

# 热处理对 Nb-10Si 合金显微组织的影响

曲士昱, 王荣明, 韩雅芳

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用真空电弧熔炼法制备了 Nb-10Si (at%) 合金, 并在 1850 和 1550 温度氩气保护下进行了 2~100h 的热处理。综合通过 X 射线衍射、透射电子显微术、扫描电子显微术及 X 射线能谱对合金的显微组织进行了研究。结果表明, 铸态 Nb-10Si 合金由连续的 Nb<sub>3</sub>Si 基体与均匀分布的 Nb 相组成, 1850 温度下热处理 2h 后, Nb 晶粒明显长大; 而在 1550 热处理后, Nb 晶粒尺寸基本不变, Nb<sub>3</sub>Si 逐渐转变为 Nb 和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相, 且它们之间存在着一定的取向关系。1550 热处理 100h 后可以获得稳定的 Nb+ Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 双相显微组织, 是合适的热处理制度。

关键词: Nb-Si 系; 显微组织; 热处理

中图分类号: TG146.4+1

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2001)03-0009-04

近年来, 难熔金属硅化物及其复合材料以其诱人的性能成为新型高温结构材料的候选者<sup>[1,2]</sup>。这些硅化物中, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 具有最高的熔点(2484), 并且密度(7.16g/cm<sup>3</sup>) 低于 Ni 基高温合金, Nb-Si 系化合物作为研究原位复合材料的力学行为和延性相增韧的典型实验系统而引起人们极大的兴趣<sup>[3,4]</sup>。目前对 Nb-Si 系化合物的研究主要集中在 Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 双相复合材料上, 由脆性 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 金属间化合物母相和韧性 Nb 粒子组成的复合材料表现出良好的力学性能均衡, 即 Nb 相在室温增韧, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相在高温增强<sup>[5,6]</sup>。虽然 Nb-Si 系化合物的高温抗氧化性能较差<sup>[7]</sup>, 但通过合金化途径可以逐步克服, 有望先在先进航空、航天燃气涡轮发动机处于高温工作环境中的某些固定部件上应用, 再进一步应用于高温转动部件。

本文采用真空电弧熔炼法制备了 Nb-10Si 合金, 并运用 X 射线衍射、透射电子显微术及扫描电子显微术等手段研究了热处理对合金显微组织的影响, 提出了合适的热处理制度。

## 1 实验方法

本实验选取亚共晶成分的 Nb-10Si (at.%) 合金作为研究对象, 用条状 Nb(纯度 99.5%) 和 Si 块(纯度 99.9%) 按比例配比后放入真空电弧炉中反复熔炼三次, 合金锭重约 250 克。热处理实验在  $\varphi 100B$  型热压炉上进行, 热处理制度分别

为 1850 / 2h、1550 / 25h、1550 / 50h、1550 / 75h 和 1550 / 100h。

将通过电加工从合金锭上切割下来的约  $10 \times 10 \times 10 \text{mm}^3$  的块状试样经磨平抛光后, 在 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 15% HCl+ 8% HNO<sub>3</sub> 水溶液中浸蚀, 然后在 JSM-5600HV/LV 扫描电子显微镜(配有 X 射线能谱)上观察。透射电镜薄膜试样先将电加工切割的厚约 250 $\mu\text{m}$  的薄片用金相砂纸手工磨薄至 50 $\mu\text{m}$ , 再用凹坑仪减薄至约 30 $\mu\text{m}$ , 最后通过离子减薄仪减薄至穿孔, 制备好的样品在 H-800 透射电子显微镜和 JEOL-2010 分析型电子显微镜上观察。合金中的相组成通过 MXP-AHF18 型全自动转靶 X 射线衍射仪分析。

## 2 结果与讨论

图 1 为铸态 Nb-10Si 合金的显微组织照片。从扫描电镜背散射电子像(图 1a)中可以看到, 连续基体中弥散分布着大小从 1 $\mu\text{m}$  到 10 $\mu\text{m}$  的白色颗粒。X 射线能谱分析表明, 基体成分主要由 Nb、Si 两种元素组成, 其原子百分比约为 3:1, 基体可能为 Nb<sub>3</sub>Si 相; 而白色颗粒的成分则几乎完全为 Nb 相。进一步分析发现, 白色颗粒有两种形态, 其中尺寸较大(约为 10 $\mu\text{m}$ ) 的白色颗粒为先凝固的一次 Nb 相, 而尺寸约为 1 $\mu\text{m}$  的细小颗粒为液相通过共晶反应生成的二次 Nb 相, 元素线扫描分析未发现 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相存在。

透射电镜观察(图 1b)与扫描电镜结果一致, 基体上的球状颗粒经电子衍射花样分析确定为体心立方结构的 Nb 相(空间群 Im $\bar{3}m$ , a = 0.331nm), 基体为四方结构的 Nb<sub>3</sub>Si 相(空间群

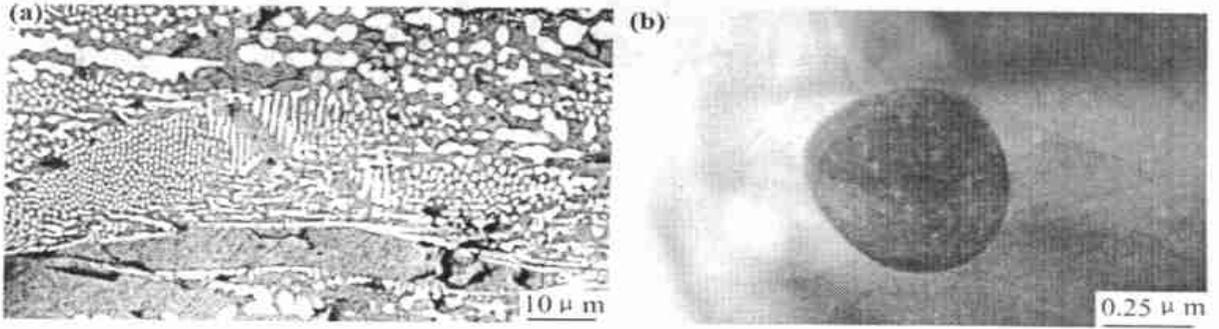


图 1 铸态 Nb-10Si 合金的显微组织 (a) 扫描电镜背散射电子像; (b) 透射电镜明场像

Fig. 1 Microstructures of the as-cast Nb-10Si alloy (a)SEM backscattered image;(b)TEM bright-field image

P42/n,  $a = 1.021\text{nm}$ ,  $c = 0.519\text{nm}$ ), 从圆形粒子的尺寸 ( $1\mu\text{m}$ ) 判断应属于二次 Nb 相, 即使在 40,000 倍的高倍观察下也未发现有  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相存在。X 射线衍射分析的结果进一步证实了合金的显微组织中只有  $\text{Nb}_3\text{Si}$  相和 Nb 相。由 Nb-Si 二元相图<sup>[8]</sup> (图 2) 可知, Nb+  $\text{Nb}_3\text{Si}$  相代替 Nb+  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  双相显微组织出现表明合金处于亚稳平衡状态。

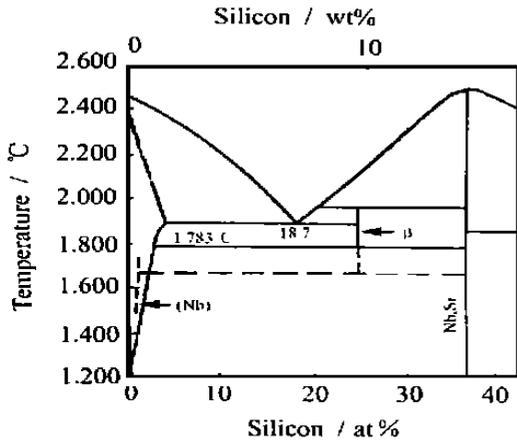


图 2 Nb-Si 系二元相图<sup>[8]</sup>

Fig. 2 Nb-Si binary phase diagram<sup>[8]</sup>

选区电子衍射花样分析表明, 铸态 Nb-10Si 合金中  $\text{Nb}_3\text{Si}$  相与 Nb 相间存在着一定的取向关系, 图 3 给出了铸态 Nb-10Si 合金的复合选区电子衍射花样。经标定,  $\text{Nb}_3\text{Si}$  相和 Nb 相间的取向关系为:

$$[110]_{\text{Nb}_3\text{Si}} // [113]_{\text{Nb}}$$

$$(\bar{1}10)_{\text{Nb}_3\text{Si}} // (\bar{0}31)_{\text{Nb}}$$

由于  $\text{Nb}_3\text{Si}$  相在长期高温服役条件下会发生分解而不稳定, 为获得稳定的 Nb+  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  双相显微组织, 必须对合金进行热处理。为了缩短热处理时间, 我们选择了略高于  $\text{Nb}_3\text{Si}$  共析转变温度 (1783 °C) 的 1850 °C 温度进行热处理。1850 °C 热处理 2h 后合金的显微组织示于图 4。可以看到, 白色的一次 Nb 晶粒明显粗化, 尺寸约为 20 ~ 30 $\mu\text{m}$ , 并且彼此连接, 与基体形成一个双连体系, 同时二次 Nb 相也有所长大。X 射线能谱分析表明基体仍为  $\text{Nb}_3\text{Si}$  相, 这说明在 1850 °C / 2h 的热处理制度下, 亚稳的  $\text{Nb}_3\text{Si}$  相不能分解为稳定的 Nb/  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  相。由于热处理温度过高造成的 Nb 晶粒明显粗化将直接影响到合金的力学性能, 因

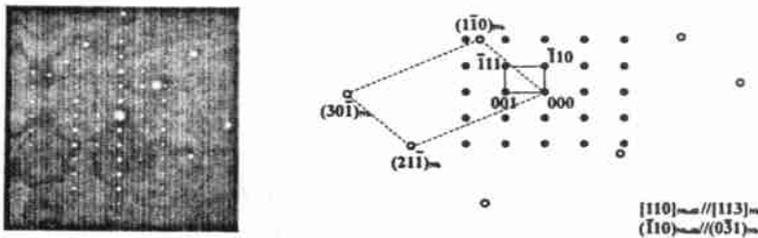


图 3 铸态 Nb-10Si 合金中 Nb+  $\text{Nb}_3\text{Si}$  的复合选区电子衍射花样

Fig. 3 Complex SAD pattern of Nb+  $\text{Nb}_3\text{Si}$  in the as-cast Nb-10Si alloy

此在此温度下进行热处理不合适。

鉴于以上原因, 我们又选取了在低于  $\text{Nb}_3\text{Si}$

共析转变温度(1783 )的 1550 温度下进行了不同时间的热处理。图 5 给出了经过 1550 不同时间热处理后 Nb-10Si 合金的显微组织, 图中基体为硅化物, 白色第二相为 Nb 相。可以看到, 即使经过 100h 长时间的热处理, Nb 晶粒仍未明显长大。X 射线能谱分析结果表明, 热处理 25h 后, 基体成分仍为 Nb<sub>3</sub>Si 相; 随着热处理时间的增加, 基体逐渐转变为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相, 热处理 100 小时后 Nb<sub>3</sub>Si 相已完全转变为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。

图 6 为经过 1550 不同时间热处理后 Nb-10Si 合金的 X 射线衍射谱。由图上可以看出, 1550 热处理 25h 后, Nb 和 Nb<sub>3</sub>SiO 峰最强, 同

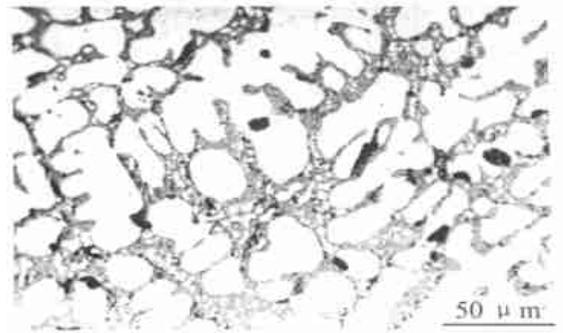


图 4 1850 /2h 热处理后 Nb-10Si 合金的背散射像  
Fig. 4 Microstructure of Nb-10Si alloy heat-treated at 1850 for 2 hours

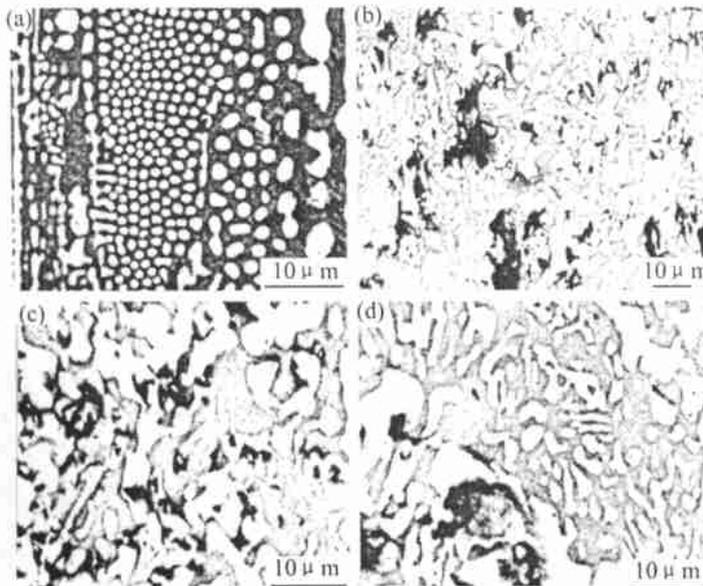


图 5 1550 热处理后 Nb-10Si 合金的背散射电子像

Fig. 5 Microstructures of Nb-10Si(at. %) alloy heat-at 1550 for (a) 25h; (b) 50h; (c) 75h; (d) 100h

时出现极弱的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 峰; 随着热处理时间的增加, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 峰越来越强, Nb<sub>3</sub>Si 峰越来越弱, 热处理 100h 后 Nb<sub>3</sub>Si 峰消失, 完全转变为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 峰, 这与 X 射线能谱的结果一致(表 1)。

综合图 5 和图 6 的结果表明, 在 1550 下不同时间的热处理制度下, Nb<sub>3</sub>Si 相逐渐通过一个共析反应(Nb<sub>3</sub>Si → Nb + Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) 转变为 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相, 且随着热处理时间的增加, 反应越来越完全,

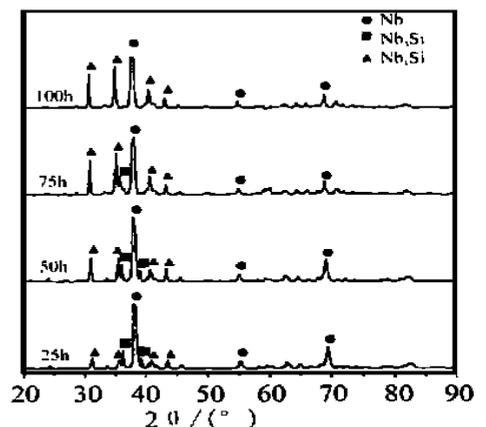


图 6 1550 热处理 Nb-10Si 合金的 XRD 谱  
Fig. 6 XRD pattern of Nb-10Si alloy heat-treated at 1550

表 1 Nb-10Si 合金的 X 射线能谱结果

Table 1 X-ray EDS results of Nb-10Si alloy

Heat-treatment	Element content / wt%	
	Nb	Si
1550 / 25h	76.3	23.7
1550 / 100h	64.4	35.6

热处理 100h 后 Nb<sub>3</sub>Si 相已完全转变为稳定的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。此时, Nb-10Si 合金的显微组织完全由连续的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 基体和均匀分布的 Nb 相组成。同时在这种热处理制度下, Nb 晶粒长大并不明显, 这表明 1550 /100h 的热处理制度对于获得稳定的 Nb+ Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 双相显微组织是可行的。

### 3 结论

(1) 铸态 Nb-10Si 合金由连续的 Nb<sub>3</sub>Si 基体与均匀分布的一次 Nb 及二次 Nb 相组成, 且二次 Nb 相与 Nb<sub>3</sub>Si 相间存在着确定的取向关系:

$$[110]_{\text{Nb}_3\text{Si}} // [113]_{\text{Nb}}$$

$$(110)_{\text{Nb}_3\text{Si}} // (031)_{\text{Nb}}$$

(2) Nb-10Si 合金在 1850 热处理后, Nb 相明显粗化; 而在 1550 处理后, Nb 相尺寸基本不变;

(3) Nb-10Si 合金的最佳热处理制度为 1550 /100h。在这种热处理制度下, 合金的显微组织完全由连续的 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 基体和均匀分布的 Nb 相组成。

#### 参考文献

[1] HENSHALL G A, SUBRAMANIAN P R, STRUM M J, MENDIRATTA M G, Continuum predictions of deformation in composites with two creeping phases. Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Nb Acta Mater., 45(8), 1997, 3135—

3142.

- [2] SUBRAMANIAN P R, PARTHASARATHY T A, MENDIRATTA M G, DUMIDUK D M, COMPRESSIVE creep behavior of Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Scripta Metall. Mater, 32(8), 1995, 1227—1232.
- [3] MENDIRATTA M G, LEWANDOWSKI J J. et al. Dimiduk, Strength and ductile-phase toughening in the two-phase Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy, Metall. Trans. 22A, 1991, 1573—1583.
- [4] MENDIRATTA M G, DIMIDUK D M. Strength and toughness of a Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> composite. Metall Trans, 24A, 1993, 501—504.
- [5] RIGNEY J D, SINGH P M, Lewandowski J J, Environmental effects on ductile-phase toughening in Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Nb composites, JOM, 8, 1992, 36—41.
- [6] BEWALY B P, JAKSON M R, LIPSITT H A. The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based in situ composite, Metall. Mater. Trans. 27A, 1996, 3801—3808.
- [7] BEWALY B P, LEWANDOWSKI J J, JAKSON M R. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines, JOM, 8, 1997, 44—45.
- [8] MENDIRATTA M G, LEWANDOWSKI J J, DIMIDUK D M. Phase relations and transformation kinetics on the high Nb region of the Nb-Si system, Scripta Metall Mater. 25, 1991, 237—242.

## Effect of heat-treatment on microstructures of the Nb-10Si alloy

QU Shi-yu, WANG Rong-ming, HAN Ya-fang

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** The Nb-10Si (at.%) alloy has been fabricated using the vacuum arc-melting method and heat-treated at 1850 and 1550 temperature for 2~100 hours in Ar atmosphere. The effect of heat-treatment on microstructures of the alloy has been investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) equipped with X-ray energy dispersive spectrum (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that 1550 /100h is the optimum heat-treatment to acquire the equilibrium Nb+ Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> two-phase microstructure. The microstructure of Nb-10Si alloy in the as-cast condition consists of the continuous Nb<sub>3</sub>Si matrix and the dispersed Nb particles, which implies that the alloy is in the metastable equilibrium state. In the case of 1850 /2h heat-treatment the Nb particles coarsen evidently, however, in the case of heat-treatment at 1550 for 25 to 100 hours the growth of Nb particles is un conspicuous. After heat-treatment at 1550, Nb<sub>3</sub>Si phase transforms into the equilibrium Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Nb phase with increase of heat-treatment time gradually. TEM observations reveal that there are certain orientation relationships between the niobium silicide and Nb phase.

**Key words:** Nb-Si in situ composite; microstructure; heat-treatment