复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第3期 6月 2011年
Vol. 28 No. 3 June 2011

文章编号：1000-3851(2011)03-0085-05

高铬 Nb-Si金属间化合物基复合材料的定向凝固组织

冯玉贝，原赛男，贾丽娜，郑立静，沙江波，张 虎*
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191）

摘 要： 采用液态金属冷却定向凝固技术制备了高铬 Nb-Si金属间化合物基复合材料，分析了不同熔化温度和凝固速度下复合材料的相组成及组织特征。结果表明：Nb-22Ti-17Cr-16Si-2Al-2Hf(原子分数)合金相组成为 Nb_{ss}、α-Nb_5Si_3、Laves 相 $NbCr_2$ 和少量的(Nb_{ss} + Nb_5Si_3)共晶，定向凝固没有改变复合材料的相组成。熔化温度为 1550 ℃时，Nb_{ss}相呈颗粒状，Nb_5Si_3 相呈随机分布的块状或短板条状；随着熔化温度的提高，Nb_{ss}转变为枝晶状且沿轴向定向生长，Nb_5Si_3 相转变为有一定定向效果的长板条状。随着凝固速度的增大，组织明显细化且定向效果增强，凝固速度为 18 mm/min 时，Nb_5Si_3 呈定向效果良好的细长条状。

关键词： Nb-Si基复合材料；定向凝固；熔化温度；凝固速度
中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

Microstructurs analysis of directionally solidified Nb-Si based composite with a high content of Cr

FENG Yubei, YUAN Sainan, JIA Lina, ZHENG Lijing, SHA Jiangbo, ZHANG Hu*
(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: An advanced ultrahigh temperature Nb-Si based composite with a high content of Cr was prepared by directional solidification. The microstructure and phases were investigated under the condition of different melting temperatures or different solidification rates. The results reveal that the microstructure is composed of Nb_{ss}, α-Nb_5Si_3, $NbCr_2$ phases and a small amount of (Nb_{ss} + Nb_5Si_3) eutectic. The composites phase composition has not been changed by directional solidification. The Nb_{ss} phase appears like grain and the Nb_5Si_3 phase is randomly distributed in the block or short lath at 1550 ℃. With the increase of the melting temperature, the Nb_{ss} phase changes from large grains to dendrites, while the Nb_5Si_3 phase undergoes an evolution from block to batten morphologies. The composite microstructure is fined obviously and the directional effects enhance as the increase of the solidification rates. The excellent directionally solidified microstructure is obtained when the solidifying rate is 18 mm/min, and the Nb_5Si_3 phase is column shape with good orientation.

Keywords: Nb-Si based composite; directional solidification; melting temperature; solidifying rate

Nb-Si金属间化合物基复合材料具有较低的密度和优良的高温强度，有望应用于 1200～1400 ℃甚至更高温度下工作的涡轮发动机叶片等热端部件，成为近年来超高温结构材料的研究热点[1-4]。两相Nb-Nb_5Si_3合金是Nb-Si金属间化合物基合金研究的热点，该类合金依靠韧性的铌基固溶体相(Nb_{ss})提高室温韧性，依靠硅化物相提高高温强度，从而实现高低温力学性能的平衡。经过十几年的研究，逐渐形成了Nb-Si-Ti-Cr-Al-Hf等多元合金体系，在室温韧性、高温强度和蠕变抗力等方面较好的实现了合金设计目标，但在室温塑性和1200 ℃以上的高温抗氧化性能方面，距期望值仍有很大差距[3, 5]。例如，合金Nb-16Si-25Ti-2Cr-8Hf-2Al在 1200 ℃时的氧化速率高达 14 μm/h[5]。研究发现，通过添加超过一定临界含量的 Cr 形成第三相 Laves 相 $NbCr_2$，可以显著提高合金的抗氧化能力[2, 5-6]，例如合金Nb-13Si-31Ti-8Cr-10Al在1200 ℃时的氧化速率只有 1.2 μm/h[5]，但 $NbCr_2$ 相的出现导致合金的室温断裂韧性下降[7]。

通过定向凝固能够改变晶粒取向，使组织定向排列，从而同时提高其高温强度和蠕变抗力并改善室温韧性[8-11]。例如，Nb-18Si-10Ti-10Mo-15W合

收稿日期： 2010-10-11；**收修改稿日期：** 2011-01-05
通讯作者： 张 虎，教授，博士生导师，主要从事金属凝固与控制研究 E-mail：zhanghu@buaa.edu.cn

金，定向凝固后在 1500 ℃下的屈服强度由铸态的 350 MPa 提高到 650 MPa[10]；Bewlay B P 等开发的定向凝固Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si多元合金，断裂韧性达 20 MPa·$m^{1/2}$[11]。

本文作者选取高 Cr 含量的Nb-22Ti-17Cr-16Si-2Al-2Hf(原子分数，%)合金，采用液态金属冷却定向凝固技术制备了Nb_{ss}-Nb_5Si_3-$NbCr_2$多相复合材料，研究了过热温度和凝固速率对定向凝固组织的影响。

1　实验方法

合金名义成分为Nb-16Si-22Ti-17Cr-2Al-2Hf，所用原材料为 99.76%(质量分数，下同)海绵钛、99.99%Al 锭、99.98%Cr 粒、99.50%Si 块、99.90%Nb 片及 99.99%Hf 片。采用真空非自耗电弧炉熔炼四次，得到重约 1.5 kg 的纽扣锭；再用 Y_2O_3 坩埚真空感应熔炼得到重约 6 kg 的母合金锭。线切割切取直径 14 mm、长 220 mm 的圆棒，车去表面氧化皮，用丙酮清洗、烘干，放入内壁有纯 Y_2O_3 涂层的 Al_2O_3 陶瓷管进行定向凝固。使用 Bridgman 型液态金属冷却定向凝固炉，实验时先抽真空至 5×10^{-3} Pa，再充高纯氩气至 0.05 MPa。分别升温至一定过热温度并保温 20 min，以一定的速度抽拉 150 mm 后淬入Ga-In-Sn合金液，实验方案见表 1。

表 1　试棒定向凝固工艺中温度和凝固速度参数

Table 1　Temperature and solidification rate of the samples for alloy directional solidification

	DS0	DS1	DS2	DS3	DS4	DS5
Temperature/℃	1550	1550	1650	1750	1750	1750
Solidification rate/(mm·min^{-1})	Without pulling	6	6	6	1.2	18

将随炉冷却试棒和定向凝固试棒沿纵向剖开并研磨抛光。采用 D/max2200pc X 射线衍射仪分析合金物相组成；采用 QUANTA600 型扫描电镜(SEM)和JXA-8100电子探针微分仪(EPMA)观察微观组织；采用 INCA 能谱仪(EDS)进行成分分析。

2　实验结果与讨论

2.1　合金的相组成

随炉冷却试棒（DS0）和定向试棒(DS3)的 XRD 衍射分析结果如图 1 所示。由图可见，定向之后组成相没有发生变化，为 Nb_{ss}、α-Nb_5Si_3 和 $NbCr_2$ 相。由于高的 Cr 含量对 Nb_3Si 的形成有很强的抑制作用[12]，因此试棒中未发现 Nb_3Si 相。

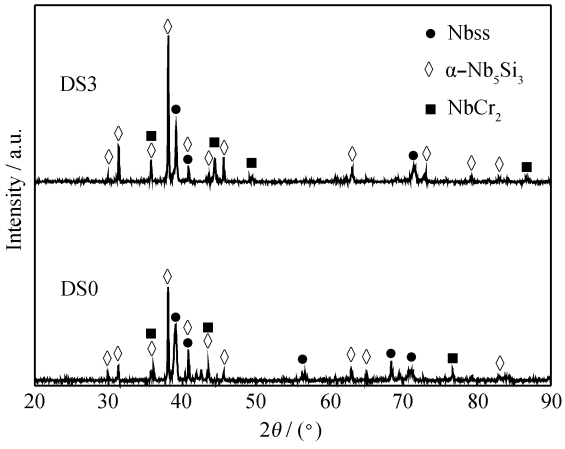


图 1　随炉冷却试棒(DS0)和定向试棒(DS3)的 XRD 分析图谱

Fig. 1　XRD patterns of the master alloy (DS0) and directionally solidified alloy (DS3)

2.2　随炉冷却试棒的显微组织

随炉冷却试棒的显微组织如图 2 所示，可以看出，试棒主要由三相组成，分别呈现白色、灰色和黑色。用能谱仪分析各相成分，其典型成分如表 2。结合 XRD 分析结果可知：不规则颗粒状的白色相为 Nb_{ss}，其尺寸在 50～100 μm 左右，边缘呈灰白色，能谱分析表明灰白色位置的 Ti 含量较高；块状或板条状的灰色相为α-Nb_5Si_3，其中部分板条长度达 1 mm，为初生相且呈典型的小平面生长特征；黑色相为 $NbCr_2$，主要分布在 Nb_{ss}和α-Nb_5Si_3两相之间，呈条状或小块状。此外，组织中还有一些片层状的α-Nb_5Si_3＋Nb_{ss}共晶组织。

表 2　能谱分析确定的合金组成相及成分

Table 2　Compositions of constituent phases in the alloy determined by EDS analysis

Phases	Atomic fraction/%					
	Nb	Si	Ti	Al	Cr	Hf
Nb_{ss}(white)	64.59	0	19.69	2.85	12.04	0.83
Nb_5Si_3(gray)	47.43	36.04	13.67	0	0.60	2.26
$NbCr_2$(black)	26.74	10.63	12.04	1.18	47.14	2.25

2.3　熔化温度对定向凝固组织的影响

抽拉速率为 6 mm/min 时，熔化温度分别为 1550、1650、1750 ℃定向凝固试棒稳态区纵截面的微观组织如图 3 所示。熔化温度为 1550 ℃时，Nb_5Si_3

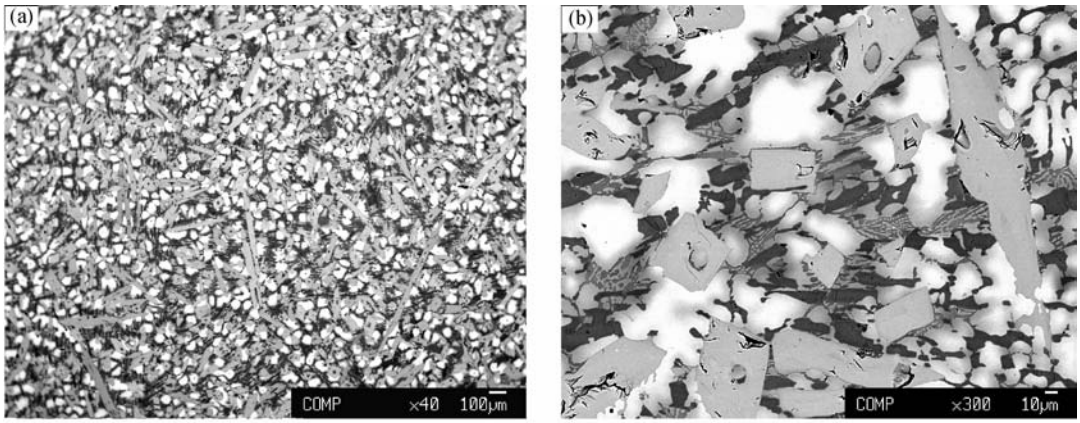


图 2　铸态Nb-Ti-Cr-Si试棒组织形貌

Fig. 2　Microstructures of the Nb-Ti-Cr-Si base alloy

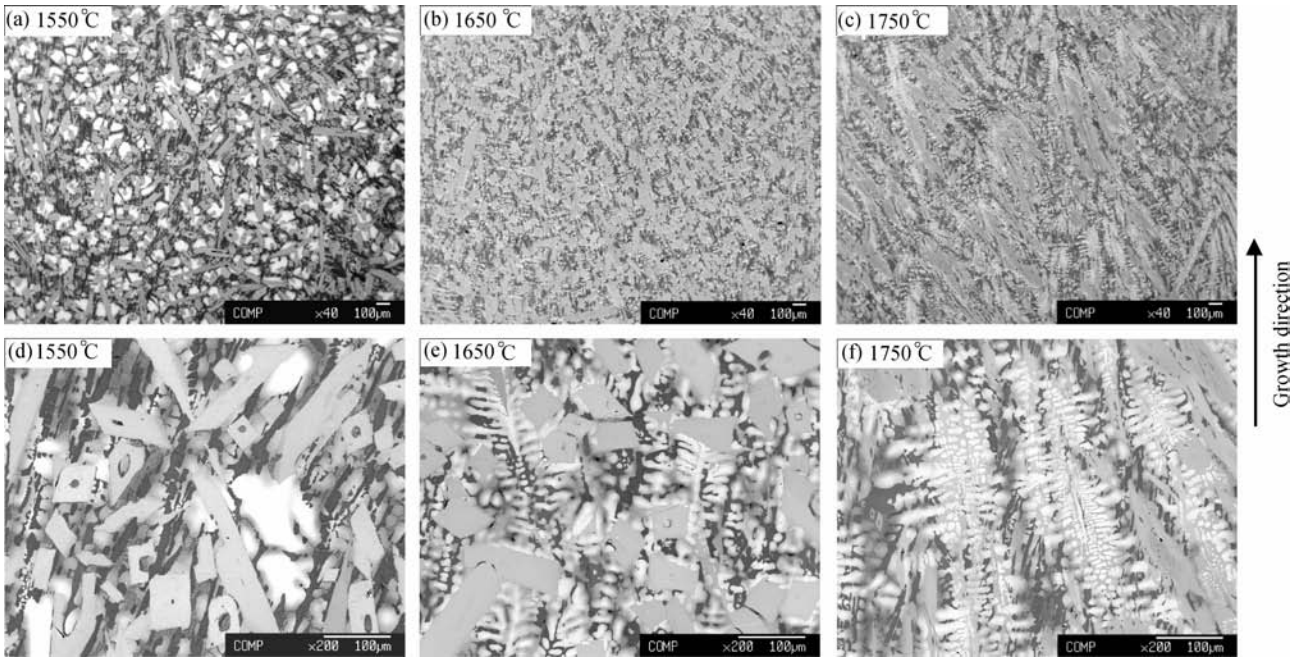
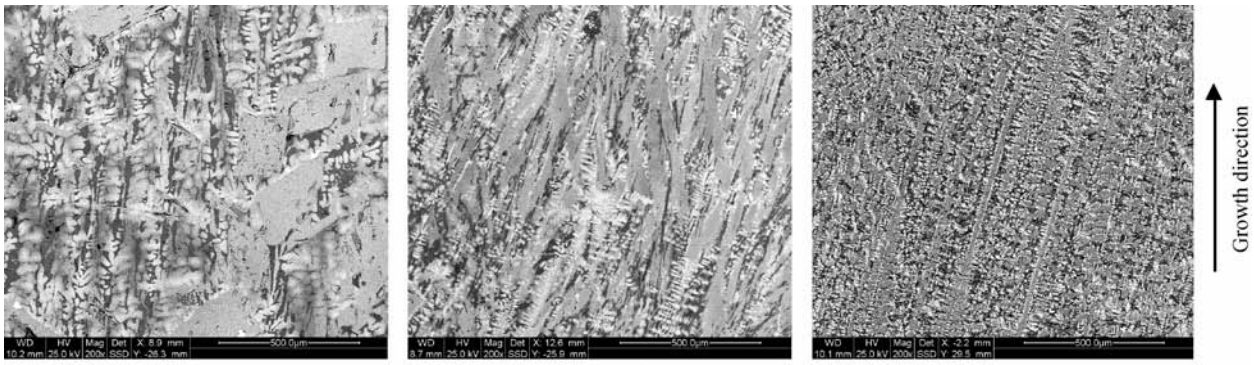


图 3　不同熔化温度下定向凝固稳定生长区Nb-Ti-Cr-Si的组织形貌(抽拉速度 6 mm/min)

Fig. 3　Microstructures on the longitudinal-sections of the steady-state zones of integrally directionally solidified Nb-Ti-Cr-Si at different melting superheat temperatures (the withdrawing rate during integrally directional solidification is 6 mm/min)

相呈棱角分明的块状或板条状，Nb_{ss}呈颗粒状，与随炉冷试棒相比形貌及尺寸变化不大，定向效果不明显，只有 $NbCr_2$ 相沿抽拉方向定向生长，呈现一定的定向效果。熔化温度为 1650 ℃时，Nb_{ss}相发生了较大变化，呈枝晶状生长，大部分 Nb_{ss}包围在板条或块状 Nb_5Si_3 相周围。熔化温度为 1750 ℃时，Nb_{ss}相明显以树枝晶状生长，其二次枝晶臂非常发达，树枝晶长度在 200 μm 左右，Nb_5Si_3 相均呈长板条状，沿轴向生长方向定向生长，宽度约 50 μm。

由图 3 还可以看到，随着熔化温度的增加，Nb_{ss}相由颗粒状转变为枝晶状、二次枝晶臂发达的枝晶状，形貌变化明显。熔化温度为 1550、1650 ℃时，Nb_5Si_3 相呈小平面方式长大，为无定向效果的块状或板条状，易于恶化材料的力学性能；当熔化温度升高到 1750 ℃时，Nb_5Si_3 相转变为有一定定向效果的板条状。因此，对于Nb-Si多元合金的定向凝固来说，采用较高的熔化温度才能达到良好的定向效果。



(a) 1.2 mm/min　　(b) 6 mm/min　　(c) 18 mm/min

图 4　不同凝固速度下定向凝固稳定生长区Nb-Ti-Cr-Si的组织形貌

Fig. 4　Microstructures on the longitudinal-sections of the steady-state zones of integrally directionally solidified Nb-Ti-Cr-Si under different solidifying rates

此外，在α-Nb_5Si_3和 $NbCr_2$ 相上均发现了凹坑和裂纹，这可能是因为两相均为脆性相，在合金凝固过程中，由于凝固收缩产生应力引发裂纹，在后期磨制试样过程中部分颗粒脱落形成凹坑。

Laves 相 $NbCr_2$ 有三种结构：C14(六方结构)、C15(立方结构)及 C36(双六方结构)。其中，C15 为室温稳定相，C14 为高温稳定相，冷却过程中发生 C14→C15 的相变。从亚稳定的 C14 型 $NbCr_2$ 到稳定的 C15 型 $NbCr_2$ 的相变过程中，会出现 C36 结构的过渡相[13]。经 XRD 分析(图 1)可知，试棒组织为 C14 型 $NbCr_2$，这是由于当合金中 Si 的原子分数大于 2%时，C14 型 $NbCr_2$ 也可以在室温稳定存在[14-15]。Laves 相 $NbCr_2$ 的结构类型对其室温脆性具有一定影响，由于 C15 为立方结构，它的变形能力比密排六方的 C14 结构大，所以一般认为 C15 结构的 Laves 相比 C14 结构的韧性好。因此，C14 型 $NbCr_2$ 相的存在进一步增大了合金的室温脆性，而促进 C14→C15 的相变将能够提高材料的韧性。

2.4　凝固速度对定向凝固组织的影响

图 4 为熔化温度 1750 ℃，凝固速度分别为 1.2、6、18 mm/min 定向凝固试棒稳态区纵截面的组织形貌。凝固速度为 1.2 mm/min 时，Nb_{ss}呈长条状或颗粒状，Nb_5Si_3 相形状不一且其上发生脱落形成很多孔洞，$NbCr_2$ 相位于两者间隙沿轴向生长方向定向生长；凝固速度为 6 mm/min 时，Nb_{ss}呈枝晶状，Nb_5Si_3 相呈长板条状，宽度在 50 μm 左右；凝固速度为 18 mm/min 时，Nb_{ss}呈细长枝晶状，Nb_5Si_3 相呈连续细长条，宽度在 20 μm 左右，显示出良好的定向效果。

随着凝固速度的增大，凝固组织明显细化。这是因为在较低的凝固速率区间内，晶体的形核速率与生长速率都与熔体中固液界面前沿的过冷度与液相中的溶质扩散有关。随凝固速率的提高，合金熔体中固液界面前沿的过冷度增大，晶体的形核速率和生长速率也相应增大[16]。因此，随凝固速率的提高，Nb_{ss}和 Nb_5Si_3 相尺寸均明显减小，从而有利于提高合金的力学性能。

温度为 1750 ℃、凝固速度为 18 mm/min 时，Nb_5Si_3 呈连续长条状，即以非小平面方式长大。根据 Temkin D E 和 Jackson K A 等人提出的固-液界面多原子层模型[17]，界面原子层的厚度随过冷度的增加而增加，在过冷度较大的情况下，固液界面原子层变厚，粗糙度随之增加，因此，即使原来以小平面方式长大的物质，随生长过冷度的增大，也可能转变为以非小平面方式长大。此时，Nb_5Si_3 相从具有强烈晶体学特征、生长方向不受热流控制、棱角分明的块状或板条状，转变为生长方向与热流平行的、棱角不明显的细长条状，从而有利于力学性能的改善。

3　结　论

(1) Nb-22Ti-17Cr-16Si-2Al-2Hf合金相组成为 Nb_{ss}、α-Nb_5Si_3和 Laves 相 $NbCr_2$，定向凝固没有改变合金的相组成。

(2) 熔化温度为 1550 ℃时，Nb_{ss}相呈颗粒状，Nb_5Si_3 相呈随机分布的块状或短板条状；随着熔化温度的提高，Nb_{ss}转变为枝晶状且沿轴向定向生长；熔化温度达到 1750 ℃时，Nb_5Si_3 相转变为有一定定向效果的长板条状。

（3）随着凝固速度的增大，组织明显细化，Nb_{ss}相、Nb_5Si_3 相和 $NbCr_2$ 相的定向效果增强，Nb_{ss}由低速下的颗粒状转变为粗枝晶、细枝晶状沿轴向定向生长；温度为 1750 ℃、凝固速度为18 mm/min时，Nb_5Si_3 呈定向效果良好的细长条状。

参考文献：

[1] Bewlay B P，Jackson M R，Zhao J C，Subramanian P R. A review of very high-temperature Nb-Si based composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A，2003，34(10)：2043-2052.

[2] Zhao J C，Westbrook J H. Ultrahigh temperature materials for jet engines [J]. MRS Bulletin，2003，28(9)：622-627.

[3] Tanaka R，Kasama A，Fujikura M，et al. Newly developed niobium-based superalloys for elevated temperature application [J]. The Minerals，Metals & Materials Society，2004(2)：89-98.

[4] 刘　肖，李玉龙，沙江波，马朝利. 合金元素对Nb-Mo-Si合金相平衡及Nb-Nb_5Si_3 共晶组织形态的影响 [J]. 复合材料学报，2008，25(2)：16-20.
Liu Xiao，Li Yulong，Sha Jiangbo，Ma Chaoli. Effect of alloying additions on the phase equilibria and Nb-Nb_5Si_3 eutectic morphologies of Nb-Mo-Si alloys [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(2)：16-20.

[5] Subramanian P R，Mendiratta M G，Dimiduk D M，Stucke M A. Advanced intermetallic alloys—Beyond gamma titanium aluminides [J]. Materials Science and Engineering A，1997，239/240：1-13.

[6] Yang X X，Sha J B，Zhang H. Property responses in Nb-Si-Ti-Al-W-B-Cr alloys for high temperature applications [J]. Materials Science Forum，2010，654/656：468-471.

[7] 白　润，郑　欣，李中奎，王东辉. 元素合金化对 Nb 基高温合金组织和力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程，2007，36(3)：359-362.
Bai Run，Zheng Xin，Li Zhongkui，Wang Donghui. Effect of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of Nb-based high temperature alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2007，36(3)：359-362.

[8] 贾丽娜，李小溅，沙江波，张　虎. 定向凝固对Nb-14Si-22Ti-2Hf-2Al-4Cr合金组织和高低温力学性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程，2010，39(8)：1475-1479.
Jia Lina，Li Xiaojian，Sha Jiangbo，Zhang Hu. Effects of directional solidification on microstructure and mechanical properties of Nb-14Si-22Ti-2Hf-2Al-4Cr alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2010，39(8)：1475-1479.

[9] Li X J，Chen H F，Sha J B，Zhang H. The effects of melting technologies on the microstructure and properties of Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-17Cr alloy [J]. Materials Science and Engineering A，2010，527：6140-6152.

[10] Sha J B，Hirai H，Tabaru T，Kitahara A，et al. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W-Ti-Si in-situ composites at high temperatures [J]. Metall Mater Trans A，2003，34(1)：85-94.

[11] Bewlay B P，Jackson M R，Lipsitt H A. The balance of mechanical and environmental properties of a multi-element niobium-niobium silicide-based in-situ composite [J]. Metallurgical Materials Transactions，1996，27：3801-3808.

[12] Zelenitsas K，Tsakiropoulos P. Study of the Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in-situ composites [J]. Intermetallics，2005，13：1079-1083.

[13] 郑海忠，鲁世强，肖　旋，李　鑫，等. Laves 相 $NbCr_2$ 室温脆性的研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程，2007，36(1)：178-182.
Zheng Haizhong，Lu Shiqiang，Xiao Xuan，Li Xin，et al. Research progress on brittleness of Laves phase $NbCr_2$ compounds at ambient temperature [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2007，36(1)：178-182.

[14] Chan K S. Alloying effects on the fracture toughness of Nb-based silicides and Laves phases [J]. Mateials Science and Engineering A，2005，409(1/2)：257-269.

[15] Chan K S，Davidson D L. Improving the fracture toughness of constituent phases and Nb-based in-situ composites by a computational alloy design approach [J]. Metall Mater Trans A，2003，34(9)：1833-1849.

[16] 王　勇，郭喜平. 凝固速率对Nb-Ti-Si基合金整体定向凝固组织及固/液界面形态的影响 [J]. 金属学报，2010，46(7)：506-512.
Wang Yong，Guo Xiping. Effect of solidifying rate on integrally directionally solidified microstructure and solid/liquid interface morphology of an Nb-Ti-Si base alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica，2010，46(7)：506-512.

[17] 胡汉起. 金属凝固原理 [M]. 北京：机械工业出版社，2000：96-98.