

ТЕХНОЛОГИЯ ТВЁРДОФАЗНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПЛАВОВ

Коржов В.П.

Институт физики твёрдого тела РАН, г. Черноголовка, Россия
korzhov@issp.ac.ru

Композиционные материалы представляют собой систему с двумя или несколькими структурными компонентами, выполняющими определённую функциональную роль. Так в жаропрочных композитах с многослойными структурами на основе сплавов Nb–Al и Ti–Al [1], прочные слои интерметаллических соединений ниобия или титана с алюминием придавали материалу жаропрочность. Слои пластичного Nb- или Ti-твёрдого раствора, чередующиеся с интерметаллическими слоями, препятствуя распространению в них трещин, делали такой композит трещиностойким.

В сверхпроводящей многослойной ленте из нано-размерных перемежающихся слоёв NbTi-сплава и Nb [2] слои NbTi-сплава несли сверхпроводящий ток, а Nb-слои были центрами закрепления сверхпроводящих вихрей. Присутствовавшие слои из меди стабилизировали сверхпроводимость всей системы. Бум исследований сверхпроводящих сплавов Nb-Ti пришелся на период 1960–1970-х годов и закончился разработкой промышленной технологии получения сверхпроводящих материалов на их основе. В настоящее время исследовательские работы по ним, с точки зрения сверхпроводимости не ведутся.

В данной работе методами диффузионной сварки и пакетной прокатки за 2 цикла изготовлены опытные образцы композиционных материалов, различающихся по функциональным свойствам: сверхпроводящая многослойная лента на основе сплава Nb–50Ti, стабилизированная медью, и жаропрочный материал со слоистой структурой. По отношению к жаропрочным композиционным материалам делается переход от применения для сборки пакета фольг чистых металлов к использованию фольг из Nb- и Ti-сплавов. Для получения сверхпроводящей ленты на основе сплава Nb-50%Ti предлагается обходиться в 1-м цикле без него, используя пакеты, набранные фольгами из Nb и Ti.

Получение и структура сверхпроводящей ленты. В первом цикле пакет собирался из 40 Nb- и 39 Ti-фольг толщиной соответственно 50 и 45 мкм. Расчётная толщина пакета в 1-м цикле – 3,755 мм. Пакет подвергался сварке при 1050°C в течение 10 мин под давлением 16,3 МПа и после этого прокатывался при комнатной температуре до толщины 0,2 мм (рис. 1).

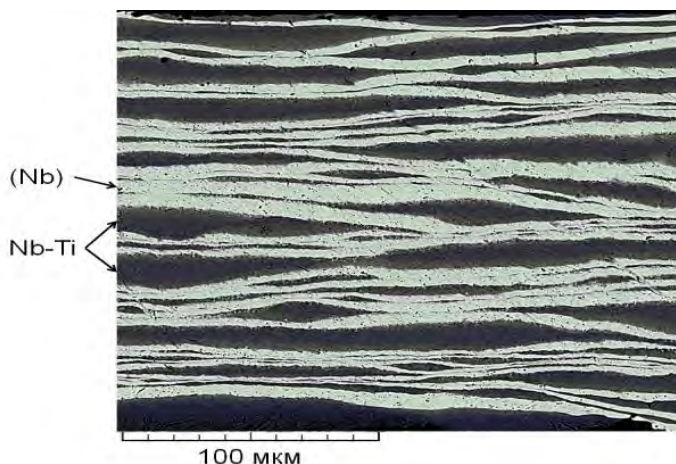


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения ленты вдоль направления прокатки после 1-го цикла диффузионной сварки и прокатки при комнатной температуре

Направление прокатки соответствовало направлению прокатки заложенных в пакет фольг Nb и Ti. Видно, что структура композита представляла собой чередование светлых и тёмных полос. Светлые слои – это Nb-твёрдый раствор (Nb), содержащий титан в количестве порядка нескольких десятых процента. Тёмные слои – сплав Nb-(20–30) мас.%Ti. Расчётные толщины Nb и Ti по окончании 1-го цикла равнялись соответственно 2,7 и 2,4 мкм. Но в реальности толщина слоёв обоих компонентов варьировалась от нескольких до 10–15 мкм.

Во 2-м цикле пакет собирался в определённой последовательности из шести отрезков ленты, полученных после 1-го цикла, 2-х пластин из меди толщиной 0,15 мм и 2-х Nb-фольг толщиной 20 мкм. Диффузионная сварка этого пакета проводилась при 900°C и давлении 19 МПа в течение 1,5 ч. В завершении пакет прокатывался при комнатной температуре до ленты толщиной 0,1 мм. Расчётные толщины слоёв (Nb) и NbTi-сплава ~150 нм.

На рис. 2 показано сечение пакета после 2-го цикла диффузионной сварки, ещё не подвергавшегося прокатке до ленты тонкого сечения. 76% его объёма занимает массивом (Nb)/NbTi с 2-фазной слоистой структурой (Nb) + NbTi. Остальной объём приходится на стабилизирующие наружные Cu-обкладки. Между ними и (Nb)/NbTi находятся слои Nb, которые исполняют роль диффузионных барьеров против взаимодействия меди с Ti.

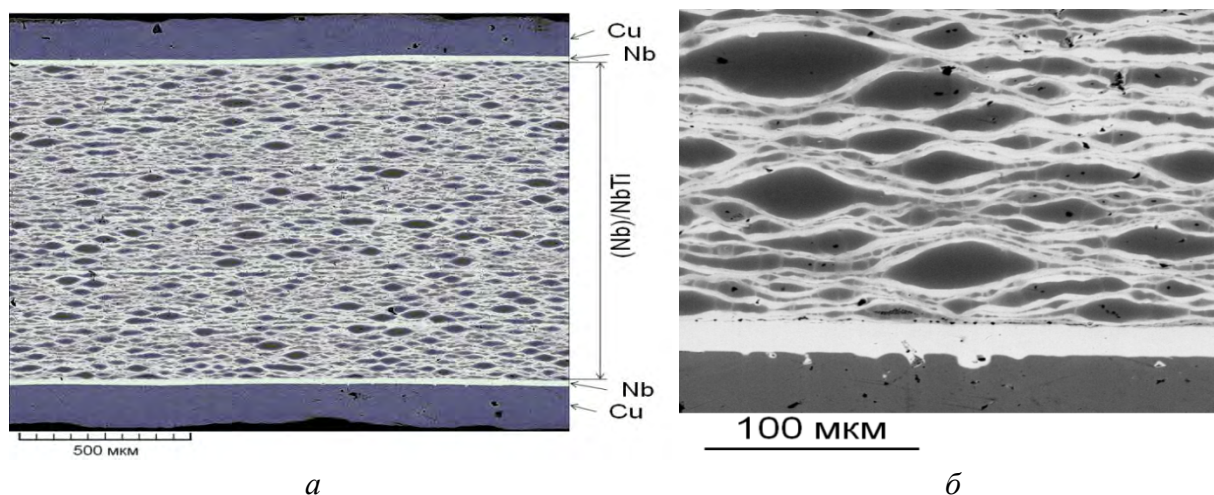


Рис. 2. Макро- и микроструктура поперечного сечения ленты после 2-го цикла диффузионной сварки – (а) и (б): (Nb) – Nb-твёрдый раствор

Результаты рентгеноспектрального анализа (РСА) свидетельствовали, что в (Nb)/NbTi-массиве полностью отсутствуют слои из чистого титана. Наибольшее содержание Ti, ~65 мас.%, наблюдалось в средней части «утолщений» тёмного цвета. В светлых слоях, идентифицированных как Nb-твёрдый раствор, его концентрация была на уровне нескольких мас.%. Оставшийся объём был представлен сплавом с ~50 мас.%Nb и ~50 мас.%Ti. Резюмируя данные РСА, можно констатировать, что диффузионное взаимодействие между Nb и Ti происходило, в основном, за счет диффузии Nb в слои титана, а не в обратном направлении.

Получение и структура жаропрочного композита. В 1-м цикле пакет собирался из тонких фольг сплавов ниобия Nb-2 мас.%Zr и Nb-0,1 мас.%C, молибдена и сплава на основе титана. Расположения слоёв дается выражением

$$\text{NbZr} / [\Sigma] / \text{NbC} / \text{NbZr} / [\Sigma] / \text{NbC} / \text{NbZr} \dots / [\Sigma] / \text{NbC}, \quad (1)$$

где: $[\Sigma]$ – [Ti-сплав/NbC/Mo/NbZr/Ti-сплав] (Ti-сплав: 10,0%Cr–7,3%Mo–2,6 мас.%Al, остальное – Ti). Количество составляющих в пакете: $[\Sigma]$ – 5, NbZr – 5, NbC – 5 шт. Размеры пакета: 1,9×25×40 мм³.

Пакет подвергался сварке при 1350°C в течение 1 ч. Нагрев, выдержка и охлаждение происходили при давлении 14,7 МПа. Структура пакета показана на рис. 3. Ti-сплав представлен слоями темного цвета, тяжёлый Mo – светлыми слоями. Другие слои определялись с помощью выражения (1).

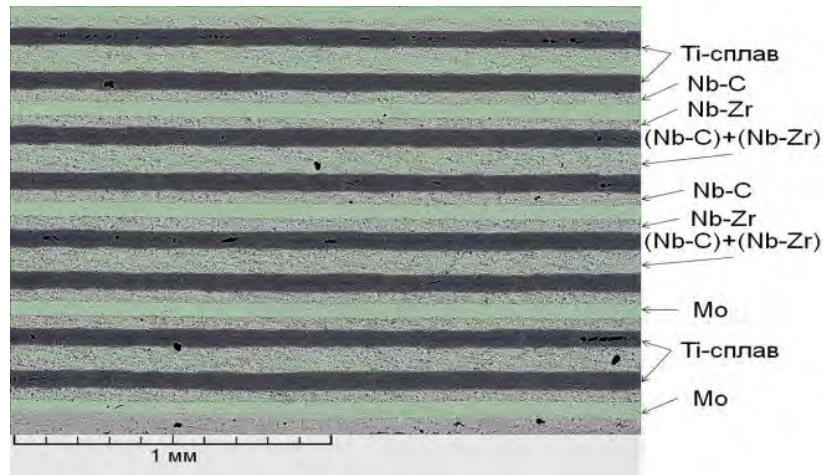


Рис. 3. 1-й цикл. Структура пакета после сварки

После сварки пакет прокатывался до толщины 0,2 мм и разрезался на отрезки установленной длины, которые использовались для сборки пакетов во 2-м цикле.

На одну из наружных поверхностей ленточных отрезков наносился слой суспензии Si-порошка в поливинилбутирале. После высыхания из них собирался пакет, представлявший собой многослойные слои после 1-го цикла, перемежавшиеся слоями порошка из кремния. Во 2-м цикле режим диффузионной сварки был почти аналогичен первому. Отличие заключалось в более медленном (6,5–7 град./мин) нагреве на отрезке от комнатной температуры до ~600°C, чтобы клей успевал испаряться.

Микроструктура пакета разительно отличалась от той, что была после первой сварки (рис. 4,а).

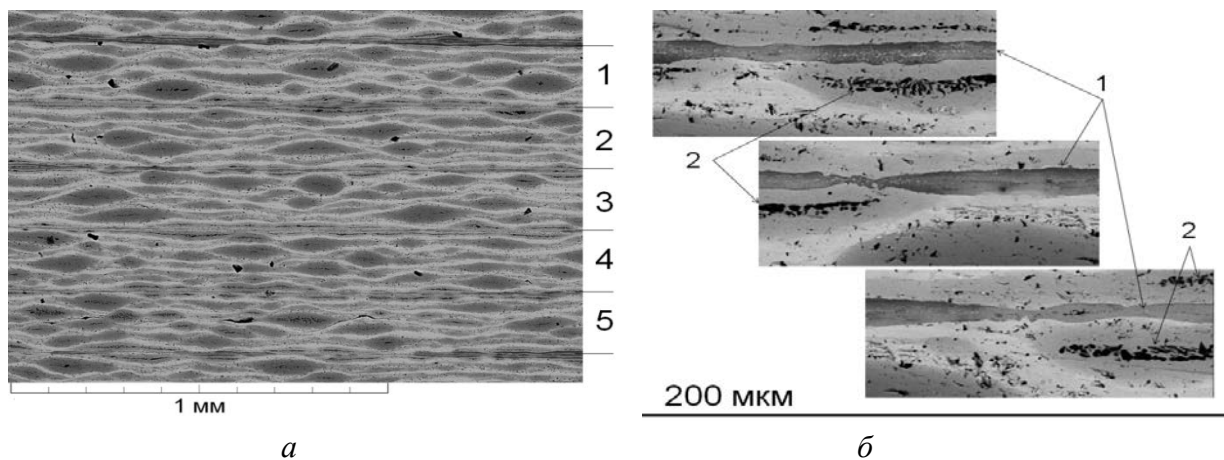


Рис. 4. 2-цикл. Микроструктура поперечного сечения (а) и зоны между прослойками «после 1-го цикла» (б): 1 – слои, образовавшиеся на месте Si-покрытия, 2 – скопления карбидных выделений

Во-первых, существенно нарушилась регулярность расположения слоёв вследствие прокатки. Во-вторых, уменьшилось различие слоёв по световому контрасту в результате их диффузионного взаимодействия. Но, несмотря на это в направлении перпендикулярном поверхности слоев просматриваются «слои после 1-го цикла» (см. 1–5) со слоистой структурой. Они разделены тонкими диффузионными слоями, содержащими Si.

Тонкие слои между прослойками, образовавшиеся при сварке на месте кремниевых покрытий, показаны в увеличенном масштабе на рис. 4,б. Здесь же видны выделения чёрного цвета, консолидирующиеся посередине слоёв Ti-сплава в виде вытянутых скоплений. Характеристика выявленных структурных объектов дается ниже по результатам локального РС-анализа.

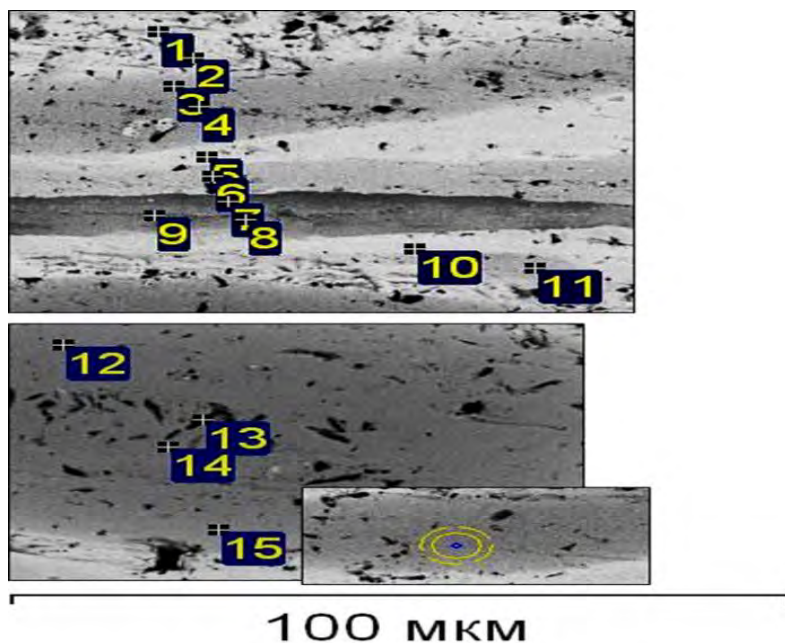


Рис. 5. К результатам РС-анализа: 1-15 – номера спектров; вставка внизу справа – зона влияния характеристического рентгеновского излучения

Структурные составляющие (рис. 5) отличались набором и содержанием элементов (мас.%). (1) Участки серого цвета (спектры 3, 4, 12, 14 и 15) сформировались на месте Ti-слоёв и содержат 51-69%Nb и 24-36%Ti. Остальное – Cr, Mo, C и Al. (2) Слои светло-серого цвета из карбида Me_2C (спектры 6 и 11), где Me – Nb ($75,5 \pm 0,4\%$), Ti ($12,5 \pm 0,1\%$), Cr и Mo. (3) Слои Nb-твердого раствора ($\sim 95,6\%Nb$) с C, Ti и Al (спектр 2). (4) Слои с большой концентрацией Mo ($96,5-73\%$) и C от $\sim 2,6$ до $\sim 8,4\%$ (спектры 6 и 10). Поэтому нельзя отрицать образования карбидной фазы. (5) Включения монокарбида

NbC_{1-x} (спектр 1). (6) Включения (Ti-Nb)-карбида MeC (спектр 13), где Me – Ti и Nb (см. рис. 4,б-2). (7) Слои (спектры 7-9) кремниевое-углеродного соединения с ниобием MeX , где Me – Nb и Ti, X – Si и C (см. рис. 4,б-1).

Список литературы

1. Karpov Mikhail I., Korzhov Valery P. et al. Preparation, structure and high temperature properties of layered Nb/Al- and Ti/Al-composites // J. Intern. Scient. Public.: Materials, Methods and Technologies, 2014, v. 8, p. 177-185.
2. Карпов М.И., Коржов В.П. и др. Микроструктура и критическая плотность тока ленточных композитов с наноразмерными слоями из сверхпроводящих сплавов Nb-Ti // Физика и техника высоких давлений, 2008, т.18, №4, с. 70-76.