

2011 Chinese Materials Conference

The mechanical properties and strengthening mechanism of Nb-based super-alloys

Donghui Wang, Xin Zhang, Zhongkui Li, Run Bai, Feng Wang,*

Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China

Abstract

In the present paper, the mechanical properties and strengthening mechanism of Nb-based alloy were studied. The scanning electronic microscope, transmission electron microscope, Olympus optical microscope and vacuum high-temperature tensile engine were used to characterize the alloy. The Nb-based super alloy can be strengthening by two approaches. One is solid solution strengthening, i.e. W and Mo in the Nb based alloy act as alloy elements to form solid solution, improving high temperature creep properties. The other one was aging strengthening, i.e. C and Zr were added to form carbide particles during the aging. The effect of C and Zr content and heat treatment on aging strengthening was also investigated.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Nb-based alloy; mechanical properties; solid solution strengthening; aging strengthening

铌基高温合金的力学性能与强化机理

王东辉, 郑欣, 李中奎, 白润, 王峰

西北有色金属研究院, 未央路96号, 西安710016, 中国

* Corresponding author. Tel.: +86-13892817199
E-mail address: [wdh7899@sohu.com](mailto:w dh7899@sohu.com)

摘要

研究了一种铌基合金的高温力学性能及其强化机理，并采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、Olympus 光学显微镜和真空高温拉伸机分析了合金的显微组织。结果表明：铌基高温合金的强化方式有两种，一是通过添加高熔点的 W, Mo 元素，形成固溶强化，从而提高了材料的高温蠕变性能；二是通过加入 C 和 Zr 元素生成片状 Nb₂C 和弥散分布的细小 ZrO₂ 粒子，形成时效强化。本文还研究了 C, Zr 元素含量、热处理工艺及压力加工方法对时效强化的影响。

关键词： 铌合金；力学性能；固溶强化；时效强化

当今世界航空、航天技术高速发展，要求发动机材料轻量化，并且适应更高工作温度下的使用要求。例如，现在使用的 C103 合金，连续使用温度上限仅为 1400 °C，如果要将其用于 1500 °C 以上，高温性能必须有所改善^[1]。因此，为了满足更高温度下的使用要求，研制超高温材料势在必行。铌合金密度小、熔点高，具有优异的高温力学性能且加工性能良好，可加工成薄板和各种形状复杂的零件，其作为一种能在超出镍基超合金使用温度的高温结构材料，已在航空、航天、核工业等许多领域都得到了大量的应用。本文根据材料在 1650°C 下使用的要求，经过试验，总结出提高铌合金在该温度下高温强度的方法，主要是添加高熔点的 W, Mo 元素形成合金化固溶体进行固溶强化，同时加入 C, Zr 元素生成碳化物进行时效强化。

1. 试验材料与方法

实验按设计成分 (5.5%W, 2.5%Mo, 2.6%Zr) 配制的 Nb-W-Mo-Zr-C 预合金条，经过电子束熔炼及真空电弧熔炼后，塑性加工成 3 mm 厚的试验用板材。主要方法：一是在预合金的烧结过程中加入少量的 C，并根据 Zr 成分的添加，调整 C 含量的范围在 0.01%~0.10%，来控制烧结条中第二相的生成；将配好的粉末在“V”型混料桶中混合 16~20h，在 180 MPa 的压力下冷等静压成 17mm×17mm×≤400mm 的坯条，在真空烧结炉中烧结，烧结温度 2100~2400 °C，保温时间 4~5h，随炉冷却。二是通过加工过程中各工艺参数的控制，目的是生成稳定的碳化物沉淀相，获得较好的高温强度。通过金相、SEM 和 TEM 分析了合金铸锭、板材的显微组织、沉淀相的形态、尺寸、结构和分布。

高温拉伸试样在塑性加工的 3mm 厚板材上线切割取得，为标准试样。材料的室温拉伸性能在 Instron-1185 万能电子拉伸试验机上测定。超高温力学性能测试系统试验机用于测定了材料在 1000~1800 °C 的高温拉伸性能。

2. 试验结果及讨论

高温强度与室温强度不同，更依赖于原子扩散能力，只有那些能提高原子间结合力，降低扩散系数，提高再结晶温度的元素，才会有更佳地提高高温强度的作用。一方面，高熔点的元素将对固溶强化更有利，高熔点的钨、钼具有较强的提高高温持久性能的作用。另一方面，大量理论和实践证明，高温合金主要依赖于第二相强化^[2]。

2.1. 合金材料的显微组织

高温下，元素的扩散速度加快，降低了固溶强化效果，为了提高高温强度，时效强化成了一个很重要的方法。时效强化的主要合金元素是 Zr，其强化相为它的碳化物、氧化物等。目前，研究较多的方法是用碳化物来强化^[3]，微细而稳定的活性金属 Zr 的碳化物沉淀相是获得铌基合金高温强度的最有效方法，而且通过对合金元素的添加量、热处理以及压力加工工艺控制可以达到最

佳的时效强化效果。钼合金中的碳化物有两种来源，一种是在混粉时直接加入碳化物颗粒，但由于碳化物颗粒尺寸和密度与合金粉末相差较大，很难混合均匀，因此这种方法是不可取的；另一种是通过控制合金粉末中的碳元素含量，在烧结过程中自生成碳化物，本试验粉末中的碳含量为 0.08%，烧结条中形成的碳化物形貌见图 1。

在扫描电镜下观察，预合金条中有细小的链状沉淀相生成，基本上为 ZrC 或者为 (ZrNb)C，有个别尺寸较大的粒子为 Nb₂C，选区电子衍射证实了 Nb₂C 的存在。但是无论是成分分析，还是结构分析，都没有发现钨和钼的碳化物粒子，Zr 是活性元素，在合金熔铸时，C 与 Zr 反应形成碳化物的吉布斯自由能远低于 C 与其它合金元素（如 C 与 W）形成碳化物的反应自由能，而 C 与 Nb 反应形成碳化物 (Nb₂C) 的吉布斯自由能紧随其后^[4]。所以当 C 发生局域偏聚时，有可能出现其它碳化物，如 Nb₂C。ZrC 是硬而脆的脆性相，具有良好的高温稳定性，而且从图 1 中可以看出碳化物分布有一定的规律性、不均匀，这对后续的加工是不利的，必须考虑将其进行微细、均匀化处理。

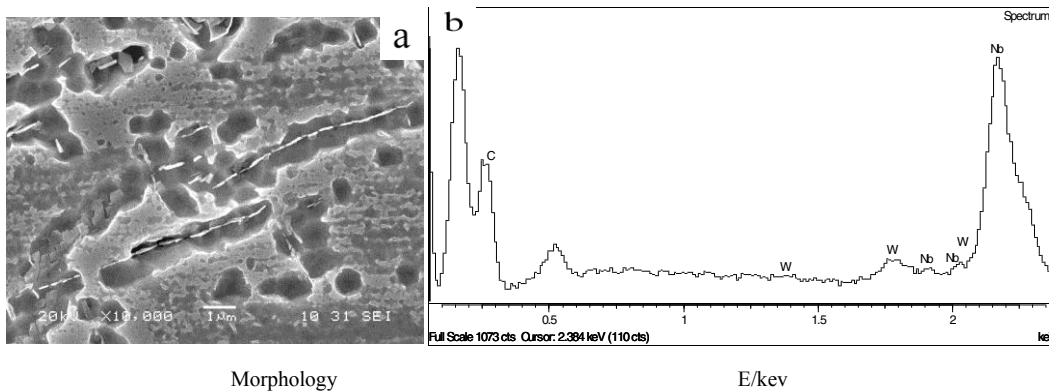


图 1 预合金条中的碳化物形貌

Fig.1 SEM morphology(a) and EDS spectrum(b) of the precipitation in sintered alloy bar

2.2. Zr、C 元素含量对时效强化的影响

少量的 Zr 能使生成的碳化物相具有更高的稳定性，并可降低碳在基体中的溶解度。如果添加过量的 Zr 对合金的蠕变性能不利，添加量过少又将使碳化物颗粒粗大对强度和塑性不利^[5]。研究发现，合金中碳含量由 0.02% 增加到 0.05% 时，碳化物沉淀相数量增加，强度也提高，但当碳含量增加到超过 0.10% 时强度反而下降，这是由于生成 ZrC 时 C 过量而 Zr 含量不足，引起了大块的 Nb₂C 颗粒出现。可见，为了保证高温强度，钼合金中活性金属和碳的原子比应保持一定的数值。我们采用的方法为：根据 Zr 含量的添加，调整 C 含量的范围在 0.01%~0.10% 之间。

2.3. 热处理工艺对晶粒大小和时效强化的影响

晶粒尺寸是影响材料力学性能的主要因素之一，细化晶粒是唯一可以同时提高材料常温强度、硬度和塑性、韧性的方法，但对于材料的高温力学性能其影响并非如此。当使用温度低于等强温度时，细化晶粒可以提高强度，当使用温度高于等强温度时，粗化晶粒可以提高蠕变极限和持久强度，但是晶粒太大又会降低高温塑性和韧性^[6]。合金随其成分和工作条件的不同，都有一个最佳晶粒尺寸范围，所以进行热处理时应考虑采用一定的加热温度，以满足对晶粒度的要求。经大量试验得知，合金在固溶处理后再进行一次均匀化热处理，使碳化物沿晶界呈断续链状析出，可使持久强度和蠕变性能进一步提高。根据在不同的时效温度下的热处理发现，在 1600~

1900 °C下，保温 6~18 h，既可以满足对晶粒度的要求，又可获得较好的碳化物沉淀相。

通过对热处理前后沉淀相的扫描电镜和透射电镜照片的观察（如图 2），对比图 1 中的沉淀相可以发现，链状碳化物沉淀相变成针状析出，并且通过热处理前后沉淀相的 SEM 和 TEM 观察发现，经过均匀化处理后沉淀相的分布明显变地细小、均匀。

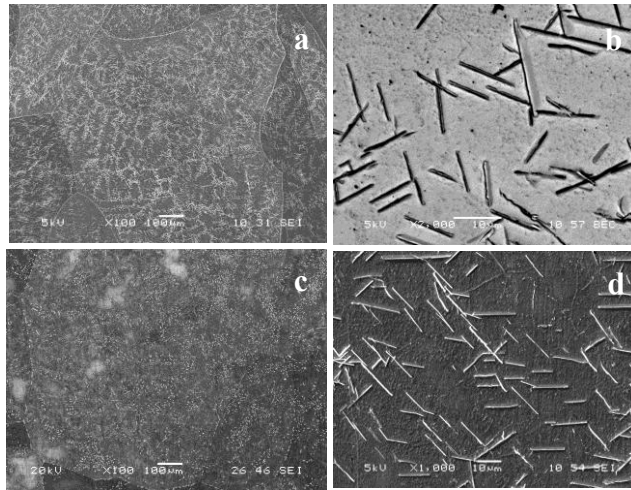


图 2 热处理前后沉淀相的扫描电镜和透射电镜照片

Fig.2 Images of the precipitation before heat treatment (a)SEM ,(b)TEM and after heat treatment (c)SEM (d) TEM

2.4. 加工方式对碳化物的影响

铌钨合金中的碳化物第二相硬而脆，不可变形，它的大小、数量和分布对合金的力学性能影响很大；据文献资料介绍，其数量主要靠合金的 Zr/C 控制，一般为 $3\sim 10\mu\text{m}$ ^[7]。加工方法对第二相的大小和分布影响很大，当变形量较大时，大量位错在碳化物周边堆积，造成应力集中，破碎了碳化物，同时金属变形也改变了它的分布状况。图 3 为合金中尺寸较大的第二相与其周围位错的透射电镜照片和衍射斑点，花样标定结果为的 Nb₂C。

试验证明，在挤压、锻造和轧制 3 种方法中，挤压变形是最有利于碳化物破碎和均匀化的；挤压变形过程中，合金处于三向压应力状态，变形不易发生失稳而出现裂纹，为单次大变形，变形速率相对较高，形变应力大、均匀，锻造和轧制变形都至少有一向拉应力，它们单次变形量小，形变应力小。由于碳化物同基体金属铌之间的热胀系数有较大差别，在碳化物粒子周围往往形成有高密度位错的“塑性区”（图 3），塑性区的尺寸约为粒子尺寸的 1.5~3 倍。另外，弥散分布的碳化物粒子作为位错运动的势垒，修正合金的滑移特性，通过 Orowan 绕过和 Hirsch 交叉滑移机制^[8,9]，位错克服碳化物粒子时，会在粒子附近形成位错环，在大应变情况下不可能形成间距等于粒子间距位错胞结构。

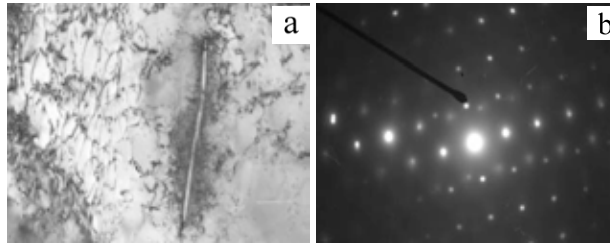


图3 位错与第二相的透射电镜照片 ($\times 41000$) 和衍射斑点 Fig.3 TEM image(a) and SAD pattern of Nb₂C(b)

经过压力加工后的碳化物的扫描电镜形貌可以看出细小的碳化物弥散分布于晶内（见图4），由于晶界处金属难变形，较大的片状碳化物分布于晶界，它们在高温变形时起到了钉扎晶界和位错，提高材料高温强度的作用。

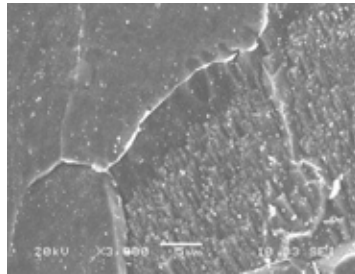


图4 压力加工后的沉淀相 Fig.4 The precipitation after press working

2.5. 铌基合金的力学性能

上述分别从化学成分、组织结构、晶粒尺寸等方面对合金进行了适当的控制，获得的力学性能如下。

- 室温拉伸性能

不同状态的 Nb 和 Nb-W-Mo-Zr 合金板的室温拉伸性能列于表 1。无论加工态还是再结晶态，合金的强度都较纯 Nb 有大幅度提高。若以 $[100 \times (\sigma_{\text{合金}} - \sigma_{\text{Nb}}) / \sigma_{\text{Nb}}]$ 式计算的强度增量来确定不同加工状态的强化效果。在完全再结晶态的强度增量更高，超过 55%，合金的塑性则下降了 45%。

表 1 铌及铌合金板材室温拉伸性能

Table 1 Room temperature tensile properties of the normal niobium and the polybasic niobium alloy plates

Materials	State	Rm (MPa)	Rp (MPa)	A (%)	Ef (GPa)
Normal	working	563	-	9	-
Nb plates	recrystallized	303	238	51.3	122
Nb-W-Mo-Zr-C	working	705	460	7	-
plate	recrystallized	478	375	38	118

Nb-W-Mo-Zr 合金的主要强化源来自 2 个方面，其一是由 W、Mo、Zr 等合金元素和间隙元素 C 产生的固溶强化，另一个则是弥散分布的碳化物粒子产生的沉淀强化及其相关的细晶强化。前一种强化是热激活类型，因此有强烈的温度相关性；沉淀粒子产生的是 Orowan 强化，与温度的关系微弱。固溶强化的热激活机制控制着金属材料在低温和低应变率下的塑性变形。位错模型研究表明，在钨、钼、钽、铌等 bcc 结构的金属和合金中，螺位错的 Peierls 应力很高，比非螺型位错高出 10 倍^[10]。高 Peierls 垒产生的流变应力的强烈温度关系，需要热激活去克服位错运动障碍。温度越高，热激活越强，固溶强化型金属材料屈服强度将随温度升高急剧下降。

弥散分布的碳化物粒子作为位错运动的势垒比其它热激活垒，如溶质原子、晶界、亚晶界等更强、更有效，强化效果更好。碳化物粒子产生的强度增量包括如下几部分：（1）位错被迫绕过粒子并围绕粒子留下一个位错环，即 Orowan 环，并产生初始切应力增量；（2）位错塞积于碳化物粒子周围时，粒子内产生镜象应力；（3）小粒子对晶界迁移的拖曳作用和大粒子周围塑性区的应变梯度对再结晶形核的影响，有利于合金材料在加工过程中晶粒细化。

高温拉伸性能

将 3.0 mm 的合金板材拉伸样，在真空辐射式加热的高温拉伸机中加热到 1600~1800 °C，以 24 °C/min 的速度进行拉伸试验，性能见表 2 所示。

通常合金强化效果在室温最高，随着温度升高而下降，但是表 2 数据表明，纯铌在 1370°C 下的屈服强度仅为 18MPa，比其室温屈服强度下降了 92%，而 Nb-W-Mo-Zr 合金在 1600°C 和 1800°C 时，其屈服强度还达到 81MPa 和 58.7MPa，较室温强度下降 78% 和 84%，合金的高温强化效果十分显著。

表 2 铌及铌合金的高温拉伸性能

Table 1 High temperature tensile properties of pure Nb and the niobium alloy

合金	Temperature (°C)	Rm (MPa)	Rp (MPa)	A (%)	Ef (GPa)
纯铌	RT	303	238	51	122
	1095	69	56	34	110
	1205	65	52	21	(900°C)
	1315	38	27	70	
	1370	26	18	97	
Nb-W- Mo-Zr	RT	475~478	345~375	28~32	118
	1600	85.9~93.5	73.2~81.0	32~34	74
	1700	68.5~79.7	65.5~74.4	33~36	68
	1800	52.4~59.8	50.1~58.7	35~38	64

高温蠕变性能

图 5 为该铌合金在 1650°C 下，加载 4MPa 的应力时的蠕变曲线。从图中可以看出，随着时间的推移至 20h，变形仍处于蠕变的稳态阶段。为了进行对比试验，还做了更高温度和应力下的试验，在 1800 °C 下，加载 14 MPa 的应力 3h 后，仍未出现断裂，应变小于 10%。证明该合金在使用温度下，能承受较高的蠕变抗力，具有较高的持久强度。

分析原因，根据金属晶体材料的塑性变形机理，在变形温度超过 0.45T_m（熔点）时，蠕变机制控制着合金材料的塑性变形，蠕变机制主要包括扩散蠕变、晶界滑动蠕变和位错攀移等三类蠕变。

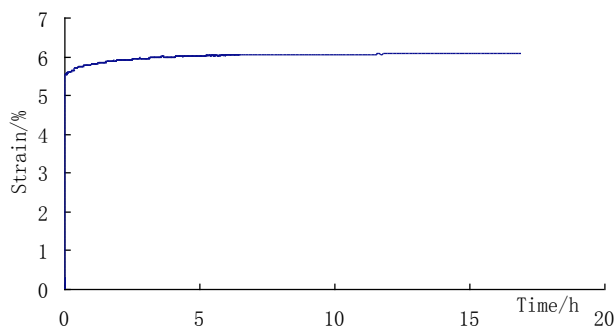


图 5 1650 °C 铌合金蠕变曲线

Fig.5 Creep curve of niobium alloy at 1650 °C

Mo 和 W 加入到 Nb 中，均会减小合金的自扩散率，因而提高合金的高温破断寿命和减低最小蠕变速率。但是，碳化物粒子在高温下更能作为有效的形变垒，因而对提高合金的高温强度、蠕变性能和持久强度的作用比溶质、晶界、亚晶界等所起地作用要大得多。

碳化物对合金的扩散蠕变和晶界滑动蠕变没有直接的影响，但是由于碳化物的细晶作用，加大了高温下沿晶界的扩散蠕变和晶界的切变速度，这是一个使金属材料软化的“再结晶”过程。碳化物的高温强化作用是对位错的钉扎。高温下位错攀移成为重要的形变因素，位错攀移能产生应变回复降低合金的强度。

由于弥散分布的碳化物沉淀相存在，可以使位错运动在一定程度上受阻，产生塞积，降低了继续滑动的可能性，而且分布在晶界上的较大片状碳化物，对位错和晶界的钉扎使蠕变形变的阈应力增高并降低蠕变速度，这些都能够阻碍塑性变形的产生，从而提高合金的高温强度和使用性能。

3. 结论

1. Nb-W-Mo-Zr 合金的主要强化源来自 2 个方面，其一是由 W、Mo、Zr 等合金元素和间隙元素 C 产生的固溶强化，另一个则是弥散分布的碳化物粒子产生的沉淀强化及其相关的细晶强化。
2. 铌基高温合金中加入的 Zr 元素和 C 元素形成了碳化物沉淀相，对基体有时效强化作用。同时，只有当 C 发生偏聚时，Nb 与 C 才生成 Nb₂C。
3. Zr、C 元素的含量对时效强化具有显著影响。Zr、C 元素含量过高或者过低时，都将对时效强化不利。
4. 固溶强化和碳化物沉淀强化的综合作用，使合金的室温强度比纯 Nb 提高了 55%，合金在 1600 °C 和 1800 °C 时强度还高于纯 Nb 1000 °C 的强度，大幅度提高了铌合金的使用温度。
5. 由于弥散分布的碳化物沉淀相对位错和晶界起钉扎作用，使位错塞积，从而提高了蠕变形变的阈应力，使铌合金在 1650 °C 仍有很好的高温性能和使用性能。

参考文献

- [1] V.V.Bukhanovsky et al. *Metallurgija* 2003;**42**(2):85-90.
- [2] V.V.Bukhanovskii, V.A.Borisenko, V.K.Kharc-henko. *Russian Metallurgy* 1998;**1**:85-89.
- [3] Zheng X, Lu H, Li ZK, et al. *Chinese Journal of Rare Metals* 2006;**30**(12):117-120.

- [4] Qu SY, et al. *Materials Review* 2002;**16(4)**:31-34.
- [5] Fillipovskii AM, Izv NR, Tsvetn VVZ. Plastic deformation and structural transformations in weld joints of 10VMTs alloy at 290 and 2020 K. *Russian Metallurgy, Zakharov, Metally* 1998;**(5)**:66.
- [6] Chin TS, Yao YD, Melsheimer A, et al. Magnetic Properties of NdFeBx /Nbz Multilayer Films. *Journal of Applied Physics* 2003;**93(10)**:6 915-6 9.
- [7] Borisonko VA, Kharchenko VK, Bukhanovsky VV. Izvestiya akademiya nauk. mechanical properties of Nb2W2Mo2Zr niobium alloy over a broad temperature range. *Strength of Materials. Metally* 1996;**28(6)**:491.
- [8] Burkhanov GS, Yu V Efimov. Effect of carbon on the tensile properties of Nb2Mo2W alloys at 1773 K. *Journal of Alloys and Compounds* 2002;**(333)**:170.
- [9] Vitek V. Effect of Dislocation Core Structure on the Plastic Properties of Metallic Materials, in Proc. Conf. On dislocations and Prop. Real Metals, London, The Institute of Metals 1985:30.
- [10] Vitek V Rare Metal. London: The Institute of Metals 1985:30.