О СТРУКТУРЕ Nb-Si – КОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ АЛЮМИНОТЕРМИИ

САПЕГИНА И. В., ПУШКАРЕВ Б. Е., ТЕРЕШКИНА С. А., ЛАДЬЯНОВ В. И.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В работе исследована микроструктура доэвтектического композита на основе системы Nb-Si, полученного алюминотермическим методом в атмосфере аргона. В результате использования алюминия для восстановления оксидов металлов наблюдается формирование тройного сплава Nb-Si-Al. Основными фазами в исследуемом композите является твердый раствор кремния и алюминия в ниобии (Nb_{ss}) и фаза β -Nb₅Si₃. Параметр решетки Nb_{ss} ($a = 0,3323$ нм) больше по сравнению с параметром решетки чистой фазы ниобия ($a = 0,3306$ нм), что связано с растворением кремния в ниобии. В полученном композите формируется структура, состоящая из дендритов первичной фазы Nb_{ss} и эвтектики $Nb_{ss} + \beta$ -Nb₅Si₃.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ниобий-кремниевые композиционные материалы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроструктура, силициды ниобия.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе системы Nb-Si, упрочненные силицидами ниобия, рассматриваются в качестве замены никелевых жаропрочных сплавов для изготовления рабочих лопаток газотурбинных двигателей. Предполагается, что лопатки из подобного композита могут работать при температурах на 200 – 250 °С выше, чем аналогичные детали из жаропрочных никелевых сплавов. Кроме того, ниобиевые композиты, в отличие от жаропрочных никелевых сплавов, не содержат тяжелых, дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов, таких как рений и рутений [1].

Композиты на основе системы Nb-Si получают как методами порошковой металлургии [2, 3], так и традиционными металлургическими методами: вакуумно-дуговой, плазменно-дуговой, электронно-лучевой, индукционной гарнисажной плавками [4, 5]. Однако чаще всего применяют вакуумную дуговую плавку в водоохлаждаемом медном тигле с использованием расходуемых электродов из легирующих элементов или нерасходуемого вольфрамового электрода. Как правило, при таком методе выплавки сложно получить равномерное распределение легирующих элементов по слитку и необходимо применять либо многократный вакуумно-дуговой, либо вакуумно-индукционный переплав.

Перспективным методом получения композитов ниобий – силицид ниобия является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на протекании высокоэкзотермических реакций между исходными компонентами порошковой смеси, состоящей из оксидов металлов и металла-восстановителя. Метод СВС не требует больших энергетических затрат (процесс идет за счет внутренней химической энергии смеси реагентов), использует сравнительно простое оборудование и простую подготовку реагентов [6].

В данной работе проведены исследования структуры Nb-Si – композита доэвтектического состава, полученного алюминотермическим методом СВС-металлургии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве реагентов при алюминотермическом процессе получения сплава Nb-Si использовали следующие материалы: оксид Nb₂O₅ (99,5 мас.%), кремний марки КР 00 (99,0 мас.%) и порошок алюминиевый марки АСД-1 (99,7 мас.%). Взвешенные компоненты шихты смешивали в смесителе. Алюминотермию проводили в реакторе закрытого типа в

атмосфере аргона при давлении 80 атм, в графитовых тиглях. Продуктом синтеза являлся металлический слиток массой 0,5 кг. После выплавки слиток разрезали электроискровым методом. Исследования проводили следующими методами: рентгеновская дифракция (ДРОН-6 с монохроматизированным $\text{Cu K}\alpha$ излучением), растровая электронная микроскопия (Philips SEM 515). Фазовый состав образцов определяли анализом рентгеновских дифрактограмм с применением пакета программ [7]. Химический анализ на кислород и углерод проводили на анализаторе Метавак-АК, на содержание других элементов – энергодисперсионным микроанализом (EDAX Genesis 2000XMS) с нескольких областей слитка (табл. 1). Среднее содержание Si в слитке – $4,6 \pm 0,1$ мас.% ($13,7 \pm 0,3$ ат.%), потеря кремния в процессе CBC порядка 0,4 мас.%.

Таблица 1

Состав исходной шихты и металла после выплавки

Шихта (мас.%)			Металл (мас.%)				
Nb_2O_5	Si	Al	Nb	Si	Al	C	O
71%	2,5	26,5	94	4,6	0,9	0,1	0,4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования образцы вырезались из нижней, средней и верхней частей слитка, дифрактограммы от которых представлены на рис. 1. Как видно, основными фазами в исследуемых образцах является твердый раствор на основе ниобия с объемно-центрированной кубической решеткой и фаза $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ с тетрагональной решеткой. В системе Nb-Si [8] в концентрационном диапазоне 0 – 40 ат % Si образуются силициды: Nb_3Si с тетрагональной решеткой типа Ti_3P ($a = 1,0224$ нм, $c = 0,5189$ нм) и Nb_5Si_3 в двух модификациях, обе имеют тетрагональные решетки. Низкотемпературная модификация $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ относится к типу Cr_5B_3 ($a = 0,6589$ нм, $c = 1,1887$ нм) и высокотемпературная $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ – к типу W_5Si_3 ($a = 1,0028$ нм, $c = 0,5069$ нм). Хотя некоторые дифракционные пики являются общими для указанных силицидов, отсутствие пиков (201) и (320) фазы Nb_3Si , пиков (112) и (211) фазы $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и наличие пиков (211), (310) и (321) $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ позволяют однозначно определить присутствие только силицида $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$.

Рис. 1. Дифрактограммы сплава Nb-Si на разной высоте слитка

Параметр решетки твердого раствора на основе ниобия и соотношение основных фаз полученного композита по высоте слитка представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметр решетки Nb_{ss} и соотношение фаз $(Nb_5Si_3) / (Nb_{ss})$ по высоте слитка

Место вырезки образца	Параметр решетки Nb_{ss} , a нм	$(Nb_5Si_3) / (Nb_{ss})$, вес. %
Верх слитка	$0,3326 \pm 0,0002$	44 / 56
Середина слитка	$0,3323 \pm 0,0002$	40 / 60
Низ слитка	$0,3320 \pm 0,0002$	38 / 62

Из полученных данных видно, что происходит перераспределение концентраций фаз в слитке: снизу вверх по высоте слитка доля силицида ниобия увеличивается с 38 до 44 %, а доля Nb_{ss} уменьшается соответственно с 62 до 56 %. По-видимому, в процессе кристаллизации происходит осаждение более тяжелой фракции Nb_{ss} на дно тигля, что и приводит к наблюдаемому различию в составе сплава. Параметр решетки Nb_{ss} больше по сравнению с чистой фазой ниобия ($a = 0,3306$ нм). Легирование ниобиевого сплава различными элементами может сопровождаться изменением периода кристаллической решетки. Введение вольфрама титана или алюминия приводит к уменьшению параметра решетки Nb_{ss} , а кремния и гафния, наоборот, к его увеличению [9], поэтому можно полагать, что наблюдаемое увеличение параметра решетки Nb_{ss} связано с растворением некоторого количества кремния в ниобии (следует из рис. 2, з). Также энергодисперсионный анализ образцов показал наличие в сплаве до 3 ат. % (0,9 мас. %) алюминия.

Рис. 2. Микроструктура сплава Nb-Si на разной высоте слитка:

а) – низ; б) – середина; в) – верх и г) – энергодисперсионный спектр дендрита на рис. 2, в

Поскольку использовался алюминотермический метод СВС-металлургии, и учитывая, что алюминий растворяется в ниобии, с образованием твердых растворов до 8 ат.% Al [8], в результате произошло формирование не бинарного Nb-Si, а тройного сплава Nb-Si-Al.

Микроструктуры литого сплава Nb-14 ат.%Si, наблюдаемые на образцах с нижней, средней и верхней частей слитка, представлены на рис. 2. Их вид характерен для микроструктуры доэвтектического состава – дендриты первичной фазы Nb_{ss} и эвтектика $Nb_{ss} + Nb_5Si_3$. Согласно энергодисперсионному анализу дендритов, они представляют собой твердый раствор на основе ниобия, с содержанием кремния 0,7 – 1,1 ат.% и алюминия 1,3 – 1,5 ат.%. Исходя из результатов рентгенофазового анализа, эвтектика представляет собой чередование пластин Nb_{ss} и $\beta-Nb_5Si_3$. Режим обратно отраженных электронов в растровой электронной микроскопии создает элементный Z-контраст за счет разницы средних атомных масс компонентов сплава ($\bar{A}$) в исследуемых областях, причем, чем меньше $\bar{A}$, тем темнее выглядит данный участок на микроструктуре. В соответствии с этим, светлые пластины в эвтектике можно идентифицировать как твердый раствор на основе ниобия, а темные – силицид $\beta-Nb_5Si_3$. Микроструктура образца с нижней части слитка более дисперсная по сравнению с другими исследуемыми областями, что связано с разной скоростью кристаллизации слитка. Охлаждение слитка внизу тигля происходит не только за счет стенок тигля, как в средней и верхней области, но и через дно тигля, что и приводит к более быстрой кристаллизации этой части сплава.

Хотя на дифрактограммах сплава, отсутствуют пики, кроме относящихся к Nb_{ss} и $\beta-Nb_5Si_3$, при исследовании в растровом микроскопе в микроструктуре сплава наблюдается присутствие округлых темных частиц (рис. 2, а). Энергодисперсионный анализ показал, что элементный состав этих частиц – алюминий и кислород, что свидетельствует о неполном очищении слитка от шлака. Частиц оксида ниобия обнаружено не было, то есть, несмотря на частичное растворение алюминия в ниобии, процесс восстановления оксида ниобия произошел полностью.

Согласно диаграмме состояния Nb-Si [8], равновесными фазами в сплаве состава Nb-14 ат.%Si будут Nb_{ss} и $\alpha-Nb_5Si_3$. Однако, в работах [10 – 12], где исследовались сплавы доэвтектического состава бинарной системы Nb-Si, полученные вакуумной дуговой плавкой, сообщается, что фазовый состав литых сплавов был Nb_{ss} и Nb_3Si . Эвтектоидное превращение $Nb_3Si \rightarrow Nb_{ss} + \alpha-Nb_5Si_3$ очень медленное и требует термообработки не менее 100 часов при 1500 °C. В системе Nb-Si-Al, согласно работе [13], легирование алюминием более 2,5 ат.% подавляет образование фазы Nb_3Si , и равновесными фазами при 1500 °C в области малых концентраций алюминия (до 5 ат.%) будут Nb_{ss} и низкотемпературный силицид $\alpha-Nb_5Si_3$. Таким образом, при кристаллизации сплава, полученного методом алюминотермии, происходит формирование неравновесной структуры, представляющей собой твердый раствор кремния и алюминия в ниобии и высокотемпературного силицида $\beta-Nb_5Si_3$. Образование подобной структуры наблюдалось в литых сплавах Nb-16 ат.%Si-6 ат.%Al и Nb-24Ti-18Si-5 ат.%Al, полученных вакуумной дуговой плавкой. Авторы пришли к заключению, что легирование сплавов системы Nb-Si и Nb-Ti-Si алюминием стабилизирует фазу $\beta-Nb_5Si_3$, за счет замещения части атомов кремния атомами алюминия [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом алюминотермии в атмосфере аргона получен композит на основе системы Nb-Si. Показано, что основными фазами в исследуемом композите является твердый раствор кремния и алюминия в ниобии (Nb_{ss}) и фаза $\beta-Nb_5Si_3$. Микроструктура полученного композита характерна для структуры доэвтектического состава – дендриты первичной фазы и эвтектика. Состав фаз и микроструктура композита одинаковы по всему слитку, однако наблюдается некоторое различие в количественном соотношении фаз $(Nb_5Si_3)/(Nb_{ss})$ по высоте слитка.

Работа выполнена по теме НИР (№ АААА-А17-117022250039-4).

Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН, поддержанного Минобрнауки в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Уникальный идентификатор проекта – RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Карпов М. И., Нейман А. В., Мин П. Г., Карачевцев Ф. Н. Высокотемпературные композиты на основе системы Nb-Si, армированные силицидами ниобия // Материаловедение. 2017. № 2. С. 24-32.
2. Светлов И. Л., Абузин Ю. А., Бабич Б. Н., Власенко С. Я., Ефимочкин И. Ю., Тимофеева О. Б. Высокотемпературные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия // Журнал функциональных материалов. 2007. Т. 1, № 2. С. 48-53.
3. Jéhanno P., Kestler H., Venskutonis A., Böning M., Heilmaier M., Bewlay B. & Jackson M. Assessment of a Powder Metallurgical Processing Route for Refractory Metal Silicide Alloys // Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, vol. 36, pp. 515-523.
4. Bewley B. P., Jackson M. R., Subramanian P. R. Processing High-Temperature Refractory-Metal Silicide in Situ Composites // Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM), 1999, vol. 51, no. 4, pp. 32-36.
5. Мурашева В. В., Бурковская Н. П., Севостьянов Н. В. Способы получения высокотемпературных Nb-Si in-situ композитов (Обзор) // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 2(138). С. 27-38.
6. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф., Лаппо С. И. Аллюминотермия. М.: Металлургия, 1978. 424 с.
7. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16-19.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах. Том 2 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
9. Кузьмина Н. А., Бондаренко Ю. А. Исследование фазового состава и структуры ниобий-кремниевых композитов, полученного методом направленной кристаллизации в жидкометаллическом охладителе // Труды ВИАМ. 2016. № 5(41). С. 19-27.
10. Bewlay B. P., Lipsitt H. A., Jackson M. R., Reeder W. J., Sutliff J. A. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys // Materials Science and Engineering: A, 1995, vol. 192/193, part 2, pp. 534-543.
11. Mendiratta M. G., Dimiduk D. M. Phase relations and transformation kinetics in the high Nb region of the Nb-Si system // Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, vol. 25, pp. 237-242.
12. Mendiratta M. G., Dimiduk D. M. Microstructures and mechanical behavior of two-phase niobium silicide-niobium alloys // Materials Research Society Proceeding, 1988, vol. 133, pp. 133-441.
13. Пан В. М., Латышева В. И., Кулик О. Г., Попов А. Г., Литвиненко Е. Н. Диаграмма состояний Nb-NbAl₃-Nb₅Si₃ // Известия Академии наук СССР. Металлы. 1984. № 4. С. 225-226.
14. Qu S, Han Y, Song L. Effects of alloying elements on phase stability in Nb-Si system intermetallics materials // Intermetallics, 2007, vol. 15, no. 5-6, pp. 810-813.
15. Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ composites // Intermetallics, 2005, vol. 13, no. 10, pp. 1079-1095.

On the Structure of Nb-Si-composite Obtained by Aluminothermy

Sapegina I. V., Pushkarev B. E., Tereshkina S. A., Lad'yanov V. I.

Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The temperatures of blade surfaces in gas turbine engine are approaching the limits for nickel based superalloys. Refractory metal-intermetallic composites are considered to replace them, with particular emphasis on system based on Nb-Si. Composites of this system have the potential for service at surface temperatures over 1350 °C. From energy-saving viewpoint, a promising method for producing niobium – niobium silicide composites is aluminothermy or reduction of metal oxides by metallic aluminum. The high temperature synthesis process occurs in this case due to the chemical energy of exothermic oxidation-reduction reaction. In the present work, the microstructure of hypoeutectic composite based on Nb-Si system produced by aluminothermy in argon atmosphere is investigated. The study of the obtained material is carried out applying scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray (EDX), and X-ray diffraction (XRD) analysis. Due to the reduction of metal oxides by metallic aluminum, which dissolves in niobium, the formation of a triple Nb-Si-Al alloy is observed. The main phases in the composite under study are a solid solution of silicon and aluminum in niobium (Nb_{ss}) and the phase β-Nb₅Si₃. The Nb_{ss} lattice parameter (a = 0.3323 nm) is greater than the one of pure niobium phase (a = 0.3306 nm). The observed increase in the lattice parameter Nb_{ss} is due to the dissolution of silicon in niobium. The phase composition and microstructure of the alloy are

the same throughout the ingot, but some difference in the quantitative ratio of phases (Nb_5Si_3)/(Nb_{ss}) on the height of the ingot is observed. The structure consisting of dendrites of the primary phase of Nb_{ss} and eutectic $\text{Nb}_{\text{ss}} + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ is formed in the composite obtained by aluminothermy.

KEYWORDS: niobium-silicon composite materials, aluminothermy, microstructure, niobium silicides.

REFERENCES

1. Kablov E. N., Svetlov I. L., Karpov M. I., Neiman A. V., Min P. G., Karachevtsev F. N. Vysokotemperaturnyye kompozity na osnove sistemy Nb-Si, armirovannyye silitsidami niobiya [High-temperature Nb-Si based composites reinforced with niobium silicides]. *Materialovedenie* [Materials Science], 2017, no. 2, pp. 24-32.
2. Svetlov I. L., Abuzin Yu. A., Babich B. N., Vlasenko S. Ya., Yefimochkin I. Yu., Timofeyeva O. B. Vysokotemperaturnyye niobiyevyie kompozity, uprochnennyye silitsidami niobiya [High-temperature niobium composites hardened with niobium silicides]. *Zhurnal funktsional'nykh materialov* [Functional materials journal], 2007, vol. 1, no. 2, pp. 48-53.
3. Jéhanno P., Kestler H., Venskutonis A., Böning M., Heilmaier M., Bewlay B. & Jackson M. Assessment of a Powder Metallurgical Processing Route for Refractory Metal Silicide Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, vol. 36, pp. 515-523. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0165-5>
4. Bewley B. P., Jackson M. R., Subramanian P. R. Processing High-Temperature Refractory-Metal Silicide in Situ Composites. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, 1999, vol. 51, no. 4, pp. 32-36. <https://doi.org/10.1007/s11837-999-0077-8>
5. Murasheva V. V., Burkovskaya N. P., Sevostyanov N. V. Sposoby polucheniya vysokotemperaturnykh Nb-Si in-situ kompozitov (Obzor) [Processing high-temperature Nb-Si in-situ composites (Review)]. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov* [Designs from composite materials], 2015, no. 2(138), pp. 27-38.
6. Lyakishev N. P., Pliner Yu. L., Ignatenko G. F., Lappo S. I. *Alyuminotermya* [Aluminothermy]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1978. 424 p.
7. Shelekhov E. V., Sviridova T. A. Programs for X-ray Analysis of Polycrystals. *Metal Science and Heat Treatment*, 2000, vol. 42, no. 8, pp. 309-313. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>
8. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem. Spravochnik v trekh tomakh. Tom 2* [State diagrams of binary metal systems. Handbook in three volumes. Volume 2]. Pod obshch. red. N. P. Lyakisheva. Moscow: Mashinostroyeniye Publ., 1997. 1024 p.
9. Kuz'mina N. A., Bondarenko Yu. A. Issledovaniye fazovogo sostava i struktury niobiy-kremniyevogo kompozita, poluchennogo metodom napravlennoy kristallizatsii v zhidkometallicheskom okhladitele [The Phase Composition and Structure of the Niobium-Silicon Composite Manufactured by Directional Solidification in the Liquid Metal Cooler]. *Trudy VIAM* [Proceedings of VIAM], 2016, no. 5(41), pp. 19-27. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-5-3-3>
10. Bewlay B. P., Lipsitt H. A., Jackson M. R., Reeder W. J., Sutliff J. A. Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, vol. 192/193, part 2, pp. 534-543. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)03299-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)03299-1)
11. Mendiratta M. G., Dimiduk D. M. Phase relations and transformation kinetics in the high Nb region of the Nb-Si system. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, vol. 25, pp. 237-242. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(91\)90387-G](https://doi.org/10.1016/0956-716X(91)90387-G)
12. Mendiratta M. G., Dimiduk D. M. Microstructures and mechanical behavior of two-phase niobium silicide-niobium alloys. *Materials Research Society Proceeding*, 1988, vol. 133, pp. 133-441. <https://doi.org/10.1557/PROC-133-441>
13. Pan V. M., Latysheva V. I., Kulik O. G., Popov A. G., Litvinenko E. N. The Nb-NbAl₃-Nb₅Si₃ Phase Diagram. *Russian metallurgy (Metally)*, 1984, no. 4, pp. 233-235.
14. Qu S, Han Y, Song L. Effects of alloying elements on phase stability in Nb-Si system intermetallics materials. *Intermetallics*, 2007, vol. 15, no. 5-6, pp. 810-813. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.10.044>
15. Zelenitsas K, Tsakiroopoulos P. Study of the role of Al and Cr additions in the microstructure of Nb-Ti-Si in situ composites. *Intermetallics*, 2005, vol. 13, no. 10, pp. 1079-1095. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.02.002>

Сапегина Ирина Владимировна, кандидат технических наук, научный сотрудник НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: sairvl@udman.ru

Пушкарев Бажен Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: pbazen@udman.ru

Терешкина Светлана Альфредовна, инженер-исследователь НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: sateresh@udman.ru

Ладыных Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, руководитель НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: las@udman.ru