

УДК 669.018.44

Н.А. Кузьмина¹, Ю.А. Бондаренко¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НИОБИЙ-КРЕМНИЕВОГО КОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ ОХЛАДИТЕЛЕ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-3-3

Проведены исследования высокотемпературного жаропрочного сплава на основе системы ниобий–кремний – Nb–Nb₅Si₃, полученного в процессе высокоградиентной направленной кристаллизации с плоским фронтом роста без использования затравки. Получены данные металлографии и порошковой рентгеновской дифракции, проведен фазовый, структурный и количественный анализ, определена кристаллографическая ориентация матрицы и армирующих фаз эвтектического композита. Дана сравнительная характеристика структурных параметров фаз на разных стадиях кристаллизации по высоте слитка – от начала кристаллизации до остаточного расплава.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 9.4. «Композиты на основе тугоплавких металлов, упрочненные интерметаллидами» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: *ниобий-кремниевые естественные композиционные материалы, направленная кристаллизация, жаропрочные сплавы, микроструктура, рентгеноструктурный анализ, кристаллографическая ориентация.*

The research of high-temperature heat-resistant alloy based on niobium-silicon system – Nb–Nb₅Si₃, obtained in the process of high-gradient directional solidification with a flat growth front without the use of seed has been carried out. The data of metallography and X-ray powder diffraction have been obtained, phase, structural and quantitative analysis has been carried out, crystallographic orientation of the matrix and reinforcing phases of eutectic composite has been determined. The comparative description of structural parameters of the phases at different stages of solidification along the height of the ingot from the beginning of solidification to the residual melt has been provided.

Work is executed within implementation of the complex scientific direction 9.4. «Composites on the basis of the refractory metals, strengthened by intermetallic compound» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: *niobium-silicon natural composite materials, directional solidification, heat-resistant alloys, microstructure, X-ray structure analysis, crystallographic orientation.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие современных газотурбинных двигателей (ГТД) непосредственно связано с повышением рабочей температуры газа на входе в турбину, а это требует роста жаропрочных свойств сплавов, используемых при производстве лопаток и других деталей ГТД. В настоящее время при их изготовлении широко применяются никелевые жаропрочные сплавы, и рост их служебных характеристик достигается путем усложнения

их легирования, в том числе дорогостоящими тугоплавкими элементами: W, Re, Ru [1–6]. Однако дальнейшее повышение жаропрочных свойств этих сплавов ограничено температурой плавления основы никелевого сплава, составляющей 1350°C.

В этой связи в настоящее время в России и за рубежом ведутся интенсивные исследования по использованию ниобия в качестве основы для создания высокотемпературных жаропрочных сплавов. Эвтектические композиты с направленной структурой на основе легированной системы Nb–Si рассматриваются в качестве перспективных высокотемпературных материалов, способных заменить монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. Естественные композиты на основе системы Nb–Si, имеющие эвтектику с температурой плавления 1920°C [7–10], получают методом направленной кристаллизации.

Вследствие высокой температуры плавления и реакционной способности сплавов на основе ниобия, их выплавку и направленную кристаллизацию производили в вакууме или в атмосфере инертного газа в дуговых, электронно-дуговых печах или в установках с «холодным тиглем» [5, 7, 8]. Для исследуемого материала основной является двойная диаграмма Nb–Si (рис. 1). Естественно-композиционный материал на основе ниобия системы Nb–Si содержит кремний в концентрации, близкой к эвтектической на двойной диаграмме Nb–Si. В богатой ниобием области имеется широкая двухфазная область (Nb+ Nb_5Si_3).

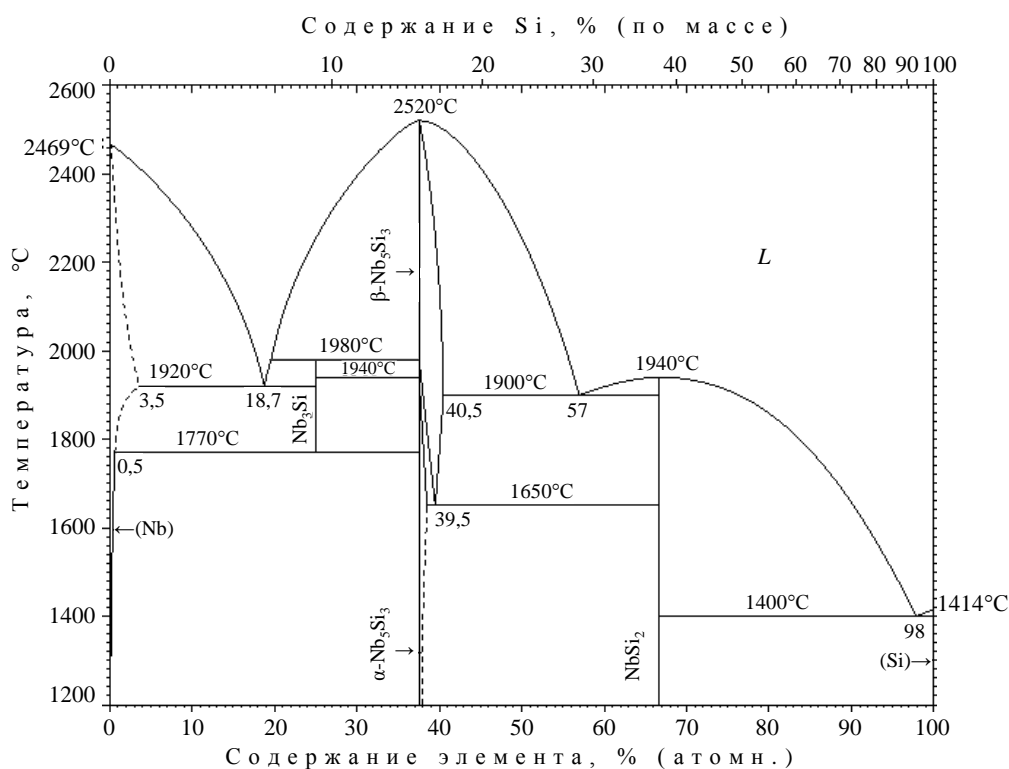


Рис. 1. Диаграмма состояния Nb–Si

На тройных диаграммах равновесия системы Nb–Si–X (где X – легирующий элемент: титан, гафний, хром, алюминий, молибден) в области, богатой ниобием, возможно существование таких фаз, как твердый раствор на основе ниобия, силицид Nb_5Si_3 , тетрагональный силицид Nb_3Si , а также кубическая фаза Лавеса – $NbSi_2$ (C14). Силицид Nb_5Si_3 имеет две модификации: высокотемпературную гексагональную γ - Nb_5Si_3 и низкотемпературную тетрагональную α - Nb_5Si_3 .

Основной фазой в исследуемых материалах является твердый раствор на основе ниобия с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой. Параметр кристаллической решетки для чистого ниобия составляет 0,33 нм (3,30 Å). Легирование сплавов различными элементами может сопровождаться изменением периода кристаллической решетки. В этом случае наблюдается смещение линий из положений, указанных в таблицах картотеки. Это смещение мало для первых линий, но может быть достаточно большим для линий, полученных при больших углах 2θ .

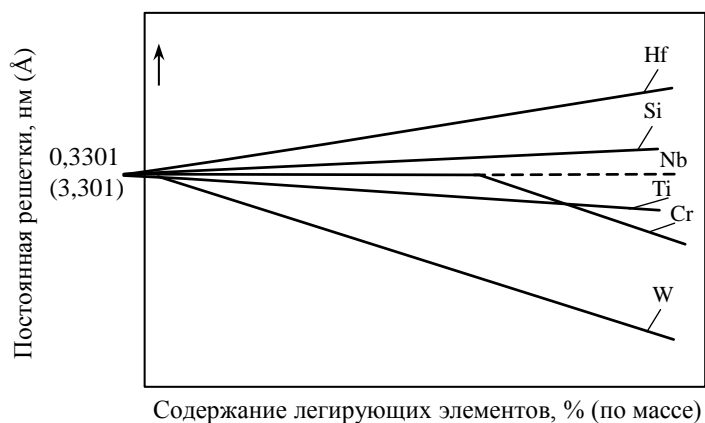


Рис. 2. Изменение значений постоянных решеток в системах Nb–Cr; Nb–W; Nb–Ti; Nb–Hf и Nb–Si в зависимости от состава (Захарова Г.И., Попов И.А., Жирова Л.П., Федин Б.В. Ниобий и его сплавы. М.: Металлургиздат. 1961)

Введение в естественно-композиционные материалы системы Nb–Si вольфрама, титана и хрома (при содержании хрома >60% атомн.) приводит к уменьшению периода кристаллической решетки твердого раствора на основе ниобия. Кремний и гафний, растворяясь в твердом растворе на основе ниобия, увеличивают период его кристаллической решетки (рис. 2).

Материалы и методы

Цель данной работы – исследование фазового состава эвтектического сплава системы Nb–Si типа MASK [8], полученного без использования затравки методом направленной кристаллизации в жидкометаллическом охладителе.

Получение образцов

Исходные образцы – шихтовые заготовки эвтектического сплава системы Nb–Si типа MASK [9–11] в виде слитков – получены при плавке в атмосфере аргона в дуговой печи на медном водоохлаждаемом кристаллизаторе. Направленную кристаллизацию проводили без использования затравки в модифицированной высокотемпературной установке УВНЭС-4 [12, 13] с двухзонной печью подогрева форм; ванной с жидкометаллическим охладителем (расплавом олова); тепловыми экранами, отделяющими зону нагрева от зоны охлаждения. Образец после направленной кристаллизации представляет собой цилиндрический слиток диаметром 20 и длиной 140 мм. В нижней части слитка сформирована равноосная структура, затем в центральной части образца структура становится направленной и состоит из параллельных дендритно-ячеистых прослоек матрицы твердого раствора ниобия и армирующих пластин силицида ниобия (рис. 3). Эта структура ориентирована в направлении отвода тепла и совпадает с осью слитка. В конце кристаллизации в торце слитка формируется пористая структура.

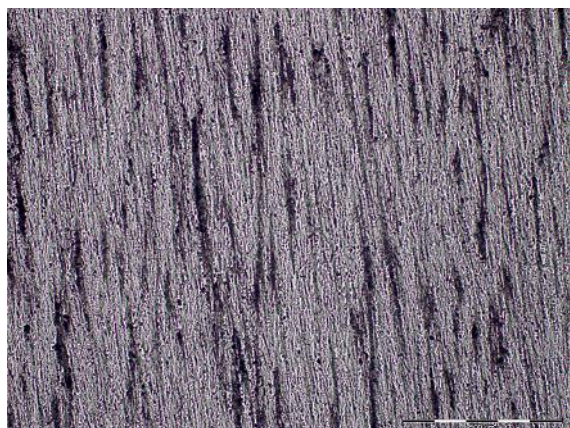


Рис. 3. Направленная структура отливки композита системы Nb–Si

Подготовка образцов для исследования

Для *металлографического контроля* ростовой структуры вдоль оси роста электроискровым методом вырезали образец с последующей электрополировкой и травлением для выявления структуры.

Для *рентгенофазового исследования* образцы взяли из нижней, средней и верхней частей, а также из торца слитка, закристаллизовавшегося в последнюю очередь. Образцы измельчили, а затем растерли в агатовой ступке до состояния пудры.

Для определения *кристаллографической ориентации* основных фаз выбирали образец с хорошо выраженной направленной структурой в плоскости, перпендикулярной оси роста. Вырезку образца проводили электроискровым методом с последующей электрополировкой и травлением.

Исследования и результаты

Металлографический контроль ростовой структуры. При металлографическом исследовании с помощью бинокулярного микроскопа на полированной поверхности поперечного среза образца наблюдается блочное строение слитка, в отдельных частях среза видна система параллельных трещин. Для определения ориентировки системы трещин относительно кристаллографических направлений фаз композита проведена съемка образца на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 (угол 2θ) без вращения столика с образцом. Для этого образец ориентировали в держателе так, чтобы направление трещин совпадало с направлением щелей дифрактометра, а затем для сравнения образец развернули на 90 град (рис. 4).

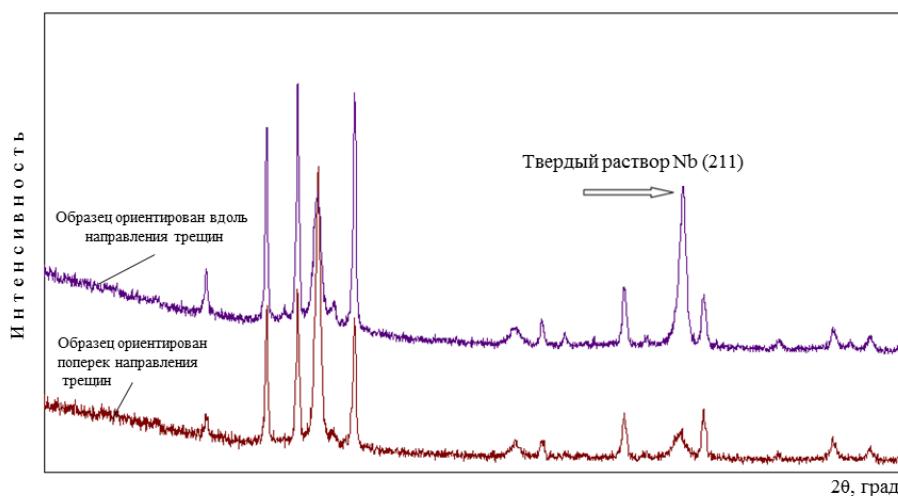


Рис. 4. Определение направления системы трещин образца относительно кристаллографических направлений фаз композита системы Nb–Si

При сравнении полученных дифрактограмм видно, что система трещин преимущественно ориентирована параллельно плоскости (211) твердого раствора Nb.

Кристаллографическая ориентация основных фаз. В условиях направленной кристаллизации расплава сплава системы Nb–Si формируется структура, в которой основные фазы имеют определенную кристаллографическую ориентировку. Для оценки ориентационных соотношений применили метод «качания», широко используемый для определения кристаллографической ориентировки в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах [14, 15]. Контроль ориентировки осуществляли на дифрактометре ДРОН-4 с использованием стандартной гониометрической приставки ГП-13. Рентгено съемку осуществляли с помощью поперечного шлифа, закрепленного в держателе приставки. Для определения угла отклонения кристаллографической ориентировки (КГО) счетчик дифрактометра устанавливали неподвижно в положение, соответствующее отражению от плоскостей основных кристаллографических направлений для объемноцентрированной кубической (ОЦК) фазы твердого раствора ниобия и силицида ниобия.

На кривых распределения отклонения от выбранного кристаллографического направления видно (рис. 5), что ОЦК фаза твердого раствора Nb имеет блочное строение, в ней отсутствует выраженная преимущественная ориентировка структуры кристаллитов (наиболее близко к оси роста – направление $\langle 110 \rangle$).

Кривые «качания», полученные для фазы силицида ниобия, также указывают на блочное строение отливки. Для гексагональной фазы характерна преимущественная ориентировка роста кристаллитов в направлении $\langle 0001 \rangle$ (рис. 6).

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли при съемке образца композита системы Nb–Si методом X-ray powder diffraction на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN с вертикально расположенным гониометром высокого разрешения, в $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении при напряжении 45 кВ и токе 45 мА. Расшифровку полученных рентгенограмм и идентификацию фаз проводили с применением специализированной компьютерной программы X'Pert HighScore Plus, которая обеспечивает автоматизированный количественный фазовый анализ, включая измерение, обработку и получение результатов, с использованием всех принятых в настоящее время аналитических моделей. Отбор фаз, присутствующих в образце, проведен исходя из данных диаграмм состояния композита системы Nb–Si с легирующими компонентами (рис. 1) [5] и с помощью базы экспериментальных данных X-ray powder diffraction PDF-2. Сопоставляя экспериментальные значения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных линий со значениями базы данных, определен фазовый состав исследуемых образцов. Исследования показали, что основными фазами образца являются силицид ниобия $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ с гексагональной решеткой и твердый раствор ниобия с ОЦК решеткой (рис. 7).

Количественный анализ. Для определения соотношения основных фаз композита использован метод корундовых чисел (Reference Intensity Ratio – RIR), который предназначен для полуколичественного рентгеновского анализа смесей, когда необходимо быстро оценить состав исследуемого образца с невысокой, но приемлемой точностью. В качестве внутреннего стандарта использован синтетический корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) как наиболее чистый, стабильный и доступный материал.

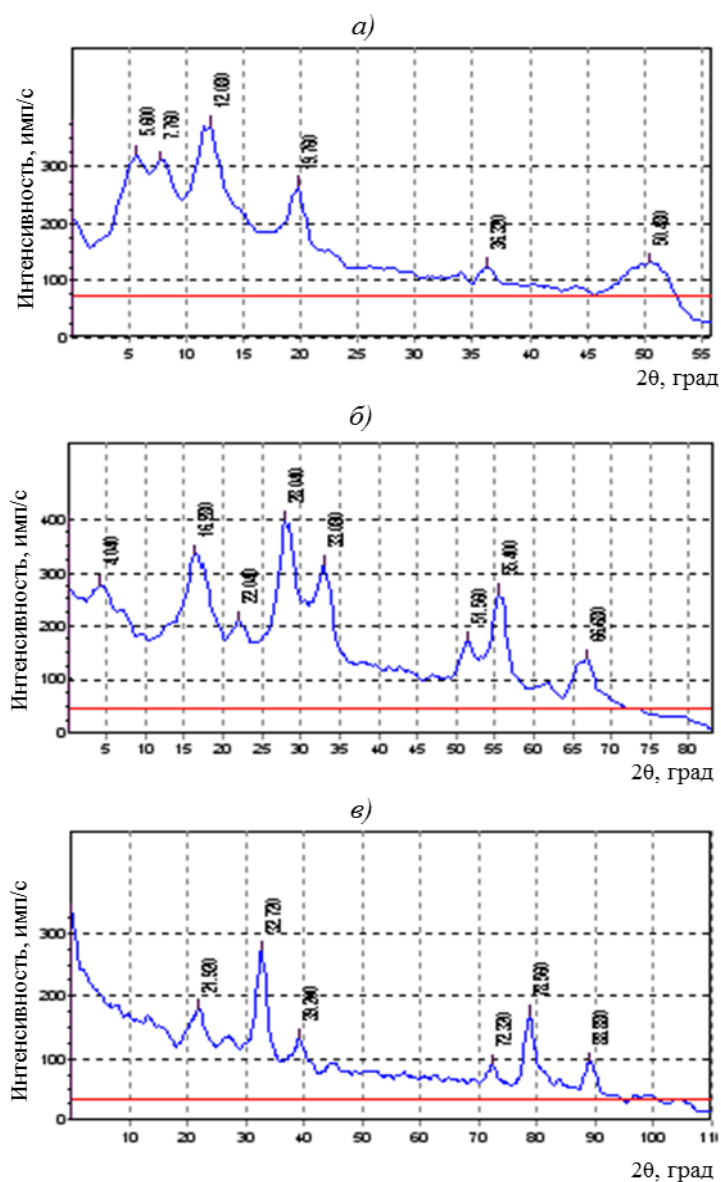


Рис. 5. Кривые «качания» для основных кристаллографических направлений $\langle 001 \rangle$ (а), $\langle 011 \rangle$ (б) и $\langle 111 \rangle$ (в) в структуре твердого раствора Nb

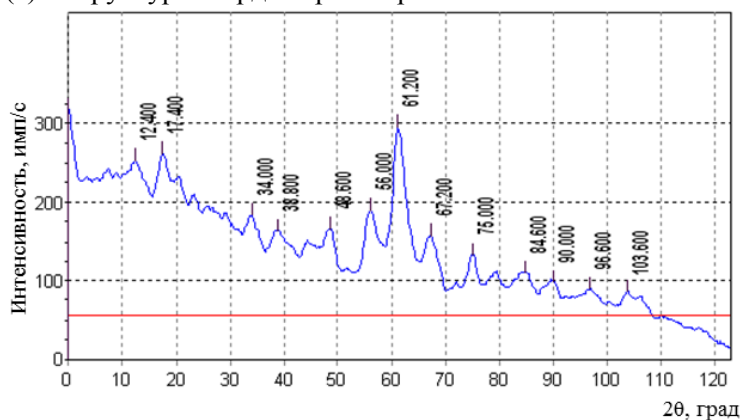


Рис. 6. Кривая «качания» для кристаллографического направления $\langle 0001 \rangle$ в структуре силицида Nb_5Si_3

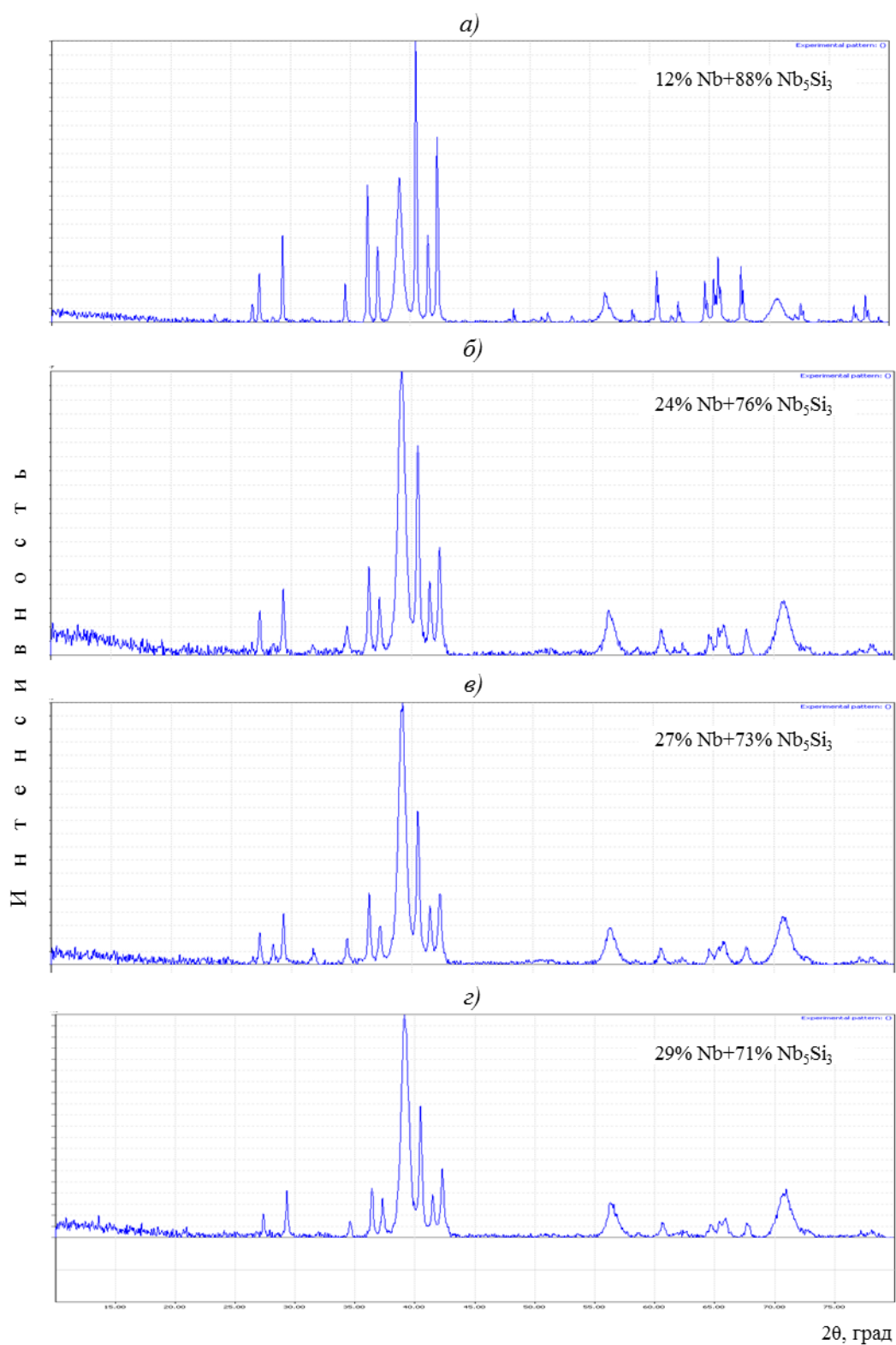


Рис. 7. Дифрактограммы образца композита системы Nb–Si при сравнении содержания основных фаз ниобиевого композита на разной высоте слитка:
a – верхний торец; *б* – верх; *в* – середина; *г* – низ

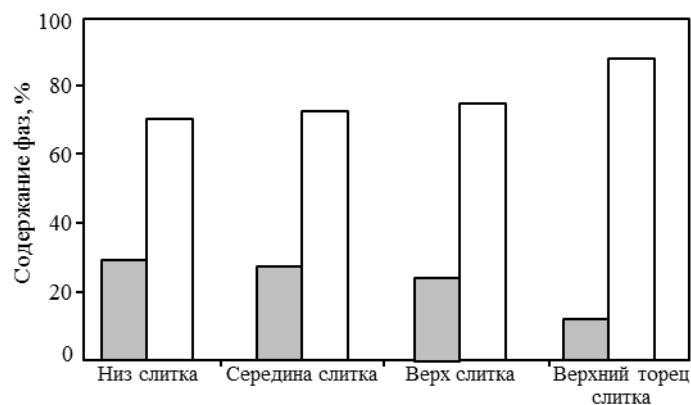


Рис. 8. Соотношение основных фаз (■– Nb; □– γ -Nb₅Si₃) композита системы Nb–Si по высоте слитка

Если весовое отношение внутреннего стандарта к анализируемой фазе будет 1:1, тогда корундовое число определяется как соотношение максимальных по интенсивности ($I=100\%$) отражений образца и корунда:

$$K = I_{\text{обр.100\%}} / I_{\text{кор 100\%}}$$

Анализ проводили на основе корундовых чисел, имеющих в базе данных.

В результате получены соотношения основных фаз образца: твердого раствора Nb и Nb₅Si₃. Выявлено, что по мере кристаллизации расплава доля силицида ниобия увеличивается с 71 до 76% (по массе), а доля твердого раствора ниобия снижается соответственно с 29 до 24% (по массе). В верхней части образца (торец слитка), при кристаллизации остаточного расплава количество силицида ниобия значительно возрастает и достигает 88% (по массе) – рис. 7 и 8.

Рентгеноструктурный анализ. Дифрактограммы порошков снимали с добавлением внутреннего стандарта по Ce₂O для введения поправок углов отражения при уточнении параметров элементарных ячеек основных фаз (см. таблицу). Изменение периода кристаллической решетки твердого раствора на основе ниобия по сравнению с чистой фазой Nb ($a=0,33$ нм (3,30 Å)) и Nb₅Si₃ ($a=0,736$ нм (7,536 Å), $c=0,529$ нм (5,249 Å)) связано с легированием. Из полученных данных видно, что состав стабилен по всей высоте слитка за исключением остаточного расплава в верхнем торце, обедненного ниобием.

Параметры элементарной ячейки основных фаз композита системы Nb–Si по высоте образца

Место вырезки образца	Твердый раствор Nb (ОЦК фаза) – a	Nb ₅ Si ₃ (гексагональная фаза)	
		a	c
	нм (Å)		
Верхний торец слитка	0,3264 (3,264)	0,7544 (7,544)	0,5201 (5,201)
Верх слитка	0,3258 (3,258)	0,7542 (7,542)	0,5188 (5,188)
Середина слитка	0,3258 (3,258)	0,7545 (7,545)	0,5192 (5,192)
Низ слитка	0,3256 (3,256)	0,7542 (7,542)	0,5191 (5,191)

Обсуждение и заключения

1. В процессе направленной кристаллизации без использования затравки формируется блочная структура композита, в которой большинство кристаллов гексагональной фазы силицида ниобия растут преимущественно в направлении $\langle 0001 \rangle$. В ОЦК фазе твердого раствора ниобия отсутствует выраженная преимущественная ориентировка структуры, большинство кристаллитов растут близко к направлению $\langle 110 \rangle$. Можно предположить, что кристаллографическая ориентация силицида связана с направлением

кристаллизации, тогда как матрицу твердого раствора Nb можно ориентировать с помощью технологии литья с затравкой.

2. Для системы трещин в образце определена их ориентировка по кристаллографическим направлениям. Выявлено, что трещины располагаются вдоль выхода плоскости (211) матрицы твердого раствора ниобия.

3. Основными фазами композита системы Nb–Si являются силицид ниобия Nb₅Si₃ с гексагональной решеткой и твердый раствор ниобия с ОЦК решеткой. Параметры элементарной ячейки основных фаз постоянны по всей высоте слитка за исключением верхнего торца, что связано с изменением химического состава остаточного расплава.

4. В процессе направленной кристаллизации по высоте слитка доля армирующей фазы силицида ниобия увеличивается с 71 до 76% (по массе), а доля твердого раствора ниобия уменьшается соответственно с 29 до 24% (по массе), возрастание количества силицида ниобия до 88% (по массе) в верхней части образца связано с недостаточным количеством матрицы ниобия в остаточном расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Орехов Н.Г. Технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ // *Авиационные материалы и технологии*. 2003. №1. С. 63–79.
3. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н., Орехов Н.Г., Демонис И.М. Разработка жаропрочного ренийсодержащего никелевого сплава нового поколения для литья монокристаллических турбинных лопаток современных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2004. №1. С. 146–163.
4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 36–52.
5. Базылева О.А., Бондаренко Ю.А., Тимофеева О.Б., Чабина Е.Б. Интерметаллидные композиции на основе Ni₃Al, легированные рением // *Металлургия машиностроения*. 2011. №4. С. 30–34.
6. Назаркин Р.М. Рентгенодифракционные методики прецизионного определения параметров кристаллических решеток никелевых жаропрочных сплавов (краткий обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 41–48.
7. Dimiduk D.M., Mendiratta M.G., Subramanian P.R. Development approach for advanced intermetallic materials // *Structural Intermetallics*. Warrendale: TMS Publications. 1993. P. 619–630.
8. Bewlay B.P., Jackson M.R., Sutcliffe J.A., Lipsitt H.A., Reeder W.J. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys // *Mater. Sci.* 1995. A192/193. P. 534–543.
9. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Орехов Н.Г., Чубарова Е.Н. Методы получения монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2005. Тематическое приложение «Функциональные материалы». С. 172–190.
10. Bewlay B.P., Jacson M.R., Lipsitt H.A. The Balance of Mechanical and Environmental Properties of a Multielement Niobium-Niobium Silicide-Based In-Situ Composite // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1996. V. 27A. Issues 12. P. 3801–3808.
11. Bewlay B.P., Jacson M.R., Subramanian P.R. Processing of High-Temperature Refractory-Metal Silicide In-Situ Composites // *JOM*. 1999. P. 32–36.
12. Бондаренко Ю.А., Каблов Е.Н. Направленная кристаллизация жаропрочных сплавов с повышенным температурным градиентом // *МИТОМ*. 2002. №7. С. 20–23.
13. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н., Демонис И.М., Орехов Н.Г. Направленная кристаллизация жаропрочных никелевых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2007. №2. С. 60–70.
14. Шишкарева Л.М., Кузьмина Н.А. Обзор методик определения качества структуры монокристаллических отливок жаропрочных сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №1. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.10.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-6-6.
15. Тимофеева О.Б., Колодочкина В.Г., Шванова Н.Ф., Нейман А.В. Исследование микроструктуры высокотемпературного естественно композиционного материала на основе ниобия, упрочненного интерметаллидами силицида ниобия // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 60–64.