

热处理对 Nb-35Ti-4C 合金微观组织和力学行为的影响

魏文庆¹, 刘炳强¹, 姜军生¹, 崔大伟¹, 魏尊杰², 陆述田¹

(1. 潍坊学院, 山东 潍坊 261061)

(2. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 采用 XRD、SEM 和 XRD 对 Nb-35Ti-4C 合金热处理前后的相组成、界面结构、组织演变及力学行为进行研究。结果表明: 热处理前后合金均由 Nbss 和(Nb, Ti)C 构成。热处理过程中 Nbss 内部析出长条状的二次(Nb,Ti)C; (Nb,Ti)C 内则析出长条状的二次 Nbss。二次 Nbss 依附于 fcc (Nb, Ti)C 的密排面(111)面形核, 与母相(Nb, Ti)C 满足(N-W)位相关系: $[0\bar{1}1]_{(Nb,Ti)C} // [001]_{Nbss}$, $(111)_{(Nb,Ti)C} // (110)_{Nbss}$ 。碳化物与 Nbss 具有洁净良好的界面结合。热处理后单相(Nb,Ti)C 变为(Nb, Ti)C+二次 Nbss 的共析组织。纳米压痕测试表明共析组织转变降低了碳化物的脆性, 提高了合金的韧性。

关键词: Nb-35Ti-4C 合金; 微观组织; 位相关系

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0777-06

发动机推重比的提高依赖于涡轮前端温度的升高, 其关键热端部件要在超高温及复杂载荷条件下长期服役^[1,2]。铌基金属体系在熔点、密度和强度等方面表现出的诱人性能使得研究人员将其作为超越镍合金的重要候选材料之一^[3-5]。纯铌的室温韧性不足; 且使用温度超过 900 °C 时强度降低明显^[6]。Ti 是铌晶格有效的固溶强化元素^[7]; 在单相 Nb-Ti 基体中引入高熔点、高硬度的碳化物, 通过沉淀强化的方法能够进一步提高其高温强度^[8-11]。I. P. Jones 等人熔铸法制备的 Nb-20Ti-20C 具有良好的室温韧性, 并且真空 1200 °C 压缩屈服强度达到 197 MPa (相同条件下纯铌为 70 MPa)^[12,13]。

综上所述, 韧性铌基体+脆性碳化物两相组织匹配的铌合金可以作为新型铌合金的研究方向, 强化相的热稳定性及相转变等基础科学问题亟待进行研究。因此, 本工作深入研究了热处理过程中 Nb-35Ti-4C 合金的微观组织演变, 碳化物的相转变及其变形行为。

1 实验

原材料采用 1 级铌锭(99.7%), 0 级海绵钛和 TiC 粉末。合金制备在水冷铜坩埚非自耗钨极电弧炉(型号: WK-II)中进行, 每个纽扣锭质量为 30 g。熔化

前将 TiC 粉末包裹好放在坩埚底部; 铌块和海绵钛混合均匀放在坩埚上部。熔炼前抽真空后反充氩气作为保护气氛, 铸锭经过 5 次反转重熔。合金名义成分为 Nb-35Ti-4C, 在铸锭上用线切割切取 10 mm×10 mm×3 mm 的热处理试样, 真空封装在石英管中进行热处理。热处理完成快速取出石英管敲碎, 将试样淬入冷水中。

合金的相组成通过 X'Pert-Pro 型 X 射线衍射仪进行物相分析; 利用 JSM-6460 型扫描电镜和 Tecnai F30 透射电镜对试样的微观组织形貌进行观察和分析。热处理前后合金相界面的微观力学变形行为采用 Nano Indenter'XP 纳米压痕设备进行分析 and 检测。

2 结果与讨论

2.1 Nb-35Ti-4C 合金的相组成

图 1 为 Nb-35Ti-4C 合金铸态及 900 °C/24 h、1100 °C/24 h 和 1100 °C/72 h 热处理后 XRD 图谱。标定得出热处理前后合金均由铌基固溶体(Niobium solid solution, Nbss)和(Nb,Ti)C 两相构成。

根据 XRD 图谱利用直线外推法计算得出热处理前后 Nb-35Ti-4C 合金 Nbss 和(Nb,Ti)C 的晶格常数如表 1 所示。根据标准 PDF 卡片利用图解外推法计算得

收稿日期: 2016-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(51004077); 山东省科技发展计划(攻关)项目(2011GGX10226); 山东省优秀中青年科学家奖励基金(BS2010CL046)

作者简介: 魏文庆, 男, 1982 年生, 博士, 讲师, 潍坊学院机电与车辆工程学院, 山东 潍坊 261061, 电话: 0536-8785507, E-mail: hitweiwenqing@126.com

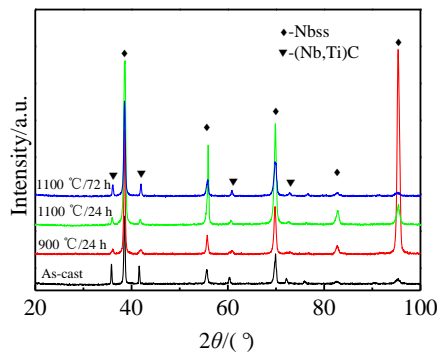


图 1 热处理前后 Nb-35Ti-4C 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Nb-35Ti-4C alloys before and after heat-treatment

表 1 热处理前后 Nbss 和(Nb,Ti)C 的晶格常数

Table 1 Lattice constants of Nbss and (Nb,Ti)C before and after heat-treatment (nm)

Lattice constants	As-cast	900 °C/24 h	1100 °C/24 h	1100 °C/72 h
a_{Nbss}	0.3300	0.3297	0.3299	0.3297
$a_{\text{(Nb,Ti)C}}$	0.4345	0.4319	0.4316	0.4314

到标准 Nb (PDF: 35-0789)、NbC(PDF: 65-0281)、(Nb, Ti)C(PDF: 47-1418)和 TiC(PDF: 65-0242)的晶格常数分别为 0.3306、0.4473、0.4415 和 0.4327 nm。

铌具有能对一定粒子迁移和溶解的体心立方结构,室温下能够固溶大量的 Ti 元素和极少量的 C 元素。Ti 固溶进入 Nb 晶格部分取代 Nb 原子,引起晶格畸变。由于 Ti 的原子半径小于 Nb,导致 Nbss 的晶格常数减

小至~0.33 nm (表 1)。热处理过程中 Nbss 的晶格常数保持恒定。

与 Nbss 变化规律不同,图 1 中(Nb,Ti)C 相的衍射峰角度(例如: 2θ 为 41.5° 和 60.2°) 随热处理温度的升高和保温时间的延长向右偏移,晶格常数持续减小(表 1)。一方面,(Nb,Ti)C 是 NbC 和 TiC 的无限互溶体,且 NbC 的晶格常数(0.4473 nm)高于 TiC(0.4327 nm)。因此,热处理过程中(Nb,Ti)C 晶格常数的持续减小对应于碳化物中金属元素 Nb 相对含量的减少。另一方面,热处理后(Nb,Ti)C 的晶格常数为 0.4316 nm 左右,小于 TiC 的晶格常数 0.4327 nm。据文献报道,Nb-Ti-C 合金中的(Nb,Ti)C 存在碳原子缺失^[14]。当(Nb,Ti)C 内部 C 含量不足时,金属原子(Nb 或 Ti)八面体间隙中的 C 原子位置存在大量的空位,导致非化学计量比 (Nb,Ti)C_x 的密度和晶格常数低于标准化学计量比的(Nb,Ti)C,下降幅度与(Nb,Ti)C 内含 C 量有关。碳化物中 C 原子缺失导致其晶格常数小于 TiC。当 C 原子缺失达到一定程度时会使(Nb,Ti)C 形成有序化结构, C 空位呈规则空间排列,形成有序化的(Nb,Ti)₂C。

2.2 铸态 Nb-35Ti-4C 合金的微观组织结构

铸态 Nb-35Ti-4C 合金微观组织如图 2 所示,与 XRD 分析结果相一致,合金由 Nbss 和(Nb,Ti)C 两相构成。图 2a 为二次电子照片,图 2b 为图 2a 对应的背散射电子照片。铸造法制备 Nb-35Ti-4C 合金为非平衡凝固,冷却速度较快,使得初生的 Nbss 生长成为树枝晶。随 Nbss 枝晶的生长剩余液相被排挤到枝晶间,最

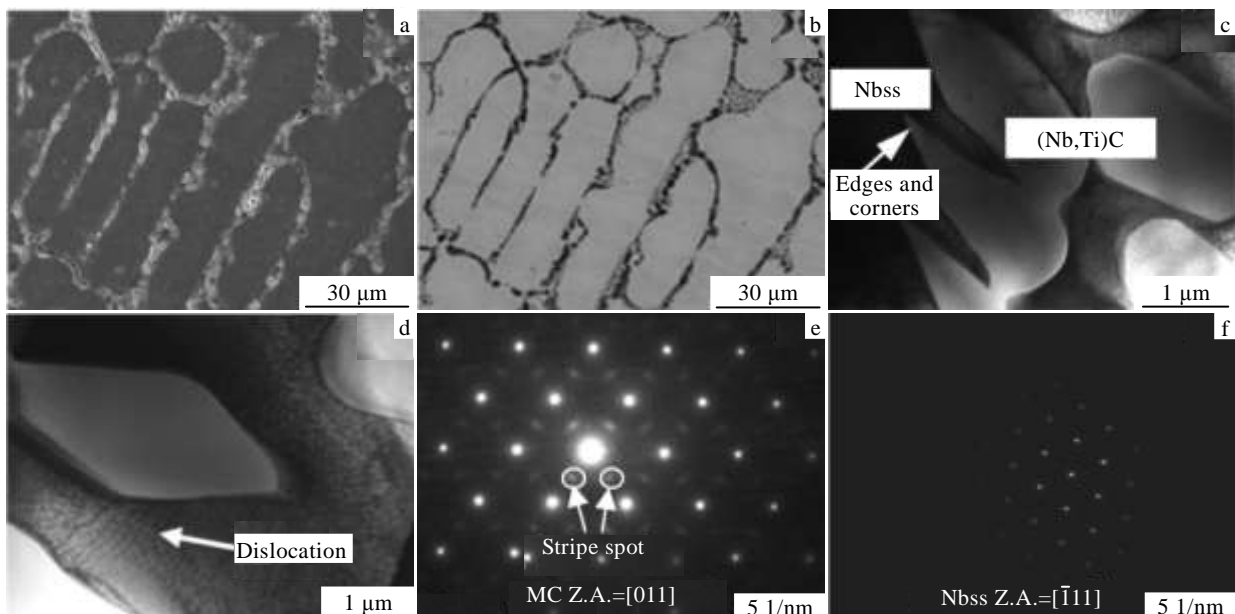


图 2 铸态 Nb-35Ti-4C 合金微观组织

Fig.2 Microstructures of Nb-35Ti-4C alloy: (a) SE image, (b) BSE image, (c, d) TEM bright field images of eutectic structure, (e) SAED pattern of (Nb,Ti)C, and (f) SAED pattern of Nbss

终凝固成为 Nbss+(Nb,Ti)C 两相的共晶组织。枝晶间共晶组织 TEM 明场像如图 2c 和图 2d 所示,通过选区电子衍射斑点标定确定照片中衬度较亮的区域为 fcc 的(Nb,Ti)C 相(图 2e),衬度较暗的区域为 bcc 的 Nbss 相(图 2f)。(Nb,Ti)C 与 Nbss 具有较洁净的界面,界面结合良好且不存在反应产物。由于 NbC 和 TiC 的热膨胀系数分别为 6.65×10^{-6} 和 $7.74 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, (Nb,Ti)C 为两者混合物其热膨胀系数应介于两者之间,与 Nbss 的热膨胀系数 $7.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 相差不大,从高温冷却下来界面应力小不至于引起界面开裂。图 2c 和图 2d 共晶组织中(Nb,Ti)C 形貌表现为粒状或枝晶状,宽度大约 $1 \mu\text{m}$,长度为 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 不等,且颗粒前端具有较为明显的棱角,表明合金中(Nb,Ti)C 长大过程中其晶核前端与共晶熔液之间的界面能存在较大的各向异性。此外,图 2d 中 Nbss 内存在明显的网状位错,这是由于快速凝固过程中 Nbss 和碳化物的热力学参数差异导致的。

值得注意的是图 2e 的主衍射斑点之间存在衍射

强度较弱的新斑点,该斑点为条状而非圆点,证明(Nb,Ti)C 内存在 C 原子缺失,只是其缺失程度未能达到有序化的程度^[15]。

2.3 热处理后 Nb-35Ti-4C 合金的微观组织结构

图 3 为 Nb-35Ti-4C 合金热处理后的微观组织形貌及选区电子衍射斑点。其中,图 3a, 3b, 3c 分别为合金经过 $900 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$, $1100 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ 和 $1100 \text{ }^\circ\text{C}/72 \text{ h}$ 热处理后的微观组织形貌,图中 Nbss 内部析出针状的二次(Nb,Ti)C;枝晶间(Nb,Ti)C 中同样析出大量的二次 Nbss,铸态的单相碳化物转变成为(Nb,Ti)C 和 Nbss 两相共析组织。二次 Nbss 和二次(Nb,Ti)C 的析出转变程度随热处理温度的升高和热处理时间的延长而更加明显。图 3d 为合金经过 $1100 \text{ }^\circ\text{C}/72 \text{ h}$ 热处理后的 TEM 明场像,图中 Nbss 内析出条状的二次(Nb,Ti)C,长度约为 500 nm (图 3d 中插图)。Nbss 内二次析出相(Nb,Ti)C 形成是由于熔铸法制备合金快速凝固过程中 Nbss 内固溶过饱和的 C 元素在热处理时脱溶析出引起的。

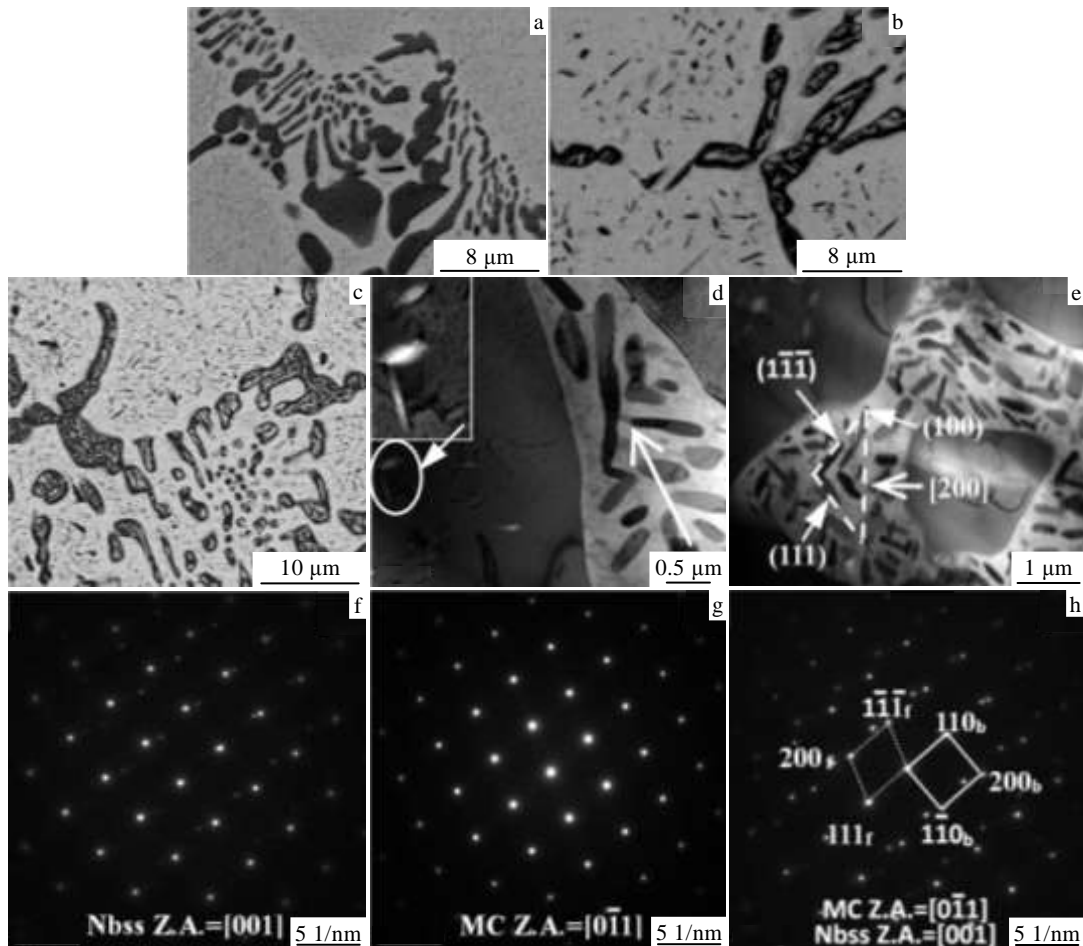


图 3 热处理后 Nb-35Ti-4C 合金微观组织形貌

Fig.3 Microstructures of Nb-35Ti-4C alloy after heat treatment: (a) heat-treated at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h; (b) heat-treated at $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h; (c) heat-treated at $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 72 h; (d, e) TEM bright field images of Nbss precipitation within (Nb, Ti)C; (f) SAED pattern of Nbss; (g) SAED pattern of (Nb,Ti)C; (h) SAED pattern of interface

图 3d 和图 3e 共晶组织 TEM 明场像中(Nb,Ti)C 内部析出的二次 Nbss 为长条状。值得关注是, 图 3d 中二次 Nbss 在(Nb,Ti)C 内呈现出近似规律的空间排布, 表现为二次 Nbss 析出相的长边与(Nb,Ti)C 枝晶臂的伸展方向(图 3d 中箭头)成一个近似的夹角。该结果表明热处理过程中 Nb-35Ti-4C 合金碳化物内部二次 Nbss 的形核长大具有一定的规律性。

图 3e 中二次 Nbss 析出相除部分呈现为沿生长方向对称分布(图中标注)外, 部分析出相呈近似规律的平行排列。为研究二次 Nbss 的形核长大规律, 对图 3e 中标注的规则分布二次 Nbss 进行 TEM 分析。其中, (Nb,Ti)C 母相、二次 Nbss 及两者界面的复合衍射斑点分别如图 3f, 3g, 3h 所示, 标定得出图 3e 中 fcc 结构(Nb,Ti)C 母相与规则析出 bcc 结构的二次 Nbss 之间存在面心立方和体心立方结构常见的位相关系(Nishiyama-Wassermann (N-W) OR) 即

$$[0\bar{1}1]_{(Nb,Ti)C} // [001]_{Nbss} \quad (1)$$

$$(111)_{(Nb,Ti)C} // (110)_{Nbss} \quad (2)$$

面心立方结构中 2 个密排面的夹角为 109.48° 或 70.52° , 该结果与图 3e 中规则分布的二次 Nbss 夹角完全一致。因此, 可以确定不同生长方向的长条状析出 Nbss 与(Nb,Ti)C 界面的取向恰好都是其各自的密排方向和密排面。进一步标定得出规则分布二次 Nbss 形核析出依附与母相(Nb,Ti)C 的 2 个密排面(111)、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 面以及凝固过程中(Nb,Ti)C 的生长方向[200], 该生长方向与(Nb,Ti)C 在[100]方向为非小平面生长且容易长大相一致。

TiC 的热力学稳定性高于 NbC, 并且铸态(Nb,Ti)C 中存在 C 原子缺失, 上述因素导致热处理过程中(Nb,Ti)C 通过析出 Nb 原子为主的二次 Nbss 向更稳定的 TiC 的转变。二次 Nbss 析出过程中依附(Nb,Ti)C 能量最低的晶面析出最为容易, 导致二次 Nbss 析出与(Nb,Ti)C 基体存在一定的取向关系。

综上可知, 二次 Nbss 从(Nb,Ti)C 中析出时首先依附于面心立方(Nb,Ti)C 的密排面(111)面形核, 此时 Nbss 的(110)面与(111)面平行且呈错配度很小的半共格关系, 由于半共格界面较平滑, 界面迁移率低, 容易生长; 而与(110)面垂直的 $(1\bar{1}0)$ 或 $(\bar{1}10)$ 等面由于是非共格界面, 界面迁移率高, 不容易生长。因此, 二次 Nbss 相生长时在平行于半共格界面的方向上伸展的较快, 而在垂直于半共格界面的方向上伸展的较慢, 最后就形成了长条状。

2.4 二次 Nbss 析出对碳化物变形行为的影响

图 4 为热处理前后共晶组织 Nbss 与(Nb,Ti)C 界面残留压痕形貌及其纳米压痕测试曲线。图 4a 铸态共晶

组织残留压痕 Nbss 一侧出现明显的压痕凸起现象(pile-up), 结果表明合金中 Nbss 相具有较好的塑性变形能力。但是, 图 4a 中(Nb,Ti)C 侧压痕凸起不明显, 并且界面残余压痕在(Nb,Ti)C 内部产生了明显的裂纹(图 4a 插图), 裂纹始于压痕深处延伸至(Nb,Ti)C 与 Nbss 的边界时受到 Nbss 的阻止裂纹被中断。图 4a 残留压痕中变形后的 Nbss 与(Nb,Ti)C 界面变形处界面结合良好, 表明 Nbss 与增强相(Nb,Ti)C 优良的界面结合能力。图 4b 为合金经过 $1100^\circ\text{C}/72\text{ h}$ 热处理后残留压痕背散射电子照片, 图中插图为其二次电子形貌。残留压痕周围存在明显的凸起现象, 与铸态合金界面残留压痕相比(Nb, Ti)C 相中的裂纹消失。

图 4a 与图 4b 中残留压痕对应的位移-加载曲线如图 4c 所示, 位移-硬度曲线如图 4d 所示。铸态条件下 Nbss 与(Nb, Ti)C 界面(图 4c 中曲线 A) 位移-加载曲线的前半段(0~650 nm)斜率高于后半段(650~1000 nm), 表明加载过程中界面处的力学行为随压入深度的变化而有所改变。更值得关注的是, 在 650 nm 处存在明显的位移突变(Pop-in)现象(图中圈内标注), 在压力载荷恒定的情况下发生位移突变。图 4d 铸态 Nbss 与(Nb,Ti)C 界面位移-硬度曲线(曲线 A)的硬度值随压入深度的增加而减小。结合图 4a 碳化物裂纹的形成可知, 由于硬脆的碳化物变形困难, 导致纳米压痕测试初期界面处表现出较高的硬度值; 随压头压入深度的增加, 难变形的碳化物产生脆性破裂, 界面承受载荷的能力降低导致出现位移突变; 随着压入深度的继续增加, 加载载荷转为由破碎碳化物底部的 Nbss(基底效应)和界面处的 Nbss 共同承载, 导致所测的硬度值持续下降。

与铸态共晶组织 Nbss 与(Nb,Ti)C 界面位移-加载曲线和位移-硬度曲线的变化规律不同, 图 4c 中热处理后 Nbss 与(Nb,Ti)C 界面位移-加载曲线(曲线 B)在加载和卸载阶段均为连续变化, 压力变化平稳, 表明热处理后界面的硬度在测量过程中随压痕深度的增加保持恒定, 对应于图 4d 中热处理后 Nbss 与(Nb, Ti)C 界面的位移-加载曲线(曲线 B)在纳米压痕连续测量过程中波动较小。结合图 4b 界面残留压痕形貌可知, 热处理后共析转变组织具有更好的协调变形行为, 碳化物的脆性断裂消失, 有助于提高合金的韧性。因此, 热处理后合金中单一(Nb,Ti)C 相转变的 Nbss 和(Nb,Ti)C 的两相共析组织能够有效降低大块(Nb,Ti)C 的脆性, 提高合金的韧性; 使高硬度的(Nb,Ti)C 通过与 Nbss 结合良好的界面起到增强 Nb-Ti-C 合金韧性的作用。

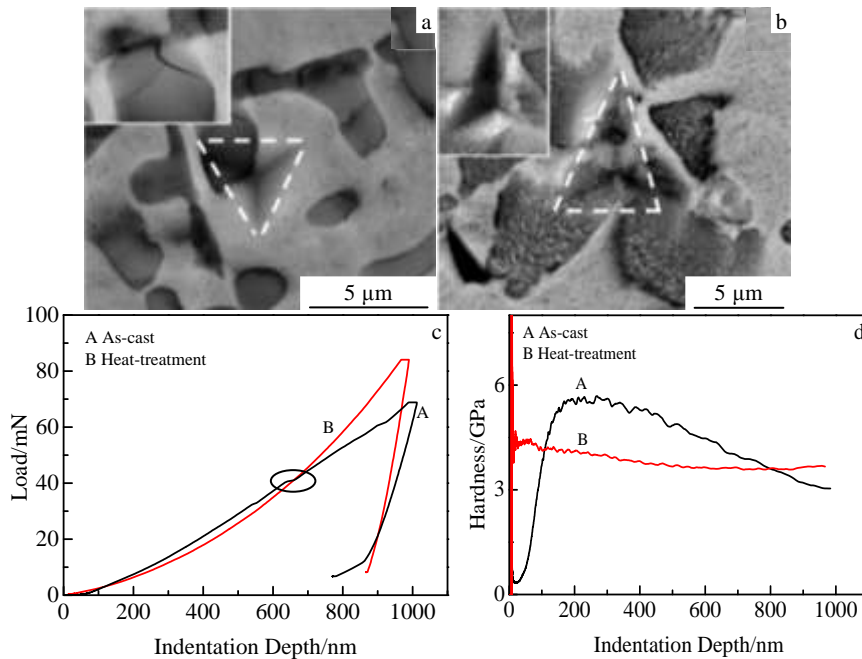


图4 热处理前后界面残留压痕照片及纳米压痕测试曲线

Fig.4 BSE and SE images of the interface Berkovich imprints (a, b) and nanoindentation test curves (c, d): (a) as-cast state, (b) heat-treated state at 1100 °C for 72 h, (c) load curves corresponding to indentation depth, and (d) hardness curves corresponding to indentation depth

3 结论

1) 铸态 Nb-35Ti-4C 合金由 bcc Nbss 和 fcc (Nb, Ti)C 两相构成。凝固组织由初生 Nbss 枝晶和枝晶间 Nbss+(Nb,Ti)C 两相共晶组织构成。(Nb,Ti)C 形貌为具有明显棱角的粒状或枝晶状, 与 Nbss 具有洁净的界面, 且(Nb,Ti)C 内部存在 C 原子缺失。

2) 热处理后 Nbss 内析出长条状的二次 Nbss; (Nb,Ti)C 内析出二次 Nbss, 铸态单相的碳化物变为 Nbss+(Nb,Ti)C 共析组织。二次 Nbss 和二次(Nb,Ti)C 的析出程度随热处理温度的升高和保温时间的延长而更加明显。热处理后共析转变组织具有更好的协调变形行为, 热处理后合金的韧性得到提高。

3) 二次 Nbss 依附于 fcc (Nb,Ti)C 的密排面(111)面形核, 在半共格界面(110)面方向生长的较快, 在垂直与半共格界面的(1 $\bar{1}$ 0)或($\bar{1}$ 10)面方向生长较慢, 导致 Nbss 生长成为规则排布的长条状。二次 Nbss 与母相(Nb,Ti)C 满足位相关系: $[0\bar{1}1]_{(Nb,Ti)C} // [001]_{Nbss}$, $(111)_{(Nb,Ti)C} // (110)_{Nbss}$ 。

参考文献 References

[1] Wang Zhanxue(王占学), Liu Zengwen(刘增文). *Aeroengine* (航空发动机)[J], 2010, 36(1): 58

[2] Dong Zhiguo(董志国), Wang Ming(王 鸣). *Journal of Iron and Steel Research* (钢铁研究学报)[J], 2011, 23(8): 455

[3] Heilmaier M, Krüger M. *JOM*[J], 2009, 61(7): 61

[4] Tian Y X, Guo J T. *Materials and Design*[J], 2009, 30(12): 2274

[5] Perkins R A, Chiang K T. *Scripta Metal*[J], 1988, 22(3): 419

[6] Zelenitsas K, Tsakirooulos P. *Mater Sci Eng A*[J], 2006, 416(2): 269

[7] Leonard K J, Mishurda J C. *Metall Mater Trans B*[J], 2000, 31(6): 1305

[8] Wei W Q, Wang H W. *Mater Sci Technol*[J], 2011, 27(12): 1770

[9] Wei Wenqing, Wang Hongwei. *Materials and Design*[J], 2013, 46(4): 1

[10] Yu Chenxu, Xiao Lairong. *Transactions of Materials and Heat Treatment*[J], 2012, 33(11): 40

[11] Ono K, Moriyama J. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1981, 79(2): 255

[12] Jiao H S, Jones I P. *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 484(2): 359

[13] Ding R G, Jones I P. *Mater Sci Technol*[J], 2010, 26(2): 323

[14] Wei Wenqing(魏文庆), Wei Zunjie(魏尊杰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1458

[15] Wei W Q, Wang H W. *Mater Sci Technol*[J], 2013, 29(6): 733

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Behavior of Nb-35Ti-4C Alloy

Wei Wenqing¹, Liu Bingqiang¹, Jiang Junsheng¹, Cui Dawei¹, Wei Zunjie², Lu Shutian¹

(1. Weifang University, Weifang 261061, China)

(2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The phase composition, interface structure, microstructure evolution and mechanical behavior of the Nb-35Ti-4C alloy before and after heat-treatment were comprehensively investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and Nano Indenter'XP. The results show that as cast and heat treated Nb-35Ti-4C alloy consists of Niobium solid solution (Nbss) and carbide of (Nb, Ti)C. The numerous secondary (Nb, Ti)C with several nanometers in size precipitates from Nbss matrix during heat treatment. Furthermore, the secondary Nbss with a reticular structure distribution also precipitates from carbide, the phase transformation of the carbide can be summarized as (Nb, Ti)C→(Nb, Ti)C+Nbss. The secondary Nbss nucleates along the close-packed surface (111) of fcc (Nb, Ti)C at the early state of heat-treatment, and the strip secondary Nbss and the (Nb, Ti)C matrix adopt a well-defined orientation relationship (OR): $[0\bar{1}1]_{(Nb,Ti)C} // [001]_{Nbss}$, $(111)_{(Nb,Ti)C} // (110)_{Nbss}$. The hard carbide has a strong bonding with the Nbss, and the eutectoid transformation of the large sized carbide after heat treatment leads to less possibility for the cracks formation on the carbide surface, which in turn improves the toughness.

Key words: Nb-35Ti-4C alloy; microstructure; orientation relationship

Corresponding author: Lu Shutian, Master, Associate Professor, School of Mechanical-electronic and Vehicle Engineering, Weifang University, Weifang 261061, P. R. China, Tel: 0086-536-8785603, E-mail: lust1998@126.com