

УДК 669.293:620.186

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-60-64

*О.Б. Тимофеева¹, В.Г. Колодочкина¹, Н.Ф. Шванова¹, А.В. Нейман¹***ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЕСТЕСТВЕННО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИОБИЯ, УПРОЧНЕННОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ СИЛИЦИДА НИОБИЯ**

Методом растровой электронной микроскопии исследована микроструктура высокотемпературного естественно композиционного материала (КМ) на основе ниобия, упрочненного интерметаллидами силицида ниобия в литом состоянии и после направленной кристаллизации.

Ключевые слова: композиционные материалы, направленная кристаллизация, растровая электронная микроскопия, микроструктура, интерметаллиды силицида ниобия.

The microstructure of niobium-based high-temperature natural composite material reinforced with niobium silicide intermetallics was investigated as-cast and after directional solidification by scanning electron microscopy.

Keywords: composite material, directional solidification, scanning electron microscopy, microstructure, niobium silicide intermetallics.

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

В настоящее время одним из важнейших стратегических направлений развития жаропрочных материалов и технологий их переработки является создание высокотемпературных материалов для газотурбинных двигателей (ГТД) [1–5]. Наиболее перспективными материалами для изготовления рабочих лопаток ГТД являются высокотемпературные естественно композиционные материалы (КМ) на основе ниобия, упрочненные интерметаллидами силицида ниобия. Применение высокотемпературных композиционных материалов позволит повысить температуру рабочего газа на входе в турбину до ~1350°C, что существенно улучшит эффективность двигателей и их экологичность.

Сплавы на основе ниобия, упрочненные силицидами ниобия, известные также как *in-situ* композиты, в настоящее время рассматриваются в качестве замены никелевых жаропрочных сплавов для изготовления рабочих лопаток турбины. Предполагается, что использование рабочих лопаток из композитов системы Nb–Si позволит создать перспективный ГТД с удельным расходом топлива на 20% меньше существующего, а также на 80% более низким уровнем эмиссии оксидов азота (NO_x) и на 20% более низким уровнем эмиссии CO₂. Кроме того, в отличие от никелевых жаропрочных сплавов последних поколений композиты системы Nb–Si не содержат дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов, таких как рений и рутений [6–11].

Композиты на основе ниобия с армирующей фазой – силицидами ниобия – получают как методами порошковой металлургии [6, 12], так и традиционными металлургическими методами: вакуумно-дуговой, плазменно-дуговой, электронно-лучевой,

гарнисажной плавками; направленной кристаллизацией, прецизионным литьем по выплавляемым моделям. Однако чаще всего для выплавки прекурсоров (исходного сплава с равноосной структурой) применяют вакуумно-дуговую плавку с использованием медной водоохлаждаемой подложки. В качестве электрода применяют как нерасходуемый вольфрамовый, так и расходуемый электрод, составленный из легирующих элементов. Как правило, при таком методе выплавки сложно получить равномерное распределение легирующих элементов по слитку и необходимо применять либо многократный вакуумно-дуговой, либо вакуумно-индукционный перелав. Итоговый композит с матрицей на основе твердого раствора ниобия и силицидами ниобия, ориентированными вдоль оси роста, получают путем направленной кристаллизации прекурсора [13, 14] в керамических тиглях преимущественно на основе оксида иттрия [15].

Целью данной работы явилось исследование микроструктуры образцов из высокотемпературного КМ на основе ниобия, упрочненного интерметаллидами силицида ниобия, в литом состоянии и после направленной кристаллизации.

Растровые (сканирующие) электронные микроскопы (РЭМ) в настоящее время применяются в материаловедении для исследования широкого круга материалов: металлических, полимерных, композиционных, а также материалов с поверхностными покрытиями. Это обусловлено высоким качеством получаемого изображения, большой глубиной резкости и простотой приготовления объектов исследований [16–19].

Наиболее часто для получения изображения используют сигнал вторичных электронов, т. е.

электронов атома, испускаемых из образца в результате неупругого рассеяния (secondary electron image – SEI). Вторичные электроны – это электроны с низкой энергией, они преимущественно образуются только в тонком слое материала (1–10 нм). Вторичные электроны позволяют получать лучшее разрешение (<10 нм), чем отраженные электроны.

Для получения информации о распределении фаз используют специальный режим СОМРО, контраст изображения в котором формируется отраженными электронами (backscattered electron image – BEI) за счет разницы средних атомных масс компонентов сплава (\bar{A}) в исследуемых областях или фазах. Причем чем меньше величина \bar{A} , тем темнее выглядит данный участок на микрофотографии. Поэтому на этих фотографиях фазы на основе элементов с небольшой атомной массой (Si, Al) – это темные области, а на основе элементов с большой атомной массой (Nb, Hf) – светлые области. Изображения, полученные во вторичных электронах на травленных и нетравленных шлифах, могут дать дополнительную информацию о наличии в материале микронесплошностей, крупных пор, выкрошившихся частиц, рельефе поверхности, а режим СОМРО – о его фазовом составе. Сочетание этих режимов полезно в процессе исследования микроstructures композиционных материалов.

Материалы и методы

Исследовали равноосную микроstructure исходных прекурсоров эвтектического состава, полученных методом вакуумно-дуговой плавки, а также микроstructure образцов КМ системы Nb–Si–Ti–Hf–Cr–Al–W, полученных путем направленной кристаллизации прекурсора в печи УВНЭС-4.

Подготовку образцов осуществляли на оборудовании металлографического центра (фирма «Струерс»). Травление шлифов проводили в травителе, содержащем плавиковую, серную, азотную кислоты и дистиллированную воду.

Микроstructure исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (производство фирмы Jeol, Япония) в режиме отраженных электронов СОМРО. Режим СОМРО выбран потому, что в этом случае изображение отражает реальный фазовый состав образца и имеет хороший фазовый контраст. Качественный элементный анализ и построение карт распределения элементов проводили с использованием энергодисперсионной приставки Inca Energy к растровому электронному микроскопу.

Результаты и их обсуждение

Микроstructure литых образцов-прекурсоров приведена на рис. 1. Светлая фаза – дендриты твердого раствора ниобия, в междендритном пространстве залегает эвтектика Nb+Nb₃Si, в даль-

нейшем при охлаждении силицид Nb₃Si распадается по эвтектоидной реакции Nb₃Si→Nb+Nb₅Si₃. Исходя из микроstructure можно предположить, что состав исходного прекурсора доэвтектический. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в материале кроме твердого раствора на основе ниобия силицидов Nb₅Si₃*. Следует обратить внимание на рис. 1, б – видно, что центральные части дендритов более светлые, чем периферия.

Это свидетельствует о различном химическом составе и, соответственно, плотности. Можно предположить, что в результате ликвации в процессе кристаллизации концентрация тяжелого ниобия к периферии дендрита уменьшается, а концентрация легкого титана, напротив, увеличивается. В результате этого периферические области дендритов имеют меньшую плотность и более темный контраст. С помощью построения карт элементов это предположение подтвердилось (рис. 2).

На рис. 3 приведена типичная направленная микроstructure продольного сечения центральной части слитка, полученного путем направленной кристаллизации прекурсора в печи УВНЭС-4. Дендриты твердого раствора достаточно хорошо ориентированы вдоль направления роста (рис. 3, а). Широкие грани хрупких пластин силицидов открыты микротрещинами, которые образовались от действия остаточных напряжений из-за разницы значений температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) – рис. 3, б. В зоне с направленной микроstructure пористость отсутствует. В структуре также присутствуют светлые частицы. Методом качественного микрорентгено-спектрального анализа (МРСА) эти частицы идентифицированы как оксиды гафния HfO₂ (рис. 4).

Заключение

С помощью растрового электронного микроскопа с энергодисперсионной приставкой Inca Energy исследована микроstructure образцов из высокотемпературного КМ на основе ниобия, упрочненного интерметаллидами силицида ниобия, в литом состоянии и после направленной кристаллизации. Для исследований выбран режим отраженных электронов СОМРО в связи с тем, что в этом случае изображение отражает реальный фазовый состав образца и, в отличие от режима вторичных электронов SEI, дает возможность получить изображение с высоким фазовым контрастом.

Микроstructure исследованных образцов представляет собой естественный композит, в котором чередуются участки твердого раствора на основе ниобия и участки интерметаллидов на основе силицида ниобия Nb₅Si₃. Литая структура имеет дендритное строение. Дендриты – твердый

* Рентгеноструктурный анализ проведен Н.С. Моисеевой.

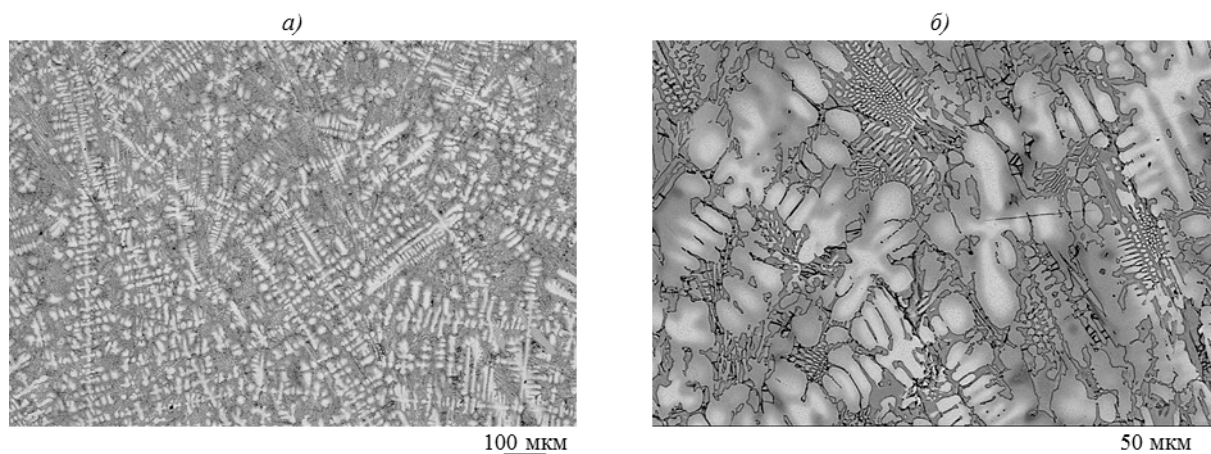


Рис. 1. Микроструктура (*a* – $\times 100$; *б* – $\times 500$) исходных образцов-прекурсоров

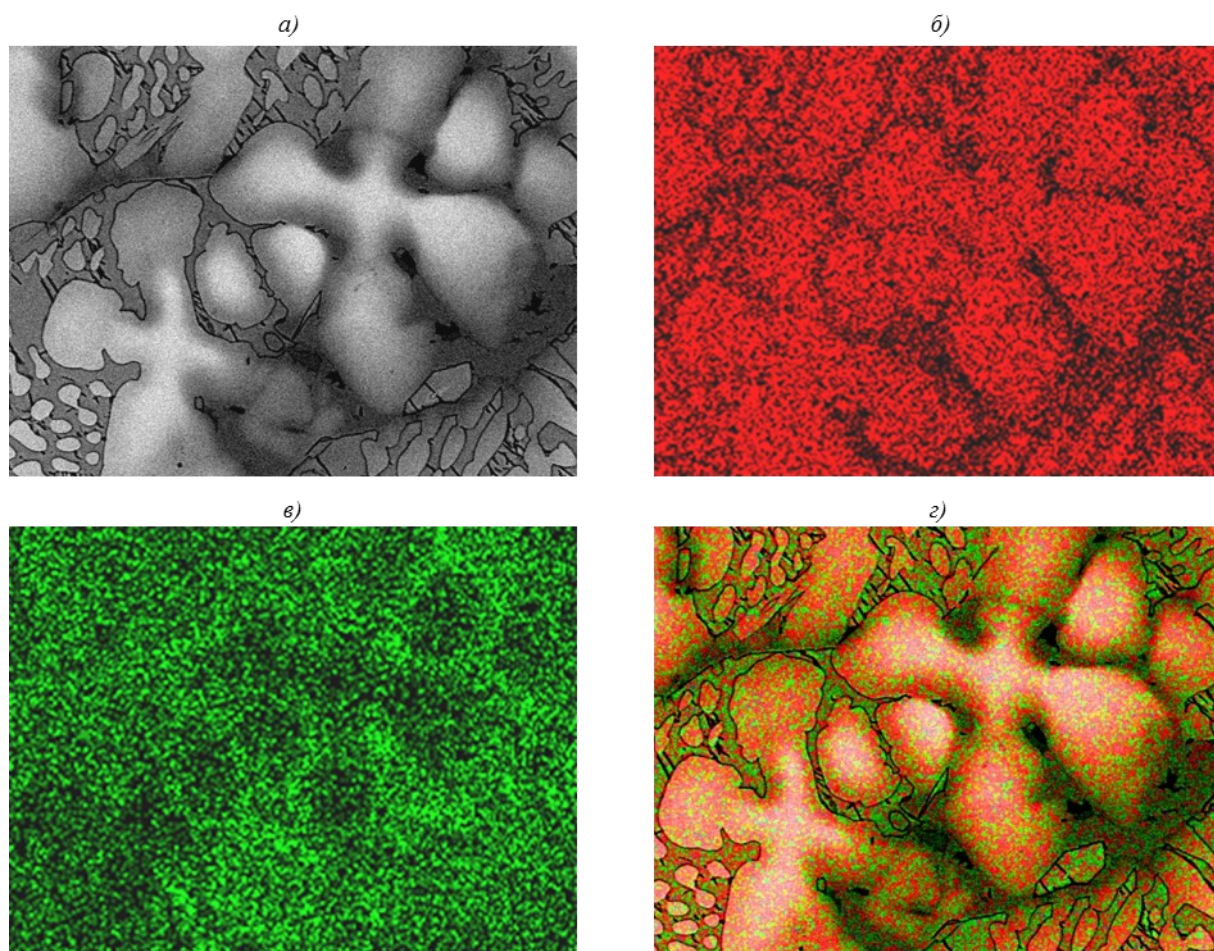


Рис. 2. Карты распределения ниобия и титана в дендритах твердого раствора:
a – участок анализа; *б* – распределение ниобия; *в* – распределение титана; *г* – совмещенное изображение

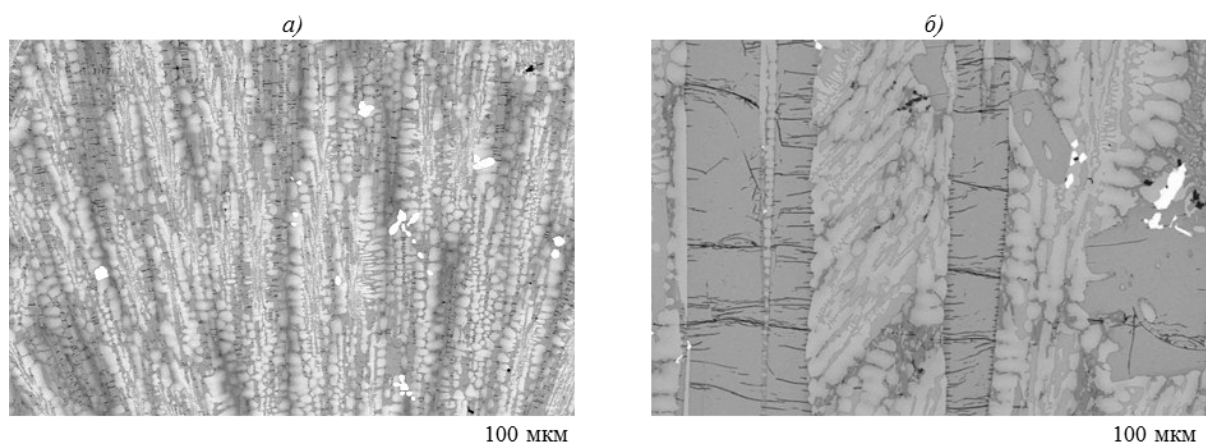


Рис. 3. Микроструктура (*a* – $\times 150$; *b* – $\times 250$) образца композиционного материала из ниобия после направленной кристаллизации

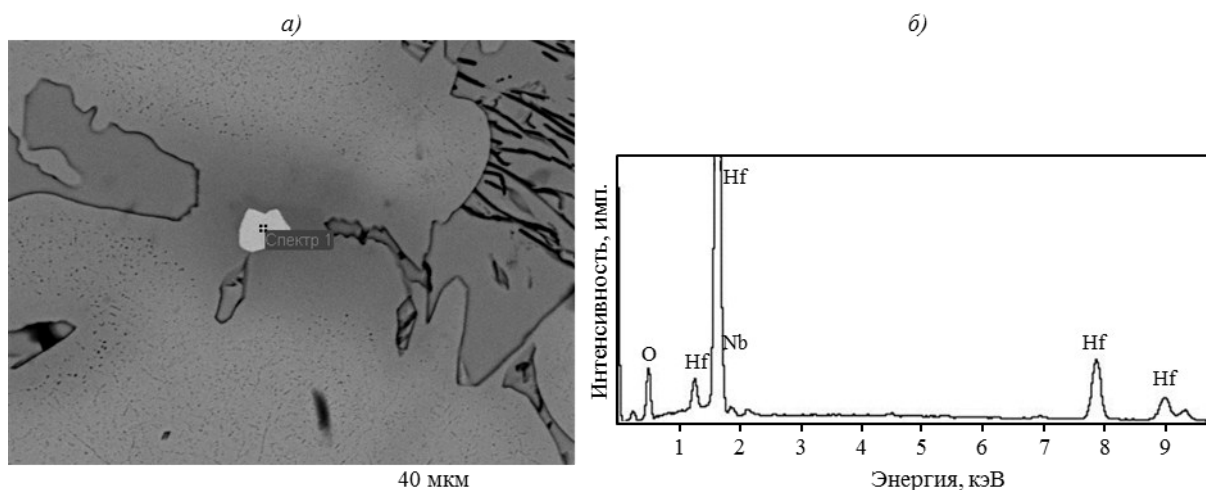


Рис. 4. Электронное изображение (*a*) и спектрограмма (*b*), полученная методом качественного микрорентгеноспектрального анализа частицы HfO_2

раствор ниобия переменного состава: в центральной части дендриты имеют большую плотность и обогащены ниобием, а периферические области дендритов имеют меньшую плотность и обогащены титаном.

В образцах, полученных методом направленной кристаллизации, дендриты ориентированы вдоль направления роста, хрупкие пластины сили-

цидов покрыты микротрещинами. В структуре также присутствуют частицы HfO_2 .

Авторы признательны И.Л. Светлову за полезную дискуссию при обсуждении результатов работы, а также благодарят Ю.И. Фоломейкина за изготовление инертных керамических тиглей для проведения направленной кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Жаропрочные литейные интерметаллидные сплавы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 57–60.
4. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н. ВИАМ – основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 105–117.
5. Жаропрочные литейные и деформируемые сплавы, сплавы на основе тугоплавких металлов /В кн. Ис-

- тория авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 181–198.
6. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb–Si композиты //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №. SP2. С. 164–173.
 7. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si композиты – замена монокристаллическим никелевым жаропрочным сплавам //Двигатель. 2010. №5. С. 36–37.
 8. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).
 9. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si композиты //Материаловедение. 2010. №9. С. 29–38; №10. С. 18–27.
 10. Шефтель Е.Н., Банных О.А. Физико-химические и структурные подходы к созданию конструкционных сплавов на основе ниобия //Технология металлов. 2009. №5. С. 42–49; №6. С. 42–49.
 11. Поварова К.Б. Физико-химические принципы разработки высокотемпературных термостойких, легких сплавов и композитов на основе интерметаллических соединений для теплонагруженных конструкций летательных аппаратов и энергетических установок /В сб. лекций Всероссийской науч. школы для молодежи «Материалы и энергосберегающие технологии для производства ответственных деталей высокоэффективных газотурбинных двигателей, промышленных энергетических силовых установок и приводов». М.: ВИАМ. 2010. С. 7–13.
 12. Способ получения композиционного материала: пат. 2393060 Рос. Федерация; опубл. 2010.
 13. Герасимов В.В., Демонис И.М. Формирование композиционной структуры в эвтектических сплавах при получении лопаток ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №6. Ст. 01 (viam-works.ru).
 14. Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П., Строганова Т.С., Желтякова И.С., Прохоров Д.В., Гнесин И.Б., Кийко В.М., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Некрасов А.Н. Структура и механические свойства жаропрочного сплава системы Nb–Si эвтектического состава, полученного методами направленной кристаллизации //Деформация и разрушение материалов. 2012. №12. С. 2–8.
 15. Зайцев А.К., Родин А.О., Бокштейн Б.С., Светлов И.Л., Фоломейкин Ю.И. Термодинамическое моделирование взаимодействия Y_2O_3 с расплавами на основе Nb–Si //Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. №6. С. 14–18.
 16. Турченков В.А., Баранов Д.Е., Гагарин М.В., Шишкин М.Д. Методический подход к проведению экспертизы материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 47–53.
 17. Чабина Е.Б., Алексеев А.А., Филонова Е.В., Лукина Е.А. Применение методов аналитической микроскопии и рентгеноструктурного анализа для исследования структурно-фазового состояния материалов //Труды ВИАМ. 2013. №5. Ст. 06 (viam-works.ru).
 18. Эгертон Р.Ф. Растровый электронный микроскоп /В сб. Физические принципы электронной микроскопии. М.: Техносфера. 2010. С. 144–174.
 19. Мак-Ивили А.Дж. Растровый электронный микроскоп /В сб. Анализ аварийных разрушений. М.: Техносфера. 2010. С. 120–124.