doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2024.01.003

Ti 含量对 Nb-Si-Mo-Ti 系合金组织性能的影响

冯贞伟[1],韩 政[2],蒋少松[2],杨增艳[3]
(1. 空军装备部驻哈尔滨地区第二军事代表室,哈尔滨 150001;
2. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室,哈尔滨 150001;
3. 深圳市道通智能航空技术股份有限公司北京分公司,北京 100190)

摘 要:为研究 Ti 含量对 Nb-Si 系合金组织及性能的影响,以机械球磨和 SPS 烧结技术结合的方法制备了 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0,2,4,6,8,10)合金,对 x 不同时的合金在室温、1 200 ℃时的组织及力学性能进行探究。结果表明:Ti 含量增多,Ti_{ss} 韧性相逐渐增多并聚集,组成相包括 Nb_{ss}、Nb_5Si_3 和 Ti_{ss} 相。室温下,合金弯曲强度、断裂韧性等有所提高,硬度下降,抗压强度先降后增,x=0 时,抗压强度最高为 2 300 MPa,而 Nb-Si-Mo-Ti 系合金抗压强度最高为 2 200 MPa,且断裂方式由脆性断裂转变为复合断裂。1 200 ℃下,抗压强度先降后增,x=0 时,最高为 605 MPa,随 Ti 含量增加,Nb-Si-Mo-Ti 系合金抗压强度最高可达 470 MPa,同时有较好塑韧性。1 200 ℃压缩后,组织细化,韧性相沿垂直于压缩方向拉长,硬脆相则被挤压到韧性相内部或表面分布。

关键词:Nb-Si-Mo-Ti 系合金;Ti 含量;组织结构;力学性能
中图分类号:TG113 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1744(2024)01-0016-07

Effect of Ti Content on Microstructure Properties of Nb-Si-Mo-Ti Alloy

FENG Zhenwei[1], HAN Zheng[2], JIANG Shaosong[2], YANG Zengyan[3]
(1. The Second Military Representative Office of the Air Force Armament Department in Harbin, Harbin 150001, China;
2. National Key Lab for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
3. Beijing Branch of Autel Robotics Co., Ltd., Beijing 100190, China)

Abstract: The effect of Ti content on the microstructure and properties of Nb-Si alloy was studied. Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0, 2, 4, 6, 8, 10) alloy was prepared by means of mechanical ball milling and SPS sintering technology. The microstructure and mechanical properties of alloys with different x at room temperature and 1 200 ℃ were investigated. The results show that as the content of Ti increases, the ductile phase of Ti_{ss} gradually increases and gathers, and the constituent phases include Nb_{ss}, Nb_5Si_3 and Ti_{ss} phases. At room temperature, the bending strength and fracture toughness of the alloy increase, the hardness decreases, and the compressive strength decreases first and then increases. When x = 0, the maximum compressive strength is 2 300 MPa. The highest compressive strength of Nb-Si-Mo-Ti alloy is 2 200 MPa, and the fracture mode changes from brittle fracture to composite fracture. At 1 200 ℃, the compressive strength decreases first and then increases. When x=0, the highest compressive strength is 605 MPa. With the increase of the Ti content, the highest compressive strength of the Nb-Si-Mo-Ti alloy can reach 470 MPa, and it has good plastic toughness. After compression at 1 200 ℃, the microstructure is refined, the toughness phase is elongated perpendicular to the compression direction, and the hard and brittle phase is extruded to the interior or surface of the toughness phase.

Key words: Nb-Si-Mo-Ti alloy; Ti content; microstructure; mechanical properties

收稿日期:2023-09-10
作者简介:冯贞伟(1978—),男,硕士研究生,主要从事先进材料成形工艺。
通信作者:蒋少松(1978—),男,博士,教授,主要从事先进材料超塑成形研究。
引用格式:冯贞伟,韩政,蒋少松,等. Ti 含量对 Nb-Si-Mo-Ti 系合金组织性能的影响[J]. 有色金属工程,2024,14(1):16-22.
FENG Zhenwei, HAN Zheng, JIANG Shaosong, et al. Effect of Ti Content on Microstructure Properties of Nb-Si-Mo-Ti Alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024, 14(1): 16-22.

航空发动机是各国关键性产业,高推重比的先进发动机材料应具备轻质、高强的性能,常用高温合金作为原料[1]。但随着航空航天飞行器的发展,传统的钴、镍基高温合金很难再有进展[2]。目前,制备高温合金粉末可通过机械球磨的方法,该方法使不同粉末在高能球磨机中经历破裂、冷焊、重组过程,形成的组织细小均匀[3]。将机械球磨与 SPS 技术结合制备的 Nb-Si 系合金致密度高、组织均匀[4],且 Nb-Si 系合金的金属间化合物相(Nb_5Si_3、Nb_3Si)、韧性相(Nb_{ss})等按一定比例组合时,高温强度等性能更优异[5]。

Nb-Si 系合金断裂韧性、高温抗氧化性较差,而依据 Nb-Si 二元相图添加 Mo、Ti、B 等元素可改善其综合性能[6-7]。因此,Nb-Si 系合金从二元到多元的发展成为当前国内外研究热点。陈德志[8]研究了 Zr、B 等元素对 Nb-Si 系合金的影响,发现 Zr 可降低硅化物剪切模量,B 可提高硬度。WANG 等[9]制备了 Nb-20Si-Mo 合金,发现 Mo 含量 6%时,力学性能最优。此外,温恒瑶等[10]、温宝山等[11]研究了 Ti 对 Nb-Si 系合金抗氧化性、力学性能、组织的影响,发现 Ti 可提高材料抗氧化性、抗弯强度、断裂韧性,降低合金显微硬度,且 Ti 含量不同,初生硅化物类型和含量也不同。然而,Mo、Ti 元素的加入使合金化更加复杂,且 Ti 含量对 Nb-Si-Mo-Ti 系合金组织及性能影响的研究较少。

基于此,本文通过机械球磨和 SPS 烧结技术制备了一系列 Ti 含量不同的 Nb-Si-Mo-Ti 系合金,总结了 Ti 含量对 Nb-Si 系合金组织及性能的影响规律。

1　试验

首先采用机械球磨工艺制备出每一颗粒由多种不同成分组成的复合粉末。把表 1 所示高纯粉末按一定比例放入 QM-BP 行星式球磨机,参数选取球料比为 10∶1、转速 250 r/min、球磨时间 16 h,并加入 20 mL 无水乙醇,磨罐抽真空,然后充入高纯氩气,最后制得的复合粉末在 50 ℃条件下干燥约 20 h,制备出 Nb-16Si-10Mo-xTi 复合粉末。

表 1　高纯元素粉末参数

Table 1　Parameters of high purity element powder

Powder species	Powder diameter/μm	Powder mass percentage/%
Nb	10.5	99.9
Si	5	99.9
Mo	5	99.9
Ti	10	99.7

把 Nb-16Si-10Mo-xTi 复合粉末放入 ZRY-55 型放电等离子烧结炉,抽真空后施加一定大小的预压力。选取烧结温度为 1 450 ℃、保温时间 30 min、加压 30 MPa,以一定加热速率加热到一定温度时,开始施加烧结压力不变。结束后,卸压并停止加热。在此条件下制备出 Ti 含量不同的 Nb-16Si-10Mo-xTi 合金。

在各工艺参数一定的条件下,采用机械球磨与 SPS 烧结技术结合的方法,制备了 Ti 含量量不同的 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金,并以 X 射线衍射仪、Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜、MATSUZAWA-VMT-7S 维氏硬度计,及 Instron-5569 型万能试验机、Gleeble-1500D 热模拟试验机等手段对 Ti 含量不同的 Nb-Si-Mo-Ti 系合金组织进行性能分析。利用维氏硬度计测试时,用砂纸将试样表面打磨抛光后,施加一定载荷并保持 25 s,最终值取 10 个测试点的平均值;而采用三点弯曲方法测定弯曲强度及单边切口直通梁法(SENB)测定平面应变断裂韧性时,其结果均取6 个试样的平均值。

2　结果与讨论

2.1　Ti 含量对 Nb-Si-Mo-Ti 系合金组织的影响

图 1 为不同 Ti 含量下 Nb-Si-Mo-Ti 系合金背散射电子像。图 2 为三个温度下经 SPS 烧结后得到的 Nb-16Si-10Mo-10Ti 合金的 XRD 图谱。由图 1可知,Nb-16Si-10Mo-10Ti 合金含有白、灰、黑色三种衬度的相,结合 1 450 ℃时的 XRD 图谱及 EBSD 成像性质可知,白、灰和黑色所代表的相依次为:Nb_{ss}、Nb_5Si_3 和 Ti_{ss} 相。由图 1 可知,Ti 含量较少时,Ti_{ss} 相弥散分布。Ti 含量增加时,Ti_{ss} 相也逐渐增多并聚集,从图 1(e)图可知,Ti 元素含量为 10%(原子百分数)时,已经聚集成大块的条带状 Ti_{ss} 相。由图 1(b)、(c)可知,出现了白、灰、深灰和黑色四种衬度的相,而 XRD 图却显示三种相,故有必要进行能谱分析以确定四种衬度相的成分。

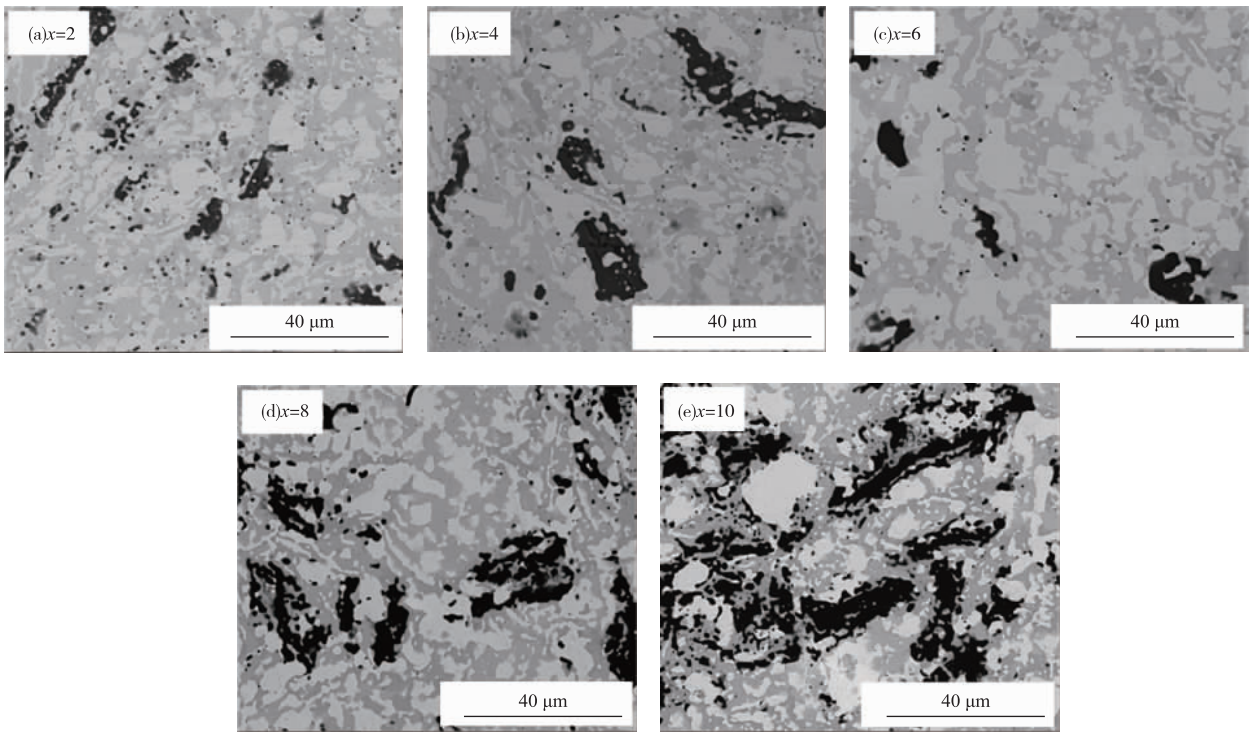

图 1 Nb-16Si-10Mo-*x*Ti 系合金背散射电子像

Fig. 1 Backscattered electron images of the Nb-16Si-10Mo-*x*Ti alloy

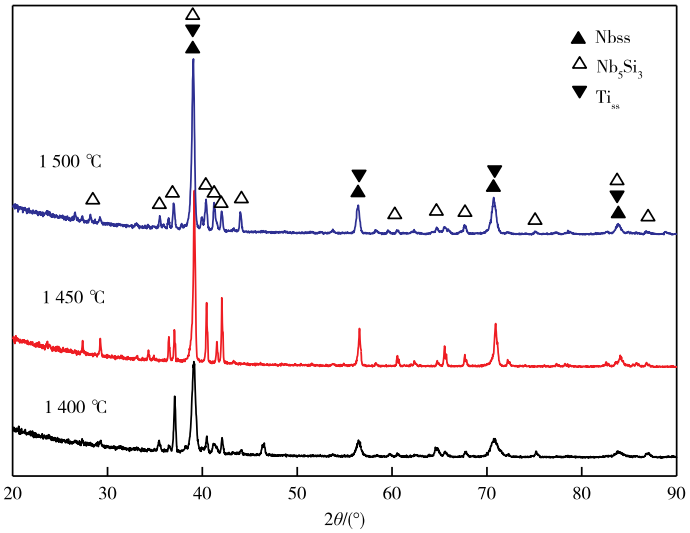

图 2 不同烧结温度下 Nb-16Si-10Mo-10Ti 合金 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the Nb-16Si-10Mo-10Ti alloy at different sintering temperatures

图 3 为 Nb-16Si-10Mo-6Ti 合金中各相的 EDS 结果。由图 3 可确定：白、灰和黑色所代表的相依次为：Nb_{ss}、Nb_5Si_3 和 Ti_{ss} 相。而深灰色相中元素含量为 Nb：86.05%、Ti：7.44%、Mo：5.02%（均为原子百分数），Si 含量极少。故深灰色相也是 Nb_{ss} 相，与白色物相比，Ti 的溶解度升高，使相的平均原子序数降低，因此，EBSD 像中的衬度较暗而为深灰色。

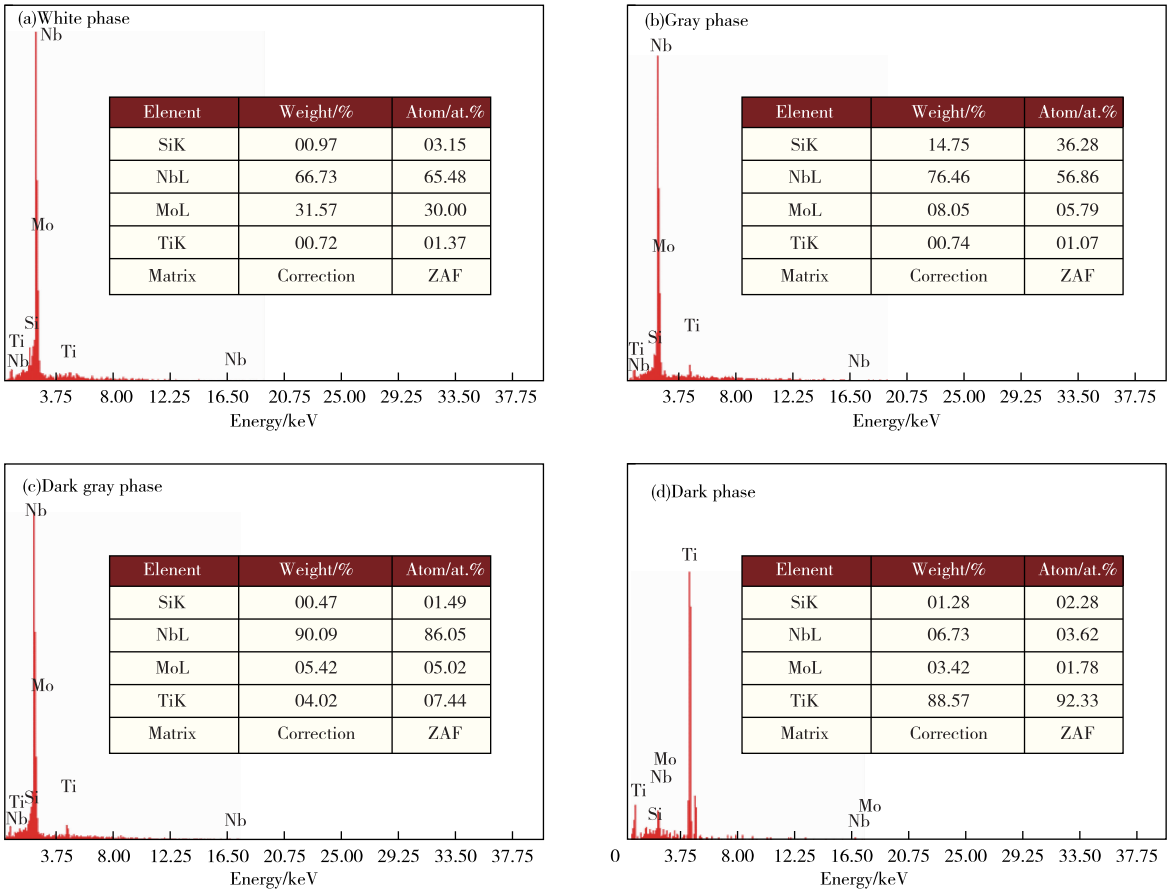

图 3　Nb-16Si-10Mo-6Ti 合金各相 EDS 分析结果

Fig. 3　EDS analysis results of the Nb-16Si-10Mo-6Ti alloy in different phases

2.2　Ti 含量对 Nb-Si-Mo-Ti 系合金性能的影响

2.2.1　室温力学性能

图 4 为不同 Ti 含量下 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金的弯曲强度。图 5 为不同 Ti 含量下 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金的断裂韧性。可见 Ti 含量增加时,由于 Nb_3Si 硬脆相消失,Ti_{ss} 韧性相出现且逐渐增多,使合金韧性增加,故可观察到合金的弯曲强度,断裂韧性均逐渐提高。

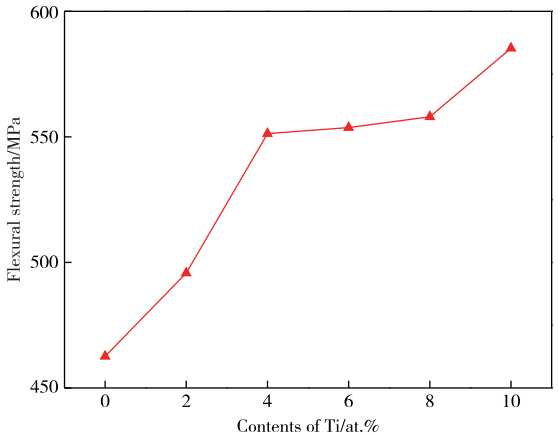

图 4　Nb-16Si-10Mo-xTi 合金弯曲强度

Fig. 4　Bending strength of the Nb-16Si-10Mo-xTi alloy

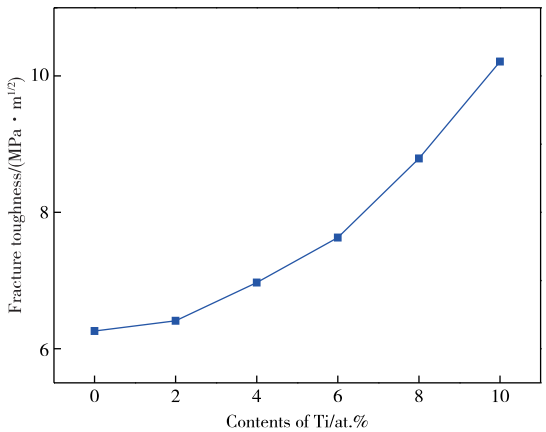

图 5　Nb-16Si-10Mo-xTi 合金的断裂韧性

Fig. 5　Fracture toughness of the Nb-16Si-10Mo-xTi alloy

图 6 为不同 Ti 含量下 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金的维氏硬度。由图 6 可见,由于 Ti 含量增多,Ti_{ss} 韧性相增加,使合金硬度下降,故可观察到合金的维氏硬度值逐渐降低,且 x=8,10

时，维氏硬度值降低剧烈，结合图 1 分析可知，此时形成了大块的条带状 Ti_{ss} 相，故硬度值下降明显。

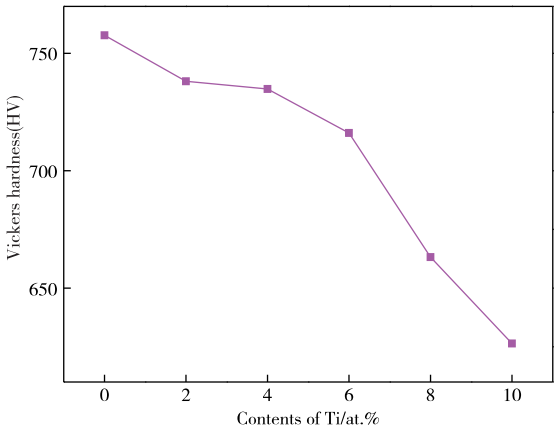

图 6 Nb-16Si-10Mo-xTi 合金的维氏硬度

Fig. 6 Vickers hardness of the Nb-16Si-10Mo-xTi alloy

图 7 为不同 Ti 含量下 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金的室温压缩曲线。由压缩曲线可分析合金压缩应变量即压缩率，以及试样破裂所承受的最大压缩应力即抗压强度。向 Nb-16Si-10Mo 合金中加入 Ti 后，合金压缩率有所提高，而抗压强度有所下降。随着 x 数值增加，合金强度先降低后升高，x=0 时，Nb-16Si-10Mo 合金抗压强度达 2 300 MPa，而 Nb-Si-Mo-Ti 系合金抗压强度最高为 2 200 MPa。推测当 x=10 时，Ti_{ss} 韧性相聚集成大块带状，各相分布均匀导致强度升高，且加入 Ti 元素后，Ti_{ss} 韧性相产生，韧窝数量增多，故可改善合金塑韧性。

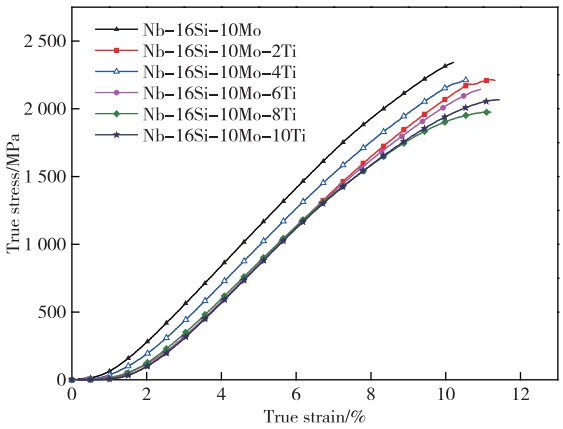

图 7 Nb-16Si-10Mo-xTi 合金的室温压缩曲线

Fig. 7 Ccompression curves of the Nb-16Si-10Mo-xTi alloy at room temperature

图 8 为不同 Ti 含量下 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金的室温压缩断口形貌。由图 8 可得，x=0 时，存在台阶与河流花样及典型的沿晶断裂特征，为脆性断裂方式。加入 Ti 元素后，除存在台阶与河流花样及典型的沿晶断裂特征外，还出现了韧窝特征，且 x 增大，韧窝数量也增多，表明加 Ti 后，为复合断裂方式，且 Ti 元素起到了增塑增韧的作用。

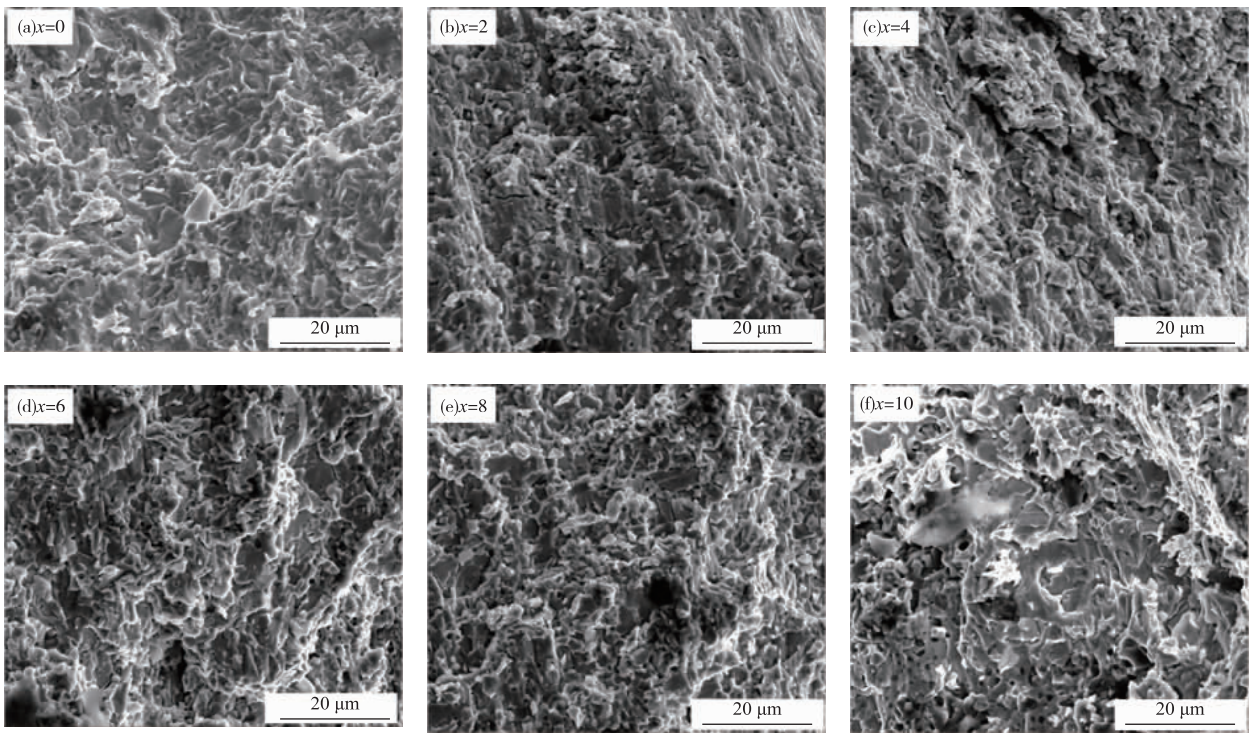

图 8 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金的室温压缩断口形貌

Fig. 8 Fracture morphologies of the Nb-16Si-10Mo-xTi(x = 0,2,4,6,8,10) alloy under compression at room temperature

2.2.2　高温力学性能

图 9 为不同 Ti 含量下 Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金 1 200 ℃压缩曲线。由图 9 可见,当 x 增大时,压缩曲线逐渐平缓,抗压强度先降后增,x=0时,抗压强度最高,约 605 MPa,Nb-Si-Mo-Ti 系合金抗压强度最高,约 470 MPa。结合图 1 可知,x=6时,形成了较多深灰色的 Nb_{ss} 相,且 Ti 含量增多,使 Mo 在 Nb_{ss} 中的固溶度降低,导致 Nb_{ss} 相的强度降低,从而使合金强度最低。

图 10 为 Nb-16Si-10Mo 和 Nb-16Si-10Mo-8Ti 合金于 1 200 ℃压缩后的显微组织。由图 10 可得,高温变形后的组织细化程度增加,Nb_{ss}、Ti_{ss} 韧性相沿垂直于压缩方向拉长,而硬脆的金属间化合物相被挤压到韧性相内部或表面分布。

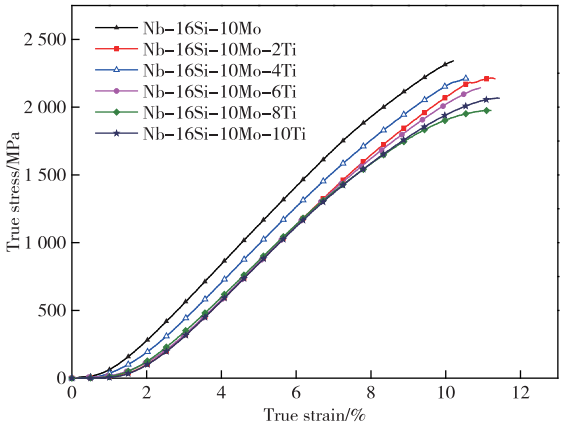

图 9　Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金 1 200 ℃压缩曲线

Fig. 9　Compression curves of the Nb-16Si-10Mo-xTi(x = 0, 2,4,6,8,10) alloy at 1 200 ℃

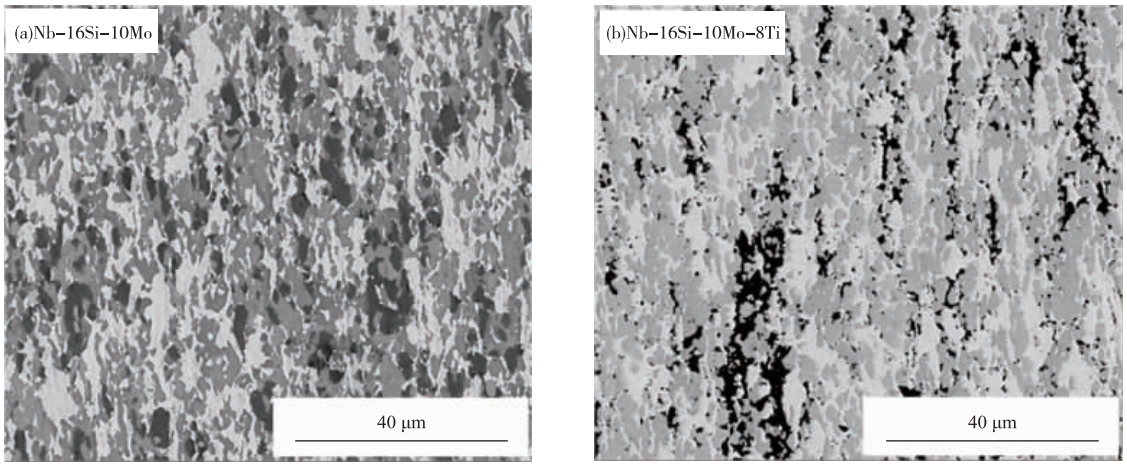

图 10　Nb-Si-Mo-Ti 系合金 1 200 ℃压缩后显微组织

Fig. 10　Microstructures of the Nb-Si-Mo-Ti alloy after compression at 1 200 ℃

3　结论

1)Nb-16Si-10Mo-xTi(x=0、2、4、6、8、10)合金中,随着 Ti 含量增多,Ti 在 Nb_{ss} 中溶解度增大并抑制了 Mo 固溶于 Nb_{ss} 相中,Ti_{ss} 韧性相逐渐增多并聚集,组成相包括 Nb_{ss}、Nb_5Si_3 和 Ti_{ss} 相。

2)由于 Ti 含量增多,Ti_{ss} 韧性相增多,导致室温下合金弯曲强度、断裂韧性、压缩率提高,硬度下降,且 x 增大,Ti_{ss} 相分布更均匀,致使抗压强度先降后增。断口形貌中韧窝数量增多,断裂方式由脆性断裂转变为复合断裂。1 200 ℃下,随着 Ti 含量增多,合金压缩率曲线逐渐平缓,抗压强度先降后增。x=6时,在 EBSD 图中形成了深灰色物相的 Nb_{ss} 相,Mo 的固溶度降低,合金强度最小,压缩后组织细化,Nb_{ss}、Ti_{ss} 韧性相沿垂直于压缩方向拉长,而硬脆的金属间化合物相被挤压到韧性相内部或表面分布。

3)Nb-16Si-10Mo 合金室温及 1 200 ℃下抗压强度分别高达 2 300 和 600 MPa。Nb-Si-Mo-Ti 系合金室温及 1 200 ℃下抗压强度分别可达 2 200 和 470 MPa,同时有较好塑韧性。

参考文献:

[1]　王攀智,龚忠兴,张正,等. 航空发动机用 Haynes242 高温合金热变形行为[J]. 有色金属工程,2023,13(2):40-50.
WANG Panzhi,GONG Zhongxing,ZHAGN Zheng,et al. Physical model of thermal deformation behavior of Haynes242 superalloy[J]. Nonferrous Metals Engineering,2023,13(2):40-50.

[2]　PIERRE C,TASADDUQ K. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications[J]. Aerospace Science and Technology,

1999,3(8):513-523.

[3] 弋诗文,李解,张文浩,等.机械合金化结合微波烧结制备钡铁氧体的研究[J].有色金属工程,2022,12(1):22-27.
YI Shiwen, LI Jie, ZHANG Wenhao, et al. Study on preparation of barium ferrite by mechanical alloying com bined with microwavel sintering[J]. Nonferrous Metals Engineering,2022,12(1):22-27.

[4] GUO Y, JIA L, KONG B, et al. Energy density dependence of bonding characteristics of selective laser-melted Nb-Si-based alloy on titanium substrate[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2018, 31(5):477-486.

[5] REN X Y, REN H S, KANG Y W, et al. Solid-state diffusion bonding of Nb_{ss}/Nb_5Si_3 composite using Ni/Al and Ti/Al nanolayers[J]. Journal of Metals (English Edition),2019,32(9):1142-1150.

[6] 徐严谨,褚楚,侯红亮,等.超高温 Nb-Si 基复合材料研究现状[J].稀有金属材料与工程,2018,47(9):2909-2918.
XU Yanjin, CHU Chu, HOU Hongliang, et al. Research status quo of ultrahigh-temperature Nb-Si-Based composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2018,47(9):2909-2918.

[7] BEWLAY B P, JACKSON M R, LIPSITT H A. The Nb-Ti-Si ternary phase diagram: evaluation of liquid-solid phase equilibria in Nb-and Ti-rich alloys[J]. Journal of Phase Equilibria,1997,18(3):264-278.

[8] 陈德志.多元 Nb-Si 基合金显微组织及力学性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
CHEN Dezhi. Microstructure and mechanical propeties of Nb-Si based multicomponent alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2020.

[9] WANG F, LUO L, MENG X, et al. Microstructures and mechanical properties of melt hydrogenated Nb-Si based alloy[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2017,42(42):26417-26422.

[10] 温恒瑶,龙文元.Ti 掺杂量对 Nb-Si 基合金抗氧化性的影响[J].材料热处理学报,2019,40(12):79-84.
WEN Hengyao, LONG Wenyuan. Effect of Ti doping content on oxidation resistance of Nb-Si based alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(12):79-84.

[11] 温宝山,骆良顺,刘仁慈,等.Ti 对 Nb-Si 合金组织及力学性能影响[J].特种铸造及有色合金,2019,39(8):905-909.
WEN Baoshan, LUO Liangshun, LIU Renci, et al. Effects of Ti on the microstructure and mechanical properties of Nb-Si alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys,2019,39(8):905-909.