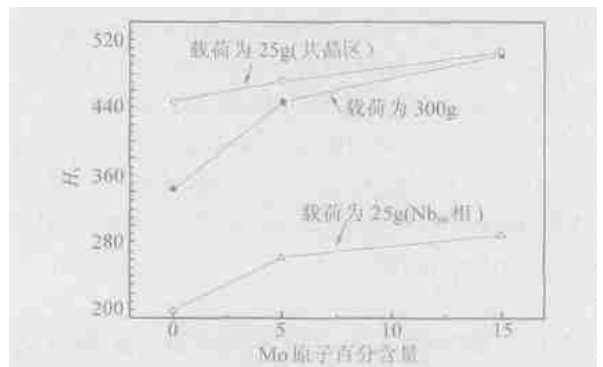


图 3 Mo 对 Nb-10Si 维氏硬度的影响(1200 °C,100h 退火)  
Fig. 3 Effect of Mo addition on Vickers Hardness of Nb-10Si alloys (annealed at 1200 °C for 100h)

由图 4 可知,Nb-10Si 和 Nb-10Si-5Mo 的断裂韧性相似,略高于 Nb-10Si-15Mo,另外退火前后复合材料的室温断裂韧性相差不大。在 Nb-10Si 断口形貌中(图 5(a)),可以看到断裂方式包括韧性断裂和解理断裂两种,其中,桥连的延性

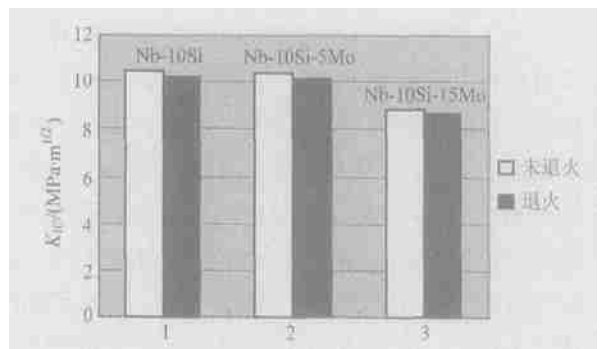
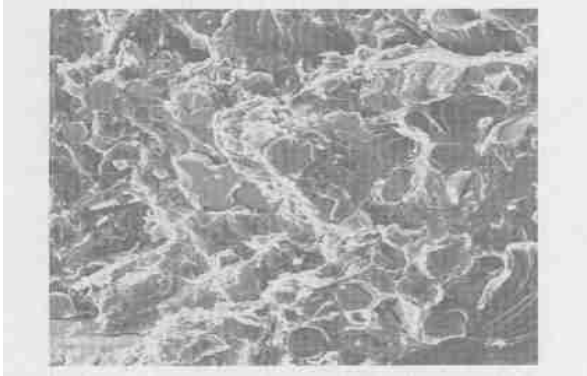
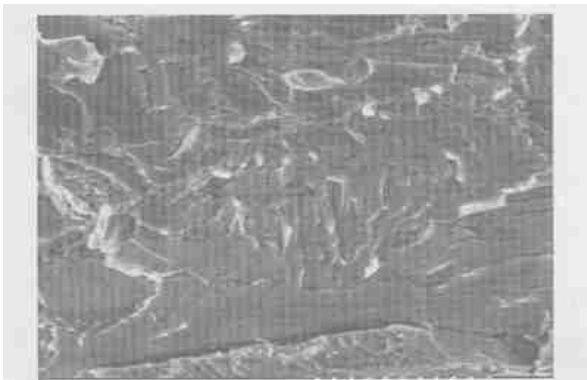


图 4 Mo 对 Nb-Si 合金断裂韧性的影响  
Fig. 4 Effect of Mo addition on the fracture toughness of Nb-Si alloys at room temperature

$Nb_{ss}$ 相呈韧性断裂, $Nb_5Si_3$  呈解理断裂。而 Nb-10Si-15Mo 的断裂方式(图 5(b))主要是解理断裂。



(a) Nb-10Si

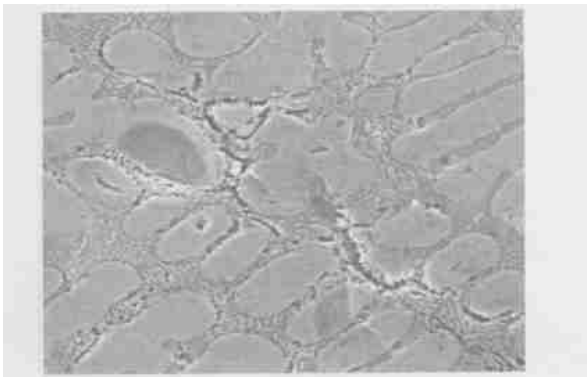


(b) Nb-10Si-15Mo

图 5 Mo 的添加对 Nb-10Si 断口形貌的影响(1200 ℃, 退火 100h)

Fig. 5 Effect of Mo addition on the fracture surface of Nb-10Si alloys (annealed at 1200 ℃ for 100h)

合金元素的加入使材料中裂纹扩展方向发生变化,由图 6 可以看出,Nb-10Si 二元合金中,裂纹在扩展过程中绕过韧性相粒子,表面能的增加会阻碍裂纹的进一步扩展,从而改善材料的断裂韧性。加入 Mo 以后, $Nb_{ss}$ 粒子塑性变形能力下降,裂纹直接穿过韧性相粒子,通过韧性相的塑性变形吸收能量阻碍了裂纹的扩展。两种裂纹扩展方式都可以改善复合材料断裂韧性的提高,但是



(a) Nb-10Si



(b) Nb-10Si-15Mo

图 6 Mo 的添加对 Nb-10Si 合金中裂纹生长方向的影响(1200 ℃, 退火 100h)

Fig. 6 Effect of Mo addition on the propagation of crack in Nb-10Si alloys (annealed at 1200 ℃ for 100h)

过多的 Mo 加入, $Nb_{ss}$ 粒子的塑性变形能力明显下降,不能有效抑制裂纹扩展,导致 Nb/ $Nb_5Si_3$  原位复合材料的室温韧性下降。

### 3 讨 论

Nb-10Si 合金中  $Nb_{ss}$ 的体积分数大于 73%,因此  $Nb_{ss}$ 本身性质对 Nb-10Si 的力学性能影响很大。首先,大部分的 Mo 固溶于  $Nb_{ss}$ 中, $Nb_{ss}$ 粒子的维氏硬度明显上升,从而提高了 Nb-Si 合金的硬度。在 Kim<sup>[10]</sup>的研究中发现 5% (原子分数) Mo 的加入可以使 Nb-10Si 的高温性能提高 30%。但是,Mo 的加入会降低  $Nb_{ss}$ 粒子的塑性变形能力<sup>[11,12]</sup>,其断裂方式从韧性断裂转为解理断裂,影响 Nb-10Si 的室温韧性。

另一方面,Mo 的加入促进亚稳相  $Nb_3Si$  的分解,增加韧性相  $Nb_{ss}$ 的体积分数。韧性相粒子体积分数的上升有利于 Nb/ $Nb_5Si_3$  原位复合材料室温韧性的改善<sup>[13]</sup>。

以上两方面共同影响了 Nb/ $Nb_5Si_3$  原位复合材料的室温韧性。适当的控制合金元素的含量可以达到同时改善强韧性的目的。

### 4 结 论

(1) 铸态 Nb-10Si 中包含初晶  $Nb_{ss}$ 相、 $Nb_3Si$  和  $Nb_5Si_3$  相。Mo 的添加可以消除亚稳相  $Nb_3Si$ 。

(2) Mo 的加入导致  $Nb_{ss}$ 粒子体积分数的上升。

(3) Mo 加入后,Nb-10Si 合金的硬度上升而韧性没有明显下降,这是由于 Mo 的加入影响了材料中韧性相  $Nb_{ss}$ 粒子的体积分数和本身性质,

以及裂纹的扩展方向。这几个方面的共同作用影响了材料的室温和高温性能。控制材料中合金元素 Mo 的含量可以达到同时提高 Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 原位复合材料韧性和强度的目的。

### 参 考 文 献

- [1] Gnanamoorthy R, Hanada S. Microstructure and strength of binary and tantalum alloyed two-phase Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>3</sub>Al base alloys [J]. *Mater Sci Eng A*, 1996, 207(1):129 - 134.
- [2] 李爱兰,曾燮榕,李贺军. Nb 增韧 MoSi<sub>2</sub> 基复合材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2002(2):6 - 9.  
Li A L, Zeng X R, Li H J. The development of the Nb toughening MoSi<sub>2</sub> based composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2002(2):6 - 9. (in Chinese)
- [3] Chang K M, Bewlay B P, Sutliff J A. Cold-crucible directional solidification of refractory metal-silicide eutectics [J]. *JOM*, 1992, 44(6):59 - 63.
- [4] Mendiratta M G, Goetz R, Dimiduk D M. Unconstrained and constrained tensile flow and fracture behavior of an Nb-1.24at. pct Si alloy[J]. *Metall Mater Trans*, 1995, 26A(7):1767 - 1776.
- [5] Mendiratta M G, Dimiduk D M. Strength and toughness of a Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite [J]. *Metall Trans A*, 1993, 24(2):501 - 504.
- [6] Jackson M R, Bewlay B P, Rowe R G. High-temperature refractory metal-intermetallic composites [J]. *JOM*, 1996, 48:39 - 44.
- [7] Subraminain P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M. Advanced intermetallic alloys-beyond gamma titanium aluminides [J]. *Mater Sci Eng*, 1997, A239-240(12):1 - 13.
- [8] 曲士昱,王荣明,韩雅芳. 热处理对 Nb-10Si 合金微观结构的影响[J]. *航空材料学报*, 2001, 21(3):9 - 12.  
Qu S Y, Wang R M, Han Y F. Effect of heat-treatment on microstructures of the Nb-10Si alloy[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2001, 21(3):9 - 12. (in Chinese)
- [9] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A, *et al.* Microstructure and room temperature fracture toughness of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in situ composites[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(9):827 - 834.
- [10] Kim W Y, Tanaka H, Hanada S. Microstructure and high temperature strength at 1773 K of Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composites alloyed with molybdenum[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(6):625 - 634.
- [11] Yi T, Hisao T, Ma C L. Solid-solution strengthening and high-temperature compressive strength of Nb-X alloys (X = Ta, V, Mo and W) [J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 2000, 64(7):559 - 565.
- [12] Peters B C, Hendrickson A A. Solid solution strengthening Nb-Ta and Nb-Mo alloy single crystals [J]. *Met Trans*, 1970, 1(8):2271 - 2280.
- [13] Ashby M F, Blunt F J, Bannister M. Flow characteristics of highly constrained metal wires[J]. *Acta Metall*, 1989, 37(7):1847 - 1857.

#### 作者简介:



李伟(1977-) 男,河南济源人,上海交通大学,博士生。材料学专业。联系方式:021-62932440;E-mail:liweiwei@sjtu.edu.cn

(责任编辑:蔡斐)