УДК 669.293;782.018.44

Е.Н. Каблов, И.Л. Светлов, И.Ю. Ефимочкин

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ Nb–Si-КОМПОЗИТЫ

Изложены история развития порошковой металлургии жаропрочных сплавов, открытие процесса механического легирования, а также основные способы получения жаропрочных сплавов. Рассмотрены высокотемпературные композиты системы Nb–Si как наиболее перспективные материалы для изготовления деталей горячего тракта новых газотурбинных двигателей. Приведен обзор способов получения таких композитов и их механических свойств. Описаны процессы формирования структуры материала при механическом легировании и применяемые аппараты.

E-mail: viam@admin.ru

***Ключевые слова*:** порошковая металлургия, жаропрочные сплавы, дисперсно-упрочненные материалы, композиционные материалы системы Nb–Si, механическое легирование.

Создание «чистого» газотурбинного двигателя (ГТД) с малым уровнем эмиссии оксидов азота (NO_x) и углерода (CO_2), а также низким удельным расходом топлива является чрезвычайно важной экологической задачей. В связи с этим во многих странах мира ведутся интенсивные научно-исследовательские работы по повышению температуры рабочего тела (газа) и эффективности термодинамического цикла работы ГТД, оптимизации системы охлаждения и снижению расхода охлаждающего воздуха, уменьшению массы лопаток и дисков ГТД, повышению ресурса двигателя. Успешное решение этих задач во многом зависит от создания и применения новых высокотемпературных материалов.

Современные жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) для литья лопаток ГТД достигли предела рабочих температур – 1100…1150 °С, что составляет 0,80…0,85 температуры плавления (рис. 1). *Эволюционное* развитие ЖНС для литья монокристаллических лопаток привело к созданию сплавов 1–4-го поколений, температура плавления которых незначительно увеличивалась за счет легирования тугоплавкими элементами, такими как вольфрам, рений и рутений, и, как следствие, повышалась их жаропрочность. Температурный уровень работоспособности каждого нового поколения ЖНС примерно на 30 °С был выше, чем предыдущего. Однако при этом возрастали плотность сплавов, их склонность к образованию топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз и стоимость за счет легирования дефицитными и дорогостоящими элементами, такими как рений и рутений. Рутений, который вводится в ЖНС 4-го и 5-го поколений,

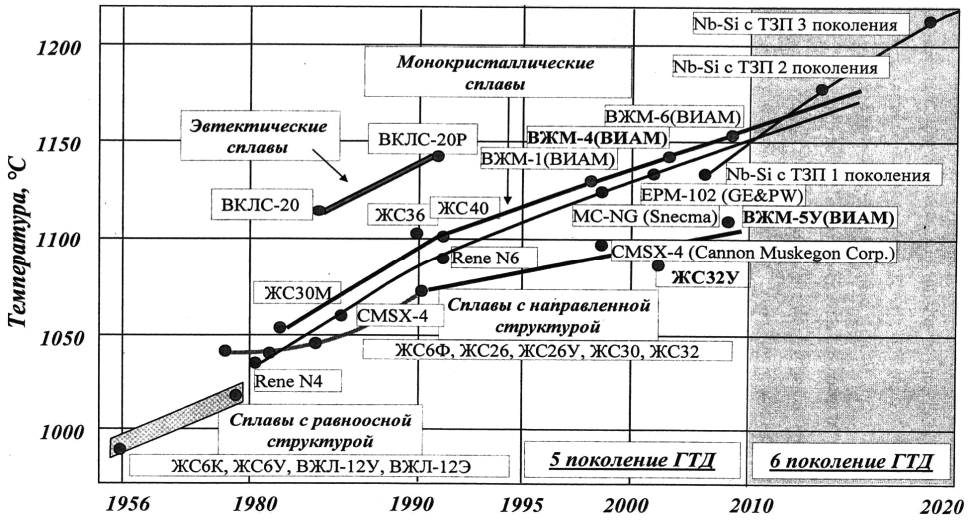
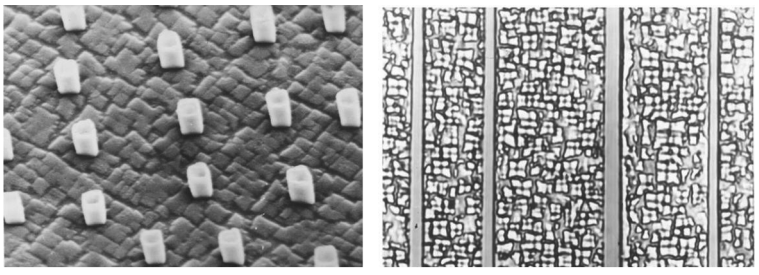


Рис. 1. Температурный уровень работы никелевых сплавов

стабилизирует фазовый состав, снижает вероятность выпадения ТПУ-фаз и тем самым повышает жаропрочность [1].

Направленные эвтектики на никелевой основе, например ВКЛС-20 и ВКЛС-20Р (см. рис. 1) со структурой γ/γ′-NbC, имеют примерно такие же температуры плавления (эвтектическая температура), как и ЖНС, но обладают непревзойденной до сих пор рекордной жаропрочностью за счет комбинированного упрочнения – композиционного упрочнения нитевидными кристаллами монокарбида ниобия NbC с теоретической прочностью и дисперсионного упрочнения γ-матрицы частицами γ′-фазы на основе интерметаллида Ni_3Al (рис. 2) [2].

Однако направленная кристаллизация таких эвтектик с микроскопически плоским фронтом роста, который обеспечивает образование ориентированных нитевидных кристаллов вдоль оси изделия,



а *б*

Рис. 2. Микроструктура никелевого эвтектического композита γ/γ′-NbC:

а – поперечное сечение (×7000); *б* – продольное сечение (×1600)

требует чрезвычайно низких скоростей роста (0,3 мм/мин), примерно на порядок меньших, чем при кристаллизации монокристаллических лопаток из ЖНС. Поэтому для промышленного производства лопаток из никелевых эвтектических композитов необходимо в литейном цехе размещать несколько линий с многочисленными установками, в каждой из которых «выращивается» по одной лопатке. Финансовые затраты на создание таких линий слишком высоки, а прибыль низка, чтобы сделать такую технологию экономически рентабельной. По этой причине, а также ввиду относительно низкой температуры плавления (~1400 °С) никелевые эвтектические сплавы с направленной структурой не рассматриваются в качестве альтернативных конструкционных материалов будущего.

Однако в результате всестороннего исследования никелевых эвтектических композитов стало понятно, что замену монокристаллам из ЖНС с дисперсионным упрочнением следует искать среди эвтектических сплавов на основе тугоплавких металлов с композиционным упрочнением интерметаллидами. В качестве матрицы таких композитов могут служить тугоплавкие переходные элементы IVA,VA и VIA групп Периодической системы элементов – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, а в качестве интерметаллидных упрочнителей – силициды этих элементов. Силициды переходных элементов Me_5Si_3 (5 : 3) имеют высокие температуры плавления (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 высокой температуры плавления и низкой плотности силицид ниобия Nb_5Si_3 является оптимальным среди остальных силицидов.

В таблице приведены некоторые термодинамические, физические и структурные характеристики двойных диаграмм указанных тугоплавких переходных элементов с кремнием [3].

Среди указанных систем наиболее перспективными считаются эвтектики на основе двойных диаграмм Nb–Si и Mo–Si. Температуры плавления композитов на основе легированных диаграмм Nb–Si и Mo–Si–B равны ~1750 и ~1950 °С при плотности 6,6…7,2 и 9,55 г/см^3 соответственно. Ограничимся рассмотрением эвтектических композитов на основе легированной системы Nb–Si, поскольку они обладают меньшей плотностью по сравнению с молибденовыми композитами, что является важным преимуществом применительно к материалам для роторных лопаток ГТД. В англоязычной технической литературе используются различные названия эвтектических композитов в системе Nb–Si, например Nb–Silicide-Based Composites, Niobium Silicide in situ Composites, Refractory Metal Silicide in situ Com-

posites, Refractory Metal–Intermetallic Composites. В дальнейшем будем использовать словосочетание «Nb–Si-композиты».

Характеристики двойных эвтектических диаграмм тугоплавкий металл – кремний

Металл	Силицид	Координаты эвтектической точки		Плотность, г/см^3	Ожидаемая структура	
		Температура, °С	Содержание кремния, % ат.		Матрица	Силицид, % об.
Ti	Ti_5Si_3	1330	13,5	4,2	Ti	26,88
Zr	Zr_4Si	1630	8,0	6,2	Zr	38,1
Hf	Hf_2Si	2050	10,0	12,0	Hf	28,3
V	V_3Si	1870	13,0	5,6	V	50,0
Nb	Nb_3Si	1920	18,7	6,6…7,4	Nb	31,5
Ta	Ta_4Si	2320	13,0	14,7	Ta	31,1
Cr	Cr_3Si	1705	15,0	6,5	Cr	42,1
Mo	Mo_3Si	Перитектическая реакция с расплавом				
W	W_2Si	2183	31,0	14,0	W	16,9

Производство лопаток из материалов на основе Nb–Si композитов позволит повысить рабочую температуру до 1350 °С. Это на 200 °С превышает аналогичный показатель для современных лопаток из монокристаллических ЖНС, что безусловно является *революционным* скачком.

В 1998 г. ВВС США заключили контракт с фирмами General Electric и Allison Advanced Development Company на разработку материалов и технологии изготовления Nb–Si-композитов применительно к производству лопаток ГТД [4]. На первом этапе предполагалось создать композит, аналогичный по свойствам монокристаллам из серийного сплава Rene N5 и использовать его для производства сопловых и рабочих лопаток турбины низкого давления (ТНД). На втором этапе планировалось разработать композит, сходный по свойствам с монокристаллами 4-го поколения МХ-4 и изготовить сопловые и рабочие лопатки ТНД перспективных двигателей. Композиты III этапа должны обладать большей температурной способностью, чем ЖНС 4-го поколения, и предназначены для изготовления рабочих лопаток турбины высокого давления. Согласно расчетам, масса ротора перспективной турбины высокого давления уменьшится на 20 % при замене лопаток из ЖНС на более легкие из Nb–Si-композитов.

В 2004 г. шесть европейских стран (Франция, Великобритания, Австрия, Чехословакия, Италия, Германия) объединили свои усилия в рамках проекта Ultra High Temperature Materials for Turbines (ULTMAT 2004–2008 гг.) по разработке новых высокотемпературных композитных материалов на основе ниобия и молибдена для создания перспективного ГТД с более низким (на 20 % меньше сущест-

вующего) удельным расходом топлива, а также с более низким (на 80 %) уровнем эмиссии оксидов азота NO_x и более низким (на 20 %) уровнем эмиссии CO_2 [5].

Широкие исследования в области создания высокотемпературных Nb–Si-композитов проводятся также в Китае, Индии и Японии.

Оценка пригодности композитов в качестве конструкционных материалов для изготовления деталей горячего тракта ГТД осуществляется на основе нахождения оптимального баланса свойств, таких как длительная и кратковременная прочность, пластичность и вязкость разрушения, усталость, сопротивление окислению, плотность, модули упругости и температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР). При этом, естественно, учитывается технологичность материалов при производстве лопаток. Большое преимущество ниобиевых композитов по сравнению с другими высокотемпературными эвтектиками и жаропрочными никелевыми сплавами заключается в том, что они не содержат тяжелых, дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов, таких как вольфрам, рений и рутений, и поэтому обладают значительно более низкой плотностью и невысокой стоимостью.

В связи с высокими температурами плавления и химической активностью расплавов в отношении керамических материалов технология получения слитков и изготовление деталей из таких композитов несколько сложнее используемой в современном промышленном производстве деталей горячего тракта ГТД.

Рассматриваемые композиты получают традиционными металлургическими методами выплавки слитков, а также методами порошковой металлургии. Среди металлургических методов выплавки слитков используются вакуумная дуговая плавка (ВДП), плазменно-дуговая плавка (ПДП), электронно-лучевая плавка (ЭЛП), индукционная гарнисажная плавка, направленная кристаллизация, прецизионное литье по выплавляемым моделям [6]. В зависимости от метода получения высокотемпературные композиты имеют разную макро- и микроструктуру и, соответственно, различные свойства.

Для выплавки слитков композитов заданных химического состава и чистоты по газовым и неметаллическим примесям чаще всего применяют ВДП в водоохлаждаемом медном тигле с использованием расходуемых электродов из легирующих элементов или нерасходуемого вольфрамового электрода. Недостатками ВДП являются слабый контроль процесса кристаллизации, произвольная ориентация зерен и наличие крупных дефектов. Для залечивания последних используют горячее изостатическое прессование и (или) экструзию с последующей термической обработкой. В процессе экструзии происходит текстурирование фазовых составляющих композита.

С коммерческой точки зрения наиболее перспективным переплавным процессом является метод прецизионного литья по выплавляемым моделям, который широко используют в промышленности при получении охлаждаемых лопаток ГТД. Однако применительно к высокотемпературным композитам, в частности Nb–Si, практическая реализация этого метода сопряжена со значительными трудностями, связанными с проблемой увеличения инертности и деформационной устойчивости керамических стержней и форм при температурах литья выше 1700 °С.

Температура применения современных керамических стержней и оболочковых форм, изготовленных по общепринятой технологии для литья методом направленной кристаллизации монокристаллических лопаток из ЖНС, не превышает 1650 °С.

В связи с этим возникла необходимость в разработке новых инертных и огнеупорных керамических материалов для изготовления оболочковых форм и стержней. По-видимому, эту проблему удалось успешно решить, так как за последние семь лет компания GE (США) получила ряд патентов, в которых предлагаются составы керамических масс для изготовления высокотемпературных оболочковых форм и стержней, инертных к активным ниобиевым расплавам. При этом технология их изготовления не отличается от общепринятой в производстве охлаждаемых лопаток из жаропрочных никелевых сплавов.

Для изготовления инертных и огнеупорных оболочковых форм в патенте [7] предлагается использовать смеси порошков тугоплавких силикатов редкоземельных элементов, в частности силикатов иттрия ($R_2O_3 \cdot SiO_2$, $2R_2O_3 \cdot 3SiO_2$, $R_2O_3 \cdot 2SiO_2$, где R – иттрий Y), силикатов циркония ($ZrSiO_4$, $ZrO_2 \cdot SiO_2$) или силикатов гафния ($HfSiO_4$, $HfO_2 \cdot SiO_2$), а в качестве связующего – водный кремнезоль. Керамическую форму получают по штатной технологии методом послойного нанесения керамической суспензии на модельный блок. Необходимо отметить, что наличие свободного оксида кремния в составе материала керамической формы крайне нежелательно из-за химического взаимодействия формы с ниобий-кремниевым расплавом. Поэтому при формировании лицевого покрытия в состав керамической суспензии дополнительно вводят оксид иттрия, который связывает свободный оксид кремния в термодинамически устойчивый силикат иттрия в процессе обжига керамической формы в интервале 1150…1700 °С. Для снижения стоимости керамической формы наружные слои содержат широко используемый в штатной технологии оксид алюминия.

Для воздушного охлаждения лопаток в процессе их литья формируются внутренние полости с помощью удаляемых керамических

стержней. Помимо химической инертности, стабильности структуры и геометрических размеров, а также высокотемпературной прочности керамические стержни должны обладать способностью к легкому и полному удалению из отливки. В заявке на патент [8] предложено изготовлять стержневые массы из смеси порошков различных алюминатов иттрия: перовскита $YAlO_3$ (YAP), моноклинного алюмината иттрия $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (YAM) и граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). При введении в шихту алюминий в процессе обжига превращается в корунд Al_2O_3; при этом образуются поры, которые способствуют удалению стержня в процессе выщелачивания. Сообщается, что керамический стержень эффективно удаляется из отливки в растворах соляной, серной, азотной, фосфорной, уксусной кислот и их смесей. Однако характер взаимодействия этих кислот с поверхностью металлической отливки в зависимости от температуры и концентрации не указывается.

В заявке на патент [9] приведена рецептура стержневой керамической массы, фазовый состав которой представлен химическим соединением $Y_2Hf_2O_7$ – твердым раствором оксидов гафния и иттрия. Показано, что с увеличением содержания оксида гафния более 70 % скорость удаления в азотной кислоте стержня из отливки уменьшается.

Метод удаления керамических стержней из Y_2O_3 из литой детали из композита ниобий–силицид ниобия описан в патенте [10]. Достаточно высокая скорость удаления наблюдалась в кислотах (азотной, соляной, серной, фосфорной) различных концентраций и, что существенно, без пагубного влияния на свойства и поверхность литой детали. Степень взаимодействия оценивали по убыли массы сплава после 24-часовой выдержки при 93 °С. Наименьшее действие на поверхности оказывает азотная кислота с концентрацией 69 %.

Недавно были опубликованы фотографии неохлаждаемых лопаток из Nb–Si-композита, полученные методом прецизионного литья по выплавляемым моделям в рамках европейского проекта ULTMAT (рис. 3).

Вязкость разрушения служит важной инженерной характеристикой для оценки практической пригодности материалов, особенно если они являются малопластичными. Минимальный уровень вязкости разрушения материала, предназначенного для изготовления ответственных деталей, например лопаток ГТД, должен соответствовать $K_{1C} \geq 20$ МПа·м$^{1/2}$. Детали, изготовленные из материала с таким значением K_{1C}, должны сохранять работоспособность при ударных повреждениях посторонними предметами.

Вязкость разрушения композитов ниобий–кремний существенно зависит от состава, технологии изготовления композита и условий испытания. Вследствие сложности изготовления образцов, удовле-

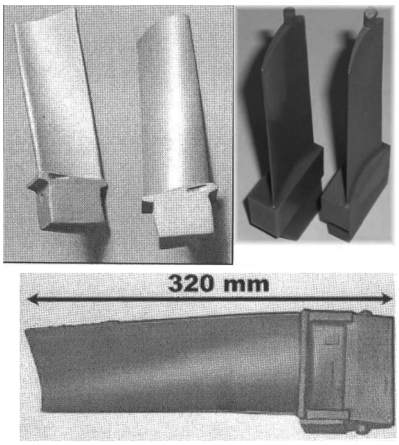


Рис. 3. Неохлаждаемые лопатки из Nb–Si-композитов, полученные методом литья по выплавляемым моделям [11]

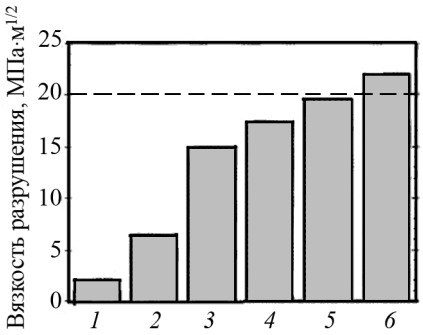


Рис. 4. Вязкость разрушения K_{1C} Nb–Si-композитов различного состава [12]:
1 – Nb_5Si_3; *2* – Ni–16Si; *3* – Ni–21Ti–16Si; *4* – Ni–33Ti–16Si; *5* – Ni–40Ti–15Si–5Al; *6* – NiTiHfAlCrSi RMIC

творяющих требованиям стандарта ASTM, в литературе очень часто приводят значения K_q, а не K_{1C}. На рис. 4 даны значения вязкости разрушения при 20 °С для ряда Nb–Si-композитов [12]. По мере легирования бинарной эвтектики Nb–Si титаном, алюминием, гафнием и хромом вязкость разрушения повышается, достигая значений 20 МПа·м$^{1/2}$ и более.

Для защиты Nb–Si-композитов от окисления вплоть до температуры 1400 °С были разработаны теплозащитные покрытия (ТЗП), которые широко используют для защиты от окисления монокристаллов ЖНС. Они представляют собой керамический слой из оксида циркония, стабилизированного 7 % диоксида иттрия. Этот слой толщиной 300 мкм обладает низкой теплопроводностью, обеспечивая тем самым понижение температуры основы. В силу столбчатой структуры зерен (структура кукурузного початка) ТЗП не способны предотвратить диффузию кислорода по границам зерен и окисление основы, на которую они нанесены. Вследствие различия ТКЛР жаропрочной основы и керамического покрытия при термоциклировании возникают напряжения, которые могут привести к разрушению ТЗП путем скалывания. Поэтому для предотвращения окисления основы и обеспечения ее совместимости с керамическим слоем наносят соединительный подслой. Понятие ТЗП относится к комбинации керамического теплозащитного слоя и соединительного подслоя, но даже при наличии подслоя после длительной эксплуатации возможно скалывание ТЗП. В качестве соединительного подслоя используется ниобиевый

сплав, содержащий кремний, титан и хром в концентрациях, превышающих таковые в основном сплаве [13].

О современном состоянии проблемы создания высокотемпературных Nb–Si-композитов и производства из них деталей ГТД, главным образом лопаток, можно судить по кратким результатам, опубликованным в 2008 г. после окончания европейского проекта ULTMAT [14].

Определены составы новых Mo–Si- и Nb–Si-композитов с удовлетворительным сочетанием механических свойств в интервале температур 20…1300 °С и сопротивлением окислению. Установлены возможности и ограничения применения новых высокотемпературных композитов.

Разработаны рентабельные технологии получения этих композитов методами порошковой металлургии и традиционной металлургии производства слитков. Показана возможность изготовления крупногабаритных лопаток (длиной до 320 мм) из Nb–Si-композитов литьем по выплавляемым моделям.

Созданы системы защитных покрытий и технология их нанесения, проведены испытания на жаростойкость при 800 и 1100…1300 °С. Разработанные ТЗП обнаружили надежные защитные свойства, однако для увеличения ресурса важно повышать сопротивление окислению композитов.

Сформирована база данных свойств, необходимых для ресурсного проектирования деталей турбин высокого давления.

Основные научные и технологические результаты проекта можно оценить как существенное продвижение в понимании синергетического влияния легирующих элементов на фазовую стабильность, эффекты сегрегации, фазовых превращений и равновесий, процесса окисления, микроструктуры, механических свойств высокотемпературных композитов.

В США наибольшие успехи в этом направлении достигнуты компанией GE. В 2010 г. должны были начаться испытания трехступенчатой ТНД с литыми лопатками из Nb–Si-композита на двигателе F-136, при этом планировалось достичь существенного снижения массы двигателя [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Самойлов А.И. и др. Высокотемпературные фазовые и структурные превращения в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов, содержащих рений и рутений // Материаловедение. 2008. № 10–11. С. 13–19, 26–32.

2. Светлов И.Л., Епишин А.И., Пирогов Е.Н. Влияние остаточных напряжений на ползучесть эвтектических композитов // Механика композитных материалов. 1985. № 4. С. 624–632.

3. Chang K.M., Bewley B.P., Sattley J.A., Jackson M.R. Cold-Crusible Directional Solidification of Refractory Metal–Silucide Eutectics// Journal of Metals (JOM). 1992. Vol. 44. No. 6. P. 59.

4. Balsone S.J., Bewley B.P., Jackson M.R., et al. Materials Beyond Superalloys-Exploiting High Temperature Composites // Structural Intermetallics. 2001.

5. Drawin S. The European ULTMAT Project: Properties of New Mo and Nb Silicide Based Materials // Proc. of Mat. Res. Soc. Symp. (USA). 2009. Vol. 1128.

6. Bewley B.P., Jackson M.R., Subramanian P.R. Processing High Temperature Refractory Metall–Silicide in Situ Composites // JOM. 1999. Vol. 51. No. 4. P. 32–36.

7. Bewlay B.P., Gretegny L., Gigliotti M.F.X., et al. Shell Mold for Casting Niobium–Silicide Alloys, and Related Compositions and Processes: Patent US 7 296 616 B2.

8. Bewlay B.P., Bancheri S.F., Klug F.J. Ceramic Cores for Casting Superalloys and Refractory Metal Composites, and Related Processes. Pub. no. 2009/0050286 A1.

9. Bancheri S.F., Klug F.J., Bewlay B.P. Hafnia-Modified Rare-Earth Metal-Based Ceramic Bodies and Casting, Processes Performed Therewith: Заявка US 2009/0197758 A1.

10. Klug F.J., Lyons R.J., McKlever J.K. Method for Removal of Cores from Niobium-Based Part: Патент EP 1818121 A1.

11. http://www.ULTMAT.onera.fr.

12. Jackson M.R., Bewley B.P., Rowe R.G., et al. High-Temperature Refractory Metall–Intermetallic Composites // JOM. 1996. Vol. 48. No. 1. P. 39–44.

13. Ji-Cheng Zhao, Jackson M.R., Bewley B.P. Oxidation Resistant Coating for Niobium-Based Silicide Composites: Patent US 6521356.

14. ULTMAT Final Activity Report. Sept. 2008.

15. Flight International 13/06/06.

Статья поступила в редакцию 31.10.2011