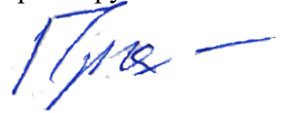


На правах рукописи



ПРОХОРОВ
Дмитрий Владимирович

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Nb-Al

05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов
и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Научный руководитель: профессор, доктор технических наук, член-корреспондент РАН
Карпов Михаил Иванович

Официальные оппоненты:

Поварова Кира Борисовна доктор технических наук, профессор, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, главный научный сотрудник

Логачёва Алла Игоревна кандидат технических наук, заместитель директора Института новых металлургических технологий ОАО “Композит”

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ФГБУН ИСМАН РАН)

Защита диссертации состоится «12» октября 2016 года в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 217.035.01, на базе ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина» по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина» и на сайте www.chemet.net

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 105005, Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2., ученому секретарю диссертационного совета Д 217.035.01 Александровой Н.М.

Автореферат разослан «22» августа 2016 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета, д.т.н., с.н.с.



Н.М. Александрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В современной энергетике огромную роль играют газовые турбины. Они используются в качестве авиационных двигателей, энергетических установок, газоперекачивающих агрегатов, а также турбинных агрегатов в нефте- и газодобывающей промышленности на буровых вышках морских шельфов, где особое значение придаётся жаростойкости турбинных лопаток. Эффективность работы турбин определяется температурой газа перед её входом. Чем выше температура, тем выше тяга двигателя, выше КПД генераторов электрической энергии, меньше загрязнение окружающей среды оксидами углерода, азота и продуктами неполного сгорания топлива, меньше расход топлива на единицу получаемой мощности. Так в период с 1960 по 2010 годы температура газа на входе в турбину авиационных двигателей повысилась с 850–900 до 1650–1750°С. При этом удельный расход топлива уменьшился в 2 раза, тяга увеличилась в 5 раз, выбросы вредных примесей уменьшились в 2 раза.

Требование, предъявляемое двигателю нового поколения – это повышение температуры газа перед входом в турбину до 1850–1950°С [1]. Энергетическая целесообразность этого очевидна. Однако технически решить эту задачу трудно. Основная проблема – материал турбинной лопатки, являющейся самой нагруженной деталью турбины. В настоящее время лопатки изготавливают методом направленной кристаллизации из сложнолегированных никель-алюминиевых сплавов на основе эвтектики Ni–Ni₃Al. Температура плавления этих сплавов находится вблизи 1400°С, что приблизительно на 200°С ниже, чем температура газа на входе в турбину. Чтобы лопатка выдерживала такую рабочую температуру, лопатку охлаждают, продувая через специально сделанные в ней каналы сжатый воздух, отбираемый от компрессора двигателя, до собственной температуры 1100–1150°С. Проблема заключается в том, что для дальнейшего повышения температуры газа потребуются снова отбирать у компрессора мощность для более интенсивного охлаждения лопаток. В результате, общий прирост мощности, то есть то, к чему стремились, окажется

незначительным. Следует отметить, что в настоящее время такой ресурс практически исчерпан.

Единственным решением проблемы может быть создание новых жаропрочных материалов с более высокими температурами плавления и, поэтому, способных работать при более высоких температурах и менее интенсивном охлаждении, а лучше и вовсе без охлаждения.

Повышение рабочих температур в камере сгорания двигателя требует применения более жаростойких и жаропрочных материалов для изготовления турбинных лопаток и других элементов газового тракта.

Одними из главных претендентов являются сплавы на основе тугоплавких металлов и, в частности, ниобия.

Актуальность работы определяется необходимостью разработки научных подходов, новых составов и технологических принципов получения жаропрочных сплавов нового поколения, предназначенных для работы при высоких температурах, а также выявления взаимосвязи между структурой и механическими свойствами сплавов.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами по следующим проектам:

– Государственный контракт от «13» сентября 2010 г. № 14.740.11.0145 "Создание новых жаропрочных сплавов систем Nb-Si и Nb-Al для авиационных и энергетических газотурбинных двигателей нового поколения"

– Проект РФФИ 13-03-12220 офи_м «Жаропрочные материалы нового поколения – естественные и искусственные композиты на основе сплавов систем ниобий-кремний, ниобий-алюминий, титан-алюминий с интерметаллидным упрочнением»

Цель работы:

– разработать лабораторные технологии получения жаропрочных сплавов Nb–Al, взяв за основу классический метод порошковой металлургии и диффузионную сварку под давлением многослойных пакетов Nb/Al, объединенную с горячей прокаткой;

– сравнив преимущества и недостатки обеих технологий, сформулировать предварительные условия для дальнейшего развития использованных в работе методов.

Для выполнения поставленной цели в диссертации потребовалось решать следующие задачи.

1. В части метода порошковой металлургии:

– исследовать зависимость фазового состава структуры спеченных образцов сплавов Nb–Al от способов приготовления начальных порошковых смесей: прямого смешивания порошковых компонентов сплава, механического легирования порошковых смесей, смешивания порошка ниобия с прекурсорами интерметаллических соединений;

– исследовать изменение микроструктуры и механических свойств спеченных сплавов в зависимости от режимов спекания и последующей термической обработки;

2. В части исследования многослойных структур получаемых методами диффузионной сварки (ДС) и горячей прокатки:

– исследовать изменение фазового состава слоистой структуры в многослойных композитах Nb/Al, полученных диффузионной сваркой и диффузионной сваркой в комбинации с горячей прокаткой, от температурно-временных условий ДС и нагрева под прокатку и отношения t_{Nb}/t_{Al} , где t_{Nb} и t_{Al} – толщины ниобия и алюминия соответственно;

– исследовать зависимость механических свойств от отношения t_{Nb}/t_{Al} .

3. Установить связь между высокотемпературными механическими свойствами образцов, полученных по обеим технологиям, и структурно-фазовым составом сплавов Nb–Al.

Основные положения, выносимые на защиту.

Новые обобщённые данные о влиянии фазового состава ниобий-алюминиевых сплавов на их физико-механические свойства.

Закономерности структурообразования Nb–Al сплавов в зависимости от основных параметров технологических процессов при их получении.

Результаты исследования влияния содержания алюминия или интерметаллидов алюминия на формирование микроструктуры и механические свойства сплавов на основе системы Nb–Al.

Результаты исследования влияния механического легирования и атмосферы приготовления смесей на формирование структурно-фазового состава сплавов и их механические свойства.

Экспериментальные результаты измерения прочности Nb-Al сплавов на изгиб при различных температурах.

Экспериментальные результаты оценки высокотемпературной скорости деформации ползучести полученных сплавов, упрочненных интерметаллидами алюминия.

Научная новизна работы заключается в расширении и углублении представлений о закономерностях структурообразования в зависимости от использования различных технологий приготовления сплавов на основе системы Nb-Al. В связи, с чем были разработаны лабораторные технологии получения жаропрочных сплавов на основе системы Nb-Al различными методами порошковой металлургии и создания многослойных материалов, представляющих собой чередующиеся слои твердого раствора на основе ниобия и слоев комплекса интерметаллидов ниобия с алюминием. Экспериментально установлено, что смешивание порошка ниобия с прекурсорами интерметаллических соединений и технология создания многослойных структур позволяет более точно регулировать структурно-фазовое состояние получаемых сплавов, благодаря которому возможно получать сплавы с меньшим содержанием выделений различных окислов.

Практическая ценность

1. Проведенные исследования позволяют внести вклад в понимание природы структурообразования при использовании различных технологий приготовления сплавов на основе системы Nb-Al, а также в создание научных основ разработки новых, жаропрочных материалов с высокими физико-механическими свойствами.

2. Разработанные модельные материалы и технологии могут быть рекомендованы в качестве основы для разработки промышленных высокотемпературных жаропрочных материалов нового поколения, с высокой удельной прочностью, работающих в условиях повышенных нагрузок и температур, в частности, для изготовления деталей горячего тракта ГТД, и технологии их производства.

3. Основные результаты работы использованы при выполнении ГК № 14.740.11.0145 от 13 сентября 2010 г. в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по теме «Создание новых жаропрочных сплавов систем Nb–Si и Nb–Al для авиационных и энергетических газотурбинных двигателей нового поколения» и Проекта РФФИ 13-03-12220 офи_м «Жаропрочные материалы нового поколения – естественные и искусственные композиты на основе сплавов систем ниобий-кремний, ниобий-алюминий, титан-алюминий с интерметаллидным упрочнением», а также могут быть полезны для студентов, аспирантов и специалистов, занимающихся исследованиями в области создания и применения жаропрочных материалов нового поколения.

По результатам диссертационной работы получены патенты на изобретение «Жаропрочный материал на основе ниобия и способы его получения» (патент РФ № 2469119 от 10.12.2012 г.) и «Жаропрочный дисперсно-упрочненный сплав на основе ниобия и способы его получения» (патент РФ № 2464336 от 20.12.2012 г.).

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов диссертационной работы обусловлена использованием современного оборудования и подтверждена значительным количеством экспериментальных результатов, полученных с использованием современных методов исследования структуры, фазового состава и свойств изучаемых сплавов, а также результатами статистической обработки результатов экспериментов и сопоставлением полученных в диссертации результатов с результатами других авторов.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: II Московские чтения по проблемам прочности материалов (Москва – Черноголовка, 2010); IV Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2011); VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011); V Международная школа «Физическое материаловедение», VI Всероссийская молодежная научная конференция "Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений" (Тольятти,

2011); Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2011, 2015); III и V Международная конференция «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии» (Ижевск, 2011, 2015); 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2011); VI и VII Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2012, 2014); VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» и II Всероссийская школа молодых учёных по кинетике и механизму кристаллизации (Иваново, 2012); II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2012); Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013, 2015); Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2012, 2014); VII и VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2012, 2014); 18 Plansee Seminar – International Conference on Refractory Metals and Hard Materials (, Reutte/Austria, 2013); XXI Петербургские чтения по проблемам прочности к 100-летию со дня рождения Л.М. Качанова и Ю.Н. Работнова (Санкт-Петербург, 2014); VII Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2013); 10th International Congress Machines, Technologies, Materials 2013, MTM2013 (Varna/Bulgaria, 2013); 15th International Symposium «Materials, Method and Technologies» (Sunny Beach Resort/Bulgaria, 2013); XXV Российская конференция по электронной микроскопии и 2-я Школа молодых учёных «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (Черноголовка, 2014); XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015); Шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная 90-летию со дня рождения проф. Ю.А. Скакова (Москва, 2015).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 22 публикациях, в том числе 5 статьях в рецензируемых

журналах, рекомендованных ВАК, 2 патентах РФ и 15 публикациях в материалах международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Основные положения результатов диссертационной работы основываются на исследованиях, выполненных лично или при непосредственном участии автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке методик проведения экспериментов, проведении экспериментов, обсуждении, анализе и оформлении результатов в виде научных публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка литературы. Работа изложена на 190 странице, содержит 94 рисунка и 38 таблиц. Библиография включает 184 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности темы, диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту. Отмечена научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, который состоит из двух основных разделов. В первом рассмотрены основные виды и способы упрочнения жаропрочных сплавов на основе ниобия. Второй раздел посвящен технологиям получения жаропрочных сплавов на основе ниобия и состоит из трех параграфов, в которых описаны основные технологии их получения: плавильные, порошковые и слоистые.

Подробно проанализировано современное состояние проблемы разработки ниобиевых сплавов. Дано описание кристаллической структуры, механических свойств и механизмов упрочнения жаропрочных сплавов на основе ниобия.

В результате анализа литературы показана перспективность разработки нового поколения жаропрочных материалов на основе системы Nb–Al, а также принципиальная возможность получения данных сплавов, используя технологии порошковой металлургии и создания слоистых структур.

В заключение главы представлен раздел, посвященный выбору исследуемой системы, постановке цели и задач данного исследования.

Во второй главе дано описание исходных материалов, методик исследования и используемого оборудования.

Исходными материалами для приготовления экспериментальных образцов по методу порошковой металлургии служили порошки ниобия, алюминий и кремния. Для получения образцов по многослойной технологии – слитки алюминия и ниобиевый лист.

Кроме того подробно описаны технологии приготовления образцов: приготовление порошковых смесей, компактирование, спекание (в вакуумной печи, спеканием под давлением и методом электроимпульсного плазменного спекания – SPS), приготовление интерметаллидных прекурсоров (левитационная плавка), выплавка слитков Al-сплава (вакуумная индукционная плавка) и подготовка металлических фольг (прокатка на четырехвалковом прокатном стане «Кварто»), сборка пакетов с различными толщинами и их соотношениями фольг Al и Nb, методы диффузионной сварки (УДС-10) и пакетной прокатки (вакуумный прокатный стан и прокатный стан «Кварто»).

Исследование микроструктуры и фазового состава образцов проводились при помощи взаимодополняющих методов и методик: растровая электронная микроскопия (Tescan VEGA-II XMU, CamScan MV230, Quanta 500 FEG), рентгеноспектральный микроанализ (EDX, INCA), рентгенофазовый анализ (ДРОН-3) и др.

Механические испытания на трехточечный изгиб и высокотемпературную ползучесть проводили на машинах для испытаний на ползучесть и длительную жаропрочность при высоких температурах типа ПВ-3012 М – НИКИМП и Instron 1195. Для определения твердости получаемых образцов была выбрана методика Виккерса с использованием твердомера ТПП-2 с постоянной нагрузкой на пружине 5 кГ.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследования структуры и свойств образцов, полученных прямым смешиванием и механическим легированием смесей. Выявлены особенности структуро- и фазообразования Nb–Al сплавов, измерены свойства полученных материалов, приведены результаты

лабораторных исследований по изучению особенностей формирования фазового состава, структуры и свойств образцов полученных методами прямого смешивания и механического легирования смесей.

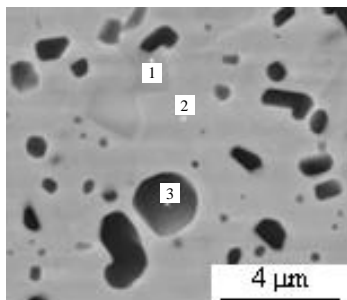


Рисунок 1. Микроструктура сплава Nb + 5 мас.% Al. 1 – NbO, 2 – Nb_{8S8}, 3 – Al₂O₃

при вакуумном спекании. Это связано с низкой температурой плавления алюминия и невозможностью его полного растворения в ниобиевой матрице даже при температурах, вплотную приближающихся к температуре плавления алюминия.

Двадцати часовой размол смеси в атмосфере воздуха приводит к насыщению Nb не только алюминием, но и кислородом, что неблагоприятно сказывается на механических свойствах сплавов. Из анализа структурных данных и механических свойств образцов видно, что сплавы ниобия легко вступают в реакцию с кислородом, который находится в воздухе, что отрицательно сказывается на пластичности сплавов. Из-за пересыщения Nb кислородом образуются хрупкие окислы на границах зерен, вследствие чего повышается не только жаропрочность сплава, но и хрупкость при низких температурах.

Вследствие насыщения смесей кислородом, в процессе механического легирования на воздухе, при вакуумном высокотемпературном спекании образуются дисперсные частицы Al₂O₃, что является результатом близким к внутреннему окислению. Частицы этой фазы оказывают значительный упрочняющий эффект, при котором прочность сплавов составляет ~220 МПа при 1200°C.

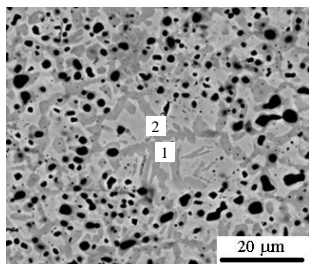


Рисунок 2. Микроструктура сплава Nb + 7,4 мас.% Al.

Время размолта смеси 20 часов в атмосфере Ar, спекание под давлением. 1— Nb_{ss} , 2 — Nb_3Al

В результате длительного 20-ти часового размолта смесей в атмосфере Ar удается добиться твердофазной реакции образования интерметаллида Nb_3Al и насыщения Nb алюминием для дальнейшего более легкого образования интерметаллида при спекании смеси. Кроме того удалось достичь практически полного отсутствия окисления ниобия вдоль границ зерен и образования на них областей

идентифицированных как Nb_3Al (см. рисунок 2).

Все сплавы, спеченные без давления, отличаются высокой пористостью и, как следствие, низкой твердостью и прочностью. Так твердость сплавов, спеченных под давлением, минимум на 370 HV выше твердости аналогичных сплавов, спеченных без давления. Наибольшая твердость которого составила 1228 HV для сплава Nb + 7,4 мас.% Al, размолотого в атмосфере аргона и спеченного под давлением.

Увеличение содержания Al приводит к увеличению в сплаве количества фаз-упрочнителей, как частиц Al_2O_3 в случае размолта порошков в воздушной атмосфере, так и к образованию фазы Nb_3Al в случае размолта в атмосфере аргона. Это повышает твердость и прочность сплавов.

Наибольшую твердость по Виккерсу – 1228 HV при комнатной температуре и наибольшую кратковременную прочность 325 МПа при температуре 1250°C имеют образцы сплава, содержащего 7,4 мас.% Al, размол которого происходил в атмосфере аргона, а спекание – под давлением. Структура этих образцов имеет низкое содержание оксидов, низкую пористость и характеризуется наличием упрочняющей интерметаллидной фазы Nb_3Al . Сплавы такого состава, полученные по такой технологии, могут быть использованы для изготовления деталей конструкций, работающих в температурном диапазоне 1100 – 1250°C.

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты исследования структуры и свойств образцов, приготовленных по интерметаллидной технологии. Выявлены особенности структуро- и фазообразования Nb–Al сплавов, измерены свойства полученных материалов, приведены результаты лабораторных исследований по изучению особенностей формирования фазового состава, структуры и свойств образцов, приготовленных с использованием интерметаллидной технологии.

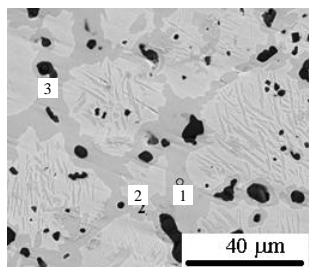


Рисунок 3. Микроструктура сплава Nb₃Al + 10 мас.%Nb. 1— Nb₃Al, 2 – Nb_{ss}, 3 – пора

Использование интерметаллидной технологии позволяет получить сплавы с двухфазной структурой (см. рисунок 3), основное упрочнение которых осуществляется за счет интерметаллидной фазы Nb₃Al. Это позволяет достигать высоких значений кратковременной прочности ($\sigma_m \geq 400$ МПа) при высоких температурах (1300°C).

При компактировании и последующем спекании в высоком вакууме смесей, приготовленных смешиванием порошков чистого Nb и прекурсоров, образуется значительное количество пор. Они чаще всего находятся внутри интерметаллидной матрицы и образуются по механизму Френкеля [2] за счет быстрой диффузии алюминия в ниобиевую матрицу. Поэтому, использование прекурсоров Nb₂Al с большим содержанием алюминия приводит к большей пористости. Высокая пористость интерметаллидной матрицы сплавов способствует росту скорости ползучести при высоких температурах. Это отрицательно сказывается на характеристиках длительной прочности.

Предварительное механическое легирование ниобия алюминием в течение 20 ч в атмосфере Ar неоднозначно сказывается на механических свойствах сплавов Nb₃Al+10 мас.%[Nb+5,1 мас.% Al]. Наблюдается не только образование близкого к равновесному твердого раствора алюминия в ниобии, но и некоторое обогащением его кислородом, в результате которого образуются дисперсные выделения различных

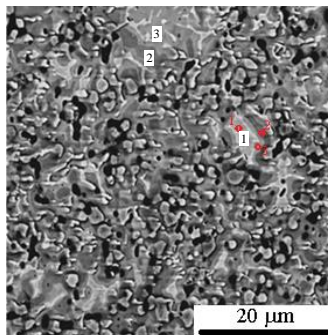


Рисунок 4. Микроструктура сплава $Nb_3Al+10 \text{ мас. \% [Nb + 5,1 \text{ мас. \% Al}]}$, полученного методом SPS. 1 – Nb, 2 – Nb_3Al , 3 – Nb_2Al

окислов. Эти выделения и растворенный в ниобиевой матрице кислород оказывают упрочняющий эффект, но при этом способствуют снижению пластичности сплава.

Наиболее эффективным методом получения образцов сплава $Nb_3Al+10 \text{ мас. \% [Nb+5,1 \text{ мас. \% Al}]}$ является спекание под давлением. Применение этого метода позволяет получать образцы с малой пористостью и высокими прочностными характеристиками. Максимальное значение пористости и минимальные значения прочности и твердости получено на образцах, спеченных после предварительного

прессования. Образцы, спеченные в режиме SPS занимают по этим характеристикам промежуточное положение (см. рисунок 4). Однако обнаруженные в них частицы фазы Nb_2Al свидетельствуют о большей неравновесности их структуры.

На примере сплавов третьей серии, приготовленных методом спекания под давлением из смесей с различным содержанием прекурсора Nb_3Al (57, 75, 79.3, 90 мас. % Nb_3Al) наблюдается четкая корреляция увеличения твердости, кратковременной высокотемпературной прочности, длительной прочности и снижения пластичности с увеличением доли интерметаллидной фазы. Так, образцы сплавов с большим содержанием Nb_{ss} имели пластичный характер разрушения при $T = 1300^\circ\text{C}$, тогда как сплавы 20,7 мас. % Nb+79,3 мас. % Nb_3Al и 10 мас. % Nb+90 мас. % Nb_3Al разрушались хрупко как при комнатной температуре, так и при 1300°C . При измерении микротвердости не наблюдалось образование трещин в вершинах отпечатков, что указывает на некоторую пластичность полученных сплавов.

Высокотемпературные испытания на ползучесть и кратковременную прочность (см. таблицу 1) сплавов третьей серии показали не только рекордно высокие значения кратковременной прочности, но и значения скорости ползучести при $T = 1300^\circ\text{C}$,

сравнимыми со скоростью ползучести никелевых суперсплавов ЖС-32 и ВКНА 4У при $T = 1150^{\circ}\text{C}$ [3]. Сплавы такого состава, полученные по такой технологии, могут быть использованы для изготовления деталей конструкций, работающих в температурном диапазоне $1100\text{--}1300^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1. Результаты испытаний на ползучесть сплавов третьей серии при $T = 1300^{\circ}\text{C}$, $\eta_n = 10^{-4} \text{ час}^{-1}$.

Образец	Базовое напряжение σ_n , МПа	Показатель степени n
43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb ₃ Al	6,66	2,26
25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb ₃ Al	17,56	3,02
20,7 вес.% Nb + 79,3 мас.% Nb ₃ Al	20,73	2,05
10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb ₃ Al	35,71	2,34

Пятая глава посвящена исследованию структуры и свойств образцов, приготовленных по технологии создания слоистых структур. Выявлены особенности структуро- и фазообразования Nb–Al сплавов, измерены свойства полученных материалов, приведены результаты лабораторных исследований по изучению особенностей формирования фазового состава, структуры и свойств образцов, приготовленных с использованием технологии создания слоистых структур, для которого применялись методы диффузионной сварки и горячей прокатки.

В соответствии с выше представленными данными интерметаллидная технология позволяет создавать жаропрочный материал, на основе системы Nb–Nb₃Al с высокими прочностными характеристиками. Структурно такой сплав представляет неупорядоченное распределение выделений Nb-твердого раствора (Nb_{ss}) в матрице из интерметаллида Nb₃Al. Функциональные роли этих структурных составляющих: интерметаллид – носитель прочности, выделения Nb_{ss} – вязкая среда, препятствующая распространению трещин, возникающих в интерметаллиде. В связи с этим можно сделать предположение о том, что повысить эффективность роли Nb_{ss} можно путем упорядочения распределения этой составляющей в структуре. Примером такой упорядоченной структуры является многослойный композит, состоящий из чередующихся слоев твердого раствора Nb_{ss} и интерметаллида Nb₃Al. Получение таких композитов в настоящей

работе осуществляли сборкой многослойных пакетов из чередующихся слоев ниобия и алюминия и последующей его термообработки, в процессе которой на границах раздела этих слоев образуется слой интерметаллида

Диффузионная сварка композитов, состоящих из чередующихся слоев ниобия и сплава алюминия (Al-1% мас. Si), в результате диффузии атомов ниобия в слой алюминия приводит к образованию, на месте последних, новой слоистой интерметаллидной структуры (см. рисунок 5). Образование

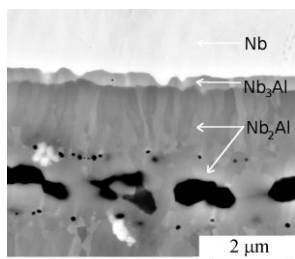


Рисунок 5. Микроструктура интерметаллидного слоя Nb/Al композита после вакуумного отжига при температуре 1100°C

подобной структуры связано с более высокой диффузионной подвижностью атомов ниобия в алюминии в условиях реактивной диффузии.

Развитие диффузионных процессов в многослойных образцах можно представить следующим образом.

1. На начальной стадии, на границе Nb–Al образуется тонкий слой интерметаллида Nb₃Al, который “тормозит” диффузию Al в ниобий, но слабо препятствует диффузии атомов Nb в слой алюминия. Это приводит к тому, что все последующие процессы (образование слоев интерметаллидов) происходят в слоях алюминия. При этом на месте последних, происходит образование новой слоистой интерметаллидной структуры, состоящей из последовательности (от слоя ниобия к центру слоя алюминия): Nb_{ss}–(Nb_{ss}–Nb₃Al)–Nb₃Al–(Nb₃Al+Nb₂Al)–Nb₂Al–(Nb₂Al+NbAl₃) – NbAl₃. Высокая скорость этого процесса связана с реактивным характером диффузионных процессов, при котором диффундирующий компонент уходит из диффузионного поля из-за образования интерметаллидов. Поскольку плотность образующихся интерметаллидов превышает плотность алюминия, толщина интерметаллидных слоев уменьшается. А в ниобиевых слоях, вследствие отсутствия компенсации диффундирующих атомов ниобия встречным потоком атомов Al, увеличивается количество вакансий которые сливаются, образуя поры. Этим объясняется пористость структуры ниобия.

2. На втором этапе, после полного превращения алюминиевых слоев в интерметаллиды, наблюдается рост толщины слоев более богатых ниобием интерметаллидов – Nb_2Al и Nb_3Al . При выбранных соотношениях толщин ниобия и алюминия, более стабильной, согласно диаграмме состояния, является Nb_3Al . Поэтому рост слоев Nb_3Al будет происходить за счет диффузии алюминия из менее устойчивого слоя Nb_2Al в Nb_3Al . То есть, преимущественная диффузия начинает протекать в обратном направлении, а именно со стороны “алюминия” к ниобию. Поэтому в слоях богатых алюминием начинают образовываться поры. Так как слои алюминия находятся между слоями ниобия, а диффузия симметрична относительно центра слоев алюминия, то преимущественная локализация этих пор происходит в центре слоев богатых алюминием Nb_2Al , на месте прежних слоев $NbAl_3$.

Использование такой технологии позволяет получать КМ, состоящие из слоев твердого раствора на основе ниобия и слоев комплекса интерметаллидов Nb_3Al+Nb_2Al , основное упрочнение, которого осуществляется за счет интерметаллидных фаз Nb_2Al и Nb_3Al . Получены образцы с высокими значениями кратковременной прочности достигающими 1561 МПа при комнатной температуре и 680 МПа при 1300°С.

Во второй части данной главы показана возможность использования метода пакетной прокатки Nb/Al слоистых композитов для регулирования масштабных (от микро- до нано-) параметров слоистой структуры. Последовательное увеличение содержания слоев Al (добавлением фольг Al) при многоцикловогой прокатке позволяет увеличить содержание алюминия по отношению к ниобию и контролировать соотношение толщин слоев ниобия и интерметаллидных слоев.

Высокотемпературные испытания механических свойств, слоистых композитов показали не только высокие значения кратковременной прочности, но и значения ползучести при $T = 1300^\circ\text{C}$, сравнимыми со скоростью ползучести никелевых суперсплавов ЖС-32 и ВКНА 4У при $T = 1150^\circ\text{C}$. Что дает возможность рекомендовать КМ, полученные по такой технологии, для разработки новых материалов, которые послужат основой для изготовления деталей конструкций, работающих в температурном диапазоне 1100–1300°С, а возможно и больше.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Разработаны лабораторные технологии получения жаропрочных сплавов на основе системы Nb–Al методом порошковой металлургии с использованием методов механического легирования и применения порошков интерметаллидов, полученных плавкой во взвешенном состоянии с последующим размолотом в планетарной шаровой мельнице.

Разработана лабораторная технология и получены образцы многослойных композиционных материалов (КМ), представляющих собой чередующиеся слои твердого раствора на основе ниобия и слоев интерметаллидов ниобия с алюминием, полученных методами диффузионной сварки под давлением и/или горячей прокатки и последующей термообработки.

Показано, что при использовании метода прямого смешивания чистых порошков Nb и Al не удастся получить структуру сплавов, в которой значительную упрочняющую роль играют выделения фазы Nb₃Al. Основной причиной такого результата является практически полное испарение Al при вакуумном спекании. Это связано с низкой температурой плавления алюминия и невозможностью его полного растворения в ниобиевой матрице даже при температурах, вплотную приближающихся к температуре плавления алюминия.

Установлено, что механическое легирование в атмосфере воздуха приводит к насыщению Nb не только алюминием, но и кислородом. Вследствие этого, при последующем вакуумном высокотемпературном спекании образуются дисперсные частицы Al₂O₃, что является результатом внутреннего окисления. Частицы этой фазы оказывают значительный упрочняющий эффект. Однако, при этом снижается пластичность сплава из-за образования окислов ниобия на границах зерен.

Исследование сплавов, полученных в результате механического легирования в атмосфере Ar, показало возможность насыщения Nb алюминием и протекания твердофазной реакции образования интерметаллида Nb₃Al. Кроме того удалось достичь практически полного отсутствия выделения оксидов ниобия на границах зерен.

Установлено, что увеличение содержания Al приводит к увеличению количества фаз-упрочнителей в матрице сплава, как частиц Al_2O_3 в случае размола порошков в воздушной атмосфере, так и к образованию фазы Nb_3Al в случае размола в атмосфере аргона. Вследствие чего повышаются механические свойства сплавов.

Установлено, что смешивания порошка ниобия с прекурсорами интерметаллических соединений позволяет более точно регулировать структурно-фазовое состояние получаемых сплавов, позволяет получать сплавы с меньшим содержанием выделений различных окислов.

Установлено, что наиболее перспективными технологиями изготовления жаропрочных сплавов на основе системы ниобий-интерметаллиды ниобия являются:

– методы смешивания порошков ниобия с порошком интерметаллида Nb_3Al и последующего компактирования спеканием под давлением, основными преимуществами которой являются: возможность более точного попадания в заданный состав; получение готовых изделий либо деталей с незначительными технологическими припусками; экономия металла; возможность получения пористых материалов с контролируемой пористостью, чего нельзя достигнуть плавлением, литьем и использование технологии создания слоистых структур; возможность изначального задания нужной формы изделия с помощью использования фигурных пресс-формы и т.д.;

– метод получения многослойных композитов, состоящих из слоев твердого раствора на основе ниобия и слоев интерметаллидов Nb_3Al+Nb_2Al , получаемых ДС и/или горячей прокатки и последующей термической диффузионной обработкой многослойных пакетов, состоящих из чередующихся фольг ниобия и алюминия. Высокие механические свойства этих образцов обусловлены тем, что в таких композитах основную упрочняющую роль играют слои интерметаллидов, а слои твердого раствора служат барьерами распространению трещин, зародившихся в слоях хрупких интерметаллидов. Основными преимуществами создания слоистых структур являются: первоначально задаваемая направленность структуры; строгое соблюдение чередования прочной, но хрупкой интерметаллической фазы, и относительно

пластичного твердого раствора; возможность достаточного простого регулирования масштабных (от микро- до нано-) параметров слоистой структуры; нет необходимости в прецизионном литье по выплавляемым моделям и разработке для него инертных и огнеупорных керамик; возможность изначального задания нужной формы изделия с помощью диффузионной сварки пакетов, используя фигурные пресс-формы и т.д.

Показано, что использование технологии получения слоистых структур позволяет получать КМ, состоящие из слоев твердого раствора на основе ниобия и слоев интерметаллидов Nb_3Al+Nb_2Al , основное упрочнение, которого осуществляется за счет интерметаллидных фаз Nb_2Al и Nb_3Al . Полученные, таким образом образцы имеют высокие значения кратковременной прочности достигающими ≈ 1560 МПа при комнатной температуре и 680 МПа при $1300^\circ C$.

Список цитированной литературы

1. «Работы ведущих авиастроительных компаний по созданию перспективных авиационных двигателей» под редакцией В.А. Скибина и В.И. Солонина // Москва ЦИАМ, 2004 г., 424 С
2. Я.Е. Гегузин “Диффузионная пористость в металлах и сплавах”, УФН, 1957, Т. LXI, вып. 2, с. 217-247
3. Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением / Москва, МИСиС, 2008, 326 С

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Д.В. Прохоров, М.И. Карпов, В.П. Коржов и др. Структура и свойства сплавов системы Nb-Al, полученных методом порошковой металлургии // Деформация и разрушение материалов. – 2011. – N 12. – С. 5–8.
2. М.И. Карпов, Д.В. Прохоров, В.П. Коржов Естественные и искусственные композиты – жаропрочные сплавы на основе ниобия

// Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки – 2013. – N 805-1806. – С. 1805–1806.

3. М.И. Карпов, В.П. Коржов, Д.В. Прохоров Получение и особенности разработки жаропрочных композитов с высокой удельной прочностью // Физика и механика материалов – 2015. – Т. 25. – N 1. – С. 37–41.

4. В.П. Коржов, Д.В. Прохоров, М.И. Карпов, и др. Влияние термообработки под давлением на структуру слоистых композитов Ni/Al // Перспективные материалы. – 2011. – Т. 2. – Специальный выпуск N 13. – С. 704 – 711.

5. В.П. Коржов, А.Е. Ершов, Д.В. Прохоров, и др. Структура и механические свойства многослойного композита из ниобия с карбидным упрочнением, полученного диффузионной сваркой // Деформация и разрушение материалов. – 2015. – N 7. – С. 22 – 29.

Патенты:

6. Патент RU 2469119 МПК: C22C27/02, B32B15/01. Жаропрочный материал на основе ниобия и способы его получения / М.И. Карпов, В.П. Коржов, Д.В. Прохоров № 2011120761/02. Заявл. 24.05.2011. Оpubл. 20.10.2012. Бюл. № 34

7. Патент RU 2464336 МПК: C22C27/02, B22F3/11. Жаропрочный дисперсно-упрочнённый сплав на основе ниобия и способы его получения / Д.В. Прохоров, М.И. Карпов, В.П. Коржов № 2011120763/02. Заявл. 24.05.2011. Оpubл. 20.10.2012. Бюл. № 29

Другие статьи и публикации, опубликованные в материалах научно-технических конференций:

8. В.П. Коржов, М.И. Карпов, Д.В. Прохоров Структура и высокотемпературная прочность многослойных композитных материалов из интерметаллических соединений ниобия с алюминием. Наука, образование, общество: тенденции и перспективы. Сборник научных трудов в 7 частях. Ч. IV. Мин-во обр. и науки. М.: «АР-Консалт» – 2013, С. 35-38.

9. В.П. Коржов, М.И. Карпов, Д.В. Прохоров Многослойные жаропрочные материалы на основе интерметаллических соединений ниобия и титана: получение, структура и механические свойства. «Multilayer heat-resistant materials based on intermetallic compounds of niobium and titanium: preparation, structure and mechanical properties». Scientific Proceedings of the Scientific-

Technical Union of Mechanical Engineering, Year XXI, Vol. 10/147, September 2013, p.120-123.

10.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 // Физика и техника высоких давлений – 2013, Т. 23, № 1, С. 99-107.

11.V.P. Korzhov, M.I. Karpov, D.V. Prokhorov Structure evolution of multilayer materials of heat-resistant intermetallic compounds under the influence of temperature in the process of diffusion welding under pressure and their mechanical properties. J. Internat. Scientific Public.: Materials, Methods and Technologies. 2013, vol. 7, part 1, p. 343-361

12.V.P. Korzhov, M.I. Karpov, D.V. Prokhorov, I.S. Zheltyakova, T.S. Stroganov, V.I. Vnukov Preparation, structure and high temperature properties of layered Nb/Al- and Ti/Al-composites. J. Intern. Scient. Public.: Materials, Methods and Technologies, 2014, v. 8, p. 177-185.

13.В.П. Коржов, М.И. Карпов, Д.В. Прохоров, и др. Жаропрочные сплавы на основе систем Nb-Si и Nb-Al с интерметаллидным упрочнением // Тезисы докладов. II Московские чтения по проблемам прочности материалов. Москва – Черноголовка, 10-14 октября 2011 г. с. 75.

14.В.П. Коржов, М.И. Карпов, Д.В. Прохоров и др. Получение, структура и механические свойства жаропрочных многослойных материалов из интерметаллических соединений ниобия и никеля // Тезисы докладов. II Московские Чтения по проблемам прочности материалов, посвящённые 80-летию со дня рождения академика Ю.А.Осипьяна. Москва – Черноголовка 10-14 октября 2011 г., с. 92.

15.М.И. Карпов, Д.В. Прохоров, В.П. Коржов и др. Структура и механические свойства сплавов Nb-7,4%Al и Nb-5%Al полученных методом порошковой технологии // Сборник трудов. Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии». Санкт-Петербург 22 – 24 июня 2011 г., с. 392-393.

16.Д.В. Прохоров, В.П. Коржов, М.И. Карпов, и др. Структура и некоторые свойства многослойных ниобий-алюминиевых композитов после сварки прокаткой и термической обработкой под давлением // Тезисы VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвящённой 110-летию со

дня рождения академика Г.В. Курдюмова. Черноголовка, 30 октября-2 ноября 2012 г., с. 18-19.

17. Д.В. Прохоров, В.П. Коржов, М.И. Карпов и др. Структура порошковых ниобиевых композитов, упрочнённых аллюминидами ниобия // Сборник трудов конференции. VI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур. ПРОСТ 2012». Москва, 17-19 апреля 2012 г., с. 89.

18. Д.В. Прохоров, М.И. Карпов, В.П. Коржов и др. Влияние условий приготовления смесей на структуру и механические свойства сплавов системы Nb-Al // Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ-2012)». Санкт-Петербург 27-29 июня 2012 г., с. 285-288.

19. Д.В. Прохоров, В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.М. Кийко Структура и некоторые свойства многослойных ниобий-алюминиевых композитов после сварки прокаткой и термической обработкой под давлением // Сборник тезисов. VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Черноголовка, 30 октября - 2 ноября 2012 г., с. 18-19.

20. M.I. Karпов, D.V. Prokhorov, V.I. Vnukov et al. Structure and Mechanical Properties of Nb-Al System Alloys with Intermetallide Hardening // Abstracts. 18 Plansee Seminar – International Conference on Refractory Metals and Hard Materials, Reutte/Austria, 3-7 June, 2013, RM 67.

21. М.И. Карпов, Д.В. Прохоров, В.П. Коржов и др. Получение, структура и некоторые механические свойства ниобий-алюминиевых слоистых композитов // Тезисы VIII Международной конференции, посвящённой памяти академика Г.В. Курдюмова «Фазовые превращения и прочность кристаллов» и Первой Всероссийской молодёжной школы «Структура и свойства перспективных материалов». Черноголовка 27-31 октября 2014 г., с. 22.

22. Д.В. Прохоров, М.И. Карпов, В.П. Коржов Структура и высокотемпературные механические свойства порошковых сплавов с высокой удельной прочностью // Тезисы докладов. Шестая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвящённая 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова. Москва, 26-28 мая 2015 г., с. 261.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю член-корреспонденту РАН д.т.н. Карпову Михаилу Ивановичу за всестороннюю помощь, советы и поддержку при выполнении настоящей работы.

Автор выражает особую благодарность Коржову Валерию Поликарповичу за неоценимую поддержку, советы и помощь в обсуждения результатов.

Автор выражает благодарность Кийко Вячеславу Михайловичу за помощь и ценные консультации по проведению высокотемпературных механических испытаний.

Особую благодарность автор выражает Некрасову Алексею Николаевичу (ИЭМ РАН) за помощь в проведении структурных исследований и рентгеноспектральных микроанализов на электронных микроскопах.

Подписано в печать: 12.07.2016

Формат 60×90/16

Печать трафаретная

Заказ № 11172

Тираж: 115 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(977) 518-13-77 (499) 788-78-56

www.autoreferat.ru