

超高温 Nb-Si 基复合材料研究现状

徐严谨^{1,2,3}, 褚楚^{1,2,3}, 侯红亮^{1,2,3}, 韩宝帅^{1,2,3}, 孟宪宇⁴, 骆良顺⁴,
苏彦庆⁴, 郭景杰⁴, 傅恒志⁴

(1. 北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

(2. 塑性成形技术航空科技重点实验室, 北京 100024)

(3. 数字化塑性成形技术及装备北京市重点实验室, 北京 100024)

(4. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 主要论述了 Nb-Si 系原位复合材料的研究近况, 主要总结通过合金化和制备工艺的改善, 以期使室温断裂韧性、高温强度及抗氧化性能获得良好匹配, 对进一步提出优化的制备和研究方案奠定了基础。

关键词: Nb-Si 基复合材料; 合金化; 电弧熔炼; 定向凝固; 超塑性

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2909-10

随着航空事业的迅猛发展, 新一代作战飞机将具有短距起降、高马赫数超音速巡航等特点, 而高推重比航空发动机在其中起到了决定性的作用。因此, 世界航空大国均对此十分重视, 美国国防部制定了“综合高性能涡轮发动机技术”研究计划、英国提出的“先进核心发动机技术”计划等, 都将高推重比发动机作为重点发展目标, 这对于发动机热端结构部件(涡轮盘、涡轮叶片等)提出了巨大的挑战。资料显示, 新一代高推重比发动机的进口温度将达到 1850~1950 °C, 在超气冷技术和热障涂层的保护下, 发动机热端结构部件材料的承温能力必须达到 1200~1400 °C, 而镍基高温合金等针对更高的工作温度难以有所发展, 必须寻求具有更高承温能力和良好综合性能的结构材料^[1]。根据图 1 所示发动机各部分承压及承温情况, 可以看出燃烧室和高压涡轮处的工作温度和受力情况远远高于其他部分^[2]。

铌硅基复合材料具有优异的高温强度和抗蠕变性能, 是发展高推重比航空发动机高压涡轮叶片和导向叶片极具潜力的候选材料。它具有密度低(约 7.59 g/cm³), 承温能力高(1200~1400 °C), 室温断裂韧性好(约 20 MPa·m^{1/2}), 高温强度高(在 1200 °C 时 $\sigma_b > 370$ MPa), 高温持久寿命长(在 1100 °C, 105 MPa 拉应力下超过 500 h)等优点, 作为先进飞机发动机零部件候选材料有着广泛的发展前景。超高温结构材料对性能要求十分苛刻, 要求材料必须在高温强度、蠕变抗力、室温

韧性、抗氧化性和密度等方面达到综合性能平衡。近些年对 Nb-Si 系原位复合材料的研究主要是通过合金化和制备工艺的改善以期使室温断裂韧性、高温强度及抗氧化性能获得良好匹配。

1 Nb-Si 基复合材料的合金化

鉴于 Nb-Si 基复合材料的应用前景以及室温断裂韧性和高温抗氧化性的不足, 可通过优化材料的微观组织和适当的合金化手段来弥补这些缺陷。其成分设计以 Nb-Si 二元相图(如图 2)为基础, 适量添加其

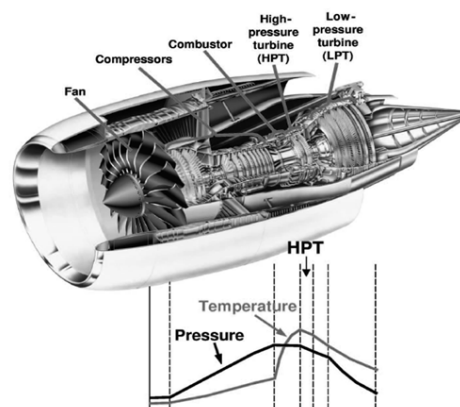


图 1 GE90-115B 发动机结构及承压承温图

Fig.1 Schematic of the engine of GE90-115B and its temperature and pressure resistance^[2]

收稿日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(51405458)

作者简介: 徐严谨, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 中航工业北京航空制造工程研究所, 北京 100024, 电话: 010-85701237, E-mail: xumuran@sohu.com

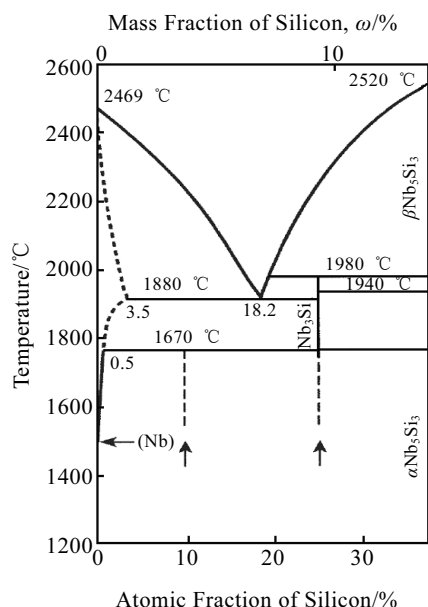


图 2 Nb-Si 二元相图

Fig.2 Binary Nb-Si phase diagram representing the basis for the NbSi-based in-situ composites (the range of Si concentrations investigated is shown by the vertical arrows)^[1]

他合金元素来获得更好的性能。Nb-Si 二元合金的共晶点温度为 1880 °C，共析点温度为 1670 °C。硅在铌固溶体相中的溶解度基本上不随温度的变化而改变，硅化物一般通过共晶转变及共析转变得得到，材料组织稳定，决定了材料能够获得优异的热力学稳定性。

国内外一些学者已经在铌硅基复合材料的开发与应用上取得了卓越的成就，研究可知，铌硅材料合金化通常添加的合金元素包括 Ti、Cr、Al、Hf、Ta、Fe、Sn、W、Mo、B 和 Y 等。美国通用电气公司的材料研究人员开发了 Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si 合金系，具有较好的综合力学性能。而日本高温材料研究所^[3]开发的 Nb-Si 合金体系主要添加了 W、Mo 等元素，也提高了材料的力学性能和高温抗氧化性。而国内的一些高校和科研院所，如西北工业大学，哈尔滨工业大学，上海交通大学和北京航空材料研究院等近些年也十分重视对 Nb-Si 基复合材料合金化的开发和研究。

1.1 合金化对 Nb-Si 合金共析转变的影响

Nb-Si 系金属间化合物一般主要由 Nbss 相、Nb₃Si 相、Nb₅Si₃ 相组成。固溶体相 Nbss 具有良好的室温塑性，决定了铌硅基复合材料的塑性变形能力，Nb 可与 Si 元素形成硬脆且在高温下热动力学稳定的金属间化合物 Nb₅Si₃^[4]。其熔点很高可以达到 2520 °C，同时具有优异的高温性能，引起了学者的普遍关注。而 Nb₃Si 是亚稳相，但是其分解条件非常苛刻，Mendiratta 等考

察了 Nb₃Si 共析转变的 TTT 曲线^[5]，如图 3 中黑色虚线所示，发现在鼻点温度 1500 °C，Nb₃Si 需要持续保温 100 h 共析转变才完全发生，Nb₃Si 相转变为 Nbss 和 Nb₅Si₃ 相；Sekido 等^[6]对定向凝固 Nb-17.5Si 合金在 1500 °C 进行退火处理，发现 500 h 后 Nb₃Si 相竟然未完全分解，表现了其共析转变所需时间很长。

虽然 Nb₃Si 相的共析转变非常缓慢，但其分解动力学对合金成分十分敏感，因此可以通过合金化来提高共析转变速度。Miura 等^[7]采用 Pettifor Map 预测合金化元素对材料组成相稳定性的影响，认为 Cr、Mo、V、Zr、Mg 可有效的促进共析转变的进行。在加入 1.5 at% 的 Zr 后，只需在鼻点温度（1500 °C）持续 3 h 就可使 Nb₃Si 的共析转变完成，如图 3 中灰色实线所示。此外，还可得到多种共析 Nbss+Nb₅Si₃ 位向关系。Sekido 等^[6]发现 Ti 可有效地加速 Nb₃Si 的共析分解，添加 10% 的 Ti 元素后，Nb₃Si 共析转变在鼻点温度 1400 °C 只需持续 30 h 就可完全完成，其 TTT 曲线如图 3 中的灰色虚线所示，得到的片层组织更有利于材料的室温韧性。随着 Ti 含量的增加，Nb-Si-Ti 合金系的共晶点向硅含量减小的方向偏移，促进不利于材料蠕变性能的 γ-Nb₅Si₃ 相生成，抑制共析转变的进行，同时也造成合金的熔点下降，使得材料的承温能力降低。

1.2 合金化元素对 Nb-Si 合金组织及结构的影响

合金化所添加元素种类和含量的不同，对合金的相变影响也有千差万别。Bewlay 等^[8-10]发现随着 Nb 含量的减少和 Ti 含量的增加，Nb-Si-Ti 三元相图(如图 4 所示)中的液相面和共晶点也发生改变。Ti 含量不少于 20 at% 时，合金凝固过程中产生 Nbss+γ-Nb₅Si₃ 共晶，Nbss 的中值直径增大明显，而体积分数随着 Ti

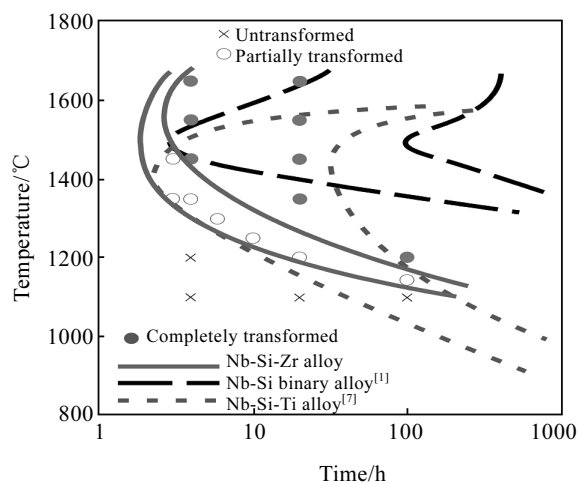


图 3 Nb-Si 合金 TTT 曲线

Fig.3 Time temperature transformation (TTT) diagram of the Nb-Si binary alloy^[5]

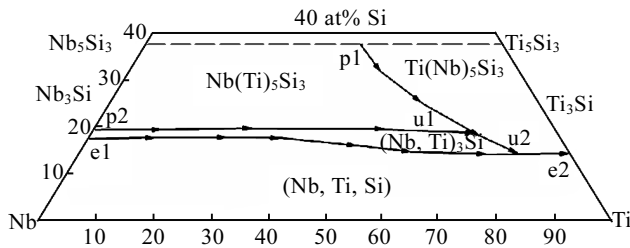


图4 Nb-Si-Ti 三元合金液相线投影图

Fig.4 Liquid Projection of Nb-Ti-Si at the Nb-rich region

含量的增加而增大, 合金在室温压缩产生断裂时无明显塑性变形, 合金的抗压强度由于硬脆的 Nb_3Si 相存在得到了极大的提高。当Ti元素含量达到甚至超过32%时, 合金中的Ti原子置换了Nb原子与Si原子发生反应产生六方结构的 Ti_3Si 相, 因此, 为了使元素钛对铌硅基合金相变及性能的影响达到最优的综合效果, 通常添加的钛元素含量应少于25%。

Nb_3Si 相的产生与Hf含量有关, 当不含Hf或者其含量较低时, 凝固过程中有 Nb_3Si 产生, 当Hf含量高于8%时, 凝固过程中无 Nb_3Si 出现。有研究表明, Nb-18Si-16Ti-xHf中Nbss+ γ - Nb_5Si_3 共晶的体积分数随着Hf含量的增加而增大, 当Hf含量为11 at%时, 合金中产生 Nb_3Si + Nb_5Si_3 共晶。郑鹏等^[11]发现Hf的加入不改变Nb-15W-5Si-2B合金Nbss+ Nb_5Si_3 的两相组成, 当Hf原子含量在0~15%变化时, Nb_5Si_3 相的形状由连续网状变化成独立岛状分布, 这些小岛分散在Nbss基体中。Zhao等^[12,13]经研究发现较高成分的Hf也促进六方结构的 Hf_5Si_3 形成, 所以一般要求Hf的含量低于10%。

Tang等^[14]对Nb-20Ti-16Si-xCr系合金的研究指出, 在不含Cr的合金中, Nb_3Si 相保持着良好的稳定性, 随着Cr含量的增加, Nb_3Si 相的稳定性降低, 且在Cr含量大于5%时, 会有Laves相生成。当Cr含量大于7%时, 可能是因为 Cr_5Si_3 与 α - Nb_5Si_3 相具有相同的晶型, 合金中将直接生成 α - Nb_5Si_3 相。

Vellio等^[15-17]的研究指出, 加入5%Fe和5%Sn将使Nb-24Ti-18Si-5Cr合金组织中生成亚稳 Nb_3Si 相和 FeNb_4Si 、 Nb_3Sn 、 Fe_7Nb_6 等新相。热处理后的组织表明Fe的加入可以延缓 Nb_3Si 的共析转变, 可见Fe有稳定 Nb_3Si 相的作用。另外, FeNb_4Si 相中的Cr含量高达16.9%, 导致Nbss枝晶周围Cr含量较低, 这从侧面也证实了Fe对 Nb_3Si 相的稳定作用。

Kim^[18]等研究了V对Nb-Si系合金组织的影响, 发现V使 Nb_3Si 变得不稳定。在Nb-Si-V合金的电弧熔炼态组织中没有发现 Nb_5Si_3 ; 而且即使V含量高达

10%, 合金的组织中也未发生 α - Nb_5Si_3 向 β - Nb_5Si_3 的转变, 其微观组织仅由Nbss和 α - Nb_5Si_3 相组成, 而且V含量越高, 共晶组织中的初生相就越细小, 且沿一定方向分布在Nbss固溶体上。

1.3 合金化对材料性能的影响

合金化对材料性能的影响也是十分复杂的。Bewlay等结合铌硅基复合材料的应用难题与添加元素对合金的不同影响, 开发了具有优异力学性能的Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si六元铌硅合金体系, 其中通过定向凝固方法制备的Nb-16Si-25Ti-2Al-2Cr-8Hf合金室温断裂韧性在 $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之上, 在温度为1473 K时高温抗拉强度高达370 MPa, 拉伸模量达到了140 GPa, 但是其抗氧化性能仍需提高。结合材料的不足, 对该六元合金系添加了Ge, B, Sn, Fe等元素, 发现合金的力学性能和高温抗氧化性能都得到较大程度的提高。

合金化元素可以促进Nbss的位错运动和塑性流动, 使塑性相Nbss的形貌改变, 或者影响Nbss/ Nb_5Si_3 相界面的约束应变和界面结合强度, 从而促进界面脱溶, 合金化元素还可以通过在脆性基体中的置换, 固溶提高脆性基体的断裂韧性。适量Ti的加入能够增强硅化物和Nbss的抗氧化能力, 含Ti的金属间化合物材料在1200 °C高温下氧化100 h后氧化膜剥落情况轻微, 氧化膜厚度一般小于25 μm , 并且能够通过增强Nbss的韧性而提高合金的断裂韧性^[5]。Chan等^[19-21]认为Ti置换 α - Nb_5Si_3 中的Nb可形成局部位错促进滑移、减少层错能和减少 α - Nb_5Si_3 和 γ - Nb_5Si_3 的结构差异而促进应力诱导相变从而提高 α - Nb_5Si_3 室温韧性。Chen等^[19]应用第一性原理研究了Ti在 α - Nb_5Si_3 相中的固溶, 发现Ti置换基面上的Nb原子, 并降低了相邻原子间的键能, 减弱了共价键作用, 从而降低了材料的本征脆性。

郑鹏等^[11]发现Hf能够同时提高Nb-15W-5Si-2B的室温、高温静强度和室温塑性, 并在10Hf时效效果最佳。Nb-15W-5Si-2B-10Hf合金在1500 °C时压缩屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 约为275 MPa, 且其室温塑性是0Hf合金的215倍。此外, Hf元素提高了Nb-15W-5Si-2B合金的蠕变速率, 降低了材料的抗蠕变性能, 却对Nbss起到较强的固溶强化作用。同时, Hf元素的添加使氧在合金中的溶解度降低, 抑制了合金的氧化作用, 降低了合金在高温下发生脆断的机会。

Zelenitsas等^[22,23]研究了Al元素对Nb-Si-Ti三元铌硅复合材料在800 °C高温下抗氧化性的影响, 结果表明Nb-24Ti-18Si-xAl合金在高温静态空气条件下均表现出线性氧化规律。组织分析发现在 Nb_3Si 晶界有多孔氧化物存在, 使材料萌生微裂纹进一步促进材料内部的氧化, 导致合金出现“peeling”现象。而加入

Al 等元素可以在材料的表面生成致密的 Al_2O_3 薄膜, 对外界的氧气起到了阻挡作用而不会继续进入合金内部, 降低了氧化速率。

Mo 对铌硅基复合材料室温韧性的影响包括 3 个方面: 消除亚稳相 Nb_3Si ; 导致延性相 Nbss 粒子尺寸增大; 对 Nb 产生固溶强化^[24]。研究可知, 铸态 Nb-Si-Mo 合金中只存在 Nbss 和 Nb_5Si_3 相, 无亚稳相 Nb_3Si 相, 合金的组织形貌杂乱, 各相纵横交错缠绕, 进而使裂纹在扩展过程中尖端产生钝化无法继续延伸, 合金因而不容易发生断裂。1200 °C, 100 h 退火后, Mo 的加入可使 Nb-Si 合金的室温断裂韧性提高到 $9.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

B 原子尺寸与 Nb 的原子尺寸相差很大, 主要起置换固溶强化作用。加入少量的 B 并不会改变材料的微观组织, 当 B 的加入量越多, 强化作用越显著, 但当 B 的加入量达到置换固溶极限值时, 就会对合金组织产生影响, 生成中间相导致合金性能恶化。

喻吉良等^[25]还研究了 Nb-xSi-2Fe (x=3, 6, 10, 16) 三元铌硅合金, 通过改变 Si 的含量来研究多相 Nb 硅化物的断裂韧度和高温力学性能。得到这些材料均由铌固溶体 Nbss、 Nb_3Si 相, Nb_5Si_3 相和 $\text{Nb}_4\text{Fe}_3\text{Si}_5$ 相组成, 呈等轴晶状。尽管 Nb-xSi-2Fe 材料脆性金属间化合物相的体积分数超过 3/4, 但其断裂韧度超过 $11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, Nbss 相的塑性变形能分散相界的应力集中, 阻碍了裂纹的形成, 从而改善了合金的断裂韧性。而 Nb-xSi-2Fe 合金随硅元素含量的不同, 在 1300 °C 温度下的拉伸延伸率最高能达到 95%, 其最主要原因是由于 $\text{Nb}_4\text{Fe}_3\text{Si}_5$ 相的液化和 Nbss 的塑性变形大大提高了材料的拉伸延伸率。

张明军等^[26]研究得知稀土 Y 可细化合金组织, 生成细小弥散的稀土相。稀土相热稳定性比较高, 可有效阻碍再结晶晶粒长大, 同时大量稀土相的弥散分布也增加了位错的运动阻力, 从而显著提高合金力学性能。但如果加入的 Y 含量过高, 稀土相就会过量, 并大量分布在基体及晶界上, 导致基体金属被割裂, 反而导致力学性能的恶化。此外, 某些热力学稳定的氧化物、碳化物和氮化物等也能改善铌硅基合金的高温强度。

综上所述, 通过添加适量的合金化元素, 可改变合金中的相组成、相结构及各相中的成分分布, 能够有效改善铌硅基共晶自生复合材料的断裂韧性, 使其具有良好的室温及高温综合性能。

2 Nb-Si 基复合材料的制备方法

目前, 国内外学者已经对多种制备方法进行了探索性研究。Nb-Si 基复合材料的制备方法有: 电弧熔炼、定向凝固、粉末冶金法及放电等离子烧结等^[27]。

2.1 真空自耗电极电弧熔炼

真空电弧熔炼是目前制备铌硅基复合材料合金铸锭的较为常用的方法之一, 是以合金制成的电极为阴极, 水冷铜坩埚为阳极。首先, 电极熔化后形成液滴, 进入坩埚后形成熔池, 电弧持续加热, 使熔池表面一直呈液态, 但是熔池底部与水冷坩埚接触, 受到强制冷却, 自底部开始向表面发生结晶, 最终熔池内的液态金属凝固成为纽扣锭。由于坩埚呈圆弧形, 导致纽扣锭各部分的冷却速度和温度梯度有一定差异, 得到的凝固组织各相分布杂乱, 尺寸形貌参差不齐, 存在较多的裂纹、缩孔和缩松等缺陷, 对合金组织的致密性及力学性能造成了不良影响; 同时合金中的 $\text{Nb}_3\text{Si} \rightarrow \text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Nbss}$ 共析转变大多被抑制, 高温亚稳相 Nb_3Si 含量较多, 塑性 Nbss 相的含量较少, 不利于合金的塑性变形, 并且高温下 Nb_3Si 可能发生分解, 给合金的相组成及高温力学性能带来了不稳定的隐患。但是, 真空感应电弧熔炼也具有非常重要的优点, 材料凝固形成铸锭的方式是顺序凝固, 对于一些易挥发杂质和气体有良好的去除效果, 并且制备方法简单, 成本较低。

贾丽娜等^[28]研究了真空电弧熔炼制备的 Nb-16Si-22Ti-2Hf-2Cr-2Al 六元铌硅合金的微观组织和力学性能, 发现材料中各相的组织特征对冷却速率非常敏感, 熔炼过程中的冷却速率影响着各组成相的尺寸形貌和相组成分布。当冷却速率较大时, 组织中易生成硬脆的长条状 Nb_3Si 相, 随着冷却速率的减小, Nb_3Si 相分散破裂, 由长条状变成尺寸较小的块状, 所占体积分数逐渐减少; 层状共晶组织含量明显增加; 树枝晶状的 Nbss 有所粗化, 体积分数增加。

凝固过程中, 铸锭底部与水冷坩埚接触因而冷却速度较快, 过冷度较大导致晶粒较细, 而铸锭顶部远离坩埚冷却速度较小, 晶粒能够充分长大, 同时顶部组织受到多方向的热流影响, 晶粒生长方向凌乱错落, 如图 5 中 Nb-16Si 合金铸锭组织所示。同时, 铌硅基复合材料铸锭中都含有中间相 Nb_3Si , 所以需要配合适当的热处理来促进其分解, 1500 °C, 100 h 退火是减少或消除 Nb_3Si 相的有效方法, Nb_3Si 相的尺寸越大, 完成共析反应需要的时间就越长。共析反应发生后, Nb_3Si 相的体积分数和尺寸变小而 Nbss 相体积分数和尺寸则有所增加, 共晶组织的形貌改变呈分散的岛状分布。

2.2 定向凝固

铌硅基复合材料的一种重要制备方法就是定向凝固, 是指在液态合金的凝固过程中, 采用一定的方法在材料中沿特定的方向建立温度梯度, 使熔体按指定



图5 Nb-16Si 铸锭组织图

Fig.5 Microstructures of the Nb-16Si alloys

的结晶取向发生凝固, 实现组织的定向生长, 并精确控制工艺条件, 使增强相和基体相均匀相间排列, 不易产生缩孔裂纹等缺陷, 最终获得井然的定向凝固组织及具有较好的综合力学性能的合金材料^[29,30]。定向凝固后的树枝晶状 Nbss 分布与裂纹扩展的方向垂直, 对裂纹的继续延伸发展起到了有效的控制, 材料的断裂韧性得到了明显的提升; Nbss 相枝晶粗化, 尺寸明显增大, 阻抗裂纹延伸的能力更强; 而硅化物 Nb₃Si 相与 Nbss 相相比塑性较差而脆性更大, 在压缩过程中较易产生缺陷, 应尽量控制其所占比例。综合来看, 定向凝固合金的组织相较于电弧感应熔炼合金的组织更加致密, 微观裂纹等缺陷更小, 使合金的韧性在一定程度上有所提高。

康永旺等^[31]研究表明, 经 15 和 10 mm/h 定向凝固后, 合金的高温抗压强度分别提高到 442 和 493 MPa, 合金的室温断裂韧性增加到 15 MPa·m^{1/2}, 显著改善了合金的高低温度力学性能。随着凝固速率的增大, 凝固组织明显发生细化。如图 6 中所示, 不同凝固速率下定向凝固稳定生长区 Nb-Ti-Cr-Si 的组织形貌, 速率为 18 mm/min 的凝固组织较 6 mm/min 时更加细小均匀。这是由于在较低的凝固速率范围内, 晶体的形核速率、生长速率均与熔体中固液界面前沿的过冷度、液相中的溶质扩散相关。合金熔体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随之增大, 因此, 随凝固速率的提高, Nbss 和 Nb₅Si₃ 相尺寸均明显减小, 从而有利于提高合金的力学性能^[32]。

2.3 粉末冶金

近些年来粉末冶金技术的发展为制备高质量铌硅基复合材料开辟了一条崭新的道路。机械合金化可以通过实现原子级别的微混合, 最大程度地克服了成分偏聚。而且, 机械合金化能够制备微晶或纳米晶尺度的材料, 其微观组织包含了大量的界面, 使其具有与

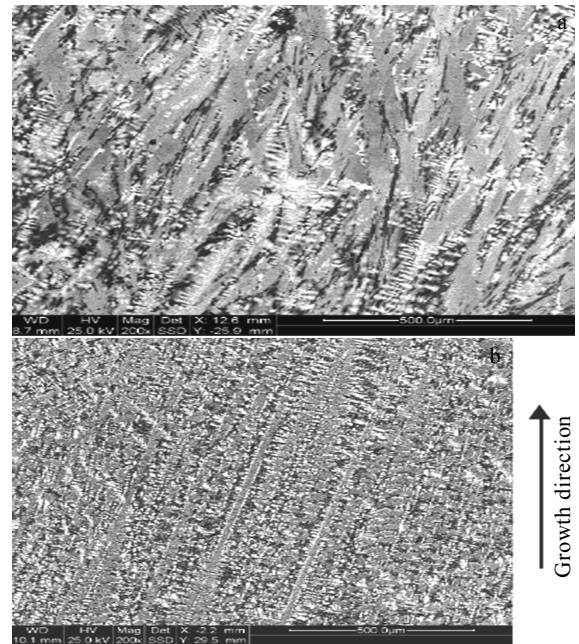


图6 不同凝固速率下定向凝固稳定生长区 Nb-Ti-Cr-Si 的组织形貌

Fig.6 Microstructures of the longitudinal-sections of the steady-state zones of integrally directionally solidified Nb-Ti-Cr-Si under different solidifying rates: (a) 6 mm/min and (b) 18 mm/min

普通晶体材料完全不同的力学特性, 为克服 Laves 相的室温脆性提供了一种有效的方法。与一般的烧结技术相比, 热压烧结可以更快的获得相同品质制品, 很大程度上提高了材料制备的效率。例如, 采用一般烧结方法需要进行 2 h 的持续加热保温才能获得组织致密的合金锭, 利用热压烧结技术仅用几分钟就能完成。同时, 该技术可以制得晶粒尺寸与分布均匀、具有高强度、高热震性以及其它优异的高温性能的材料, 而且不易产生变形。用热压法制备的 Nb-xSi-2Fe 难熔合金表面没有缺陷, 相对理论密度为 99.6%, 晶界轮廓清晰, 晶粒几乎呈等轴状, 平均晶粒尺寸大约为 3 μm^[33]。金属间化合物颗粒主要位于 Nb 晶粒交界处, 阻止了 Nb 晶粒的异常长大, 但是少量细小的金属间化合物 Nb₅Si₃ 分布于 Nb 晶粒内, 形成典型的晶内强化。

2.4 放电等离子烧结

放电等离子烧结简称 SPS, 是一种快速烧结技术。该技术是在粉末颗粒间直接通入脉冲电流进行加热烧结, 因此有时也被称为等离子活化烧结或等离子体辅助烧结^[34]。该技术的主要特点是利用粉体自身加热和表面活化, 实现材料的超快速致密化烧结, 可广泛用于磁性材料、梯度功能材料、纳米陶瓷、纤维增强陶

瓷和金属间化合物等一系列新型材料的烧结。陈哲等^[35]对采用 SPS 法合成的 Nb-Si 复合材料的组织结构作了较为深入的研究。在 SPS 过程中, 烧结温度为 1700 °C 时, 由于脉冲电流的作用, 粉末颗粒间可以形成大量的放电等离子, 等离子放电使原料温度陡然上升, 瞬时温度可高达几万摄氏度, 大大超过了金属铌的熔点, 导致金属铌粉末表面会产生熔融现象。熔化了了的 Nb 颗粒和熔点较低的 Si 颗粒相互混合, 形成了熔融态的铌硅合金, 合金在凝固过程中逐渐形成了由 Nbss 和 Nb₅Si₃ 组成的两相组织。基于放电等离子烧结过程中原料颗粒间温度提升非常迅速, 该方法制备的试样通常存在不容忽视的残余应力, 必须要通过一定的热处理才能消除。在 1500 °C, 48 h 的热处理后, 能够得到组织呈等轴晶结构分布的合金试样。

另外, 一些特殊的材料制备方法正日益引人关注。燃烧合成(CS)和冲击波等方法在制备新型材料中正显示出巨大的潜力。CS 法是利用化学反应自身放热使反应持续进行, 最终合成所需材料或制品的新技术。其最大特点是自发热和自维持, 在合成过程中不需要外部能源供给, 已被用于合成陶瓷材料、金属基与陶瓷基复合材料、金属间化合物和高温超导等材料。冲击波法是利用冲击波所产生的瞬态高温、高压和力学效应, 使受冲击压缩的物质发生结构相变, 或引发在通常条件下不能发生的化学反应, 从而制备出常规法不能制备的新材料^[34]。当前, 也有学者对冲击波法制备 Nb₃Si 等材料进行深入的研究, Meyers 等^[36]提出了冲击波合成 Nb-Si 系化合物的自维持机制, 反应在 Nb 和 Si 界面开始, 固化后由于表面张力产生球化, 逐渐挤入界面, 随后产生新的反应界面, 因而在反应过程中始终保持金属-熔融硅化物界面。

3 Nb-Si 基复合材料的性能特点

对合金组织性能的影响研究主要是对比了铸锭的组织特征, 室温拉伸性能及断裂韧性, 高温压缩性能及抗蠕变性和合金的抗氧化性等, 希望得到综合性能更好的合金组织。

3.1 材料的断裂韧性

铌硅基复合材料普遍具有室温韧性小的缺点, 在材料发生失效时, 断裂是最主要的同时也是最具危害性的失效形式。根据对已经出现的各类断口的研究, 从宏观现象上看, 断裂可以分为脆性断裂和延性断裂; 而根据裂纹扩展途径的不同, 可把断裂分为沿晶断裂和穿晶断裂。脆性断裂表现为以材料表面内部的缺陷或微裂纹为源, 在较低的应力水平下(通常不超过材料的屈服强度), 在无塑性变形或只有微小塑性变形的情况

况下裂纹急速扩展。脆性断裂有时主要沿晶界产生, 所以也被称为晶间断裂。延性断裂断口表面呈现无光泽的纤维状, 是在较大的塑性变形发生后引发的断裂, 裂纹的扩展起源于材料内部孔洞的形成与合并, 扩展速度相对缓慢。

国内外学者对于铌硅基复合材料的断裂和疲劳性能已经做了大量的基础研究。Bewlay 等^[1]研究表明 Nb₅Si₃ 的室温断裂韧性仅为 3 MPa·m^{1/2}, Nb₃Si 的断裂韧性更小。Mendiratta 等研究发现, 韧性相 Nbss 在较低温度或较高应变速率的变形条件下易发生解理断裂, 如 Nb-1.24Si 二元合金在室温, 应变速率为 3 × 10⁻⁴ s⁻¹ 时发生延性断裂, 产生明显的韧窝, 而在相同的应变速率下, 当温度低至 -196 °C 时却发生解理断裂, 同在室温下提高应变速率也发生部分的解理断裂。D. Heerden 等^[37]发现喷射沉积的 Nb+Nb₅Si₃ 微叠层材料即使在 1600 °C 高温下也能保持化学成分、相和微结构形貌稳定。这对高温条件下长期服役的结构材料来说是至关重要的。因此, 在组织设计中可利用 Nbss 和 Nb₅Si₃ 的不同特性进行合理配比, 为材料分别提供室温塑韧性和高温强度。

图 7 给出了铌-硅化物典型的 R 曲线。曲线表明该材料起始韧性为 23 MPa·m^{1/2}, 峰值韧性约为 35 MPa·m^{1/2}。对于不同的铌-硅化物样品, 起始韧性值在 15~28 MPa·m^{1/2} 的范围内变化。在其它铌-硅化物体系和以熔模铸造和挤压法制备的类似复合材料中也报道了相似的韧性水平。

不同的制备工艺也对合金的断裂韧性有较大影响。图 8a 中铸态合金的断口表面相对平滑, 有大量的河流花样, Nbss 相几乎没有塑性变形的痕迹, 表明铸态合金的主要断裂方式为穿晶断裂。图 8b 中定向凝固

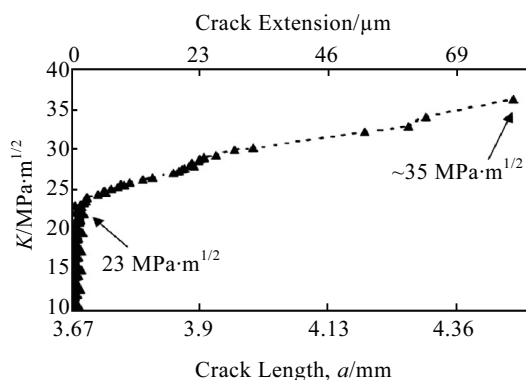


图 7 定向铌-硅化物基复合材料典型 R 曲线

Fig. 7 Typical R curve of Nb-Si composite, showing an initiation toughness of 23 MPa·m^{1/2} and a peak toughness of 35 MPa·m^{1/2}^[38]

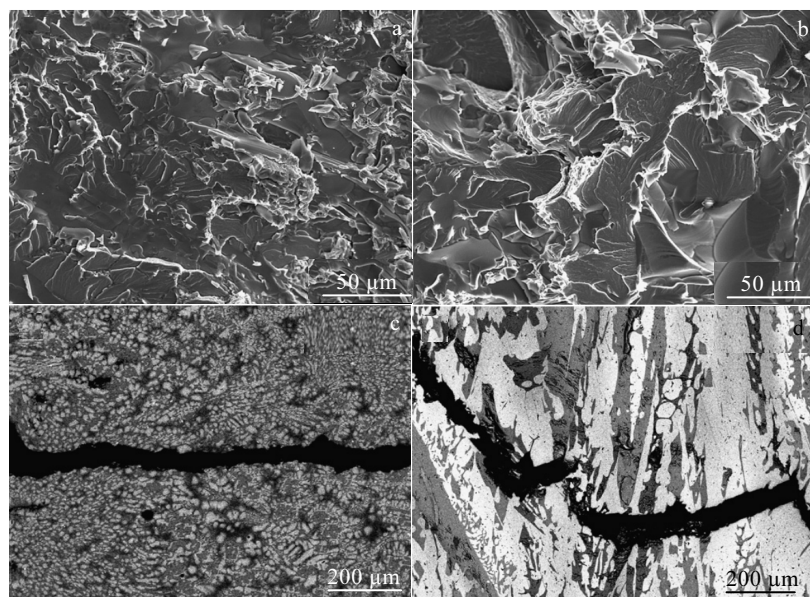


图8 不同工艺对断口及裂纹的影响

Fig.8 SEM images of fracture and crack behavior of the casting alloy (a, c) and the DS alloy at the growth rate of 10 mm/h (b, d) [39]

断口较粗糙复杂, Nbss 相表现出较明显的塑性变形, 在断裂面上表现如锋利的边缘, 同时还观察到定向凝固材料中常见的界面脱粘现象。定向凝固合金的断裂方式为混合断裂。不同工艺对裂纹的扩展也有一定的影响, 其中定向凝固合金的主裂纹相对于加载方向发生了一定的偏转, 呈 Z 字形扩展, 如图 8d 所示。可以观察到裂纹扩展路径是沿着晶界停止传播, 再形核和偏转的, 这些特征导致复杂断裂面的形成和有效的增加了断裂韧性。然而, 在铸造合金(图 8c)中, 裂纹几乎直线传播, 平行于装裁方向且没有任何偏转, 停止和再形核。与定向凝固合金相比, 铸态合金中 Nbss 晶粒的大小仅为约 50 mm, 远远小于临界尺寸, 使得它不能有效抑制裂纹传播和扩展。

曲士昱^[4]研究得知 Nbss 固溶体相发生塑性变形并以延性方式断裂, Nbss 的塑性变形可以吸收一定的弹性应变能, 分散了两相界面的应力集中, 从而延迟了裂纹的形核与传播; 硬脆的 Nb₃Si 和 Nb₅Si₃ 从 Nbss 固溶体相中拔出形成韧窝, 提高了铌硅基复合材料的断裂韧性。因此, Nbss 相更有利于改善铌硅基复合材料的断裂韧性。

3.2 材料的超塑性

金属材料在超塑性状态下流变应力极低, 金属流动性良好, 且超塑成形后无弹复, 尺寸精度高、结构稳定性高, 因此, 超塑成形技术在制造复杂精密零件方面有着显著的优势。铌硅复合材料超塑性特征为其复杂结构的精确成形提供了新途径。对于 Nb-16Si-2Fe

合金, 在高温拉伸过程中, 试样均匀变形, 且不产生颈缩, 表现出典型的超塑性行为。随实验温度的提高, 延伸率逐渐增加, 变形温度为 1450 °C, 应变速率为 $2.31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 时, 由于设备行程的限制, 在 1450 °C 拉伸时尽管延伸率达到 512%, 图 9 中试样没有断裂, 表现出最好的超塑性。

该合金能在 1350 °C 的低温超塑变形, 这比普通的 Nb 合金高于 1600 °C 的变形温度明显降低, 主要是由于通过热压烧结获得了晶粒尺寸细小的难熔合金, 同时在超塑变形过程中出现了 Nb₄Fe₃Si₅ 液相, 如图 10, 11 所示。相关研究表明, 超塑变形后组织最重要的变化是 Nb₄Fe₃Si₅ 晶粒明显被拉长, 而 Nbss, Nb₃Si 和 Nb₅Si₃ 晶粒的形状没有明显的变化^[41]。其应变主要来源于 Nbss, Nb₃Si 和 Nb₅Si₃ 晶粒的滑移或旋转, 并伴随有 Nb₄Fe₃Si₅ 液相的延伸。在晶粒的滑移和旋转过程中, 虽然形状没有发生明显改变, 但是固态晶粒之间相互接触, 在变形初期, 液相 Nb₄Fe₃Si₅ 阻止了固态晶粒之间的相互接触, 并且在变形过程中发生粘性流动,

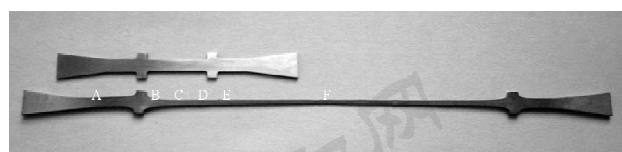


图9 铌硅复合材料在 1450 °C 下超塑性变形

Fig.9 Specimens before and after deformation at 1450 °C and initial strain rate of $2.31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [40]

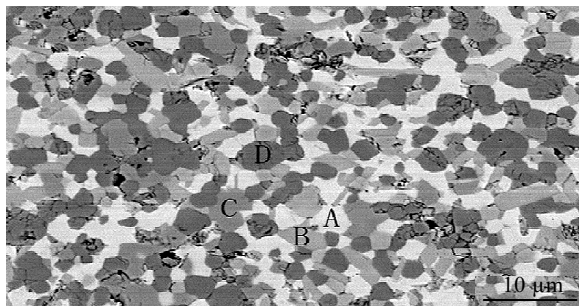


图 10 晶粒尺寸细小的等轴组织

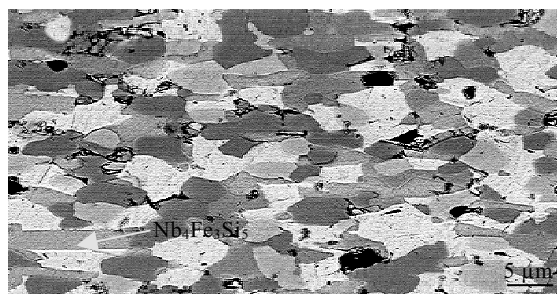
Fig.10 Equiaxed structure with small size^[41]

含铁液相和晶粒之间的良好接触避免了变形过程中形成严重的孔洞等缺陷。随着变形的继续进行, 固态晶粒之间的接触越来越充分, 这导致了晶界处的应力集中从而加剧了缺陷的形成。因此, 硅元素的含量和变形温度决定了液相 $\text{Nb}_4\text{Fe}_3\text{Si}_5$ 的体积分数, 而该相的体积分数对超塑变形的最大延伸率起到了决定性作用^[40], 在 1450 °C 液相的体积分数为 24%, 这有利于获得大的超塑性应变。

当滑移运动到较大晶粒附近时, 会在不易发生变形的大晶粒周围界面上产生较大的应力集中, 导致两相变形的不协调, 当没有其它协调机制来释放此应力集中时, 便会导致孔洞形核长大, 随着试样变形程度的不断提高, 最终会导致合金试样的提前断裂。而当各相界面间有微量液相 $\text{Nb}_4\text{Fe}_3\text{Si}_5$ 存在时, 一方面, 由于液相的柔载作用使晶粒滑移的阻力降低, 令晶粒的滑移较晶粒内部的位错更易于进行, 另一方面, 变形产生的应力集中能够通过液相致柔载界面来释放从而抑制空洞的产生使得铌硅基复合材料产生较大的超塑性变形能力。在以往对于金属基复合材料和陶瓷材料的研究中, 液相的作用一般是协调晶界滑移, 本身不发生变形。而在作者对铌硅复合材料超塑性变形行为的研究中, 通过对变形前后各相特别是过渡液相形貌的分析发现, 铌硅复合材料超塑性变形过程中的液相的协调方式和以往的研究存在一定的差异性, 因而有必要进一步对这部分进行深入的研究。

3.3 材料的抗氧化性

铌硅基高温合金的抗氧化性能也是近些年来备受关注的特性, 图 12 显示了不同种材料的抗氧化性对比, 目前最好的铌硅基复合材料的承温能力约为 1200 °C (100 h 的氧化损失 < 25 μm)^[38]。在金属的氧化过程中, 最初的氧化形成保护层, 但随着氧化层的增厚, 导致在氧化物与金属界面上产生内应力, 导致氧化膜的开裂、剥落、塑变和蠕变。氧化膜中的应力的主要

图 11 $\text{Nb}_4\text{Fe}_3\text{Si}_5$ 液相明显延伸Fig.11 Liquid phase $\text{Nb}_4\text{Fe}_3\text{Si}_5$ has obvious extension^[41]

来源有两种: 一是在氧化膜等温生长时产生的生长应力; 二是由于金属基体与氧化膜具有不同的热膨胀和收缩性能而产生的热应力。应力会使氧化层开裂, 随后发生灾难性氧化, 导致金属 Nb 不能在无保护涂层的高温条件下长期使用, 所以需要对其涂覆抗氧化涂层或添加抗氧化元素来提高其高温抗氧化性能。

图 13 显示了铌硅材料和温度有关的典型循环氧化性能, 表明近期铌硅化物 D 的抗氧化性能比铌硅化物 B 提高了 1 个数量级。在铌硅合金的开发中, 已经实现在 1370 °C 表面温度下 10 h 氧化膜厚度小于 200 μm, 但是要达到在 1315 °C 表面温度下 100 h 氧化膜厚度小于 25 μm 的目标并保持合金的机械性能还面临着巨大的挑战。

在使用抗氧化涂层时, 其种类主要有铝化物、硅化物及贵金属等。铝化物涂层制备简单, 但仅适用于静载等温氧化环境, 且工作温度低于 1400 °C, 保护时间有限, 在热冲击情况下硬脆涂层易形成缺陷甚至剥落; 硅化物涂层热稳定性好, 使用温度可达 1600 °C, 能承受一定的变形; 贵金属涂层具有良好的抗腐蚀

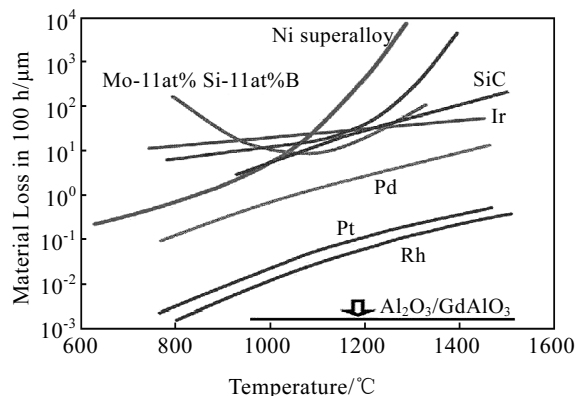


图 12 各种材料氧化性能对比

Fig.12 Oxidation rate of various ultrahigh-temperature materials^[1]

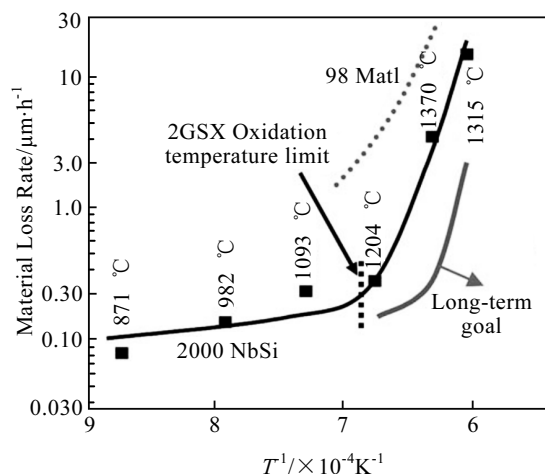


图 13 铌硅基复合材料和温度有关的循环氧化情况

Fig.13 Measured material loss (cyclic oxidation behavior) of the NbSi composites as a function of temperature^[1]

能力和延展性,能适应基体弹塑性变形或高温蠕变造成的应力变形,但其成本较高,一般作为其他涂层的添加或改性元素。

4 结论与展望

综合来说,国内外学者对铌硅基复合材料的研究主要是通过合金化来控制合金的组织性能,同时还通过对真空感应熔炼、定向凝固、粉末冶金等制备工艺进行改善,使其各项力学性能获得良好匹配。铌硅材料的发展从最初的二元系合金发展到目前的多样化合金,其高低温力学性能和高温抗氧化性等也得到了很大的提高。同时通过对各材料的基础性研究,得知其室温断裂韧性主要依赖 Nbss 的含量,而金属间化合物的含量决定了材料的高温强度。如何保证铌硅基复合材料各项力学性能的平衡与进步,又能够突破其热加工困难的瓶颈是非常值得继续关注的研究方向。

参考文献 References

- [1] Bewlay B, Jackson M, Zhao J. *Metallurgical and Material Transaction A*[J], 2003, 34A: 2044
- [2] Zhao J, Westbrook J. *MRS Bulletin*[J], 2003, 9: 622
- [3] Zhang Xiaoming (张小明). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2005, 24(02): 3
- [4] Qu Shiyu (曲士昱). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: AVIC Beijing Institute of Aeronautical Materials, 1998
- [5] Miura S, Ohkubo K, Mohri T. *Intermetallics*[J], 2007, 15(5-6): 783

- [6] Sekido N, Kimura Y, Miura S *et al. Materials Transactions*[J], 2004, 45(12): 3264
- [7] Miura S, Saeki Y, Mohri T. *Materials Research Society Symposium Proceedings*[J], 1999, 552: KK6.9.1
- [8] Bewlay B, Jackson M, H Lipsitt. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 1997, 18(3): 264
- [9] Bewlay B, Jackson M, Bishop R. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 1998, 19(6): 577
- [10] Zhao J, Jackson J, Peluso L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 372(1-2): 21
- [11] Zheng Peng(郑鹏), Sha Jiangbo(沙江波), Liu Dongming(刘东明) *et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2008, 29(1): 227
- [12] Yang Y, Chang Y, Zhao J C. *Intermetallics*[J], 2003, 11(5): 407
- [13] Zhao J, Bewlay B, Jackson M. *Intermetallics*[J], 2001, 9(8): 681
- [14] Tang L, Ma C, Zhao X. *Rare Metal Mater Eng*[J], 2009, 38(S): 8
- [15] Vellio N, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics*[J], 2010, 18: 1729
- [16] Vellio N, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 1529
- [17] Vellio N, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics*[J], 2007, 15: 1518
- [18] Kim W Y, Yeo I D, Ra T Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 364: 186
- [19] Chen Y, Shang J, Zhang Y. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2007, 19(1): 016 215
- [20] Schneibel J, Rawn C. *Acta Material*[J], 2004, 52(13): 3843
- [21] Chan K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 409(1-2): 257
- [22] Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. *Intermetallics*[J], 2005, 13(10): 1079
- [23] Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 416(1-2): 269
- [24] Li Wei(李伟), Yang Haibo(杨海波), Shan Aidang(单爱党) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2004, 4: 31
- [25] Yu Jiliang(喻吉良), Li Zhongkun(李中奎), Zhang Kaifeng(张凯锋). *Failure Analysis and Prevention*(失效分析与预防)[J], 2010, 5(4): 231
- [26] Zhang Mingjun(张明军), Guo XiPing(郭喜平). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2007, 35(1): 48
- [27] Liu Renci(刘仁慈). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009
- [28] Jia Lina(贾丽娜), GaoMing(高明). *Acta Metallurgica*

- Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(1): 88
- [29] Gao Limei(高丽梅), Guo Xiping(郭喜平). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2005
- [30] Jia Lina(贾丽娜), Li Xiaojian(李小溅), Sha Jiangbo(沙江波). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1475
- [31] Kang Yongwang(康永旺), Qu Shiyu(曲士昱), Song Jinxia(宋尽霞). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(5): 593
- [32] Wang Yong(王勇), Guo Xiping(郭喜平). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2010, 46(7): 506
- [33] Yu Jiliang(喻吉良), Li Zhongkun(李中奎), Zhang Kaifeng(张凯锋). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(8): 933
- [34] Sui Tingting(遂婷婷), Fu Zhengyi(傅正义), Zhang Mingdong(张东明). *Materials Review*(材料导报)[J], 2002, 16(2): 31
- [35] Chen Zhe(陈哲), Wang Shixin(王世鑫), Yan Youwei(严有为). *Journal of Huazhong University of Science and Technology, Natural Science Foundation*(华中科技大学学报, 自然科学版)[J], 2005, 33(12): 22
- [36] Meyers M A, Yu L H, Veechio K S. *Acta Metall Mater*[J], 1994, 42: 715
- [37] Heerden D, Weihs T, Subramanian P. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32(9): 2363
- [38] Bewlay B, Jackson M, Zhao J. *MRS Bulletin*[J], 2003, 28(9): 646
- [39] Cheng G M, He L L. *Intermetallics*[J], 2011, 19: 196
- [40] Yu J L, Zhang K F, Wang G F. *Intermetallics*[J] 2008, 16: 1167
- [41] Yu Jiliang(喻吉良), Zhang Kaifeng(张凯锋). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008

Research Status Quo of Ultrahigh-Temperature Nb-Si-Based Composites

Xu Yanjin^{1,2,3}, Chu Chu^{1,2,3}, Hou Hongliang^{1,2,3}, Han Baoshuai^{1,2,3}, Meng Xianyu⁴,
Luo Liangshun⁴, Su Yanqing⁴, Guo Jingjie⁴, Fu Hengzhi⁴

(1. AVIC Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

(2. Aeronautical Key Laboratory for Plastic Technology, Beijing 100024, China)

(3. Beijing Key Laboratory for Plastic Technology and Equipment, Beijing 100024, China)

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

Abstract: This paper discussed the research status quo of the ultrahigh-temperature Nb-Si-based composites. It summarized the improvement in alloying and preparation techniques to obtain a good match between room temperature fracture toughness, high temperature strength and oxidation resistance, which provided a foundation for optimization of preparation and research of NiSi-based composites.

Key words: Nb-Si-based composites; alloying; electric arc melting; directional solidification; superplasticity

Corresponding author: Xu Yanjin, AVIC Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, P. R. China, Tel: 0086-10-85701237, E-mail: xumuran@sohu.com