РАЗДЕЛ II. МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Коржов В.П., Прохоров Д.В.

Совместная деформируемость и влияние температуры нагрева при диффузионной сварке на формирование структуры многослойных Nb-Al композитов

*ФГБУН Институт физики твердого тела Российской академии наук
(Россия, Черноголовка)*

doi: 10.18411/lj-02-2020-06

idsp: ljournal-02-2020-06

Аннотация

Слоистые композиты со структурой Nb/алюминид-Nb были изготовлены 2-х цикловой прокаткой пакетов и последующей диффузионной сваркой (ДС) чередующихся фольг чистого Nb и Al с незначительным содержанием Si. В работе рассмотрены процессы совместной деформации ниобия с алюминием и образования интерметаллидных слоев. В связи с разработкой данных материалов в качестве альтернативы жаропрочным никелевым суперсплавам проведены высокотемпературные механические испытания на трехточечный изгиб, которые показали прочность в диапазоне 200-360 МПа в интервале температур от 1200 до 1350°C.

Ключевые слова: композиционный материал, жаропрочность, интерметаллическое соединение, алюминиды ниобия, диффузионная сварка, слоистая структура, прочность при изгибе.

Abstract

Layered composites with the Nb/aluminide-Nb structure were fabricated by 2-cycle rolling of the bags and subsequent diffusion welding (DC) of alternating foils of pure Nb and Al with a low Si content. The processes of the joint deformation of niobium with aluminum and the formation of intermetallic layers are considered. In connection with the development of these materials as an alternative to heat-resistant nickel superalloys, high-temperature mechanical tests for three-point bending were carried out, which showed strength in the range of 200-360 MPa in the temperature range from 1200 to 1350°C.

Keywords: composite material, heat resistance, intermetallic compound, niobium aluminides, diffusion welding, layered structure, bending strength.

Введение

Одной из важных задач современного материаловедения является разработка новых функциональных материалов с высоким уровнем эксплуатационных свойств. В ряду конструкционных материалов особое место занимают жаропрочные сплавы. Наиболее перспективными считаются сплавы на основе ниобия и его интерметаллидов. Такие сплавы могут обеспечить высокие механические свойства при температурах вплоть до 1400-1500 °C.

Соединения ниобия и его интерметаллических соединений с алюминием, кремнием и углеродом в структуре композита снижает его плотность, по сравнению с плотностью никеля и его сплавов, вследствие относительно низкой плотности образующихся интерметаллических соединений. Поэтому, ниобиевые композиты, упрочненные такими соединениями, обладают более высокой удельной плотностью, чем существующие суперсплавы. Особо выделяются сплавы на основе системы Nb–Al. До открытия высокотемпературной сверхпроводимости они считались перспективными сверхпроводящими сплавами [1], но в последние годы прочно заняли место среди жаропрочных материалов, способных обладать высокими механическими свойствами

при температурах, превышающих 1000°C. Плотность алюминидов ниобия – 6,9 и 7,3 г/см³ для Nb₂Al и Nb₃Al соответственно.

Данные сплавы могут быть получены различными методами: плавки, порошковой металлургии и создания композитов со слоистой структурой.

Одним из наиболее перспективных методов создания жаропрочных сплавов на основе системы Nb-Al, является технология создания композитов со слоистой структурой [2-25], где чередуются слои прочного интерметаллида и относительно пластичного твердого раствора.

Наиболее распространенным методом изготовления исследуемых сплавов со слоистой структурой является метод высокоскоростного магнетронного напыления [2-14]

Вторым наиболее распространенным способом изготовления являются комбинированные методы получения слоистых структур [15-22]. С использованием пластичных деформируемых металлических лент и порошка, хрупких интерметаллидов и/или тугоплавких окислов, которые получают совместным горячим прессованием.

Кроме вышеупомянутых методов существует, еще один метод – диффузионной сварки и пакетной прокатки [23-25]. Для реализации данного метода используются в основном чередующиеся кусочки пластичных деформируемых металлических лент Nb и Al. Благодаря возможности использования достаточно пластичных металлических лент и фигурных пресс-форм, данный метод является одним из наиболее экономичных и технологичных.

Цель настоящей работы – изучить совместную деформируемость и влияние температуры нагрева при сварке на формирование диффузионной структуры многослойных композитов Nb с алюминием.

Получение многослойных композитов и методы исследования

Для приготовления многослойных Nb/Al композитов, в качестве исходного материала использовали фольги чистого отожженного ниобия, толщиной 0,3 мм и Al с 2 вес.% Si толщиной 0,05 мм. Выбор в пользу Al с кремнием главным образом обусловлен увеличением жесткости Al для улучшения совместной деформации с ниобием. Соотношение толщин Nb:Al = 6, что на диаграмме состояния Nb-Al соответствует однофазной области α -Nb(Al) твердого раствора, при полной взаимной диффузии.

На первом этапе были собраны пакеты из 16 чередующихся фольг Nb и 15 – Al. Собранные пакеты подвергались диффузионной сварке (ДС) при T = 520°C в течение 1 ч под давлением 2 МПа, двум проходам прокатки пакетов (ПП) на вакуумном прокатном стане при T = 540°C с суммарным обжатием 56% и холодной прокатке до 0,3 мм.

На втором этапе из полученных лент были собраны пакеты 2-й сборки из 16 слоев Nb/Al с 15 прослойками Al. В результате соотношение толщин стало равным Nb:Al = 3 близкое к расчетному отношению для двухфазной области Nb₃Al+Nb₂Al диаграммы состояния Nb-Al. Пакеты данной сборки подверглись аналогичному режиму ДС и ПП до различных толщин.

Из лент толщиной 300 мкм, полученных в результате 2-го этапа, были собраны пакеты 3-й сборки общей толщиной $\approx 3,2$ мм. Данный пакет подвергся двухступенчатой ДС при T = 600°C в течение 2 ч под давлением P = 10,5 МПа и T = 1700°C в течение 0,4 ч, P = 5,5 МПа.

Структурные исследования многослойных лент и композитов выполнялись на цифровых электронных сканирующих микроскопах Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 (VEGA TS 5130MM) на базе института экспериментальной минералогии. Оба микроскопа имеют W-катоды и оснащены YAG-детекторами вторичных и отражённых электронов и энергодисперсионные рентгеновские микроанализаторы с полупроводниковым Si(Li)-детектором INCA x-sight INCA Energy 450 и PentaFETx3 INCA Energy 350.

Высокотемпературные испытания на трехточечный изгиб проводились на модернизированной универсальной испытательной машине Instron 1950. Оснащенной вакуумной камерой, с многослойным нагревателем специальной конфигурации, рассчитанной для работы до 2000°C.

Образцы, для испытания вырезали на электроэрозионном станке из сваренного композита параллельно направлению прокатки фольг. Нагрузка к образцу прикладывалась перпендикулярно поверхности слоев посередине между опорами с регистрацией нагрузка – прогиб в процессе нагружения с последующим пересчетом в координаты напряжение (σ) – прогиб. Напряжение разрушения $\sigma_{\max}$ вычислялось по максимальной нагрузке $P_{\max}$.

Обсуждение и результаты исследования структуры слоистых композитов

Структура пакетов первой сборки. Характерная макро- и микроструктура композитов, после диффузионной сварки и двух проходов вакуумной прокатки с суммарным обжатием 56%, представлена на рисунке 1. У композитов полученных в результате первой сборки наблюдаются достаточно большие перепады толщин слоев, как для слоев ниобия, так и для слоев алюминия, однако преимущественно слои имеют приблизительно одинаковую толщину. Средняя толщина слоев ниобия составляет порядка 140 мкм, средняя толщина алюминия составляет порядка 20 мкм.

Рис. 1 Макро- (а) и микроструктура (б, в) Nb/Al композита после диффузионной сварки и двух проходов вакуумной прокатки

При больших увеличениях видно (см. рисунок 1в), что в процессе диффузионной сварки и вакуумной прокатки образование интерметаллидов на межфазной границе Nb-Al не наблюдается.

Рис. 2 а - изображение Nb/Al композита после холодной прокатки и б - изображение межфазной границы Nb/Al, полученное в режиме обратно рассеянных электронов

На рис. 2 представлено изображение Nb/Al композита после холодной прокатки. Как видно из рис. 2 после холодной прокатки также наблюдается неоднородность. Средняя толщина слоев алюминия составляет порядка 2 мкм, но наблюдаются участки с толщиной порядка 500 нм. Средняя толщина слоев ниобия составляет порядка 20 мкм. На рис. 2б представлено изображение межфазной границы Nb/Al, полученное в режиме обратно рассеянных электронов.

Структура многослойной ленты после отжига при 1100°C . После исследования микроструктуры Nb/Al ленты, часть композита была подвержен вакуумному отжигу при температуре 1100°C в течение часа. На рис. 3а представлен общий вид композита после вакуумного отжига.

Рис. 3 а – общий вид структуры и б, в - микроструктура интерметаллидного слоя Nb/Al композита после вакуумного отжига при температуре 1100°C , полученное в режиме обратно рассеянных электронов

Как видно из рисунка диффузия алюминия во время отжига привела к образованию пористости в слое алюминия и образованию интерметаллидов. По сетевому контрасту можно выделить 4 слоя. Локальный рентгеноспектральный микроанализ позволил определить количественный состав каждого слоя. На рис. 3(б, в) представлена микроструктура интерметаллидного слоя. Наиболее светлый слой на рис. 3б соответствует чистому ниобию, средняя толщина данного слоя составляет порядка 18 мкм. Стехиометрическое соотношение ниобия и алюминия в следующем слое соответствует интерметаллиду Nb_3Al . Для данного интерметаллида средняя толщина слоя равна порядка 500 нм. Следующие два слоя соответствуют интерметаллиду Nb_2Al , образованному в результате взаимной диффузии Al и Nb. Средняя толщина, которых составляет порядка 2 мкм. Второй слой интерметаллида Nb_2Al отличается высокой пористостью, однако для слоев алюминия, до отжига имевших малую толщину образование пор практически не наблюдается рис. 3в. Четвертый слой также соответствует интерметаллиду Nb_2Al , однако образованному в результате диффузия ниобия в алюминий.

Структура пакетов второй сборки и деформируемость многослойных пакетов. Из не отожженных многослойных лент толщиной 300 мкм были собраны пакеты 2-й сборки с прослойками 50 мкм Al фольги. И подвергнуты аналогичному режиму ДС, двойной вакуумной и холодной прокатке до 450 мкм.

Рис. 4 Характерная микроструктура поперечного сечения пакетов второй сборки прокатанных от 450 мкм до 50 мкм

Так, как отжиг для снятия напряжений многослойных пакетов невозможен, интересно, было пронаблюдать совместную деформируемость Nb/Al пакетов. Поэтому часть фольги после холодной прокатки до 450 мкм была раскатана до 50 мкм. Характерная микроструктура поперечного сечения прокатанных лент до различных толщин представлена на рисунке 4.

Как видно из рисунка толщина композитных слоев Nb/Al, при прокатке до 450 мкм, колеблется в широком интервале, так же, как и толщина слоев алюминия, введенного в структуру на втором цикле. С увеличением степени деформации структура композита так же характеризуется значительным разбросом по толщине слоев. Но уже при прокатке до 300 мкм нельзя однозначно выделить 15 слоев алюминия, которые были введены в структуру на втором цикле деформации.

В целом можно сказать, что для слоев, как ниобия, так и алюминия характерен значительный разброс по толщинам. Измеренные толщины слоев представлены в таблице 1. Как видно из представленных в таблице 1 данных средняя толщина слоев с увеличением степени деформации уменьшается как ниобия, так и алюминия.

Таблица 1.

Изменение средней толщина слоев с увеличением степени деформации

толщина ленты	толщина слоёв	Композитный слой Al/Nb первого цикла	Слой Al, введенный во втором цикле	Слой Al, введенный в первом цикле	Слой Nb
450 мкм	max, мкм	82	9,5	0,88	7,8
	min, мкм	14	3,5	0,13	0,2
	mid, мкм	39	6	0,41	3,2
300 мкм	max, мкм	42	10	1	4,9
	min, мкм	27	1,2	0,05	0,7
	mid, мкм	32,5	3,9	0,55	2,5
250 мкм	max, мкм	-	4,6		12
	min, мкм	-	0,05		0,18
	mid, мкм	-	0,52		2,35

При дальнейшем увеличении степени деформации разница между максимальными и минимальными толщинами слоев увеличивается, наблюдаются области утонения и разрыва слоев. Структура, при прокатке до 250 мкм становится, в значительной степени неравномерна. Так как на примере данного композита слишком сложно выделить слои алюминия, введенные во втором цикле и композитные слои Al/Nb, являющиеся результатом первого цикла прокатки.

При дальнейшей прокатке слои в значительной мере искривляют и имеют значительные изменения толщины по всей длине. При прокатке до толщин порядка 50 мкм сложно говорить о слоистости структуры. Для слоев обоих металлов наблюдаются значительные разрывы, значительная разница между максимальной и минимально толщиной слоев ниобия и алюминия. Так же, при исследовании поверхности композита методами оптической микроскопии наблюдались поперечные разрывы, идущие под углом 45 градусов к направлению чередования слоев. Таким образом, можно говорить о том, что при толщинах композита менее 300 мкм наблюдается ухудшение структуры композита.

Структура пакетов третьей сборки. Из лент толщиной 300 мкм полученных на втором цикле были собраны пакеты толщиной $\approx 3,5$ мм которые подвергались двухступенчатой ДС при 600°C в течение 2 ч под давлением 10,5 МПа и при 1700°C в течение 0,4 ч под давлением 5,5 МПа. Соотношение толщин Nb/Al в котором было ≈ 3 , близкое к расчетному отношению Nb₃Al стехиометрического состава.

Характерная микроструктура пакетов полученных в результате третьего цикла сборки представлена на рисунке 5. При относительно небольшом увеличении, по световому контрасту хорошо видны чередующиеся светлые и темные слои с сильно

отличающимися толщинами по длине. Оба слоя местами утончаются настолько, что разрываются и превращаются в вытянутые островки, приводя к тому, что отдельные слои ниобия или Al соединялись со слоями себе подобными, либо прореагировали в процессе ДС.

Рис. 5 Характерная макро- и микроструктура многослойного композита, полученного в результате третьей сборки, после ДС по режиму: 600 °С, 2 ч, 10,5 МПа + 1700 °С, 0,4 ч, 5,5 МПа

При большем увеличении по световому контрасту можно различить три фазы (см. рисунок 6). По данным локального рентгеноспектрального микроанализа они идентифицировались как твердый раствор на основе ниобия Nb(Al) – наиболее светлая фаза, Nb₂Al – фаза темного цвета и Nb₃Al – фаза серого цвета. Присутствие большого количества интерметаллического соединения Nb₂Al объясняется небольшим временем высокотемпературной выдержки.

Следует отметить, что кремний, первоначально находившийся в сплаве Al-Si, в процессе ДС распределялся по всему объему многослойного материала. Однако по данным микроанализа значения его концентрации находились на фоновом уровне. Но даже фоновая концентрация кремния показала, что в Nb₃Al-фазе (0.10-0.15 мас.%) кремния было больше, чем в Nb₂Al и Nb(Al) (~0.06 мас.%). При таких содержаниях кремния в исследуемом объекте достоверный предел определения его концентрации составляет 0.16 мас.%.

а

б

Рис. 6 а - Микроструктура поперечного сечения многослойного композита, с изображением областей ЛРСМА и б - соответствующая концентрационная кривая содержания Nb и Al с обозначением образующихся фаз

Результаты механических испытаний на 3-точечный изгиб. Высокотемпературные испытания (см. рисунок 7) на трехточечный изгиб показали, что предел прочности полученных композитов составляет 200-300 МПа в температурном интервале 1200-1350°C.

Рис. 7 Зависимость кратковременной прочности при изгибе от температуры испытания

Как видно из выше представленных данных образование интерметаллидов, при первом цикле сборки пакетов, на межфазной границе между ниобием и алюминием не наблюдается, не после горячей при $T = 530^\circ\text{C}$, ни при последующей холодной прокатке.

Выводы:

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

2. Использование такой технологии позволяет получать композиционный материал, состоящие из слоев твердого раствора на основе ниобия и слоев интерметаллидов $\text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_2\text{Al}$, основное упрочнение, которого осуществляется за счет интерметаллидных фаз Nb_2Al и Nb_3Al .

3. Показана возможность использования метода прокатки пакетов Nb/Al слоистых композитов для регулирования масштабных (от микро- до нано-) параметров слоистой структуры. Последовательное увеличение содержания слоев Al (добавлением фольг Al) при многоциклового прокатки позволяет увеличить содержание алюминия по отношению к ниобию и контролировать соотношение толщин слоев ниобия и интерметаллидных слоев.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 18-33-01266 мол_a

1. Коржов В.П. Сверхпроводящие свойства Nb_3Al , полученного в широком температурном интервале в многослойной композитной Nb/Al-ленте. // Материаловедение, 2011, №11, с. 28-34.
2. Cao Hengchu, Lofvander Jan P.A., Evans A.G., Rowe R.G., Skelly D.W. Mechanical properties of an in situ synthesized Nb/ Nb_3Al layered composite // Materials Science and Engineering A, 1994, v. 185, № 1-2, p. 87-95.

3. Rowe R.G., Skelly D.W. The synthesis and evaluation of Nb~Al/Nb laminated composites // Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1992, v. 273, p. 411.
4. Rowe R.G., Skelly D.W., Larsen M., Heathcote J., Lucas G., Odette G.R. Properties of Micro-laminated Intermetallic-Refractory Metal Composites // Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, v. 322, p. 461–472.
5. J. Heathcote, G.R. Odette, G.E. Lucas, R.G. Rowe, D.W. Skelly “On the micromechanics of low temperature strength and toughness of intermetallic/metallic microlaminate composites”, *Acta Materialia*, 1996, v. 44, № 11, p. 4289–4299
6. Nan Li, M.S. Martin, O. Anderoglu, A. Misra, L. Shao, H. Wang, X. Zhang “He ion irradiation damage in Al/Nb multilayers”, *Journal of Applied Physics*, 2009, v. 105, № 12, p. 123522-1–123522-8
7. K. Barmak, K.R. Coffey, D.A. Rudman, S. Foner “Phase formation sequence for the reaction of multilayer thin films of Nb/Al”, *J. Appl. Phys.*, 1990, v. 67 (12), p. 7313–7322
8. K.R. Coffey, K. Barmak, D.A. Rudman, S. Foner “Thin film reaction kinetics of niobium/aluminum multilayers”, *J. Appl. Phys.*, 1992, v. 72 (4), p. 1341–1349
9. K. Barmak, S. Vivekananda, F. Ma, C. Michaelson “Nucleation and Growth of the First Phase in Sputter-Deposited Nb/Al Multilayer Thin Films”, *MRS Proceedings*, 1995, v. 398, p. 257
10. K. Barmak, S. Vivekananda, F. Ma, C. Michaelson “Study of solid state reactions in Nb/Al multilayer thin films, Differential scanning calorimetry”, *Journal of Thermal Analysis*, 1997, v. 49, p. 1179–1185
11. K. Barmak, C. Michaelson, S. Vivekanand, F. Ma “Formation of the first phase in sputter-deposited Nb/Al multilayer thin films”, *Philos. Mag. A*, 1998, v. 77, p. 167–185
12. G. Lucadamo, K. Barmak, S. Hyun, C. Cabral Jr., C. Lavoie “Evidence of a two-stage reaction mechanism in sputter deposited Nb-Al multilayer thin-films studied by in situ synchrotron X-ray diffraction”, *Materials Letters*, 1999, v. 39, p. 268–273
13. G.R. Odette, B.L. Chao, J.W. Shekherd, G.E. Lucas “Ductile phase toughening mechanisms in a TiAl-TiNb laminate composite”, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, v. 40, № 9, p. 2381–2389.
14. X. Wu, J. W. Holmes, A.K. Ghosh “Creep and fracture in model niobium-alumina laminates under shear loading”, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, v. 42, № 6, p. 2069–2081.
15. D.R. Bloyera, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Toughness and subcritical crack growth in Nb/Nb₃Al layered materials”, // *Materials research society symposium proceedings «Layered Materials for Structural Applications»*, San Francisco, California, U.S.A. 1996, v. 434, p. 243–248
16. D.R. Bloyera, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Resistance-curve toughening in ductile/brittle layered structures: behavior in Nb/Nb₃Al laminates”, *Materials Science and Engineering: A*, 1996, v. 216, p. 80–90
17. D.R. Bloyera, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie // *Final technical report to U.S. Air Force Office of Scientific Research/NA on “Micromechanisms of crack growth in laminated intermetallic composite microstructures”*, Hearst Mining Building, Berkeley 1996, p. 25
18. D.R. Bloyera, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Laminated Nb/Nb₃Al composites: effect of layer thickness on fatigue and fracture behavior”, *Materials Science and Engineering: A*, 1997, v. 239–240, p. 393–398
19. D.R. Bloyera, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Fracture toughness and R-curve behavior of laminated brittle-matrix composites”, *Metallurgical and materials transactions A*, 1998, v. 29A, p. 2483–2496
20. D.R. Bloyera, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Fatigue-crack propagation behavior of ductile/brittle laminated composites”, *Metallurgical and materials transactions A*, 1999, v. 30A, p. 633–642
21. Dong Seok Chung, Yosuke Tomita, Manabu Enoki, Teruo Kishi “Formation behavior of aluminide layers during the fabrication of Nb/Nb-aluminide laminate materials from Nb and Al foil”, *J. Japan Inst. Metals*, 1999, v. 63, № 8, p. 1043–1052
22. Dong-Seok Chung, Manabu Enoki, Teruo Kishi “Microstructural analysis and mechanical properties of in situ Nb/Nb-aluminide layered materials”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002, v. 3, № 2, p. 129–135
23. Byung Tae Ahn, Hyeon-tag Jeon, Bo Young Hur, Kibae Kim, Jong Wan Park, “Fabrication of metal/intermetallic compound laminate composites by thin foil hot press process”, *Solid State Phenomena*, 2007, v. 124–126, p. 1099–1102
24. Akio Nishimoto, Katsuya Akamatsu “Preparation of homogeneous Nb-Al intermetallic compound sheet by multi-layered rolling and subsequent heat treatment”, *Materials Science Forum*, 2010, v. 634–642, p. 1390–1393
25. Pouchou J. L., Pichoir F. A new model for quantitative X-ray microanalysis. I. Application to the analysis of homogeneous samples // *Recherche Aerospatiale*. 1984. V. 3. P. 13–38