

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого  
Институт металлургии, машиностроения и транспорта

На правах рукописи

Гончаров Иван Сергеевич

Исследование и разработка технологии получения жаропрочных материалов  
на основе тугоплавких соединений системы Nb-Si

Направление подготовки: 22.06.01 Технологии материалов

Направленность: 22.06.01.05 «Порошковая металлургия и  
композиционные материалы»

## НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Гончаров Иван Сергеевич

Научный руководитель: д.т.н., профессор

Попович Анатолий Анатольевич

Научно-квалификационная работа выполнена на кафедре «Технология и исследование материалов» Института металлургии, машиностроения и транспорта Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Заведующий кафедрой	д.т.н., профессор Цеменко Валерий Николаевич
Научный руководитель	д.т.н., профессор Попович Анатолий Анатольевич
Рецензент	к.т.н., Черкасова Маргарита Викторовна, НПК "Механобр-Техника", старший научный сотрудник

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## Оглавление

Актуальность работы.....	4
Цель и задачи работы.....	6
Научная новизна.....	7
Теоретическая и практическая значимость .....	7
Апробация работы.....	8
Публикации.....	8
Объекты и методы исследования .....	9
Результаты и их обсуждение.....	10
Технологические характеристики исходных порошков, печать грин модели .....	10
Получение образцов со сфероидизированным ниобием .....	14
Получение образцов с инфильтрацией кремнием.....	15
Получение образцов без инфильтрации кремнием .....	20
Механическое легирование из элементных порошков.....	25
Плазменная сфероидизация.....	33
Заключение .....	37
Литературные источники .....	38

## Актуальность работы

Эффективность современных газотурбинных двигателей оценивается с технической, экологической и экономической точки зрения. Наиболее важными параметрами являются: мощность, удельная тяга, эффективность использования топлива, эмиссия  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_x$ , ремонтпригодность, стоимость. Приоритетные параметры отличаются, в зависимости от сферы применения. Для двигателей, используемых в оборонных целях, наиболее важными параметрами являются мощность и вес. Для гражданской авиации – стоимость и экономичность. Для турбин наземных генераторов – наработка, межсервисный интервал и ремонтпригодность. Повышение этих параметров – ключевая задача при разработке ГТД нового поколения. Одним из способов повысить полноту сгорания топлива, тем самым снизить объем вредных выбросов, а также увеличить мощность, является повышение рабочей температуры газа на входе в турбину [1].

Современные жаропрочные сплавы на основе никеля имеют рабочие температуры порядка  $1100-1150^\circ\text{C}$ , что составляет  $0.8-0.85$  от температуры плавления. Дальнейшее усовершенствование никелевых сплавов экономически нерентабельно, а также не позволит существенно повысить рабочую температуру, в связи с относительно низкой температурой плавления никеля. Помимо высокой температуры плавления, важным фактором является плотность, низкое значение которой существенно снижает массу рабочих частей двигателя.

Заменой никелевым сплавам могут стать естественные композиты. Композиционными материалами называют сложные материалы, имеющие в составе радикально отличающиеся по свойствам нерастворимые или малорастворимые друг в друге компоненты, имеющие ярко выраженную границу разделения. Прочность связи компонентов и их физико-механические свойства оказывают влияние на свойства композитов. Особенностью композиционных материалов является проявление достоинств его компонентов, при этом могут возникать свойства, не присущие ни одному компоненту состава композита.

Эвтектические композиционные материалы (ЭКМ) - сплавы эвтектического или близкого к нему состава, в которых армирующей фазой служат ориентированные волокнистые или пластинчатые кристаллы, образованные в процессе направленной кристаллизации. Поскольку структура в эвтектическом композиционном материале создается естественным путем, а не в результате искусственного введения армирующей фазы в матрицу, эвтектический композит, в отличие от других композиционных материалов,

называется естественным. Эвтектический композит (ЭКМ) - естественный материал, поскольку его структура формируется при естественным путем, а не в результате искусственного введения арматуры в матрицу [2].

Потенциальные материалы на смену никелевым сплавам – естественные композиты, в которых матрицей являются тугоплавкие металлы, а интерметаллидными упрочнителями – их силициды. Силициды переходных элементов  $Me_5Si_3$  (5:3) имеют высокие температуры плавления в интервале 2500–2800 К и низкую плотность. Среди бинарных систем – тугоплавкий металл–кремний – только три системы обнаруживают стабильность между силицидом 5:3 и металлом, а именно  $Nb_5Si_3$ ,  $Re_5Si_3$  и  $W_5Si_3$ . С точки зрения сочетания наибольшей температуры плавления и наименьшей плотности среди остальных силицидов отличается  $Nb_5Si_3$ . Производство лопаток из Nb–Si композитов позволит поднять рабочие температуры до 1350°C. Это на 200°C превосходит температурную способность современных лопаток из монокристаллических НЖС, что, безусловно, является революционным скачком [3].

Композиты на основе системы Nb-Si имеют плотность 6.5-7 г/см<sup>3</sup>, высокую температуру плавления (более 2000К), термохимическую и морфологическую стабильность до 1500°C. Таким образом, использование жаропрочных материалов на основе системы Nb-Si, позволит повысить рабочую температуру на 150-200°C. Существенным недостатком бинарной системы Nb-Si является низкое сопротивление окислению, а также склонность к пестинг коррозии. Для решения данной проблемы систему Nb-Si легируют множеством элементов. Добавление Ti повышает сопротивление окислению при комнатной температуре, Hf – повышает прочность твердого раствора Nb, Al – повышает сопротивление окислению и пестинг коррозии. Mo - используют для снижения температуры  $\alpha/\beta$  перехода силицида  $Nb_5Si_3$ , что позволяет получить высокотемпературную  $\beta$  - модификацию при комнатных температурах. Добавление Cr – повышает коррозионную стойкость при повышенных температурах, а также образуется фазу Лавеса  $Cr_2Nb$ , наиболее эффективно повышающую стойкость к окислению, имеющую относительно низкую плотность 7.7 г/см<sup>3</sup>, высокую температуру плавления (1770°C), сохраняющую прочность и сопротивление ползучести при высоких температурах [4-8].

Существует 2 основных подхода к получению материалов на основе Nb-Si - с помощью литейных технологий и технологий порошковой металлургии.

P. Tsakirooulos провел обширные исследования влияния различных легирующих элементов: Mo, Ta, Fe, Sn, Ti, Ge, Hf, W, Cr, Ti на микроструктуру сплавов на основе Nb-Si при использовании технологи плавки в охлаждаемом

медном тигле. Основными структурными составляющими образцов являются: Nb, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Nb<sub>3</sub>Si, а также эвтектики Nb+Nb<sub>3</sub>Si и Nb+Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Системы Nb-Si-Hf-Me содержат HfO<sub>2</sub>. В работе в твёрдом растворе Nb и повышает его твёрдость. Добавление W, Mo ведет к стабилизации Nb+Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в структуре, сочетание W и Hf способствует образованию  $\alpha$ -модификации Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, сочетание W и Mo способствует образованию  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> образовывается при Hf $\geq$ 5 ат.%. Из работы следует, что добавление Fe тормозит превращение Nb<sub>3</sub>Si $\rightarrow$ Nb+ $\alpha$ Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, а сочетание Fe и Cr в составе стабилизирует метастабильные формы силицида Nb<sub>3</sub>Si. Сочетание Fe и Sn способствует появлению фазы Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>, однако Fe, Sn и Cr вместе дестабилизируют Fe<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub> и ведут к образованию Fe<sub>7</sub>Nb<sub>6</sub>. Добавление Fe и Sn стабилизируют высокотемпературную фазу Nb<sub>3</sub>Si. Наличие Si, Ti и Ge приводит к дестабилизации эвтектики (Nb,Ti)+ (Nb,Ti)<sub>3</sub>Si. Сочетание Ge и Cr дестабилизирует Nb<sub>3</sub>Si [9-15].

Основным недостатком литейных технологий применительно к данному сплаву является высокая температура плавления некоторых компонентов, которые существенно затрудняют применение технологии в широких масштабах, наилучшей альтернативой метода является получение сплавов методом механического легирования порошков.

C. Seemüller и др провели сравнительное исследование влияния способа получения порошка и технологии формования на структуру и свойства сплава Nb-20Si-23Ti-3Cr-6Al-4Hf (ат.%). Порошки получены двумя способами: газовой атомизацией и механическим легированием. Компактирование проводилось при помощи двух технологий: горячего изостатического прессования (ГИП); и литья порошковых смесей (PIM). Образцы после HIP имеют более гетерогенную структуру. PIM-образцы имеют схожую фазовую морфологию, однако при газовой атомизации наблюдается несколько больший размер силицидов. Предел прочности выше для образцов после HIP, чем после PIM, что объясняется большей пористостью, свойственной для PIM. При сравнении с другими сплавами на основе Nb-Si и никелевым сплавом CMSX-4, исследуемые образцы имеют сопоставимые значения предела прочности при высоких температурах, более высокие значения предела прочности при сжатии в диапазоне низких температурах, при этом обладают более низкой плотностью (7 г/см<sup>3</sup> по сравнению с 8,7 г/см<sup>3</sup> для CMSX-4) [16-17].

## Цель и задачи работы

Цель: Синтез порошковых материалов системы Nb-Si методом механического легирования, а также исследование эволюции микроструктуры

и фазового состава в зависимости от режимов термической обработки образцов композиционных материалов на основе системы Nb-Si, полученных с помощью аддитивной технологии впрыска связующего, с последующей инфильтрацией легкоплавкой компоненты.

Задачи:

1. Синтез порошковых материалов системы Nb-Si из элементных порошков методом механического легирования.
2. Исследование микроструктуры и фазового состава порошков Nb-Si, полученных механическим легированием.
3. Получение образцов композиционного материала на основе системы Nb-Si, полученных с помощью аддитивной технологии впрыска связующего, с последующей инфильтрацией расплавленным Si.
4. Исследование микроструктуры и фазового состава образцов композиционных материалов на основе системы Nb-Si, полученных с помощью аддитивной технологии впрыска связующего, с последующей инфильтрацией расплавленным Si.

## **Научная новизна**

В рамках выполнения работ впервые в мире получен композиционный материал системы Nb-Si аддитивной технологией струйного нанесения связующего на порошковую матрицу ниобия с последующей инфильтрацией легкоплавкой компонентой (кремнием).

Впервые в мире получен порошок естественного композита состава Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si (ат.%) методом механического легирования с последующей плазменной сфероидизацией, пригодный для аддитивного производства.

## **Теоретическая и практическая значимость**

Понимание фазообразования и эволюции микроструктуры естественного композита на основе системы Nb-Si, синтезированного путем послойного впрыска связующего, а также получение сферического порошка состава Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si (ат.%), пригодного для селективного лазерного плавления позволит проводить дальнейшие исследования с целью получения сложнопрофильных изделий из композиционных материалов на основе тугоплавких интерметаллидов с помощью аддитивных технологий. Данная задача представляет высокий интерес со стороны предприятий авиадвигателестроения, так как позволит значительно повысить рабочую температуру турбинных лопаток горячей части перспективных ГТД.

## Апробация работы

Полученные в ходе работы результаты апробированы на следующих научных конференциях:

1. I. S. Goncharov, L. V. Hisamova, L. Yu. Saubanova, I. A. Polozov, Q. S. Wang Synthesis of the in-situ Nb-Si composites by binder jetting additive manufacturing technology. NMTME - 2019: International Scientific Conference «New Materials and Technologies in Mechanical Engineering» 12-15 march 2019 St.Petersburg, Russia

2. I.S. Goncharov, D.V. Masaylo, A.V. Orlov, N.G. Razumov. The effect of laser power on the microstructure of the Nb-Si based in-situ composite, fabricated by laser metal deposition. NMTME - 2019: International Scientific Conference «New Materials and Technologies in Mechanical Engineering» 12-15 march 2019 St.Petersburg, Russia

3. Goncharov I.S., Razumov N.G., Shamshurin A.I., Wang Q.S. Effect of the mechanical alloying and spark plasma sintering on microstructure, phase composition and chemical elements distribution of Nb-Si based composite. NMTME - 2019: International Scientific Conference «New Materials and Technologies in Mechanical Engineering» 12-15 march 2019 St.Petersburg, Russia

4. Ivan Goncharov, Nikolay Razumov, Evgenii Borisov, Aleksey Silin, Anatoly Popovich. Selective laser melting for Nb-based powder alloy. 28th International Conference on Metallurgy and Materials METAL 2019 May 22-24 2019 Brno, Czech Republic, EU

5. Ivan Goncharov, Liliya Hisamova, Liana Saubanova, Nikolay Razumov, Igor Polozov, Anatoly Popovich. The binder jetting of Nb-based in-situ composite. 28th International Conference on Metallurgy and Materials METAL 2019 May 22-24 2019 Brno, Czech Republic, EU.

## Публикации

Результаты работы опубликованы в следующих журналах:

1. Goncharov I.S., Razumov N.G., Silin A.O., Ozerskoi N.E., Shamshurin A.I., Kim A., Wang Q.S., Popovich, A.A. Synthesis of Nb-based powder alloy by mechanical alloying and plasma spheroidization processes for additive manufacturing // Materials Letters. 2019. Vol. 245, pp. 188-191.

2. Popovich A.A., Razumov N.G., Grigoriev A.V., Samokhin A.V., Sufiiarov V.Sh., Goncharov I.S., Fadeev A.A., Sinaiskii M.A. Fabrication of the Nb-16Si Alloy Powder for Additive Technologies by Mechanical Alloying and Spheroidization in Electric-Arc Discharge Thermal Plasma // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2018. Vol. 59, №6, pp. 671-676.



3. Попович А.А., Разумов Н.Г., Григорьев А.В., Самохин А.В., Суфияров В.Ш., Гончаров И.С., Фадеев А.А., Синайский М.А. Получение порошка сплава Nb-16Si методом механического легирования и сфероидизации в термической плазме электродугового разряда для аддитивных технологий // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 3. С. 32-40.

4. Л.В. Хисамова, Л.Ю. Саубанова, И.С. Гончаров, Н.Г. Разумов, И.А. Полозов. Разработка методов получения композиционных материалов на базе системы Nb-Si с помощью аддитивной технологии впрыска связующего. Материалы с научной конференции с международным участием «Неделя науки СПбПУ» 13-17 ноября 2017 года, Санкт-Петербург. 21-23 с.

5. Л.Ю. Саубанова, Л.В. Хисамова, И.С. Гончаров, Н.Г. Разумов. Получение дисперсно-упрочненных интерметаллидных порошковых материалов на основе Nb-Si методом механического легирования. Материалы с научной конференции с международным участием «Неделя науки СПбПУ» 13-17 ноября 2017 года, Санкт-Петербург. 27-29 с.

## **Объекты и методы исследования**

Объектом исследования является естественный композит системы Nb-Si, который рассматривается в качестве кандидата на замену никелевым жаропрочным сплавам. Для проведения исследований применялись следующие методы:

Аддитивная технология впрыска связующего для получения композиционного материала на основе системы Nb-Si, а именно: порошок ниобия, используемый в качестве материала матрицы, наносится и образует порошковый слой. Струйная головка обеспечивает подачу органического связующего на каждый порошковый слой матрицы, в соответствии с трехмерной моделью, заданной в программном обеспечении установки ExOne Innovent. После завершения процедуры нанесения, связующее выжигается в печи. Полученная заготовка проходит технологический процесс инфильтрации жидким кремнием, с заполнением пор и несплошностей заготовки под действием капиллярного эффекта.

Механическое легирование порошка системы Nb-Si в планетарной мельнице Fritsch pulverisette 4, а также на атриторе.

Плазменная сфероидизация порошков системы Nb-Si в установке Тек-15 производства Tekna Plasma Systems Inc.

Исследование микроструктуры на шлифе образца с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira 3 Tescan в режиме вторичных и обратноотраженных электронов.

Исследование фазового состава с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advance.

## Результаты и их обсуждение

### *Технологические характеристики исходных порошков, печать грин модели*

Для изготовления образцов композиционного материала системы Nb-Si использовались элементные порошки Nb и Si с чистотой состава 99.9% НБП-а1 ГОСТ 26252-84 (рис. 1).

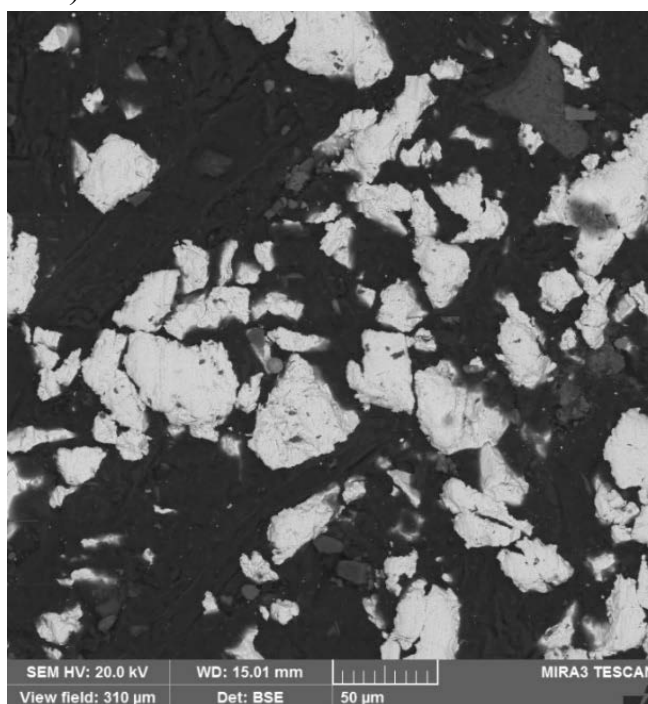


Рис. 1. Снимки шлифа электронного микроскопа исходного порошка Nb

Исходный порошок ниобия представляет собой частицы осколочной морфологии.

## Результаты измерений

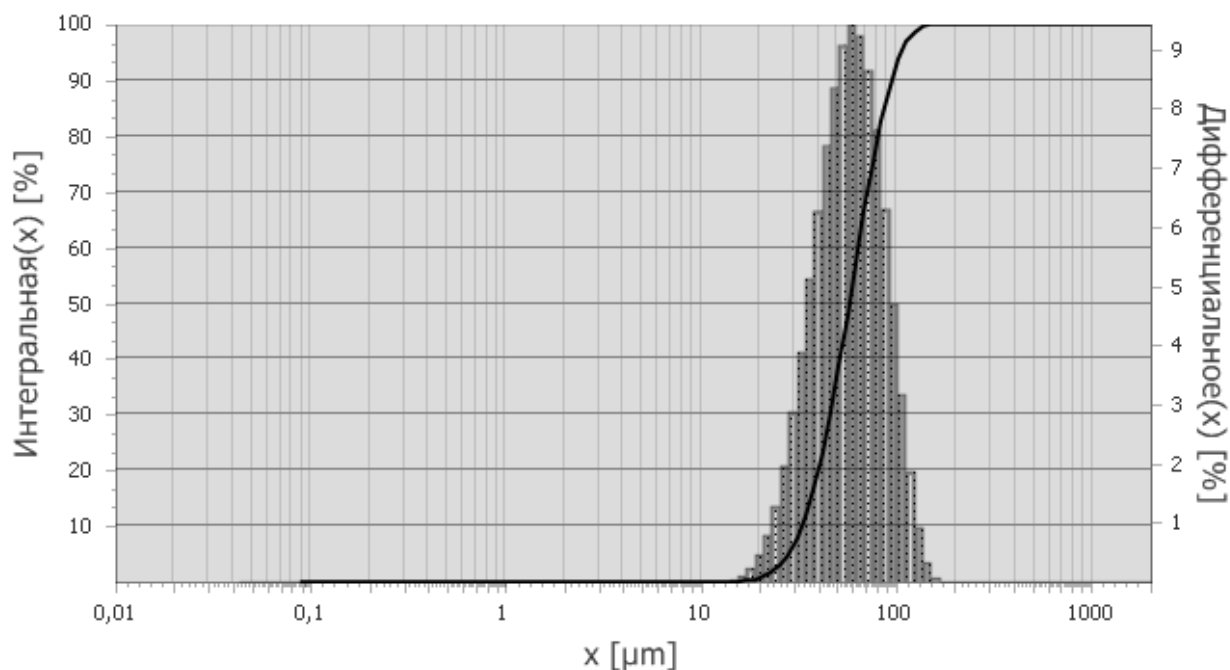


Рис. 2. Дифференциальная и интегральная кривая гранулометрического состава исходного порошка Nb

Фракция исходного порошка ниобия составляет 33-94 мкм (d10-d90).

Для контроля доли кремния, проникающего при инфильтрации в грин модель, необходимо повысить насыпную плотность исходного порошка, что приведет к более плотной упаковке частиц при нанесении слоя в процессе печати и, предположительно может снизить количество кремния.

Для увеличения насыпной плотности, порошок ниобия был отсеян на фракцию -45 мкм и сфероидизирован в потоке термической плазмы ВЧИ плазматрона установки Tek15 производства Tekna Plasma Systems. Режим обработки указан в таблице 1.

Таблица 1. Режим плазменной сфероидизации порошка Nb

Параметр	Значение
Мощность плазмы	15кВт
Плазмообразующий газ	аргон ВЧ марка 4.8
Поддерживающий газ	аргон ВЧ марка 4.8
Газ, поддерживающий энтальпию плазмы	водород ВЧ, марка 4.0
Расход несущего газа	2 стандартных литра в минуту
Расход водорода	4 стандартных литра в минуту
<b>Вибрационный питатель:</b>	

Частота вибрации	116,7 Гц
Амплитуда вибрации	60

Снимки электронного микроскопа порошка Nb после сфероидизации представлена на рис. 3. В морфологии порошка преобладает шарообразная форма с гладкой поверхностью.

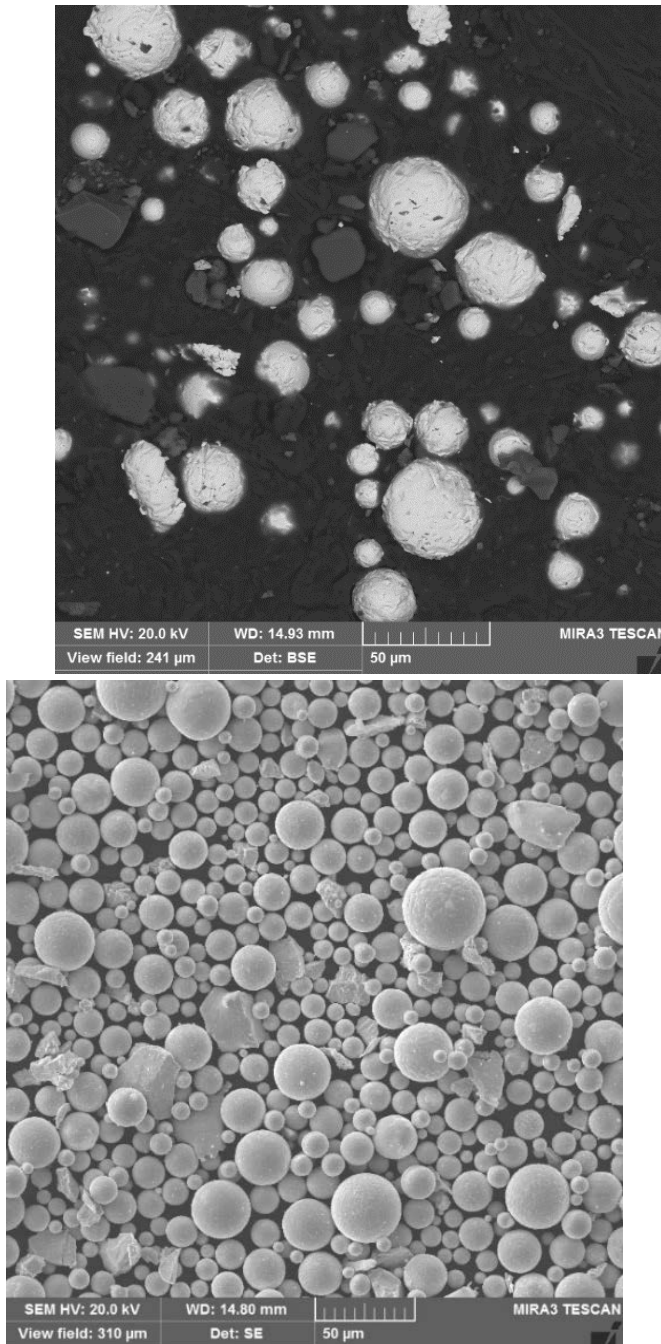


Рис. 3. Снимки электронного микроскопа сфероидизированного порошка Nb фракции -45 мкм

## Результаты измерений

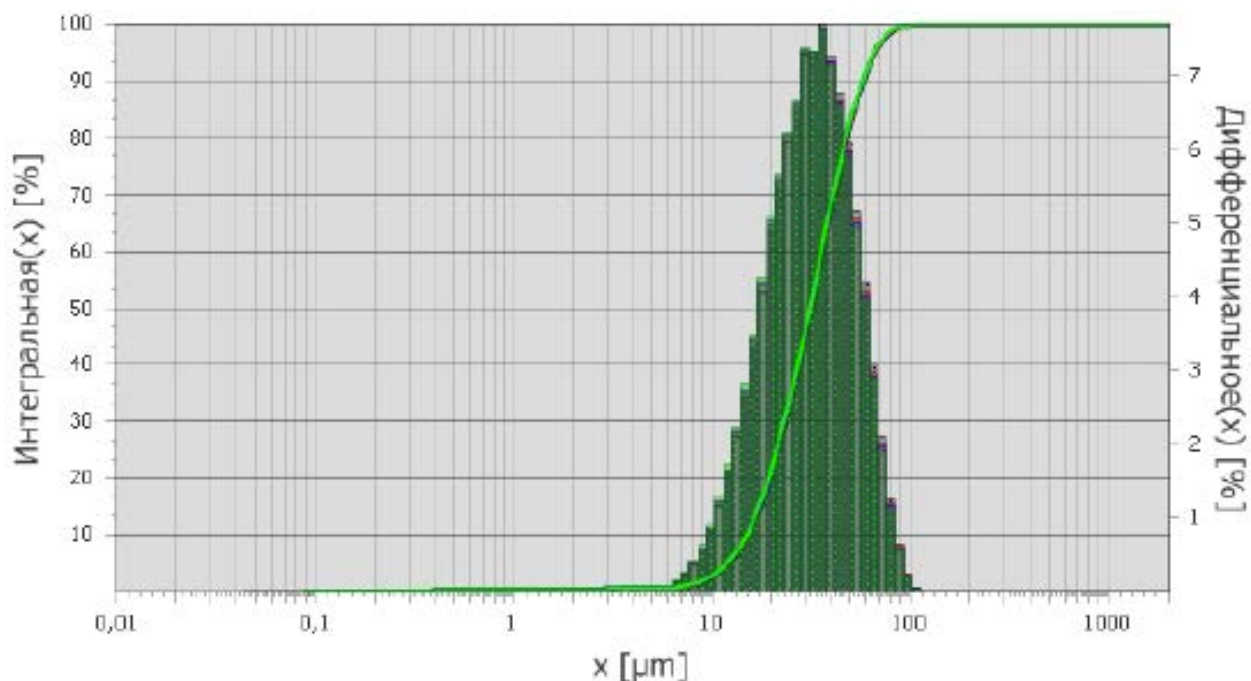


Рис.4. Дифференциальная и интегральная кривая гранулометрического состава порошка Nb после сфероидизации

Гранулометрический состав порошка до и после сфероидизации представлен в таблице 2.

Таблица 2. Гранулометрический состав порошка Nb

Исходный порошок		Порошок после сфероидизации	
Объемные %	< мкм	Объемные %	< мкм
10	33	10	15
50	57	50	32
90	94	90	60

Из таблицы 3 видно, что порошок Nb после плазменной сфероидизации имеет гораздо лучшие свойства текучести, насыпной плотности и плотности утряски.

Таблица 3. Технологические свойства порошка Nb

Порошок	Текучесть, с	Плотность насыпная, г/см <sup>3</sup>	Плотность утряски г/см <sup>3</sup>
Nb исходный	35	2,6	3,5
Nb сферический	18,5	4,34	5,8

Для изготовления образцов материала была отобрана фракция порошка ниобия -45 мкм, наиболее подходящая для печати на установке ExOne Innovent.

Получение композиционного материала состоит из двух этапов:

- Формирование грин модели
- Инфильтрация грин модели жидким кремнием.

### *Получение образцов со сфероидизированным ниобием*

Печать грин модели композиционных материалов системы Nb-Si проводилась на установке ExOne Innovent по следующему режиму (табл. 4):

Таблица 4

Режим печати гринмодели на установке ExOne Innovent

<b>Параметр</b>	<b>Значение</b>
Время выдержки перед нанесением очередного слоя порошка	2 с
Время фиксации слоя порошка	16с
Скорость движения бункера с порошком	22мм/с
Частота вибрации	2600об/мин
Скорость вращения ролика	35об/мин
Скорость движения ролика по платформе	27мм/с

Серия грин моделей, изготовленных из порошка ниобия представлена на (рис. 5).



Рис. 5. Грин модель из порошка Nb

### *Получение образцов с инфильтрацией кремнием*

Грин модель была помещена в вакуумную печь инфильтрации для пропитки жидким кремнием по режиму: температура инфильтрации 1700°C, выдержка 20 ч.

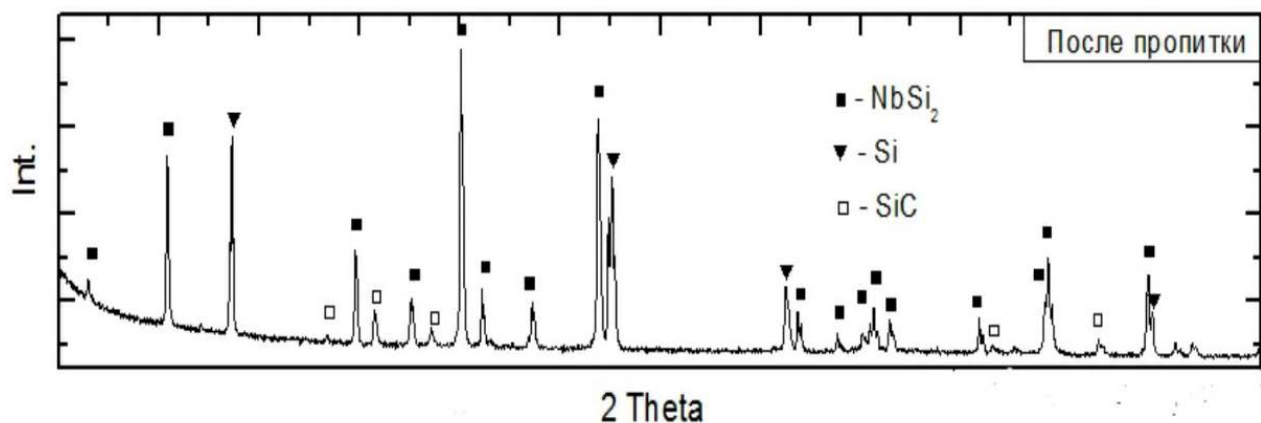


Рис. 6. Результат рентгенофазового анализа композита после инфильтрации

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 6), после инфильтрации жидким кремнием обнаружены фазы силицида ниобия  $NbSi_2$ , Si, а также SiC. Пики металлического Nb не обнаружены. Присутствие пиков

карбида кремния можно объяснить прохождением реакции Si с графитовыми формами в процессе инфильтрации.

Снимки электронного микроскопа подтверждают содержание различных фаз в структуре материала (рис. 7).

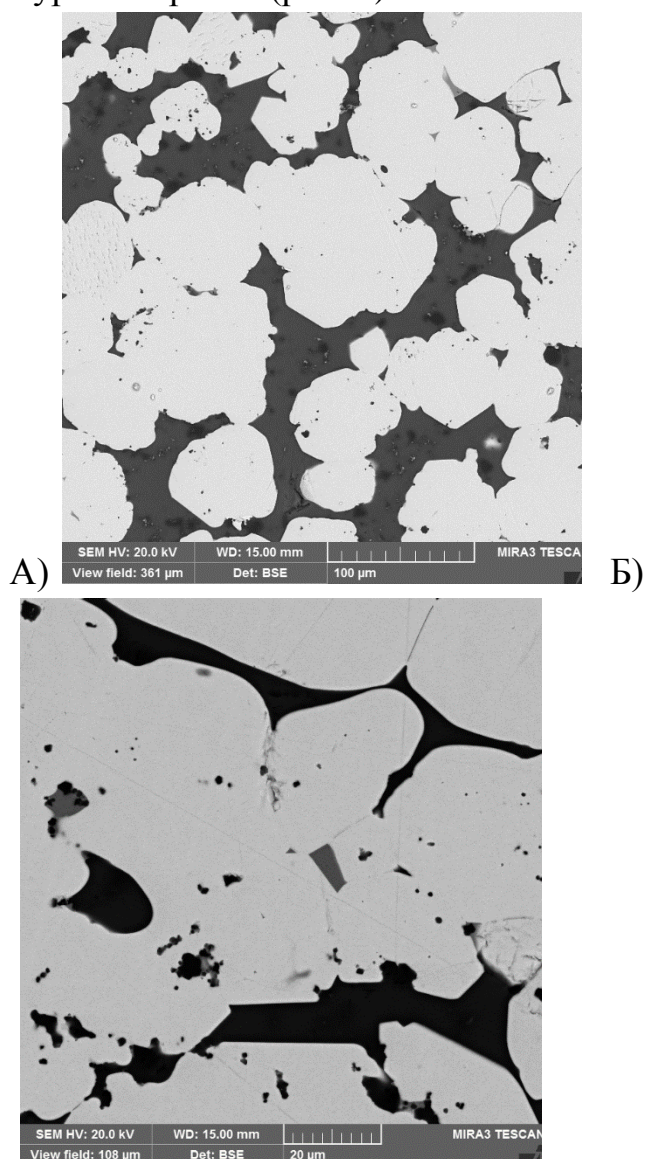


Рис. 7. Снимки электронного микроскопа композита после инфильтрации жидким кремнием: А) увеличение 600×, Б) увеличение 2.00к×

Исследование микроструктуры проведено на шлифах образца с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме вторичных и обратноотраженных электронов (рис. 8). Интенсивность света на снимке пропорционально содержанию элемента на участке: так, на рисунке Б ярко зеленые области соответствуют 100% содержанию в них кремния. На рисунке В отсутствуют участки со 100% интенсивностью красного цвета- это указывает на отсутствие свободного Nb на участке, однако, он присутствует в



виде соединений. Согласно вышеуказанному рентгенофазовому анализу, данное соединение – силицид ниобия  $NbSi_2$ .

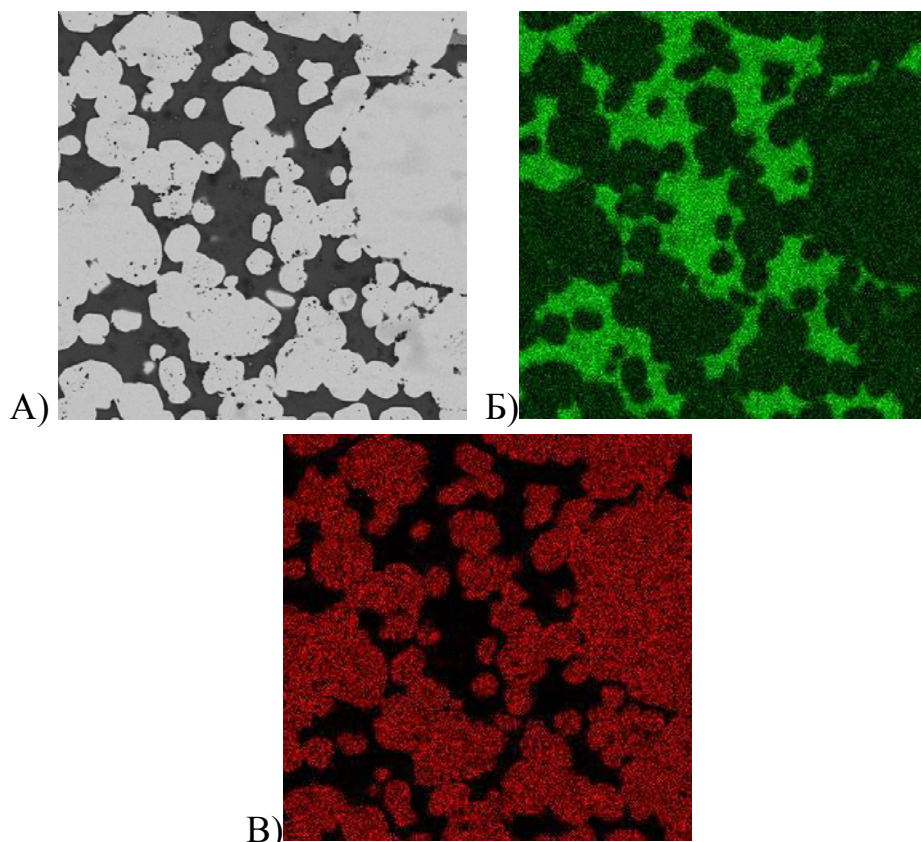


Рис. 8. Карта распределения химических элементов композита после инфильтрации: зеленый цвет соответствует – Si, красный цвет – Nb.

Энергодисперсионный анализ химических элементов по точкам показал соотношение содержания элементов, соответствующий фазе силицида  $NbSi_2$  в светлой области, а также кремния в тёмной (рис. 9).

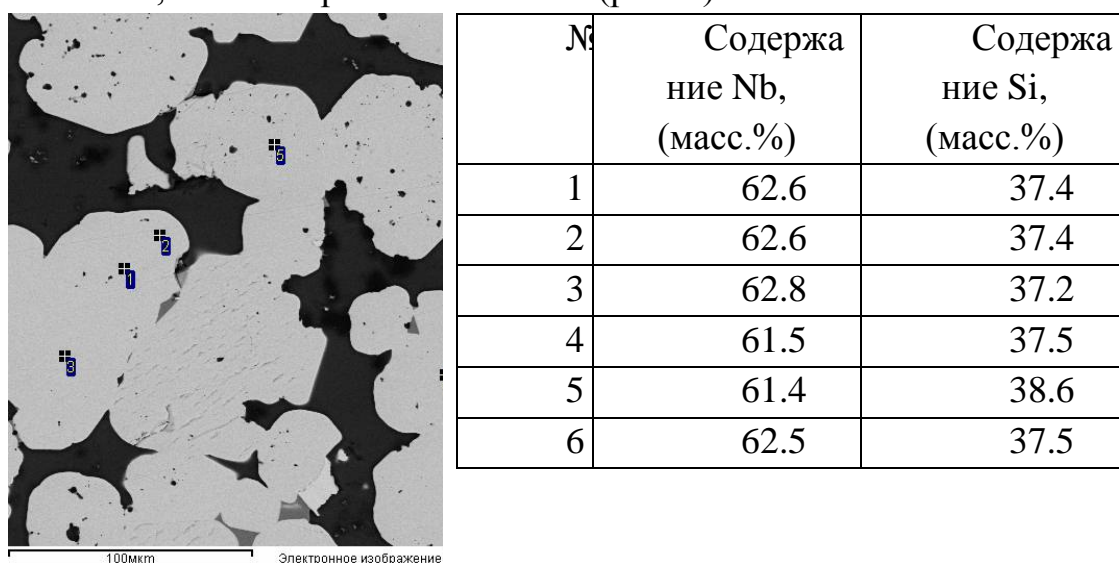


Рис. 9. Энергодисперсионный анализ химических элементов по точкам. Образец Nb-Si после инфильтрации

Таким образом в процессе инфильтрации жидким кремнием заготовки из порошка ниобия, последний полностью реагирует по реакции (рис. 10):

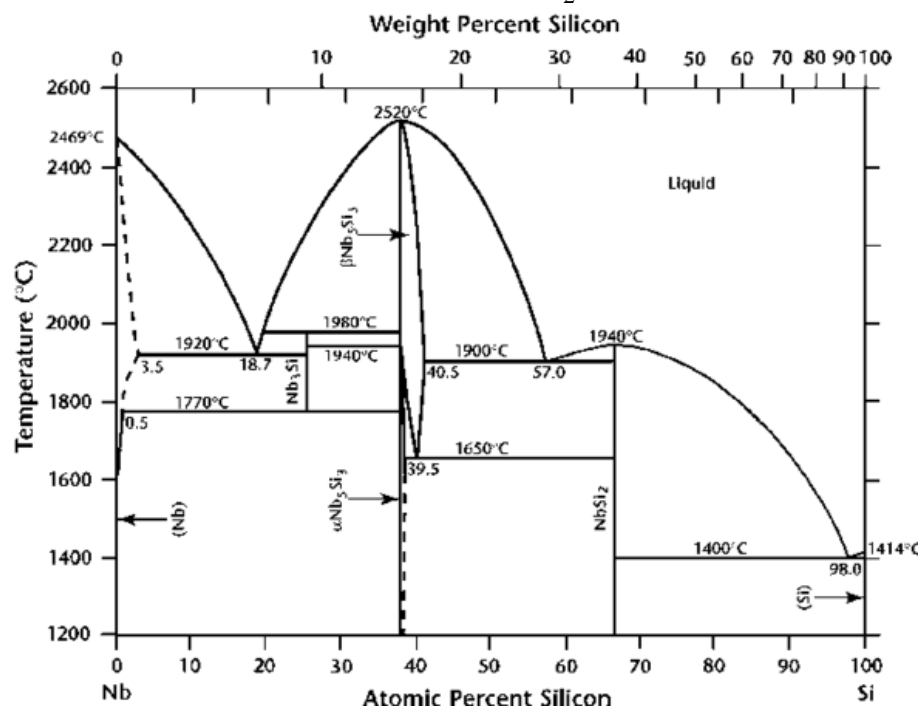
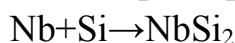
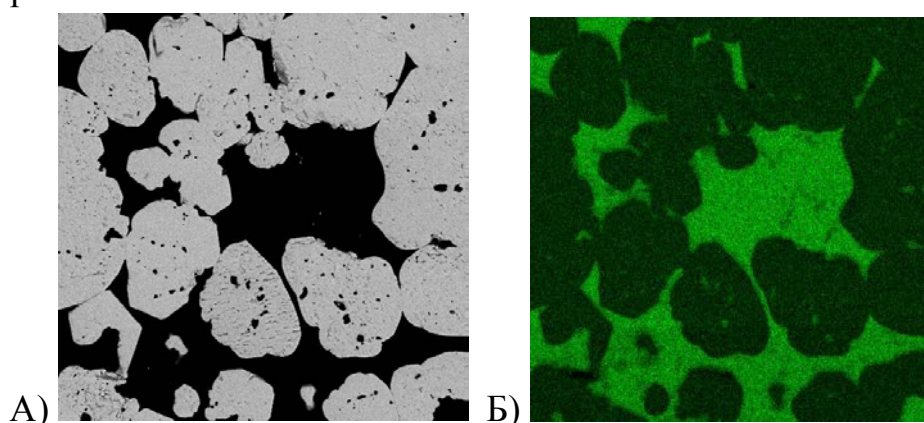


Рис. 10. Диаграмма состояния Nb-Si

Согласно картам распределения химических элементов и энергодисперсионному анализу химических элементов по точкам, после термической обработки на 1400С в течение 2 и 6 часов (рис.13,14) эволюции микроструктуры не наблюдается. Это объясняется тем, что весь ниобий прореагировал с жидким кремнием в процессе инфильтрации, в результате чего образовалось стабильное химическое соединение NbSi<sub>2</sub>, а также зоны свободного кремния.



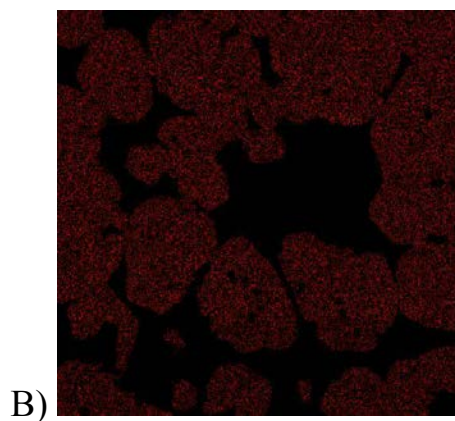


Рис. 11. Карта распределения химических элементов композита после термической обработки при температуре 1400С в течение 2 часов: зеленый цвет соответствует – Si, красный цвет – Nb.

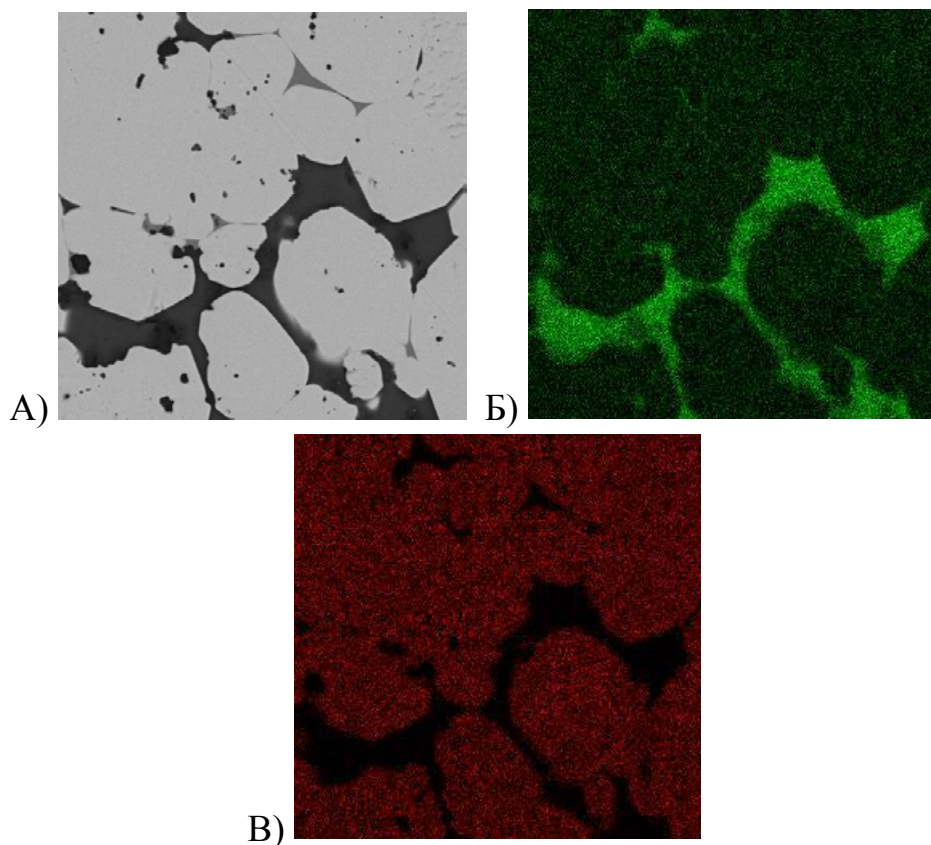


Рис. 12. Карта распределения химических элементов композита после термической обработки при температуре 1400°С в течение 6 часов: зеленый цвет соответствует – Si, красный цвет – Nb.

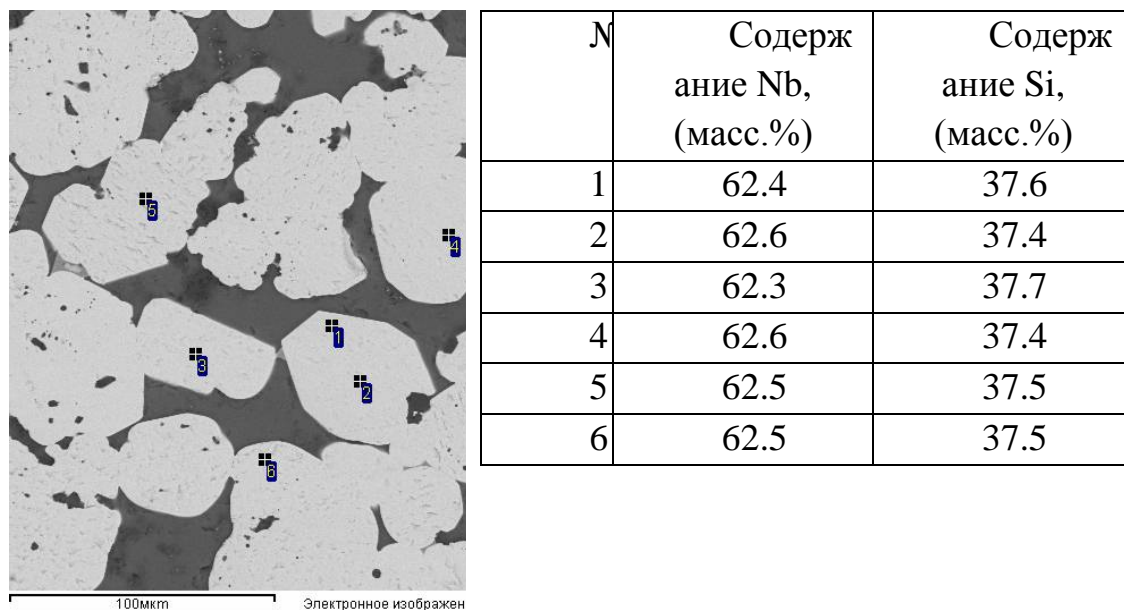


Рис. 13. Энергодисперсионный анализ химических элементов по точкам. Образец Nb-Si после термической обработки при 1400°C в течение 2 часов

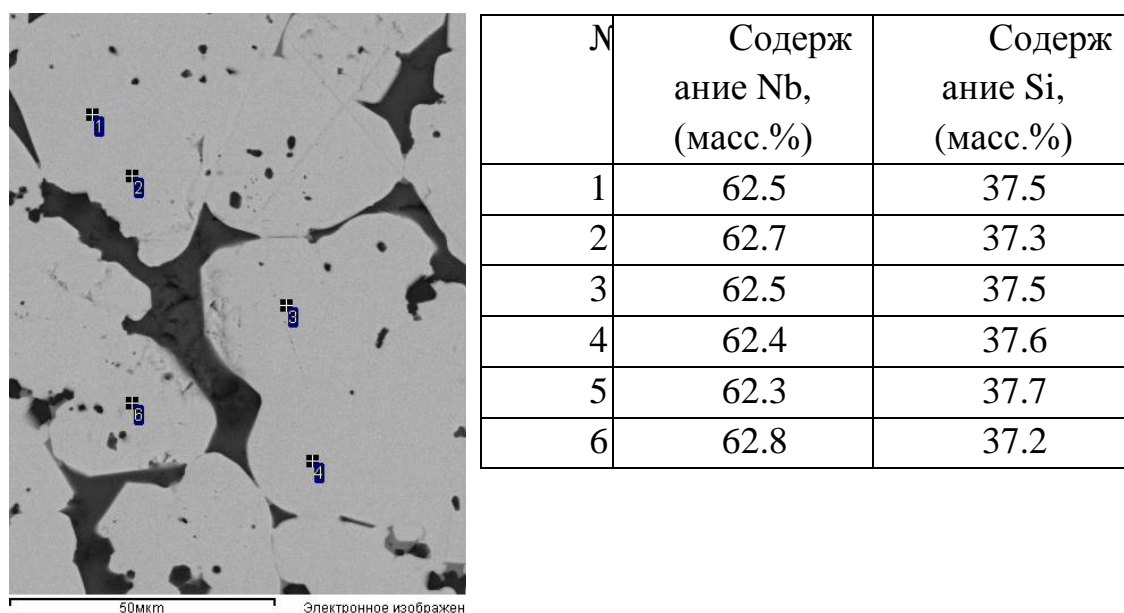


Рис. 14. Энергодисперсионный анализ химических элементов по точкам. Образец Nb-Si после термической обработки при 1400C в течение 6 часов

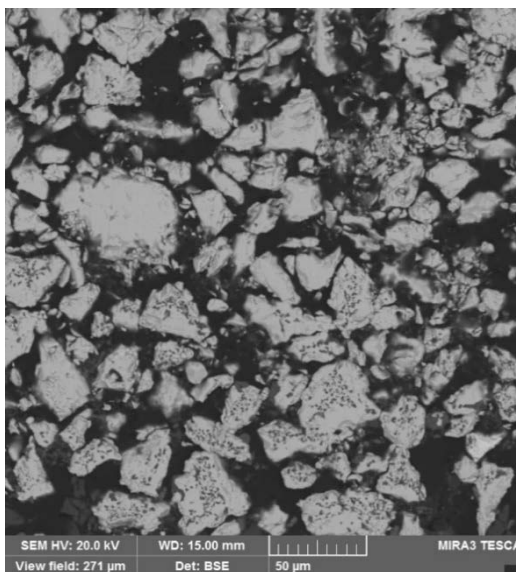
### ***Получение образцов без инфильтрации кремнием***

Ключевым параметром формирования композита является количество подаваемого кремния в процессе инфильтрации.

Для контроля подаваемого кремния, был определен состав Nb-16Si (ат.%). Механическая смесь порошков равномерно перемешивалась, а затем из

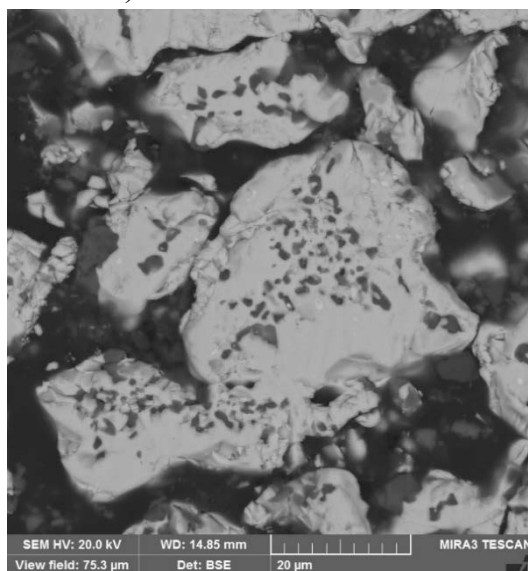


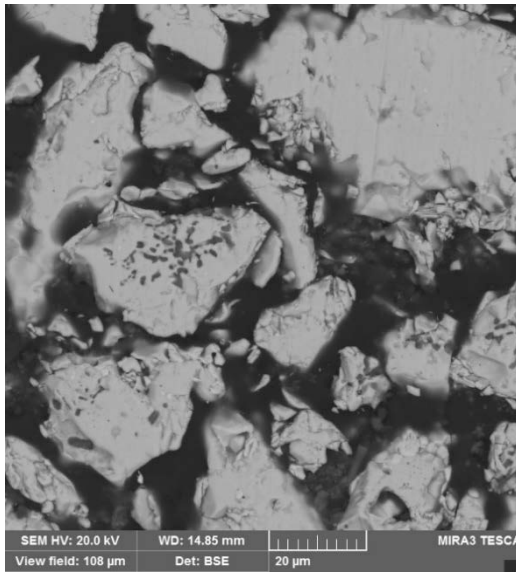
смеси производилось изготовление образца по технологии послойного нанесения связующего. Расплавление содержащегося в смеси кремния проводилось в печи при температуре 1460°C без инфильтрации кремнием извне.



А)

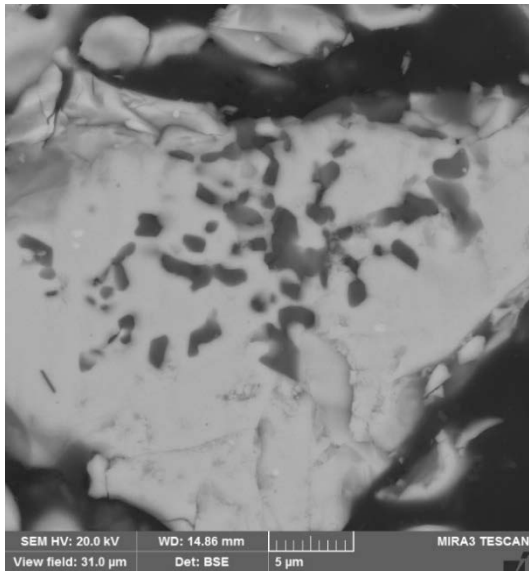
Б)

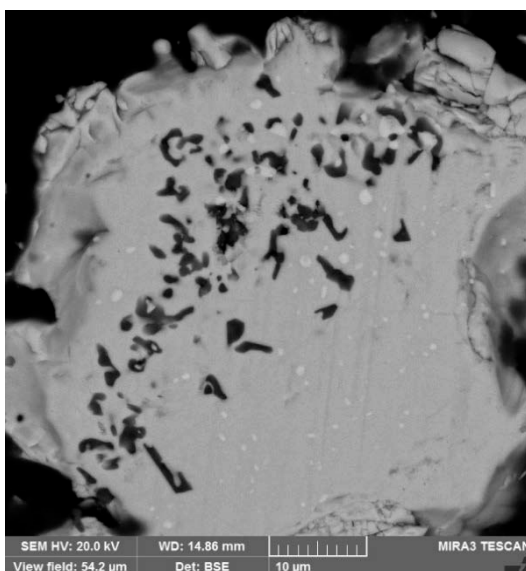




B)

Γ)





Д)

Е)

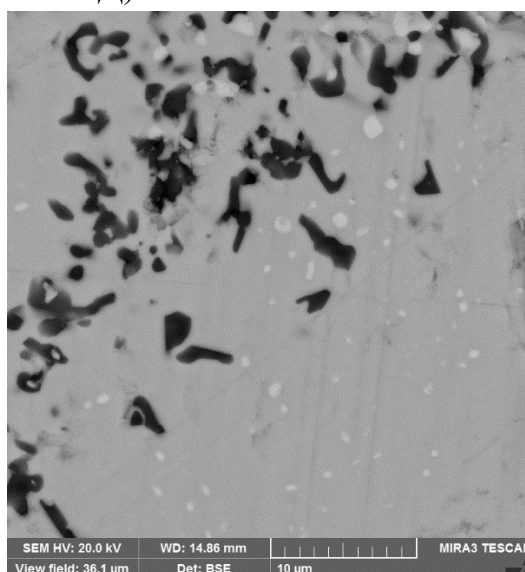
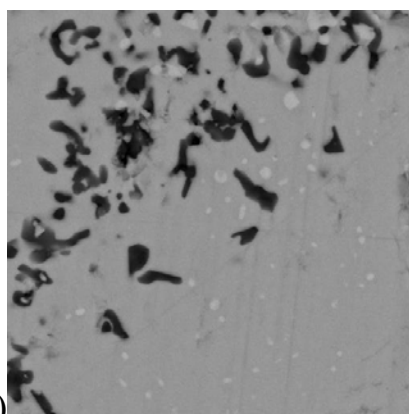


Рис. 15. Снимки электронного микроскопа шлифа образца состава Nb-16Si после плавления кремния: А) увеличение 800×Б) 2,00к×, В) 2,00к×, Г) 7,00к×, Д) 4,00к×Е) 6,00к×

Полученный образец представляет собой частицы порошка ниобия с выделенными в них фазами. Образец не обладает механической прочностью, что свидетельствует об отсутствии спекания при плавлении кремния без давления (рис. 15).



А)

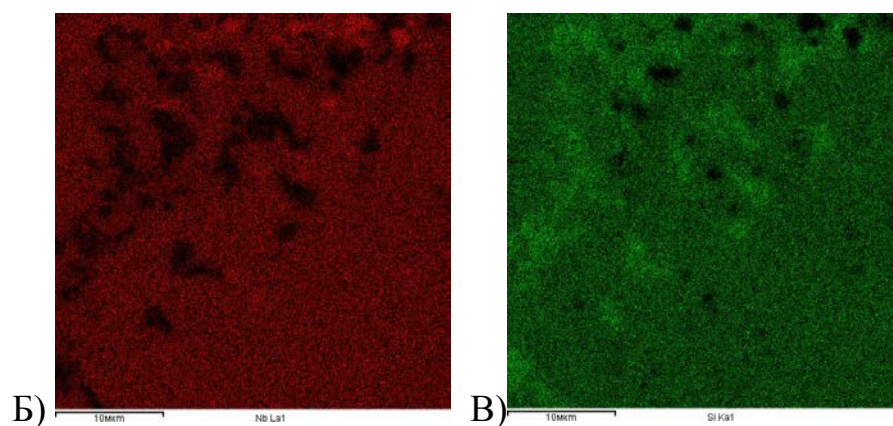
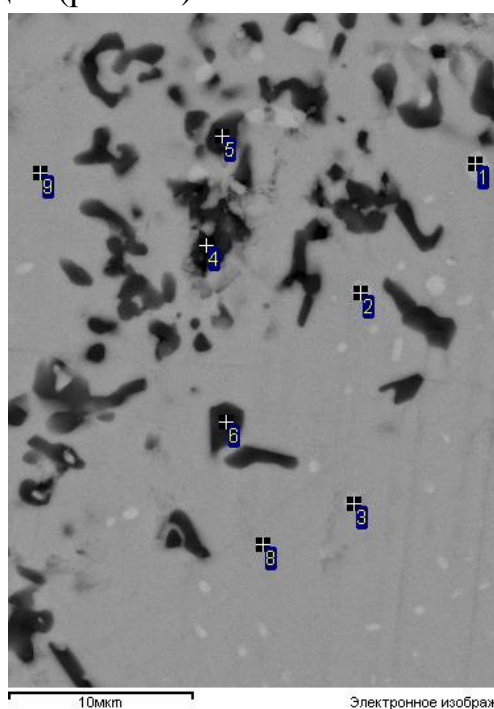


Рис. 16. Карта распределения химических элементов композита Nb-16S после плавления кремния, красный цвет – Nb, зеленый цвет – Si

Согласно съемкам карты распределения химических элементов, в результате плавления кремния происходит синтез композиционного материала. Часть кремния диффундирует в частицы матрицы ниобия, образуя дисперсные зоны свободного кремния. Остальная доля кремния реагирует с матрицей (рис. 16).



№	Содержание Nb (масс.%)	Содержание Si (масс.%)
1	87.5	12.5
2	84.2	15.8
3	79.5	20.5
4	34.8	65.2
5	35.9	64.1
6	34.1	65.9
7	62.8	37.2
8	62.8	37.2
9	62.7	37.3

Рис. 17. Энергодисперсионный анализ химических элементов по точкам. Образец Nb-16Si (ат.%) после плавления кремния 12.5 – Nb<sub>3</sub>Si, 37.2 - NbSi<sub>2</sub> 65 - Si

По данным энергодисперсионного анализа химических элементов по точкам, микроструктура представлена тремя основными фазами: светлая –



силицид ниобия  $Nb_3Si$ , серая – силицид ниобия  $NbSi_2$ , а также темная – свободный кремний (рис. 17).

### *Механическое легирование из элементных порошков*

В качестве исходных материалов были использованы элементные порошки Nb, Si, Ti, Cr, Al чистотой не менее 99%. Основываясь на литературных данных, были выбраны составы Nb-16Si, Nb-25Ti-10Cr-16Si, Nb-25Ti-2Al-2Cr-16Si (ат.%). Элементные порошки загружались в планетарную мельницу Fritsch pulverisette 4. В таблице 5 указаны параметры механического легирования порошковых проб различных составов.

Таблица 5. Параметры механического легирования в планетарной мельнице.

Химический состав, ат. %	время, ч	Скорость вращения диска, об/мин.	Интенсивность загрузки	Объем загрузки, %
Nb-16Si		Главный диск: 400	1:25	40
			1:25	40
			1:25	40
Nb-25Ti-10Cr-16Si	0	Планетарный диск: - 600	1:20	40
Nb-25Ti-2Al-2Cr-16Si				
Nb-25Ti-8Hf-2Al-2Cr-16Si				

На рисунках 18-20 указаны интегральные и дифференциальные кривые распределения гранулометрического состава порошков после механического легирования. Добавление совместно титана, алюминия и хрома приводит к уширению дифференциальной кривой.

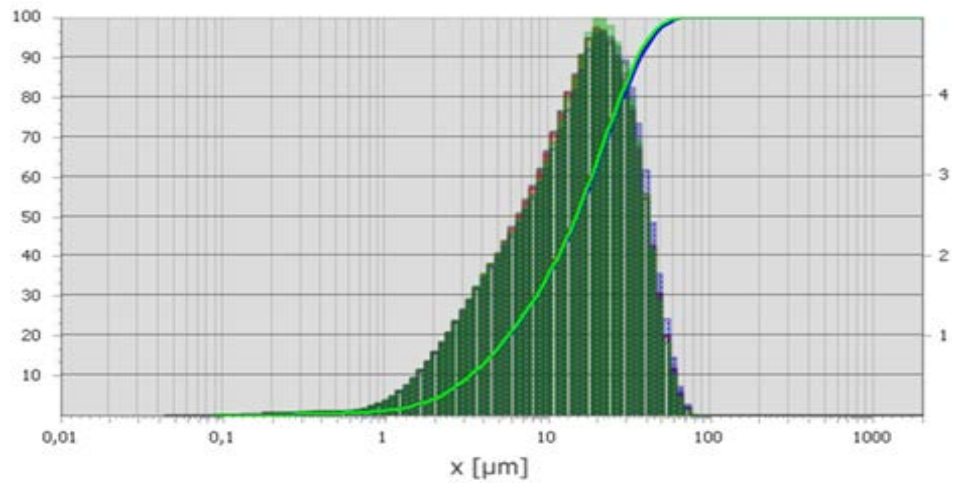


Рис. 18. Интегральная и дифференциальная кривая распределения granulометрического состава порошка Nb-16Si (ат.%) после механического легирования

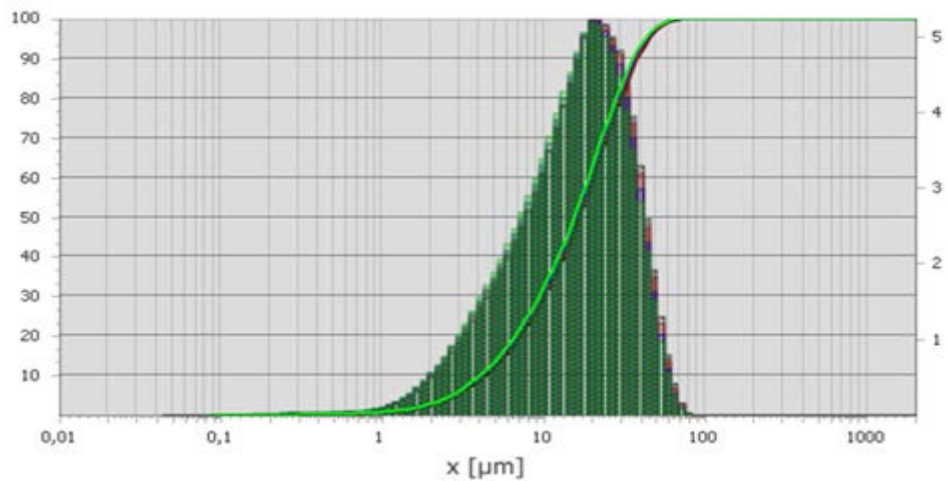


Рис. 19. Интегральная и дифференциальная кривая распределения granulометрического состава порошка Nb-25Ti-10Cr-16Si (ат.%) после механического легирования

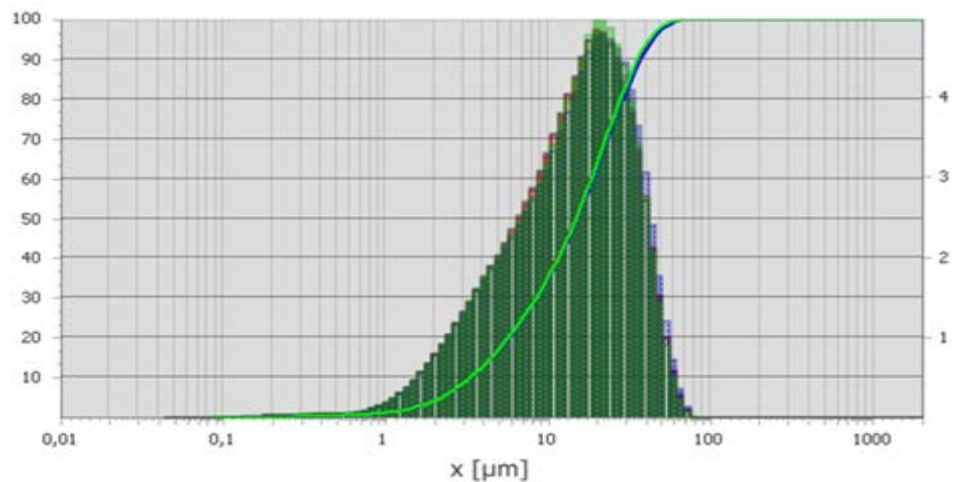


Рис. 20. Интегральная и дифференциальная кривая распределения granulометрического состава порошка Nb-25Ti-2Al-2Cr-16Si (ат.%) после механического легирования

После механического легирования, морфология порошков представляет собой частицы осколочной формы размером до 100 мкм ( $d_{90}=40$  мкм) (рис.21-23). Данная морфология типична для композиционных порошков вязко-хрупкой системы. Анализ морфологии частиц выявил соответствие измерению гранулометрического состава на лазерном анализаторе.

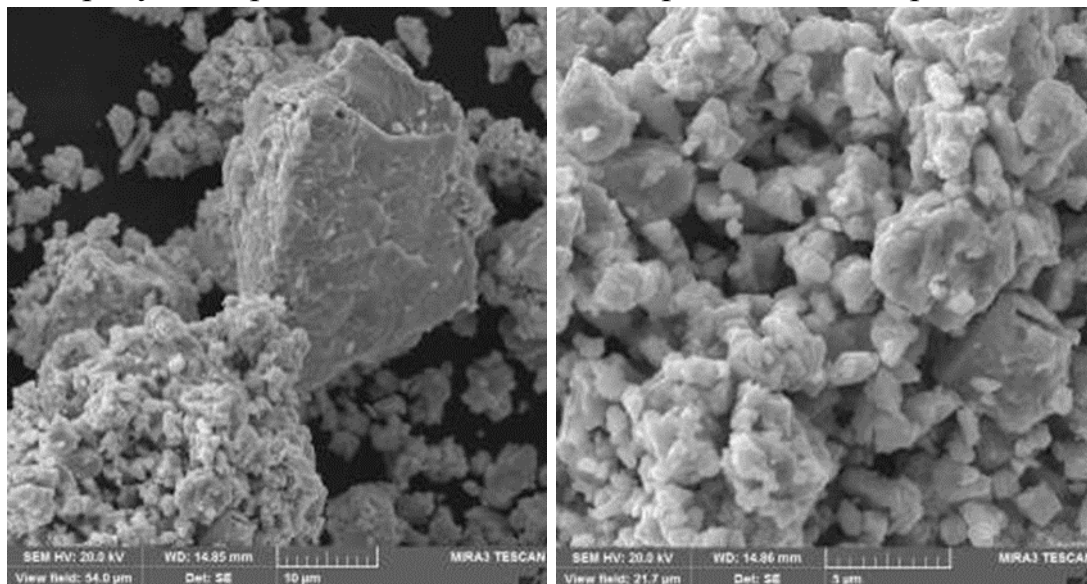


Рис. 21. Снимки морфологии порошка Nb-16Si после механического легирования

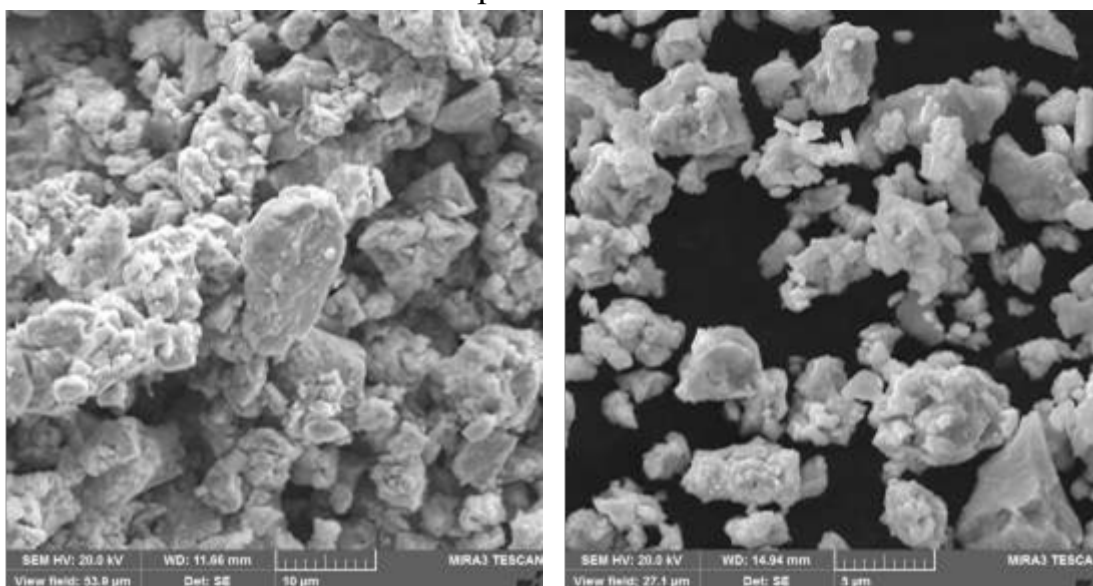


Рис. 22. Снимки морфологии порошка Nb-25Ti-10Cr-16Si после механического легирования

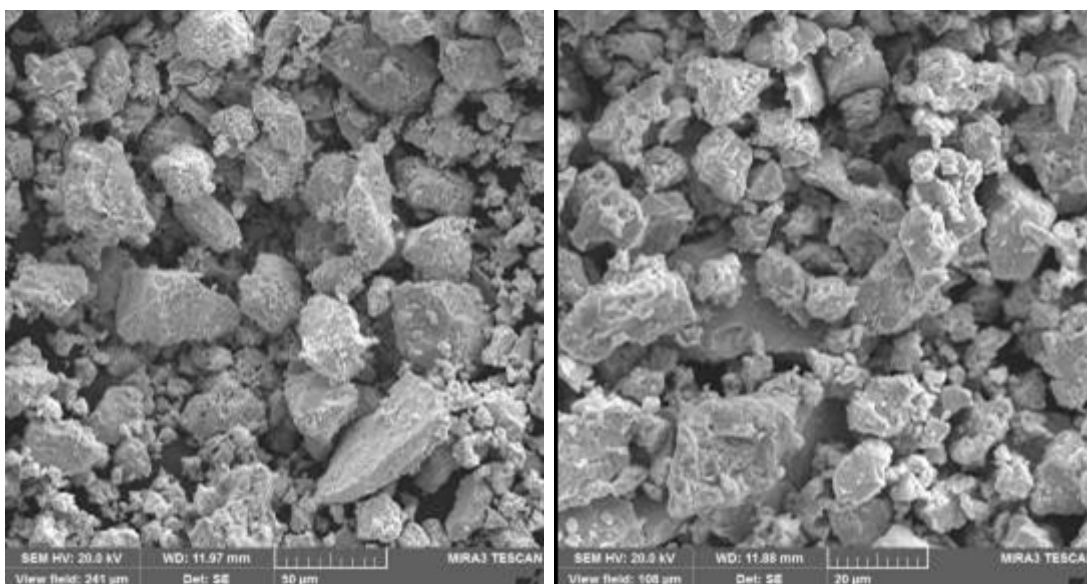


Рис. 23. Снимки морфологии порошка Nb-25Ti-2Al-2Cr-16Si после механического легирования

На рисунке 24 представлены результаты рентгенофазового анализа. С увеличением времени механического легирования, интенсивность дифракционных пиков Nb снижается, пики уширяются и смещаются в сторону малоугловых рефлексов. Интенсивность пиков Si снижается и пропадает после 4 часов, что свидетельствует об аморфизации кремния с последующим внедрением в кристаллическую решетку ниобия, в результате чего образуется пересыщенный твёрдый раствор.

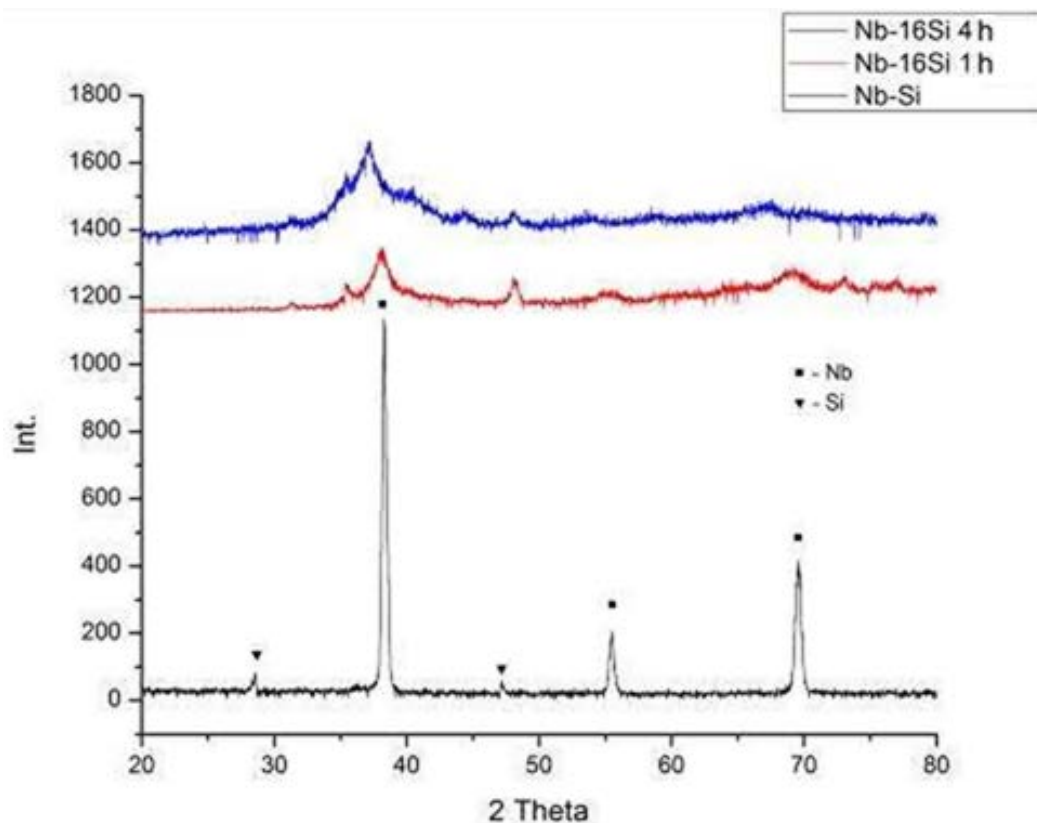


Рис 24. Дифракционные пики порошка Nb-16Si при различном времени механического легирования: смесь исходных порошков, после 1 и 4 часов

В результате исследования микроструктуры порошков после механического легирования, выявлено, что после 1 часа механического легирования порошки имеют слоистую структуру (рис.25), в порошках присутствуют зоны, обогащенные одним из элементов. После 4 часов (рис.26) порошки имеют почти полностью равномерное распределение химических элементов, а частицы в целом отвечают заданному химическому составу.

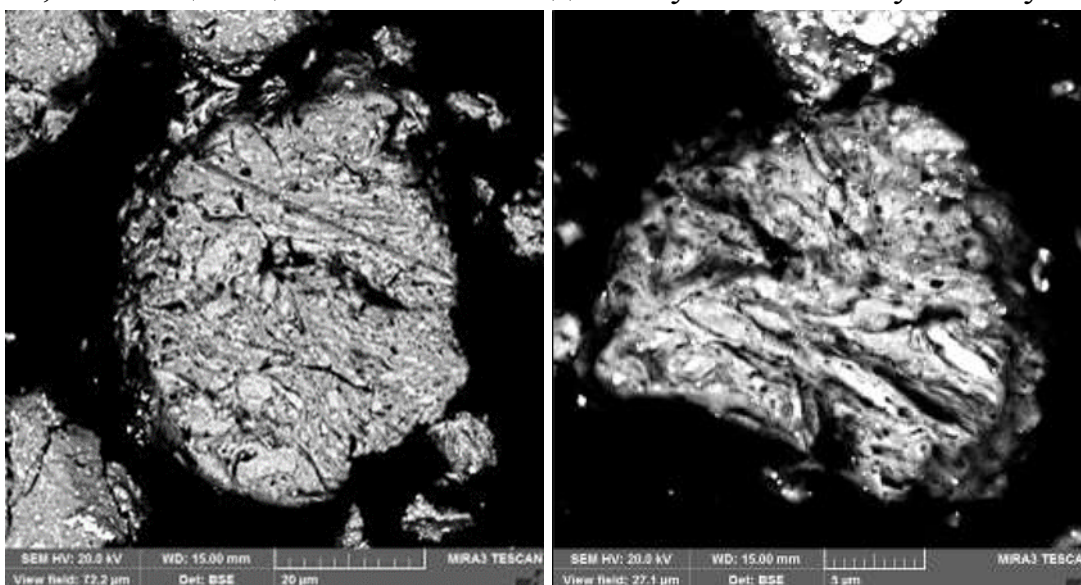




Рис. 25. Микроструктура порошка Nb-16Si после 1 часа механического легирования

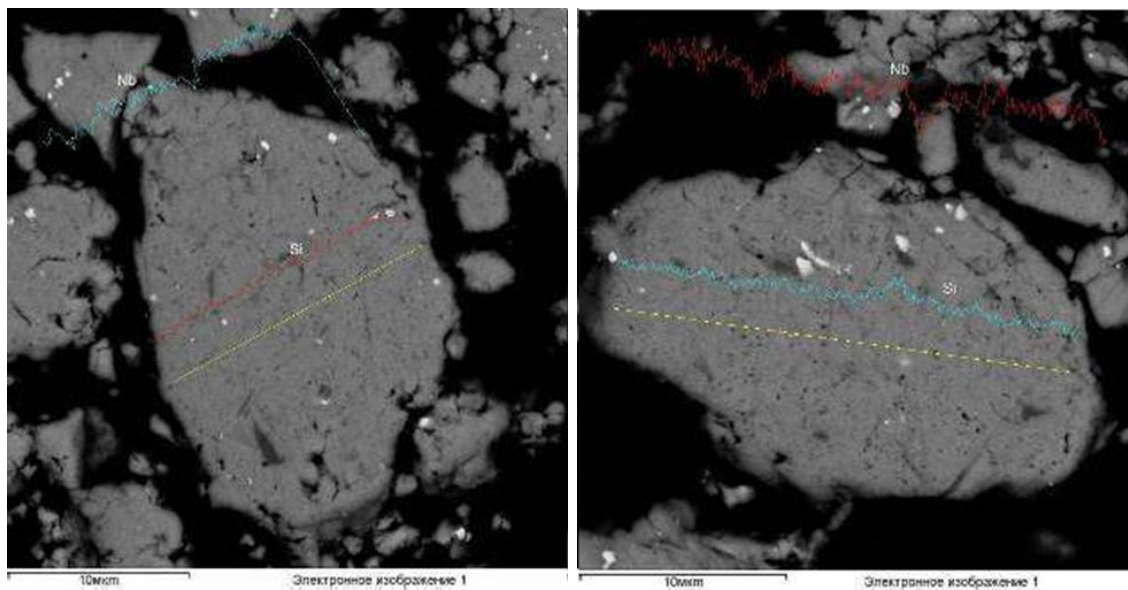


Рис. 26. Микроструктура порошка Nb-16Si после 4 часов механического легирования. Линиями показано распределение химических элементов

Результаты микроструктуры порошков Nb-25Ti-10Cr-16Si и Nb-25Ti-2Cr-2Al с анализом химического состава по линиям представлены на рис 27 и 28 соответственно. Показано, что после 20 часов механического легирования, частицы представляют равноосную форму с равномерным распределением химического состава по объему частицы, а согласно результатам РФА (рис.29) отсутствие дифракционных пиков чистого Nb означает завершение процесса механохимического синтеза.

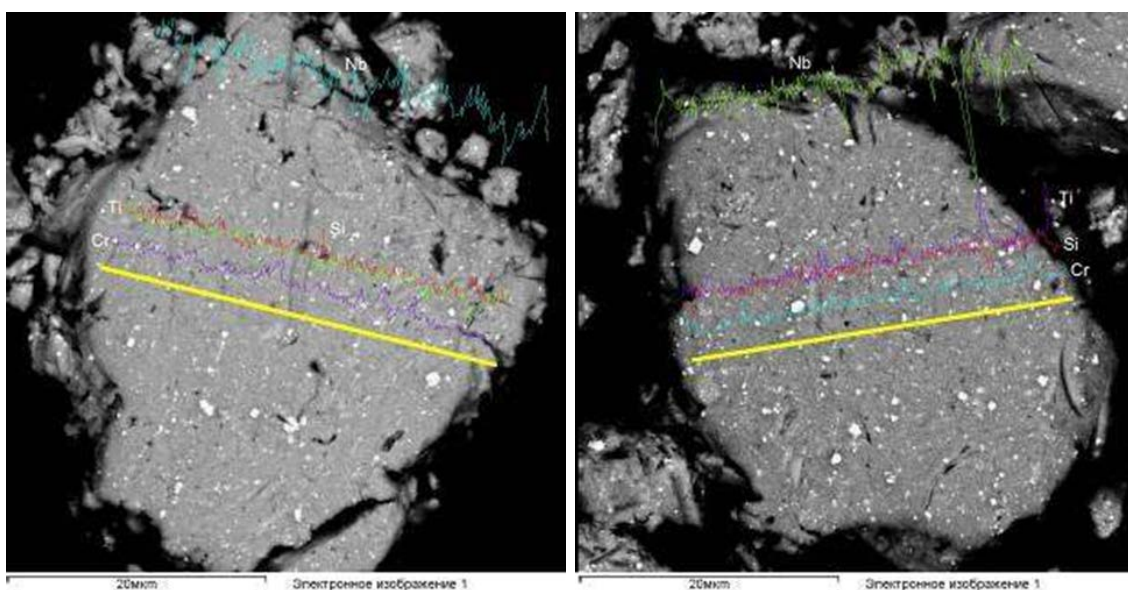


Рис. 27. Микроструктура порошка Nb-25Ti-10Cr-16Si после 20 часов механического легирования. Линиями показано распределение химических элементов

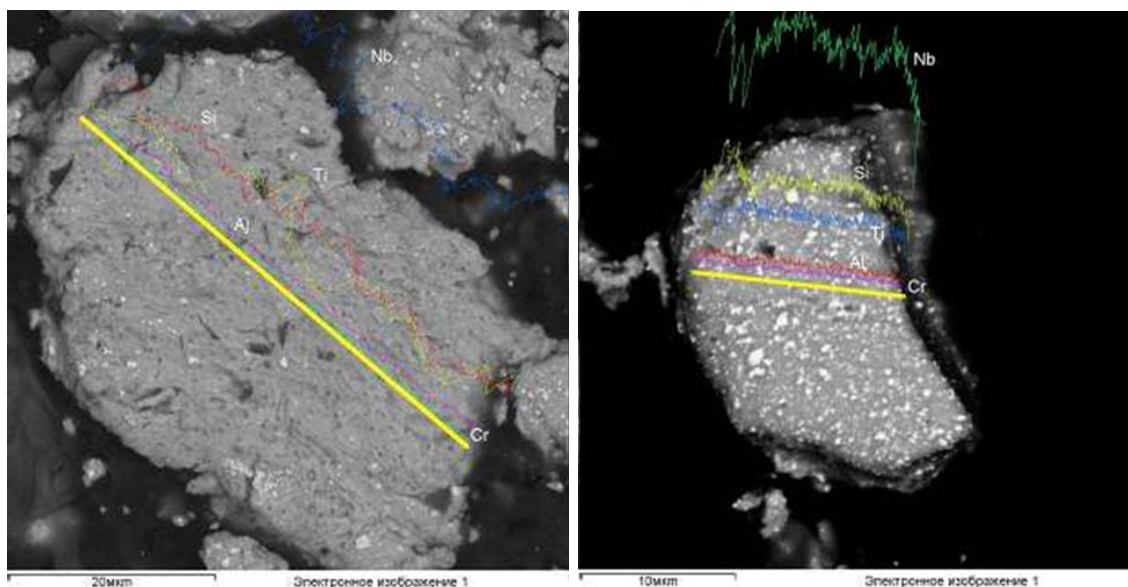


Рис. 28. Микроструктура порошка Nb-25Ti-2Al-2Cr-16Si после 20 часов механического легирования. Линиями показано распределение химических элементов

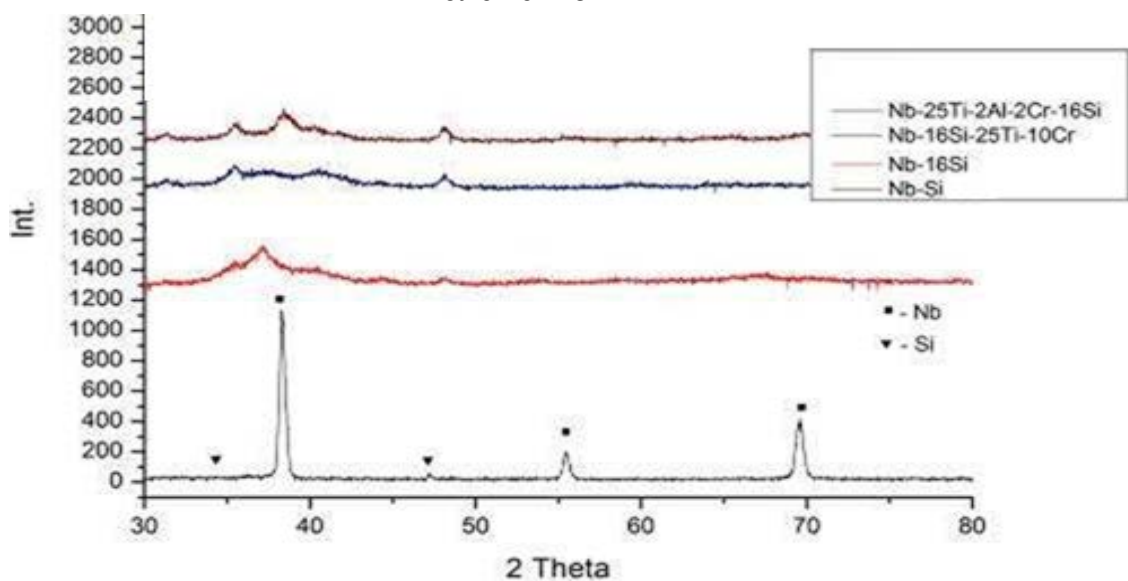


Рис 29. Дифракционные пики порошков после 20 часов механического легирования

Компактные образцы были получены технологией искрового плазменного спекания на установке FCT HPD 25 при 1400°C в течение 4 часов в вакууме. В образцах присутствуют пики ниобия, силицидов  $Nb_5Si_3$ ,  $Nb_3Si$ , а также пики Fe, отвечающие технологическим примесям в виде намола со стенок реактора и стальных шаров (рис.30). Основными пиками являются

пики ГЦК твёрдого раствора ниобия с параметрами решетки  $a=0.328$  нм, и тетрагонального силицида ниобия  $Nb_3Si$  с параметрами решетки  $a=1.022$  нм и  $c=0.519$  нм. Присутствие высокотемпературного силицида объясняется наличием в составе Ti, стабилизирующего  $Nb_3Si$  и препятствующего эвтектоидному распаду с образованием  $Nb_5Si_3$ , а также недостаточному времени выдержки для стабилизации микроструктуры.

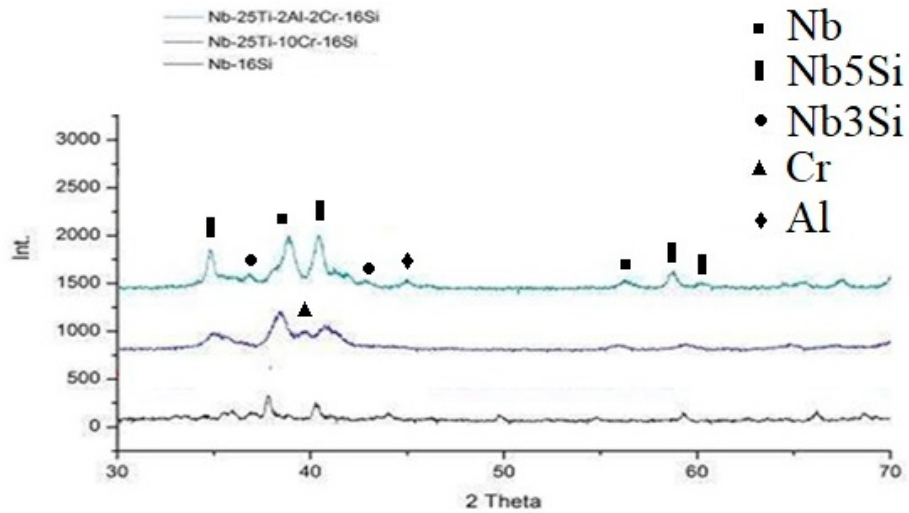


Рис. 30. Дифракционные пики компактных образцов после искрового плазменного спекания.

Микроструктура компактных образцов (рис.31) состоит из 3 равномерно распределенных составляющих, размер которых не превышает 3 мкм. Согласно РФА, данным снимков с электронного микроскопа в режиме обратноотраженных электронов и диаграммам состояния Nb-Si и Nb-Si-Ti, данные 3 составляющие являются: светлая фаза – твёрдый раствор Nb, серая –  $Nb_3Si$  и темная -  $Nb_5Si_3$ .

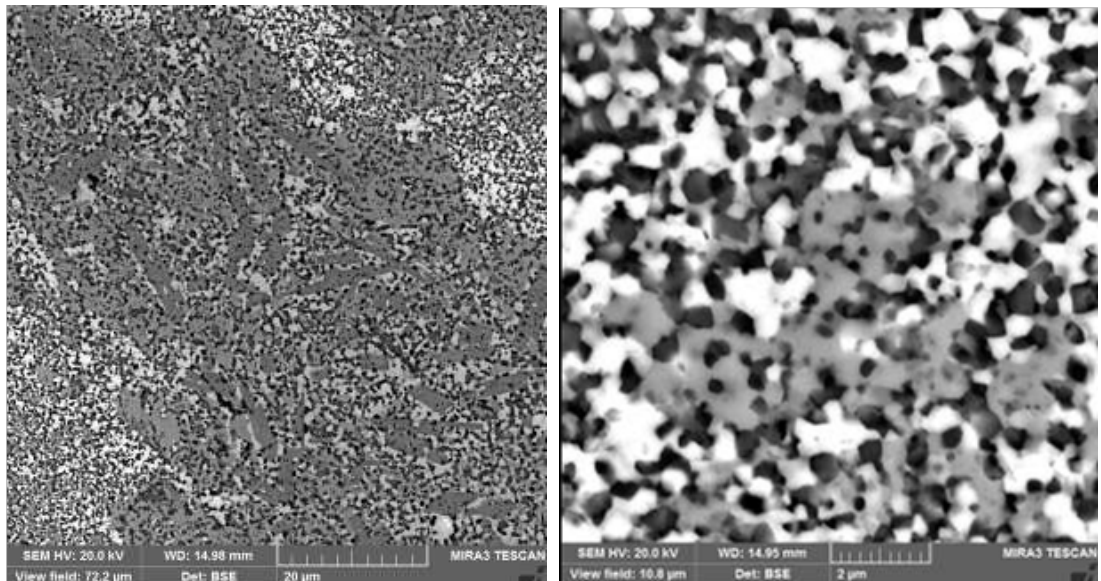




Рис. 31. Микроструктура компактного образца Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si после искрового плазменного спекания

### Плазменная сфероидизация

В качестве исходных материалов использовались элементные порошки Nb, Ti, Cr, Al and Si (чистота 99,9%), а для исследований был выбран состав Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si (ат.%). Исходные порошки были перемешаны, а затем проводилось механическое легирование в атриторе SD-5, производства Union Process, при интенсивности загрузки стальными шарами 10 мм 20:1, в течение 100, 250, 300 и 350 минут.

В процессе механического легирования, Nb испытывает высокие пластические деформации, которые приводят к искажению кристаллической решетки, увеличению дислокаций, в результате чего увеличивается количество субзерен и площадь границ субзерен [18]. С увеличением количества субзерен до определенного значения, субзерна трансформируются в зерна. Данный механизм трансформации ведет к измельчению зерен, деформации кристаллической решетки, уширению и уменьшению интенсивности дифракционных пиков Nb [19,20]. В то же время, атомы Ti, Cr, Al и Si переходят в деформированную решетку Nb, и формируют образуют твёрдый раствор, увеличивая параметр решетки Nb, что приводит к сдвигу дифракционных пиков в сторону малых углов (рис.32).

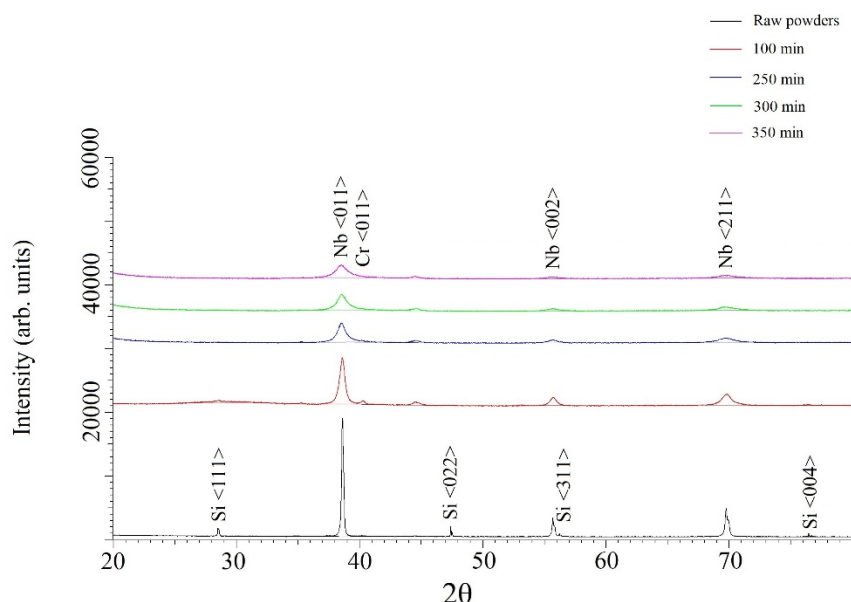


Рис. 32. Дифракционные пики порошков Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si после различного времени механического легирования в атриторе

Микроструктура порошков после различного времени механического легирования представлена на рис.33. После 100 и 250 мин. механического

легирования, в микроструктуре присутствует значительная неоднородности, слоистость и даже наличие исходных элементных порошков. После 300 минут механического легирования, элементных порошков не обнаружено, микроструктура слоистая, слои равномерно распределены по объему частицы. С увеличением времени до 350 минут, микроструктура становится гомогенной, морфология частиц – равноосной.

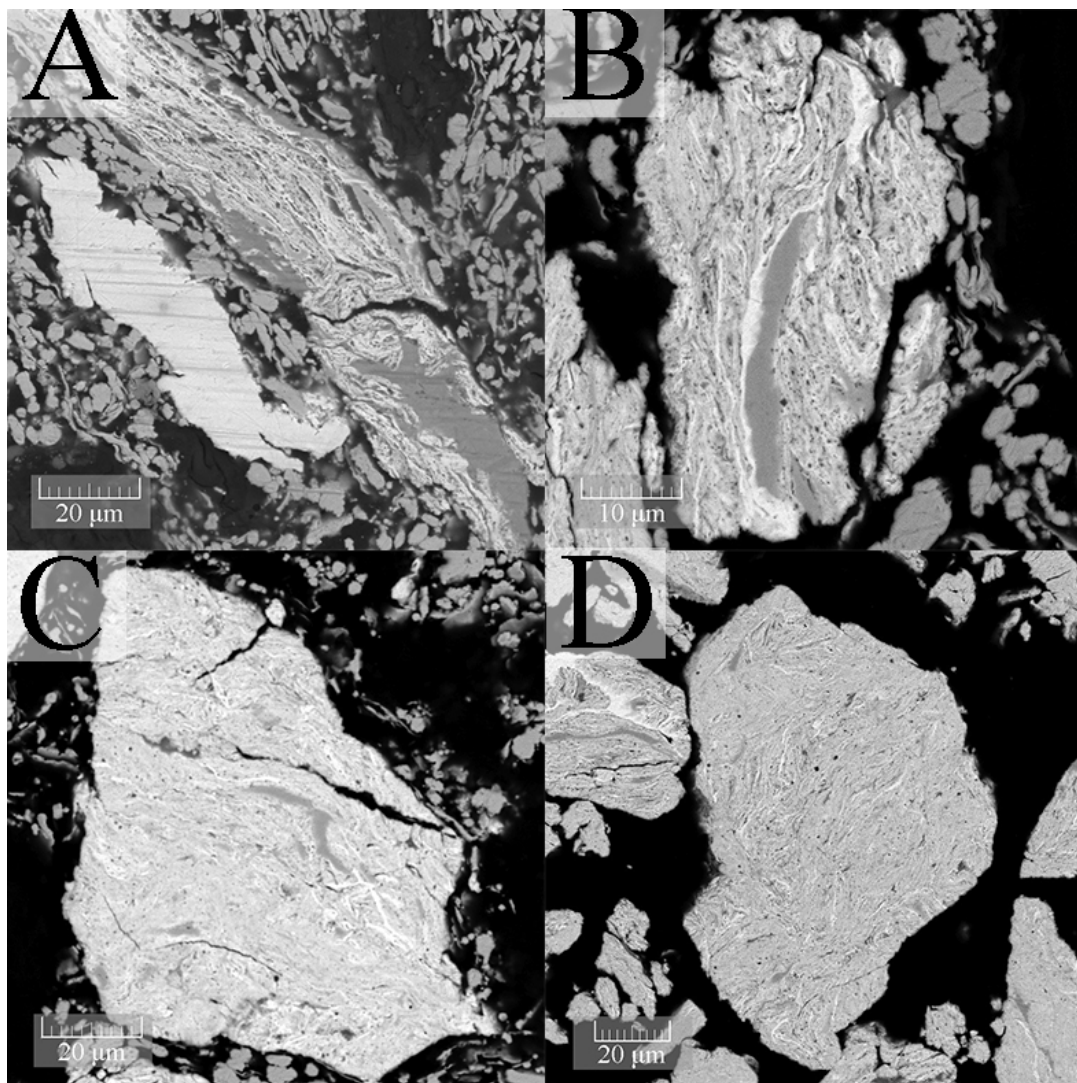


Рис. 33. Микроструктура порошков Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si после механического легирования в течение а) 100 мин б) 250 мин в) 300 мин д) 350 мин

Неоднородность микроструктуры при 100 и 250 минутах механического легирования также подтверждается результатам энергодисперсионного анализа содержания химических элементов по линии (рис.34.), однако с увеличением времени механического легирования после 300 минут резко возрастает загрязнение железом, вследствие технологического намола.

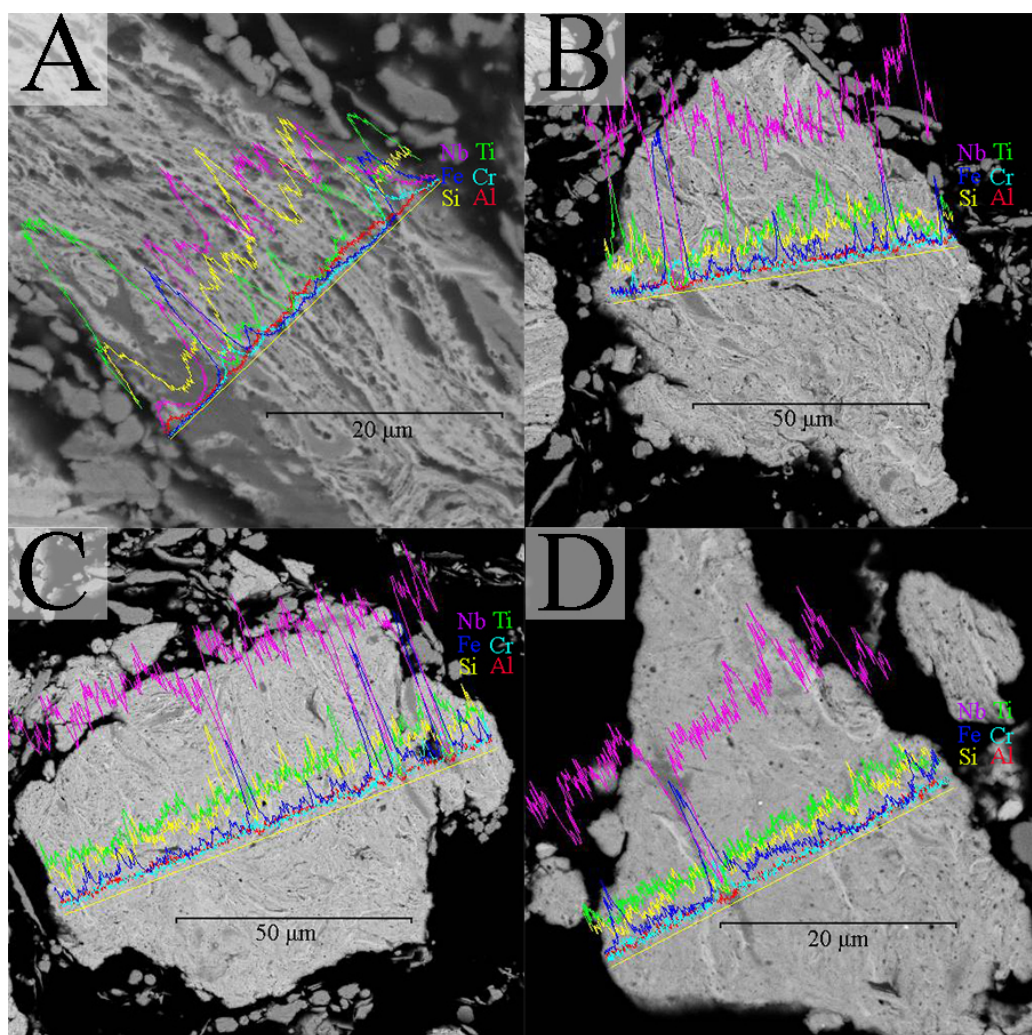


Рис. 34. Энергодисперсионный анализ химических элементов по линии порошков Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si после механического легирования в течение а) 100 мин б) 250 мин в) 300 мин г) 350 мин

В соответствии с вышеизложенным, для дальнейшего исследования выбран режим механического легирования в течение 300 минут. Полученный порошок рассеивался на фракцию 45-71 мкм, и был использован для плазменной сфероидизации на установке Тек-15, производства Tekna Plasma Systems при следующих режимах: мощность аргон-водородной плазмы - 15 кВт, скорость подачи порошка - 30 г/мин., расход несущего газа - 4 л/мин. Микроструктура порошка после плазменной сфероидизации (рис.35.) состоит из 3 контрастных фаз, равномерно распределенных в объеме частицы порошка, размер которых в основном не превышает 1 мкм, однако в отдельных крупных частицах в процессе кристаллизации они увеличиваются до 5 мкм ближе от центров кристаллизации. Согласно режиму обратноотраженных электронов – светлые участки отвечают фазе с большей атомной массой. Согласно рентгеновской дифрактограмме (рис.36), а также диаграмме состояния, светлая фаза – твердый раствор Nb, серая –  $Nb_3Si$ , темная –  $Nb_5Si_3$ .



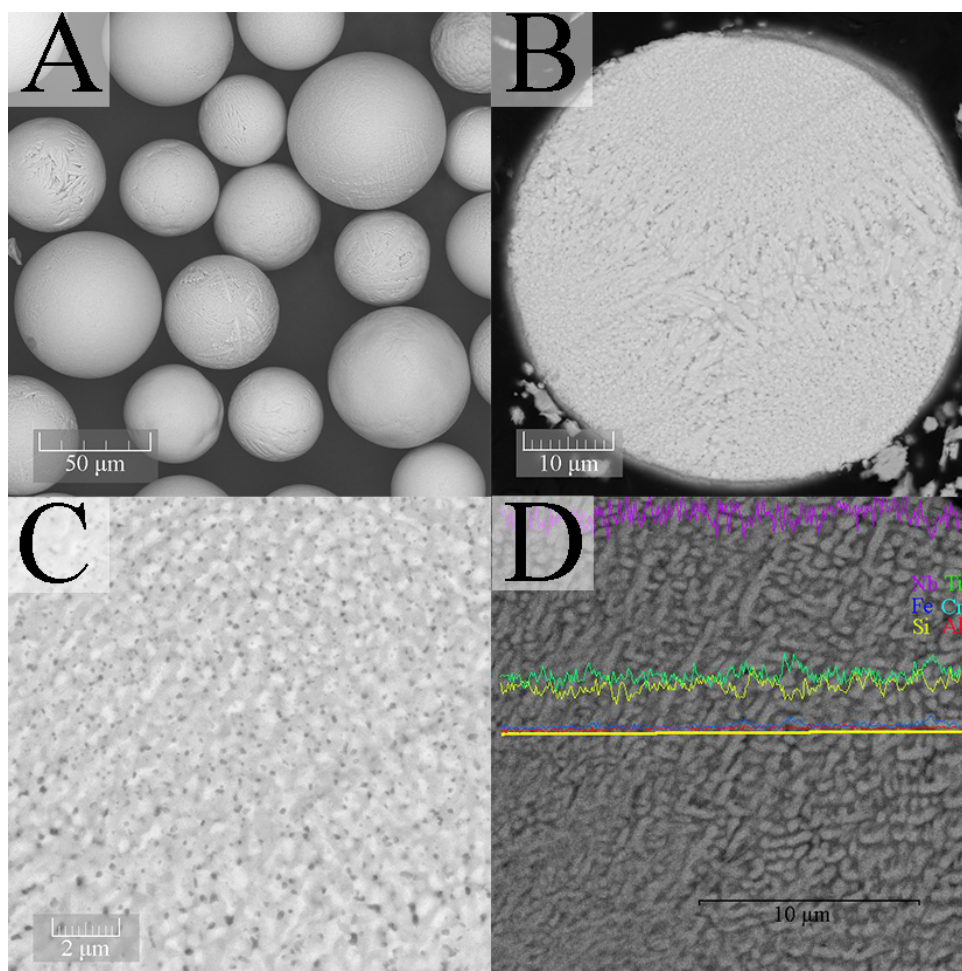


Рис. 35. Порошок Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si после плазменной сфероидизации а) общий вид, б,с) микроструктура на шлифе в режиме обратноотраженных электронов д) энергодисперсионный анализ химических элементов по линии

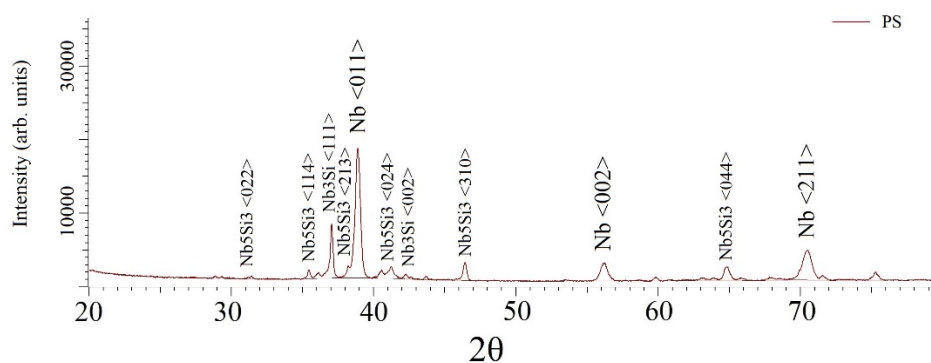


Рис.36. Фазовый состав порошка Nb-25Ti-2Cr-2Al-16Si после плазменной сфероидизации

## Заключение

В рамках представленной работы были проведены экспериментальные исследования процесса синтеза естественного композита на базе системы Nb-Si аддитивной технологий послойного нанесения связующего.

Были получены образцы композита Nb-Si путём нанесения органического связующего на порошковую матрицу сфероидизированного порошка Nb, с последующим выжиганием связующего из грин-модели, а также инфильтрацией расплавленным кремнием. Микроструктура полученных образцов состоит из силицида NbSi<sub>2</sub>, распределенного в матрице Si.

В процессе инфильтрации, весь ниобий грин модели прореагировал с расплавленным кремнием по реакции  $Nb+Si \rightarrow NbSi_2$

В результате эксперимента было установлено, что ключевым параметром синтеза композиционного материала на базе Nb-Si является количество Si, подаваемого в порошковую матрицу.

Образец композита состава Nb-16Si (ат.%) был получен путем послойного нанесения связующего с последующим спеканием на механическую смесь порошков. В результате получен композиционный материал, микроструктура которого выражена фазами Nb<sub>3</sub>Si, NbSi<sub>2</sub> и Si.

Помимо исследований процесса послойного нанесения связующего с инфильтрацией, было проведено исследование по синтезу порошковых материалов на базе естественного композита системы Nb-Si путём механического легирования с последующей плазменной сфероидизацией.

После механического легирования, морфология порошка представлена осколочной формой, характерной для материалов системы «вязкое-хрупкое».

В течение механического легирования сначала формируется слоистая неоднородная микроструктура с выраженными обогащенными зонами исходных элементов, но с увеличением времени процесса, микроструктура гомогенизируется и формируются порошки с равномерным распределением химических элементов в объеме частицы порошка. Однако с увеличением времени механического легирования, с определенного момента, установлено – 300 минут, в порошках резко увеличивается содержания Fe, соответствующего технологическому загрязнению стенками реактора и размольными телами.

В процессе механического легирования, Nb испытывает высокие пластические деформации, которые приводят к искажению кристаллической решетки, увеличению дислокаций, в результате чего увеличивается количество субзерен и площадь границ субзерен. С увеличением количества

субзерен до определенного значения, субзерна трансформируются в зерна. Данный механизм трансформации ведет к измельчению зерен, деформации кристаллической решетки, уширению и уменьшению интенсивности дифракционных пиков Nb. В то же время, атомы Ti, Cr, Al и Si переходят в деформированную решетку Nb, и формируют образуют твердый раствор, увеличивая параметр решетки Nb, что приводит к сдвигу дифракционных пиков в сторону малых углов.

После плазменной сфероидизации порошков системы Nb-Si, морфология частиц представляет собой практически идеальные сферы, микроструктура состоит из 3 контрастных фаз – твердого раствора Nb и силицидов Nb<sub>3</sub>Si и Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, равномерно распределенных в объеме частицы порошка, размер которых в основном не превышает 1 мкм, однако в отдельных крупных частицах в процессе кристаллизации они увеличиваются до 5 мкм ближе от центров кристаллизации.

Таким образом, использование технологии механического легирования элементных порошков в атриторе с последующей плазменной сфероидизацией, позволяет получить сферические порошки заданного химического и фазового состава, пригодные для аддитивного производства по технологиям селективного лазерного и электроннолучевого плавления.

## Литературные источники

- 1 Drawin, J.F. Justin. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications. AerospaceLab 2011
- 2 В.В. Леонов, О.А. Артемьева, Е.Д. Кравцова МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. Курс Лекций. Красноярск 2007
- 3 И.Л. Светлов. Высокотемпературные Nb-Si композиты. Материаловедение №9 2010 с. 29-38, №10 2010 с. 18-27.
- 4 J.-C. Zhao, B.P. Bewlay, M.R. Jackson, Intermetallics 9 (2001) 681-689
- 5 NYSOP report summary. 2014.
- 6 Д.В. Геращенко, Б.В. Щетанов, И.Ю. Ефимочкин Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов. ВИАМ 2010-205713
- 7 A.V. Kazantzis, M. Aindow, I.P. Jones, G.K. Triantafyllidis, J.T.M. DeHossen, The mechanical properties and the deformation microstructures of the C15 Laves phase Cr<sub>2</sub>Nb at high temperatures. Acta Mater. 55, 1873–1884 (2007).
- 8 С.Т. Liu, J.H. Zhu, M.P. Brady, C.G. McKamey, L.M. Pike, Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys. Intermetallics 8, 1119–1129 (2000).

- 9 I. Grammenos, P. Tsakiroopoulos Study of the role of Mo and Ta additions in the microstructure of Nb-18Si-5Hf silicide based alloy. *Intermetallics* 18 (2010) 1524-1530
- 10 N. Vellios, P. Tsakiroopoulos Study of the role of Fe and Sn additions in the microstructure of Nb-24Ti-18Si-5Cr silicide based alloys. *Intermetallics* 18 (2010) 1729-1736.
- 11 Zifu Li, Panos Tsakiroopoulos Study of the effect of Ti and Ge in the microstructure of Nb-24Ti-18Si-5Ge in situ composite. *Intermetallics* 19 (2011) 1291-1297.
- 12 I. Grammenos, P. Tsakiroopoulos Study of the role of Hf, Mo and W additions in the microstructure of Nb-20Si. *Intermetallics* 19 (2011) 1612-1621.
- 13 Zifu Li, Panos Tsakiroopoulos Study of the effect of Cr and Ti additions in the microstructure of Nb-18Si-5Ge based in-situ composites. *Intermetallics* 26 (2012) 18-25.
- 14 Kathryn S. Thomas, S. K. Varma. *Microstructural Analysis of Three Nb-Alloys. Metallography, Microstructure, and Analysis* (2015) 4:43–48.
15. S. Drawin, J.F. Justin. *Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications. AerospaceLab* 2011.
- 16 C. Seemüller, M. Heilmaier, T. Hartwig, M. Mulser, N. Adkins, and M. Wickins. Influence of microstructure and processing on mechanical properties of advanced Nb-silicide alloys. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1516* © 2012 Materials Research Society.
- 17 C. Seemüller, T. Hartwig, M. Musler, N. Adkins, M. Wickins, M. Heilmaier Influence of Powder Metallurgical Processing Routes on Phase Formations in a Multicomponent NbSi-Alloy. *JOM*, Vol. 66, No. 9, 2014.
- 18 X.L. Wang, G.F. Wang, K.F. Zhang, Effect of mechanical alloying on microstructure and mechanical properties of hot-pressed Nb–16Si alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 3253–3258. doi:10.1016/J.MSEA.2010.02.031.
- 19 Z. Lu, C. Lan, S. Jiang, Z. Huang, K. Zhang, Z. Lu, C. Lan, S. Jiang, Z. Huang, K. Zhang, Preparation and Performance Analysis of Nb Matrix Composites Reinforced by Reactants of Nb and SiC, *Metals (Basel)*. 8 (2018) 233. doi:10.3390/met8040233
- 20 K. Jayasankar, A. Pandey, B.K. Mishra, S. Das, Evaluation of microstructural parameters of nanocrystalline Y2O3 by X-ray diffraction peak broadening analysis, *Mater. Chem. Phys.* 171 (2016) 195–200. doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2016.01.005

Аспирант: \_\_\_\_\_/Гончаров И.С.