

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2024.03.014

热处理工艺对 Nb-Ti-Al 基低密度钽合金 力学性能及组织形貌的影响

李福成^{1,2,3}

(1. 国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心, 宁夏 石嘴山 753000; 2. 西北稀有金属材料研究院
稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000; 3. 中色(宁夏)东方集团有限公司
宁夏东方钽业股份有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)

摘要: 将 Nb-Ti-Al 基低密度钽合金在不同的高温条件下进行热加工处理, 并对合金涂层后的试样在 1 300 °C 高温熔烧 30 min, 利用 INSTRON4505 型万能试验机、金相显微镜、扫描电镜和能谱分析仪对热处理后试样的室温 (25 °C) 力学性能 (抗拉强度 σ_b 、屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和延伸率)、金相组织、断口形貌等进行了对比分析。结果表明, 当熔烧温度 ($t \geq 900$ °C) 每升高 100 °C, 抗拉强度下降 9.23%, 屈服强度下降 9.11%, 延伸率下降 9.59%, 晶粒度增大比例为 21.43%, 在熔烧温度高于 1 200 °C 时试样仅测出抗拉强度值就断裂了, 表现出钽合金试样随着熔烧温度梯度的升高, 样品基材的力学性能下降, 晶粒度和硬度不断增大, 塑性和韧性不断下降的规律。

关键词: Nb-Ti-Al 基低密度钽合金; 热处理工艺; 力学性能; 金相组织; 断口形貌

中图分类号: TG113.25; TG115.21 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9833(2024)03-0102-05

引文格式: 李福成. 热处理工艺对 Nb-Ti-Al 基低密度钽合金力学性能及组织形貌的影响 [J]. 湖南工业大学学报, 2024, 38(3): 102-106.

Study on the Influence of Heat Treatment Process on the Mechanical Properties and Microstructure of Nb-Ti-Al-Based Low Density Niobium Alloys

LI Fucheng^{1, 2, 3}

(1. National Engineering Research Center of Antalum and Niobium Materials, Shizuishan Ningxia 753000, China;
2. Northwest Rare Metal Materials Research Institute, State Key Laboratory of Rare Metal Special Materials,
Shizuishan Ningxia 753000, China; 3. CNMC Ningxia Orient Group Co. LTD.,
Ningxia Orient Tantalum Industry Co. LTD., Shizuishan Ningxia 753000, China)

Abstract: With Nb-Ti-Al-based low-density niobium alloy subjected to heat treatment under different high temperature conditions, the samples coated with the alloy are melted at a high temperature of 1 300 °C for 30 minutes. By using INSTRON4505 universal testing machines, metallographic microscopes, scanning electron microscopes, and energy spectrum analyzers, a comparative analysis has been made of the mechanical properties (with a tensile strength of σ_b , a yield strength of $\sigma_{0.2}$ and elongation), metallographic structure, and fracture morphology of the heat-treated sample at room temperature (25 °C). The results show that for every 100 °C increase in the melting temperature ($t \geq 900$ °C), the tensile strength decreases by 9.23%, the yield strength decreases by 9.11%, the elongation decreases by 9.59%,

收稿日期: 2022-12-02

基金项目: 稀有金属特种材料国家重点实验室研发平台建设基金资助项目 (2019BDC05001)

作者简介: 李福成, 男, 国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心高级工程师, 主要研究方向为钽铌稀有特种金属材料,
E-mail: gfnm0953@163.com

while the proportion of grain size increases by 21.43%. With the melting temperature reaching higher than 1 200 °C, the sample experiences a fracture by only measuring the tensile strength value, showing that with an increase of the melting temperature gradient, the mechanical properties of the sample substrate decrease correspondingly, the grain size and hardness increase continuously, while the plasticity and toughness decrease continuously as well.

Keywords: Nb-Ti-Al-based low density niobium alloy; heat treatment technology; mechanical property; metallographic structure; fracture morphology

0 引言

钨的熔点为 2 468 °C, 密度为 8.57 g/cm³, 莫氏硬度为 6, 其密度比其它难熔金属低, 且室温下在空气中稳定, 不与其它物质反应, 也不与 HCl、HNO₃、H₂SO₄、H₃PO₄ 等无机酸反应。钨和其它金属元素制备的低密度钨合金材料, 具有低密度、高比强度、高韧性、耐磨性、适中的弹性模量等力学性能和耐化学腐蚀性, 在化工、纺织、医疗、超导体、钢铁生产、电瓷、钱币、国防和军等领域被广泛应用, 特别是高温高强合金材料在热防护和结构材料应用中已成为不可替代的一种合金材料^[1-4]。作为一种稀有金属材料, 高纯钨的延展性较高、硬度低, 但会随着所含化学杂质含量的增加硬度增加, 钨可以同许多非金属元素形成 NbC、NbN、NbCl₃、NbF₇、Nb₂O₅ 等钨化物, 也可以同许多金属元素(铁、镍、铬、钼、铅、钨、钛、钽、钼、铌等)形成 Nb-Ta、Nb-Ti-Al、Nb-Ti-Cr、Nb-Ti-W 等二元或多元组相的高温钨合金^[5-7]。

钨合金研制和应用方面, 国外发展相对较快, 美国、俄罗斯已研制出 Nb-45Ti-5Hf-5V-5Zr-0.1C、Nb-38Ti-5Hf-5V-5Cr-2Sn-0.1C 等多元合金^[8-10], 这些合金被广泛应用于火箭和飞船的发动机中。而我国中南大学、哈尔滨工业大学、西北有色金属研究院等单位也成功研制出 Nb-Ti-Al、Nb-Ti-Cr 等合金^[11-12], 宁夏东方钨业公司从事 Nb-Ti-Al 基低密度钨合金的研制已有十多年时间, 所生产的钨合金材料在航空、航天、导弹、卫星、箭船的发动机制造中发挥着重要作用, 但由于使用条件和工作环境等因素的特殊要求, 需要在这种钨合金产品表面涂覆一层耐高温抗氧化涂层, 并且钨合金涂层后要求基材的力学性能下降不低于 10%, 但实际试验中涂层后基材的力学性能极差, 下降近 50%, 延伸率下降到原来的 10% 左右, 完全脆化, 对于基材出现这样的脆断机理尚不清楚。本文针对上述技术问题, 将 Nb-Ti-Al 基低密度钨合金分别在不同温度梯度点处进行高温热处理, 并对

试样在每个温度点处对应的力学性能、显微组织形貌、晶粒长大机理、组织结构演变过程和能谱(energy dispersive spectrometer, EDS)等进行对比分析, 进一步探明钨合金力学性能下降和脆断的原因, 为后续钨合金材料和高温抗氧化涂层配方的研制和推广应用提供理论基础。

1 试验部分

1.1 试验原材料与设备

Nb-Ti-Al 基低密度钨合金基材样品, 涂层试验料(自制), QC12K-6X2500 型剪板机, INSTRON4505 型万能试验机, FEIQUANTA650 型扫描电子显微镜, Apreo 2 高分辨场发射扫描电镜, MM6 金相显微镜, L1311-3 型卧式真空烧蚀炉, JY170 ULTRACE 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

1.2 样品制备及性能测试

Nb-Ti-Al 基低密度钨合金板材样品的生产过程: 用电弧炉熔炼成钨锭材, 再经过挤压、高温锻造、轧制等工艺流程制成 1 mm 厚的冷轧板材, 对钨合金化学成分也进行了分析, 再用 QC12K-6X2500 型剪板机线切割方法, 切成 10 个 105 mm × 10.5 mm × 1.0 mm 的试样条, 每 2 个试样条为 1 组, 共分成 5 个试验样品小组, 切取的每个试样的具体尺寸和图形如图 1 和图 2 所示, 图中尺寸单位为 mm。

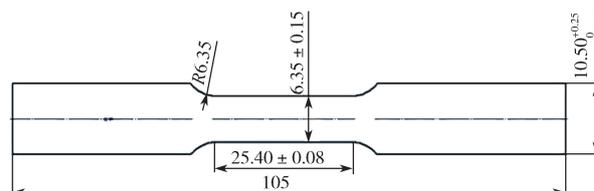


图 1 Nb-Ti-Al 基低密度钨合金拉伸试样形状及尺寸
Fig. 1 Shape and size of Nb-Ti-Al-based low-density niobium alloy of tensile specimens

采用 500~800 目砂纸对制备好的合金试样弯部打磨过渡圆滑处, 并用高效除油剂超声波和纯水超声波清洗, 制成 Nb-Ti-Al 基低密度钨合金试样。

将制备好的铌合金试样置于真空度为 5.0×10^{-3} Pa 的 L1311-3 型卧式真空烧结炉内, 分别在 900, 1 000, 1 100, 1 200, 1 350 °C 条件下热处理 30 min 后冷却, 最后依据 GB/T228.1—2010 标准, 利用 INSTRON4505 型万能试验机进行室温力学性能拉伸试验检测, 并用 FEIQUANTA650 型扫描电子显微镜观察试样拉伸后断口处的形貌结构, 用 MM6 金相显微镜观察热处理后的试样金相组织, 并进行分析。



图2 Nb-Ti-Al 基低密度铌合金拉伸试样图

Fig. 2 Tensile specimen chart of Nb-Ti-Al-based low-density niobium alloys

2 试验结果与讨论

2.1 拉伸试样的力学性能

Nb-Ti-Al 基低密度铌合金同其它合金材料具有相似的共性, 一般随着热处理温度升高, 结晶化程度和晶粒度都会增大^[12], 但是合金的晶粒度增大到一定程度, 大于 $G=3.0$ 时, 基材的力学性能 ($\bar{\sigma}_b$ 、 $\bar{\sigma}_{0.2}$ 、延伸率) 都会大幅度下降, 铌合金在不同热处理温度下的室温力学性能测试数据如表 1 所示。

表1 Nb-Ti-Al 基低密度铌合金在不同温度下的室温力学性能数据

Fig. 1 Room temperature mechanical properties of Nb-Ti-Al-based low-density niobium alloys at different temperatures

密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	力学性能			
	热处理温度 / °C	抗拉强度 / MPa	屈服强度 / MPa	延伸率 / %
≤ 6.0	25	1 017.6	1 006.3	32.3
	900	949.0	947.0	31.0
	1 000	920.0	916.0	30.5
	1 100	902.0	881.0	26.1
	1 200	463.0	-	-
	1 350	457.0	-	-

从表 1 中可以看出, 铌合金在 25 °C 的抗拉强度为 1 017.6 MPa, 屈服强度为 1 006.3 MPa, 延伸率为 32.3%; 在 900 °C 热处理后的抗拉强度为 949 MPa, 屈服强度为 947 MPa, 伸长率为 31.0%; 在 1 000 °C 热处理后的抗拉强度为 920 MPa, 屈服强度为 916 MPa, 伸长率为 30.5%。对于 1 000 °C, 相对 25 °C 时, 抗拉强度是 90.41%, 下降 9.59%; 屈服强度是 91.03%, 下降 8.97%, 伸长率是 94.43%。根据数据

分析, 在这两个温度点的各项力学性能下降率都没有超过 10%, 基本控制在 90% 以上, 而在 1 100 °C 热处理后的抗拉强度为 902 MPa, 在 1 200 °C 以上屈服强度和伸长率没有测出试样就断裂, 抗拉强度数值下降率超过了 10%, 特别是 1 350 °C 下最为严重。图 3 为不同热处理温度下的晶粒度数值对比图。

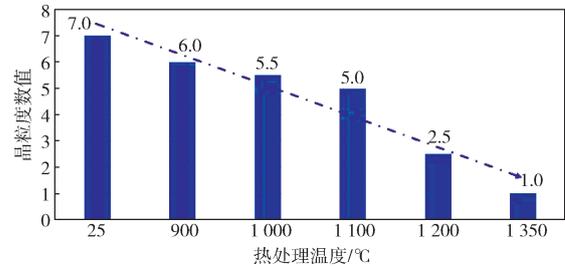


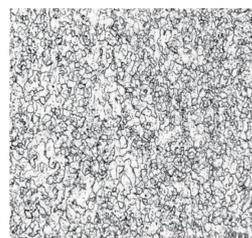
图3 不同热处理温度下的晶粒度数值对比图

Fig. 3 Grain size value contrast chart at different heat treatment temperatures

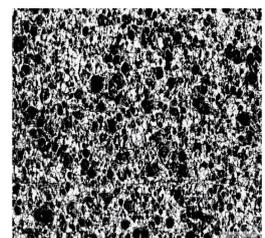
从图 3 中可以看出, 合金的晶粒度随热处理温度的升高而增大, Nb-Ti-Al 基低密度铌合金随温度梯度增大, 晶粒度不断增大, 表明低密度铌合金基材会受温度影响, 力学性能明显呈直线式下降, 同时铌合金热处理温度越高基材也完全表现出脆化趋势。

2.2 拉伸试样的金相组织

为了研究不同热处理温度对铌合金基材的室温力学性能影响, 表征铌合金在各温度点处的基材内部显微组织结构变化情况, 利用 MM6 金相显微镜对试样拉伸后的金相组织进行了观察, 所得结果如图 4 所示。从图 4a 可以看出, 铌合金试样没有经过热处理时晶粒较小, 基材中的纤维组织相存在, 分布相对比较均匀。图 4b 显示, 试样经过 900 °C 热处理后, 合金小晶粒开始变大, 基材中的纤维组织相改变, 金相组织出现不均匀。图 4c 显示, 试样经过 1 000 °C 热处理后, 基材中的晶粒度变大, 每个晶粒度直径大小不一, 晶粒之间出现明显的晶界。图 4d 和 4e 显示, 试样经过 1 200 °C 以上热处理后, 单位面积上的晶粒度变小, 晶界数也变少, 出现大晶粒吞并小晶粒, 基材中的晶粒度长得更加明显, 各晶粒直径差值变大, 形成了等轴晶。



a) 25 °C 合金基材



b) 900 °C 合金基材

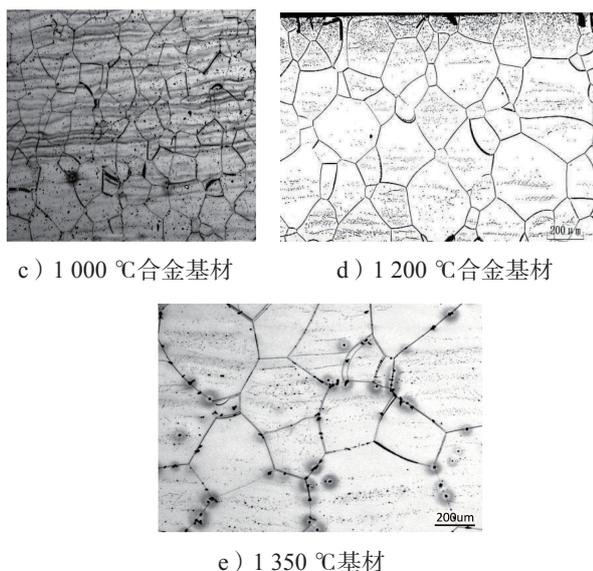


图4 不同热处理温度下的基材金相对比图

Fig. 4 Metallographic image contrast chart at different heat treatment temperatures

2.3 拉伸试样断口形貌

在拉伸试样金相组织分析的同时, 本文用 FEIQUANTA650 型扫描电子显微镜对钨合金试样的断口显微形貌机理也做了对比观察分析, SEM 照片如图 5 所示。

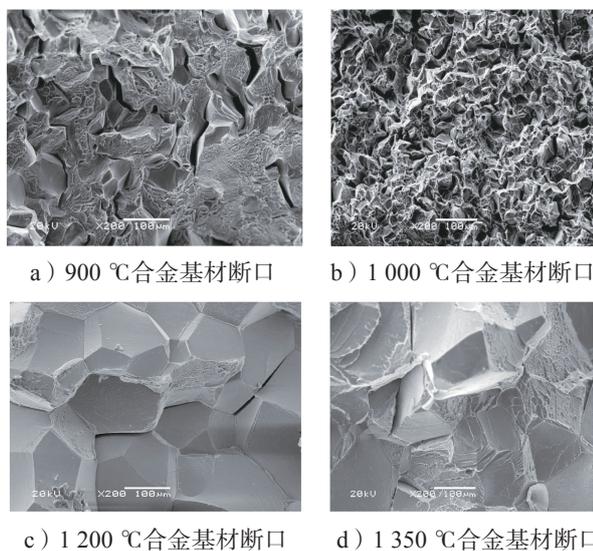


图5 不同热处理温度下的基材断口形貌对比图

Fig. 5 Fracture morphology contrast chart at different heat treatment temperatures

从图 5a 和 5b 中可以看出, 拉伸试样的断口截面上存在较明显的韧窝, 在 900~1 000 °C 温度下的断裂伸长率较大, 断口组织是典型的韧窝断裂 (塑性断裂), 表明基材保持较好的韧性和塑性, 但脆性较差; 图 5c 显示, 试样经过 1 200 °C 热处理后, 拉伸试样的断口截面上存在部分韧窝, 出现轻度晶化现象, 基材仍然保持一定塑性; 图 5d 显示, 试样经过

1 350 °C 热处理后, 拉伸试样截面上基本是晶粒, 只有个别地方存在少许的韧窝, 断口组织是典型的脆性断裂 (穿晶断裂), 表明基材脆性较好, 塑性消失, Nb-Ti-Al 基低密度钨合金在热处理温度特别高时, 基材的结晶化程度最大, 完全脆化, 导致力学性能下降, 这对于钨合金的工程化应用来说是不好的一面。

2.4 试样涂层前后金相组织

为了进一步验证钨合金在高温下涂层前后的晶化和组织形貌演变机理以及涂层对基材的保护作用大小, 将 2 种钨合金 (未涂层试样、涂层试样) 分别在 1 300 °C 热处理 30 min 条件下, 钨合金涂层处理前后力学性能对比如表 2 所示, 金相组织分析如图 6 所示。

表 2 1 300 °C 钨合金涂层热处理前后力学性能对比

Table. 2 Comparison of mechanical properties before and after a niobium alloy coating at 1 300 °C

试样	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	断裂伸长率 /%
退火性能	1 017.6	1 006.3	32.3
未涂层熔烧	410.2	427.8	3.2
涂层熔烧	441.5	450.1	3.2

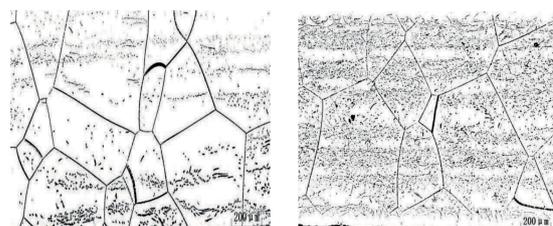


图6 1 300 °C 钨合金试样涂层前后的金相对比图

Fig. 6 Comparison of metallographic images of niobium alloy samples before and after niobium alloy coating at 1 300 °C

由表 2、图 6 可知, 钨合金在涂层前后室温力学性能数值接近, 金相结构基本相似, 晶粒度评级相同, 晶粒度完全增大, 都是 $G=1.0$, 金相中, 大晶粒和小晶粒直径尺寸相差较大, 表明钨合金在涂覆了一定厚度的涂层, 经过 1 300 °C /30 min 高温条件热处理后, 并没有明显阻碍基材内部晶粒度脆性的不断增大, 涂层的保护作用不显著, 研究组认为导致 Nb-Ti-Al 基低密度钨合金基材塑性和韧性下降、脆性增大的根本原因是热处理温度过高所致。

3 结论

本文通过试验研究最终得到以下结论:

1) Nb-Ti-Al 基低密度钨合金基材随着热处理温度的提高, 对应拉伸试样的力学性能 (抗拉强度 σ_b 、屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 和延伸率) 不断降低, 在 1 350 °C 时力学性能下降最为严重;

2) 导致 Nb-Ti-Al 基低密度钕合金基材力学性能下降的原因是热处理温度过高;

3) 钕合金基材随着热处理温度的提高, 等轴晶粒逐渐形成, 拉伸试样的断口组织由典型的韧窝断裂(塑性断裂)转变成脆性断裂(穿晶断裂);

4) Nb-Ti-Al 基合金经高温热处理后脆化明显, 需研究完全再结晶温度高于 Nb-Ti-Al 基合金的低密度钕合金, 达到阻碍基材再结晶晶粒过度长大而导致的力学性能急剧降低, 或者研制相配套低温熔烧工艺的新涂层配方。

参考文献:

- [1] 刘楠, 王建, 王建忠. 高钕 TiAl 合金复杂构件制造技术研究进展[J]. 钛工业进展, 2022, 39(3): 41-48.
LIU Nan, WANG Jian, WANG Jianzhong. Progress on Preparation Technology of High-Niobium TiAl Alloy Complex Components[J]. Titanium Industry Progress, 2022, 39(3): 41-48.
- [2] 赵红运, 朱宝辉, 刘彦昌, 等. 低密度 Nb-Ti-Al-Mo-W-Zr 钕合金的热变形行为及组织[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(12): 1488-1493.
ZHAO Hongyun, ZHU Baohui, LIU Yanchang, et al. Hot Deformation Behavior and Microstructure of Low Density Nb-Ti-Al-Mo-W-Zr Niobium Alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(12): 1488-1493.
- [3] 安克滢, 欧小琴, 宋 旻. 钕合金拉伸变形的分子动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2989-2998.
AN Keying, OU Xiaoqin, SONG Min. Molecular Dynamics Simulation of ZRNB Alloy During Tensile Deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 2989-2998.
- [4] 张 琪, 王厚昕, 朱 敏, 等. Nb 微合金化高碳钢奥氏体晶粒长大原位观察[J]. 钢铁研究学报, 2022, 34(8): 840-847.
ZHANG Qi, WANG Houxin, ZHU Min, et al. In-Situ Observation on Austenite Grain Growth of a Nb Microalloyed High-Carbon Steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2022, 34(8): 840-847.
- [5] 李福成. 钠还原高比容钨粉湿法提纯过程中酸洗新工艺[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2022, 41(4): 176-180.
LI Fucheng. Pickling Technology in the Wet Purification Process of Sodium Reduction High Specific Capacity Tantalum Powder[J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science), 2022, 41(4): 176-180.
- [6] 刘树龙, 高超, 郭敏娜, 等. Ti-Al-Nb 系新型合金性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(3): 69-73.
LIU Shulong, GAO Chao, GUO Minna, et al. Study on the Properties of Ti-Al-Nb Alloy[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 41(3): 69-73.
- [7] 贾建波, 鹿 超, 杨志刚, 等. 固溶+时效处理对粉末冶金 Ti-22Al-25Nb 合金显微硬度的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(3): 198-208.
JIA Jianbo, LU Chao, YANG Zhigang, et al. Effect of Solution-and Aging-Treatment on Microstructure and Microhardness of a Powder Metallurgy Ti-22Al-25Nb Alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(3): 198-208.
- [8] ZHAO Z, DENQUIN A, DRAWIN S, et al. Microstructure and Mechanical Behaviour of NbTiAl Based Alloys Doped with Low Additions of Silicon[J]. Materials Science Forum, 2014, 783/784/785/786: 1207-1212.
- [9] 史志武, 张洪宇, 韦 华, 等. Nb-Ti-Al 基超高温合金研究进展[J]. 稀有金属, 2016, 40(2): 172-181.
SHI Zhiwu, ZHANG Hongyu, WEI Hua, et al. Progress in Investigation of Nb-Ti-Al Based Ultrahigh-Temperature Alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2016, 40(2): 172-181.
- [10] 王 伟, 曾卫东, 杨 锦, 等. 等温锻造 Ti-22Al-25Nb 合金的显微组织与力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(6): 1605-1608.
WANG Wei, ZENG Weidong, YANG Jin, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Isothermal Forging Ti-22Al-25Nb Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(6): 1605-1608.
- [11] 谢 静, 郭 湛, 完卫国. 加热温度对 HRB400 钢奥氏体晶粒度的影响研究[J]. 安徽冶金科技职业学院学报, 2014, 24(2): 4-7.
XIE Jing, GUO Zhan, WAN Weigu. Effect of Heating Temperature on Austenite Grain Size of HRB400 Steel[J]. Journal of Anhui Vocational College of Metallurgy and Technology, 2014, 24(2): 4-7.
- [12] ZHANG P, CHEN C L, CHEN Z, et al. Reaction Synthesis of Spark Plasma Sintered MoSi₂-B₄C Coatings for Oxidation Protection of Nb Alloy[J]. Ceramics International, 2019, 45(4): 4290-4297.

(责任编辑: 申 剑)