

特约专栏

## Nb-Si 金属间化合物基超高温合金研究进展

贾丽娜, 翁俊飞, 沙江波, 周春根, 张 虎

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

**摘 要:** Nb-Si 金属间化合物基超高温合金具有熔点高、密度低、高温强度和加工性能良好的优点, 被认为是最有希望取代第3代 Ni 基单晶高温合金的候选材料。介绍了 Nb-Si 金属间化合物基超高温合金的典型组织特征、合金成分优化、组织控制以及组成相的作用等方面的研究进展。目前, 室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能等单项指标基本达到应用要求, 但综合性能指标距航空发动机热端部件的应用要求还有较大差距。未来, 在合金优化设计的基础上, 如何寻求更合适的组织控制途径, 实现室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能硅化物的综合匹配, 是 Nb-Si 金属间化合物基超高温合金发展的重要研究方向。

**关键词:** Nb-Si 金属间化合物基超高温合金; 组织特征; 综合性能

**中图分类号:** TG132.3<sup>+</sup>2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2015)05-0372-07

## A Review of Ultra High Temperature Nb-Si Based Superalloys

JIA Lina, WENG Junfei, SHA Jiangbo, ZHOU Chungen, ZHANG Hu

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** With high melting point, low density, and good high-temperature strength and processability, ultra high temperature Nb-Si intermetallic based superalloys are considered as the most promising materials for replacing the third generation of monocrystal Ni-based superalloys. This paper introduced a series of results regarding typical microstructure characteristics, composition optimization, microstructural control, and roles of constituent phases for Nb-Si based superalloys. Recently, some properties, such as room-temperature fracture toughness, high-temperature strength, and oxidation resistance, have met the application requirements of turbine airfoil materials. However, there is still a gap between the current comprehensive properties and application requirements. In the future, based on the optimization of alloy design, how to develop a more available process for microstructural control to achieve a comprehensive combination of room-temperature fracture toughness, high-temperature strength, and oxidation resistance, is important for the development of ultra high temperature Nb-Si intermetallic based superalloys.

**Key words:** ultra-high-temperature Nb-Si based superalloys; microstructural characteristics; comprehensive properties

### 1 前 言

随着航空发动机推重比的提高, 涡轮进口温度不断提高。现役推重比 7~8 一级涡轮风扇发动机的涡轮前温度在 1 680~1 750 K, 在研发的推重比 9~10 一级涡轮风

扇发动机的涡轮前温度在 1 850~1 988 K, 下一代推重比 12~15 一级涡轮风扇发动机的涡轮前温度提高到 2 000~2 100 K, 推重比 15~20 一级涡轮风扇发动机的涡轮前温度则可能提高到 2 050~2 150 K。考虑到新型双层壁冷高效冷却和热障涂层的降温效果, 对涡轮叶片材料本身承温能力的要求, 也由 1 050~1 100 °C, 提高到 1 150~1 300 °C。目前使用的 Ni 基单晶高温合金难以满足这一条件<sup>[1]</sup>。

新一代高推重比航空发动机要求材料耐高温、高比强、具有良好的抗氧化能力和加工工艺性能。相对于其他超高温结构材料, 难熔金属间化合物 Nb-Si 基超高温合金

收稿日期: 2014-12-17

基金项目: 青年科学基金(51471013)

第一作者: 贾丽娜, 女, 1981 年生, 讲师

通讯作者: 张 虎, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师, Email: zhanghu@buaa.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.05.08

具有高熔点(大于 1 750 ℃)、低密度(6.6 ~ 7.2 g/cm<sup>3</sup>)、良好的高温强度和可加工性,以及一定的断裂韧性、疲劳性能等优点,被认为是最有希望取代第 3 代 Ni 基单晶高温合金的候选材料,受到国内外学者的广泛关注<sup>[2]</sup>。

超高温结构材料对综合性能要求十分苛刻,必须平衡高温强度、蠕变抗力、室温韧性、抗氧化性和密度等各种相互矛盾的性能指标。在一个合金体系中,单相组织难以满足这样的要求,强度、韧性和环境稳定性等关键性能需要依靠不同相承担。因此, Nb-Si 基合金发展之初就进行了多相组织匹配设计,从而获得强韧性及抗氧化性能配合。目前, Nb-Si 金属间化合物基超高温合金的研究工作,主要针对合金化及不同组成相的特征和性能展开,以期望实现 Nb-Si 基合金的室温塑性、高温强度和抗氧化性能的综合匹配。自 20 世纪 90 年代以来,美国 GE 公司<sup>[4-12]</sup>、英国 Sheffield 大学<sup>[13-16]</sup>以及国内的北京航空航天大学、北京航空材料研究所、西北工业大学<sup>[17-21]</sup>等多家单位对 Nb-Si 金属间化合物基超高温合金展开了多元合金化、组织优化控制等基础研究工作,取得了一定进展。

## 2 Nb-Si 金属间化合物基超高温合金的典型组织特征

根据 Nb-Si 金属间化合物基超高温合金组成相的不同,可以将其分为两相合金和三相合金<sup>[2-5]</sup>。其基本相组成包括 Nb 基固溶体和 Nb-Si 化物相,主要依靠金属固溶体相承受塑性变形、提高室温断裂韧性,依靠 Nb-Si 化物相提供高温强度<sup>[3]</sup>,从而形成 Nb 基固溶体/Nb-Si 化物相原位复合结构,并利用两相界面效应来改善高低温综合力学性能。但是, Nb-Si 两相合金的抗氧化性能仍然不足,易发生灾难性氧化。在 Nb-Si 合金中 Cr 元素含量

超过临界值时,可形成第 3 种相,即 Laves 相 Cr<sub>2</sub>Nb。与两相合金(Nb 基固溶体/Nb 硅化物相)相比,三相合金(Nb 基固溶体/Nb 硅化物相/Laves 相)的抗氧化性能得到大幅度提高。

## 3 Nb-Si 金属间化合物基超高温合金的合金化

Nb-Si 金属间化合物基超高温合金的研究起步于 20 世纪 80 年代末期。最初的研究主要针对 Nb-Si 二元合金,集中在 Nb-Si 二元相图的富 Nb 成分区域,以韧性 Nb<sub>ss</sub>相与脆性 Si 化物相为主要研究对象。目前, Nb-Si 基合金中已添加的合金化元素主要有 Ti, Al, Hf, Cr, W, Ta, Mo, B, C, Ge, Zr, V, Sn, N, Fe, In, 稀土元素(Ho, Dy, Y), Pt 系金属(Re, Ru), 其合金体系也由最初的二元 Nb-Si 体系逐渐发展到三元甚至多元体系<sup>[2,4-14]</sup>。

Zhao J C 等系统地研究了系列三元合金 Nb-Cr-Si、Nb-Si-Al、Nb-Cr-Al、Ti-Cr-Si、Nb-Hf-Si 和 Nb-Ti-Si 等在不同温度的等温截面图,以期设计出更合理的六元以上成分的合金<sup>[20-21]</sup>。为了提高 Nb-Si 二元合金的室温断裂韧性,首先加入了第三组元 Ti。Nb-Ti-Si 三元合金液相面投影如图 1 所示<sup>[22]</sup>,在定向凝固 Nb-33Ti-16Si 合金中,微观组织由非小平面相 Nb<sub>ss</sub>枝晶和小平面相 Nb<sub>3</sub>Si 组成,定向凝固 Nb-21Ti-16Si 和 Nb-33Ti-16Si 合金的韧性分别达到 15 MPa · m<sup>1/2</sup> 和 18 MPa · m<sup>1/2</sup>,与定向凝固 Nb-16Si 合金相比有了明显提高。Chan K S 等人研究认为,添加 Ti 有利于降低 P-N 障碍能(Peierls-Nabarro Barrier Energy),导致位错移动增加,促使裂纹尖端位错发散<sup>[23-24]</sup>。Nb-Ti-Si 等三元合金体系的研究结果为 Nb-Si 基合金的发展打下了良好的基础。

合金化元素的添加量及其作用,总结如表 1 所示。

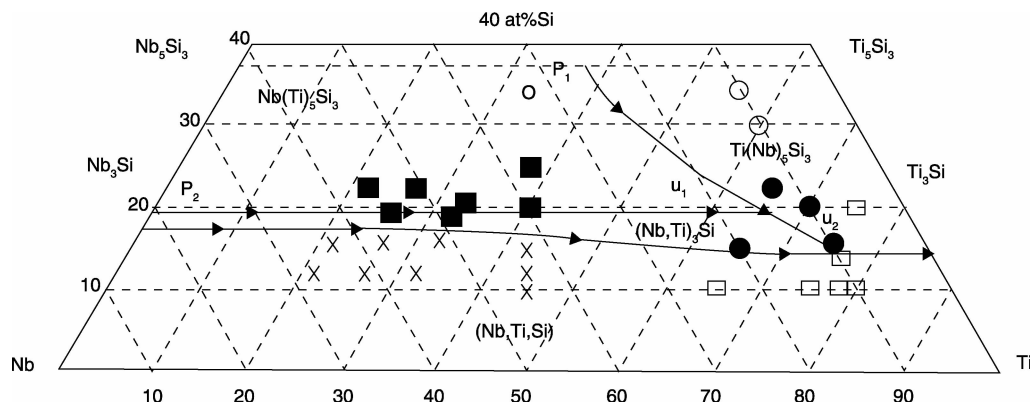


图1 Nb-Ti-Si 三元合金中富 Nb-Ti 区的液相面投影图<sup>[22]</sup>

Fig. 1 Liquidus surface projection of Nb-Ti-rich zone in Nb-Ti-Si ternary system<sup>[22]</sup>

表 1 Nb-Si 基合金中的合金元素的作用及其添加量<sup>[2-14,18,25-31]</sup>Table 1 The effect and content of the elements in Nb-Si-based alloys<sup>[2-14,18,25-31]</sup>

Elements	Influences	Content (atomic percentage) and explanation
Si	Give certain volume percentage of intermetallics to optimize the oxidation resistance and creep resistance	In order to obtain enough fracture toughness for engine applications, the volume percentage of intermetallics should be more than 30%
Ti	Improve the fracture toughness of Nb solid solution. As Ti increases, the melting point decreases. Certain Ti will improve the oxidation resistance of Nb solid solution and silicides	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , a harmful phase to creep strength, will form if Ti addition is more than 25%
Cr	Improve the oxidation resistance.	The formation of Cr <sub>2</sub> Nb can be stabilized if Cr is more than 5%, but its volume percentage should be less than 15%
Al	Improve the oxidation resistance and decrease the pest sensitiveness.	Nb <sub>3</sub> Al, a harmful phase, will form if Al addition is more than 5%.
B	Be beneficial to improve the oxidation resistance with partial substitution for Si.	Be beneficial if the amount is 2% ~ 6%. More than 3% of B will make contributions. However, more than 6% of B will decrease the oxidation resistance
Ge	Be beneficial to improve the oxidation resistance with partial substitution for Si, but the melting point will decrease.	The amount of Ge should be more than 6%
Fe	The role of Fe (more than 5%) is equal to that of Cr. However, the combination of Cr and Fe could not be better than the same amount of Cr.	Generally, its amount is calculated with Cr
Sn	Improve significantly the pest oxidation resistance at 750 ~ 950 °C.	Sn content of 1.5%
Ta	Be beneficial to improve the high temperature creep resistance. Have a limited improvement on pest oxidation resistance. Play a limited worse role on the oxidation resistance at high temperature.	Generally, its amount is calculated with Nb.
W	Solid strength to improve high temperature strength and creep resistance. Be beneficial to improve the pest oxidation resistance. Have a negative influence on room-temperature toughness and high-temperature oxidation resistance.	If the amount of W is 2%, it has no impacts on the high temperature oxidation resistance.
Mo	Solid strength to improve high temperature strength and creep resistance. Have a negative influence on room-temperature toughness and high-temperature oxidation resistance.	If the amount of Mo is 1%, it has no impacts on the high temperature oxidation resistance.
Re and Ru	Improve the strength, oxidation resistance, processability, ductility, toughness, fatigue, and creep resistance. Re can significantly improve the tensile strength and creep resistance of Nb <sub>SS</sub> .	Platinum element of 1% ~ 15%
Y, Tb, Dy, Er	Improve the oxidation resistance and ductility.	Rare earth element of 0.1% ~ 5%

在合金化元素作用的研究方面, 美国 GE 公司的工作具有代表性, 其对 Nb-Si 合金的研发过程可分为 3 个时期。

**1996 ~ 1999** 1996 ~ 1999 年为第 1 时期。GE 公司将 Nb-Si 合金使用温度目标定位 1 200 °C, 旨在通过合金化手段实现室温韧性、高温强度、抗氧化性等综合性能的平衡。在保证合金密度低于 Ni 基高温合金的前提下, 得到与高温合金相当或者更为优良的机械性能。以 Nb, Si, Ti, Hf, Cr, Al 为主要合金元素<sup>[4-6]</sup>, 得到了一系列

不同成分原子比的合金, 其中典型成分为 MASC 合金 Nb-24.7Ti-8.2Hf-2.0Cr-1.9Al-16.0Si<sup>[4]</sup>。该合金定向凝固组织照片如图 2 所示, 其组成相主要是金属相和 M<sub>3</sub>Si 金属间化合物, 并伴有少量 M<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 金属间化合物, 金属相的体积分数为 54%。随后, 为了增强合金的抗氧化性能, 在两相合金内引入 Laves 相 Cr<sub>2</sub>M (M = Nb + Ti + Hf) 进行优化<sup>[5]</sup>。在一系列优化的 MASC 合金中, 典型抗氧化合金的原子百分比为 Nb-18Ti-7Hf-20Cr-2Al-18Si<sup>[5]</sup>, 硅化物的体积分数为 42%, 固溶体相 25%, Laves 相达到

33%。加入 Laves 相  $\text{Cr}_2\text{M}$  的优化合金, 其抗氧化性能明显提高, 1 200 °C/200 h 的质量损失约为  $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , 如图 3 所示。这一时期形成了两类典型合金, 一类合金的综合力学性能较好, 一类合金的高温抗氧化性能较好, 距离实际应用要求均有一定差距。

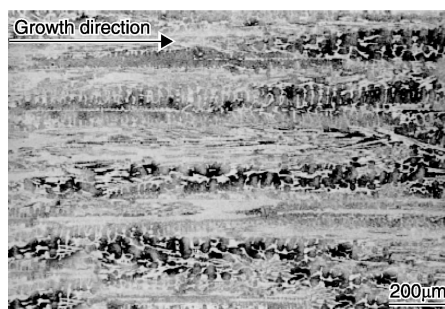


图2 定向凝固 Nb-16Si-25Ti-8Hf-2Cr-2Al 合金纵截面的组织特征<sup>[4]</sup>

Fig.2 Microstructure of directionally solidified Nb-16Si-25Ti-8Hf-2Cr-2Al alloy<sup>[4]</sup>

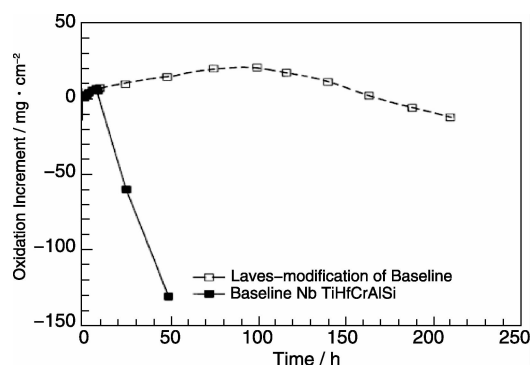


图3  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  改善的 MASC 合金的抗氧化曲线<sup>[5]</sup>

Fig.3 Oxidation resistance curve of  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  phase optimized MASC alloy<sup>[5]</sup>

**2000 ~ 2005** 2000 ~ 2005 年为第 2 时期。GE 公司提出了 Nb 基难熔金属间化合物复合材料 (Niobium-Based Refractory Metal Intermetallic Composites, RMIC) 的概念<sup>[2,8-11]</sup>, 旨在实现高温高应力下长时抗氧化和抗蠕变, 以解决第 1 时期合金的不足。在基本的六元 Nb-Si-Ti-Cr-Al-Hf 合金基础上, 添加了多种合金化元素以进一步优化组织及性能, 得到了 Nb-Ti-Hf-Ta-Si-Ge-B-Cr-Fe-Al-Sn-W-Mo 体系的合金, 成分范围为 20% ~ 25% Ti, 1% ~ 5% Hf, 0 ~ 2% Ta,  $(\text{Nb} + \text{Ta}) : (\text{Ti} + \text{Hf}) \approx 1.4$ , 12% ~ 21% Si, 2% ~ 6% Ge, 2% ~ 5% B, 22% ~ 25%  $(\text{Si} + \text{B} + \text{Ge})$ , 12% ~ 14% Cr, 0% ~ 4% Fe, 12% ~ 18%  $(\text{Fe} + \text{Cr})$ , 0% ~ 4% Al, 0% ~ 3% Sn, 0% ~ 3% W。合金的相组成为 Nb<sub>ss</sub> (35% ~ 60%), Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Nb<sub>3</sub>Si, 部分含有  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  (<15%)<sup>[2,9-11]</sup>。在 1 315 °C 下, 抗氧化性能最优的合金

成分为 Nb-22.5Ti-4Hf-15Si-13Cr-5Ge-3Fe, 材料损失厚度为  $300 \mu\text{m}/100 \text{ h}$ <sup>[10]</sup>。2003 年, 最优抗氧化性能为 1 204 °C 下的材料损失厚度  $25 \mu\text{m}/100 \text{ h}$ <sup>[11]</sup>。同时提出梯度成分设计概念, 在外层选用抗氧化性能好的成分, 而在内层则注重加强其高温蠕变性能。

**2006 ~ 2012** 2006 ~ 2012 年为第 3 时期。第 2 时期合金在 1 000 °C 以上拥有高强度、低密度和高刚度, 但是 600 ~ 1 000 °C 的损伤容限和塑性较差。因此, GE 公司随后又添加了 1% ~ 15% 的 Pt 系元素 (Re 和 Ru 等) 以提高强度、抗氧化性能、成型、延展性、韧性、疲劳和蠕变性能。并在原合金基础上至少添加 1 种稀土元素 (Y, Tb, Dy, Er), 添加量为 0.1% ~ 5%, 以提高其抗氧化性能和延展性。最终形成了 Nb-Si-Ti-Cr-Hf-Al-Pt 系金属 (Re、Ru 等) + (Wo, Ta, Mo) + 稀土元素 + (B, C, Ge, Zr, V, Sn, N, Fe, In) 合金体系。以 Si 元素为基准, 又分为两个合金体系: 一种为了得到 600 ~ 1 000 °C 之间的良好综合性能, Si 含量小于 9% 的合金体系; 一种是为了获得良好的综合性能 (抗氧化性能、高温强度和抗蠕变性能), Si 含量 9% ~ 25%<sup>[12]</sup>。

#### 4 Nb-Si 金属间化合物基超高温合金组成相对性能的影响

Nb-Si 金属间化合物基超高温合金的组成相包括 Nb 基固溶体相、Nb-Si 化物相、Laves 相。Nb<sub>ss</sub> 为体心立方, 空间群 Im $\bar{3}$ m, 理论晶格常数为  $a = 0.3303 \text{ nm}$ 。Nb-Si 化物相包括 Nb<sub>3</sub>Si 与 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。Nb<sub>3</sub>Si 为亚稳相, tP32 结构, 空间群 P42/n。Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 有 3 种同素异构的形态, 分别为  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、 $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。 $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为低温稳定相, 体心四方, D $\bar{8}_1$  结构, 与 Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub> 同型, 空间群为 I4/mcm, 理论晶格常数  $a = 0.6569 \text{ nm}$ ,  $c = 1.188 \text{ nm}$ ;  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为高温稳定相, 体心四方, D $\bar{8}_m$  结构, 与 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 同型, 空间群为 I4/mcm, 理论晶格常数为  $a = 1.0020 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5069 \text{ nm}$ ;  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为六方, D $\bar{8}_8$  结构, 空间群为 P6 $\bar{3}$ /mcm, 理论晶格常数  $a = 0.7536 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5248 \text{ nm}$ 。 $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的复杂结构使其对称性低, 滑移系不足, 使得其具有优异的高温强度, 但又具有本征脆性, 多晶 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 室温断裂韧性为  $1 \sim 3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。Laves 相  $\text{Cr}_2\text{Nb}$  的熔点为 1 770 °C, 密度为  $7.16 \text{ g}/\text{cm}^3$ , 1 585 °C 下通常为立方 C15 结构, 高于该温度通常为六方的 C14 结构。 $\text{Cr}_2\text{Nb}$  为典型拓扑密排结构, 其配位数和空间填充度很高, 晶胞尺寸及位错的滑移矢量大, 位错形核非常困难, 具有优异的高温强度、蠕变抗力和高温耐腐蚀性能, 但其断裂韧性很低, 仅为  $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 断裂方式主要为解

理断裂。

Nb-Si 合金的组成相的尺寸、形态、分布、成分与室温韧性、高温强度及抗氧化性能息息相关。

#### 4.1 室温韧性

Nb-Si 基合金中延性相 Nb<sub>ss</sub> 作为主要增韧相, 以保证合金具有一定的断裂韧性。在室温下, Nb-Si 基合金的断裂机制包括: ①Cr<sub>2</sub>Nb 或 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 颗粒的断裂; ②裂纹沿着 Nb<sub>ss</sub> 与 Cr<sub>2</sub>Nb 或 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的相界面扩展; ③裂纹贯穿脆性相 Cr<sub>2</sub>Nb 和 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>; ④裂纹终止于较大尺寸的 Nb<sub>ss</sub>。自生复合材料中的延性相主要通过裂纹尖端的钝化、裂纹转向、裂纹偏折、裂纹桥接中的一种或多种方式发挥韧化作用。

Nb-Si 基自生复合材料的断裂韧性依赖于延性相 Nb<sub>ss</sub> 的体积分数, 随着延性相 Nb<sub>ss</sub> 体积分数的增加、Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 体积分数的减少而增加。同时, 断裂韧性与 Nb<sub>ss</sub>、Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的几何特征及形态分布也有关联。Yan 等<sup>[32]</sup> 研究了电磁冷坩埚定向凝固 Nb-22Ti-16Si-3Cr-3Al-2Hf 的断裂韧性, 发现合金内 Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 共晶结构可以使晶界大量增加, 提高合金的断裂韧性。原赛男<sup>[33]</sup> 针对 Nb-14Si-22Ti-2Hf-2Al-4Cr, Nb-16Si-24Ti-2Hf-2Al-4Cr 和 Nb-15Si-24Ti-2Hf-2Al-4Cr 合金定向凝固和热处理的断裂韧性进行了测试分析, 发现虽然 Nb-14Si-22Ti-2Hf-2Al-4Cr 合金中 Nb<sub>ss</sub> 相体积分数高达 70%, 明显高于另外两个合金, 但其 Nb<sub>ss</sub> 相以初生枝晶形貌为主, 不发达的枝晶主干与细长的二次枝晶臂均起不到较好的增韧作用, 且会破坏热处理组织的均匀性。另一方面, 在 Nb-16Si-24Ti-2Hf-2Al-4Cr 合金中, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 以四方晶横截面形貌存在, 大尺寸的初生 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相在断裂过程中会成为裂纹源和裂纹扩展通道, 不利于断裂韧性的提高。而在 Nb-16Si-24Ti-2Hf-2Al-4Cr 中, 合金中 Nb<sub>ss</sub> 呈规则网络状结构, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相以孤立增强相均匀分布其中, Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 晶界大量增加, 裂纹通过共晶区域受到的抵抗程度增强, 因此断裂韧性得到了提高。

#### 4.2 高温强度

Nb-Si 基原位复合材料的高温强度与组织内硅化物体积分数有关, 随着硅化物体积分数的增加而增加。Jackson 等<sup>[8]</sup> 的研究表明, 为保证 Nb-Si 基原位复合材料的高温强度, 硅化物体积分数需在 35% 以上。

固溶强化是提高高温合金高温强度的有效手段之一。固溶强化效果取决于组成相的固溶度以及固溶原子与组成相的晶体结构及原子尺寸的差别。Hf, W, Mo 对 Nb-Si 基原位复合材料均有显著的固溶强化作用, Hf 主要固溶于 Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相中, W, Mo 则主要固溶于 Nb<sub>ss</sub>。郑鹏等<sup>[34]</sup> 研究了 Hf 对 Nb-W-Si-B 系合金高温强度和室温延

展性的影响, 发现 Hf 在提高合金高温强度的同时并不降低其室温韧性, Nb-15W-0.5Si-2B-15Hf 合金在 1 400 °C 的压缩屈服强度为 365 MPa。康永旺等<sup>[35]</sup> 发现, Mo 对 Nb-Si 化合物基合金有显著的固溶强化作用, Nb-Mo-Si 合金在 1 500 °C 的压缩屈服强度随着 Mo 和 Si 含量的增大而提高, Nb-18Si-15Mo 合金在 1 500 °C 的压缩屈服强度达到 400 MPa。马朝利等<sup>[36]</sup> 研究的 Nb-16Si-10Mo-15W 合金在室温 ~1 500 °C 具有优异的强度和抗蠕变性能。

#### 4.3 抗氧化性能

纯 Nb 合金的抗氧化性能较差, 主要是由于易氧化, 形成的氧化产物 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 不能提供保护基体的能力, 并且容易开裂剥落。Nb-Si 基自生复合材料大多是在 Nb-Si-Ti 系合金上发展起来的。Menon 等<sup>[37]</sup> 研究了多种 Nb-Ti-Si 系合金的氧化动力学特性, 表明 Nb<sub>ss</sub> 相易氧化且对氧化行为起决定性作用, 通过合金化能够大幅度改善 Nb<sub>ss</sub> 的氧化行为; 虽然硅化物的抗氧化性能远高于 Nb<sub>ss</sub> 相, 但在超高温条件下也会发生氧化, 且难以形成连续的保护性氧化膜<sup>[38]</sup>。

改善 Nb<sub>ss</sub> 相和硅化物相的抗氧化性能、增加新的抗氧化相、优化氧化产物、阻止 O 的扩散等, 是提高合金基体抗氧化性能的关键。通过合金化, 引入抗氧化性能优异的 Laves 相 Cr<sub>2</sub>Nb, 可以显著提高合金高温抗氧化性能。法国 Jean Lamour 机构 Mathieu 等<sup>[39]</sup> 研究了含 Cr 量仅为 2% (原子分数) 的 Nb-25Ti-8Hf-2Cr-2Al-16Si (MASC) 合金, 组织中并未含有 Cr<sub>2</sub>Nb 相。在不同温度下测试其高温抗氧化性, 发现在 1 200 °C/50 h 后增量即为 55 mg/cm<sup>2</sup>。而对于含有 Cr<sub>2</sub>Nb 相的合金抗氧化性能都得到大幅提高, 如郭喜平等<sup>[40]</sup> 发现 Nb-22Ti-14Si-20Cr-3Al-5Hf-1.5B-0.06Y 合金在 1 250 °C/100 h 静态氧化增量为 29.1 mg/cm<sup>2</sup>, 苏琳芬等<sup>[41]</sup> 发现 Nb-24Ti-15Si-13Cr-2Al-2Hf-4B-5Ge 合金的 1 250 °C/100 h 静态氧化增量为 32.1 mg/cm<sup>2</sup>。

#### 4.4 室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能的综合匹配

已有的研究表明, 对于 Nb-Si 金属间化合物基超高温合金, 室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能对组织特征的要求互相矛盾, 很难实现三者之间的协调、匹配。美国加州伯克利大学的 Ritchie 教授<sup>[42]</sup> 曾对 Mo-Si-B 合金室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能对组织特征的要求总结如图 4。具有较小尺寸且不连续  $\alpha$ -Mo 晶粒的组织有利于高温抗氧化性能(图 4a), 因为这种结构能够减小  $\alpha$ -Mo 与氧气结合的几率, 并且提供原子短程扩散的通道, 比粗大晶粒更容易产生化学钝化; 另一方面, 理想的抗蠕变性能要求合金组织中存在大量金属间化合物相包围  $\alpha$ -Mo 晶粒图(4b), 因为这种组织限

制了晶界等快速扩散通道的数量,并且 $\alpha$ -Mo晶粒体积分数较低使得高温时 $\alpha$ -Mo相的相对变形较少,有利于金属间化合物相的重新排列。与之形成对比,合金理想的损伤容限则依赖于尺寸较大并且连续的 $\alpha$ -Mo相(图4c),这是因为 $\alpha$ -Mo晶粒能够通过产生塑性桥接、钝化

裂纹尖端、抑制裂纹扩展,从而达到自身增韧的目的。这一结论同样适用于Nb-Si合金。未来,在合金优化设计的基础上,如何寻求更合适的组织控制途径,实现室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能的综合匹配,是Nb-Si金属间化合物基超高温合金发展的重要研究方向。

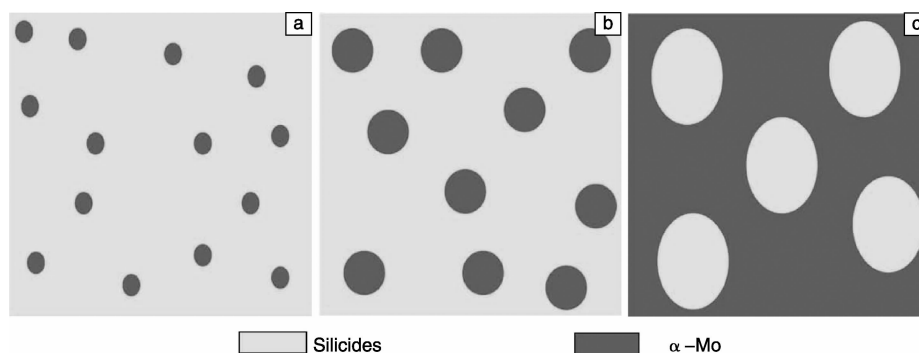


图4 提高Mo-Si-B合金抗氧化性能(a)、抗蠕变性能(b)和损伤容限(c)的理想化组织示意图<sup>[42]</sup>

Fig. 4 Schematic illustrations of the ideal microstructures to improve oxidation resistance (a), creep resistance (b) and damage tolerance (c) of Mo-Si-B alloys<sup>[42]</sup>

## 5 结 语

Nb-Si金属间化合物基超高温合金被认为是最有希望取代第3代Ni基单晶高温合金的候选材料。通过合金化方法改进Nb-Si合金组织特征及关键性能的基础理论正不断趋于完善。目前,室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能等单项指标基本达到航空发动机热端部件的应用要求,借助于抗氧化涂层,1250℃/100h的抗氧化性能达到完全抗氧化级别。但是,由于室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能对组织特征的要求互相矛盾,尚难实现三者之间的综合匹配。

未来,在合金优化设计的基础上,如何寻求更合适的组织控制途径,实现室温韧性、高温强度和高温抗氧化性能的综合匹配,使综合性能指标达到航空发动机热端部件的应用要求,成为Nb-Si金属间化合物基超高温合金发展的重要研究方向。

## 参考文献 References

- [1] Wadsworth J. The Evolution of Technology for Structural Materials over the Last 50 Years[J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2007, 59(2): 41-47.
- [2] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. A Review of Very-High Temperature Nb-Silicide-Based Composites[J]. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2003, 34(10): 2043-2052.
- [3] Peng Zhihui (彭志辉). *Processing Technologies for Rare Metal Materials* (稀有金属材料加工工艺学)[M]. Changsha: Central South University Press, 2003, 10: 98.
- [4] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. The Balance of Mechan-

ical and Environmental Properties of a Multi-Element Niobium-Niobium Silicide-Based In Situ Composite[J]. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 1996, 27A(12): 3801-3808.

- [5] Jackson M R, Bewlay B P, Rowe R G, et al. High-Temperature Refractory Metal-Intermetallics Composites [J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 1996, 48(1): 39-44.
- [6] Bewlay B P, Lewandowski J J, Jackson M R. Refractory Metal-Intermetallic In-Situ Composites for Aircraft Engines[J]. *Journal of Metals*, 1997, 49(8): 44-45.
- [7] Bewlay B P, Jackson M R, Subramanian P R. Processing High-Temperature Refractory-Metal Silicide In-Situ Composites [J]. *Journal of Metals*, 1999, 51(4): 32-36.
- [8] Jackson M R, Bewlay B P, Zhao J C. *Niobium-Silicide Based Composites Resistant to High Temperature Oxidation*; USA, US0066578[P]. 2003-04-10.
- [9] Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites[J]. *MRS Bulletin*, 2003, 28(9): 646-653.
- [10] Jackson M R, Bewlay B P, Zhao J C. *Nb-Based Silicide Composites Resistant to High Temperature Oxidation*; USA, US691365B2[P]. 2005-07-05.
- [11] Bewlay B P, Jackson M R, Gigliotti M F X. Niobium Silicide High Temperature In-Situ Composites [M]// Westbrook J H, Fleischer R L. *Intermetallic Compounds: Vol. 3, Principles and Practice*. Manhattan, NY: John Wiley & Sons, LTD, 2002: 541-550.
- [12] Bewlay B P, Cretegnny L, Subramanian P R, et al. *Refractory Metal Intermetallic Composites Based on Niobium-Silicides and Related Articles*; USA, US7704335B2[P]. 2010-04-27.
- [13] Vellios N, Tsakiroopoulos P. The Role of Fe and Ti Additions in the Microstructure of Nb-18Si-5Sn Silicide Based Alloys[J]. *Intermetallics*, 2007, 15: 1529-1537.

- [14] Vellios N, Tsakiroopoulos P. Study of the Role of Fe and Sn Additions in the Microstructure of Nb-24Ti-18Si-5Cr Silicide Based Alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 1 729-1 736.
- [15] Li Zifu, Tsakiroopoulos P. Study of the Effects of Ge Addition on the Microstructure of Nb-18Si In-Situ Composites[J]. *Intermetallics*. 2010, 18(5): 1 072-1 078.
- [16] Li Zifu, Tsakiroopoulos P. Study of the Effect of Ti and Ge in the Microstructure of Nb-24Ti-18Si-5Ge In-Situ Composite[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(9): 1 291-1 297.
- [17] Xu Huibin(徐惠彬), Sha Jiangbo(沙江波), Zhang Hu(张虎), et al. *Progress in Nb-Si Intermetallics and Thermal Barrier Coatings for High-Temperature Applications*[R]. Beijing: Beihang University, 2008.
- [18] Zhou J R, Sha J B. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of an Nb-16Si In-Situ Composite with Fe Additions Prepared by Arc-Melting[J]. *Intermetallics*, 2013, 34: 1-9.
- [19] Yuan Sainan, Jia Lina, Ma Limin, et al. The Microstructure Optimizing of the Nb-14Si-22Ti-4Cr-2Al-2Hf Alloy Processed by Directional Solidification[J]. *Materials Letters*, 2012, 84: 124-127.
- [20] Wang Jun, Guo Xiping, Guo Jinming. Effects of B on the Microstructure and Oxidation Resistance of Nb-Ti-Si-Based Ultra High-Temperature Alloy[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2009, 22(5): 544-550.
- [21] Qu Shiyu, Han Yafang, Kang Yongwang. Effects of Alloying Elements on Phase Stability in Nb-Si System Intermetallics Materials[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(5-6): 810-813.
- [22] Zhao J C, Jackson M R, Peluso L A. Determination of the Nb-Cr-Si Phase Diagram Using Diffusion Multiples[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(20): 6 395-6 405.
- [23] Yang Y, Chang Y A, Zhao J C, et al. Thermodynamic Modeling of the Nb-Hf-Si Ternary System[J]. *Intermetallics*, 2003, 11(5): 407-415.
- [24] Mendiratta M G, Dimiduk D M. Phase Relations and Transformation Kinetics in the High Nb Region of the Nb-Si System[J]. *Scripta Materialia*, 1991, 25(1): 237-242.
- [25] Tian Y X, Guo J T, Zhou L Z, et al. Microstructure and Room Temperature Fracture Toughness of Cast Nb<sub>ss</sub>/Silicides Composites Alloyed with Hf[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(17-18): 2 657-2 660.
- [26] Chan K S. Alloying Effects on Fracture Mechanisms in Nb-Based Intermetallic In-Situ Composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 329: 513-522.
- [27] Chan K S. Alloying Effects on the Fracture Toughness of Nb-Based Silicides and Laves Phases[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 409(1): 257-269.
- [28] Chen Yue, Shang Jiaxiang, Zhang Yue. Effects of Alloying Element Ti on  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Nb<sub>3</sub>Al from First Principles[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19: 016215.
- [29] Sha Jiangbo, Hirai H, Tabaru T, et al. Mechanical Properties of As-Cast and Directionally Solidified Nb-Mo-W-Ti-Si In-Situ Composites at High Temperatures[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 4(1): 85.
- [30] Yu J L, Zhang K F. Tensile Properties of Multiphase Refractory Nb-16Si-2Fe In-Situ Composite[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(7): 714-717.
- [31] Geng Jie, Tsakiroopoulos P, Shao G S. A Thermo-Gravimetric and Microstructure Study of the Oxidation of Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Based In Situ Composites with Sn Addition[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(3): 270-281.
- [32] Yan Yuncheng, Ding Hongsheng, Kang Yongwang, et al. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Nb-Si Based Alloy Processed by Electromagnetic Cold Crucible Directional Solidification[J]. *Materials & Design*, 2014, 55: 450-455.
- [33] Yuan Sainan(原赛男). *Microstructure Optimization and Research on Mechanical Properties of Nb-Si-Ti-Cr-Al-Hf Alloys Processed by Directional Solidification*(Nb-Si-Ti-Cr-Al-Hf 合金的定向凝固组织优化及力学性能研究)[D]. Beijing, Beihang University, 2014.
- [34] Zheng Peng(郑鹏), Sha Jiangbo(沙江波), Liu Dongming(刘东明), et al. Hf 对 Nb-15W-5Si-2B 合金室温和高温力学性能的影响[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*(航空学报), 29(1): 227-232.
- [35] Kim W Y, Tanaka H, Hanada S. Microstructure and High Temperature Strength at 1 773 K of Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Composites Alloyed with Molybdenum[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(6): 625.
- [36] Ma C L, Li J G, Tan Y, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> In Situ Composites in Nb-Mo-Si and Nb-W-Si Systems[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 386(1): 375-383.
- [37] Menon E S K, Mendiratta M G, Dimiduk D M. High Temperature Oxidation Mechanisms in Nb-Silicide Bearing Multicomponent Alloys[J]. *Structural Intermetallics*, 2001: 591-600.
- [38] Menon E S K. Phase Transformation and Oxidation Resistance of Nb-Ti-Si-Based Alloys[C]// Kim Y W, Careiro T. *Niobium for High Temperature Applications*. Warrendale, Pennsylvania: The Minerals, Metals & Materials Society, 2004: 63-74.
- [39] Mathieu S, Knittel S, Berthod P, et al. On the Oxidation Mechanism of Niobium-Based In-Situ Composites[J]. *Corrosion Science*, 2012, 60: 181-192.
- [40] Chen Liqun(陈丽群), Guo Xiping(郭喜平). Nb-Ti-Si-Cr 基超高温合金在 1 250 °C 下的氧化行为[J]. *Hot Working Technology*(热加工工艺), 2013, 42: 50-53.
- [41] Su Linfen, Jia Lina, Weng Junfei, et al. Improvement in the Oxidation Resistance of Nb-Ti-Si-Cr-Al-Hf Alloys Containing Alloyed Ge and B[J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 460-465.
- [42] Lemberg J A, Ritchie R O. Mo-Si-B Alloys for Ultrahigh-Temperature Structural Applications[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 3 445-3 480.

(编辑 易毅刚 惠琼)