

Nb-Si 基超高温合金 研究进展

Research Progress of Nb-Si Ultra High Temperature Alloy

北京航空航天大学材料学院 沙江波



沙江波

西安交通大学博士, 2005年1月至今在北京航空航天大学材料科学与工程学院任教授, 博士生导师, 2007年荣获教育部新世纪优秀人才支持计划。研究领域为复合材料、高温结构材料、材料力学性质。

航空航天运载装备的快速发展要求发动机具有更高的推重比及工作效率, 这就必须提高发动机的工作温度。以新一代推重比 12~15 的航空发动机为例, 其涡轮前端温度设计在 1800~2000℃之间, 采用冷却系统后, 最高可使叶片表面温度下降 400~500℃, 热障涂层的隔热效果为

铌-硅基合金 (Nb-Si) 具有较高的高温强度, 在室温下具有一定的韧性, 并且其熔点高、密度小, 有望作为 1200 ~ 1400℃温下工作的发动机叶片候选材料。近年来国内外把 Nb-Si 基合金作为研发高推比发动机叶片的主要后继材料之一, 有望在短期内性能上获得突破, 成为新一代高温结构材料^[1]。

50~100℃, 因此要求叶片材料本身具有高达 1400℃的承温能力。而目前最先进的第三代镍基单晶合金的使用温度极限为 1150℃, 要想进一步提高其使用温度是非常困难的(因为这些先进高温单晶合金的熔点只有 1350℃左右)。因此, 研制具有更高承温能力的叶片材料是发展新型高推比发动机的重要基础。

金属间化合物、难熔金属、陶瓷和 C/C 复合材料等是可以在 1200℃以上不同温度区间使用的主要候选结构材料。陶瓷及陶瓷基复合材料可以在 1400℃以上使用, 但是具有脆性大、难加工成型和导热性差等先天缺陷, 在短时间内难以用于制备涡轮叶片和导向叶片。

白金族金属 (如 Ir 和 Pt) 为基的难熔合金的承温能力可达到 1800℃以上, 但其密度很大, 价格昂贵, 不适合作为叶片材料。C/C 复合材料从力学性能上能够满足 2000℃以上工作温度的要求, 但其抗氧化性能差且其抗氧化涂层技术远未成熟, 其加工工艺复杂, 造价昂贵, 也难以作为叶片材料。铌-硅基合金 (Nb-Si) 具有较高的高温强度, 在室温下具有一定的韧性, 并且其熔点高、密度小, 有望作为在 1200 ~ 1400℃温度下工作的发动机叶片的候选材料。近年来国内外把 Nb-Si 基合金作为研发高推比发动机叶片的主要后继材料之一, 有望在短期内

获得性能上的突破,成为新一代高温结构材料^[1]。

Nb-Si 基超高温合金的组织设计思想

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。在一个合金系统中单相组织是难以满足对超高温结构材料综合性要求的,强度、韧性和环境稳定性等关键性能应该由不同相来承担^[1-2],这就要求对 Nb-Si 基合金进行多相组织匹配设计。Nb-Si 二元系中的基本组成相是 Nb 的固溶体 Nb_{SS} 和 Nb 与 Si 形成的、在 1600~1800℃ 下热力学稳定的且坚硬的金属间化合物 Nb₅Si₃^[2-7]。这种韧/硬两相组织比单相 Nb₅Si₃ 更能发挥高温强度,又具有一定的室温塑韧性。因此在成分组织设计中可利用韧/硬两相结构设计思路,形成 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 原位复合结构,由 Nb_{SS} 提供室温韧性而 Nb₅Si₃ 提供高温强度,更可利用两相界面效应来改善高低温综合力学性能,这已成为高温结构材料特别是 Nb-Si 基合金组织设计的理论之一。

目前,在 Nb-Si 合金 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 两相组织的合金化和强韧化方面已取得重要研究进展。美国 GE 公司^[1-7]、日本新能源产业综合开发机构(NEDO)^[8-9]、英国 Surrey 大学^[10-11]和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、哈尔滨工业大学和中科院金属所^[12-16]等单位均对具有 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 两相组织的 Nb-Si 基合金开展了多元合金化、凝固组织控制以及热机械加工(定向凝固、热挤压等)各具特色的基础研究工作,探讨了强韧化机理。上述结果表明适当的合金化和组织形态控制可使 Nb-Si 基合金强韧性接近工程化应用的水平。

尽管在 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 两相组织的

强韧化和机理研究方面获得了较大的进展,但其高温抗氧化性能明显不足,并很难通过微合金化获得较大改善。即使把 Nb-Si 基合金作为高温构件的基体材料并有抗氧化涂层保护,一旦涂层损伤, Nb-Si 基体迅速氧化引起灾难性后果,必须通过宏合金化引入对环境稳定的相来改善 Nb-Si 合金 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 两相组织的抗高温氧化性。含高 Cr 的二元 Laves Cr₂Nb 相具有优异的高温抗氧化和腐蚀性能^[17-18],可担当这样的角色并成为 Nb-Si 基合金的第三组成相。在 Nb-Si 系中加入适当的 Cr 元素可获得 Nb_{SS}/Nb₅Si₃/Cr₂Nb 三相共存组织,这成为 Nb-Si 基合金强韧性和抗氧化性平衡的组织基础。美国 GE 公司的研究表明,通过加入含有多种元素的 Cr₂Nb 相, Nb-Si 基合金达到短期高温抗氧化目标,长期抗氧化目标正在努力完成^[7,19]。北京航空航天大学的研究表明 Nb_{SS}/Nb₅Si₃/Cr₂Nb 三相组织 1250℃/100h 的氧化增重只有 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 两相组织的 1/5,抗氧化性能明显提高^[12]。

Nb-Si 基超高温合金的性能

作为航空发动机上关键部件上使用的超高温结构材料,高温强度、室温韧性和高温抗氧化性是 3 个基本指标。从 Nb-Si 二元合金开始,通过合金化和组织控制对这 3 个指标开展了广泛的基础研究,明确了提高强韧性和抗氧化性的基本原理和方法。

1 室温断裂韧性

一般材料的断裂韧性值超过 20MPa·m^{1/2} 的门槛值就可满足加工和装配的设计要求。Nb-Si 基合金的室温韧性主要由 Nb_{SS} 来提供,所以 Nb_{SS} 的体积分数在很大程度上影响着材料的室温韧性。改善 Nb-Si 基合金的室温韧性主要是通过合金化对 Nb_{SS} 进行韧化实现的,对 Nb 起到韧化作用的合金元素主要有 B、Ti 和 Hf 等。国外报道了 Ti 和 Hf 对

Nb 的韧化机理,添加上述合金元素后 Nb-Si 基合金的室温断裂韧性介于 10~40 MPa·m^{1/2} 之间^[1-3]。

定向凝固和热挤压技术可减少组织缺陷,使 Nb-Si 基合金的断裂韧性比铸造态的提高 1 倍左右^[1]。如具有定向 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 组织的多元 Nb-16Si-24Ti-8Hf-2Al-2Cr 合金室温韧性最高达到 23 MPa·m^{1/2}, 1200℃ 的强度约为 400MPa^[1]。适当降低 Ti 和 Hf 含量,也可使室温韧性保持在 15~22 MPa·m^{1/2},而 1250℃ 的压缩强度可提高到 450MPa 以上水平^[12]。挤压加工后 Nb-10Si-2Fe 的断裂韧性达到 20MPa·m^{1/2},而粉末冶金态该合金的韧性约为 10MPa·m^{1/2}^[15]。

2 高温力学性能

高温强度是高温结构材料首先要突破的性能指标。Nb-Si 基合金的发展是从共晶成份 Nb-18Si 开始的,目前主要有日本研发的 Nb-Si-W-Mo^[8-9] 合金系和美国 GE 公司的 Nb-Si-Ti-Hf-Cr-Al^[1-7] 合金系。Nb-Si-W-Mo 合金系的显微组织由 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 组成,以追求高温强度为目标,要求 1500℃ 的压缩强度为 450MPa, 1500℃/100h 的持久强度为 150MPa,断裂韧性接近 10MPa·m^{1/2}。经过 Mo、W 等最强烈的固溶强化元素对 Nb_{SS} 强化后, Nb-18Si-15W-10Mo 合金达到上述目标^[9]。美国 GE 公司发展的 Nb-Si-Ti-Hf-Cr-Al 多元合金系,是针对使用温度为 1200~1300℃ 而发展的。含低 Cr 定向凝固合金也具有 Nb_{SS}/Nb₅Si₃ 两相组织,室温抗压强度达 1700MPa, 1200℃ 时为 520MPa。1350℃ 时为 310MPa。1700MPa 的抗压强度值从室温持续至 800℃,而 1200℃ 时试样的强度是同一温度下第二代镍基单晶高温合金的 3 倍,基本实现了强韧性匹配。不同合金成分的高低温度力学性能如图 1 所示^[20]。研究发现如定向凝固^[1]及热挤出^[15]等增大晶粒尺寸、使组织定向排列、减少微观缺陷,除改善室温韧性外,

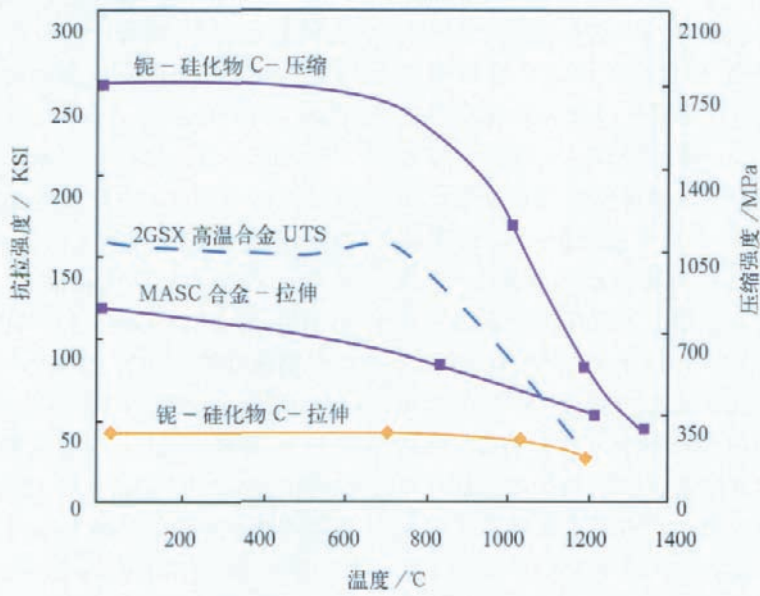


图1 Nb-Si合金与其他合金拉伸和压缩强度比较^[27]

还能大幅提高高温强度和蠕变抗力。另外, B也是Nb基高温合金常用的合金化元素^[21]。添加2%的B后,合金的强度和断裂韧性都有所提高。当B含量提高到2%时, Nb-10W-10Si合金在1400℃的压缩屈服强度由400MPa提高到了470MPa。

3 高温抗氧化性

Nb在常温下化学性质稳定,但随着温度升高,在空气中氧化现象严重,会形成Nb₂O₅的粉状氧化膜不

断剥落,发生破裂氧化。铌在低于350℃空气中氧化增重呈抛物线规律,而在高于350℃的空气中,氧化增重呈直线规律,氧化速率增大。随着温度的进一步增加,铌中氧的溶解度也会进一步上升^[22]。在高温条件下Nb及Nb-Si合金必须在抗氧化涂层保护下使用。

图2给出了典型无涂覆Nb-Si基合金在循环氧化条件下材料厚度损失随温度的变化曲线,超过1200℃

后Nb-Si合金的厚度损失率大幅增高^[20]。近几年国内外研究Nb-Si基合金的抗氧化性能与1998年以前的材料相比已经取得很大进展。对于高温材料的抗氧化性有2个指标:第一个是短期目标,即在1370℃,材料的厚度损失<200μm/10h;第二个是长期目标,即在1315℃,材料的厚度损失<25μm/100h。这2个氧化目标是依据当前第二代单晶超高温合金在1150℃的氧化标准而制定的,最终要求Nb-Si基合金在1315℃的温度下也具有良好的抗氧化性能^[1]。

短期目标是为了使材料在无涂层的条件下具有足够的抗氧化性,以完成条件苛刻的发动机使用测试,当前研究的无涂覆高Cr含量的Nb-Si-Ti-Hf-Al-Cr-Ge基合金已经满足短期目标,这类合金的组织由Nb₅₅/Nb₅Si₃/Cr₂Nb三相组成,其中Nb₅Si₃和Cr₂Nb的体积百分数大于60%^[19],承担高温抗氧化的功能。该组织在1370℃的厚度损失只有100~125μm/10h,低于200μm/10h的目标要求,在1200℃的时候厚度损失小于25μm/100h,但是要达到1315℃高温下的长远目标并且同时又使材料的断裂强度、疲劳强度和断裂韧性也满足使用要求,还将面临很大的挑战。

涂层技术

Nb-Si基合金所用的主要抗氧化涂层材料是铝化物涂层、硅化物涂层和贵金属涂层,而Cr-Ti-Si涂层是目前国内外研究的重点^[23]。Bewlay等人^[1,6]研究了具有包埋渗硅粘结层的Cr-Ti-Si涂层,该涂层体系在1370℃氧化100h涂层仍能够起到很好的保护作用。国内对铌基合金的防护涂层的研究也多集中在涂层系统上,添加Zr可提高Cr-Ti-Si涂层的抗氧化性能^[24]。用包埋渗的方法已在Nb-Si基合金表面成功制备了Si-Y共渗涂层、Al改性

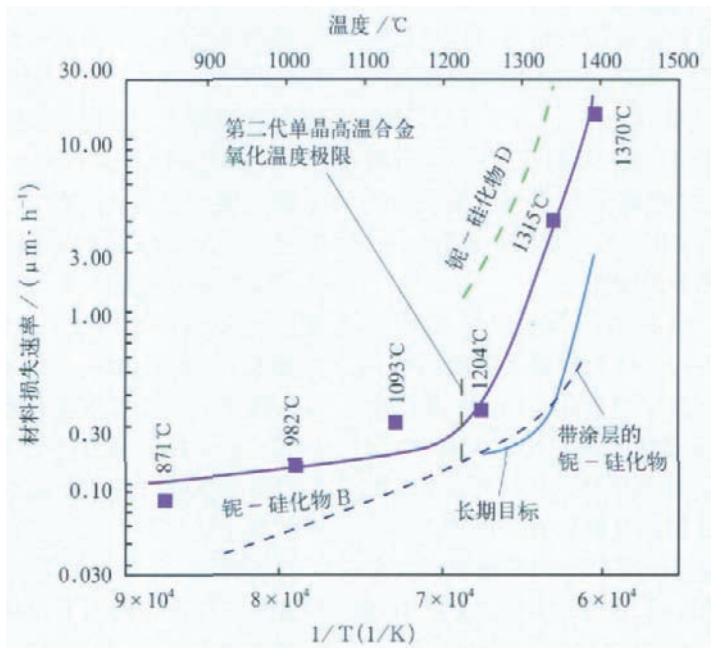


图2 Nb-Si合金循环氧化材料损失与温度的关系^[27]

的硅化物涂层^[25]和Cr改进硅化物涂层^[26],而Cr-Al-Si-Mo共渗涂层具有更好的高温抗氧化性^[12]。

加工方法

Nb-Si基合金的制备主要有非自耗电弧熔炼、感应电渣熔炼(ISM)、定向凝固(DS)、熔模铸造及粉末冶金等方法,每一种制备工艺均产生与其对应的特殊形态的微观组织和性能。从商业角度来看,熔模铸造Nb-Si基合金近净成形部件具有巨大的潜力,因为这接近于目前的复杂叶片生产实践。然而,用于Nb-Si基合金叶片的熔模铸造技术还没有得到充分发展。另外,熔融Nb-Si基合金的活性限制了陶瓷基模壳系统的应用。近来GE公司在Nb-Si合金熔模铸造技术上取得突破^[6],制备出了高精度的叶片模拟件,如图3所示。北京

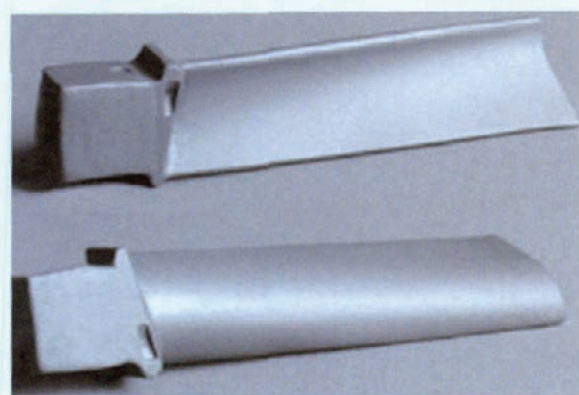


图3 GE公司生产的典型Nb-Si基合金模型叶片
(熔模铸造法制造,叶片长约150mm)^[6]

航空航天大学在模壳技术上获得突破,应用感应熔炼方法也成功制备了Nb-Si合金叶片模拟件^[12],为Nb-Si基合金的工程化应用打下了基础。

应用前景

为尽快满足工程需要,美国GE公司为Nb-Si基合金的发展制定了目标(见图4):在不低于1200℃,拉应力>170MPa条件下,Nb-Si基合金125h的蠕变量不超过1%。Bewlay等人建立的短期抗氧化目标

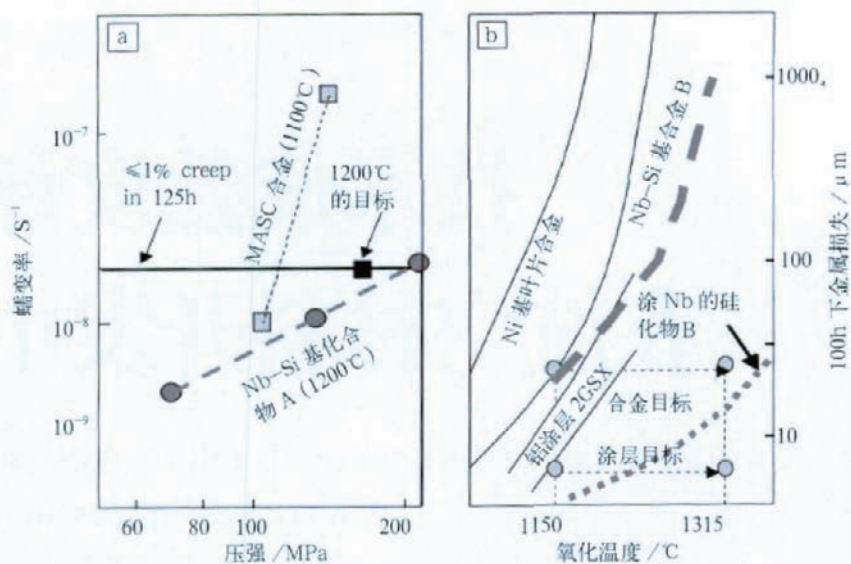


图4 GE公司铌-硅化物基复合材料目前发展水平和发展目标^[11]

是1370℃在试验台暴露10h氧化损失<200μm(试验用),长期目标是1315℃/100h氧化损失<25μm(服役用)。目前,未加涂层的Nb-Si基合金已达短期目标,但要实现长期目标需进一步数量级地降低材料的氧化损失。带涂层的Nb-Si基合金的氧化性能已达未涂层合金长期目标的需求。美国西南研究所报道的最好抗氧化水平是1315℃下循环氧化100h(22h/周次)失重大约为120mg/cm²^[27]。

目前Nb-Si基合金的基础研究工作还应该**在强韧和抗氧化综合性能平衡上获得突破**。由于含有大量金属间化合物Nb₅Si₃和Cr₂Nb相的Nb-Si基合金对缺陷十分敏感,显微缺陷对合金材料综合性能特别是塑韧性的影响在一定程度上已超过了优化合金成分与组织的作用。因此Nb-Si基合金的制备加工工艺还应该获得极大的发展,以减少微观组织缺陷并获得均匀组织。以上是Nb-Si基合金下一步要重点发展的方向。

针对目前Nb-Si系超高温合金

的研究现状,对该合金提出下一阶段的性能目标是:

(1)对综合性能有要求的合金。

- 断裂韧性方面:
大于20MPa·m^{1/2};

- 抗氧化性能:

1150℃基体达到抗氧化级;
1250℃带涂层达到抗氧化级;1350℃带涂层达到短时抗氧化级;

- 高温压缩强度:

1250℃下400MPa;

1350℃下300MPa;

- 蠕变强度:

1250℃(100h)条件下80MPa。

(2)对超高强合金(真空或富燃条件使用)。

- 高温压缩强度:

1500℃时大于500MPa;

1700℃时大于250MPa;

- 蠕变强度:

1500℃(/100h)条件下大于150MPa;

- 断裂韧性:

5~10MPa·m^{1/2}。

本文共有参考文献27篇,因篇幅所限未能一一列出,读者如有需要请向本刊编辑部索取。

(责编 岩石)