

细晶 Nb-16Si 难熔合金的制备及其 烧结—锻造短流程成形*

王晓丽 王国峰 张凯锋

(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)

摘要 以高纯 Nb 和 Si 粉末为原料, 通过机械球磨 + 真空热压烧结制备了高致密度的 Nb-16Si 难熔合金. 利用 SEM 和 XRD 分析了球磨后复合粉末的形貌变化以及热压烧结后材料的显微组织和相组成. 机械球磨后粉末颗粒获得细化, Si 固溶于 Nb 形成间隙固溶体, 烧结后材料由铌基固溶体 (Nb_{ss}), Nb_5Si_3 , Nb_3Si 及少量高 Si 含量的铌基固溶体 (Nb_{ssI}) 组成, 平均晶粒尺寸约为 $2\ \mu\text{m}$, 呈等轴状. 烧结材料呈现典型的穿晶断裂模式及韧性相增韧. 测定了材料的 Vickers 硬度及各相的纳米硬度, 利用单边切口直通梁法 (SENB) 测定其室温断裂韧性. 利用烧结—锻造技术成形了 Nb-16Si 难熔合金推力室模拟件, 其微观组织与热压烧结材料相似, 力学性能较烧结材料有所降低, 与金属间化合物的大小有关.

关键词 Nb-16Si 难熔合金, 机械球磨, 热压, 烧结—锻造

中图分类号 TG33

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)09-1030-05

FABRICATION OF FINE-GRAINED Nb-16Si REFRACTORY ALLOY AND ITS SINTER-FORGING WITH SHORT PROCESS

WANG Xiaoli, WANG Guofeng, ZHANG Kaifeng

National Key Laboratory for Precision Heat Processing of Metal, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: WANG Xiaoli, Tel: (0451)86413681, E-mail: meng328@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50775052)

Manuscript received 2009-02-16, in revised form 2009-05-01

ABSTRACT Nb-16Si refractory alloy was prepared by mechanical milling and hot-press sintering from high-purity Nb and Si powders. The milling process was carried out in a planetary ball mill for 24 h. The milled powders were consolidated by hot pressing in the argon atmosphere at 30 MPa and 1500 °C for 1 h. The powders ball-milled and material hot-pressed were characterized by XRD and SEM. The size of milled particles was refined and the Si atoms were dissolved into the Nb lattice to form interstitial solid solution. The results reveal that Nb-16Si refractory alloy consists of Nb solid solution (Nb_{ss}), Nb_5Si_3 , Nb_3Si and another Nb solid solution (Nb_{ssI}) with high Si content. The average grain size is about $2\ \mu\text{m}$ and the grains are nearly equiaxed. The predominant fracture mode is transgranular fracture with river patterns in Nb_{ss} and relatively flat cleavage planes in silicides. Nano-hardness values of Nb_5Si_3 , Nb_3Si and Nb_{ss} determined by nano-indentation are 13.9, 12.7 and 4 GPa, respectively. The fracture toughness of the alloy reaches $10.98\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, indicating ductile phase toughening plays a positive role in improving the fracture toughness. A model of trust chamber was fabricated by sinter-forging and its microstructure is similar to the hot-pressed material.

KEY WORDS Nb-16Si refractory alloy, mechanical milling, hot-press, sinter-forging

航空航天技术的高度发展要求发动机具有更高的工

作温度, 常用的镍基高温合金已达到其使用温度的极限 (1100 °C), 研制替代镍基高温合金的新型结构材料势在必行^[1]. 难熔金属硅化物由于具有更高的熔点, 成为高温结构用金属间化合物研究的最新热点^[2,3]. 其中, Nb 的硅化物 (Nb_5Si_3 和 Nb_3Si) 以其高熔点、低密度和良好的高温强度^[4]引起人们的关注. 然而, 与其它金属间化合

* 国家自然科学基金资助项目 50775052

收到初稿日期: 2009-02-16, 收到修改稿日期: 2009-05-01

作者简介: 王晓丽, 女, 1980 年生, 博士生

物一样, Nb_5Si_3 和 Nb_3Si 的本征脆性阻碍了其实际应用. 向 Nb_5Si_3 和 Nb_3Si 引入塑性好的铌基固溶体 (Nb_{ss}), 通过韧相增韧机制可以有效改善其韧性 [5]. 通过韧性好的 Nb 与高强度的 Nb_5Si_3 和/或 Nb_3Si 恰当组合, 可获得良好的室温韧性和高温强度综合性能, 因此 Nb-Si 合金被认为是最有开发应用前景的超高温结构材料 [6,7].

真空电弧熔炼方法是制备 Nb/ Nb_5Si_3 合金材料的常用方法 [3,8], 采用定向凝固方法也可制备具有一定组织取向的 Nb/ Nb_5Si_3 复合材料 [9], 然而粗大的铸造组织及铸造缺陷严重影响合金的性能, 同时两种方法还存在能耗高、周期长等不足. 自蔓延燃烧合成方法可以成功制备出 Nb-Si 化合物 [10], 能否制备出组织和性能优异的复合材料有待研究. 鉴于上述情况, 利用真空热压烧结制备的 Nb-Si 二元合金材料 [11-13], 获得了细小均匀的组织, 但却缺乏对其室温机械性能的进一步研究. 目前鲜见 Nb-Si 合金的成形技术研究, 现有的铌合金成形技术研究多针对常规铌合金 (如 C-129, C-103 和 Scb-291 合金等), 例如, 采用离心铸造-闭塞式锻造 (C-129 合金)、环轧 (Scb-291 合金) 等研制铌合金环件; 利用 C-103 铌合金棒材切削加工 R-4D 发动机推力室; 对 C-103 铌合金环件和推力室进行锻造研究 [14,15]. 而由于 Nb-Si 金属间化合物的低室温韧性和高硬度, 利用常规的机械加工方法成形 Nb-Si 合金零件非常困难, 迫切需要研究其近净成形技术. 烧结-锻造结合了粉末冶金和传统的锻造工艺的特点, 能够提高材料利用率, 不需要二次加工, 是一种迅速发展起来的近净成形技术, 已经被广泛用于生产齿轮、发动机阀和活塞等 [16,17].

本工作以高纯 Nb 和 Si 粉末为原料, 机械球磨后, 真空热压制备了 Nb-16Si 难熔合金, 分析了材料的显微组织和机械性能. 同时还采用烧结-锻造技术成形了 Nb-16Si 难熔合金推力室模拟件.

1 实验方法

实验原材料为平均颗粒尺寸 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的 Nb 粉末 (纯度为 99.9%) 和 Si 粉末 (纯度为 99%), 按照名义成分 Nb-16Si 进行配比. 在 QM-BP 行星式球磨机上进行球磨, 球磨罐为 250 mL 的不锈钢罐, 磨球为直径 10 和 6 mm (质量比为 1 : 1) 的 GCr15 轴承钢球, 球料比为 12 : 1 (质量比), 转速为 250 r/min. 将称量后的粉末与钢球装入球磨罐中, 并加入适量无水乙醇 (防止冷焊), 密封抽真空后, 充入高纯 Ar, 再抽真空, 反复 5 次, 使球磨罐内处于真空状态, 以防止球磨过程中粉末发生氧化. 混合粉末在上述参数下球磨 24 h, 干燥后待用.

Nb-16Si 难熔合金的热压烧结在真空热压烧结炉中进行, 采用高强石墨模具. 装模前先将模具均匀喷涂 BN

润滑剂 (六方 BN 粉末与无水乙醇混合液), 防止高温下材料与模具发生黏附. 将机械球磨后的 Nb-16Si 复合粉末装入石墨模具, 放入真空热压烧结炉中进行热压烧结, 采用 Ar 气氛保护, 单向压制, 压力 30 MPa, 温度 1500 $^{\circ}\text{C}$, 保压时间 30 min, 保压结束后随炉冷却.

Nb-16Si 推力室的烧结-锻造在相同的真空热压烧结炉中进行, 模具采用高强石墨, 示意图如图 1 所示. 烧结-锻造模具由外套、凹模和凸模 (冲头组成), 为便于脱模, 凹模由 2 个半模组成, 其分模面为零件的轴截面, 凹模内壁及凸模端面均匀喷涂 BN 润滑剂. 由于零件两端粗中间细的特殊结构, 装模过程分 2 步完成, 以零件的细颈的中截面为界, 将机械球磨的 Nb-16Si 复合粉末从模具两端分别装入. 室温下, 采用 20 MPa 的压力双向压制后, 放入真空热压烧结炉中进行烧结-锻造. 先以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 1100 $^{\circ}\text{C}$, 再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 1500 $^{\circ}\text{C}$, 保温 15 min 后, 施加 40 MPa 的压力进行双向压制, 持续 45 min, 烧结-锻造结束后随炉冷却.

利用线切割从热压烧结的 Nb-16Si 合金及烧结锻造零件上取样进行微观组织观察及性能测试. 用 Archimedes 排水法测量实际密度并计算致密度; 在 HV-120 型小型 Vickers 硬度计上测定 Vickers 硬度, 载荷为 49 N, 加载时间 30 s, 取 10 点硬度的平均值; 利用纳米压痕技术测定了材料各相的纳米硬度; 室温断裂韧性在 Instron5569 型材料万能实验机上用单边切口直通梁法 (SENB) 测定, 试样尺寸为 $2\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 20\text{ mm}$, 标距为 16 mm, 切口宽度为 0.1 mm, 切口深度为 2 mm, 加载速率为 0.05 mm/min, 最终结果取 6 个试样的平均值. 在 Rigaku D/max-r B X 射线衍射仪 (XRD) 上进行物相分析; 利用日立 S-4700 型扫描电镜 (SEM) 的背散射电子像 (BSEI) 和二次电子像 (SEI) 以及能谱仪 (EDS), 观察和分析试样的显微组织及断口.

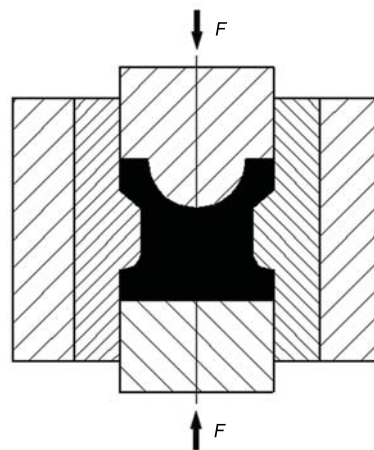


图 1 推力室模拟件成形模具示意图

Fig.1 Schedule drawing for die of trust chamber model (F —the pressure in the sinter-forging)

2 实验结果与讨论

2.1 机械球磨 Nb-16Si 粉末的形貌及 XRD 分析

图 2 为初始 Nb 和 Si 元素粉末形貌及机械球磨 24 h 后 Nb-16Si 混合粉末形貌. 可见, 初始的 Nb 和 Si 元素粉末形状不规则, 平均颗粒尺寸在 $50\ \mu\text{m}$ 左右; 机械球磨 24 h 后, 颗粒充分细化, 平均颗粒尺寸小于 $5\ \mu\text{m}$. 机械球磨 Nb-16Si 混合粉末的 XRD 谱如图 3 所示. 由图可以看出, 机械球磨 24 h 后, Si 相数量明显减少, Nb 衍射峰明显宽化, 对应 Nb 相晶粒细化和晶格畸变. 此外, Nb 衍射峰向低角度偏移, Nb 的晶格常数变大, 说明在 Nb 的晶格中渗入了 Si 原子, 而 Si 的原子半径 ($0.146\ \text{nm}$) 小于 Nb 的原子半径 ($0.208\ \text{nm}$), 形成的固溶体为间隙固溶体.

2.2 热压烧结 Nb-16Si 合金的显微组织

图 4 为 Nb-16Si 难熔合金的 XRD 谱. 从 XRD 结果分析可知, 材料由 Nb_{ss} , Nb_5Si_3 和 Nb_3Si 3 相组成. 图 5

为烧结材料组织的 BSEI, 材料主要由白、灰、深灰以及少量的浅灰色 4 种不同衬度的相组成, 显微组织与热压烧结制备的 Nb-16Si-2Fe 合金^[12,13] 相似, 同为等轴状, 但 Nb-16Si 合金的浅灰色相含量极少. EDS 分析结果表明, 4 种不同衬度的相成分 (原子分数, %) 分别为 $98.84\text{Nb}-1.16\text{Si}$, $76.39\text{Nb}-23.61\text{Si}$, $62.86\text{Nb}-37.14\text{Si}$ 和 $92.18\text{Nb}-7.82\text{Si}$, 由此确定白、灰和深灰 3 种组成相分别为 Nb_{ss} , Nb_3Si 和 Nb_5Si_3 , 而含量极少的浅

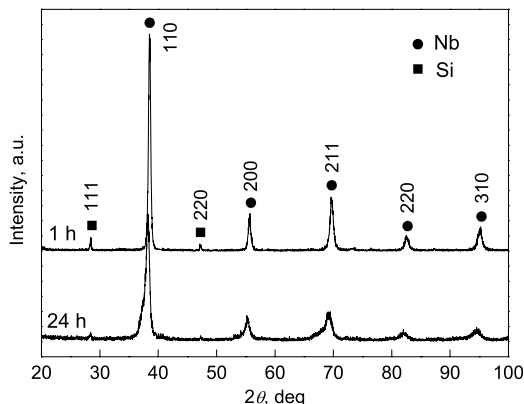


图 3 机械球磨 Nb-16Si 粉末的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of the Nb-16Si powders milled for 1 h and 24 h

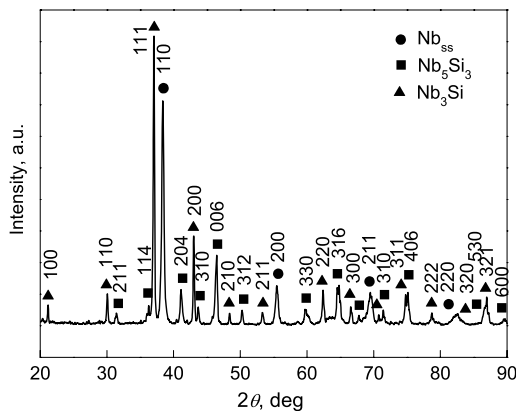


图 4 热压 Nb-16Si 合金的 XRD 谱
Fig.4 XRD pattern of Nb-16Si alloy prepared by hot-pressing at 30 MPa and 1500 °C for 30 min in argon

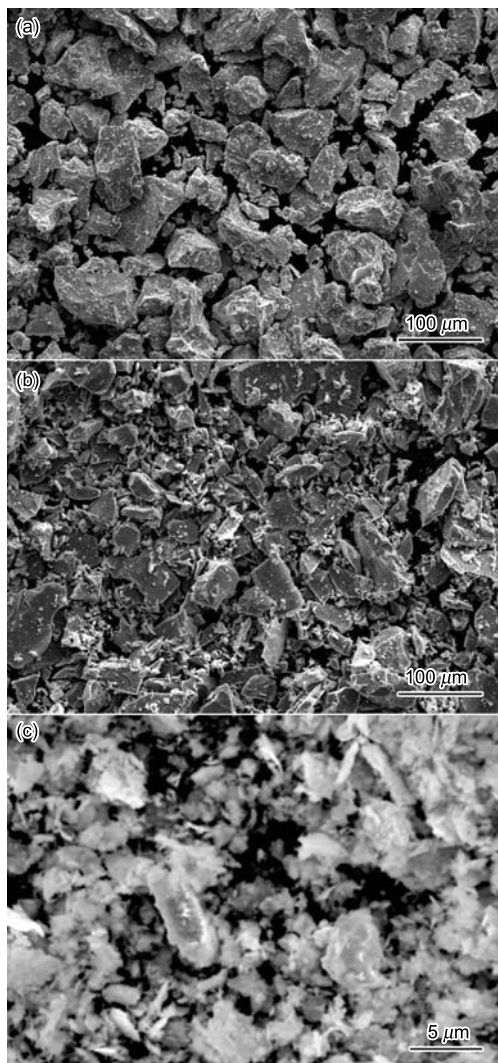


图 2 Nb 和 Si 粉末和球磨 24 h 的 Nb-16Si 混合粉末的形貌
Fig.2 Morphologies of Nb (a) and Si (b) powder particles as received, and Nb-16Si powders milled for 24 h (c)

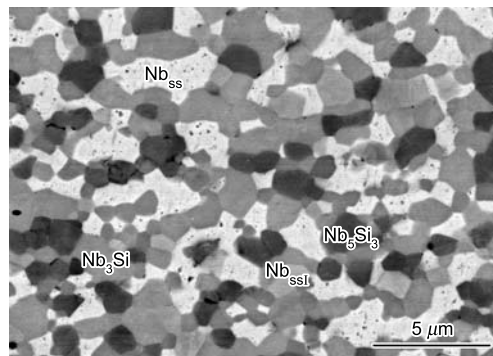


图 5 Nb-16Si 合金的背散射电子像 (BSEI)
Fig.5 Backscattered electron image of the Nb-16Si alloy

灰色相为含 Si 量高的另一种 Nb 的固溶体 Nb_{ssI} 。晶粒近似等轴状, 平均晶粒尺寸 $2\ \mu\text{m}$ 左右, 部分晶粒尺寸甚至在 $1\ \mu\text{m}$ 以下。 Nb_5Si_3 和 Nb_3Si 金属间化合物是热压烧结过程中原位反应生成的。

2.3 热压烧结 Nb-16Si 合金的力学性能

Nb-16Si 的理论密度为 $7.48\ \text{g/cm}^3$, 利用排水法测得烧结后材料的实际密度与理论密度相比, 得到其致密度为 99% 以上。机械球磨有利于材料获得高致密度, 球磨过程中, 粉末发生塑性变形和断裂, 产生严重的晶格畸变, 引入高密度的位错, 为后续的热压烧结过程提供了较大的驱动力。机械球磨后, 粉末颗粒得到较大程度的细化, 增加颗粒间的扩散界面的同时缩短了扩散距离。

Nb-16Si 合金的 Vickers 硬度为 8.26 GPa。利用纳米压痕技术测得的 Nb_5Si_3 和 Nb_3Si 相的纳米硬度分别高达 13.9 和 12.7 GPa, 明显高于 Nb_{ss} 的纳米硬度 (4 GPa)。Nb-16Si 难熔合金的高硬度主要是 Nb_5Si_3 和 Nb_3Si 的贡献。

利用 SENB 方法计算热压烧结 Nb-16Si 合金的室温断裂韧性为 $10.98\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 明显高于 Mendiratta 等 [3] 利用非自耗电弧熔炼及 $1500\ ^\circ\text{C} + 100\ \text{h}$ 真空热处理制备的 Nb-16Si 的室温断裂韧性 (分别为 5.4 和 $7.35\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。Nb-16Si 合金的断口形貌如图 6 所示。可见材料断裂方式为穿晶断裂, Nb_{ss} 呈现河流状的断裂面, 而硅化物为平的穿晶断裂面。材料断裂韧性提高的原因主要是韧相增韧和细晶增韧。材料的裂纹扩展情况可以很好地说明韧相增韧机制, 图 7 为 Nb-16Si 合金中裂纹扩展情况。在压痕区, Nb_{ss} 相保持完好, 而硅化物发生粉碎性破裂。在裂纹扩展过程中, 裂纹直接穿过脆性的金属间化合物相, 遇到延性的 Nb_{ss} 相时, 裂纹被延性相桥接, 同时裂纹发生分叉和偏转, 能量被有效的吸收和分散, 从而提高材料的断裂韧性。

图 7 显示, 热压烧结 Nb-16Si 合金具有细小均匀的组织, 是由大量界面组成的细晶合金。在负载情况下, 细

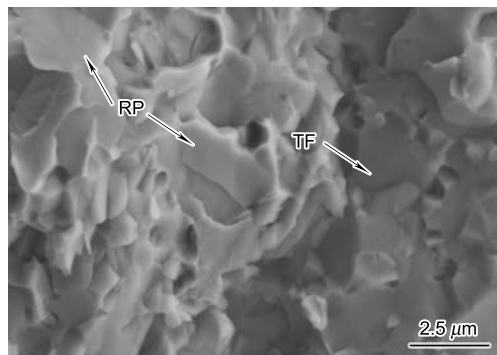


图 6 热压 Nb-16Si 合金的断口形貌

Fig.6 Fractograph of hot-pressed Nb-16Si alloy (RP and TF represent river pattern in Nb_{ss} and transgranular crack flat in silicides, respectively)

化的组织可以释放晶界边界的应力集中, 限制和约束裂纹的生成, 延缓裂纹从一个晶粒扩展到另一个晶粒, 即裂纹在细小晶粒中形核困难且细小晶粒的大量界面还能有效阻碍较大晶粒形成的裂纹扩展, 有效地发挥细晶增韧效果。

2.4 Nb-16Si 合金的烧结-锻造成形

烧结-锻造成形的 Nb-16Si 合金推力室模拟件如图 8a 所示, 零件成形质量良好。为观察显微组织, 用线切割从零件轴截面截取厚度 4 mm 的试样如图 8b 所示。从推

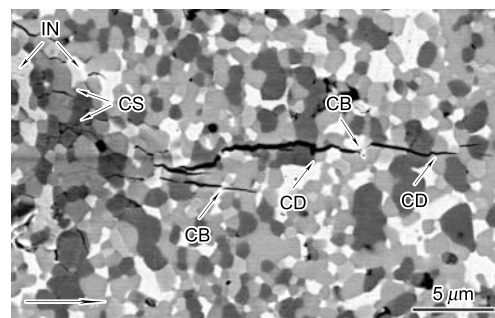


图 7 热压 Nb-16Si 合金压痕裂纹的扩展

Fig.7 Crack propagation, as shown by a long arrow, in hot-pressed Nb-16Si alloy induced by indentation test (IN and CS represent intact Nb_{ss} and crushed silicides in indentation, CB and CD represent crack bridging and crack deflecting, respectively)

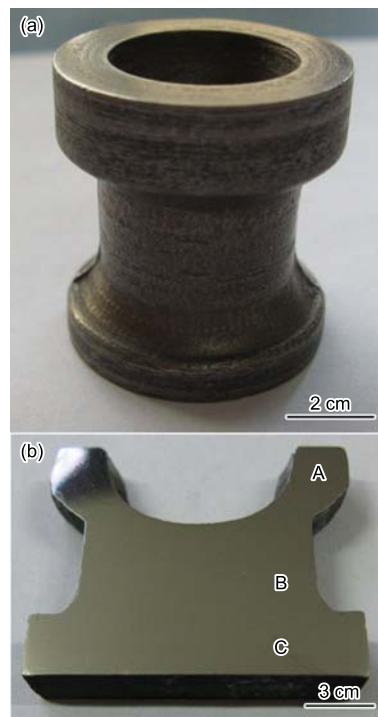


图 8 烧结-锻造制备的 Nb-16Si 合金推力室成形零件及截取试样

Fig.8 Photos of sinter-forged trust chamber (a) and its section, A, B and C corresponding to the sampling positions used in microstructure observation (b)

力室轴截面上观察的 BSEI 如图 9 所示, 图 9a, b 和 c 分别对应图 8b 中试样的 A, B 和 C 部位. 烧结 - 锻造的材料显微组织与热压烧结材料相似, 但前者的显微组织较后者粗大. 在热压烧结过程中, 自始至终有压应力作用, 晶粒的长大受到一定程度的抑制. 而烧结 - 锻造时, 在初始的烧结阶段没有施加压力, 晶粒长大受到的限制较热压少, 导致了烧结 - 锻造材料的晶粒尺寸略大于热压烧结材料. 零件的 A 和 C 处的晶粒尺寸小于 B 处, 这是由于烧结 - 锻造的后期阶段采用双向压制实现锻造, A 和 C 处分别由上下冲头的压力作用, 限制晶粒的长大.

从推力室零件的中部和下部 (图 8b 中的 B 和 C 部分) 切割断裂韧性试件, 利用单边切口直通梁法 (SENB) 计算的断裂韧性分别为 9.20 和 10.12 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 推力室零件下部的断裂韧性同热压烧结 Nb-16Si 合金的断裂韧性相差不大, 而中部的断裂韧性相对减少, 从组织图上观察可能由于组织不细化导致细晶增韧效果减弱. 推力室零

件的上部、中部和下部的 Vickers 硬度值差别不大, 平均值为 7.7 GPa, 与热压烧结的 Nb-16Si 合金相比有所降低, 可能与金属间化合物相的增大有关.

3 结论

(1) 利用机械球磨 + 热压烧结制备了致密度达 99% 以上的 Nb-16Si 难熔合金.

(2) 热压烧结的 Nb-16Si 合金由 Nb_{ss} , Nb_3Si , Nb_5Si_3 及少量含 Si 量高的 Nb_{ssI} 组成, 平均晶粒尺寸为 2 μm , 呈等轴状均匀分布.

(3) 材料的 Vickers 硬度为 8.26 GPa, 主要由硬的金属间化合物 Nb_3Si 和 Nb_5Si_3 贡献. 室温断裂韧性为 10.98 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 明显高于非自耗电弧熔炼方法制备的 Nb-16Si 的室温断裂韧性, 是细晶增韧和韧相增韧的结果.

(4) 利用烧结 - 锻造成形了 Nb-16Si 合金推力室模拟件, 显微组织与热压烧结材料相似, 断裂韧性和 Vickers 硬度有所降低, 与金属间化合物相尺寸增大有关.

参考文献

- [1] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M. *JOM*, 1996; 48(1): 33
- [2] Vasudévan A K, Petrovic J J. *Mater Sci Eng*, 1992; A155: 1
- [3] Mendiratta M G, Lewandowski J J, Dimiduk D M. *Metall Trans*, 1991; 22A: 1573
- [4] Subramanian P R, Parthasarathy T A, Mendiratta M G, Dimiduk D M. *Scr Metall*, 1995; 32: 1227
- [5] Chan K S. *Metall Trans*, 1996; 27A: 2518
- [6] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A, Tanaka R, Hanada S. *Intermetallics*, 2001; 9: 521
- [7] Jackson M R, Bewlay B P, Rowe R G, Skelly D W, Lipsitt H A. *JOM*, 1996; 48(1): 39
- [8] Qu S Y, Wang R M, Han Y F. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2002; 12: 691
- [9] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A, Hanada S. *Intermetallics*, 2001; 9: 827
- [10] Yeh C L, Chen W H. *J Alloys Compd*, 2006; 425: 216
- [11] Yu J L, Zhang K F, Yu J, Wang G F. *Acta Metall Sin*, 2008; 8: 933
(喻吉良, 张凯锋, 于杰, 王国峰. 金属学报, 2008; 8: 933)
- [12] Yu J L, Zhang K F. *Scr Mater*, 2008; 59: 714
- [13] Ma C L, Kasama A, Tanaka R, Hanada S, Kang M K. *Trans Met Heat Treat*, 2000; 21(2): 83
(马朝利, 笠间昭夫, 田中良平, 花田修治, 康沫狂. 金属热处理学报, 2000; 21(2): 83)
- [14] Zhang D Y, Xiao L Z. *Rare Metal Mater Eng*, 1985; 15(5): 8
(张德尧, 肖联贞. 稀有金属材料与工程, 1985; 15(5): 8)
- [15] Zhang D Y, Xiao L Z. *Rare Metal Mater Eng*, 1986; 16(1): 10
(张德尧, 肖联贞. 稀有金属材料与工程, 1986; 16(1): 10)
- [16] Sutradhar G, Jha A K, Kumar S. *J Mater Process Technol*, 1994; 41: 143
- [17] Park J O, Kim K J, Kang D Y, Lee Y S, Kim Y H. *J Mater Process Technol*, 2001; 113: 486

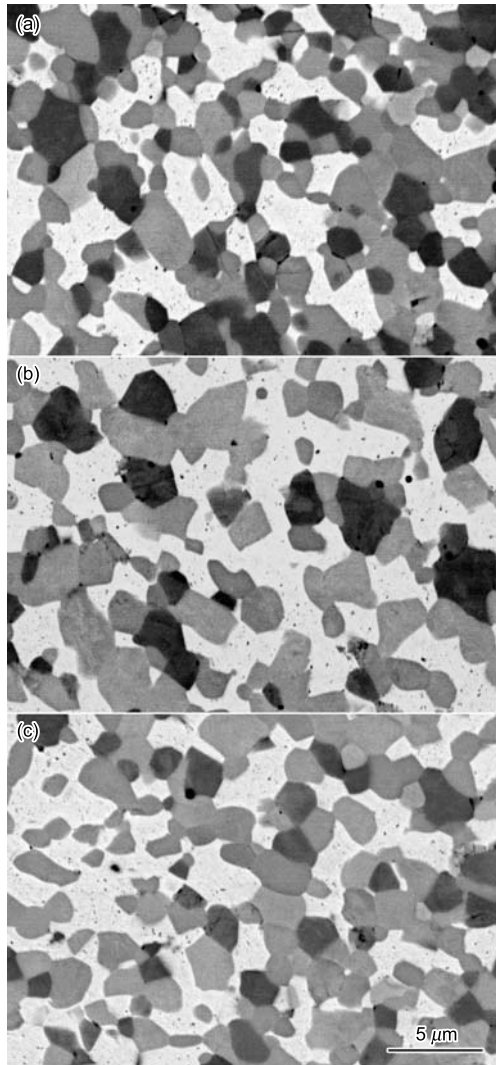


图 9 烧结 - 锻造 Nb-16Si 合金的背散射电子像 (BSEI)
Fig.9 Backscattered electron images of the samples taken at positions A (a), B (b) and C (c) in Fig.8b