

PACS: 62.20.Fc

В.П. Коржов, М.И. Карпов, Д.В. Прохоров

МНОГОСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
ПРОЧНОСТЬ ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ С АЛЮМИНИЕМ И КРЕМНИЕМ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОМПОЗИТОВ Nb–Al И Nb–Si

Институт физики твердого тела РАН
ул. Институтская, 2, г. Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

Статья поступила в редакцию 5 ноября 2012 года

Представлены экспериментальные результаты по разработке новых жаропрочных композитных материалов на основе интерметаллических соединений ниобия с алюминием и кремнием. Слоистая структура композита из интерметаллидов и ниобия получена методом диффузионной сварки (ДС) под давлением многослойных плоских пакетов из тонких Nb- и Al-фольг с Si-покрытием.

Ключевые слова: жаропрочные материалы, слоистые композиты, диффузионная сварка, пакетная прокатка, интерметаллическое соединение, прочность при изгибе

Представлено експериментальні результати з розробки нових жароміцних композитних матеріалів на основі інтерметалічних сполук ніобію з алюмінієм і кремнієм. Шарувату структуру композиту з інтерметалідів і ніобію отримано методом дифузійного зварювання (ДЗ) під тиском багатошарових плоских пакетів з тонких Nb- і Al-фольг з Si-покриттям.

Ключові слова: жароміцні матеріали, шаруваті композити, дифузійне зварювання, пакетна прокатка, інтерметалічна сполука, міцність при вигині

Одно из применений сплавов Nb–Al и Nb–Si связывается с использованием их в качестве жаропрочных материалов, способных заменить сплавы Ni–Al. В работе впервые опробована технология создания слоистого материала, состоящего из чередующихся слоев жаропрочного, но хрупкого по своей природе интерметаллического соединения ниобия с алюминием или кремнием и относительно пластичного Nb-твердого раствора. Температуры плавления сплавов Nb–Al в области β (Nb₃Al)-фазы и сплавов Nb–Si в области Nb₃Si превышают 1900°C.

Ранее предлагаемая технология была успешно использована для получения слоистых материалов на основе системы Ni–Al [1–3]. Диффузионным способом были получены массивные слоистые композиты с интерметаллидами Ni₃Al, NiAl и твердым раствором Al в никеле. Однако эти работы не

имели продолжения. Дело в том, что современные сплавы на основе упрочняющей фазы Ni_3Al уже исчерпали свои возможности из-за относительно низкой ($\sim 1400^\circ C$) температуры плавления.

Несмотря на то, что диффузионный метод достаточно доступен и прост в исполнении, нам не известны случаи его использования для получения жаропрочных материалов на основе интерметаллических соединений тугоплавких металлов, аналогичных ниобию.

1. Получение материала

Система Nb–Al. На первом этапе из пакетов, содержащих ~ 50 Nb-фольг толщиной $40 \mu m$, чередующихся с Al-фольгами толщиной $10 \mu m$, с помощью ДС под давлением получали многослойные композитные образцы Nb–Al. Расчетное отношение Nb:Al = 4. На диаграмме состояния Nb–Al это соответствовало однофазной области $\beta-Nb_3Al$ в предположении, что ниобий и алюминий в процессе взаимной диффузии расходовались полностью.

Для получения композитов Nb–Al с толщинами слоев обоих компонентов меньше $1 \mu m$ ДС совмещали с ранее разработанным методом пакетной прокатки (ПП) [4,5]. С целью придания алюминию прочности и улучшения совместной деформации его с ниобием в технологии «ПП + ДС» при сборке пакетов использовали не чистый алюминий, а его сплав с $2 \text{ wt}\% \text{ Si}$. В 1-м цикле прокаткой на вакуумном прокатном стане и последующей прокаткой при комнатной температуре пакета, собранного из Nb- и AlSi-фольг, получали многослойную Nb–AlSi-ленту. Уже во 2-м или даже 3-м цикле из фольг этой ленты собирали пакет для ДС.

Например, для получения композитов Nb–AlSi, представленных в данной работе (далее обозначены 12NbAl1 и 12NbAl2), в 1-м цикле пакет собирали из 16 Nb-фольг толщиной 0.3 mm и 15 фольг из сплава Al–Si толщиной 0.05 mm . Сварка пакета происходила в процессе прокатки на вакуумном стане с нагревом при $450^\circ C$ и прокатки при комнатной температуре до 0.3 mm . Из отрезков этой ленты собирали 2-й пакет и цикл повторяли. И только в 3-м цикле уже многослойный пакет, содержащий в общей сложности 3072 Nb-слоя с расчетной толщиной 876 nm , 2880 AlSi-слоев – 146 nm и 180 AlSi-слоев – $2.7 \mu m$, подвергали ДС. Расчетное отношение Nb:AlSi = 3. Это соответствовало двухфазной области $\beta-Nb_3Al + \sigma-Nb_2Al$ диаграммы Nb–Al.

Система Nb–Si. Для получения композитов Nb–Si пакет собирали из Nb-фольг толщиной $20 \mu m$ с одно- или двусторонним Si-покрытием. Методом, подобным способу трафаретной печати, на фольгу сначала наносили суспензию Si-порошка размером частиц $1\text{--}3 \mu m$ в полиэтиленгликоле. Последний выпаривали при $\sim 250^\circ C$ на воздухе, и на поверхности фольги оставалось прочно удерживающееся на ней Si-покрытие. Его толщина зависела от консистенции суспензии и количества актов ее нанесения. В исследуемых здесь плоских композитах Nb–Si толщина одностороннего покрытия колебалась в пределах $35\text{--}50 \mu m$.

После ДС композиты Nb–Al, изготовленные методами ДС и «ПП + ДС», и композиты Nb–Si представляли собой массивные пластины размерами ~ 35 × 40 mm и толщиной 2.5–3.5 mm. Наружные Nb-фольги сознательно брали большей толщины, чем внутренние: 0.1 mm – для Nb–Al и 0.2 mm – для Nb–Si. Поэтому при ДС они «не прорастали интерметаллидом насквозь» и служили своего рода консолидирующими обкладками получаемых пластин материала.

2. Композитные материалы системы Nb–Al

Метод ДС. Первый этап ДС при температуре ниже температуры плавления алюминия предпринимали, чтобы исключить его вытекание при более высоких температурах, связав его в соединение NbAl₃. После 1500°C (рис. 1, I, II, a) микроструктура композита уже представляла собой чередование слоев соединения Nb₂Al (которые, по данным локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), содержали ~ 35 at.% Al) толщиной 20–25 μm и слоев твердого раствора на основе ниобия Nb(Al) (~ 10 at.% Al) толщиной ~ 10 μm,

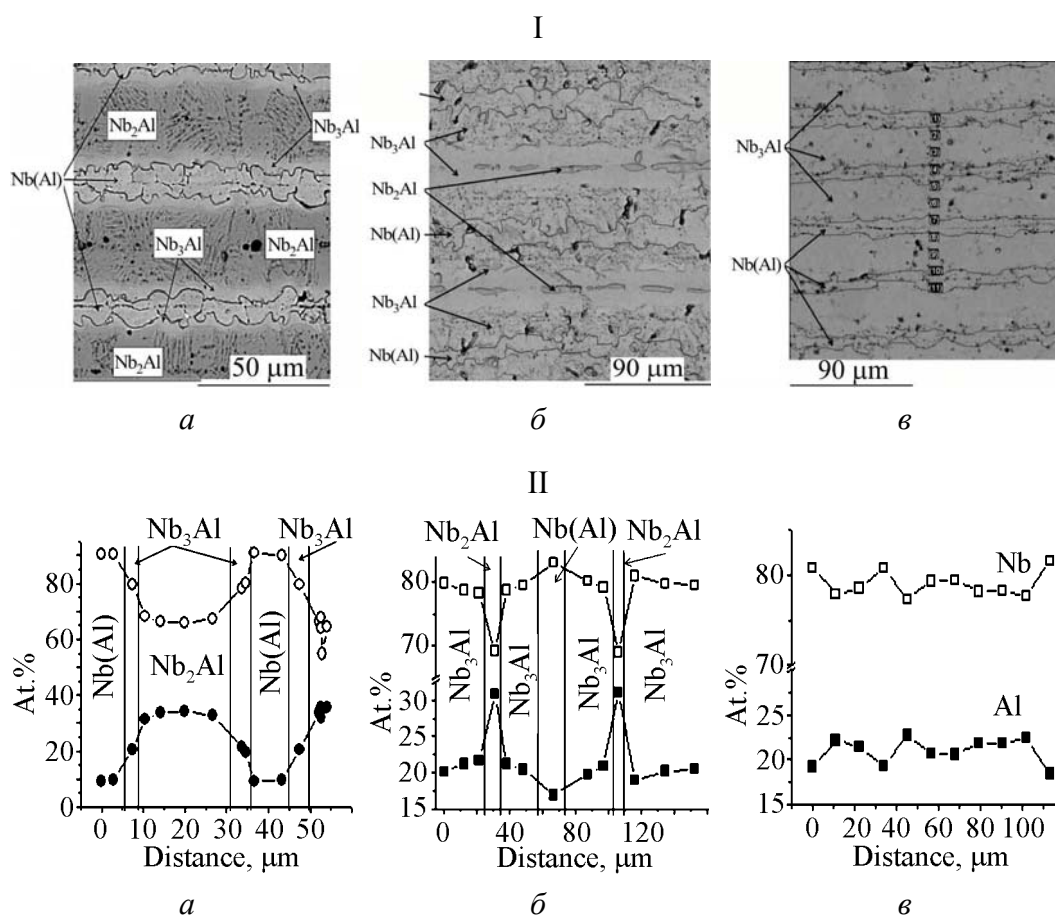


Рис. 1. Микроструктура (I) и результаты ЛРСА (II) многослойных композитов Nb–Al после ДС: а – 550°C/1 h + 1500°C/30 min, ~ 6 МПа; б – 550°C/1 h + 1700°C/30 min, ~ 12 МПа; в – 550°C/1 h + 1700°C/30 min, ~ 6 МПа

с обеих сторон которого располагались слои интерметаллического соединения Nb_3Al (20–22 at.% Al) толщиной по $\sim 5 \mu m$.

Повышение температуры ДС до $1700^\circ C$ (рис. 1, I, П, б) вызывало существенное изменение микроструктуры композита. Большой объем образца теперь занимали слои интерметаллического соединения Nb_3Al (20–22 at.% Al) толщиной $\sim 40 \mu m$, которые чередовались со слоями твердого раствора на основе ниобия $Nb(Al)$ (~ 17 at.% Al) толщиной $\sim 6 \mu m$. Остатки фазы Nb_2Al наблюдались в виде вытянутых островков внутри слоев Nb_3Al .

Следующий композит (рис. 1, I, П, в) отличался от предыдущего только давлением при ДС, равным ~ 6 МПа. Почти весь объем пластины стали занимать слои соединения Nb_3Al (21–23 at.% Al). Кроме них в структуре заметно присутствие тонких ($\sim 4 \mu m$) слоев, которые на данном этапе исследования можно отнести к Nb-твердому раствору $Nb(Al)$. Содержание алюминия в них изменяется от 17 до 20–21 at.%.

Заметное изменение слоистой структуры с уменьшением давления в 2 раза можно объяснить следующим. Было замечено, что при ДС алюминий частично выдавливался из пакета. Это вызывало отклонение соотношения Nb:Al от расчетного в сторону $Nb(Al)$. Следовательно, чем меньше давление, тем меньше в структуре композита твердого раствора Al в ниобии и тем ближе он по содержанию алюминия к фазе Nb_3Al .

На рис. 2, а представлена многослойная структура последнего композитного образца при относительно небольшом увеличении. Наше внимание привлекла поперечная трещина, пересекающая все внутренние слои композита и «гасящаяся» в его наружных слоях твердого Nb-раствора. Так как шлиф готовили из образца, уже прошедшего испытания на изгиб (фрагмент структуры снят вблизи места разрушения), мы предполагаем, что трещина образовалась при испытаниях.

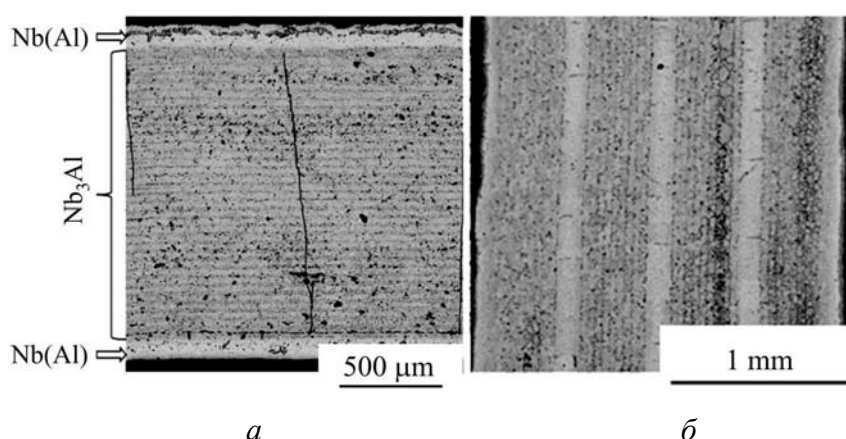


Рис. 2. Структура поперечного сечения многослойных композитов Nb–Al двух конструкций после диффузионной сварки при $1700^\circ C$ в течение 30 min под давлением ~ 6 МПа

Этот факт подсказал конструкцию композита, препятствующую свободному прохождению трещины через весь объем материала. На рис. 2,б приведена многослойная структура из 4 мультислоев Nb_3Al , разделенных искусственно проложенными прослойками почти чистого ниобия. В таком композите трещина, возникшая в одном из жаропрочных, но хрупких мультислоев, не должна распространяться по всему сечению материала. Каждый мультислой в композите собран из 10 Nb- и 9 Al-фольг толщиной соответственно 40 и 10 μm , толщина Nb-прослоек – 90 μm . Сборку и ДС такого пакета проводили за один раз.

По классическим правилам взаимной диффузии образование интерметаллических фаз в системе Nb–Al должно происходить в последовательности от интерметаллида с большим содержанием Al к интерметаллиду с меньшим его содержанием: $NbAl_3 \rightarrow Nb_2Al \rightarrow Nb_3Al$. В случае ограниченных источников Nb и Al (причем источник Al ограничен в большей степени – Nb:Al = 4) законченной картиной диффузии будет структура с интерметаллидом, содержащим меньшее количество алюминия. Нами давно установлено, что $NbAl_3$ легко и быстро образовывался при температурах много меньше 1000°C, а при 1500°C и выше полностью расходовался. Процесс взаимной диффузии происходит тем полнее, чем больше время выдержки, и идет тем быстрее, чем выше температура. Поэтому при повышении температуры ДС от 1500 до 1700°C эволюция многослойной структуры от $Nb_2Al + Nb_3Al + Nb(Al)$ к $Nb_3Al + Nb(Al)$ представляется закономерной.

Метод «ПП + ДС». Характерная микроструктура материала в поперечном сечении, параллельном направлению прокатки, показана на рис. 3,а. При относительно небольшом увеличении хорошо видны чередующиеся светлые и темные слои с сильно отличающимися толщинами по длине. Светлые слои – это результат преобразования ниобия, темные – то, что до ДС было сплавом Al–Si. Оба слоя местами утончались настолько, что разрывались и превращались в вытянутые островки, приводя к тому, что отдельные слои ниобия

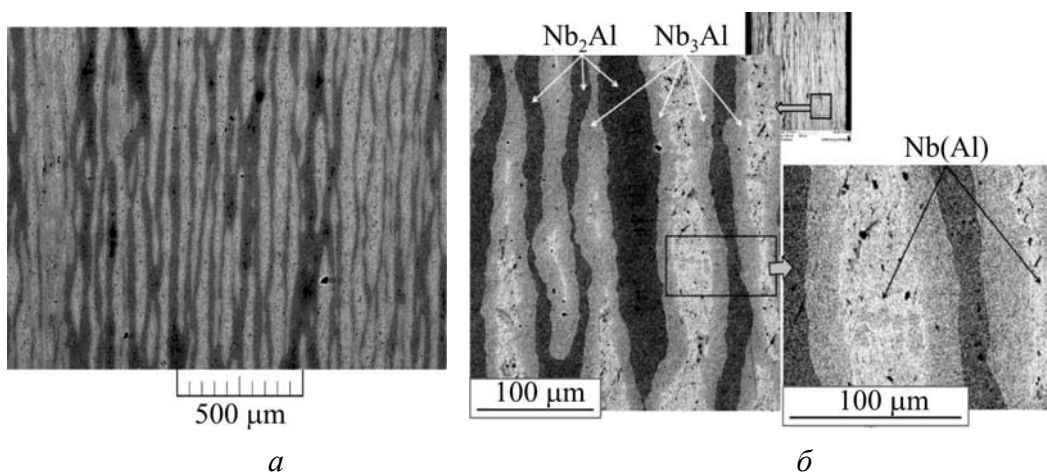


Рис. 3. Общий вид структуры композита в сечении, параллельном направлению прокатки, (а) и микроструктура с результатами ЛРСА (б)

или сплава Al–Si соединялись со слоями, себе подобными. Такой процесс имел место на всех этапах деформации. Этим объясняется несоответствие расчетной толщины слоев и толщины, измеренной экспериментально.

При большем увеличении (рис. 3,б) по световому контрасту можно различить три фазы. По данным ЛРСА, они идентифицировались как твердый раствор на основе ниобия Nb(Al) – наиболее светлая фаза, Nb₂Al – фаза темного цвета и Nb₃Al – фаза серого цвета. Присутствие большого количества интерметаллического соединения Nb₂Al объясняется небольшим временем высокотемпературной выдержки.

Кремний, первоначально находившийся в сплаве Al–Si, в процессе ДС распределялся по всему объему многослойного материала, однако, по данным ЛРСА, значения его концентрации находились на фоновом уровне. Но даже фоновая концентрация кремния в Nb₃Al-фазе (0.10–0.15 wt% (0.32–0.51 at.%)) была больше, чем в Nb₂Al и Nb(Al) (~ 0.06 wt% (0.18 at.%)). При таких содержаниях Si в исследуемом объекте достоверный предел определения его концентрации составляет 0.16 wt%.

Прочность на изгиб. Кратковременную прочность рассчитывали при испытаниях на 3-точечный изгиб образцов длиной 28 mm в температурном интервале 1150–1350°C. Нагрев и испытания производили в вакууме. Образцы вырезали из пластин таким образом, чтобы их длина соответствовала направлению прокатки фольг, из которых собирали пакет. Направление приложения нагрузки было параллельно плоскости слоев. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

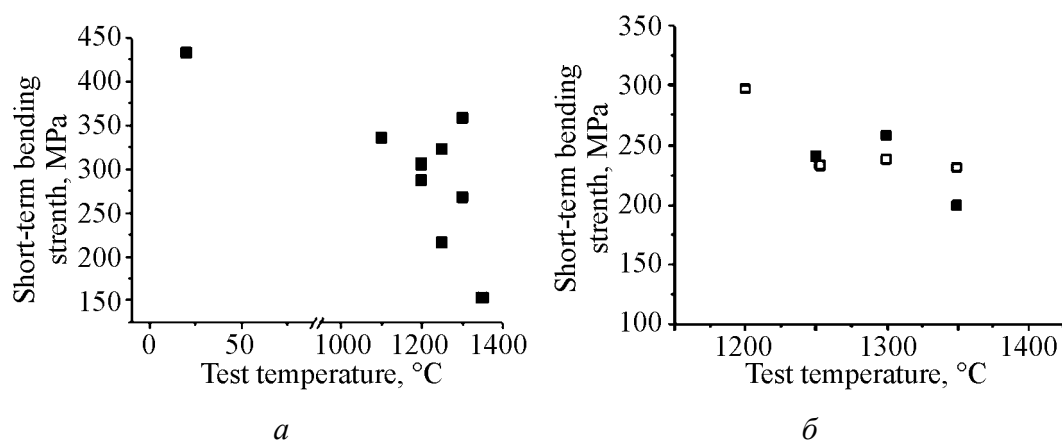


Рис. 4. Зависимости кратковременной прочности при изгибе от температуры испытания: *a* – композит (см. рис. 1,в и 3,а), полученный методом ДС (1700°C, 30 min, 6 МПа); *б* – многослойные пластины 12NbAl1 (■) и 12NbAl2 (□), полученные при одинаковых условиях методом «ПП + ДС» (1700°C, 15 min, 3–5 МПа)

Видно, что независимо от метода получения материала при температурах от 1200 до 1350°C численные значения кратковременной прочности изменялись в диапазоне 200–360 МПа (рис. 4). При комнатной температуре ее величина равнялась ~ 430 МПа.

3. Композитные материалы системы Nb–Si

После ДС: 850–900°C/3 h/~ 50 МПа + 1700°C/15–30 min/~ 6 МПа бóльшая часть внутреннего объема образца состояла из интерметаллического соединения Nb₅Si₃ (рис. 5). Строчки темного цвета – это пустоты, образовавшиеся там, где находилась интерметаллидная фаза NbSi₂, богатая кремнием, которая, в силу своей непрочности, выкрошилась в процессе приготовления шлифа. Небольшие участки, где она еще сохранилась, обнаруживаются при большом увеличении. Редкие прерывающиеся светлые слои – это твердый раствор Si в Nb. Замечено, что на участках, где рядом с ним находился интерметаллид Nb₅Si₃, пустоты отсутствовали. Понятно, что необходимо исключить фазу NbSi₂, для чего отношение Nb:Si требуется сделать таким, чтобы оно соответствовало диаграмме состояния в области эвтектоида Nb₅Si₃ + Nb(Si), а не в области Nb₅Si₃ + NbSi₂.

Кратковременная прочность в температурном интервале 1350–1400°C равнялась 175–300 МПа (рис. 6). При 1400°C получено значение 230 МПа.

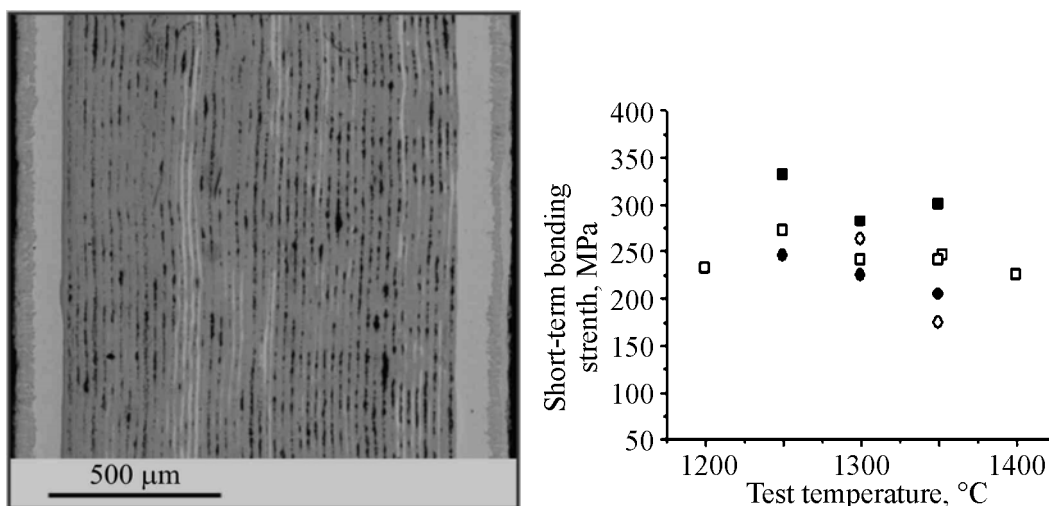


Рис. 5. Макроструктура многослойного композита Nb–Si после ДС

Рис. 6. Зависимости кратковременной прочности при 3-точечном изгибе от температуры испытания образцов многослойных композитов 12NbSi₂ (□), 12NbSi₃ (■), 12NbSi₆ (◆) и 12NbSi₇ (◇), полученных методом ДС пакетов из Nb-фольг с односторонним Si-покрытием средней толщиной 35–50 μm при одинаковых условиях

Выводы

1. Методом ДС под давлением получены массивные образцы толщиной 2–4 mm, состоящие в основном из большого количества слоев прочного интерметаллического соединения Nb₃Al или Nb₅Si₃. В качестве относительно пластичной композитной составляющей, призванной обеспечить материалу трещиностойкость при комнатной температуре, выступали наружные слои твердого раствора ниобия толщиной 100–200 μm, а также внутренние слои микронной толщины, чередующиеся со слоями из интерметаллидов.

2. Первые изгибные испытания при температурах до 1400°C показали, что материал с подобной структурой способен обладать прочностью 200–300 МПа. Предложенный технологический подход дает обнадеживающие перспективы для получения жаропрочного материала на основе сплавов ниобия с Al и Si, способных работать при температурах 1300°C и выше.

1. *М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков*, Деформация и разрушение материалов № 12, 36 (2010).
2. *В.П. Коржов, М.И. Карпов*, ФТВД **21**, № 2, 92 (2011).
3. *В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.М. Куйко*, ФТВД **20**, № 4, 101 (2010).
4. *М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.М. Куйко, Д.В. Прохоров, А.Н. Толстун*, Влияние термообработки под давлением на структуру слоистых композитов Ni/Al. Перспективные материалы, спец. вып. № 13, 704 (2011).
5. *В.П. Коржов, В.М. Куйко, М.И. Карпов*, Материаловедение № 12, 34 (2011).

V.P. Korzhov, M.I. Karpov, D.V. Prochorov

MULTILAYER STRUCTURES AND HIGH-TEMPERATURE STRENGTH OF REFRACTORY MATERIALS BASED ON NIOBIUM COMPOUNDS WITH ALUMINUM AND SILICON OBTAINED FROM Nb–Al- AND Nb–Si-COMPOSITES

Diffusion method for production of multi-layer artificial heat-resistant materials with the structure consisting of alternating layers of intermetallic compound of niobium with aluminum or silicon and solid solutions based on niobium [Nb(Al) or Nb(Si)] was proposed. Layers of high-strength, but brittle in nature, intermetallic are able to give the material strength at high temperatures, and the layers of the solid solution provide crack resistance under normal conditions. This layered structure was obtained by heat and pressure treatment of packages of thin Nb and Al foils or packages of Nb foils with one- or double-sided Si coating. The desired structure was formed as a result of inter-diffusion between niobium and aluminum or silicon. In fact, diffusion welding (DW) of the package occurred with the formation of layers of heat-resistant compounds of Nb₃Al or Nb₅Si₃. Welding temperature was ~ 1700°C, the time was as little as 30 min, and the pressure was from 6 to 12 MPa. Welding was performed in vacuum. The package was placed between two punches of high-resistant graphite. In the case of Nb–Al packages, DW was combined with the method of packet rolling (PR), so the welding was applied to layered niobium-aluminum foils, originally containing thinner (of the order of hundreds of nanometers) layers of Nb and Al. For more effective quenching of cracks, the material composed by intermetallic multilayers, located between the layers of almost pure niobium with the thickness of ~ 90 μm was obtained. Composites of Nb–Al produced by the DW and «PR + DW» and composites of Nb–Si in the end are massive plates of size ~35 × 40 mm² and of 2.5–3.5 mm thick. The formation of chemical compounds in the Nb–Al-composites occurred in the sequence from the intermetallic compound with higher content of Al to intermetallic compounds with lower content – NbAl₃ → Nb₂Al → Nb₃Al. With limited sources of Nb and Al, the completed result of diffusion was the structure with intermetallic compounds containing less aluminum. It was found that NbAl₃ was

easily and quickly formed at temperatures below 1000°C, and at >1500°C it was completely consumed. Process of mutual diffusion was the more complete, the more exposure time, and the faster, the higher the temperature. Therefore, the evolution of the multilayer structure from Nb₂Al + Nb₃Al + Nb(Al) to Nb₃Al + Nb(Al) at DW temperature increasing from 1500 to 1700°C seemed regular. Bending tests at temperatures up to 1400°C showed that the material with such a structure can have the strength of 200–300 MPa at 1200–1350°C. The proposed technological approach provides promising prospects for heat-resistant material on the basis of niobium alloys with Al and Si, able to operate at 1300°C and higher.

Keywords: refractory materials, layered composites, diffusion welding, package rolling, intermetallic compound, bending strength

Fig. 1. Microstructure (I) and the results of local X-ray analysis (II) of multi-layer Nb–Al composite after DW: *a* – 550°C/1 h + 1500°C/30 min, ~ 6 MPa; *b* – 550°C/1 h + 1700°C/30 min, ~ 12 MPa; *c* – 550°C/1 h + 1700°C/30 min, ~ 6 MPa

Fig. 2. The cross-section structure of multilayer composites Nb–Al of two constructions after diffusion welding at 1700°C for 30 min under pressure of ~6 MPa

Fig. 3. General view of the structure of the composite in a section parallel to the rolling direction (*a*) and the microstructure with the results of local X-ray analysis (*b*)

Fig. 4. Test temperature dependences of short-term bending strength: *a* – a composite obtained by DW, Fig. 1,*c* and 3,*a*, (1700°C, 30 min, 6 MPa); *b* – multilayer plates produced under the same conditions by the method of «PR + DW» (12NbAl1 (■) and 12NbAl2 (□))

Fig. 5. Macrostructure of multilayer composite Nb–Si after DW

Fig. 6. Test temperature dependences of short-term strength in the 3-point bending tests of multi-layered composites (12NbSi2 (□), 12NbSi3 (■), 12NbSi6 (◆) and 12NbSi7 (◇) – obtained by DC of packages of Nb-foils with one-sided Si-coating of average thickness in the range of 35–50 μm, under the same conditions