

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

ПРОХОРОВ Дмитрий Владимирович

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Nb-Al**

**Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов**

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
Профессор, д.т.н.,
Член-корреспондент РАН
Карпов Михаил Иванович**

Черноголовка 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Жаропрочные сплавы на основе ниобия	13
1.1.1 Ниобиевые сплавы с твердорастворным упрочнением.....	13
1.1.2 Ниобиевые сплавы с дисперсионным упрочнением	14
1.1.3 Ниобиевые сплавы с интерметаллидным упрочнением	16
1.2 Технологии получения жаропрочных сплавов на основе ниобия.....	26
1.2.1 Плавильные технологии	26
1.2.2 Порошковые технологии	27
1.2.3 Слоистые структуры	44
1.3 Вывода к Главе 1.....	51
1.4 Цели и задачи	52
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ И МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ	56
2.1 Исходные материалы	56
2.2 Технологии приготовления порошковых сплавов и слоистых композитов ..	58
2.2.1 Методы прямого смешивания и механического легирования порошков ниобия и алюминия.....	58
2.2.2 Интерметаллидная технология приготовления образцов	63
2.2.3 Технология приготовления многослойных образцов.....	67
2.3. Методы структурных исследований	72
2.3.1. Приготовление металлографических шлифов	72
2.3.2. Рентгеновский методы исследования	72

2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ.....	73
2.4. Методы исследования механических свойств	74
2.4.1. Определение микротвердости	74
2.4.2. Определение кратковременной прочности	75
2.4.3. Испытания на ползучесть (длительную прочность)	77
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ СМЕШИВАНИЕМ И МЕХАНИЧЕСКИМ ЛЕГИРОВАНИЕМ СМЕСЕЙ.....	80
3.1 Особенности микроструктуры и химического состава образцов полученных прямым смешиванием чистых порошков Nb и Al.....	81
3.1.1 Структурно-фазовое состояние образцов полученных прямым смешиванием чистых порошков Nb и Al	81
3.1.2 Результаты измерения механических свойств	89
3.2 Особенности микроструктуры и химического состава образцов полученных механическим легированием чистых порошков Nb и Al.....	90
3.2.1 Структура порошковых смесей размолотых на воздухе.....	91
3.2.2 Структура порошковых смесей размолотых в атмосфере аргона.....	94
3.2.3 Структура образцов, спеченных в вакууме после предварительного компактирования на прессе	97
3.2.4 Структура образцов спеченных под давлением.....	103
3.2.5 Результаты измерений механических свойств.....	108
3.3 Выводы к Главе 3.....	111
ГЛАВА 4. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ СПЛАВОВ ПОЛУЧЕННЫХ ПО ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	113

4.1	Особенности микроструктуры и химического состава образцов первой серии приготовленных смешиванием Nb с порошками Nb ₃ Al и Nb ₂ Al.....	113
4.1.1	Структура порошков раздробленных и размолотых слитков Nb ₃ Al и Nb ₂ Al	113
4.1.2	Структурно-фазовое состояние сплавов приготовленных из порошковых смесей Nb ₃ Al+10 мас. %Nb и Nb ₂ Al+10 мас. %Nb составов	116
4.1.3	Результаты измерений механических свойств.....	119
4.2	Особенности микроструктуры и химического состава образцов второй серии приготовленных смешиванием порошка Nb ₃ Al с механически легированным порошком Nb + 5,1 мас. % Al.....	122
4.2.1	Структура порошковой смеси.....	123
4.2.2	Структурно-фазовое состояние сплавов	123
4.2.3	Результаты измерений механических свойств.....	129
4.3	Особенности микроструктуры и химического состава образцов третьей серии приготовленных смешиванием Nb с порошком Nb ₃ Al	130
4.3.1	Структурно-фазовое состояние сплавов	131
4.3.2	Результаты измерений механических свойств.....	138
4.4	Выводы к Главе 4.....	142
ГЛАВА 5. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ		144
5.1	Особенности микроструктуры и химического состава образцов полученных диффузионной сваркой фольг Nb и Al	144
5.1.1	Структурно-фазовое состояние и термическая стабильность структуры композитов полученных диффузионной сваркой фольг Nb и Al	145
5.1.2	Результаты измерений механических свойств.....	152

5.2 Особенности микроструктуры и химического состава образцов, полученных горячей прокаткой и последующей диффузионной сваркой фольг Nb и Al.....	155
5.3 Выводы к Главе 5.....	166
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	168
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	171

ВВЕДЕНИЕ

В современной энергетике огромную роль играют газовые турбины. Они используются в качестве авиационных двигателей, энергетических установок, газоперекачивающих агрегатов, а также турбинных агрегатов в нефтегазодобывающей промышленности на буровых вышках морских шельфов, где особое значение придаётся жаростойкости турбинных лопаток. Эффективность работы турбин определяется температурой газа перед её входом. Чем выше температура, тем выше тяга двигателя, выше КПД генераторов электрической энергии, меньше загрязнение окружающей среды оксидами углерода, азота и продуктами неполного сгорания топлива, меньше расход топлива на единицу получаемой мощности. Так в период с 1960 по 2010 годы температура газа на входе в турбину авиационных двигателей повысилась с 850–900 до 1650–1750°C. При этом удельный расход топлива уменьшился в 2 раза, тяга увеличилась в 5 раз, выбросы вредных примесей уменьшились в 2 раза.

Требование, предъявляемое двигателю нового поколения – это повышение температуры газа перед входом в турбину до 1850–1950°C [1]. Энергетическая целесообразность этого очевидна. Однако технически решить эту задачу трудно. Основная проблема – материал турбинной лопатки, являющейся самой нагруженной деталью турбины. В настоящее время лопатки изготавливают методом направленной кристаллизации из сложнолегированных никель-алюминиевых сплавов на основе эвтектики Ni–Ni₃Al. Температура плавления этих сплавов находится вблизи 1400°C, что приблизительно на 200°C ниже, чем температура газа на входе в турбину. Чтобы лопатка выдерживала такую рабочую температуру, лопатку охлаждают, продувая через специально сделанные в ней каналы сжатый воздух, отбираемый от компрессора двигателя, до собственной температуры 1100–1150°C. Проблема заключается в том, что для дальнейшего повышения температуры газа потребуются снова отбирать у компрессора мощность для более интенсивного охлаждения лопаток. В результате, общий

прирост мощности, то есть то, к чему стремились, окажется незначительным. Следует отметить, что в настоящее время такой ресурс практически исчерпан.

Единственным решением проблемы может быть создание новых жаропрочных материалов с более высокими температурами плавления и, поэтому, способных работать при более высоких температурах и менее интенсивном охлаждении, а лучше и вовсе без охлаждения.

Повышение рабочих температур в камере сгорания двигателя требует применения более жаростойких и жаропрочных материалов для изготовления турбинных лопаток и других элементов газового тракта.

Одними из главных претендентов являются сплавы на основе тугоплавких металлов и, в частности, ниобия.

Актуальность работы определяется необходимостью разработки научных подходов, новых составов и технологических принципов получения жаропрочных сплавов нового поколения, предназначенных для работы при высоких температурах, а также выявления взаимосвязи между структурой и механическими свойствами сплавов.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в соответствии с тематическими планами по следующим проектам:

- Государственный контракт от «13» сентября 2010 г. № 14.740.11.0145 "Создание новых жаропрочных сплавов систем Nb–Si и Nb–Al для авиационных и энергетических газотурбинных двигателей нового поколения"
- Проект РФФИ 13-03-12220 офи_м «Жаропрочные материалы нового поколения – естественные и искусственные композиты на основе сплавов систем ниобий-кремний, ниобий-алюминий, титан-алюминий с интерметаллидным упрочнением»

Цель работы:

– разработать лабораторные технологии получения жаропрочных сплавов Nb–Al, взяв за основу классический метод порошковой металлургии и диффузионную сварку под давлением многослойных пакетов Nb/Al, объединенную с горячей прокаткой;

– сравнив преимущества и недостатки обеих технологий, сформулировать предварительные условия для дальнейшего развития использованных в работе методов.

Для выполнения поставленной цели в диссертации потребовалось решать следующие задачи.

1. В части метода порошковой металлургии:

– исследовать зависимость фазового состава структуры спеченных образцов сплавов Nb–Al от способов приготовления начальных порошковых смесей: прямого смешивания порошковых компонентов сплава, механического легирования порошковых смесей, смешивания порошка ниобия с прекурсорами интерметаллических соединений;

– исследовать изменение микроструктуры и механических свойств спеченных сплавов в зависимости от режимов спекания и последующей термической обработки;

2. В части исследования многослойных структур получаемых методами диффузионной сварки (ДС) и горячей прокатки (ГП):

– исследовать изменение фазового состава слоистой структуры в многослойных композитах Nb/Al, полученных диффузионной сваркой и диффузионной сваркой в комбинации с горячей прокаткой, от температурно-временных условий ДС и нагрева под прокатку и отношения $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$, где t_{Nb} и t_{Al} – толщины ниобия и алюминия соответственно;

– исследовать зависимость механических свойств от отношения $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$.

3. Установить связь между высокотемпературными механическими свойствами образцов, полученных по обеим технологиям, и структурно-фазовым составом сплавов Nb–Al.

Основные положения, выносимые на защиту.

Новые обобщённые данные о влиянии фазового состава ниобий-алюминиевых сплавов на их физико-механические свойства.

Закономерности структурообразования Nb-Al сплавов в зависимости от основных параметров технологических процессов при их получении.

Результаты исследования влияния содержания алюминия или интерметаллидов алюминия на формирование микроструктуры и механические свойства сплавов на основе системы Nb–Al.

Результаты исследования влияния механического легирования и атмосферы приготовления смесей на формирование структурно-фазового состава сплавов и их механические свойства.

Экспериментальные результаты измерения прочности Nb-Al сплавов на изгиб при различных температурах.

Экспериментальные результаты оценки высокотемпературной скорости деформации ползучести полученных сплавов, упрочненных интерметаллидами алюминия.

Научная новизна работы заключается в расширении и углублении представлений о закономерностях структурообразования в зависимости от использования различных технологий приготовления сплавов на основе системы Nb–Al. В связи, с чем были разработаны лабораторные технологии получения жаропрочных сплавов на основе системы Nb–Al различными методами порошковой металлургии и создания многослойных материалов, представляющих собой чередующиеся слои твердого раствора на основе ниобия и слоев комплекса интерметаллидов ниобия с алюминием. Экспериментально установлено, что смешивание порошка ниобия с прекурсорами интерметаллических соединений и технология создания многослойных структур позволяет более точно регулировать структурно-фазовое состояние получаемых сплавов, благодаря которому возможно получать сплавы с меньшим содержанием выделений различных окислов.

Практическая ценность

1. Проведенные исследования позволяют внести вклад в понимание природы структурообразования при использовании различных технологий приготовления сплавов на основе системы Nb–Al, а также в создание научных основ разработки новых, жаропрочных материалов с высокими физико-механическими свойствами.

2. Разработанные модельные материалы и технологии могут быть рекомендованы в качестве основы для разработки промышленных высокотемпературных жаропрочных материалов нового поколения, с высокой удельной прочностью, работающих в условиях повышенных нагрузок и температур, в частности, для изготовления деталей горячего тракта ГТД, и технологии их производства,

3. Основные результаты работы использованы при выполнении ГК № 14.740.11.0145 от 13 сентября 2010 г. в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по теме «Создание новых жаропрочных сплавов систем Nb–Si и Nb–Al для авиационных и энергетических газотурбинных двигателей нового поколения» и Проекта РФФИ 13-03-12220 офи_м «Жаропрочные материалы нового поколения – естественные и искусственные композиты на основе сплавов систем ниобий-кремний, ниобий-алюминий, титан-алюминий с интерметаллидным упрочнением», а также могут быть полезны для студентов, аспирантов и специалистов, занимающихся исследованиями в области создания и применения жаропрочных материалов нового поколения.

4. По результатам диссертационной работы получены патенты на изобретение «Жаропрочный материал на основе ниобия и способы его получения» (патент РФ № 2469119 от 10.12.2012 г.) и «Жаропрочный дисперсно-упрочненный сплав на основе ниобия и способы его получения» (патент РФ № 2464336 от 20.12.2012 г.)

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов диссертационной работы обусловлена использованием современного оборудования и подтверждена значительным количеством экспериментальных результатов, полученных с использованием современных методов исследования структуры, фазового состава и свойств изучаемых сплавов, а также результатами статистической обработки результатов экспериментов и сопоставлением полученных в диссертации результатов с результатами других авторов.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: II Московские чтения по проблемам прочности материалов (Москва – Черноголовка, 2010); IV Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2011); VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011); V Международная школа «Физическое материаловедение», VI Всероссийская молодежная научная конференция "Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений" (Тольятти, 2011); Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2011, 2015); III и V Международная конференция «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии» (Ижевск, 2011, 2015); 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 2011); VI и VII Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2012, 2014); VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» и II Всероссийская школа молодых учёных по кинетике и механизму кристаллизации (Иваново, 2012); II Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2012); Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013, 2015); Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2012, 2014); VII и VIII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2012, 2014); 18 Plansee Seminar – International Conference on Refractory Metals and Hard Materials (, Reutte/Austria, 2013); XXI Петербургские чтения по проблемам прочности к 100-летию со дня рождения Л.М. Качанова и Ю.Н. Работнова (Санкт-Петербург, 2014); VII Международная конференция «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (Тамбов, 2013); 10th International Congress Machines,

Technologies, Materials 2013, MTM2013 (Varna/Bulgaria, 2013); 15th International Symposium «Materials, Method and Technologies» (Sunny Beach Resort/Bulgaria, 2013); XXV Российская конференция по электронной микроскопии и 2-я Школа молодых учёных «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (Черноголовка, 2014); XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015); Шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная 90 - летию со дня рождения проф. Ю.А. Скакова (Москва, 2015).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 22 публикациях, в том числе 5 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 2 патентах РФ и 15 публикациях в материалах международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Основные положения результатов диссертационной работы основываются на исследованиях, выполненных лично или при непосредственном участии автора. Автор принимал непосредственное участие в разработке методик проведения экспериментов, проведении экспериментов, обсуждении, анализе и оформлении результатов в виде научных публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка литературы. Работа изложена на 190 страницах, содержит 94 рисунков и 38 таблиц. Библиография включает 184 наименования.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Жаропрочные сплавы на основе ниобия

Исследования возможности создания жаропрочных сплавов на основе ниобия можно условно разделить на сплавы с твердорастворным, дисперсионным и интерметаллидным упрочнениями. Хотя, в действительности, сплавы имеют два или все три вида упрочнения.

1.1.1 Ниобиевые сплавы с твердорастворным упрочнением

Основным методом получения ниобиевых сплавов с твердорастворным упрочнением является легирование ниобия вольфрамом, молибденом, цирконием, титаном и другими элементами. Наиболее подробно результаты исследований Nb-сплавов и их практической реализации изложены в работах [2-8]. Конструкционные сплавы с чисто твердорастворным упрочнением (сплавы системы Nb-W, Nb-Zr и Nb-Ti) не получили широкого применения из-за их невысоких прочностных свойств при температурах выше 1000°C. Это связано с тем, что твердорастворное упрочнение эффективно лишь при температурах не выше 0,65 $T_{пл}$ матрицы, вследствие увеличения скоростей диффузии атомов при высоких температурах. Однако интерес к сплавам этой группы сохраняется и в настоящее время, благодаря их высокой коррозионной стойкости в расплавах щелочных металлов. Примером является сплав, представленный в работе [9], имеющий состав: 4,5-6,0W; 0,5-1,5Zr; 0,01C; 0,0-0,03O; 0,02%N и остальное – ниобий. Сплав выплавлялся методом четырехкратной электронно-лучевой плавки в виде слитка диаметром 67 мм, далее его экструдировали, ковали и прокатывали при 500-900°C до получения листов толщиной 1-2 мм или прутка диаметром 15 мм. Далее проводился рекристаллизационный отжиг при 1200-1350°C. Механические свойства сплава после отжигов, указаны в таблице 1.1. Сплав

относится к среднежаропрочным материалам, отличается удовлетворительной обрабатываемостью и хорошо совместим с жидким литием.

Таблица 1.1. Механические свойства сплава Nb-(4,5-6)W-(0,5-1,5)Zr-(0,01-0,03)O-0,01C-0,02%N после рекристаллизации [9]

Температура отжига, °C	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
После прокатки	705-751	460-532	4-7
1200°C	465-555	375-394	24-30
1250°C	470-546	365-382	26-32
1350°C	446-512	325-369	30-37

Авторы работы [10] представили результаты высокотемпературных испытаний близкого по составу и полученного по такой же технологии сплава Nb-5W-2Mo-1Zr-0,07%C. При 1650°C его предел прочности $\sigma_B = 61,8-62,3$ МПа, а предел текучести $\sigma_T = 46,2-49,5$ МПа.

1.1.2 Ниобиевые сплавы с дисперсионным упрочнением

Большое внимание исследователей уделяется сплавам, упрочнение которых может осуществляться за счет дисперсных выделений фаз внедрения [2-8, 11-18]: интерметаллидов, карбидов, оксидов и нитридов, в основном, титана, циркония, гафния, сродство которых к углероду, кислороду и азоту выше, чем у ниобия. Выделившиеся дисперсные частицы, как правило, не растворяются, не коагулируют и химически не взаимодействуют в Nb-матрице и, поэтому, эффект от их упрочнения сохраняется вплоть до $0,8T_{пл}$. Таким действием дисперсионное упрочнение даёт возможность поднять границу жаропрочности.

По данным работ [2-8, 11-18], посвященных исследованию тройных фазовых диаграмм Nb-Me_{IV}-X, где: X = O, N, C и B, а Me_{IV} = Ti, Zr и Hf, они характеризуются двумя типами изотермических сечений. К первому типу (рисунок 1.1,а и б) относятся те, где Nb находится в бинарных эвтектических равновесиях с Me_{IV}X. Следовательно, на фазовой диаграмме Nb-Me_{IV}-(O, N) появляется область псевдо двойной эвтектики (рисунок 1.1,в). Тройные

равновесия Nb-Nb₂X-Me_{IV}X в системах, содержащих углерод, предотвращают образование полностью псевдо бинарной области (рисунок 1.1,з). Но в пределах определенного диапазона концентраций, здесь – это вдоль направления Nb-Me_{IV}C, наблюдается область двухфазного равновесия между Nb и (Nb,Me_{IV})C. Последний представляет собой взаимный твердый раствор между NbC и Me_{IV}C. Область Nb-Me_{IV}C можно рассматривать как частично псевдо бинарной.

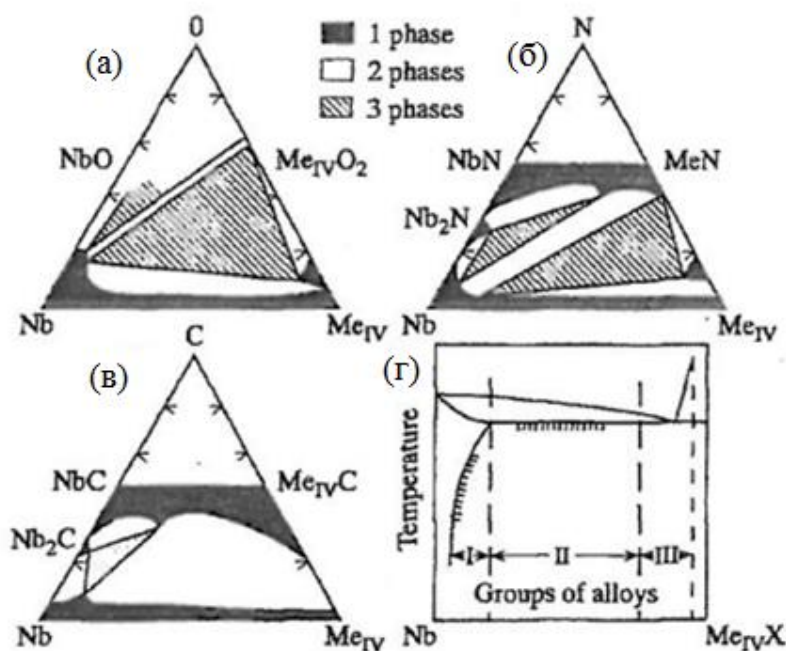


Рисунок. 1.1. Изотермическое (а)-(в) и псевдо бинарное (з) сечения фазовых диаграмм Nb-Me_{IV}-X, где: X = O, N и C [15]

Особенное внимание к этому классу Nb-сплавов уделили Шефтель Е.Н. и Банных О.А. [2-8]. Самыми эффективными упрочнителями оказались нитриды металлов IV группы (титан, цирконий, гафний), далее следовали карбиды и оксиды. Так при объемном содержании фазы внедрения 4% (см. рисунок 1.1) кратковременная прочность σ_b доэвтектических сплавов при 1100°C с нитридами составляла 600, карбидами – 300 и оксидами – 250 МПа (объемная доля оксидов – 1%).

Как и сплавы с чисто твердорастворным упрочнением эти сплавы получают путем обработки давлением слитков электронно-лучевой или зонной плавки и последующей специальной термообработки или химико-термической обработки для получения дисперсных выделений соответствующих фаз внедрения.

Интерес представляют также сплавы ниобия с объемной долей карбидов, равной 6-12% [11-15, 18], – это сплавы эвтектического типа (см. рисунок 1.1). Полученные по обычной технологии, они обладают высокой жаропрочностью ($\sigma_b = 450$ МПа при 1100°C), но низкой пластичностью при комнатной температуре ($\delta < 1\%$) из-за неблагоприятного структурного состояния в виде эвтектики с сеткой крупных карбидов по границам зерен. Однако в работах [11-18] удалось существенно повысить пластичность этих сплавов, используя метод направленной кристаллизации. Так, сплав, содержащий в виде волокон 17 об.% карбида в Nb-матрице, по 100-часовой удельной прочности при 1200°C превосходил применявшиеся в то время промышленные жаропрочные сплавы.

1.1.3 Ниобиевые сплавы с интерметаллидным упрочнением

Особенностью сплавов с интерметаллидным упрочнением является высокая прочность при высоких температурах, но недостаточная пластичность при комнатной температуре.

Сложность решения этой задачи состоит в том, что высокая прочность подобных сплавов в сочетании с достаточной пластичностью достигается лишь в случае, если элементы прочной интерметаллидной фазы, обладающей низкой

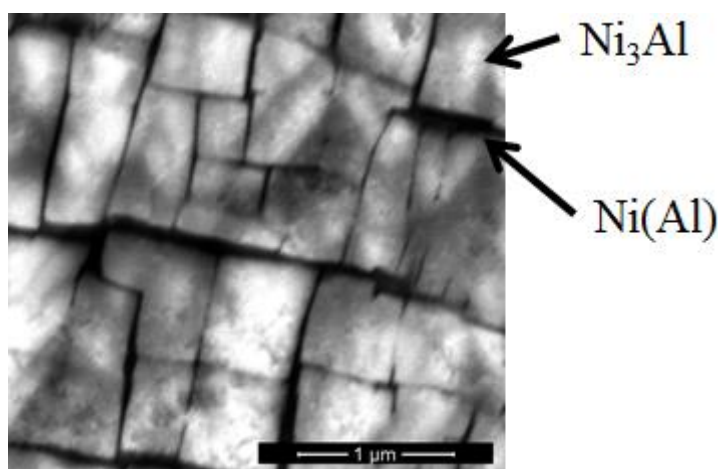


Рисунок. 1.2. Микроструктура никель-алюминиевого жаропрочного сплава. Тёмные прослойки – Ni-твёрдый раствор

пластичностью, чередуются с элементами пластичной матрицы. Это, например, удастся реализовать в никелевых жаропрочных сплавах, где интерметаллидная фаза Ni_3Al когерентно связана с неупорядоченным твёрдым раствором на основе никеля, расположенном в виде прослоек толщиной менее 100 нм (рисунок 1.2).

1.1.3.1 Ниобиевые сплавы на основе системы Nb-Si

В США основное внимание при разработке жаропрочных сплавов обращено на сплавы системы Nb-Si (рисунок 1.3) [19-24], как на Nb-сплавы с интерметаллидным упрочнением. Значительный интерес к ним обусловлен подобием систем Nb-Si и Ni-Al (рисунок 1.4) в области концентраций 1-15% легкоплавкого компонента. Интерметаллическое соединение Nb_3Si также, как и Ni_3Al , образуется по перитектической реакции, но при значительно более высокой температуре, равной 1940°C , а температура эвтектики составляет 1920°C . Основным отличием диаграммы Nb-Si от системы Ni-Al является превращение интерметаллида Nb_3Si в другой – Nb_5Si_3 при температуре 1770°C путем выделения из него избыточного ниобия.

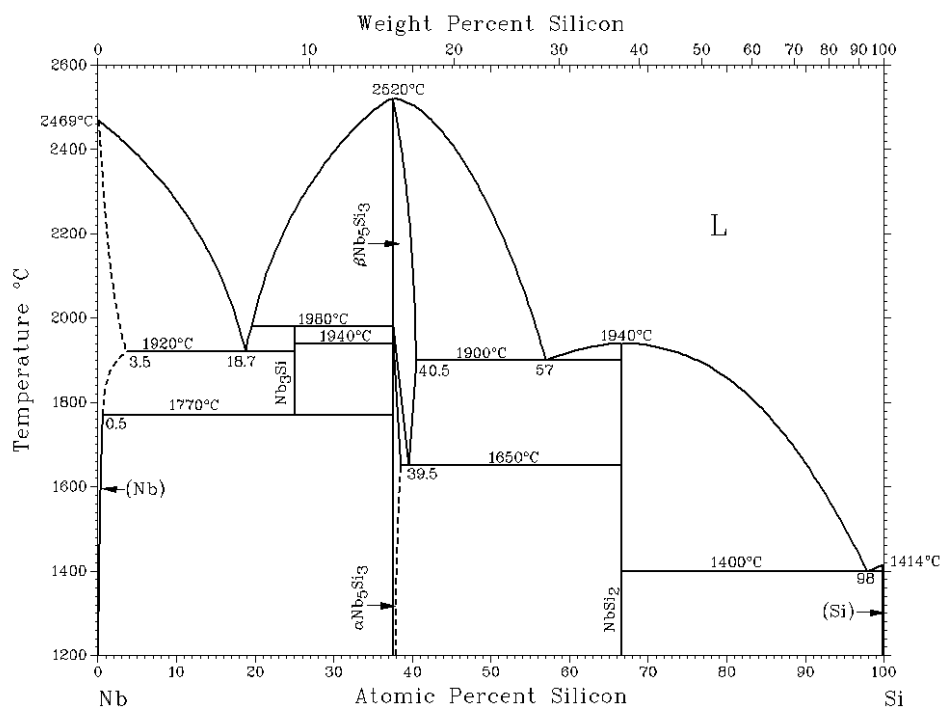


Рисунок. 1.3. Диаграмма состояния системы Nb-Si [19]

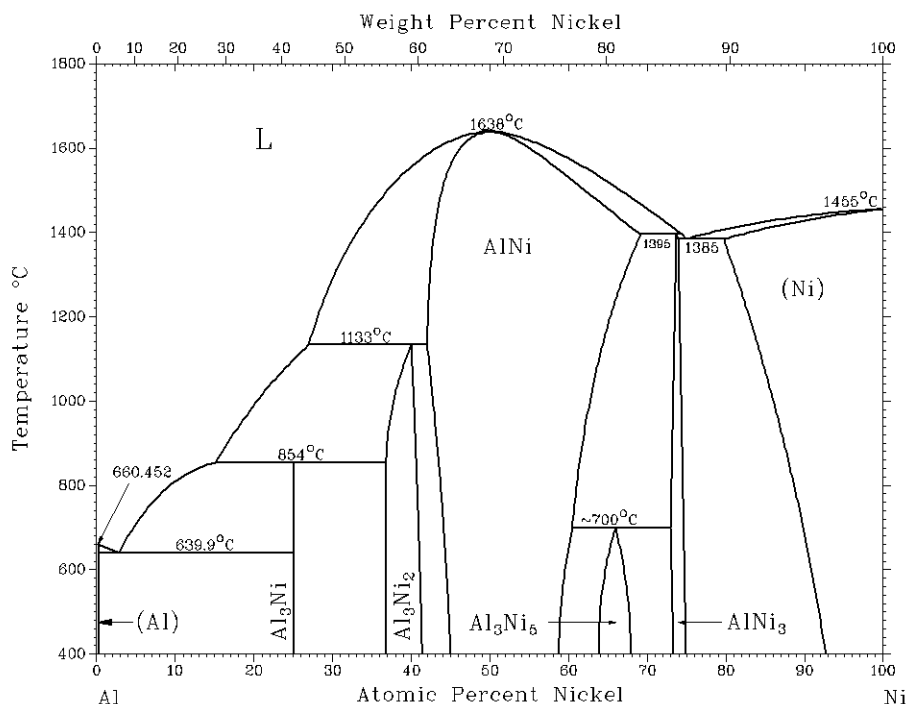


Рисунок. 1.4. Диаграмма состояния системы Ni-Al [19]

В [20-24] и последующих работах сплавы этой системы позиционируются как жаропрочные материалы, способные работать при температурах выше 1150°C и, в том числе, в газотурбинных двигателях. Причем, если в работах по сплавам с алюминидным упрочнением [33-39] преимущество отдавалось двухфазным сплавам типа интерметаллид-интерметаллид, эти исследования велись в основном с двухфазными сплавами типа твердый раствор ниобия-интерметаллид Nb_3Si или твердый раствор ниобия-интерметаллид Nb_5Si_3 . Отмечается, что эти сплавы отличаются сочетанием хорошего сопротивления хрупкому разрушению при комнатной температуре и высокой жаропрочностью при высоких температурах. Для улучшения этих качеств и повышения сопротивления окислению их легируют дополнительно хромом, титаном, гафнием, бором и алюминием. В итоге часть элементов оказывается в твердом растворе, а часть образует дополнительные фазы типа сложных фаз Лавеса.

Результаты испытаний на ползучесть сплавов Nb-8 ат. %Hf-25 ат. %Ti-(12-22) ат. %Si при 1200°C приводятся в работе [20]. Сплавы получали направленной кристаллизацией по методу Чохральского, расплав из высокочистых компонентов

находился во взвешенном состоянии. Организация взвешенного состояния достигалась в холодном тигле, в котором сплав плавился в конкретно для такого случая сформированной геометрической конфигурации электромагнитного поля. Приведенные в работе фотографии микроструктуры поперечные сечения слитков не свидетельствовали о наличии морфологического порядка. Тем не менее, измеренные скорости ползучести под напряжениями 210 и 250 МПа оказались высокими – 2×10^{-8} и 6×10^{-8} сек⁻¹ соответственно.

Было также показано [25], что направленность структуры эвтектики в сплавах ниобия с 12-25 ат.% кремния, может быть достигнута также методом бестигельной электронно-лучевой плавки.

Многокомпонентный сплав Nb-20Ni-11Si-1Ge-6Cr-3Fe-2,5Al-2Hf-1,3 ат.%Sn изучался с целью повышения его жаростойкости [26]. По мнению авторов это было основным препятствия для его широкого применения в качестве жаропрочного материала. При индукционной плавке использовали шихту, состоящую из компонентов сплава и мастер-сплава. Далее из части сплава получали порошки методом газовой атомизации. Их компактировали методом горячего изостатического прессования. Структура плавленных образцов состояла из твердого раствора, фазы Nb₅Si₃ и небольшого количества Лавес-фазы. Аналогичной по фазовому составу, но более мелкодисперсной (с размером зерен в 3-5 раз меньше), была структура образцов, полученных по порошковой металлургии. Порошковый сплав отличался от плавленного наличием в структуре твёрдорастворного каркаса, что делало его более пластичным. Вплоть до 800°C оба сплава хорошо сопротивлялись окислению. При температуре же 1200°C их интенсивное окисление начиналось по прошествии 2×10^4 с или 5,5 ч. Но металлокерамические образцы имели всё-таки более высокую коррозионную стойкость.

Сплав Nb-25 ат.%Si-12,5 ат.%В интересен своим составом [27]. Авторы ставили задачу создать жаропрочный материал методом механического легирования. Размол проводился в планетарной шаровой мельнице в атмосфере аргона с использованием стальных шаров при скорости 10 об/мин и отношении

вес шаров/вес смеси, равном 10/1. Далее порошки отжигали при 1700°C в течение 2 ч. По данным рентгеноструктурного анализ в спектре отсутствовали линии кремния уже после 5-часового размола. После размола в течение 14 ч порошки приобретали округлую форму и имели однородное распределение по размерам. Прессование и отжиг в вакууме формировали в образцах двухфазную структуру из Nb-твердого раствора и Nb₅SiB₂. Было обнаружено небольшое количество неизвестной T2-фазы. В фазе Nb₅SiB₂ наблюдались поры диаметром 0,5-2 мкм. На поверхности образцов образовывался тонкий слой чистого ниобия. Этот эффект авторы связывают с испарением бора и кремния с поверхности образца при отжиге. Данные о механических свойствах не приводятся.

Известно [28], что методом механического легирования получали аморфные сплавы двух составов: Nb_{62,5}Si_{37,5} и Nb₇₅Si₂₅.

Последнее десятилетие отмечается небывалым интересом к исследованиям жаропрочных сплавов на основе системы Nb-Si в КНР. В обзоре [29] отмечается, что эти сплавы являются новым поколением материалов для создания авиационных и ракетных двигателей и способны работать при 1600°C и выше.

В 2004-2008 годах в Евросоюзе велись исследования по международному проекту “Ultra high Temperature Materials for Turbines” [30]. Его целью было создание новых сплавов на основе систем Nb-Si и Mo-Si и технологий их получения. Некоторые результаты этого проекта опубликованы в работе [31]. Исследования коррозионной стойкости в среде горящего керосина и измерения высокотемпературной ползучести проводили на сплаве Mo-2,7Nb-9Si-8%B и двух многокомпонентных сплавах ниобия, состав которых не раскрывается, Nb-Ti-Mo-W-Si и Nb-Ti-Hf-Cr-Al-Si. Молибденовый сплав получали по сложной технологии, включавшей механическое легирование порошков, холодное прессование, спекание, горячее изостатическое прессование. Ниобиевые сплавы получали методом электродуговой плавки. На вырезанные из слитков образцы для коррозионных испытаний наносили специальные покрытия. Полученные результаты показали, что минимальная скорость ползучести при 1200°C и

нагрузке 200 МПа у Мо-сплава составила $1 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, в то время как у Nb-сплавов в тех же условиях – на порядок выше.

Авторами работы [32] с использованием программы MICRESS предложена модель развития микроструктуры эвтектического сплава Nb-16 ат. %Si (см. рисунок 1.3). Необходимость моделирования обосновывалась сложностью многокомпонентных диаграмм состояния и связанных с этим трудностей разработки составов новых жаропрочных материалов. Модель учитывает такие параметры как скорость теплоотвода, отношение скоростей диффузии легирующих элементов из жидкой фазы в твердую, поверхностную энергию границы раздела жидкость-твердая фаза.

1.1.3.2 *Ниобиевые сплавы на основе системы Nb-Al*

Второй системой, которая может стать фундаментом разработки новых жаропрочных сплавов на основе ниобия с интерметаллидным упрочнением, является система Nb-Al с каркасом из интерметаллического соединения Nb_3Al , образующимся по перитектической реакции (рисунок 1.5) при 2060°C . При этом эвтектика фазы Nb_3Al с ниобием отсутствует. Последнее затрудняет использование метода направленной кристаллизации при плавке, но позволяет использовать управление структурой с помощью старения твердого раствора на основе ниобия, полученного либо обычной вакуумной плавкой, либо методами порошковой металлургии.

Основную упрочняющую роль, в данных сплавах, должен играть интерметаллид Nb_3Al . В равновесном состоянии он имеет кубическую решетку типа A15 (рисунок 1.6), которая хорошо известна как решетка большинства перспективных, до открытия высокотемпературной сверхпроводимости, сверхпроводников II рода, подобных Nb_3Sn , освоенного в настоящее время отечественной промышленностью.

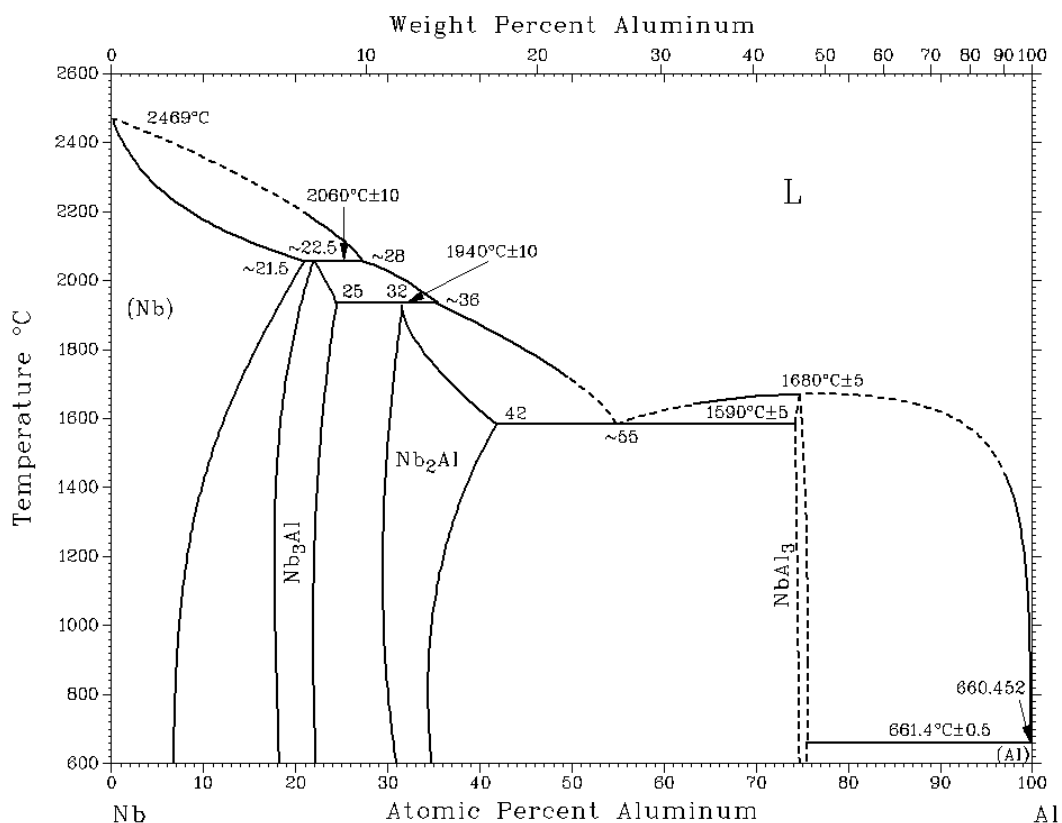


Рисунок. 1.5. Диаграмма состояния системы Nb-Al [19]

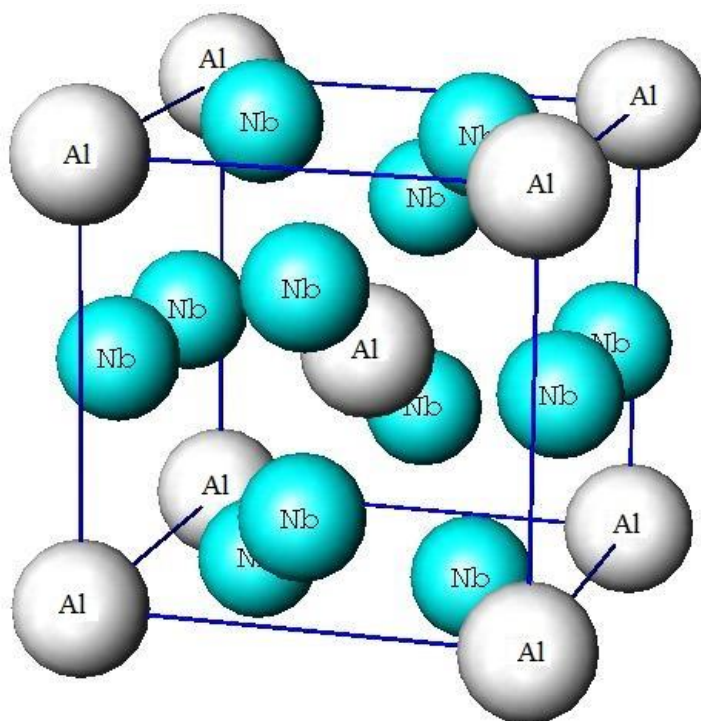


Рисунок. 1.6. Изображение кубической решетки интерметаллида Nb₃Al типа A15

В 90-е годы внимание исследователей обращалось к сплавам системы Nb-Ti-Al [33-38] в области концентраций алюминия от 37,5 до 50 ат.% при равных

атомарных долях титана и ниобия. При кристаллизации этих сплавов образуется ОЦК-твердый раствор (β -фаза). Ниже 1200°C сплав становится двухфазным в результате распада на два интерметаллических соединения: $\sigma(\text{Nb}_2\text{Ti})\text{Al}$ и $\gamma(\text{NbTi})\text{Al}$. Но быстрое охлаждение не приводит к распаду β -фазы. Поэтому распадом твердого раствора при термообработке можно управлять структурным состоянием сплава. При 1200°C сплавы обладали высокой прочностью на сжатие, равной 390 МПа, высокая же жаростойкость в окислительной среде достигалась за счёт повышенной концентрации титана и алюминия. Сплавы выплавляли с помощью дуговой и индукционной плавки или последовательным их осуществлением и исследовали в литом состоянии и после термической обработки. В работе [37] показана возможность приготовления литых сплавов, содержащих одну β -фазу и, поэтому, деформируемых при комнатных температурах путем активации одной или более систем скольжения: $\langle 111 \rangle \{110\}$, $\langle 111 \rangle \{112\}$ и $\langle 111 \rangle \{123\}$. Однако в результате термообработки после выделения фазы Nb_3Al сплав с 10 ат.% Ti деформировался уже только при температурах выше 400°C при активации одной или обеих систем скольжения: $\langle 001 \rangle \{010\}$ и $\langle 001 \rangle \{210\}$.

Легирование сплавов системы Nb-Ti-Al иттрием оказывало положительное влияние на механические свойства, что значительно повышало предел прочности вследствие выпадения фазы Y_2Al по границам зерен [39]. Сплав получался с более тонкой структурой равноосных зерен за счет удерживания их границ в процессе кристаллизации. Кроме того иттрий изменял межкристаллитный тип разрушения на смешанный – межкристаллитный с транскристаллитным.

Интенсивные исследования алюминидных сплавов ниобия проводились в Японии [40-46]. Так, интересной в методическом плане является работа [40]. В ней рассматривается влияние суммарного содержания Al и Si в Nb-твердом растворе на свойства трехфазного композита Nb–Nb₃Al–Nb₅Si₃. Результат оказался тривиальным: чем меньше содержание упрочняющих фаз в твердом растворе, тем выше вязкость разрушения при высоких температурах. Логическим продолжением этих исследований стали работы [41], в которых рассматривалось

влияние на свойства сплава соотношения количеств пластичной β -фазы (Nb_{ss}) и прочной δ -фазы (Nb_3Al), при содержании в сплавах 10 мол.% Ti. Результаты механических испытаний на сжатие показали, что увеличение объемной доли β -фазы допускало деформировать сплав при более низких температурах, но его предел текучести начинал падать уже при 1200°C. Но, сплавы с содержанием 50 об.% δ -фазы обладали высокой прочностью вплоть до 1200°C, превосходя прочность Ni-суперсплавов. Кроме того, авторы наблюдали аномальное упрочнение однофазных β -сплавов и сплавов, содержащих β -фазу, при промежуточных, приблизительно 500°C, температурах.

В другой работе [42] было показано, что добавление титана в количестве 20 мол.% не влияет на жаропрочность сплавов Nb-Al, полученных электродуговой плавкой, но улучшает их жаростойкость и увеличивает ударную вязкость при комнатной температуре, доводя ее до $12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Прочность алюминидов при температурах вплоть до 1400°C, полученных различными видами плавок, исследовали методом измерения микротвёрдости по Виккерсу [43]: Nb_2Al и NbAl_3 – вакуумная индукционная, Nb_2Al – электроннолучевая плавкой и Nb_3Al – дуговая плавка.

В данной работе проводили высокотемпературные измерения микротвердости по Виккерсу с различным временем выдержки нагрузки (от 1 с до 1000 с) и постоянной скоростью нагружения. Анализ микроиндентирования ползучести проводили согласно методике Аткинса с соавторами [44], который был применен к другим интерметаллическим систем описанным в [45-46]. Вкратце, этот анализ зависит от линейности логарифма твердости от логарифма времени при нагрузке при двух температурах или более. Эта линейность используется для определения значения p_0 , твердости в точке момент времени t_0 , когда нагрузка полностью прикладывается (0,5 с). Наклон этой линейности используется для определения n , показателя степени для ползучести. Определенные таким образом значения используются в сочетании с начальным выражением Аткинса [44]:

$$p^{-n/3} - p_0^{-n/3} = A \exp(-Q/3RT)(t^{1/3} - t_0^{1/3})$$

По которой можно переделить Q , энергию активации ползучести.

Из температурных зависимостей микротвёрдости (рисунок 1.7) для Nb_3Al , авторами были определены показатель степени (n) при температурах $> 800^\circ C$. Которые равны соответственно 4,22 и 531 $KJ \cdot mol^{-1}$.

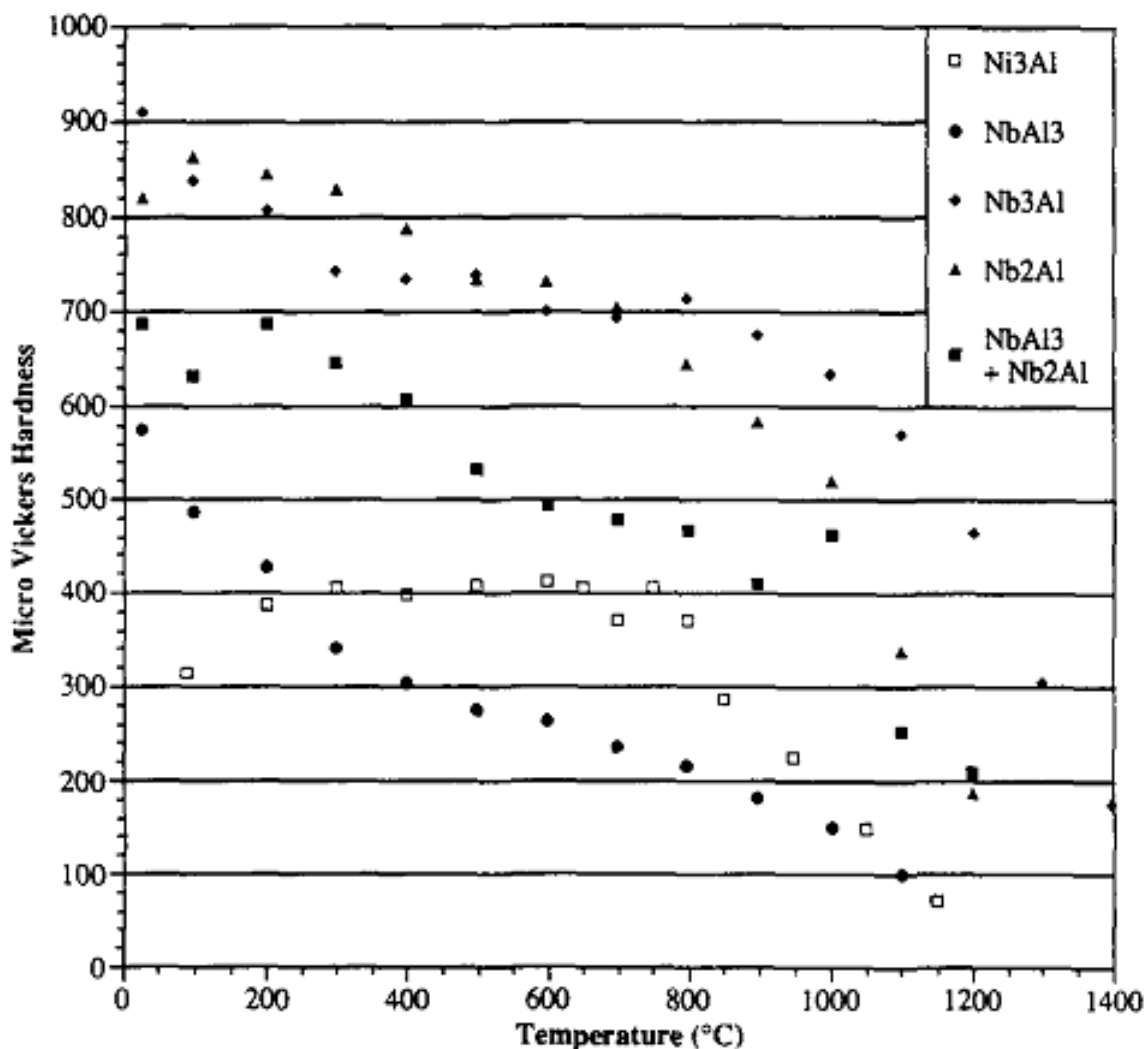


Рисунок. 1.7. Зависимость микротвердости интерметаллидов ниобия с алюминием от температуры испытания [43]

Сплавы Nb-Al с танталом, полученные дуговой плавкой с нерасходуемым электродом, исследовали в работах [47, 48]. После плавки они подвергались изотермической ковке и термообработке. Оказалось, что содержание тантала не влияло на фазовый состав сплавов и структурный размер зерна. Но зато их прочность сильно зависела от соотношения объемных долей твердого раствора Nb_{ss} и интерметаллида Nb_3Al : увеличение доли Nb_{ss} снижало прочностные свойства при всех температурах. Тантал не оказывал существенного влияния и на

механические свойства твердого раствора при комнатной температуре, но повышал жаропрочность сплавов. Кроме того [48], в присутствии тантала увеличение доли Nb_{ss} повышало вязкость разрушения и усталостную прочность сплава при комнатной температуре: 1.1, 6.5 и 7.2 МПа·м^{1/2} соответственно для Nb_3Al , Nb-18%Al и Nb-18%Al-10%Ta.

Интересны результаты исследования эвтектических сплавов на основе интерметаллических соединений Nb_3Al и Nb_2Al , полученных методом направленной кристаллизации [49-54]. Такие сплавы имели однородную преимущественно направленную пластинчатую и/или волокнистую структуру. Они отличались высокой стабильностью структуры при повышенных температурах и большой твердостью, но из-за отсутствия пластичной составляющей имели низкую ударную вязкость. Кроме того, отмечалась их невысокая жаростойкость, обусловленная отсутствием алюминия, несвязанного в интерметаллиды, который мог бы образовывать жаростойкие окислы Al_2O_3 .

Из выше изложенного следует, что область применения сплавов с твердорастворным упрочнением ограничивается температурами не более 0,65 $T_{пл}$ матрицы, вследствие увеличения скоростей диффузии атомов; сплавов с дисперсионным упрочнением – 0,8 $T_{пл}$, за счет более низкой подвижности дисперсных частиц. Тогда как область применения сплавов с интерметаллидным упрочнением ограничивается температурой плавления основы. Поэтому сплавы с более тугоплавкой основой – интерметаллидом могут обеспечить более высокие рабочие температуры.

1.2 Технологии получения жаропрочных сплавов на основе ниобия

1.2.1 Плавильные технологии

Чаще всего жаропрочные сплавы на основе ниобия получают дуговой и электронно-лучевой плавкой, после которых требуется изменение их структуры. Поэтому, после плавки слитки подвергают ряду термических, термомеханических

и механических обработок. Электронно-лучевая плавка обычно используется для выплавки конструкционных ниобиевых сплавов с дисперсионным и твердорастворным упрочнением.

Дуговая и индукционная плавки, применяются также для выплавки мастер - сплавов, изготовления порошковых прекурсоров, а так же сплавов с дисперсным и интерметаллидным упрочнениями.

Однако приготовление ниобиевых сплавов плавильными способами осложнено высокими температурами плавления и химической активностью компонентов. Поэтому, возникает ряд проблем, связанных с обеспечением температур плавления, подбором тигля из огнеупорного материала с достаточной прочностью и инертностью по отношению к расплаву.

1.2.2 Порошковые технологии

Альтернативой плавильным технологиям получения тугоплавких сплавов на основе системы Nb-Al является порошковая металлургия [55-146]. Метод порошковой металлургии традиционно включает следующую последовательность отдельных операций: приготовление порошков или их смесей, компактирование и спекание порошков.

Первая операция может иметь несколько вариантов:

- классический метод прямого смешивания порошков,
- механическое легирование чистых исходных компонентов,
- смешивание заранее приготовленных соединений.

К способам приготовления исходных порошков можно отнести

- гидрирование [104-109],
- закалку расплава на поверхности быстровращающегося диска или барабана [97],
- плазменное распыление расплава [104-113, 120],

- химические методы (например, электроосаждение из расплава солей и электрохимическое восстановление оксидов и т.д.) [110-113],

- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [121-135].

В качестве порошков соединений обычно используются хрупкие интерметаллиды (например, NbAl_3 , если речь идёт о Nb-сплаве с Nb_3Al), полученные плавкой, дроблением и размолотом [97-103].

Для компактирования порошков используются такие способы как:

- прессование в форму или холодное изостатическое прессование – (ХИП) [61-65, 67-68, 90-94]

- прессование в форму под давлением при повышенной температуре или горячее изостатическое прессование – (ГИП) [55-58, 79, 89, 97-101].

Спекание полученных компактов осуществляют их нагревом до определенной температуры в вакууме или защитной атмосфере и последующей выдержки при этой температуре. В некоторых случаях (прессование при повышенных температурах, ГИП), операция спекания не производится.

Другим способом спекания компактов является развиваемый в последние годы метод электроимпульсного спекания в разряде плазмы (Spark Plasma Sintering - SPS) [136-143] и лазерное наплавление порошков [59,60], развитие которой привело к возникновению «аддитивных технологий».

Прямое смешивание порошков. В начале 90-х годов прошлого столетия в США начались масштабные исследования над разработкой, так называемых, «in situ» сплавов Nb-Al (сплавов, образующихся непосредственно из чистых составных компонентов) [55-60]. В первоначальной попытке [55-58] приготовить Nb-сплав с 6 мас.% Al использовалось прямое смешивание чистых компонентов. Компактирование приготовленной смеси порошков производилось при 1400°C и постепенно нарастающей нагрузке в течение 10 мин. Максимальное давление – 36 МПа. При комнатной температуре полученные образцы показали кратковременную прочность при 4-точечном изгибе, равную 460 МПа, и почти 6-кратное увеличение ударной вязкости по сравнению с чистым Nb_3Al – 5-6 и

1,1 МПа м^{1/2} соответственно. Такое упрочнение объяснялось увеличением доли пластичной составляющей в сплаве до 40 об.%.

В работах [59, 60] исследовали эволюцию микроструктуры и стойкость к окислению интерметаллида NbAl₃ с добавлениями 5-15 ат.%V. Порошковые смеси нужного состава готовили прямым перемешиванием порошков Nb, Al и V. Сплавы такого состава получали в виде покрытия на ниобиевой подложке методом лазерной наплавки непрерывно подаваемых порошковых смесей. Присутствие ванадия отразилось в том, что структура сплавов состояла из двух ранее неизвестных метастабильных фаз NbAl₃: тетрагональной ОЦК- и орторомбической ГЦК-фаз. Исследования жаростойкости сплавов NbAl₃-(5-15) ат.% V при 800, 1200 и 1400°С показали, что ванадий уменьшал жаростойкость сплавов, повышая скорость их окисления почти до жаростойкости чистого ниобия. Это происходило вследствие образования окислов (Nb,V)₂O₅ и VO₂.

Механическое легирование чистых исходных порошков. Особое внимание исследователей привлекает метод механического легирования сплавов путем смешивания чистых исходных порошков Nb и Al в высокоэнергетических шаровых планетарных мельницах – так называемых, аттриторах [61-88]. Аттритор – это расположенный вертикально неподвижный барабан цилиндрической формы с загруженными мелющими шарами из стали, чугуна, твердых сплавов или керамики. Внутри барабана со скоростью в несколько сотен оборотов/минуту вращается вертикальная мешалка с лопастями. Гребки на лопастях заставляют циркулировать шары по всему объёму барабана, в результате чего измельчаемый материал интенсивно истирается. Главные достоинства аттритора представляются в следующем:

- равномерное распределение частиц получаемого порошка по размерам;
- эффективность при получении ультратонких порошковых смесей из разнородных компонентов.

В большинстве случаев процесс механического легирования проводится в планетарных шаровых мельницах со стальным контейнером и мелющими шарами

из нержавеющей стали с добавлением в качестве поверхностно активного агента, активирующего процесс легирования, стеариновой кислоты или ацетона в количестве 1-6 масс.%. Соотношение масса размалывающих шаров/масса загруженной смеси варьируют в интервале от 2/1 до 80/1. Значительную роль играет атмосфера, в которой проводится размол. Так, при размоле на воздухе наблюдается значительное окисление порошков и их азотирование [65]. В значительной степени это сказывается на алюминии, вследствие чего в смесях до 30 ат.% алюминия, то есть более бедных алюминием, образование соединения Nb_3Al задерживается или вообще не наблюдается, так как значительная часть алюминия реагирует с кислородом.

Установлено, что процесс механического легирования порошков Nb с Al проходит в три этапа: 1) коагуляция частиц порошков Nb и Al и образование крупных конгломератов (беспорядочных смесей) из частиц в результате холодной сварки; 2) образование пересыщенного твердого раствора со значительным измельчением структуры (при нагреве до 450°C возможно частичное или полное образование аморфного состояния); 3) полное образование аморфного состояния [64-65]. Термическая обработка полученных порошков при температурах выше 600°C приводит к выделению интерметаллических фаз Nb_3Al , Nb_2Al или $NbAl_3$ в зависимости от состава смеси и росту зерна [67].

При механическом легировании смесей, богатых алюминием (более 65 ат.%), в процессе размола наблюдается выпадение интерметаллического соединения $NbAl_3$. Являясь наиболее стабильным из всех в системе Nb-Al, он выделяется в размолотых смесях уже при нагреве >453°C, тогда как в не размолотых смесях эта фаза выпадает при нагревании выше 933°C [68].

Большой вклад в разработку способа механического легирования для получения сплавов Nb-Al методом порошковой металлургии внес польский учёный Дымак с соавторами [69-73]. Для получения сплавов ниобия с 18 и 20 ат.%Al легирование порошков Nb и Al производилось с использованием планетарной мельницы в контейнерах с размалывающими шарами из нержавеющей стали в среде аргона при 110°C в течение 2 ч и при комнатной

температуре в течение 85 ч [69]. Отношение массы порошковой смеси к массе шаров составляло 1:11. Смеси компактировали и спекали в атмосфере Ar при 1150°C в течение 2 ч. Полученные сплавы с 18 и 20 ат.%Al имели плотность, равную 7,8 и 7,2 г/см³ соответственно. Данные механических испытаний на сжатие образцов сплава Nb-18 ат.%Al при различных температурах представлены в таблице 1.2. Эти результаты превосходили показатели для сплавов Ni-Al, полученных по аналогичной технологии. Скорости ползучести сплавов при 875°C были примерно на порядок ниже скорости ползучести сплавов системы Ni-Al, синтезированных методом механического легирования (таблица 1.3).

Таблица 1.2 Данные механических испытаний на сжатие образцов сплава Nb-18 ат.%Al при различных температурах [69].

Температура испытания, °C	$\sigma_{\text{пл}}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %
25	1615	2115	1
800	884	1344	3,2
1000	310	500	19

Таблица 1.3 Минимальное значение сопротивления ползучести на сжатие при 875°C для сплавов Nb-18 и 20 ат.% Al [69]

Напряжение, МПа	Nb-18Al	Nb-20Al
40	$2,15 \cdot 10^{-9}$	$1,34 \cdot 10^{-9}$
110	$9,41 \cdot 10^{-8}$	$6,92 \cdot 10^{-8}$
180	$5,73 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^{-7}$
Показатель степени	3,7	3,6

Последующие работы этих авторов [70-71] были связаны с исследованием сплавов Nb-Al, легированных ванадием и титаном. Легирование сплавов 20 ат.% ванадия приводило к образованию двух фаз твердого раствора ниобия с различными параметрами решетки, что объяснялось различной степенью насыщения твердого раствора ванадием и алюминием. Структура и фазовый состав спеченного сплава зависели не только от величины отношения Al/V, но и от температуры спекания – чем выше температура спекания, тем меньше было выделений фазы Nb₂Al и больше выделений окислов. Сплавы, легированные

ванадием, отличались более высокими значениями твердости и вязкости разрушения, по сравнению с чистым Nb_3Al .

Порошковая металлургия сплавов Nb-Ti-Al [72, 73] показала, что эффективность процесса механического легирования этих сплавов зависит от количества смешиваемых компонентов в одном акте смешения. Было показано, что предварительное механическое легирование порошков Ti с Al намного ускоряло механический синтез сплавной смеси по сравнению с аналогичным синтезом в результате механического легирования сразу трёх компонентов сплава. Сплавы, полученные из механически легированных смесей, являлись трехфазными и состояли из Nb-твёрдого раствора Nb_{ss} , интерметаллической фазы Nb_3Al и дисперсных выделений окисла TiO. В работах достигнуто хорошее сочетание ударной вязкости и высокой прочности, что показало перспективность разработки сплавов исследуемой системы и метода их получения.

В [74] исследовали наноструктурные Nb-сплавы с 15,4 ат. %Al, упрочнённые интерметаллидом Nb_3Al . Параметры процесса механического легирования смеси порошков ниобия и алюминия были такими: время перемешивания – от 0,5 до 8 ч, отношение массы шаров к массе порошковой смеси – 8 : 1. Консолидация полученного порошка проводилась всего за 4 минуты методом SPS спекания в аргоне при 1200°C и давлении 30 МПа. Плотность спеченных образцов составляла 7,57-7,62 г/см³.

Наноструктурные, с размером зерна 26-36 нм, образцы сплава ниобия с 33 ат. % Al получали также с помощью электроразрядной консолидации механически легированной порошковой смеси [75, 76] того же состава. Если после компактирования под давлением 450 МПа плотность заготовок составляла 75-85% от теоретической плотности, то после консолидации она повысилась до 99%. Сплав имел двухфазную (Nb_3Al + Nb_2Al) структуру с твердостью, изменяющейся в пределах 14,7-17,6 ГПа, и отрицательную зависимость Холла-Петча (так называемый, обратный эффект Холла-Петча).

Механическое легирование ниобия алюминием в широком (от 15 до 90 ат. %) интервале концентраций алюминия проводилось в работе [77]:

атмосфера смешивания – аргон, отношение масса шаров/масса порошковой смеси = 10/1, добавка в смесь порошков – 1 масс.% стеариновой кислоты. Показано, что образование пересыщенного алюминием Nb-твёрдого раствора и нанозёрненной структуры было возможно во всём исследуемом диапазоне концентраций. С увеличением содержания алюминия размер зёрен уменьшался, а при продолжительном размол нанозеренная структура переходила в аморфное состояние. Замечено, что увеличение содержания алюминия требовало большего времени размол до наступления аморфного состояния. При механическом легировании смесей, богатых ниобием, образование интерметаллических фаз (в частности, фазы Nb_3Al) не наблюдалось. Выпадение частиц Nb_3Al обнаруживалось лишь после спекания при высоких температурах. Тогда как наиболее богатый алюминием интерметаллид $NbAl_3$ выпадал уже в процессе механического легирования. И, наконец, при длительных размолках наблюдалось выделение нитридных фаз, что объяснялось загрязнением инертной атмосферы азотом воздуха.

Аналогичным способом готовились и титановые сплавы с алюминием и ниобием следующих составов [78]: Ti-24Al-11%Nb, Ti-25Al-25%Nb, Ti-37,5Al-12,5%Nb и Ti-28,5Al-23,9%Nb. Эволюция структур этих сплавов была такова: на ранних стадиях размол формировался твердый раствор Al, Ti и Nb, а завершался размол образованием фаз типа B2 с ОЦК-структурой и фаз в аморфном состоянии. В результате термической обработки B2-фаза преобразовывалась в орторомбическую O-фазу типа Ti_2AlNb или в смесь этой фазы и фазы α_2-Ti_3Al с ГПУ-решёткой. Соотношение последних зависело от состава смеси.

Следует отметить работу [79]. В ней исследовался сплав на основе ниобия, содержащий, кроме алюминия, ещё и кремний, как элемент, наряду с алюминием, легко образующий с ниобием химические соединения, – это сплав Nb-15Ti-11Al-10 ат.%Si. После механического легирования и спекания под давлением фазовый состав сплава формировался из Nb-твёрдого раствора Nb_{ss} , Nb_3Al и соединения ниобия с кремнием Nb_5Si_3 . Наибольшая плотность сплава, 96% от теоретической плотности, наблюдалась после спекания при 1400-1450°C.

И ещё – на поверхности сплава после его окисления при высокой температуре формировалась окисная пленка, состоящая из целого ряда окислов: Nb_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 . Однако внутреннего окисления сплава не происходило, в отличие от сплава такого же состава, полученного методом литья. Такой результат авторы связывают с малым размером зерна и более плотной кристаллической решеткой, затрудняющей диффузию кислорода в сплаве.

В ряде работ по кратковременному, от 0,5 до 6 минут, механическому легированию [84-88] показано, что в эквиатомном сплаве 50Nb-50Al интерметаллическое соединение Nb_2Al начинало образовываться уже после 1 минуты размола. А микротвердость порошка, зафиксированного в эпоксидном клее, повышалась с 1,1 до 4,8 МПа в течение от 1 до 6 минут соответственно. По мнению авторов это связано с уменьшением размеров зерен, как структурных элементов частиц порошка, и увеличением плотности дефектов в объеме и на границах зерен.

Жаропрочным сплавам на основе ниобия Nb-15Al-0,6Y₂O₃ и Nb-15Al-30Re-1,7Y₂O₃ (мол.%), полученным методом механического легирования посвящена работа [89]. Механическому легированию подвергалась смесь из порошков Nb, Al и Y₂O₃ в соответствующих количествах с добавлением 5 масс.% стеариновой кислоты. Использовалась планетарная шаровая мельница: среда – аргон, время перемешивания – 50 ч, отношение масса порошка/масса мелющих шаров – 1/10. Образцы сплавов получались 2-х ступенчатым спеканием под давлением: 1200°C, 42 МПа, 2 ч + 1500°C, 150 МПа в течение 0,5 ч. Структура сплавов состояла из Nb-твердого раствора Nb_{ss}, интерметаллического соединения Nb₃Al и дисперсных выделений YAlO₃, сосредоточенных на границах зерен. Последующий 2-часовой отжиг при 2000°C приводил к изменению структуры сплава, выражавшемуся в значительном росте зерна, что существенно мешало созданию условий для проскальзывания по границам зерен и, тем самым, повышало жаропрочность сплавов.

Работы немецких исследователей [90-94] посвящены, в основном, дисперсному упрочнению твердого раствора ниобия Nb_{ss} оксидами алюминия. В

[90] описан процесс механического легирования смесей порошков Nb_2O_5 и Al , содержащих от 61,4 до 70 об.% Al . Процесс проводился в алундовом контейнере, заполненном на 5% порошковой смесью и на 50% мелющими шарами $\varnothing 3$ мм, в течение 7 ч в ацетоне. После перемешивания порошковые смеси высушивали и компактировали сначала односторонним прессованием при относительно небольшом давлении 50 МПа, а затем с помощью изостатического прессования при 900 МПа. Спекание образцов осуществлялось в вакуумной печи с графитовым нагревателем. Полученные сплавы обладали 95%-й плотностью от теоретической и не имели открытой пористости.

Структура сплавов определялась режимом термической обработки и сильно зависела от скорости нагрева. В Nb -твердом растворе содержалось большое количество дисперсных выделений NbAl_3 и Al_2O_3 размером < 1 мкм. Кратковременная прочность на изгиб при комнатной температуре оказалась равной ~ 445 МПа при высокой твердости, достигавшей 14,6 ГПа.

В следующих работах этих же авторов [94] показана возможность получения плотных образцов сплавов при спекании их без давления, а вследствие совместного интенсивного механического размола-легирования порошковой смеси из Nb и Al_2O_3 , содержащей до 50 об.% ниобия. В итоге при комнатной температуре кратковременная прочность σ_b при испытаниях на 4-точечный изгиб образцов $\text{Nb-Al}_2\text{O}_3$ была несколько больше 670 МПа при удовлетворительной ударной вязкости. Аналогичные процедуры были проведены с порошковыми смесями из ниобия и алюминия с добавлением 50 и 70 об.% Al_2O_3 . Кратковременную прочность при $\sim 20^\circ\text{C}$ удалось поднять до 1390 МПа, не понизив ударную вязкость. Результаты объясняются упрочнением Nb -твердого раствора вследствие выделения мелкодисперсных частиц соединения Nb_3Al .

Эти результаты подтверждены исследованиями иранских ученых [95], показавших, что структура сплава $\text{Nb-Al}_2\text{O}_3$ является очень стабильной при термической обработке вплоть до 800°C .

Значительное увеличение механических свойств интерметаллических сплавов системы Nb-Al наблюдалось и в работе [96] в результате дисперсного

упрочнения твердого раствора Nb_{ss} частицами TiC , Al_2O_3 и TiO_2 . Предел прочности при испытаниях на 3-точечный изгиб для сплава Nb-40 ат.%Al с добавками 20 мас.% TiO_2 и 8 мас.%C и сплава Nb-30 ат.%Al с добавками 10 мас.% TiC и 10 мас.% Al_2O_3 при комнатной температуре составили соответственно 356 и 368 МПа при ударной вязкости K_C , равной $\sim 5,3$ и $\sim 5,6$ Мпа $\cdot$ м^{1/2} соответственно.

Смешивание металлов или их сплавов и соединений. Повышение жаропрочности химического соединения $NbAl_3$ с помощью борида титана было осуществлено в работе [97]. Использовалась легированная смесь $NbAl_3 + 1$ мас.% TiB_2 , полученная электродуговой плавкой и закалкой его расплава на Мо-диске, охлаждаемом водой. Прекурсор получался в виде ленты толщиной 20-50 мкм и шириной 0,5 мм, которую размалывали в планетарной шаровой мельнице. Консолидация получившегося порошка проводилась методом ГИП при 1400°C. Приготовленные, таким образом сплавы показали значительное увеличение жаропрочности по сравнению со сплавами системы Ni-Al. В результате высокотемпературных испытаний (1027 и 1204°C) на сжатие при различных скоростях деформации были построены зависимости напряжения стадии устойчивой ползучести от скорости деформации. По которым были вычислены коэффициенты чувствительности к скорости деформации – m , равные 0,4-0,65 и 0,2-0,25 при 1027°C соответственно для $NbAl_3 + 1$ мас.% TiB_2 и никелевых сплавов. Из которых видно, что ниобиевые сплавы являются менее чувствительными к скоростям деформации.

Значительное количество работ, посвященных исследованию сплавов Nb-Al, выполнено в Японии [98-101]. Рекристаллизацию соединения Nb_3Al нестехиометрического состава наблюдали на сплавах состава, близкого к Nb_3Al , полученных методом горячего изостатического прессования порошка из прекурсора Nb_3Al , выплавленного электродуговой плавкой в атмосфере аргона, который потом подвергался дроблению и размолу в контейнерах из WC в воздушной атмосфере до размера 200 меш (или 0,84 мм). Температура прессования – 1600°C, давление – 147 МПа [99, 99]. По результатам химического

анализа атомные отношения Nb/Al для порошковой смеси и спеченного сплава равнялись 75/25 и 76,8/23,2 соответственно. Структура сплавов состояла из фазы Nb₃Al, твердого раствора Al в Nb – 3,7 об.% и Al₂O₃ – 2,5 об.%.

В процессе механических испытаний на сжатие при температурах выше 1123°C фаза Nb₃Al пластически деформировалась, а сплав в целом претерпевал деформационное разупрочнение. По данным просвечивающей электронной микроскопии это было следствием динамической рекристаллизации в результате повышения температуры образца при сжатии.

По такой же технологии, изготавливались сплавы следующих составов (ат.%): 72Nb-28Al, 75Nb-25Al и 78Nb-22Al [100, 101]. Испытания на сжатие образцов из этих сплавов показали, что дисперсные выделения фазы Nb_{ss} в сплаве 78Nb-22Al уменьшали его предел текучести, а выделения σ-фазы в сплаве 72Nb-28Al, наоборот, увеличивали предел текучести сплава в испытуемом (от 1100 до 1377°C) температурном интервале. Влияние скорости приложения нагрузки на высокотемпературную деформацию (такие испытания проводились для сплава 75Nb-25Al) показало, что предел текучести и пиковое напряжение сильно зависят от начальной скорости деформации и температуры [101]. С увеличением температуры испытания и уменьшением скорости деформации пиковое напряжение на кривой деформация-напряжение становилось нечетким из-за высокой скорости динамической рекристаллизации и роста зерен.

Исследование дислокационной структуры показали, что плотность дислокаций на ранней стадии деформации сжатия при температурах 1200-1500°C возрастала с увеличением начальной скорости деформации, что в итоге приводило к образованию дислокационных сеток.

Твердорастворное упрочнение вольфрамом, молибденом и танталом сплавов на основе соединения Nb₃Al рассматривалось в работах [102, 103]. Сплавы различных составов готовили методом порошковой металлургии по аналогии с работами [98-101]. Наибольший эффект упрочнения при высоких температурах наблюдался в сплавах с W, несколько меньший – с Mo и ещё меньший – с Ta (рисунок 1.8). Но на повышение ударной вязкости при комнатной

температуре, как и ожидалось, наиболее благоприятное влияние оказывали Mo и Ta.

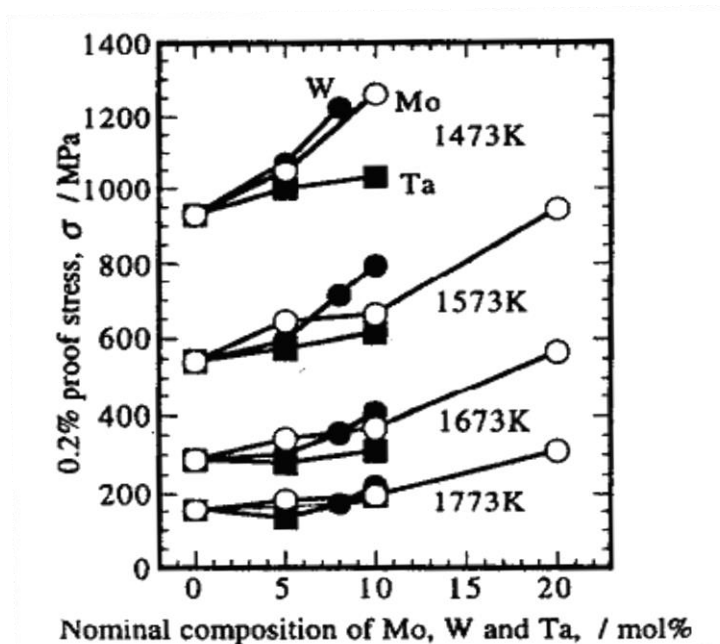


Рисунок. 1.8 Демонстрация упрочнения сплава на основе Nb₃Al элементами внедрения Mo, W и Ta при различных температурах [102]

Способы получения исходных порошков. Представляет интерес получение высокочистых порошков сплавов Nb-Al гидрированием [104-109]. Гидрирование осуществлялось тремя методами: непосредственно в дуговой печи, в камере Стиверса, суть которой состоит в подогреве образцов до 80°C в вакуумной камере с избыточным давлением до 3,4 МПа водорода высокой чистоты (99,99999%), и термообработкой в водородной атмосфере. В результате гидрирования наводилась водородная хрупкость одной или нескольких фаз. Поэтому образцы растрескивались, образуя чешуйчатые высокочистые порошки сплавов Nb-Al. Размер получаемых порошков находится в большой зависимости от микроструктуры сплавов перед гидрированием. Дегидрирование порошков проводилось нагревом в вакууме до температур выше 450°C, либо размолотом в планетарной шаровой мельнице, который ещё и увеличивал дисперсность порошков.

Кроме металлургических приемов получения алюминидов ниобия, их можно получать и химическими методами. Одним из них является

восстановление металлов из солей NbCl_5 и AlCl_3 . Этим методом получали наноразмерные порошки отдельных химических соединений Nb_3Al , Nb_2Al , NbAl_3 и смеси $\text{Nb}_2\text{Al}/\text{NbAl}_3$. [110]. Причём синтез протекал при достаточно низких температурах 350-500°C.

К химическим методам получения порошковых сплавов Nb-Al относятся электроосаждение ниобия и алюминия из солей [111] и электрохимическое восстановление смесей оксидов соответствующих металлов [112]. Используя в качестве жидкого электролита расплавленную соль CaCl_2 при 900-950°C получали порошковые смеси из соединений Nb_2Al и NbAl_3 . Последним способом получали порошки размером меньше 10 мкм с содержаниями кислорода и углерода, не превышавшими 0,0046 и 0,0026 мас.% соответственно. Получать сплавы ещё более чистыми по примесям внедрения можно, если увеличивать время восстановления [113]. Так удалось получить сплав $\text{Nb}_{89,7}\text{Hf}_{9,4}\text{Ti}_{0,9}$, содержащий всего 0,00039 мас.% O_2 .

Существуют и опробованы методики плазменного распыления расплава для получения сплавов Nb-Al [114-117]. В результате быстрой закалки сплав Nb-22 ат.%Al полностью состоял из пересыщенного твердого раствора алюминия в ниобии Nb_{ss} . В то время как литые сплавы, того же состава, состояли из упорядоченной фазы типа A15 – интерметаллида Nb_3Al . Быстрозакаленный порошок обладал высокой пластичностью, и поэтому хорошо уплотнялся при компактировании.

Оригинальное компактирование механически легированной смеси порошка сплава Nb-20 ат.% Al использовано в работе [118] – импульсное воздействие молотом. Скорость молота варьировалось в диапазоне от 0,75 до 1,49 км/с. С увеличением скорости снаряда плотность сплава возрастала до 7,25 г/см³ и, начиная от скорости 1,16 км/с, наблюдалось образование Nb_3Al -фазы. Структура таких образцов отличалась высокой (~1300 HV) твердостью и мелким (10-200 нм) зерном.

Смешанные порошковые технологии. В работе [119] представлены данные о механических свойствах сплавов Nb-Al, легированных молибденом, и примеры

изготовления деталей сложной формы из этих сплавов. Авторы методом плазменного распыления расплавов получали порошковые мастер-сплавы четырёх составов Nb-18.1, 18.3 и 19.4 ат. %Al и Nb-24.5 ат. %Al-29,9 ат. %Mo, представляющие собой порошки ниобия с высокой концентрацией легирующих компонентов, разработанные для получения в дальнейшем желаемого состава сплава. Мастер-сплавы с добавлением порошка Mo и некоторого количества порошков Y_2O_3 и NbC сначала перемешивали в V-образном смесителе в течение 1 ч, затем загружали в пресс-формы, изнутри смазанные сначала порошком Al_2O_3 , а потом порошком Nb_3Al , и спекали при $1300^\circ C$ и давлении 196 МПа в течение 3 ч.

Механические испытания образцов из приготовленных сплавов проводились при $1800^\circ C$. Наибольший предел прочности на сжатие, равный 151,4 МПа был у сплава Nb-20 ат. %Al-26 ат. %Mo, а наибольший предел прочности на растяжение, равный 12,9 МПа – у сплава Nb-19,3 ат. %Al-44,8 ат. %Mo. Однако все сплавы были хрупкими при комнатной температуре. Относительное удлинение у лучшего из них, «армированного» Nb-фольгой толщиной 170 мкм составило 5,7%.

Улучшению сочетания механических свойств Nb-сплавов, посвящена работа [120]. Объектом исследования выбран дисперсионно твердеющий сплав Ti_2AlNb с орторомбической кристаллической решёткой. Методом газового распыления расплава приготавливались сферические порошки прекурсора Ti-22 ат. %Al-27 ат. %Nb, которые смешивались с порошками W, Mo и борида титана TiB и подвергались ГИП при $1100^\circ C$ и давлении 200 МПа. Образцы, легированные 6,5 мас. %TiB, отличались хорошим сочетанием предела прочности на растяжение при комнатной температуре (~1000 МПа) и пластичностью (относительное удлинение $\delta = 15\%$). А замена 7 ат. %Nb в сплаве на 2 ат. % W значительно повышала предел прочности сплава при растяжении и снижала скорость ползучести.

СВС-технологии. Большое число работ посвящено получению сплавов Nb-Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [121-135]. Основным достоинством его является возможность получать сплавы с

минимальными затратами энергии. Например, в Nb-сплавах, легированных более, чем 20 ат.% никеля, синтез начинался уже при 500°C [121], тогда как при меньшем содержании Ni реакция горения возникала при температурах >850°C. Однако сведения относительно результатов, касающихся СВ-синтеза, могли и не совпадать. В других работах [122-123] сообщалось, что реакция синтеза в порошковых смесях Nb с Al начиналась при 720°C, протекала медленно вплоть до 750-770°C, а потом начинался неконтролируемый резкий самонагрев, и реакция ускорялась. По окончании реакции СВ-синтеза в смеси порошков из Nb₂O₅ и Al наблюдались такие продукты реакции следующих фазовых составов [122]: Nb_{ss} + Nb₃Al + Al₂O₃ (смесь с 10 мас.%Al), Nb₃Al + Nb₂Al + NbAl₃ + Al₂O₃ (30 мас.%Al), Nb₃Al + Al₂O₃ (15-20 мас.%Al), и Nb₂Al + NbAl₃ + Al₂O₃ (40-60 мас.%Al). Важно отметить, что количество выделившейся фазы Al₂O₃ уменьшалось с увеличением содержания Al в исходной смеси порошков.

Механическое легирование порошковых смесей перед СВ-синтезом значительно ускоряло скорость его прохождения и снижало температуру начала горения [126-129]. Однако сплавы, полученные методом СВС, имеют ряд недостатков и главный из них это – высокая пористость получаемого продукта, которая сильно ухудшает механические свойства сплавов [130]. Для её устранения применяли ряд металлургических методов [131]

- литьё под давлением,
- литьё в поле центробежных сил,
- прессование с последующим экструдированием,
- динамическое импульсное сжатие под воздействием взрыва, а также
- методы, следующие по окончании СВС, но до остывания продукта, когда его конгломераты либо оплавляются, либо остаются пластичными [132].

Проблема высокой пористости сплавов после СВС была решена французскими исследователями, разработавшими, так называемый, метод МАРАPAS [129, 133-135]. Суть этого метода заключается в проведении СВ-синтеза в вакуумной камере с двумя водоохлаждаемыми пуансонами из меди,

один из которых подвижный. Готовая смесь, после механического легирования, засыпалась в графитовую пресс-форму, помещалась между пуансонами и нагружалась, а через образец пропусклся высокий электрический ток силой 1200-1900 А, активирующий СВ-синтез. В результате получались наноструктурные сплавы Nb-Al с плотностью до 99,5% от теоретической.

Spark Plasma Sintering. Много работ посвящено разработке и описанию различных «нестандартных» приемов консолидации порошков тугоплавких сплавов вообще и сплавам системы Nb-Al, в частности [136-146]. Но первое место по количеству таких работ принадлежит Spark Plasma Sintering или SPS-методу – спеканию в плазме искрового разряда [137-146]. Метод сочетает в себе простоту прессования порошков в закрытых пресс-формах с достоинствами метода горячего прессования. Его принцип заключается в совместном воздействии на порошок импульсного (от 3 до 1000 мс) мощного электрического разряда, возникающего между двумя электродами (энергия в разряде от 1 до 100 кДж), и механического давления. Материал в зоне воздействия разогревается вплоть до плазменного состояния, происходит спекание частиц в местах контактов, исходная микроструктура при этом сохраняется [138].

В работе [139] приведено сравнение методов обычного горячего прессования и SPS. Оказалось, что при спекании смеси чистых порошков Al и Nb с использованием SPS-метода образование Nb_3Al происходит значительно быстрее, чем при горячем прессовании. Но при любом из этих двух методов консолидации использование механически легированных смесей позволяло получать более плотный сплав при более низкой температуре и за более короткое время, по сравнению с порошковыми сплавами того же состава, полученными методом газового распыления из жидкой фазы [140].

Разрабатывалось также получение сплава на основе Nb_3Al в такой последовательности технологических операций, как гидрирование → SPS-метод [141]. Уровень значений предел прочности σ_b на сжатие полученных таким образом сплавов, значительно возрастал при увеличении температуры Spark

Plasma Sintering от 1500 до 1600°C. Результаты которых представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 Значения пределов прочности σ_b на сжатие при различных температурах испытания, сплавов спеченных методом SPS при 1500 и 1600°C [141]

Температура спекания	σ_b , МПа		
	Температура испытания		
	1100°C	1200°C	1300°C
1500°C	610	220	65
1600°C	750	340	160

Обобщая литературные данные [142-146] по некоторым другим сплавам с ниобием, полученным в сочетаниях дисперсного упрочнения с SPS и механического легирования с SPS, можно сделать вывод, что в дисперсно-упрочненных сплавах прочность возрастала с увеличением доли упрочняющих фаз, а вязкость разрушения падала.

Высокий уровень прочностных свойств наблюдался у механически легированных сплавов – это большая твердость и высокая ударная вязкость. Но при температурах выше 1400-1500°C они резко падали. Конкретные данные таковы [142, 143]: сплав Nb-15 ат.%Al-40 ат.%Mo обладал прочностью σ_b на сжатие в интервале от комнатной температуры до 1000°C на уровне ~1250 МПа. Сплав Nb-36 ат.%Al-36 ат.%N: $\sigma_b(1500^\circ\text{C}) \approx 800$ МПа.

Сплав ниобия с 47 ат.%Si и 20 ат.%Al, полученный механическим легированием с последующим SPS-прессованием, обладал высокой жаростойкостью при 1100-1200°C за счет образования на поверхности сплава тонкого слоя Al_2O_3 , который препятствовал диффузии кислорода в сплав. Однако при легировании хромом в количестве более 10 ат.% жаростойкость этого сплава значительно ухудшалась, вследствие того, что хром имеет тенденцию диффундировать к поверхности и образовывать летучие окислы [144-146].

И, наконец, в сочетании СВ-синтеза с SPS [143] авторам удалось получить хорошие механические свойства сплава Nb-40 ат.%Al-20 ат.%Si за счет уменьшения размера порошка при увеличении времени размолла после СВ-

синтеза: твердость – 1,4 ГПа, вязкость разрушения – $3,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и прочность при испытаниях на изгиб, соответствующая максимальной нагрузке, – 210 МПа.

Несмотря на значительные достижения в области порошковой металлургии существует ряд недостатков:

- сложности приготовления исходных и легированных порошков,
- высокая химическая активность исходных порошков,
- трудности получения беспористых заготовок,
- проблемы изготовления изделий и заготовок больших размеров,
- необходимость использования защитной атмосферы, как в процессе приготовления смесей, так и при их спекании.

Так, прямое смешивание не позволяет получить сплавы заданного состава вследствие прочной оксидной пленки на поверхности алюминия и приводит к загрязнению сплавов кислородом. Механическое легирование приводит к увеличению поверхностной активности порошков и загрязнению порошковой смеси. Основной проблемой СВ-синтеза является высокая пористость, невысокая чистота и сложности попадания в заданный состав. SPS – сложности изготовления изделий больших размеров и небольшой размер зерна, который повышает пластичность при комнатной температуре в ущерб высокотемпературной ползучести.

Поэтому все представленные работы в основном направлены на решение одной из задач порошковой металлургии.

1.2.3 Слоистые структуры

Одним из наиболее перспективных методов создания жаропрочных сплавов на основе системы Nb-Al является технология создания композитов со слоистой структурой [147–176], где чередуются слои прочного интерметаллида и относительно пластичного твердого раствора.

В работах [147–150] приведены данные исследования структуры и механических свойств многослойных металлических композитов состоящих из

десятков тысяч чередующихся слоев различных металлов и сплавов. Где, было установлено, что основным фактором, определяющей их прочность, является величина коэффициента k в зависимости Холла-Петча для многослойных металлических композитов:

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot t^{-1/2},$$

где t – средняя толщина слоев в композите. Этот коэффициент является структурно чувствительным фактором. Его величина тем больше, чем сильнее различаются фундаментальные структурные характеристики составляющих композит слоев: кристаллическая структура, параметры решетки; а также чем сильнее различаются механические свойства металлов или сплавов, составляющих композит. Именно эти свойства многослойных композитов могут послужить основой для создания высокопрочного конструкционного металла – искусственного композита, в котором чередуются слои высокопрочного, но мало пластичного материала, несущего основную нагрузку, и слои вязкого пластичного материала, препятствующего распространению трещин, которые возникают в высокопрочных слоях.

На такой физической основе могут быть созданы новые жаропрочные материалы с более высокими рабочими температурами, чем применяющиеся сейчас суперсплавы на никелевой основе.

В работе [151] исследовался композитный образец, составленный из чередующихся фольг пластичного сплава TiNb и слоёв интерметаллического соединения γ -TiAl в виде порошка с небольшим содержанием Ta, Nb, C и O. После горячего прессования при 1050°C в течение 3 ч структура композита состояла из слоёв TiNb и γ -TiAl толщиной 150 ± 15 и 530 ± 80 мкм, соответственно, и слоёв α_2 -фазы толщиной 10 ± 3 мкм, расположенных между TiNb и γ -TiNb. Сообщалось, что в спечённом состоянии материал имел прочность, несколько большую, чем сплав TiNb, и вязкость, в 10 раз превосходящую вязкость γ -TiAl.

Модельный слоистый композит, состоящий из пластичных слоёв ниобия и хрупких оксидных слоёв Al_2O_3 , исследовался авторами работы [152]. Его

получали диффузионной сваркой при 1600°C в течении 2 ч в Ar под давлением 7 МПа. Образцы подвергались испытаниям на сдвиг в направлении вдоль границ раздела слоёв. Показано, что слоистые композиты обладают дополнительными механизмами рассеяния энергии, которых нет в сплавах с однородной по объёму структурой, таких как:

- ветвления трещин,
- расслоения слоев на границе и
- пластическое течение сдвига трещин в слое Nb.

При высоких напряжениях образцы разрушаются хрупко по слою Al_2O_3 , а при малых напряжениях наблюдается сдвиговая деформация и вязкое разрушение. Оказалось, что важную роль в процессе разрушения образца играла и толщина пластичных ниобиевых слоев. Так при 5-кратном увеличении толщины Nb-слоя наблюдалось значительное увеличение пластичности композита, в то время как при толщине 20 мкм образцы разрушались хрупко.

R.G. Rowe и D.W. Skelly с соавторами исследовали слоистые композиты Nb/Nb₃Al, которые получали методом высокоскоростного магнетронного распыления [153–155, 158]. Плоские многослойные образцы толщиной 145 мкм состояли из 34 ниобиевых и 33 слоев из Nb₃Al толщиной соответственно 1,6 и 2,4 мкм [153]. Механические испытания на растяжение и трехточечный изгиб при комнатной температуре показали, что упрочнение композита происходит за счет механизмов рассеяния энергии, которые упоминались выше, в сочетании с трением скольжения вдоль границ раздела слоёв. Однако вследствие малой толщины ниобиевых слоёв пластичность композита ограничивалась узкой областью напряжений. К тому же из-за того, что рост зёрен ниобия происходил перпендикулярно слоям, прочность на растяжение также оказалась достаточно низкой.

Исследование подобных композитных систем было продолжено в работе [154] на трёх микрокомпозитах с толщинами – от 19 до 146 мкм, количеством слоев – от 19 до 91 шт. и долей Nb – от 0,4 до 0,5 об.%. Испытания их при

комнатной температуре показали, что некоторые трещины в Nb_3Al останавливались или прекращали своё развитие в пластичных слоях ниобия.

В работе [155], кроме композитов $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Al}$, предметом внимания стали ещё и композиты $\text{Nb}(\text{Cr})/\text{Cr}_2\text{Nb}$, где $\text{Nb}(\text{Cr})$ – твердый раствор хрома в ниобии. Толщина обоих композитов – 131 мкм. Показано, что структура обоих композитов не претерпевала изменений, оставаясь стабильной, при высоких (вплоть до 1400°C) температурах. Кроме того исследования образцов с различными толщинами интерметаллического соединения и тугоплавкого металла, равными 2 и 6 мкм, свидетельствовали о не влиянии толщины слоёв на вязкость разрушения. Хотя образцы с толщиной слоев 6 мкм показывали более низкую прочность.

Предел прочности $\text{Nb}(\text{Cr})/\text{Cr}_2\text{Nb}$ - и $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Al}$ -микроламинатов при комнатной температуре – 725 и 476 МПа, ударная вязкость – ~ 20 и ~ 10 МПа $\text{м}^{1/2}$. Прочность же ламината $\text{Nb}(\text{Cr})/\text{Cr}_2\text{Nb}$ при 1000 и 1200°C оказалась меньше в 3 и 10 раз соответственно [156]. Для сравнения приведём предел прочности направленно кристаллизованного естественного композита $\text{Nb}/\text{Cr}_2\text{Nb}$. Он был равен 250 МПа при 1000°C и 150 МПа при 1200°C [157]. Для такого же ламината $\text{Nb}/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ предел прочности при 1200°C был более, чем в два раза выше – 370 МПа [154].

Микромеханику развития трещин в микроламнатах, полученных магнетронным напылением, исследовали в работе [158]. Объектами исследования были 4 композита: $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Al}$, $\text{Nb}(\text{Ti},\text{Al})/(\text{Nb},\text{Ti})_3\text{Al}$ и $\text{Nb}(\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{Nb})$ с толщиной слоев 2 мкм и общим количеством слоёв 65 шт. и $\text{Nb}(\text{Cr})/\text{Cr}_2\text{Nb}$ (толщина слоев – и 6 мкм, количеством – 22). По измерениям микротвёрдости рассчитаны пределы прочности в нормальных условиях. Их значения, равные 445–505 МПа, укладывались в доверительные отклонения экспериментальных данных по испытаниям на 3-точечный изгиб 474 МПа, для композитов $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Al}$. Кроме того, авторы отмечают высокую чувствительность измеряемых параметров к дефектам поверхности образцов, оставшихся после её обработки.

Структура и некоторые механические свойства слоистых композитов на основе системы Nb–Al исследовались в работах [159–161]. Композиты получали методом ГИ-прессования ниобиевых фольг толщиной 125 мкм, переложённых порошком соединения Nb₃Al из расчета, что пластичная Nb-составляющая будет занимать 20 об.%. После прессования при 1650–1680°C и давлении 37 МПа в течение 30–40 мин плотность образцов составила 98% от теоретической. Образцы имели структуру, состоящую из чередующихся слоев Nb₃Al и Nb толщиной соответственно около 500 и 75–85 мкм, разделённых реакционными зонами твёрдого раствора алюминия в ниобии Nb_{ss} толщиной 40–50 мкм. Образцы подвергались испытаниям на усталостную прочность и ударную вязкость, которые показали, что фазы пластификаторы в виде пластичных слоев ниобия обеспечивают значительное увеличение ударной вязкости, независимо от ориентации слоев диффузионная зона из Nb_{ss} была ответственной за высокие значения ударной вязкости, достигавшие 20 МПа м^{1/2}. Менее значительным оказался эффект упрочения. При испытаниях на усталость он сильно зависел от ориентации поверхности слоев (ab) относительно направления приложения нагрузки P, то есть (ab)||P или (ab)⊥P.

Поведение композитов со слоистой структурой в условиях циклического нагружения при испытаниях на 4-точечный изгиб обсуждалось в работах [162–164]. Композиты получали методом ГИ-прессования пакетов из Nb-фольг и Nb₃Al-порошка. Контролировалось сопротивление образованию трещин, определяемое числом циклов деформации от начала испытаний до момента образования видимых трещин, и устанавливалась его зависимость от толщины слоёв ниобия (50, 125 и 250 мкм) и Nb₃Al (200, 500 и 1000 мкм). Сравнение расчётных и экспериментальных значений ударной вязкости и циклической трещиностойкости при параллельной [(ab)||P] и перпендикулярной [(ab)⊥P] ориентации слоёв относительно направления приложения нагрузки дало хорошее соответствие (см. таблица 1.5). Кроме того, отмечалось, что, по сравнению со сплавами Nb–Nb₃Al, полученными порошковой металлургией, уровень значений

ударной вязкости и циклической трещиностойкости исследуемых композитов был намного выше (~ 7 раз), хотя они имели значительно меньшую долю пластичной ниобиевой составляющей. Масштабный фактор был более заметен при испытаниях, когда $(ab) \parallel P$, чем при испытаниях перпендикулярно слоям.

Таблица 1.5 Сравнение расчётных и экспериментальных значений трещиностойкости при параллельной $[(ab) \parallel P]$ и перпендикулярной $[(ab) \perp P]$ ориентации слоёв относительно направления приложения нагрузки для различных толщин Nb слоев [164]

Nominal Nb Thickness (μm)	f	E' (GPa)	$\chi\sigma_0$ (MPa)	r (μm)	K_0 (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	Predicted K_{II} (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	Measured K_{II} (MPa $\sqrt{\text{m}}$)
Arrester orientation							
50	0.16	143	540	20	7.3	~ 17	13 to 15
125	0.14	144	490	42.5	9	~ 22	15 to 20
250	0.17	143	370	109	10.4	~ 33	10 to 20
Divider orientation							
50	0.16	143	400	20	1	~ 13	11
125	0.15	143	400	47.5	1	~ 20	15
250	0.17	143	275	109	1	~ 27	20

*Estimated as the peak toughness on the R curve.

В работах [165–167] исходную многослойную заготовку собирали из фольг чистого ниобия и алюминия. Слоистая структура из ниобия и интерметаллического соединения формировалась при диффузионной сварке под давлением в процессе 4-ступенчатой термической обработки заготовки. Давление порядка 15 и 30 МПа прикладывалось на последнем этапе нагрева. Структура композитов зависела от отношения $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$, где t_{Nb} и t_{Al} – толщины ниобия и алюминия соответственно, и конечной температуры сварки. Толщина ниобия $t_{\text{Nb}} = 100$ мкм и была неизменной во всех исходных заготовках, $t_{\text{Al}} = 25, 40, 50, 70$ и 100 мкм.

В композитах с отношениями $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 4, 2.5$ и 2 после сварки при 850°C в течение 2 ч и при 900°C в течение 10 ч, на последнем этапе, структура состояла из слоёв только твердого раствора алюминия в ниобии Nb_{ss} и интерметаллического соединения NbAl_3 . После 1200°C в течение 2 ч в заготовке с $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$, равном 2, на границе между Nb_{ss} и NbAl_3 уже наблюдалось образование соединения Nb_2Al . Дальнейшее повышение температуры последней ступени термической обработки до 1200 и 1400°C за 2 ч в композите с $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$, равными 1 и 2, приводило к формированию слоистой структуры из Nb_{ss} , Nb_2Al и Nb_3Al . И, наконец, структура

из Nb_{ss} , NbAl_3 , Nb_2Al и Nb_3Al сформировывалась в композите с $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} \approx 1,4$ после 1500°C в течение 2 ч.

Механические испытания на растяжения проводились при комнатной температуре на образцах с отношениями толщин ниобия к алюминию, равными 1,4 и 1: $\sigma_b = 86$ и 115 МПа, $\delta = 6,6$ и $14,5$ % соответственно. Это было меньше предела текучести чистого ниобия. Кроме того, измерялась и микротвердость слоев. Наибольшее значение микротвердости показали слои Nb_3Al – 980 HV, затем Nb_2Al , NbAl_3 и Nb – соответственно 790 , 600 и 190 HV.

В работе [168] на начальном этапе тоже использовались пакеты, собранные из фольг чистых Nb и Al толщиной соответственно 200 и 50 мкм. При условии того, что ниобий и алюминий полностью провзаимодействуют друг с другом, это соответствовало интерметаллическому соединению Nb_3Al . Полученные ленты подвергали электроимпульсному искровому спеканию в разряде плазмы (SPS-метод) под давлением 8 МПа по различным режимам. Используя режим: $500^\circ\text{C} / 1,8$ кс + $1400^\circ\text{C} / 0,9$ кс, удалось получить гомогенную структуру, состоящую только из Nb_3Al .

Авторами работ [169–175] исследовались многослойные Nb/Al -композиты с толщинами слоев от 34 до 383 нм, изготовленные методом магнетронного напыления. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии было показано, что в результате термических обработок на границе раздела слоев образуются интерметаллические фазы. Быстрее других образуется интерметаллид NbAl_3 . Причём образование его происходило не только вдоль границ раздела слоев, но и по границам зерен Al . Из этого следовало, что при низких температурах образование соединения NbAl_3 обусловлено диффузией атомов Nb в Al , а не Al в Nb .

Влияние ионной имплантации атомов He на свойства и структуру многослойных композитов Nb/Al , изготовленных методом магнетронного распыления, исследовалось в работе [176]. В результате бомбардировки поверхности в композитах появлялись такие неоднородности, как He -пузыри и дефекты внедрения, которые становились концентраторами напряжений.

Наблюдался небольшой эффект упрочнения, что, возможно, было связано с Nb_3Al -образованиями (~ 1 нм) на границе слоев Nb и Al. Вероятней всего этому способствовало интенсивное смешивание разнородных атомов при бомбардировке поверхности композита пучком высокоэнергетических He-ионов.

Основным недостатком представленных работ в области создания слоистых структур является их направленность получения лабораторных образцов. То есть, низкая производительность и сложности или невозможности их реализации в промышленных масштабах. В особенности это касается высокоскоростного магнетронного распыления, при применении которой отсутствует возможность достаточно широкого регулирования толщин слоев, послойно распыляемых на подложку, и приготовления габаритных образцов, толщинами, превышающими несколько миллиметров.

Технология приготовления композитов методом ГИ-прессования пакетов из Nb-фольг и Nb_3Al -порошка включает все основные недостатки порошковой металлургии. Такие как сложности приготовления тугоплавких порошков интерметаллида, их большой удельной поверхности, на которой абсорбируется кислород и другие вредные примеси, и необходимость использования специальных прессформ. Кроме того, возникают сложности равномерного распределения порошков на поверхностях фольг.

1.3 Вывода к Главе 1

Из анализа процитированных в литературном обзоре публикаций, имеющих отношение к теме представляемой диссертационной работы, можно сделать следующие выводы.

1. В последние 20–25 лет наблюдается возрастающий интерес к системе Nb–Al, как перспективным жаропрочным сплавам и композитному материалу с интерметаллидным упрочнением.
2. Для получения сплавов применяются вакуумная дуговая, электронно-лучевая и индукционная плавки. Используется порошковая металлургия с ее арсеналом

способов приготовления, консолидирования и спекания порошковых смесей, включая такие прогрессивные, как механическое легирование, SPS и СВ-синтез, изостатическое прессование и др. Для приготовления жаропрочных композитов разрабатываются технологии диффузионной сварки и горячей прокатки.

3. Из анализа механизмов упрочнения в сплавах следует, что основной и наибольший вклад в жаропрочность сплавов на основе Nb–Al при температурах выше 1100°C дают интерметаллические соединения Nb₃Al и Nb₂Al.

4. Во многих работах присутствует объективный недостаток, обусловленный тем, что в них не определена и, тем более, не реализована возможность приготовления изделий сложной формы. Поэтому до настоящего времени нет данных о создании жаропрочного материала на основе алюминидов ниобия, сочетающего в себе удовлетворительный комплекс физико-механических свойств как при комнатной температуре, так и при температурах выше 1200°C.

5. Наибольшая активность в разработках жаропрочных сплавов нового поколения ведётся в Японии. Далее – США, Евросоюз и КНР. В России работы по исследованию сплавов на основе Nb–Al практически не ведутся. Если учитывать проблемы с развитием отечественной промышленности, то разработка жаропрочных сплавов нового поколения для экономичных газотурбинных установок представляются крайне актуальной. Нельзя исключать, что решение рассматриваемой задачи будет связано с разработкой жаропрочных сплавов на основе системы Nb–Al.

1.4 Цели и задачи

Из анализа приведенных выше публикаций следует, что проблемой разработки новых жаропрочных сплавов активно занимаются в ряде стран, но круг исследуемых сплавов очень ограничен. Помимо давно разрабатываемых сплавов на основе систем Ni–Al и Ti–Al, новыми объектами для исследования стали сплавы на основе систем Nb–Si и Mo–Si. Меньшее внимание уделено сплавам на основе системы Nb–Al, которые могут быть также перспективными

для разработки на их основе жаропрочных сплавов. К сожалению, отечественное материаловедение представлено совсем незначительным числом публикаций как среди работ по Nb–Si так и по Mo–Si и, тем более по Nb–Al. Поэтому поиск, разработка способов получения жаропрочных (Nb–Al)-сплавов и их исследование представляется в настоящее время крайне актуальной.

Выбор в пользу системы Nb–Al, а не системы Nb–Si, обусловлен несколькими факторами. *Во-первых*, температура плавления упрочняющего интерметаллического соединения Nb₃Al выше температуры плавления Nb₃Si, соответственно выше потенциал для повышения рабочих температур сплавов на основе системы Nb–Al. *Во-вторых*, отсутствуют полиморфные превращения соединения Nb₃Al в отличие от Nb₃Si. Они могут негативно отразиться на механических свойствах сплавов. *В третьих*, Nb₃Al образуясь по перитектической реакции, существует и при комнатной температуре, тогда как соединение Nb₃Si распадается с образованием Nb₅Si₃ и твердого раствора Nb_{ss}. Для сплавов Nb–Al это затрудняет использование метода направленной кристаллизации, но позволяет управлять структурой с помощью старения Nb-твердого раствора. *В четвертых*, плотность Nb₃Al ниже плотности Nb₃Si, что позволяет рассчитывать на более высокие значения удельной прочности сплавов на его основе. И, *в пятых*, наш коллектив так же занимается исследованием и разработкой новых сплавов на основе систем Nb–Si и Mo–Si, но эти данные выходят за рамки представленной работы.

Как отмечалось для сплавов с химическим соединением Nb₃Al, образующегося по перитектической реакции, использование метода направленной кристаллизации невозможно. Поэтому нам представилось целесообразным использовать методы порошковой металлургии и создания слоистых структур. К тому же нет необходимости в плавлении, для чего требуется химически инертный к компонентам сплава и огнеупорный тигель.

Использование порошковой и многослойной технологий возможно при умеренно высоких температурах 1400–1700°C, что существенно упрощает реализацию поставленных задач. И, наконец, несомненным преимуществом

данных технологий является возможность изготовить образцы сложной формы по безотходной или, так называемой, аддитивной технологии, используя при прессовании оснастку соответствующей конфигурации.

В связи с этим цель представленной диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

- разработать лабораторные технологии получения жаропрочных сплавов Nb-Al, взяв за основу классический метод порошковой металлургии и диффузионную сварку под давлением многослойных пакетов Nb/Al, объединенную с горячей прокаткой;

- сравнив преимущества и недостатки обеих технологий, сформулировать предварительные условия для дальнейшего развития использованных в работе методов.

Для выполнения поставленной цели в диссертации потребовалось решать следующие задачи:

1. В части метода порошковой металлургии:

- исследовать зависимость фазового состава структуры спеченных образцов сплавов Nb-Al от способов приготовления начальных порошковых смесей: прямого смешивания порошковых компонентов сплава, механического легирования порошковых смесей, смешивания порошка ниобия с прекурсорами интерметаллических соединений;

- исследовать изменение микроструктуры и механических свойств спеченных сплавов в зависимости от режимов спекания и последующей термической обработки;

2. В части исследования многослойных структур получаемых методами диффузионной сварки (ДС) и горячей прокатки:

- исследовать изменение фазового состава слоистой структуры в многослойных композитах Nb/Al, полученных диффузионной сваркой и диффузионной сваркой в комбинации с горячей прокаткой, от температурно-временных условий ДС и нагрева под прокатку и отношения t_{Nb}/t_{Al} , где t_{Nb} и t_{Al} – толщины ниобия и алюминия соответственно;

– исследовать зависимость механических свойств от отношения $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$.

3. Установить связь между высокотемпературными механическими свойствами образцов, полученных по обеим технологиям, и структурно-фазовым составом сплавов Nb–Al.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ И МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ

2.1 Исходные материалы

Исходными материалами для приготовления опытных образцов по методу порошковой металлургии служили порошки ниобия, алюминий и кремния, для получения образцов по многослойной технологии – слитки алюминия и ниобиевый лист.

Исходными материалами для приготовления экспериментальных образцов служили:

- Порошок чистого ниобия НбП-2а (ГОСТ 26252-84). Основные примеси: $Ni < 0,001$, $Al < 0,002$, $Mg < 0,001$, $Mn < 0,001$, $Co < 0,001$, $Cu < 0,003$, $Zr < 0,001$.
Средний размер частиц 10 – 63 мкм, с допустимым отклонением размеров ± 8 масс.%. Форма частиц имеет оскольчатый вид (рисунок 2.1)
- Порошок алюминиевый сферический дисперсный АСД (СТУ 53-309-63). Основные примеси $Fe < 0,2$, $Si < 0,2$, $\Sigma_{прочих} < 0,3$, влага $< 0,02$
Средний размер частиц 2 – 20 мкм, с допустимым отклонением размеров ± 10 масс.%. Форма частиц имеет сферический вид (рисунок 2.2 а)
- Порошок алюминия ПАП-1 (ГОСТ 5494-95). Основные примеси $Fe < 0,5$, $Si < 0,4$, $Cu < 0,05$, $Mn < 0,01$, влага $< 0,2$ Форма частиц имеет чешуйчатый вид (рисунок 2.2 б).
- Слиток алюминия (рисунок 2.3 а) особой чистоты А 999 ТУ 48-5-24-72, примесей не более 0,001
- Ниобиевый лист Нб-1 ТУ 48-19-284-84 (рисунок 2.3 б) толщиной 0,40 мм. Основные примеси: $N < 0,1$, $O < 0,01$, $H < 0,001$, $C < 0,01$, $Si < 0,005$, $Ta < 0,1$, $Ti < 0,005$, $Fe < 0,005$;

- Порошок кремния полупроводниковой чистоты (получен размолотом монокристаллических кремниевых пластин)

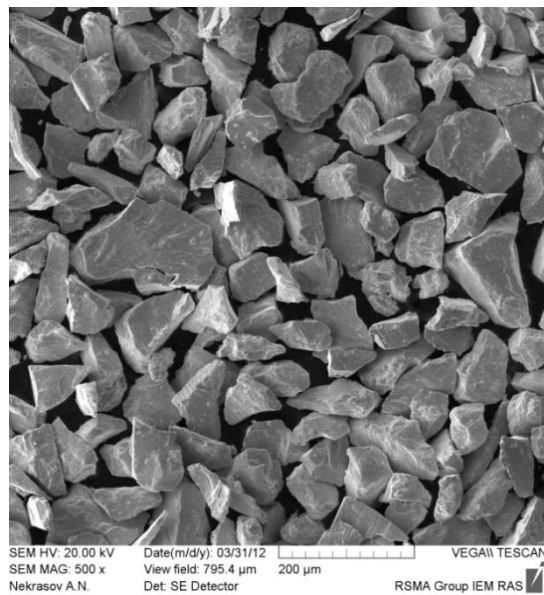


Рисунок. 2.1. Морфология ниобиевого порошка НБП-2а

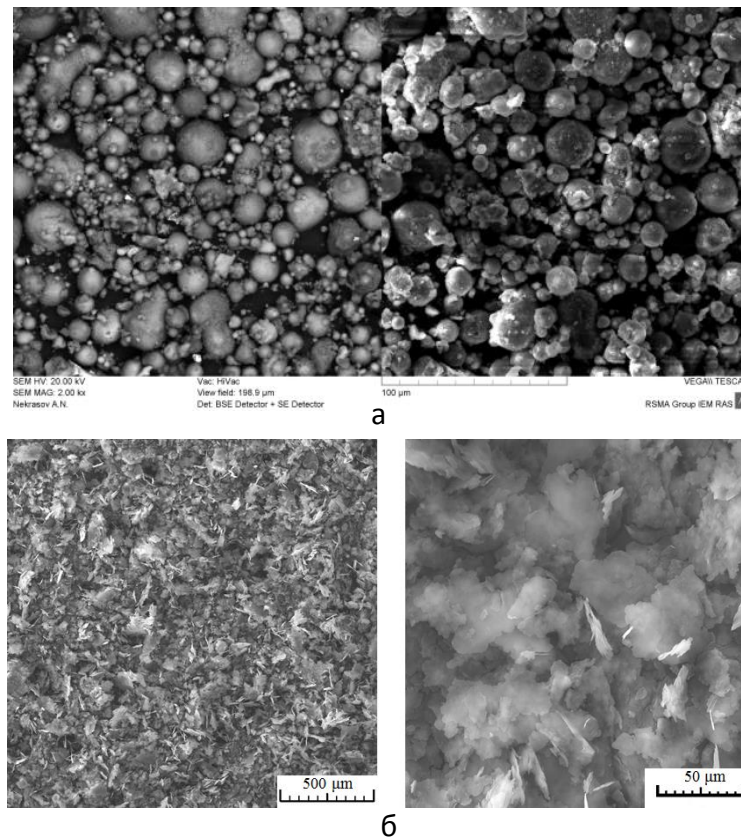


Рисунок. 2.2. Морфология алюминиевых порошков: *а* – АСД, *б* – ПАП-1



Рисунок. 2.3. Материалы для многослойной технологии: *а* – слиток алюминия А999, *б* – лист толщиной 0,4 мм из ниобия марки Нб-1

2.2 Технологии приготовления порошковых сплавов и слоистых КОМПОЗИТОВ

Для получения сплавов системы Nb-Al были разработаны технологические схемы по **порошковой металлургии** с использованием трех вариантов приготовления порошковых смесей: *прямого смешивания* исходных порошков ниобия и алюминия, *механического легирования* порошковых смесей и смешивания порошков ниобия с порошками, предварительно приготовленных *прекурсоров* Nb₃Al и Nb₂Al (далее – интерметаллидная технология), и по **слоистым композитам** с использованием диффузионной сварки и горячей прокатки.

2.2.1 Методы прямого смешивания и механического легирования порошков ниобия и алюминия

Метод прямого смешивания. По сути дела метод прямого смешивания исходных компонентов – это классическая порошковая металлургия. Но в нашем случае на начальном этапе её (рисунок 2.4) предпринимался сухой размол исходного ниобиевого порошка. Целью предварительного размол порошка ниобия являлось придание ему большей равномерности по размерам порошинок. Размол проводили в контейнере планетарной шаровой мельницы «Санд-1» в

течение 10 ч со скоростью вращения ~ 100 об./мин, обеспечивающей нагрузку на частицы порошка, равную $\sim 4g$, где g – ускорение свободного падения. Массы загруженных шаров и Nb-порошка составляли соответственно 450 и 600 г.

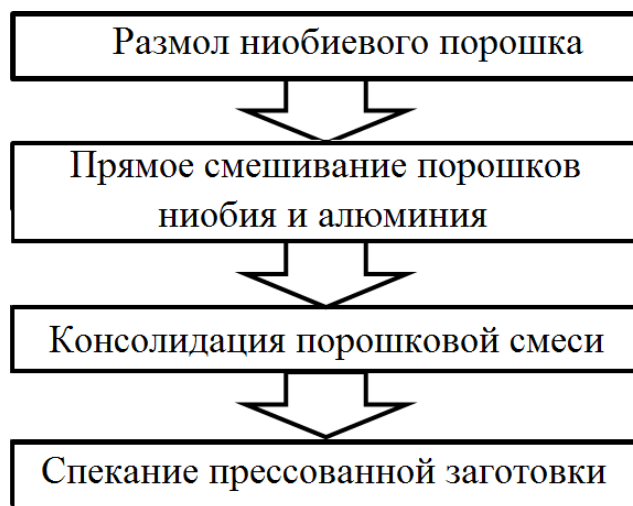


Рисунок. 2.4 Технологическая схема приготовления образцов методом прямого смешиванием исходных компонентов

Если исходные частицы порошка имели примерно разносную форму и достаточно сильно различались по размерам, то после размола (рисунке 2.5) они стали вытянутыми по форме и мало отличались линейными размерами: ширина – от 20 до 30 мкм и длина – от 60 до 100 мкм.

Порошок алюминия ПАП-1 использовали в состоянии поставки.



Рисунок. 2.5 Морфология порошка ниобия после сухого размола в течение 10 ч

Готовили два состава порошковых смесей. Согласно диаграмме состояния Nb–Al первый из них, 95 мас.% Nb–5 мас.% Al, соответствовал 2-фазной области Nb_{ss}+Nb₃Al, второй состав, 92,6 мас.% Nb–7,4 мас.% Al, – однофазной области существования химического соединения Nb₃Al. Перемешивание порошков проводили в контейнере из нержавеющей стали с использованием той же, что и на первом этапе, планетарной шаровой мельницы. Масса порошковой смеси – 100 г. Масса шаров – 450 г. Время смешивания – 1 ч.

Для связки в качестве пластификатора в развешенные порции порошков добавляли 10–15 об.% поливинилового спирта, и эти смеси компактировали способом одностороннего прессования в металлической разборной пресс-форме. Давление компактирования составляло 4–5 МПа. Получались призматические образцы сечением 7×7 и длиной 50 мм.

Образцы спекали в высокотемпературной вакуумной печи при $1,33 \times 10^{-9}$ МПа. С целью предотвращения расплавления алюминия спекание начиналось с выдержки при температуре, не превышающей температуру плавления алюминия, в процессе которой он должен был полностью связаться с ниобием и образовать соединение NbAl₃. Весь процесс спекания представлен таким режимом:

нагрев до 550°C за 1 ч → выдержка в течение 3 ч →
→ нагрев до 1500°C со скоростью 100°C/ч → выдержка (1 ч) →
→ нагрев до 1900°C (100°C/ч) → выдержка (1 ч).

Метод механического легирования. Механическое легирование порошковой смеси, состоящей из порошков Nb и Al, осуществлялось всё в той же планетарной шаровой мельнице в воздушной или защитной атмосфере из чистого аргона. Блок-схема технологии легирования представлена на рисунке 2.6.



Рисунок. 2.6 Блок-схема технологии приготовления образцов методом механического легирования исходных порошковых смесей из ниобия и алюминия

Составы порошковых смесей для механического легирования были такими же, что и для прямого смешивания. Отличие заключалось в том, что для их приготовления использовали ниобиевый порошок, как и порошок алюминия марки АСД, в состоянии поставки. Общая масса порошковых смесей каждого состава – 60 г. Легирование осуществлялось в контейнерах из нержавеющей стали с использованием планетарной мельницы «Санд-1»: скорость вращения, обеспечивающая нагрузку на частицы порошка, равную $\sim 4 \text{ г} - \sim 100 \text{ об./мин}$; отношение массы загружаемой порошковой смеси к массе размалывающих шаров – $1 : 10$; материал шаров – нержавеющая сталь.

При механическом легировании в воздушной атмосфере загруженный контейнер закрывали, и смесь подвергалась перемешиванию с размолотом в течение от 1 до 20 ч. При 20-часовом механическом легировании через каждые 5 ч размола 1–2 г порошка отбирались для анализа. С целью отделения особо

крупных гранул подвергнутые легированию порошки просеивали через сито с размером ячеек 140 мкм.

Для приготовления механически легированных смесей в атмосфере чистого аргона загруженный порошком контейнер в течение 30 мин продували аргоном. Продувка осуществлялась следующим образом. В крышке контейнера были проделаны два отверстия. Для подачи аргона через одно из них пропускалась медная трубка, нижний конец которой упирался в дно контейнера. Суть продувания аргоном заключалась в том, что Ar тяжелее воздуха, и, поэтому, он должен вытеснить практически весь воздух из контейнера через другое отверстие. После этой процедуры отверстия герметично замуровывали. Продувка делалась после каждого отбора пробы.

Компактирование готовых порошковых смесей проводили двумя способами: односторонним прессованием с последующим спеканием и спеканием под давлением.

Одностороннее прессование приготовленных порошковых смесей с 10–20 об.% поливинилового спирта, в качестве пластификатора, выполнялось в разборной металлической пресс-форме под давлением 4–5 МПа. Спрессованные образцы имели вид дисков диаметром 50 и толщиной 2,5–3 мм. Далее их спекали в высокотемпературной вакуумной печи при $1,33 \times 10^{-9}$ МПа по режиму: 1700°C в течение 0,5 ч.

Для получения более плотных образцов использовали способ спекания под давлением. Для этого использовали модернизированную вакуумную ($1,33 \times 10^{-8}$ МПа) установку диффузионной сварки УДС-10 (рисунок 2.7) с усилием F до 10 Т. Её нагреватель 4 из высокопрочного графита специальной конфигурации способен выдавать температуру более 1700°C .

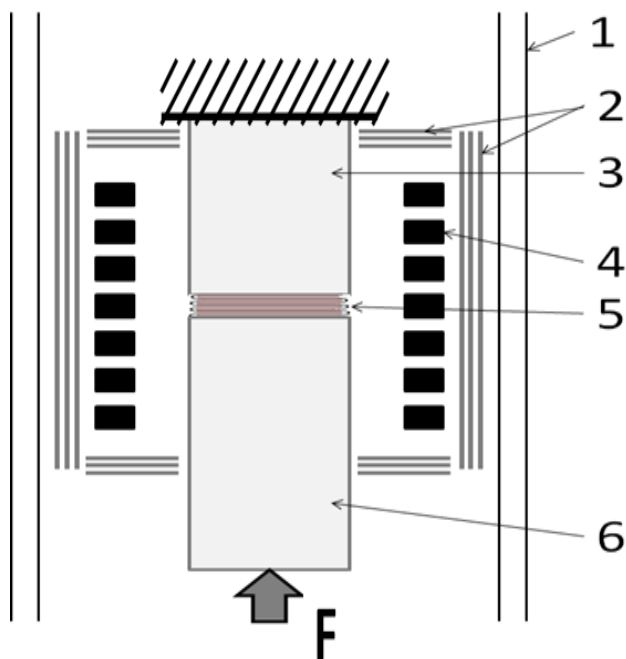


Рисунок. 2.7 Схема и расположение основных узлов установки УДС-10 для спекания под давлением: 1 – корпус камеры, охлаждаемый водой, 2 – система тепловых экранов из графитовой прессованной ваты, 3 – неподвижный пуансон, 4 – нагреватель из высокопрочного графита, 5 – образец либо пресс-форма с порошковой смесью, 6 – подвижный пуансон

Смеси необходимого состава массой 25–28 г засыпали в пресс-форму из высокопрочного графита диаметром 42 мм, выравнивали поверхность и спекали под давлением 10,6 МПа при температуре 1700°C в течение 30 минут в вакууме $\sim 1,33 \times 10^{-8}$ МПа. В результате получали образцы в виде дисков диаметром 42 и толщиной 2,5–3 мм.

2.2.2 Интерметаллидная технология приготовления образцов

По интерметаллидной технологии было приготовлено три серии образцов, отличающиеся составом, методами и режимами спекания, указанными в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Составы, методы и режимы спекания образцов различных серий, приготовленных по интерметаллидной технологии

серия образцов	Состав, мас.%	время размола, ч	метод компактирования	температура спекания, Т°С
1	90 Nb ₃ Al-10 Nb	5	консолидация с последующим спеканием в вакууме	1600
	90 Nb ₂ Al-10 Nb			
2	90 Nb ₃ Al-10 [94,9 Nb-5,1 Al; МЛ: 20 ч; Ar]	20	консолидация с последующим спеканием в вакууме	1700
			спекание под давлением	1700
			электроимпульсное плазменное спекание (SPS-метод)	1450
3	43 Nb-57 Nb ₃ Al	20	спекание под давлением	1700
	25 Nb-75 Nb ₃ Al			
	10 Nb-90 Nb ₃ Al			
	20,7 Nb-79,3 Nb ₃ Al			

Технология приготовления интерметаллидных образцов 1-й серии. На первом этапе технологии используется выплавка прекурсоров интерметаллических соединений. Это является непростой задачей из-за высокой температуры плавления интерметаллидов, большой разницы температур плавления ниобия и алюминия и достаточно высокой их активности. Из нескольких методов получения интерметаллических соединений ниобия с алюминием – СВ-синтез [121-135], электродуговая плавка [42, 47-48] и плавка во взвешенном состоянии [177] – нами был выбран последний. Метод плавки во взвешенном состоянии имеет ряд преимуществ, таких как высокая чистота получаемого сплава за счет отсутствия контактов с тиглем и точности попадания в заложенный стехиометрический состав за счет быстрого нагрева и охлаждения сплава. Поэтому в настоящей работе выбран именно этот метод.

Для выплавки интерметаллических прекурсоров Nb₃Al и Nb₂Al использовались спрессованные таблетки, состоящие из массивных кусочков ниобия и алюминия, завернутых в Nb-фольгу, с соотношениями, которые

соответствовали составам Nb–8,5 мас.%Al и Nb–12 мас.%Al соответственно. Таблетки Ø 15 и толщиной ~15 мм имели массу 16 г. Вакуум при выплавке составлял $7,99 \times 10^{-9}$ МПа. В подвешенном состоянии расплав выдерживался в течение 1 минуты и разливался в массивную медную изложницу.

Слитки механически разрушали в стальной пресс-форме и просеивали через сито с диаметром ячеек 1,5 мм. Эта операция могла повторяться, пока весь слиток не превращался в смесь частиц с размерами, не превышавшими 1,5 мм. Просеянную смесь вместе с размалывающими шарами в соотношении 1:10 и ацетоном, добавленным в качестве смачивающей среды, загружали в контейнеры планетарной шаровой мельницы «Санд-1». и продували аргоном в течение 30 мин. После герметизации контейнеров крупнозернистые смеси прекурсоров подвергались размолу в течение 5 ч. Для диспергирования размолотый прекурсор просеивали через сито размером ячеек 140 мкм.

Смеси из прекурсоров Nb₃Al и Nb₂Al и ниобия имели составы соответственно 90 мас.% Nb₃Al–10 мас.%Nb и 90 мас.% Nb₂Al–10 мас.%Nb. Их готовили добавлением рассчитанного количества ниобиевого порошка к размолотым прекурсорам до общей массы смесей 60 г. Затем уже эти смеси порошков и размалывающие шары в соотношении массы порошковой смеси к массе шаров, равной 1:10, загружали в контейнеры планетарной мельницы. После 30-минутной продувки внутреннего пространства контейнеров аргоном и герметизации технологических отверстий в крышках контейнеров смесь порошков подвергалась перемешиванию-размолу в течение 5 ч. Для диспергирования размолотые смеси просеивали через сито с размером ячеек 140 мкм.

К приготовленным таким образом смесям добавляли 10-20 об.% пластификатора в виде поливинилового спирта и консолидировали с помощью одностороннего прессования под давлением 4–5 МПа в металлической разборной пресс-форме. Образцы имели вид призматических стержней 50×7×7 мм. Их спекали в высокотемпературной печи завернутыми в титановую фольгу при

остаточном давлении $1,33 \times 10^{-9}$ МПа по режиму: нагрев до $1350^{\circ}\text{C} \rightarrow$ нагрев до 1600°C со скоростью $125^{\circ}\text{C/ч} \rightarrow$ выдержка 0,5 ч.

Технология приготовления интерметаллидных образцов 2-й серии.

Образцы второй серии имели состав, который можно записать, как: 90 мас.% Nb_3Al –10 мас. %[94,9 мас.% Nb–5,1 мас.% Al; 20 ч; Ar]. От первой серии они отличались тем, что вместо Nb-порошка к прекурсорам добавлялся порошок 94,9 мас.% Nb–5,1 мас.% Al после механического легирования в течение 20 ч в атмосфере аргона.

Порошковая смесь указанного выше состава также подвергалась 20-часовому перемешиванию-размолу в контейнере из нержавеющей стали в атмосфере аргона: масса смеси – 60 г, масса размалывающих шаров – 600 г.

Компактирование приготовленных порошковых смесей проводили тремя методами: *консолидацией и последующим спеканием* в вакууме, *спеканием под давлением* и *методом электроимпульсного плазменного спекания* (SPS-метод).

Первые два метода компактирования смесей аналогичны режимам компактирования механически легированных смесей чистых компонентов, описанных выше.

Третий метод, спекание в плазме импульсного электрического разряда высокой мощности, осуществляли на установке SPS-625 производства Японии. Диапазоны технологических параметров установки: температура спекания – до 2500°C , скоростью нагрева – до 2500°C/мин , усилие пресса – от 5 до 100 кН, импульсный ток – до 5 кА, длительностью импульса – 3,3 мс и защитная среда – вакуум. Порошковые смеси массой 25–28 г засыпали в пресс-форму из высокопрочного графита диаметром 42 мм и спекали при $7,47 \times 10^{-8}$ МПа под давлением 2 МПа по режиму: нагрев до 600°C со скоростью $50^{\circ}\text{C/мин} \rightarrow$ нагрев до 1450°C со скоростью 100°C/мин . Режим осуществлялся при автоматическом слежении за температурой и гидростатическим давлением, а с помощью прецизионного дилатометра в графическом режиме наблюдалась скорость и

величина усадки порошковой смеси. В конечном итоге получались плотные образцы-диски диаметром 42 и толщиной 2,5–3 мм.

Технология приготовления интерметаллидных образцов 3-й серии. Образцы третьей серии были 4-х составов (мас.%): 43Nb–57Nb₃Al, 25Nb–75Nb₃Al, 10Nb–90Nb₃Al и 20,7Nb–79,3Nb₃Al.

Технология приготовления образцов данной серии аналогична получению образцов первой серии. За исключением времени размола смеси, которая в данном случае составляла 20 ч, и метода консолидации. Компактирование образцов данной серии проводили только методом спекания под давлением, режим которого аналогичен режимам приготовления образцов предыдущей серии и механически легированных смесей чистых компонентов (давление 10,6 МПа, $T = 1700^{\circ}\text{C}$, $t = 0,5$ ч, вакуум $1,33 \times 10^{-8}$).

2.2.3 Технология приготовления многослойных образцов

Технология изготовления фольг из алюминиевого сплава. При постановке задания для сборки многослойных пакетов было решено использовать фольги не чистого алюминия, а Al-сплава с 2 мас.%Si. Легирование алюминия кремнием обусловлено желанием сделать его более прочным, т.е. увеличение его сопротивления пластической деформации по сравнению с чистым алюминием. Кроме того Si является полезным аналогом алюминия, легко образуя с Nb химические соединения.

Материалом для изготовления фольг служил сплав Al -2 масс.% Si. Слитки сплава получали методом вакуумной индукционной плавки, используя в качестве шихтовых материалов слитки из высокочистого алюминия и кремния полупроводниковой чистоты.

Переплавку Al-слитка с добавлением 2 мас.% Si осуществляли в индукционной печи А533-25 (рисунок 2.8) в вакууме $2,67 \times 10^{-7}$ МПа с использованием графитового тигля. Для удобства при последующей прокатке

разливку расплава проводили в массивный прямоугольный кристаллизатор из меди размерами 200×100×20 мм.



Рисунок. 2.8 Индукционная печь А533-25

После переплавки поверхность слитка фрезеровали с целью удаления поверхностных дефектов, отрезали прибыльную часть и слиток распиливали пополам. В результате получали две заготовки размером 50×15×180 мм. Далее заготовки раскатывали до требуемых толщин (105, 80, 69, 50, 25 мкм) на 4-х валковом прокатном стане Cvarто (рисунок 2.9). Далее под термином «алюминиевая фольга» будет иметься ввиду фольга из сплава Al с 2 масс.%Si, если иное не оговорено.

Технология изготовления фольг из ниобия. Фольги нужной толщины (105, 80, 69, 50 и 25 мкм) получали методом холодной прокатки на 4-х валковом прокатном стане Кварто (рисунок 2.9) без промежуточных отжигов.



Рисунок. 2.9 Четырехвалковый прокатный стан Cvarto

Сборка многослойных пакетов. По технологии создания слоистых композитов было изготовлено две серии образцов, основные исходные параметры которых представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Основные исходные параметры различных серий образцов приготовленных по технологии создания слоистых композитов

серия образцов	расчетное количество слоев		расчетная толщина слоев		расчетное соотношение толщин слоев	расчетная толщина образцов
	n (Nb), шт.	n (Al), шт.	t _{Nb} , мкм	t _{Al} , мкм	t _{Nb} /t _{Al}	т, мм
1	6	5	320	105	3	2,4
				80	4	2,3
				70	4,6	2,3
2	1 цикл					
	16	15	300	50	6	5,6
	2 цикл					
	256	225+15	16,2	2,7; 50	3	5,5
	3 цикл					
	3072	2880+180	0,876	0,146; 2,7	3	3,6

Технология приготовления многослойных композитов первой серии. Пакеты многослойных образцов первой серии собирались из 6 Nb-фольг и 5 фольг из алюминия и отличались друг от друга соотношением толщин t_{Nb}/t_{Al} . Для этого

t_{Nb} во всех пакетах оставалась равной 320 мкм, а $t_{Al} = 105, 80$ и 70 мкм, тогда $t_{Nb}/t_{Al} \approx 3, 4$ и $4,6$ соответственно. В предположении, что взаимодействие ниобия и алюминия будет полным, по диаграмме состояний Nb–Al фазовый состав композита должен будет находиться соответственно в области интерметаллического соединения Nb_3Al , двухфазной области $(Nb) + Nb_3Al$ и области Nb_{ss} – твердого раствора Al в ниобии.

Технология приготовления образцов заключалась в сборке пакетов и последующей диффузионной сварке на УДС-10 (см. рисунок 2.7). Внешний вид установки показан на рисунке 2.10. Вследствие низкой температуры плавления алюминия сварку проводили за два этапа. Чтобы исключить вытекание алюминия, пакет нагревали до $500^\circ C$ и выдерживали в течение 5 ч при относительно небольшом давлении, равном 1 МПа. Кроме того, на этом этапе за счёт связывания алюминия в соединение $NbAl_3$ создавался хороший диффузионный контакт между всеми слоями в пакете. Второй – высокотемпературный ($1700^\circ C$, 30 мин) этап диффузионной сварки – обеспечивал образование упрочняющих слоев интерметаллидов. Давление к пакету, равное 10 МПа, прикладывалось только в течение последних 15 мин выдержки при $1700^\circ C$. С целью исследования эволюции структурно-фазового состава сваренных композитов, была предпринята серия из 2-х термических обработок: $1500^\circ C$, 5 ч. Термообработки проводились в вакуумной печи.



Рисунок. 2.10 Модернизированная установка диффузионной сварки УДС-10

Технология приготовления многослойных композитов второй серии. Во второй серии многослойных образцов использовался метод горячей прокатки. Технология их приготовления состояла из трех циклов сборки пакетов. В 1-м цикле пакеты собирались из фольг Nb толщиной 300 мкм и фольг Al – 50 мкм ($t_{Nb}/t_{Al} = 6$). Во 2-м цикле пакет собирался из многослойных Nb/Al-фольг толщиной 300 мкм, полученных после 1-го цикла, чередующихся с Al-фольгами толщиной 50 мкм. И в 3-м – из фольг [(Nb/Al)/Al] после 2-го цикла толщиной 300 мкм. В первых двух циклах собранные в пакет фольги подвергались низкотемпературной сварке при 500–520°C и 2 МПа в течение 1 ч с последующей прокаткой: сначала на вакуумном прокатном стане при 500-530°C с обжатием 56% и 54% на первом и втором цикле соответственно и прокатке при комнатной температуре до толщины 300 мкм. В 3-м цикле пакет из фольг [(Nb/Al)/Al] толщиной $\approx 3,5$ мм сваривали с использованием УДС-10 по режиму: (1) 600°C, 2 ч при давлении 10,5 МПа + (2) 1700°C, 15 мин при давлении 5,5 МПа.

В данной серии экспериментов основной целью низкотемпературной ДС было обеспечение прочных диффузионных контактов между слоями в пакетах для их последующей деформации.

2.3. Методы структурных исследований

2.3.1. Приготовление металлографических шлифов

Подготовка образцов для металлографического анализа включала известные операции и оборудование в такой их последовательности:

- электроэрозионный станок – для вырезки образцов из пакетов;
- заливка образцов в эпоксидные или акриловые смолы;
- шлифовка поверхности образцов с применением абразивных шкур;
- полировка поверхности шлифов с использованием паст и суспензий;
- промывка и очистка в ультразвуковой ванне.

Шлифование образцов проводили с использованием шлифовально-полировальных комплексов Montasual и Metasinex по стандартной методике. Полировку поверхности осуществляли с применением алмазных паст зернистостью 14/10 и карбид-кремниевых суспензий зернистостью 3 и 1 мкм на полировочных кругах.

После полировки все образцы промывались в этиловом спирте или ацетоне, используя УЗ-ванну, высушивались на воздухе и до просмотра на микроскопах высокого разрешения хранились в эксикаторе. Контроль качества поверхности образцов в процессе шлифования и полировки производился на оптическом микроскопе Neophot 2.

2.3.2. Рентгеновский методы исследования

Фазовый состав и контроль процесса механического легирования осуществлялся по рентгеновским спектрам, полученным на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном характеристическом $K\alpha$ -излучении молибдена с длиной волны 0,071069 нм. Интервал углов 2θ , в котором

проводили съемку, составлял 10 – 30°, шаг съемки – 0,05°, экспозиция на точку съемки 1 сек.

Качественный фазовый анализ осуществлялся сравнением набора экспериментальных межплоскостных расстояний d/n со штрих - рентгенограммами фаз банка эталонов дифракционных спектров JCPDS (прежнее название ASTM).

2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Микроструктурные исследования с получением изображений объектов во вторичных и отражённых (обратно-рассеянных) электронах и рентгеноспектральный микроанализ выполнялись на различных цифровых электронных сканирующих микроскопах Tescan Vega TS5130MM и CamScan MV230 Института Экспериментальной Минералогии РАН и Quanta 500 FEG Белгородского ГНИУ. Все микроскопы имеют W-катоды и оснащены YAG-детекторами вторичных и отражённых электронов и энергодисперсионными рентгеновскими микроанализаторами.

Обработка спектров характеристического рентгеновского излучения, полученных на микроскопах ИЭМ РАН, производилась с помощью пакета программ The Microanalysis Suite 18d+SP3 (INCA Suite version 4.15), разработанной фирмой Oxford Instruments, в основу расчетной части которых заложен алгоритм внесения матричных поправок PAP [178].

В том случае, когда исследовались образцы, содержащие углерод, то при установлении химического состава в каждой точке углерод не определялся, но рассчитывался "по разнице". Для контроля величины тока зонда использовался эталонный шлиф чистого ниобия, находившийся в обойме с исследуемым образцом. Однако, несмотря на предусмотренные ухищрения, анализ по углероду надо считать полуколичественным. Его хорошо использовать при относительном сравнении концентраций углерода в различных фазах.

Для микроструктурных исследований, образцы металлографических шлифов либо извлекали из смолы, либо напыляли тонкий слой углерода на поверхность шлифа, залитого эпоксидной смолой, который не учитывался при проведении рентгеноспектрального анализа. В результате неодинаковой подготовки образца изображения одного объектов при съёмке его в режиме обратно рассеянных электронов несколько отличаются между собой. Так в непокрытых углеродом образцах диэлектрические частицы окислов заряжаются и начинают “светиться”, приобретая самый светлый световой контраст с размазанными краями. Тогда как в образцах, покрытых углеродом, эти же частицы имеют самый темный световой контраст с четкими границами.

При исследовании порошков навески из них насыпали на токопроводящий углеродный скотч и приклеивали частицы порошка плотным прижатием его чистым листом бумаги. Излишки порошка стряхивали с целью предотвращения загрязнения колонны микроскопа.

2.4. Методы исследования механических свойств

2.4.1. Определение микротвердости

Определение микротвердости получаемых образцов проводилось по методу Виккерса с использованием твердомера ТПП-2 с постоянной нагрузкой на пружине 5 кг. По этому способу в металл вдавливается четырехгранная алмазная пирамида с углом в вершине 136° и по величине площади получаемого отпечатка определяют твердость. Поверхность образцов для определения твердости пирамидой была тщательно отполирована до уровня металлографического шлифа. Толщина испытуемого образца 2–3,5 мм, т.е. не меньше чем 1,5 диагонали отпечатка. Расстояние между двумя соседними отпечатками не менее трех диагоналей отпечатка.

Изображение каждого отпечатка снимали на РЭМ и калибровали. И по этим снимкам с помощью программы обработки изображений Atlas определяли диагонали отпечатков и, соответственно, твердость.

2.4.2. Определение кратковременной прочности

Механические свойства всех образцов оценивали в первую очередь по испытаниям на 3-точечный изгиб при комнатной температуре и температурах в интервале 1100–1400°C. Для наших исследований испытания на изгиб были наиболее приемлемыми. Во-первых, как спечённым из порошков, так и многослойным образцам по их призматической форме и размерам очень подходящим именно изгибной схеме испытаний. Во-вторых, она простая в подготовке к испытаниям и экспрессная по занимаемому времени, что особенно важно при высокотемпературных испытаниях.

Образцы из многослойных пакетов вырезались параллельно направлению прокатки Nb- и Al-фольг. Нагрузка P на образец прикладывалась перпендикулярно поверхности слоев.

Первоначально небольшая часть испытаний была проведена на вакуумных установках НИКИМП – машинах для испытаний на ползучесть и длительную жаропрочность при высоких температурах типа ПВ-3012М (рисунок 2.11,а).

Но потом все механические испытания на прочность проводили на машинах фирмы Instron (рисунок 2.11,б) в атмосфере чистого аргона. В обоих случаях температуру контролировали (W-Re)-термопарами, оснастка для испытаний бала изготовлена из молибдена и вольфрама.

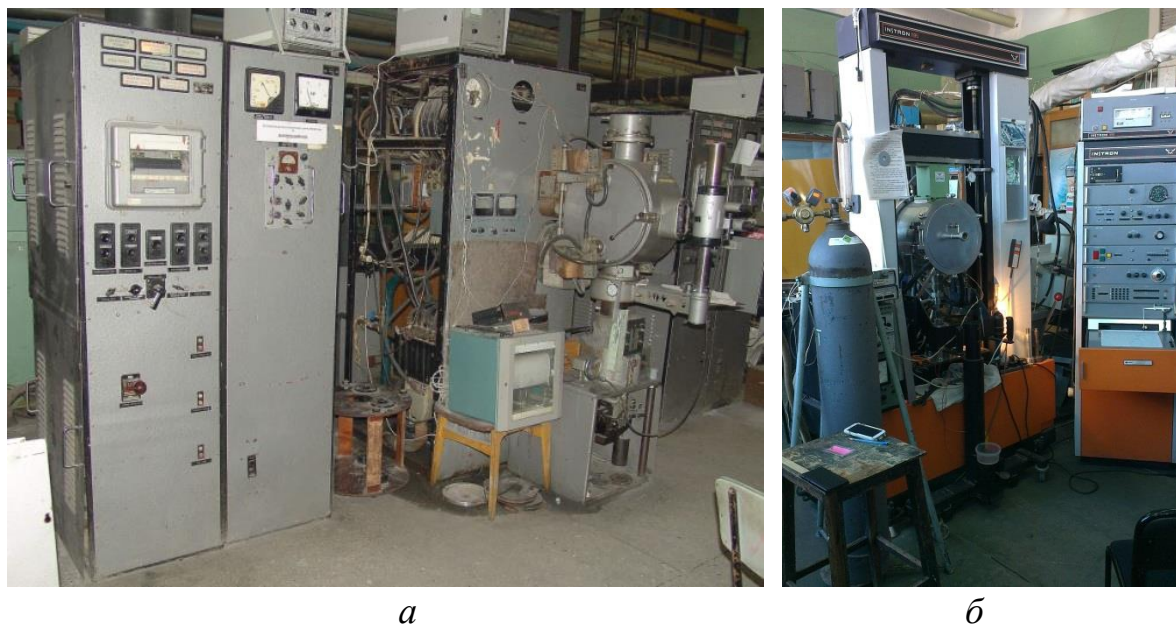


Рисунок. 2.11. НИКИМП - машина для испытаний при высоких температурах типа ПВ-3012М (а) и Instron 1195 (б)

При длине образцов 20–22 мм базовая длина или расстояние между опорами $L = 12$ мм. Размеры поперечного сечения образцов – $1,8 \times (0,8–1,5)$ мм². Нагрузка P на образец прикладывалась посередине L . Выбранная скорость возрастания нагрузки во всех испытаниях, независимо от температуры, равнялась 2 мм/мин.

Экспериментально записывалась кривая зависимости прогиба Δ от величины нагрузки $P(\Delta)$, которую можно пересчитать в зависимость $\sigma(\Delta)$, где σ – напряжение, которое вычислялось по формуле:

$$\sigma = \frac{M}{W},$$

$$\text{где: } M = \frac{P \cdot L}{4}, \quad W = \frac{b \cdot h^2}{6},$$

b и h – соответственно ширина и высота поперечного сечения образца (рисунок 2.12).

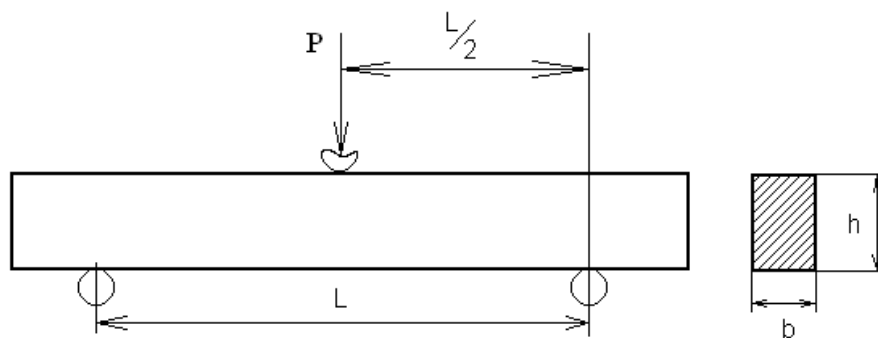


Рисунок. 2.12. Схема испытаний на трехточечный изгиб

По зависимостям $\sigma(\Delta)$ определялись напряжение пропорциональности $\sigma_{\text{пц}}$ и максимальное напряжение σ_{max} . Они являются формальными аналогами соответственно предела пропорциональности и временного сопротивления при растяжении [179]. Предел пропорциональности – это напряжение, при котором отступление от линейной зависимости между P и Δ достигало такой величины, что тангенс угла наклона, образованного касательной к кривой $P(\Delta)$ в точке $P_{\text{пц}}$ с осью нагрузок увеличивался на 5% своего значения на линейном участке. Напряжение σ_{max} соответствовало наибольшей нагрузке P_{max} , предшествующей разрушению образца.

2.4.3. Испытания на ползучесть (длительную прочность)

Псевдо- или мнимопластическое поведение образцов под нагрузкой оценивалось при испытаниях на ползучесть. При достижении нужной температуры образец нагружался по 3-х точечной схеме (см. рисунок 2.12) заданной нагрузкой и выдерживался при ней заданное достаточно длительное время. (Начальная нагрузка была в 3–4 раза меньше предельной и определялась заранее кратковременными температурными испытаниями на изгиб). Регистрировалось перемещение нижней опоры испытательной машины δ от времени τ . Вклад в перемещение вносит как прогиб образца Δ , а, на начальном этапе испытаний, также и выбор разного рода зазоров в опорах и оснастке. С течением времени зазоры выбираются [чему соответствуют начальные участки

записываемой кривой $\delta(\tau)$], и далее перемещение балки отражает только величину прогиба испытуемого образца. Этому периоду соответствуют линейные участки экспериментальной кривой $\delta(\tau)$. По прошествии достаточно длительного (7–10 ч) времени образец нагружался большей нагрузкой, и процесс повторялся.

Образцы могли испытываться с перерывами во времени. Тогда образец разгружался, охлаждался, а перед очередным испытанием на ползучесть нагружался вновь, но уже большей, нагрузкой. Каждое увеличение нагрузки соответствовало «вертикальным» ступеням на кривой $\delta(\tau)$.

Проведение таких испытаний на ползучесть в режиме 3-точечного изгиба в сочетании со специальной методикой расчета и обработки экспериментальных результатов [180, 181] позволяет получить в относительно короткие сроки оценочные характеристики ползучести материалов, пригодные, в том числе, и для сравнительного анализа образцов.

Принимается степенной закон скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ при растяжении от напряжения σ [182]

$$\dot{\varepsilon} = \eta_n \left(\frac{\sigma}{\sigma_n} \right)^n, \quad (1)$$

где: η_n , σ_n и n – константы, одна из которых, а именно η_n выбирается произвольно. Пусть $\eta_n = 10^{-4} \text{ ч}^{-1}$. Тогда σ_n будет напряжением, вызывающим 1% деформации за 100 ч.

Решая задачу об изгибе стержня в условиях установившейся ползучести, для нашего случая можно получить выражение, связывающее приложенную нагрузку P и скорость прогиба образца в его центре v . Оно достаточно громоздкое, поэтому ограничимся записью в виде:

$$v = \eta_n \cdot f_1(P, L, b, h, n) \cdot f_2(\sigma_n) = \eta_n \cdot \text{const} \cdot f(\sigma_n), \quad (2)$$

где: L – базовая длина, b и h – ширина и высота образца. Показатель степени n легко определяется из выражения $v_1/v_2 = (P_1/P_2)^n$, как

$$n = \log_{(P_1/P_2)}(v_1/v_2), \quad (3)$$

Здесь P_1 и P_2 – известные нагрузки соответственно в 1-м и 2-м экспериментах, а v_1 и v_2 – скорости прогиба, вычисляемые подобно тангенсам углов наклона прямых установившейся ползучести, в 1-м и 2-м экспериментах соответственно:

$$v_i = (\delta_{1i} - \delta_{2i}) / (\tau_{1i} - \tau_{2i}), \text{ где } i = 1, 2.$$

Теперь, решая любое из двух уравнений (2) $v_{1,2} = \eta_n \cdot \text{const} \cdot f(\sigma_n)$, находим σ_n и строим зависимость скорости деформации v от напряжения σ , отражающую степенной закон ползучести (1) для испытываемого образца.

Покажем, как по построенной зависимости $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ можно оценить длительную прочность исследуемого материала. Предположим, что стержень, изготовленный из него, находится под напряжением 50 МПа. Пусть согласно $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ такому напряжению будет соответствовать скорость деформации $\dot{\epsilon}$, равная $5 \cdot 10^{-6} \text{ ч}^{-1}$. Узнаем, насколько удлинится этот стержень за временной промежуток $\Delta t = 200 \text{ ч}$, если его длина $l = 100 \text{ мм}$. Так как $\dot{\epsilon} = (\Delta l / l) / \Delta t$, то:

$$\Delta l = \dot{\epsilon} \Delta t l = 5 \cdot 10^{-6} \text{ ч}^{-1} \cdot 200 \text{ ч} \cdot 100 \text{ мм} = 0,1 \text{ мм}$$

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ПОЛУЧЕННЫХ ПРЯМЫМ СМЕШИВАНИЕМ И МЕХАНИЧЕСКИМ ЛЕГИРОВАНИЕМ СМЕСЕЙ

Для исследования возможности приготовления образцов со структурой ниобиевая матрица – интерметаллид Nb_3Al методом классической порошковой металлургии были выбраны смеси двух составов, отмеченных красными линиями на диаграмме состояния (Рисунок 3.1): Nb-5 мас.% Al (Nb-15 ат.% Al) – соответствующий двухфазной области Nb(Al)– Nb_3Al и Nb-7,4 мас.% Al (Nb-21,6 ат.% Al) – соответствующий однофазной области Nb_3Al . Состав Nb-7,4 мас.% Al имел заведомо большее содержание Al для компенсации возможной потери части алюминия на операции спекания в связи с большой разницей температур плавления Al и Nb.

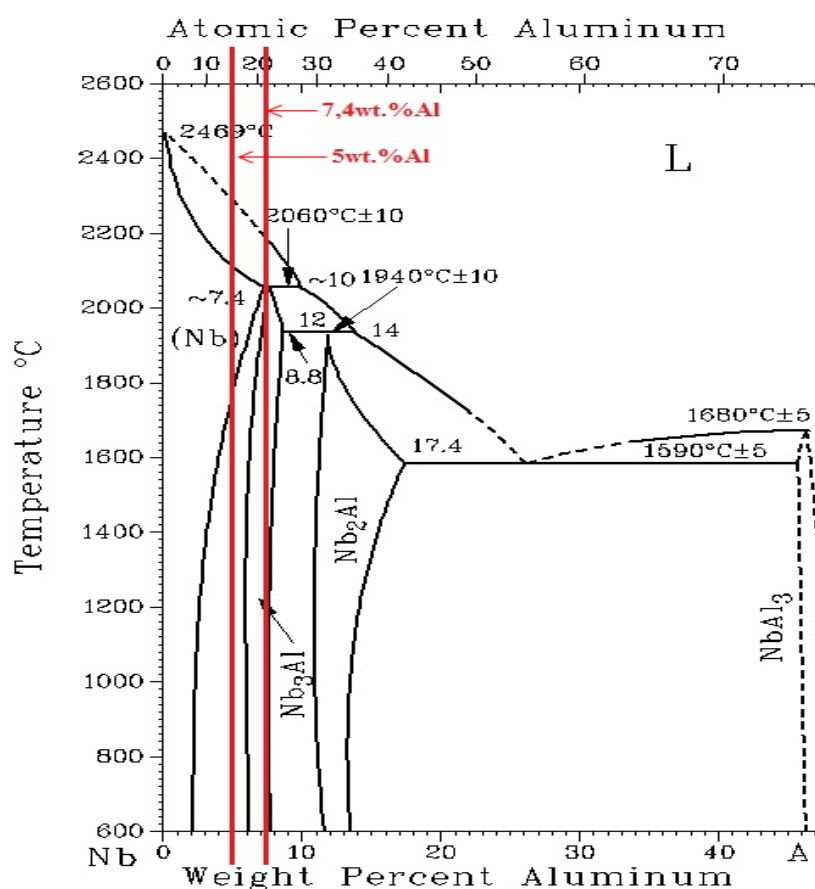


Рисунок. 3.1 Диаграмма состояния системы Nb–Al [19], с указанием составов (красные линии) исследуемых смесей.

Методика приготовления образцов сплавов подробно представлена в во в второй главе в разделе 2.2.1.

3.1 Особенности микроструктуры и химического состава образцов полученных прямым смешиванием чистых порошков Nb и Al

3.1.1 Структурно-фазовое состояние образцов полученных прямым смешиванием чистых порошков Nb и Al

Микрофотографии различных участков структуры образцов составов Nb-5 мас.% Al и Nb-7.4 мас.% Al представлены на рисунках 3.2, 3.4 и 3.5, соответственно. Точками на рисунках 3.2г, 3.4 и 3.5г показаны участки, на которых осуществляли рентгеноспектральный микроанализ. Полученные спектры представлены на рисунках - 3.3 и 3.6. Соответствующие численные данные о концентрации элементов приведены в таблицах 3.1 – 3.3.

Как видно из приведенных данных основной структурной составляющей сплавов являются зерна светло серого цвета. Их размер находится в диапазоне 30-100 мкм. Наблюдается также значительное количество зерен темно серого цвета. На стыках зерен встречается значительное количество пор. Некоторые из них сравнимы по размеру с размером зерен темно серого цвета. Кроме того, в структуре сплавов наблюдается значительное количество выделений черного цвета размером от 1 до 10 мкм.

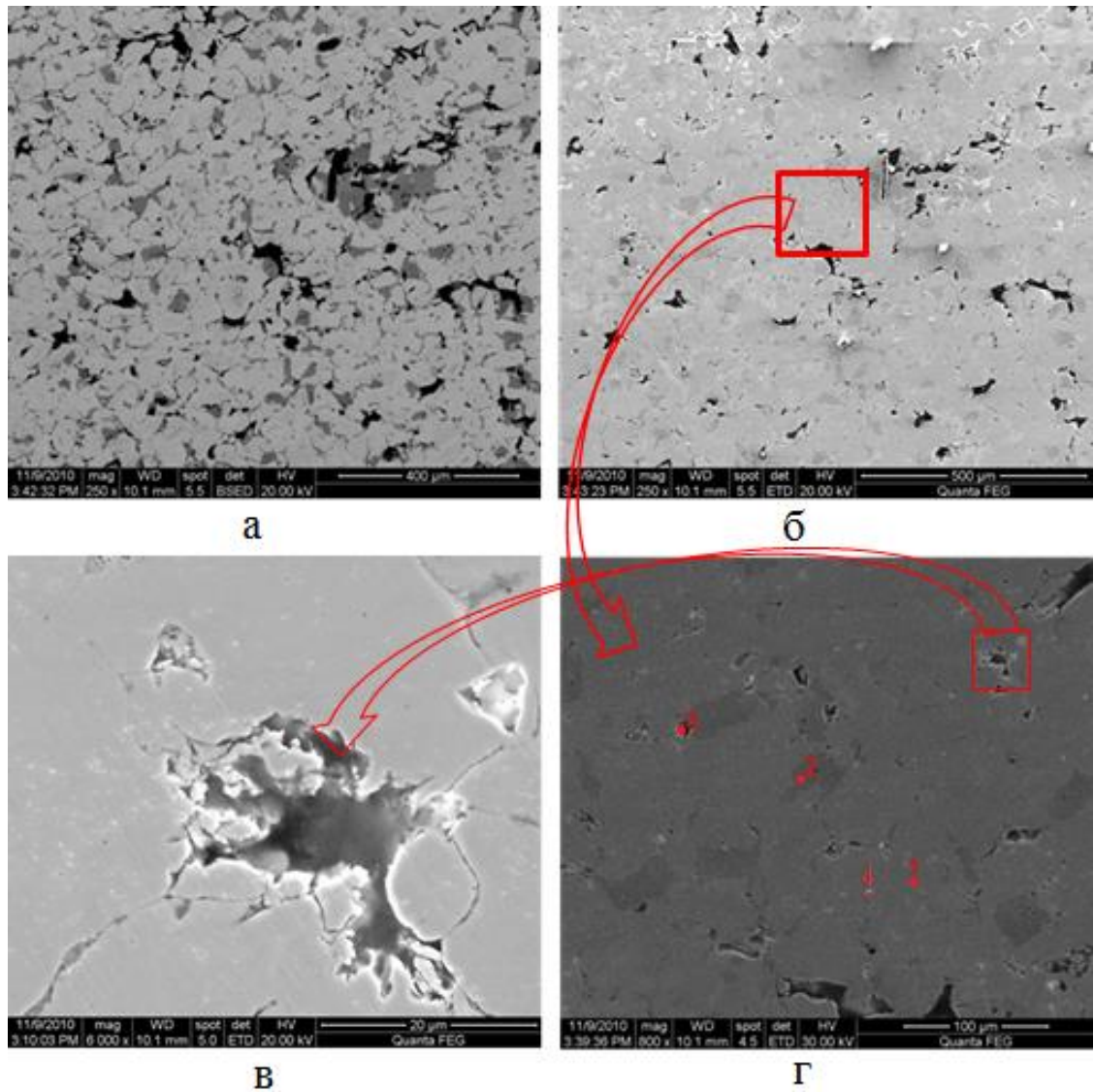


Рисунок. 3.2 Изображения структуры сплава Nb-5 мас.% Al в обратно рассеянных (а, г) и вторичных (б, в) электронах. С указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа – г

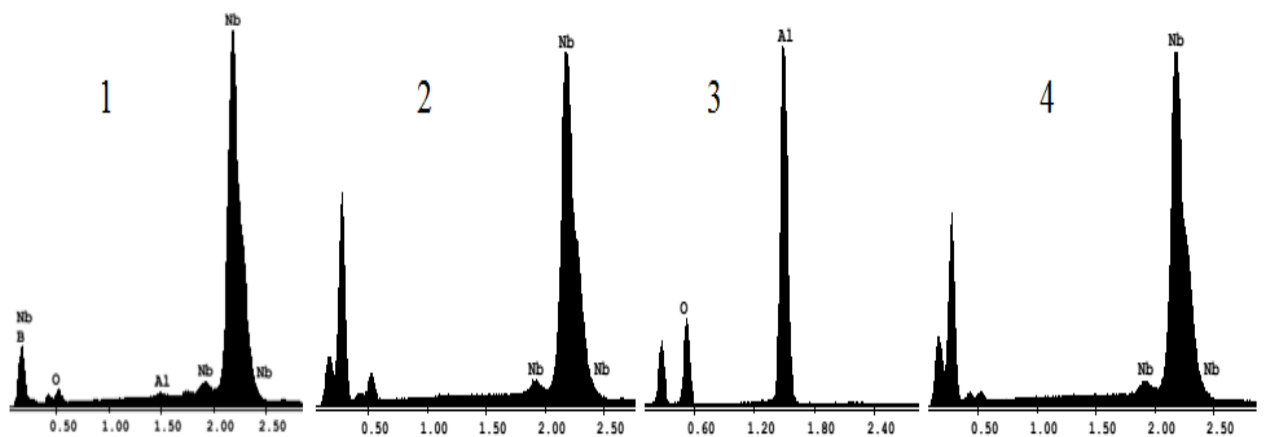


Рисунок. 3.3 Рентгеновские спектры соответствующие указанным на рисунке 3.2г областям локального рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 3.1 Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа образцов Nb-5 мас.% Al в точках, указанных на рисунке 3.2г

Область анализов	№ спектра	Концентрация элементов, ат.%		
		O	Al	Nb
Светло-серые области	4	-	-	100
	1	37,71	1,21	67,09
Темно-серые области	2	-	-	100
Области черного цвета	3	55,53	44,47	-
Среднее значение по результатам сканирования площадок 1×1 мм	5	-	1	99
	6	-	0,8	99,2

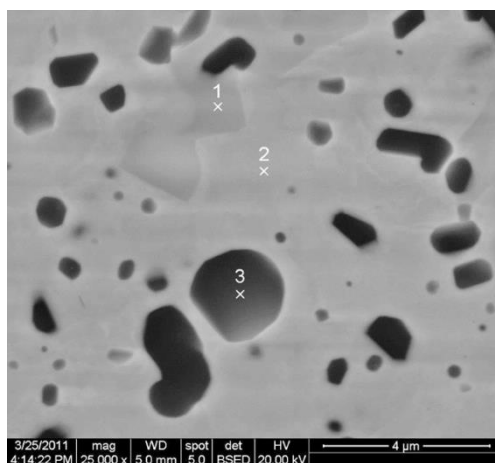


Рисунок. 3.4 Изображение второй области структуры сплава Nb-5 вес.% Al в обратно рассеянных электронах, с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 3.2 Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа сплавов Nb-5 мас.% Al состава в точках, указанных на рисунке 3.4

Область анализов	№ спектра	Концентрация элементов, ат.%		
		O	Al	Nb
Светло-серая область	2	-	1,45	98,55
Темно-серая область	1	17,55	1,37	81,08
Включения чёрного цвета	3	65,73	21,28	12,99
Общее по площади изображения 12 × 10 мкм		38,68	1,38	59,94

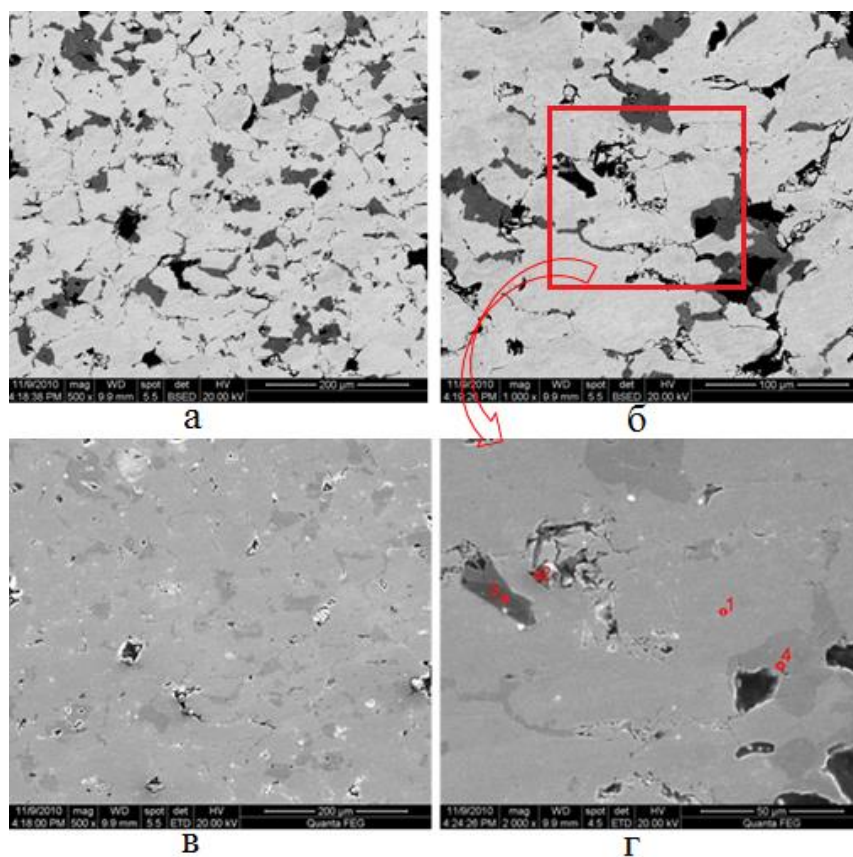


Рисунок. 3.5 Изображения структуры сплава Nb-7,4 мас.% Al в обратно рассеянных электронах. С указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа – г

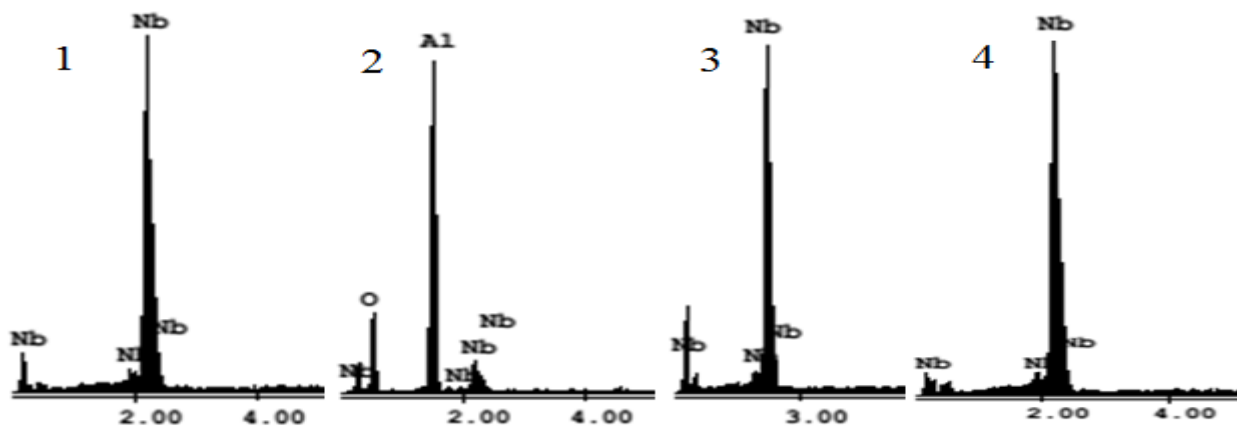


Рисунок. 3.6 Рентгеновские спектры соответствующие указанным на рисунке 3.5г областям локального рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 3.3 Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа сплавов Nb-7,4 мас.% Al состава в точках, указанных на рисунке 3.5г

Область анализов	№ спектра	Концентрация элементов, ат. %		
		O	Al	Nb
Светло-серые области	1	-	-	100
Темно-серые области	3	-	-	100
	4	-	-	100
Области черного цвета	2	57,91	36,87	5,22

Концентрация алюминия в сплавах Nb-5 мас.% Al, определенная по результатам рентгеноспектрального микроанализа при сканировании различных участков металлографического шлифа составила 0,8-1,38 ат.%. При таком содержании алюминия сплав должен находиться в однофазной области твердого раствора на основе ниобия. По данным РЭМ изображений и микроанализа (см. таблицы 3.1-3.3) светло серая матричная область, представляет собой практически чистый ниобий. Дисперсно распределенные в ней частицы черного цвета, представляют собой, согласно данным микроанализа (спектры 3 и 2 в таблице 3.1-3.2 и таблице 3.3 соответственно), частицы Al_2O_3 .

Области темно-серого цвета: спектр 2 в Таблице 3.1, 1 – в таблице 3.1 и спектры 3-4 – в таблице 3.3; распределенные преимущественно на границах зерен и их стыках. На представленных рентгеновских спектрах для данных областей заметно увеличение пика кислорода 2 спектр на рисунке 3.3 и спектры 3-4 на рисунке 3.6 относительно данного пика для спектров светло-серых областей, спектры 1 и 4 на рисунке 3.3 и спектр 1 на рисунке 3.4. В связи данным наблюдением можно предположить, о повышенном содержании кислорода в областях темно-серого цвета, что подтверждают данные микроанализа (см. таблица 3.2) второго участка Nb-5 мас.% Al сплава.

На рисунке 3.7 и рисунках 3.8-3.9 представлены изображения участков структуры образцов Nb-5 мас.% Al и Nb-7,4 мас.% Al сплавов соответственно, снятые в спектральных линиях алюминия, ниобия и кислорода. Как видно, на представленных данных наблюдается хорошая корреляция распределения линий алюминия и кислорода, которые обоснуют области локализаций частиц предположительно оксида алюминия, в ниобиевой матрице. Так же наблюдается менее ярко выраженная корреляция локализаций распределения кислорода в темно-серых областях сплавов и незначительное обеднение этих областей ниобием (на рисунке 3.5в-г данные области обведены белой рамкой), что подтверждает предположение о повышенном содержании кислорода в темно-серых областях сплавов.

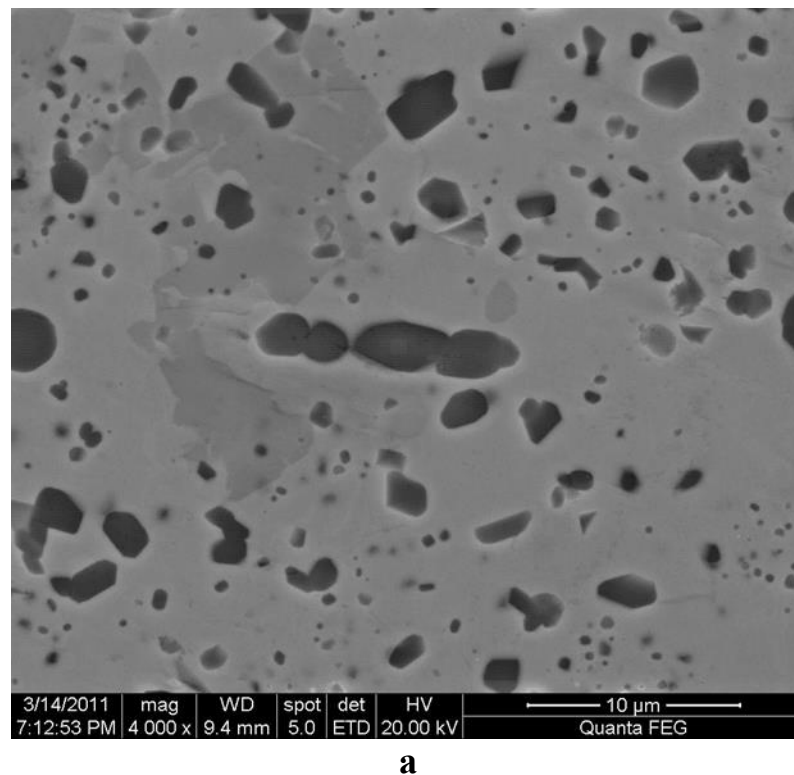
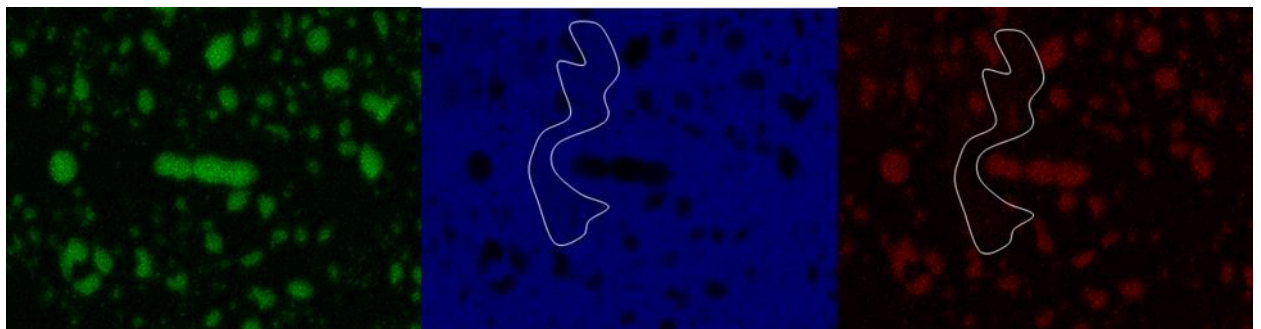
**а****б****в****г**

Рисунок. 3.7 Электронно-микроскопическое изображение участка структуры сплава Nb-5 мас.% Al – а и этот же участок в спектре К-линии Al – б и L-линии Nb – в, К-линии кислорода – г

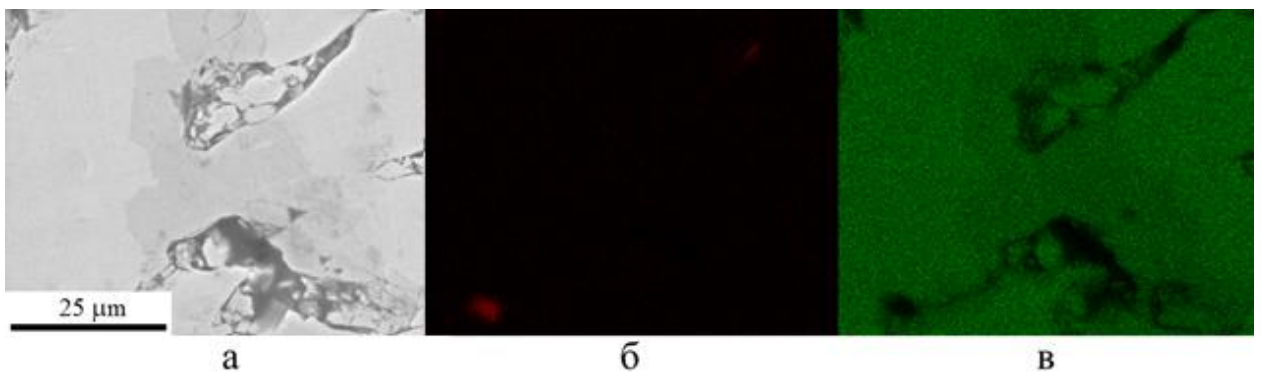
**а****б****в**

Рисунок. 3.8 Электронно-микроскопическое изображение участка структуры сплава Nb-7,4 мас.% Al – а и этот же участок в спектре К-линии Al – б и L-линии Nb - в

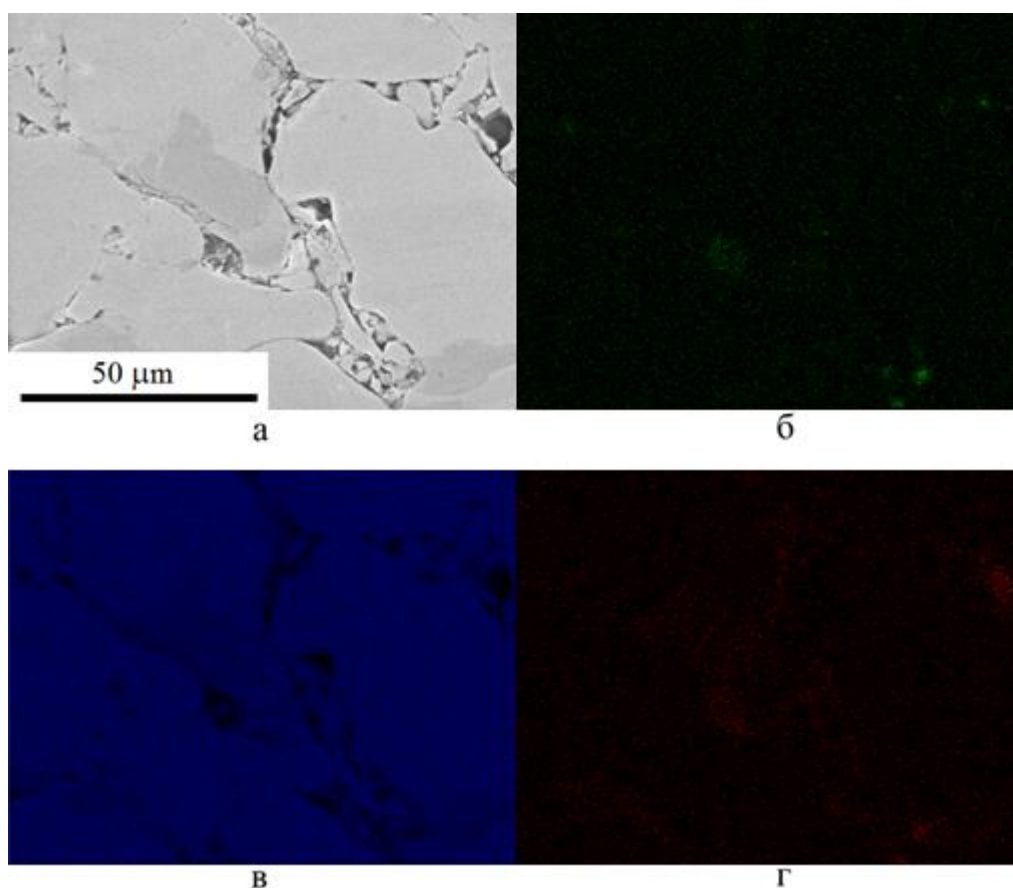


Рисунок. 3.9 Электронно-микроскопическое изображение участка структуры сплава Nb-7,4 мас.% Al – а и этот же участок в спектре К-линии Al – б и L-линии Nb – в, К-линии кислорода – г

Согласно данным рентгеноструктурного анализа на экспериментальных дифрактограммах рисунок 3.10 присутствуют все линии чистого ниобия, кубического NbO и Al_2O_3 в исследуемом интервале углов дифракции. Кроме того в образцах нельзя исключить присутствие фазы кубического $AlNb_3$ и тетрагонального σNb_2Al , т.к. присутствуют близкие линии характерные для данных фаз, однако по данным РЭМ данные фазы не были идентифицированы, что возможно связано с их высокой дисперсностью.

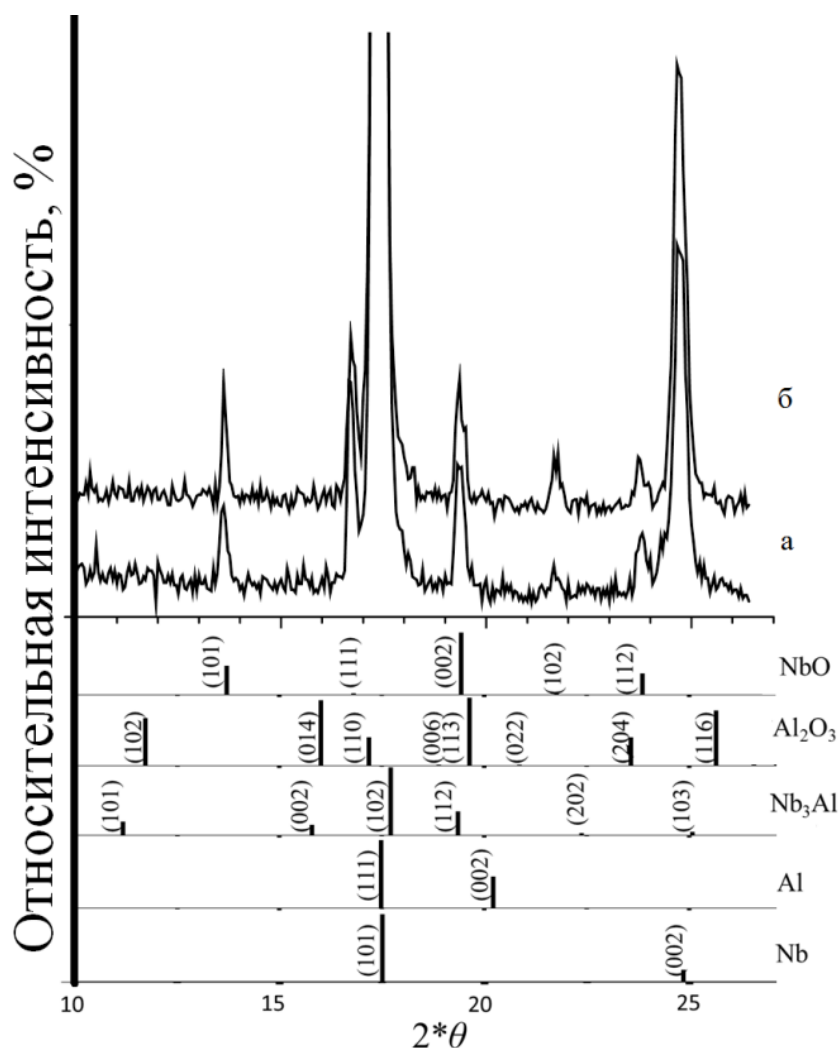


Рисунок. 3.10 Рентгеновские дифрактограммы сплавов Nb-5 мас.% Al -а и Nb-7,4 мас.% Al - б

По представленным данным видно, что кислород присутствует в сплавах как в виде оксида ниобия (темно-серых областей), так и в виде оксида алюминия (крупные включения). А алюминий в сплавах практически отсутствует, причиной этого является образование окислов и, возможно, испарение алюминия, при высокотемпературном спекании в вакууме, что подтверждается образованием крупных пирофорных хлопьев на холодных стенках камеры печи.

Из приведенных выше данных следует, что выбранный вариант получения сплавов Nb-5 мас.% Al и Nb-7,4 мас.% Al методом синтеза из смеси порошков элементов не привел к получению сплавов выбранных составов. Причиной малого остаточного содержания алюминия является, по-видимому, его испарение из образца в процессе спекания и высокое сродство с кислородом, в связи, с чем оставшийся алюминий в сплавах образует окислы Al_2O_3 . Большое количество

выделений оксидов в этих сплавах связано, возможно, с внесением в сплав кислорода, адсорбированного на поверхности порошков компонентов, и в виде окислов на их поверхности.

3.1.2 Результаты измерения механических свойств

Средние значения твёрдости по Виккерсу HV по четырём-шести измерениям составили: сплав Nb-5 мас.% Al - $0,79 \pm 0,05$ ГПа; Nb-7,4 мас.% Al - $0,73 \pm 0,06$ ГПа.

Результаты испытания на изгиб образцов сплава Nb-5 мас.% Al и Nb-7,4 мас.% Al представлены на рисунках 3.11 и 3.12 соответственно. Оба образца разрушились хрупко, без остаточной деформации.

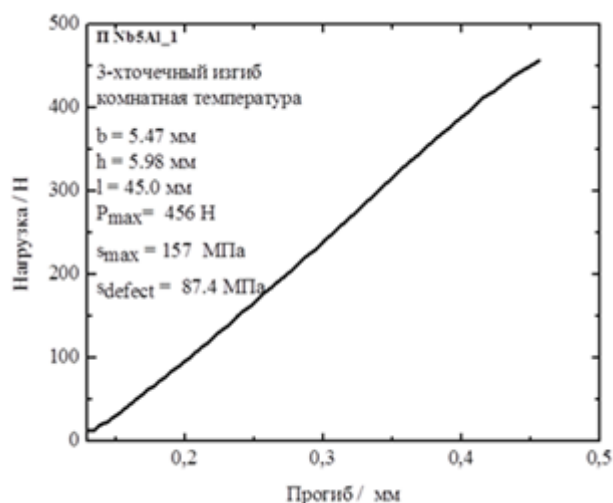


Рисунок. 3.11 Диаграмма испытания сплава Nb-5 мас.% Al при комнатной температуре.

Размеры образца 49×5,47×5,98 мм, база – 45 мм

Измеренное значение σ_{max} у образца из сплава Nb-5 мас.% Al составило 157 МПа, у образца из сплава Nb-7,4 мас.% Al – 119 МПа.

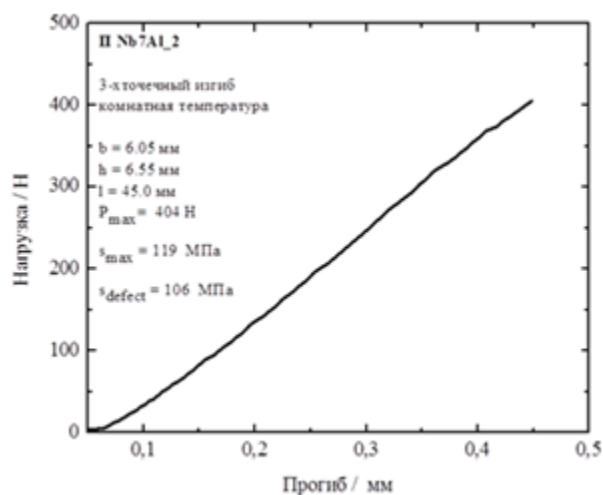


Рисунок. 3.12 Диаграмма испытания сплава Nb-7,4 мас.% Al при комнатной температуре.
Размеры образца 49×6,05×6,55 мм, база – 45 мм

Столь низкие значения прочности и пластичности этих образцов связаны с наличием оксидных выделений на границах зерен ниобия.

3.2 Особенности микроструктуры и химического состава образцов полученных механическим легированием чистых порошков Nb и Al

Целью этого эксперимента (Глава 2., раздел 2.2) являлось предотвращение потери алюминия в сплаве при спекании, уменьшение количества вносимого в сплав кислорода и уменьшение количества пор в сплаве.

Для предотвращения потери алюминия в процессе спекания был применен метод механического легирования путем механического размолла смесей в течение 1-20 час. Его целью являлось растворение алюминия в ниобии с образование пересыщенного твердого раствора алюминия в ниобии.

Для уменьшения содержания вносимого кислорода в смесях применен менее дисперсный порошок АСД.

Для изучения влияния атмосферы, в которой производили размол, сравнивали результаты размолла в атмосфере воздуха и аргона.

Для изучения возможности снижения пористости получаемых образцов компактирование образцов проводили как методом консолидации с последующим спеканием в вакууме, так и методом спекания под давлением.

3.2.1 Структура порошковых смесей размолотых на воздухе

Морфология порошковых смесей составов 95 мас.% Nb + 5 мас.% Al и 92,6 мас.% Nb + 7,4 мас.% Al, размолотых на воздухе в течение 1 часа, представлена на рисунках 3.13 и 3.14, а после 20 часов размола - на рисунках 3.15 и 3.16 соответственно. Как видно, при размоле порошковых смесей в течение 1 часа частицы порошка ниобия не изменили своей формы и размера. Однако поверхность этих частиц обогащена алюминием. Об этом можно судить по данным микроанализа, который показал завышение содержания алюминия от заложенного количества в среднем на 5-7 мас.%.

Для смесей, размолотых в течение 20 ч, так же наблюдается незначительное завышение содержания алюминия 1-3 мас.%. Что так же возможно связано с обволакиванием частиц ниобия алюминием. Кроме того для данных смесей наблюдается значительное увеличение дисперсности, средний размер частиц по данным обработки составляет ≈ 2 мкм которые коагулируют и образуют более крупные окатыши со средним размером ≈ 10 мкм.

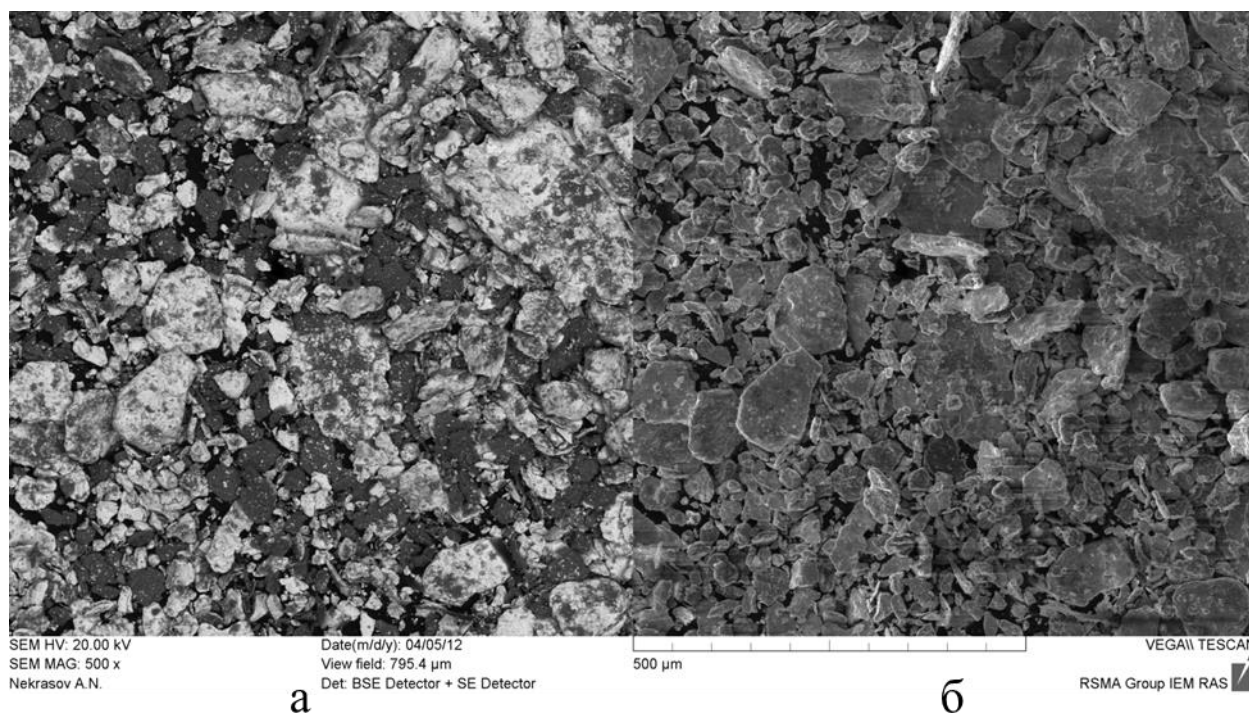


Рисунок. 3.13 Морфология порошковой смеси Nb + 5 мас.% Al состава после 1 ч размола на воздухе, изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)

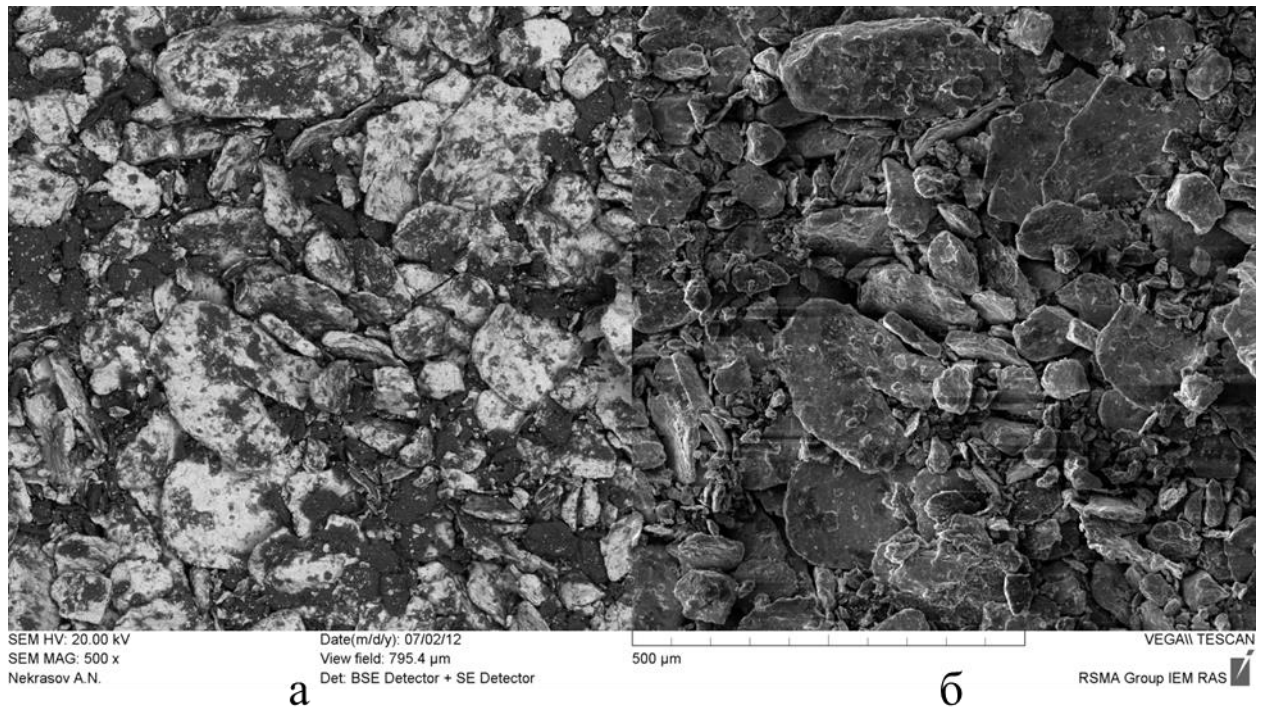


Рисунок. 3.14 Морфология порошковой смеси Nb + 7,4 мас.% Al состава после 1 ч размола на воздухе, изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)

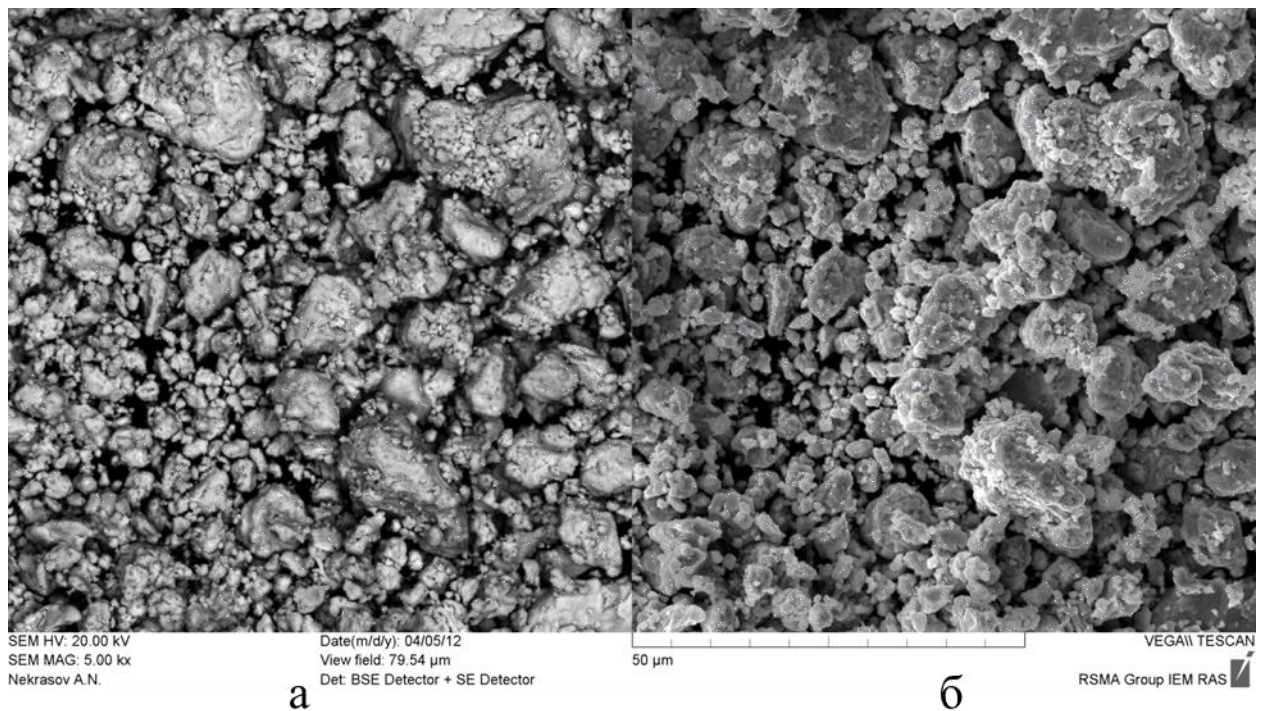


Рисунок. 3.15 Морфология порошковой смеси Nb + 5 мас.% Al состава после 20 ч размола на воздухе, изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)

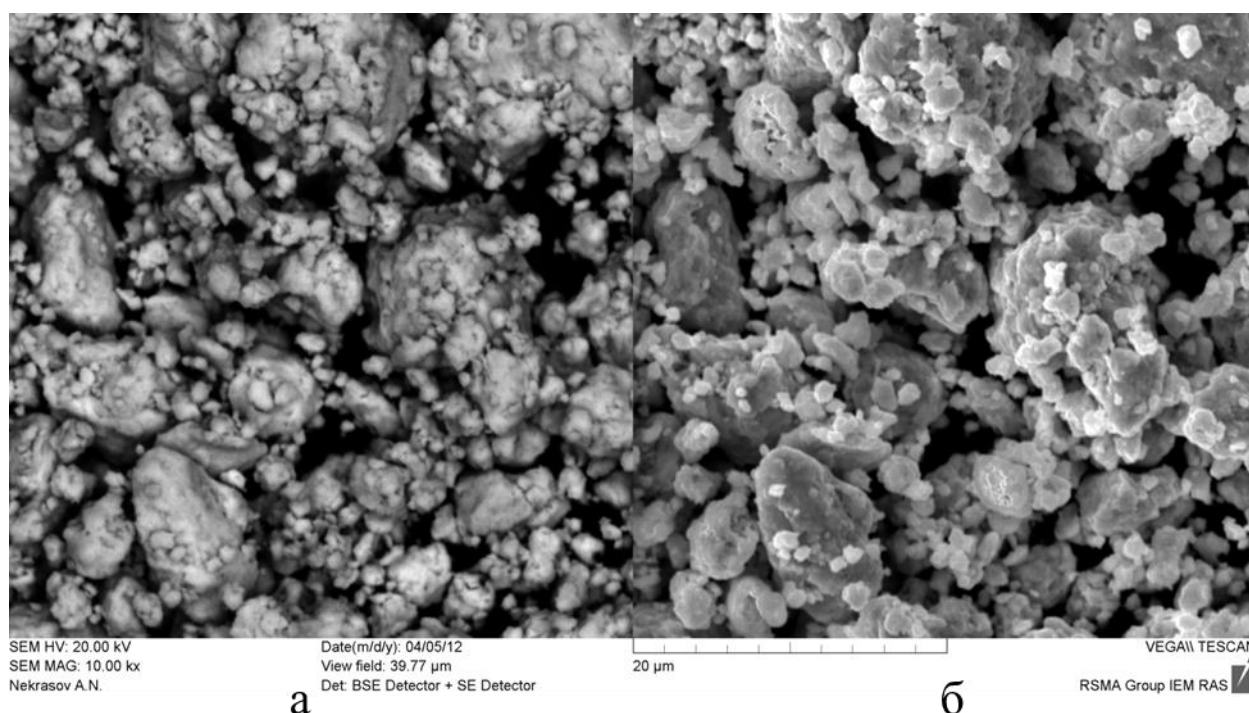


Рисунок. 3.16 Морфология порошковой смеси Nb + 7,4 мас.% Al состава после 20 ч размола на воздухе, изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)

Результаты рентгеноструктурного анализа порошковых смесей после размола на воздухе представлены на рисунке 3.17. На рентгенограммах видно, что интенсивность линий алюминия (их положение на шкале углов отмечено на штрих диаграмме) исчезающе мала уже после 10 часов размола. А после 20 часов размола их в спектре не видно.

Таким образом, по данным рентгеноструктурного фазового анализа размол смесей данного состава в течение 20 часов привел к растворению частиц алюминия в частицах ниобия, т.е. произошло механическое легирование ниобия алюминием. Кроме того на рентгенограмме смеси размолотой 20 часов наблюдается появление второго по интенсивности пика интерметаллида Nb_3Al (отмечено красным кружочком), что говорит о начале твердофазного превращения. Появление пика оксида ниобия (отмечено синим кружочком) показывает, что сплав легируется не только алюминием но и кислородом.

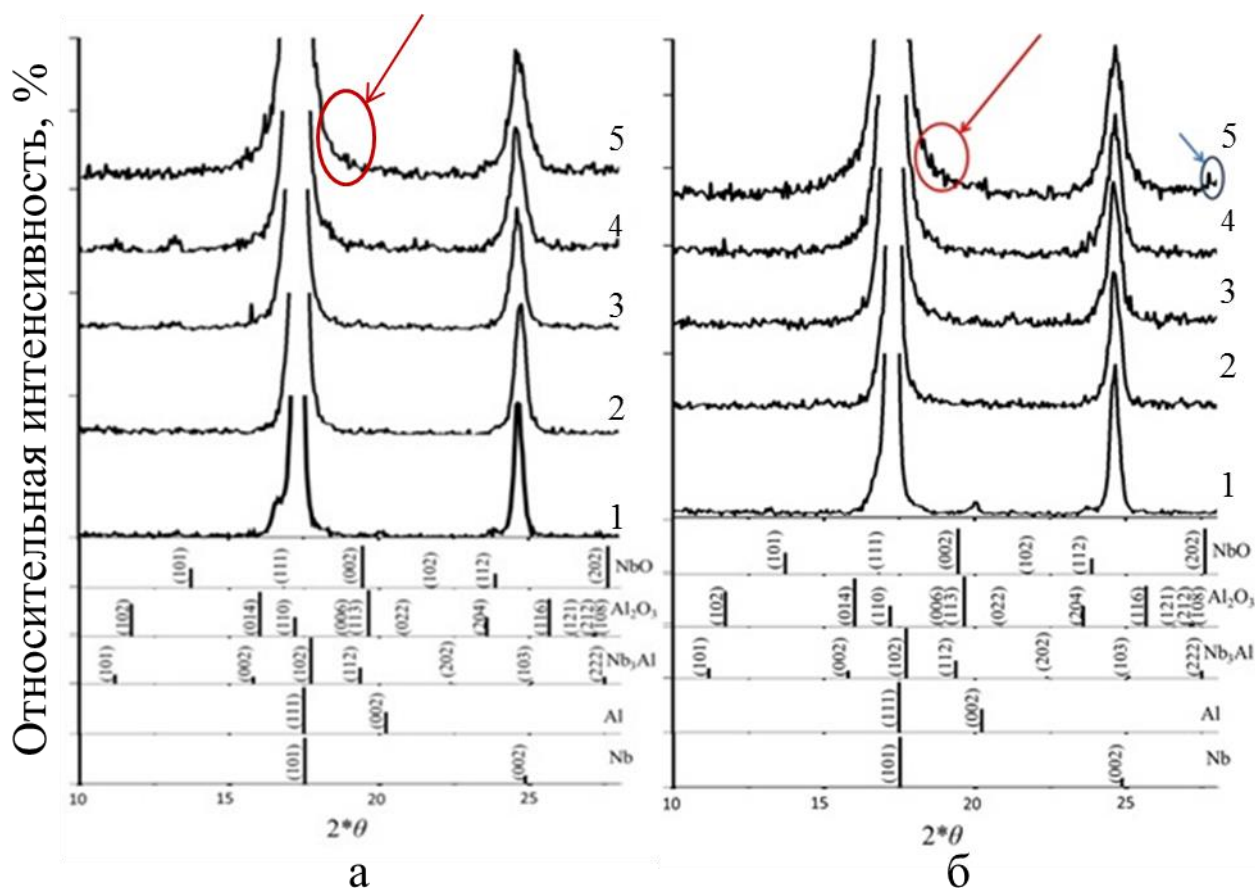


Рисунок. 3.17 Рентгенограммы порошковых смесей: а - Nb + 5 мас.% Al и б - Nb + 7,4 мас.% Al составов после размолта на воздухе: 1 – 1 ч, 2 - 5 ч, 3 - 10 ч, 4 - 15 ч, 5 - 20 ч

3.2.2 Структура порошковых смесей размолотых в атмосфере аргона

Аналогичным образом выглядит морфология порошковых смесей Nb + 5 мас.% Al, Nb + 7,4 мас.% Al составов размолотых в атмосфере аргона представленных на рисунках 3.18 – 3.19 для 1 ч и рисунках 3.20 – 3.21 для 20 ч размолта соответственно. Как видно при размолте в течение 1 часа порошок ниобия остался в практически том же виде, как и в предыдущем случае, с поверхностью частиц, обогащенной Al. Для смеси, размолотой в течение 20 часов, также наблюдается незначительное завышение содержания алюминия 1-3 мас.%. Так же как и в случае размолта смеси на воздухе для данной смеси наблюдается значительное увеличение дисперсности, средний размер частиц по данным обработки составляет ≈ 2 мкм, которые коагулируют и образуют более крупные окатыши со средним размером ≈ 15 мкм.

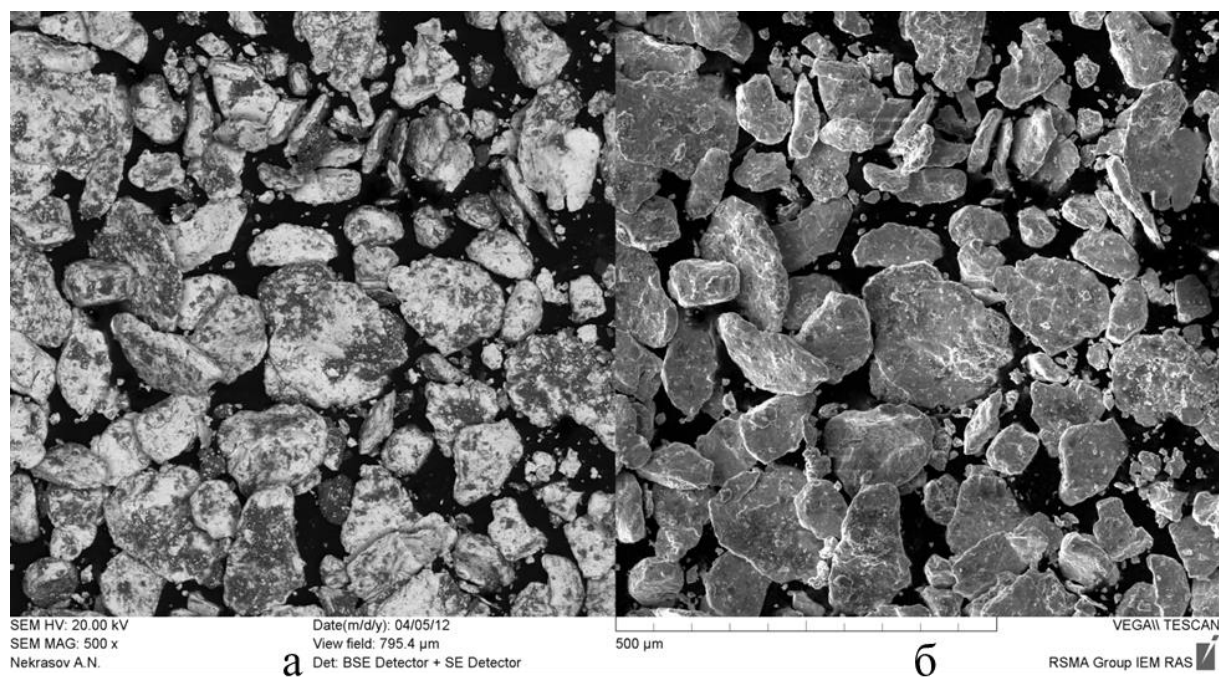


Рисунок. 3.18 Морфология порошковой смеси Nb + 5 мас.% Al состава после 1 ч размола в атмосфере Ar, изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)

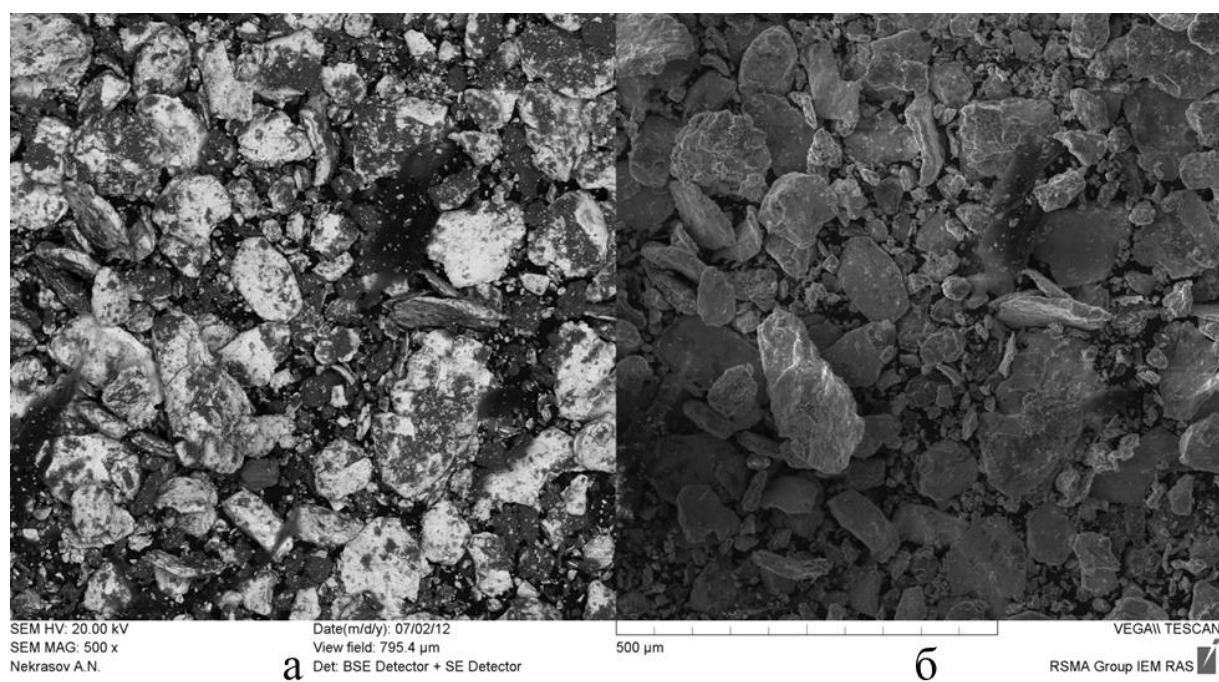


Рисунок. 3.19 Морфология порошковой смеси Nb + 7,4 мас.% Al состава после 1 ч размола в атмосфере Ar, изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)

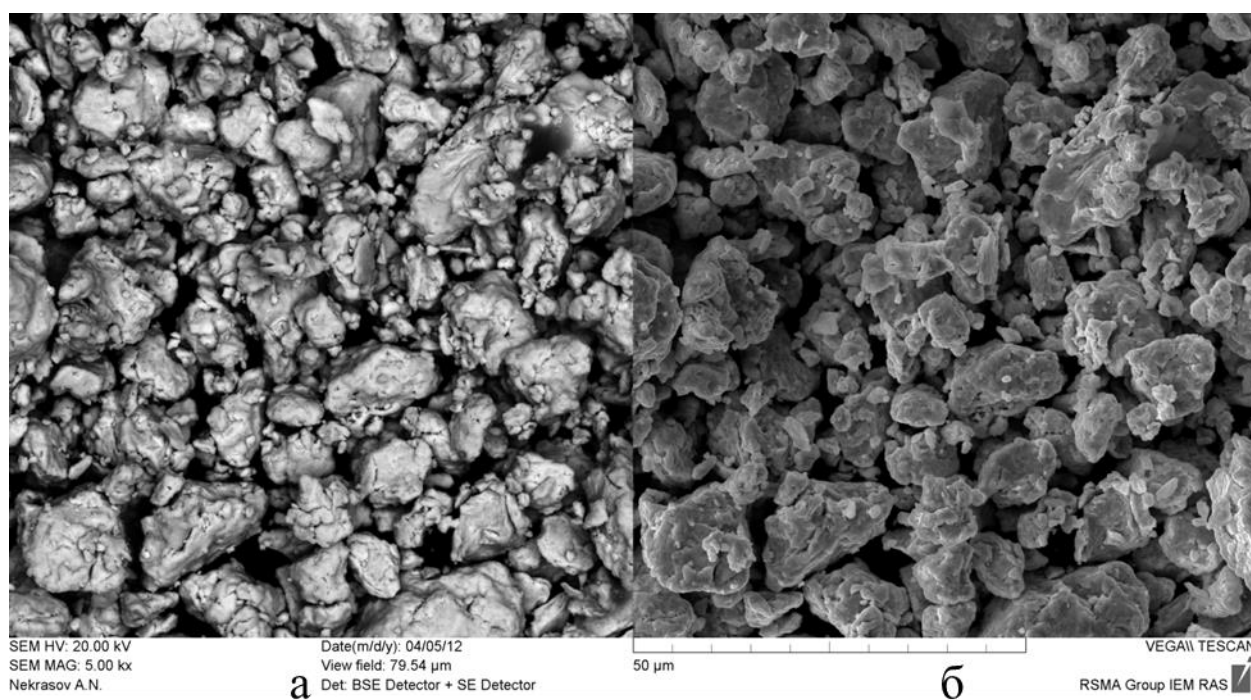


Рисунок. 3.20 Морфология порошковой смеси Nb + 5 мас.% Al состава после 20 ч размола в атмосфере Ar, изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)

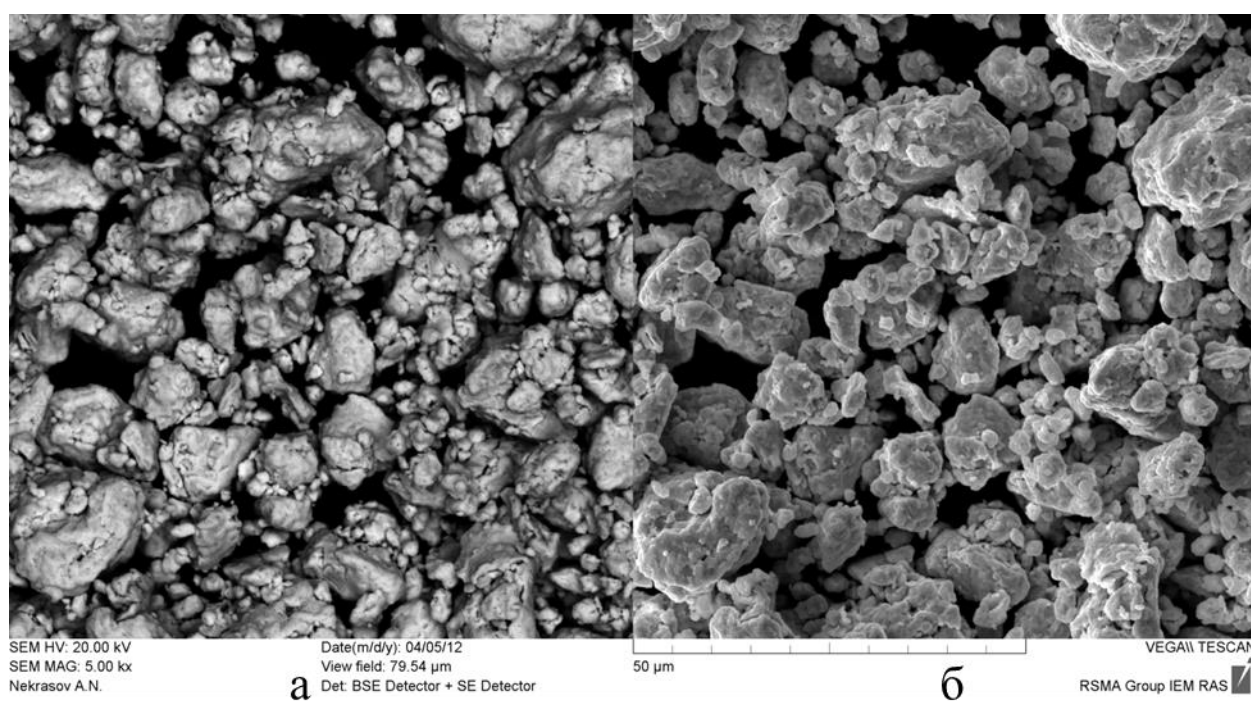


Рисунок. 3.21 Морфология порошковой смеси Nb + 7,4 мас.% Al состава после 20 ч размола в атмосфере Ar, изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)

Результаты рентгеноструктурного анализа порошковых смесей составов Nb + 5 мас.% Al и Nb + 7,4 мас.% Al после размола в атмосфере Ar представлены на рисунке 3.22. На рентгенограммах видно, что интенсивность линий алюминия

(их положение на шкале углов отмечено на штрих диаграмме) практически исчезает уже после 10 часов размола. После 20 часов размола их в спектре не видно, как и в случае размола смесей на воздухе. На рентгенограмме смеси размолотой 20 часов так же наблюдается образование второго по интенсивности пика интерметаллида Nb_3Al (отмечено красным кружочком), что говорит о начале твердофазной реакции, в то время как пика окислов ниобия в данном случае не наблюдается.

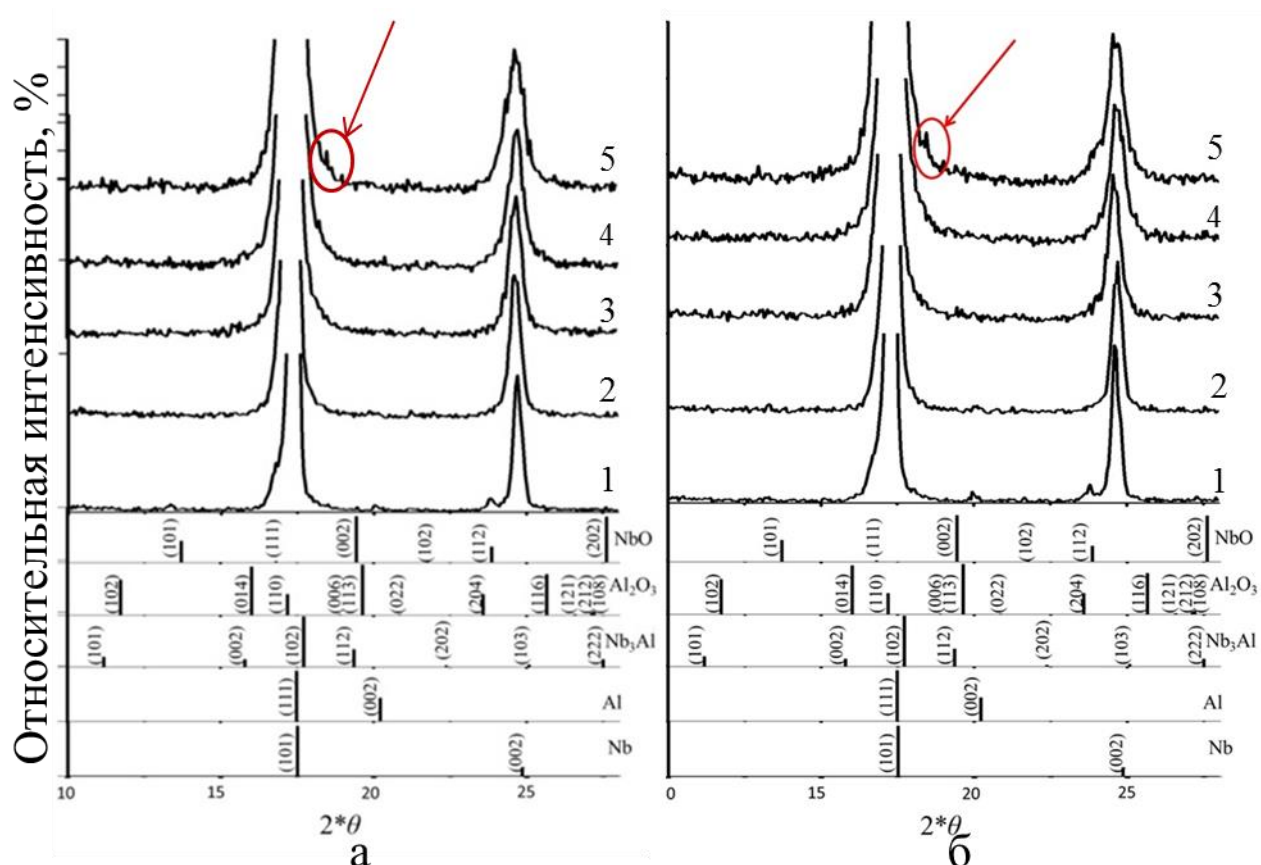


Рисунок. 3.22 Рентгенограммы порошковых смесей: а - Nb + 5 мас.% Al и б - Nb + 7,4 мас.% Al составов после размола в атмосфере Ar: 1 – 1 ч, 2 - 5 ч, 3 - 10 ч, 4 - 15 ч, 5 - 20 ч

3.2.3 Структура образцов, спеченных в вакууме после предварительного компактирования на прессе

На рисунках 3.23 и 3.24 представлена микроструктура сплавов системы Nb-Al, размолотых 20 часов на воздухе. Как видно из представленных рисунков в

сплавах обнаруживаются два типа областей: светлые и темные. Судя по элементному составу (таблицы 3.4 и 3.5), обе эти области представляют собой твердый раствор на основе Nb. Их цветовое различие связано с различным содержанием алюминия и железа. В обоих сплавах присутствует значительное количество равномерно распределенных выделений черного цвета размером от 0,5 до 5 мкм (рисунок 3.23(б)). Часть этих выделений являются частицами оксида алюминия (“светящиеся” белые области на рисунке 3.23(б)), а часть представляет собой поры (черные точки на рисунке 3.23(б)).

Таким образом, основными структурными составляющими сплавов, приготовленных из порошковых смесей составов Nb + 5 мас.% Al и Nb + 7,4 мас.% Al в режиме механического легирования в атмосфере воздуха, подвергнутых прессованию и последующему спеканию в вакууме, являются твердый раствор алюминия в ниобии и частицы Al_2O_3 . Кроме того в сплаве присутствуют поры размером от 0,5 до 1,5 мкм. Это означает, что реакция образования оксида Al_2O_3 при наличии кислорода является в данных условиях энергетически выгоднее, чем реакция образования интерметаллидов Nb - Al.

По данным спектров, представленных на рисунке 3.17, первые частицы Al_2O_3 образуются уже на стадии механического легирования. Однако основная часть формируется уже на стадии спекания путем взаимодействия растворенных в ниобиевой матрице атомов кислорода и алюминия по механизму внутреннего окисления.

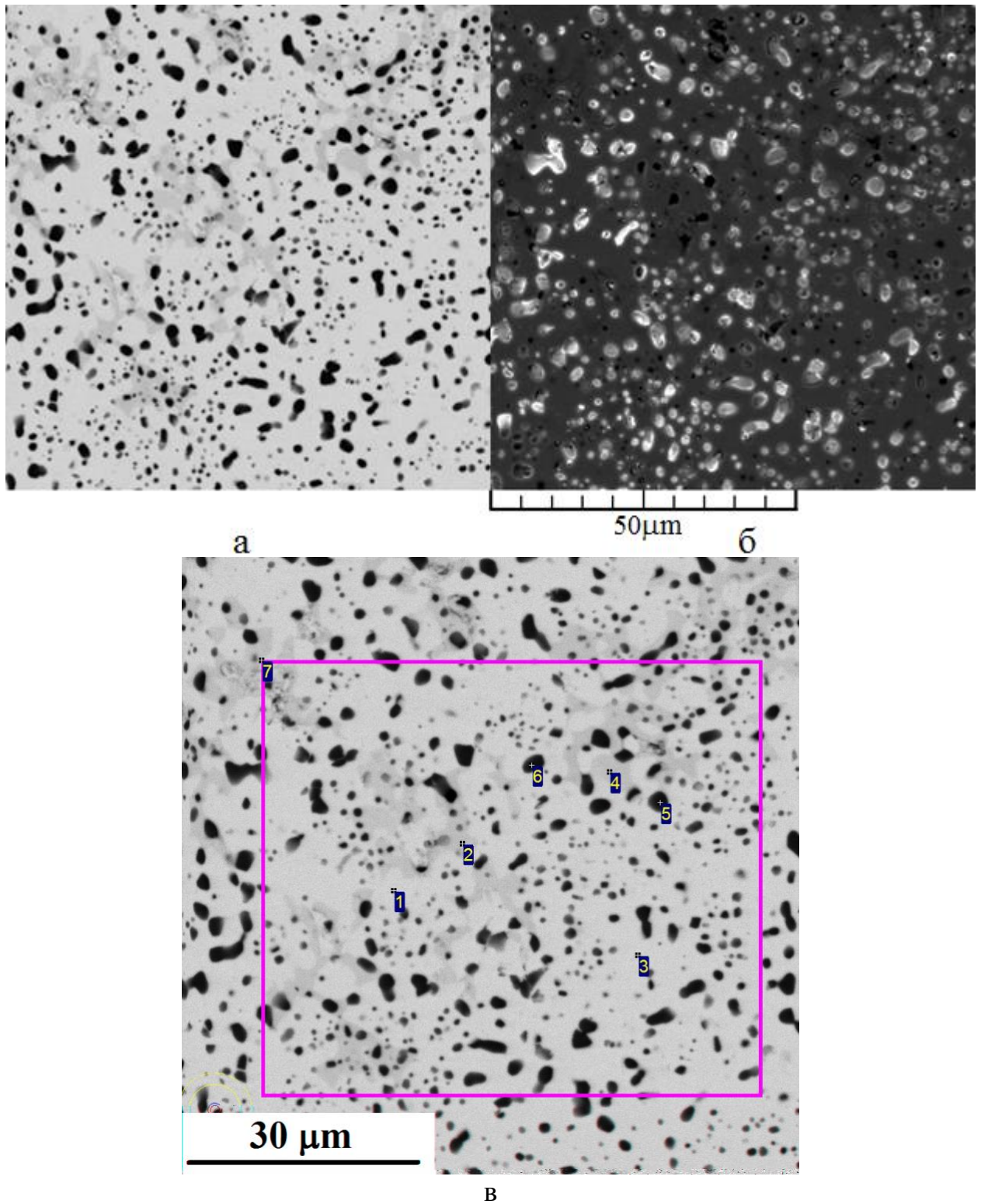


Рисунок. 3.23 Микроструктура сплава Nb + 5 мас.% Al. Размол 20 часов на воздухе, приготовленных методом консолидации с последующим спеканием в вакууме. Изображение в обратно-рассеянных (а, в) и вторичных электронах (б), изображение с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа – в

Таблица 3.4 Элементный состав Nb + 5 мас.% Al, изготовленного из порошка, размолотого на воздухе в течение 20 часов и спеченного без давления (ат.%)

Область анализов	№ спектра	Nb	Al	O	Fe
сплава в целом	7	50,75	9,56	39,09	0,6
светлая область	1	88,02	2,78	7,86	1,34
	3	88,44	1,98	8,26	1,32
	среднее	88,23	2,38	8,06	1,33
темная область	2	92,62	1,1	5,95	0,33
	4	91,29	0,96	7,24	0,51
	среднее	91,95	1,03	6,59	0,42
черная область	5	6,02	28,38	65,55	0,05
	6	8,3	25,54	65,95	0,21
	среднее	7,16	26,96	65,75	0,13

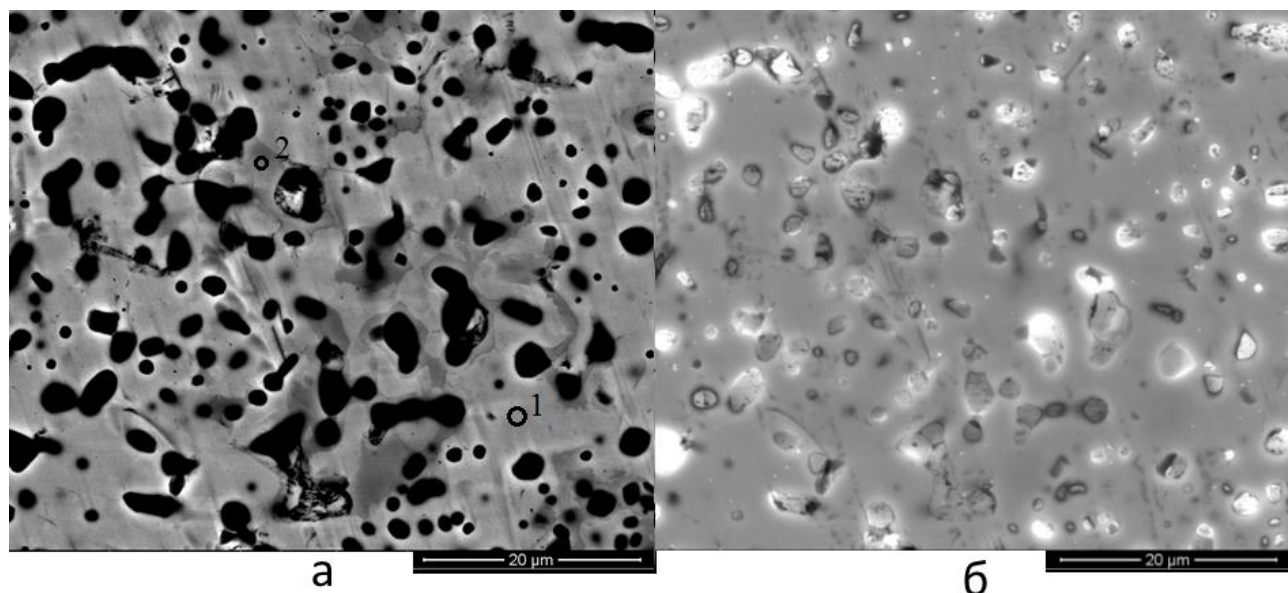


Рисунок. 3.24 Микроструктура сплава Nb + 7,4 мас.% Al. Размол 20 часов на воздухе, приготовленных методом консолидации с последующим спеканием в вакууме. Изображение в обратно-рассеянных с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа (а) и вторичных электронах (б)

Таблица 3.5 Элементный состав Nb + 7,4 мас.% Al, изготовленного из порошка, размолотого на воздухе в течение 20 часов и спеченного без давления (ат.%)

Область анализов	№ спектра	Nb	Al	O	Fe
сплава в целом		69.99	9.57	20.09	0.35
темная область	2	94.61	5.24	-	0.15
светлая область	1	94.62	4.77	-	0.61

Структура сплавов Nb + 5 мас.% Al и Nb + 7,4 мас.% Al, обработанных в атмосфере аргона в течение 20 часов, спеченных в вакууме после предварительного прессования, представлена на рисунках 3.25 и 3.26 соответственно. Как можно заметить, микроструктура данных образцов сплавов аналогична микроструктуре сплавов, размолотых на воздухе в течение 20 часов. Крупные черные области до 5 мкм на РЭМ изображениях в обратно-рассеянных электронах (рисунок 3.25 а, г и рисунок 2.26 а) являются порами, что подтверждается съемкой в режиме вторичных электронов (рисунок 3.25 б и рисунок 2.26 б).

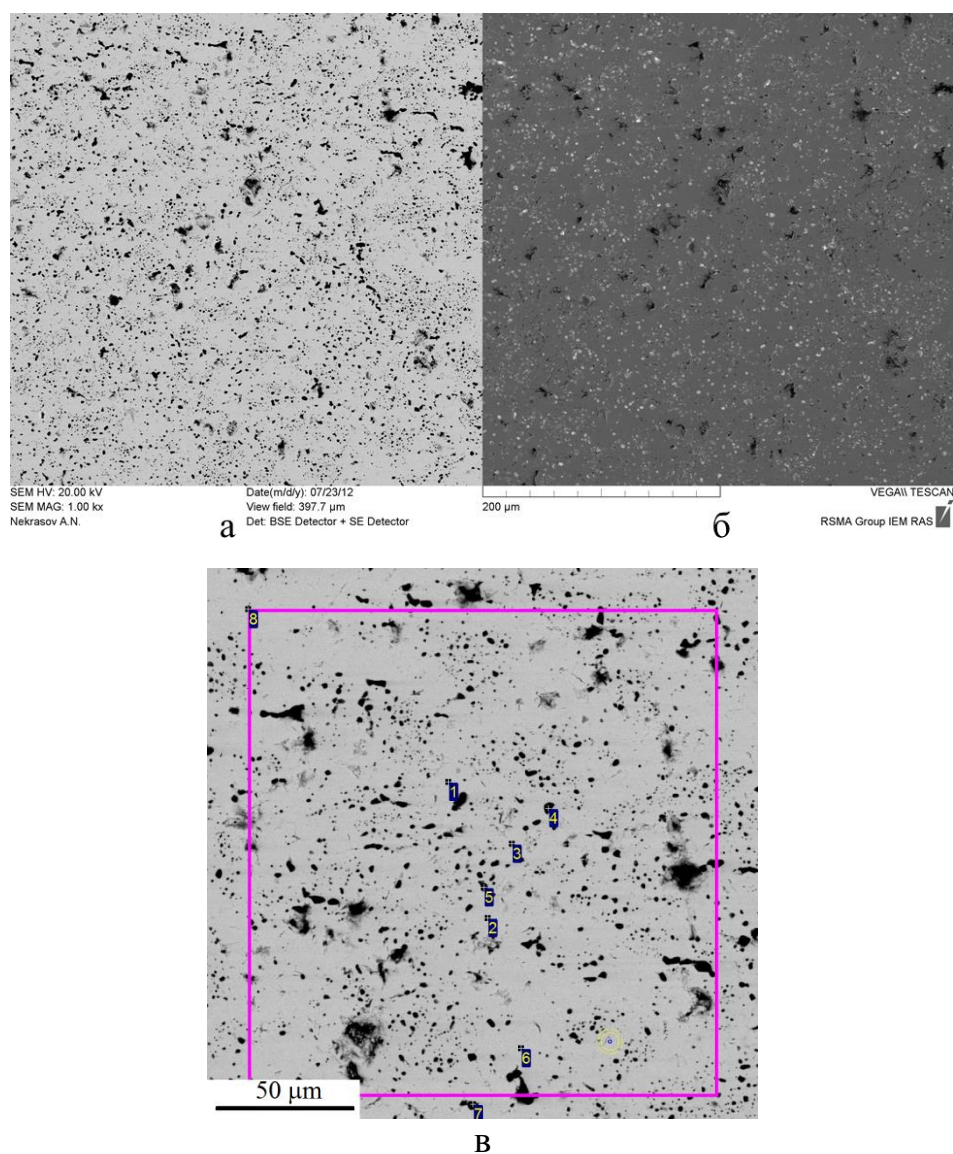
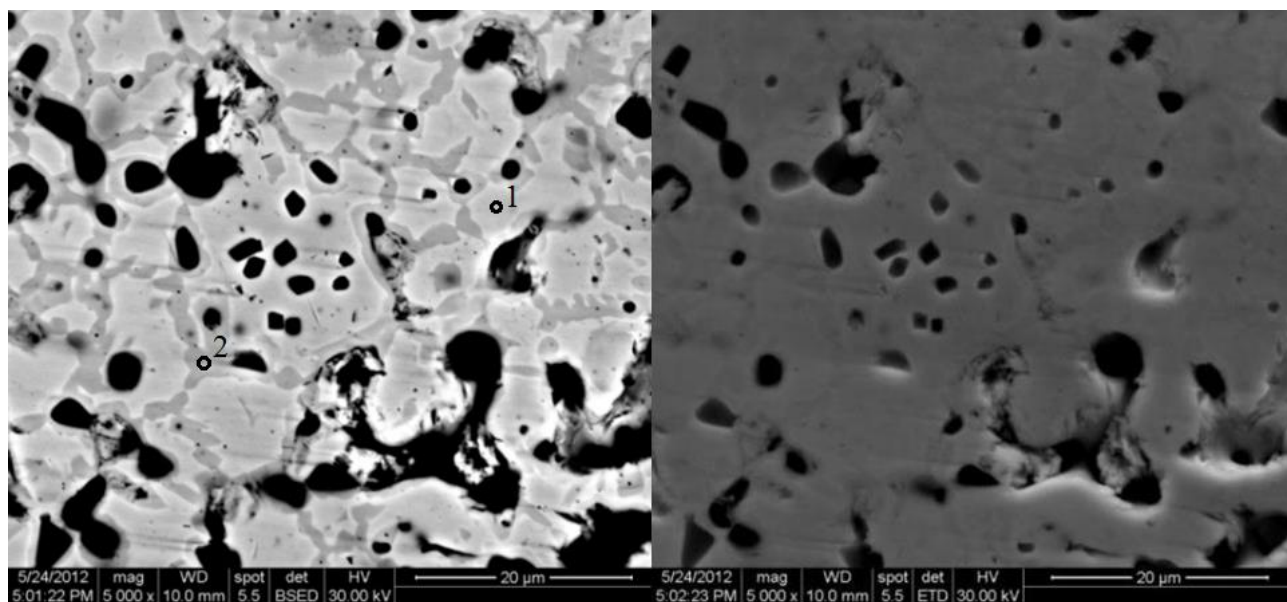


Рисунок. 3.25 Микроструктура сплава Nb + 5 мас.% Al. Время размола 20 часов в атмосфере Ar, приготовленных методом консолидации с последующим спеканием в вакууме. Изображение в обратно-рассеянных (а, г) и вторичных электронах (б), изображение с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа – в

Согласно данным локального рентгеноспектрального микроанализа (таблицы 3.6), структура первого сплава представляет собой матрицу из твердого раствора алюминия в ниобии с дисперсно распределенными выделениями окислов диаметром до 3 мкм (предположительно Al_2O_3). Тогда, как в структуре второго сплава можно выделить две области. Согласно результатам микроанализа (таблица 3.7) темная область является твердым раствором на основе интерметаллида Nb_3Al , а светлая - твердым раствором на основе Nb.

Таблица 3.6 Элементный состав сплава Nb + 5 мас.% Al, изготовленного из порошка, размолотого в атмосфере аргона в течение 20 часов и спеченного без давления (ат.%)

Область анализов	№ спектра	Nb	Al	O	Si	Fe
Сплава в целом	8	60,65	6,22	31,55	0,99	0,59
светлая область	1	95,39	3,96	-	-	0,65
	2	95	4,16	-	-	0,84
	3	95,33	3,97	-	-	0,7
	6	94,97	4,47	-	-	0,56
	среднее	95,17	4,14	-	-	0,69
черная область	4	1,27	36,13	62,6	-	-
	5	4,12	30,43	65,45	-	-
	7	4,71	28,12	67,17	-	-
	среднее	3,37	31,56	65,07	-	-



а

б

Рисунок. 3.26 Микроструктура сплава Nb + 7,4 мас.% Al. Время размолта 20 часов в атмосфере Ar, приготовленных методом консолидации с последующим спеканием в вакууме. Изображение в обратно-рассеянных с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа (а) и вторичных электронах (б)

Таблица 3.7 Элементный состав сплава Nb + 7,4 мас.% Al, изготовленного из порошка, размолотого в атмосфере аргона в течение 20 часов и спеченного без давления (ат.%)

Область анализов	№ спектра	Nb	Al	O	Fe
сплава в целом		71.3	11.70	16.45	0.55
темная область	2	79.96	19.27	-	0.77
светлая область	1	83.07	16.18	-	0.75

3.2.4 Структура образцов спеченных под давлением

Структура сплавов Nb + 5 мас.% Al и Nb + 7,4 мас.% Al приготовленных из смесей размолотых 20 часов на воздухе и спеченных под давлением (рисунок 3.27 и рисунок 3.28), аналогична структуре сплавов представленных на рисунках 3.23–3.24 за исключением меньшего количества пор в объеме образца. Фазовый состав так же аналогичен составу вышеописанных сплавов, результаты анализов которых представлены в таблицах 3.8–3.9.

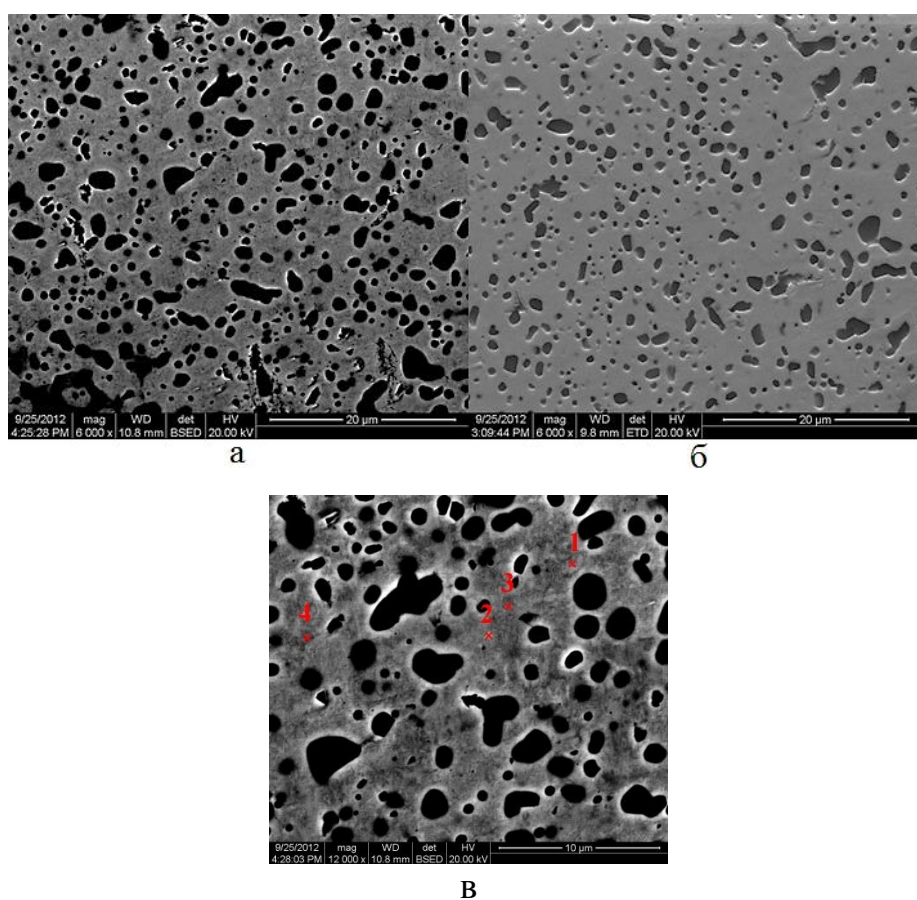


Рисунок. 3.27 Микроструктура сплава Nb + 5 мас.% Al. Размол 20 часов на воздухе, спекание под давлением. Изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б) различных областей, изображение с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа – в

Таблица 3.8 Элементный состав сплава Nb + 5 мас.% Al, изготовленного из порошка, размолотого на воздухе в течение 20 часов и спеченного под давлением (ат.%)

Область анализов	№ спектра	Nb	Al	O	Fe
Сплава в целом		53,19	13,64	32,06	1,11
светлая область	1	63,86	9,94	24,59	1,61
	2	80,2	6,85	11,18	1,77
	среднее	72,03	8,39	17,89	1,69
темная область	3	79,9	4,65	15,45	-
	4	79,2	5,61	13,56	1,63
	среднее	79,55	5,13	14,505	1,63

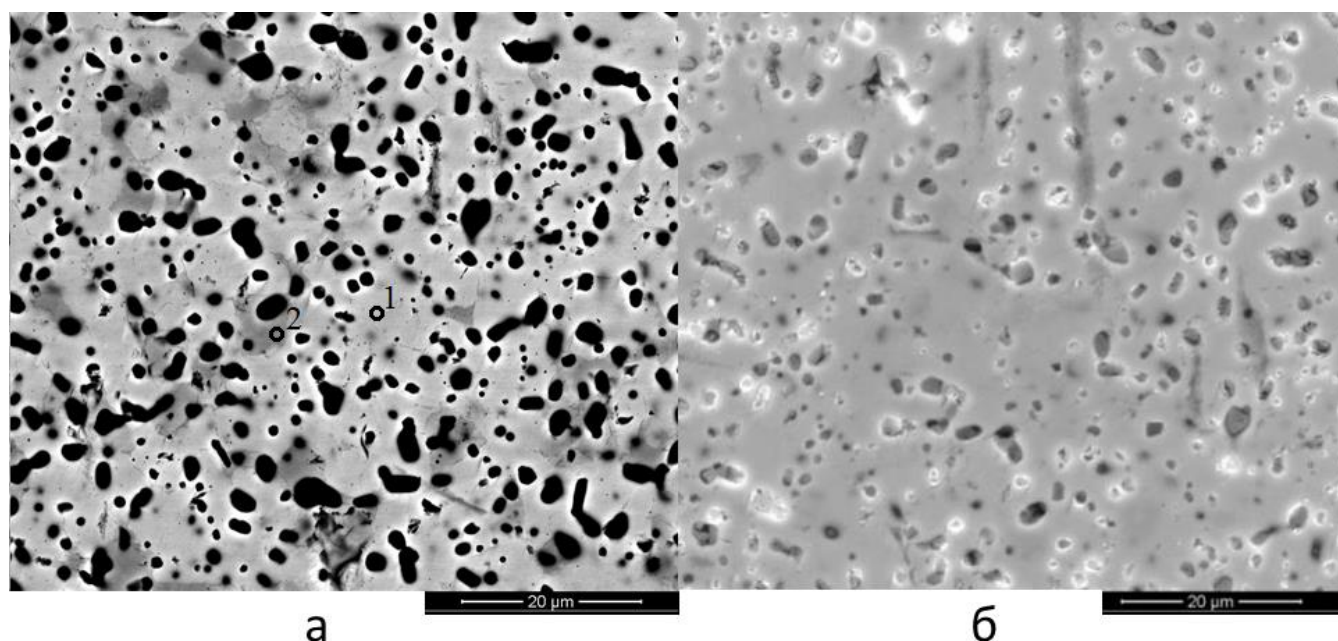


Рисунок. 3.28 Микроструктура сплава Nb + 7,4 мас.% Al. Размол 20 часов на воздухе, спекание под давлением. Изображение в обратно-рассеянных с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа (а) и вторичных электронах (б)

Таблица 3.9 Элементный состав сплава Nb + 7,4 мас.% Al, изготовленного из порошка, размолотого на воздухе в течение 20 часов и спеченного под давлением (ат.%)

Область анализов	№ спектра	Nb	Al	O	Fe
сплава в целом		70.31	9.26	20.02	0.41
темная область	2	97.96	1.91	-	0.13
светлая область	1	93.84	5.63	-	0.52

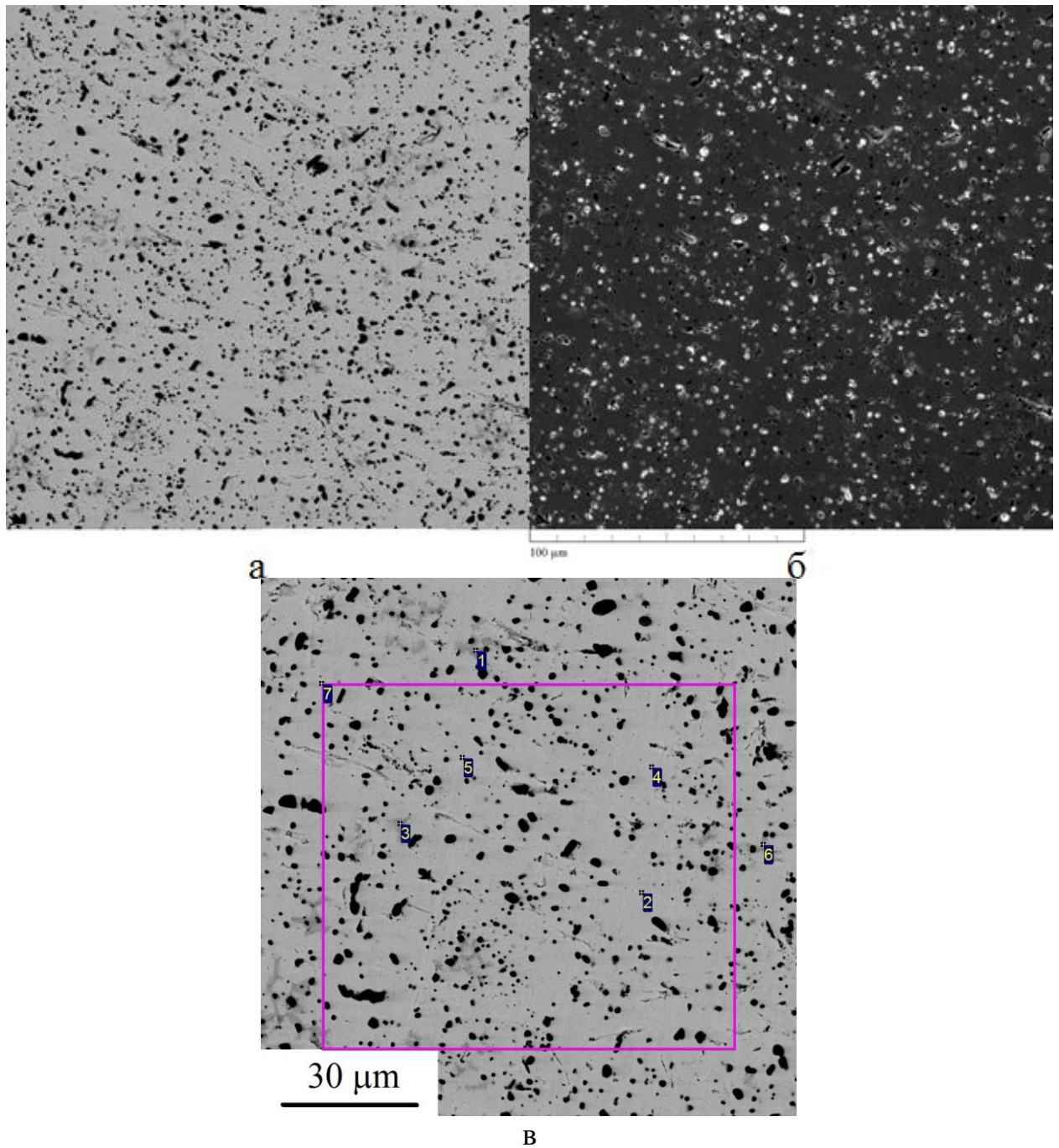


Рисунок. 3.29 Микроструктура сплава Nb + 5 мас.% Al. Время размола 20 часов в атмосфере Ar, спекание под давлением. Изображение в обратно-рассеянных (а) и вторичных электронах (б)), изображение с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа – в

Значительное различие в структурно-фазовом составе наблюдается в сплавах Nb + 5 мас.% Al и Nb + 7,4 мас.% Al (рисунок 3.29 и 3.30), изготовленных из смесей, размолотых в Ar в течение 20 часов и спеченных под давлением. Аналогично сплавам, спеченным без давления, структура первого сплава

представляет собой матрицу из твердого раствора алюминия в ниобии с дисперсно распределенными выделениями окислов диаметром до 3 мкм (предположительно Al_2O_3 - белые, светящиеся области на рисунке 3.29б). Так же, наблюдаются незначительные темные области, которые, согласно результатам микроанализа таблица 3.10, отличаются меньшим содержанием железа. В структуре второго сплава можно выделить две фазы. Матричной является темная область, которая, согласно результатам микроанализа (таблица 3.11) является фазой-упрочнителем, на основе интерметаллида Nb_3Al . А светлые области по своему составу соответствуют твердому раствору на основе Nb. Следует отметить практически полное отсутствие частиц окислов, по сравнению с первым сплавом. Дисперсно распределенными темными областями, диаметром до 5 мкм, в основном являются поры, локализованные преимущественно на интерметаллидных областях.

Таблица 3.10 Элементный состав сплава Nb + 5 мас.% Al, изготовленного из порошка, размолотого в атмосфере аргона в течение 20 часов и спеченного под давлением (ат.%)

Область анализов	№ спектра	Nb	Al	O	Fe
Сплава в целом	7	67,98	10	21,47	0,54
светлая область	2	91,34	7,59	-	1,07
	4	91,37	7,51	-	1,12
	5	90,42	8,39	-	1,19
	среднее	91,04	7,83	-	1,13
темная область	1	98,83	1,10	-	0,07
	3	97,48	2,25	-	0,27
	6	98,91	1,05	-	0,04
	среднее	98,41	1,47	-	0,13

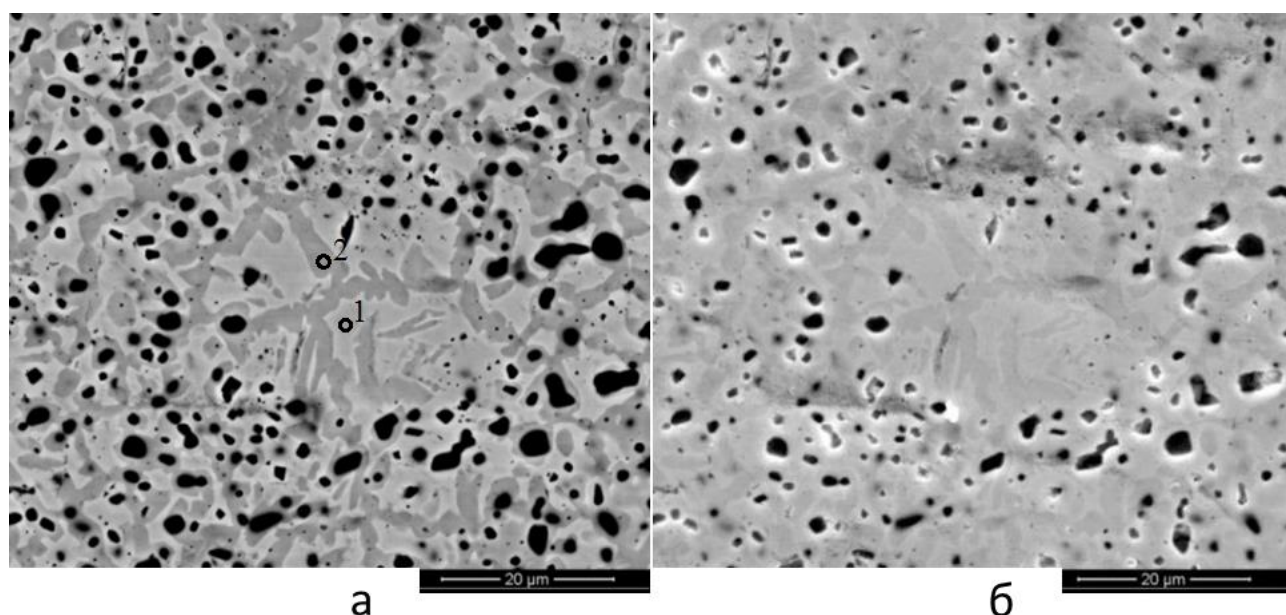


Рисунок. 3.30 Микроструктура сплава Nb + 7,4 мас.% Al. Время размола 20 часов в атмосфере Ar, спекание под давлением. Изображение в обратно-рассеянных с указанием областей локального рентгеноспектрального микроанализа (а) и вторичных электронах (б)

Таблица 3.11 Элементный состав сплава Nb + 7,4 мас.% Al, изготовленного из порошка, размолотого в атмосфере аргона в течение 20 часов и спеченного под давлением (ат.%)

Область анализов	№ спектра	Nb	Al	O	Fe
сплава в целом		56.23	17.82	25.62	0.34
темная область	2	79.12	20.21	-	0.68
светлая область	1	86.68	12.35	-	0.97

Результаты анализа РЭМ изображений структуры сплавов и расчета объемных долей содержания пор и окислов, проведенный с помощью программы обработки изображений Atlas, представлены на рисунке 3.31. Из представленных данных видно, что наибольшее количество окислов содержится в сплавах, размол смесей которых проходил на воздухе. А наименьшее – в сплавах спеченных под давлением из смесей приготовленных в атмосфере аргона. Что так же указывает на меньшее насыщение смесей, размолотых в атмосфере аргона, кислородом, находящимся в атмосфере. Кроме того в сплавах Nb + 7,4 мас.% Al наблюдается большая доля выпавших частиц окислов, чем в сплавах Nb + 5 мас.% Al. Что возможно связано с большим содержанием алюминия в первом сплаве, сродство которого к кислороду выше, чем у ниобия.

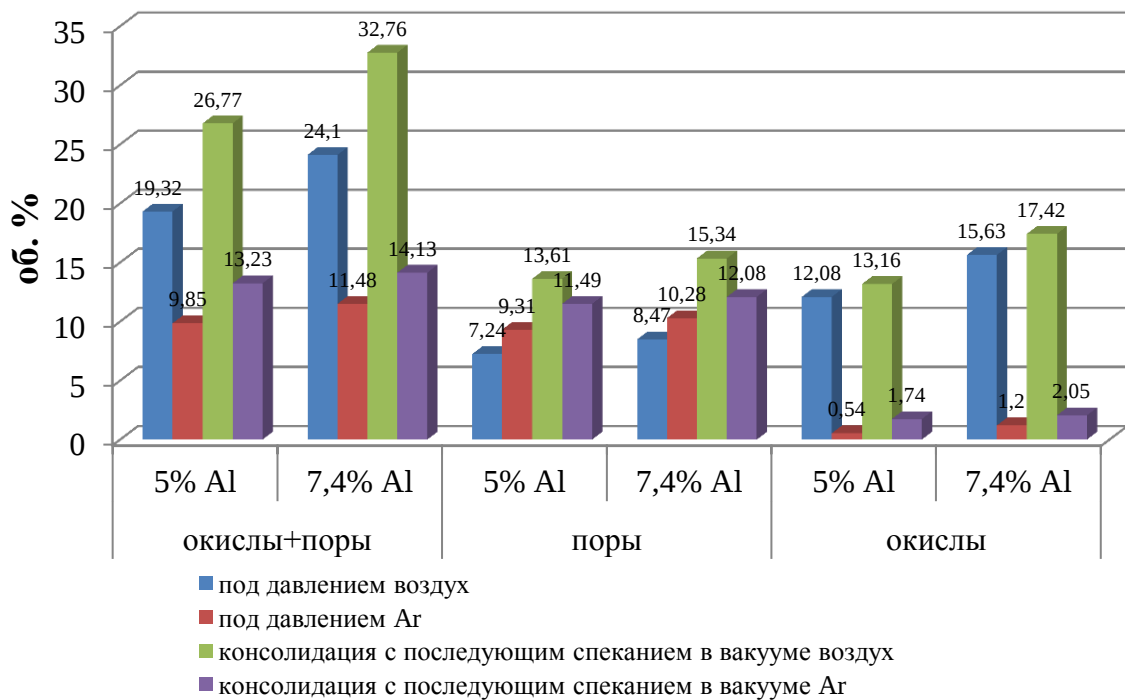


Рисунок. 3.31 Результаты анализа изображений структуры сплавов и расчета объемных долей содержания пор и окислов

Большую пористость имеют образцы, спеченные в вакууме после предварительного компактирования на прессе. Пористость сплавов спеченных под давлением из смесей, приготовленных на воздухе, $\approx 6\%$ ниже, чем у аналогичных сплавов приготовленных методом предварительной консолидации с последующим спеканием в вакууме. Тогда как у сплавов смеси, которых размалывались в аргоне, разница пористости составляет $\approx 2\%$. Так же следует обратить внимание, что пористость сплавов Nb + 7,4 мас.% Al $\approx 1-2\%$ выше, чем у сплавов Nb + 5 мас.% Al. Что, наиболее вероятно связано с эффектом Френкеля.

3.2.5 Результаты измерений механических свойств

Результаты высокотемпературных испытаний образцов по трехточечной схеме

Результаты кратковременных высокотемпературных испытаний по трехточечной схеме нагружения в зависимости от температуры представлены на рисунках 3.32 - 3.33. Как видно из рисунков значения прочности для сплавов

Nb + 7,4 мас.% Al из смесей, размолотых в атмосфере Ar и спеченных под давлением, растет с увеличением температуры, тогда как прочность аналогичных сплавов, обработка смесей которых проходила на воздухе, падает. Так же наблюдается сильное разупрочнение с повышением температуры у сплавов, спеченных в вакууме после предварительного компактирования на прессе из смесей, размол которых проводился на воздухе. Прочность сплавов из смесей, размолотых в атмосфере Ar и спеченных в вакууме после предварительного компактирования, в интервале температур 1200-1250°C практически не меняется. Прочность же всех сплавов Nb + 5 мас.% Al монотонно убывает с ростом температуры, особенно это заметно у сплавов, спеченных в вакууме после предварительного компактирования на прессе. Значения прочности, которых практически не зависят от атмосферы размола смесей. Однако, видно, что значения прочности этих сплавов спеченных под давлением из смесей, приготовленных в атмосфере аргона, ниже, чем у аналогичных сплавов, приготовление смесей которых проходило на воздухе. Это, вероятно, является следствием большего количества частиц-упрочнителей окислов алюминия в матрице сплавов.

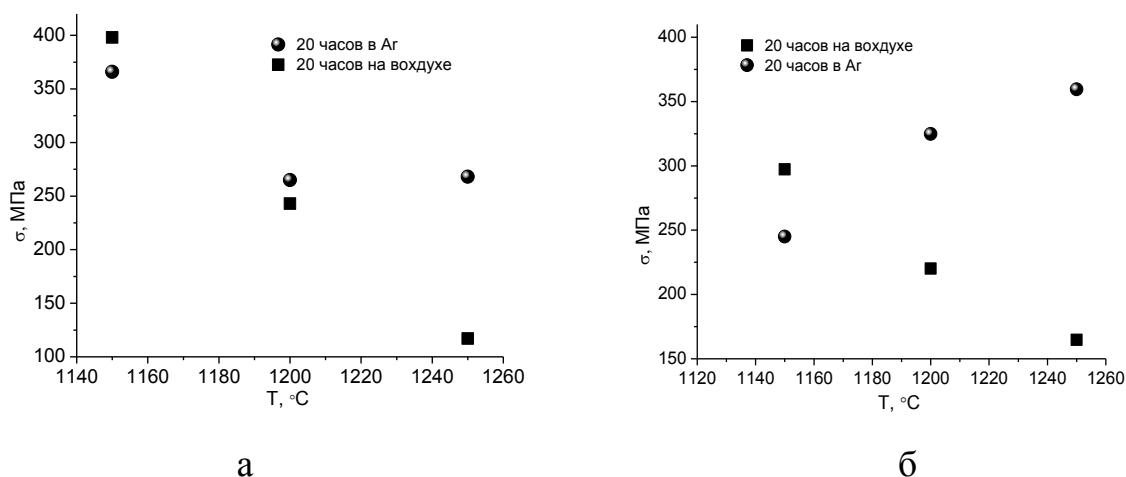


Рисунок. 3.32 Высокотемпературная кратковременная прочность при испытаниях по 3-х точечной схеме сплавов Nb + 7,4 мас.% Al спеченных в вакууме после предварительного компактирования на прессе – а и спеченных под давлением – б

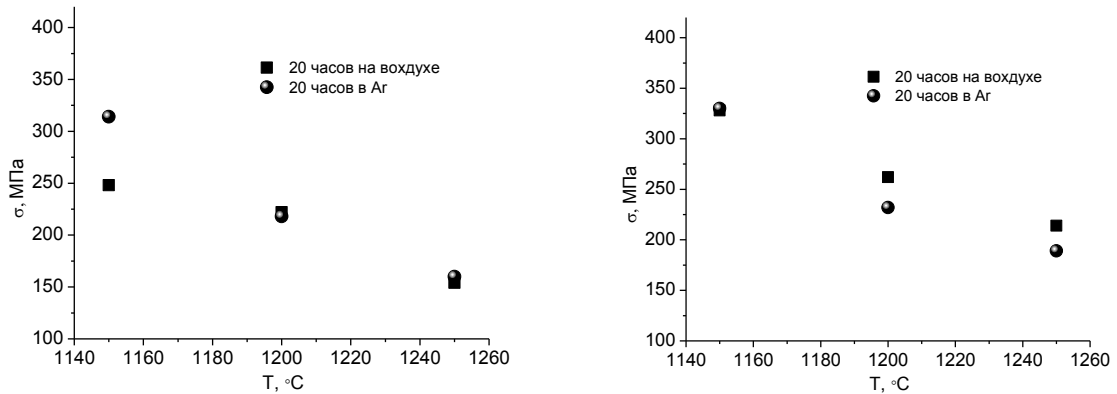


Рисунок. 3.33 Высокотемпературная кратковременная прочность при испытаниях по 3-х точечной схеме сплавов Nb + 5 мас.% Al спеченных в вакууме после предварительного компактирования на прессе – а и спеченных под давлением – б

Результаты измерений твердости

На рисунке 3.34 показана зависимость твердости сплавов от метода спекания смесей. Как видно из рисунка значения твердости сплавов с меньшим содержанием алюминия на 20-40% ниже, чем у сплавов содержащих большее количество Al, в зависимости от метода спекания. А твердость сплавов спеченных под давлением в среднем на 370 HV выше твердости соответствующих сплавов спеченных без давления.

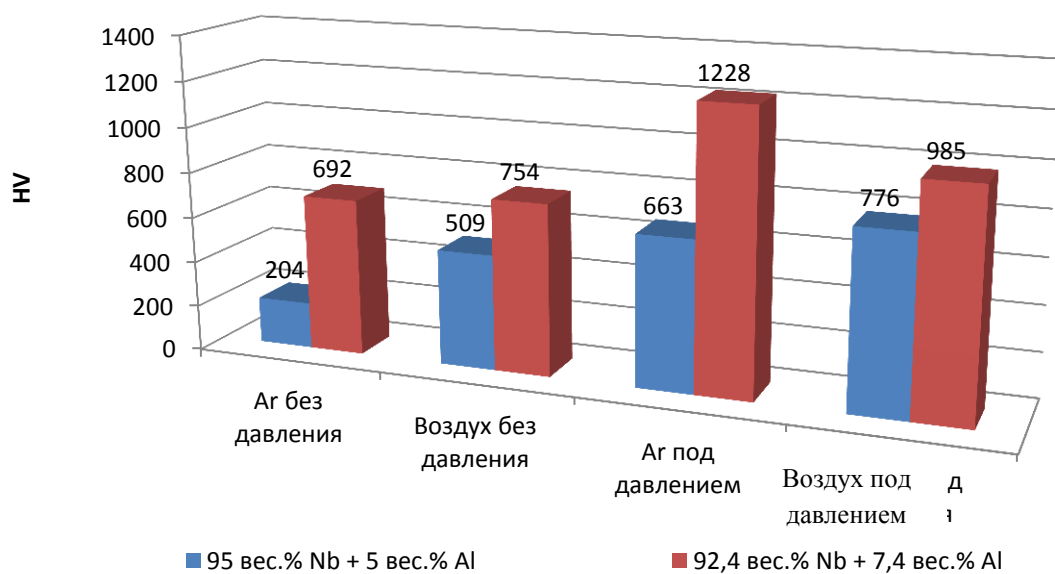


Рисунок. 3.34 Зависимость твердости от времени размола

3.3 Выводы к Главе 3

1. Методом прямого смешивания чистых порошков Nb и Al не удается получить структуру сплавов, в которой значительную упрочняющую роль играют выделения фазы Nb_3Al . Основной причиной такого результата является практически полное испарение Al при вакуумном спекании. Это связано с низкой температурой плавления алюминия и невозможностью его полного растворения в ниобиевой матрице даже при температурах, вплотную приближающихся к температуре плавления алюминия.

2. Двадцати часовой размол смеси в атмосфере воздуха приводит к насыщению Nb не только алюминием, но и кислородом, что неблагоприятно сказывается на механических свойствах сплавов. Из анализа структурных данных и механических свойств образцов видно, что сплавы ниобия вступают в реакцию с кислородом, который находится в воздухе, что отрицательно сказывается на пластичности сплавов. Из-за пересыщения Nb кислородом образуются хрупкие окислы на границах зерен, вследствие чего повышается не только жаропрочность сплава, но и хрупкость при более низких температурах.

3. Вследствие насыщения смесей кислородом, в процессе механического легирования на воздухе, при вакуумном высокотемпературном спекании образуются дисперсные частицы Al_2O_3 , что является результатом внутреннего окисления. Частицы этой фазы оказывают значительный упрочняющий эффект.

4. В результате длительного 20-ти часового размола смесей в атмосфере Ar удается добиться твердофазной реакции образования интерметаллида Nb_3Al и насыщения Nb алюминием для дальнейшего более легкого образования интерметаллида при спекании смеси. Кроме того удалось достичь практически полного отсутствия окисления вдоль границ зерен и образования на них идентифицированных как Nb_3Al .

5. Все сплавы, спеченные без давления, отличаются высокой пористостью и, как следствие, низкой твердостью и прочностью. Так твердость

сплавов спеченных под давлением минимум, на 370 HV выше твердости аналогичных сплавов, спеченных без давления.

6. Увеличение содержания Al приводит к увеличению в сплаве количества фаз-упрочнителей, как частиц Al_2O_3 в случае размол порошков в воздушной атмосфере, так и к образованию фазы Nb_3Al в случае размол в атмосфере аргона. Это повышает твердость и прочность сплавов.

7. Наибольшую твердость по Виккерсу – 1228 HV при комнатной температуре и наибольшую кратковременную прочность 325 МПа при температуре 1250°C имеют образцы сплава, содержащего 7,4 мас.% Al, размол которого происходил в атмосфере аргона, а спекание – под давлением. Структура этих образцов имеет низкое содержание оксидов, низкую пористость и характеризуется наличием упрочняющей интерметаллидной фазы Nb_3Al . Сплавы такого состава, полученные по такой технологии, могут быть использованы для изготовления деталей конструкций, работающих в температурном диапазоне 1100–1250°C.

ГЛАВ 4. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ СПЛАВОВ ПОЛУЧЕННЫХ ПО ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Для уменьшения окисления сплавов и увеличения объемной доли интерметаллидной составляющей в сплавах данной системы было решено использовать интерметаллидную технологию. По этой технологии порошки интерметаллидов Nb_3Al или Nb_2Al получали путем механического дробления и последующего размола слитков этих интерметаллидов, выплавленных методом плавки во взвешенном состоянии. Далее полученные порошки смешивали с порошком ниобия и затем осуществляли консолидацию полученных смесей. Методика изготовления образцов представлена в главе II. Раздел 2.2.2.

4.1 Особенности микроструктуры и химического состава образцов первой серии приготовленных смешиванием Nb с порошками Nb_3Al и Nb_2Al

Изначально было принято решение приготовить первую серию образцов составов $Nb_3Al+10 \text{ мас.}\%Nb$ и $Nb_2Al+10 \text{ мас.}\%Nb$, для проверки реализуемости данного метода.

4.1.1 Структура порошков раздробленных и размолотых слитков Nb_3Al и Nb_2Al

Морфология размолотых в течение 5 ч в атмосфере Ar слитков Nb_3Al и Nb_2Al представлена на рисунках 4.1 и 4.2 соответственно. Как видно из представленных изображений разброс величины частиц очень высок. Вид всех частиц оскольчатый, разброс по размерам составляет 1,2 – 60 мкм. Дисперсность порошков Nb_2Al значительно выше дисперсности порошков Nb_3Al . В порошках обоих интерметаллидов методом рентгено-спектрального микроанализа определили следующие основные примеси (ат.%): $Si \approx 0.15$, $Cr \approx 0.06$, $Fe \approx 0.55$.

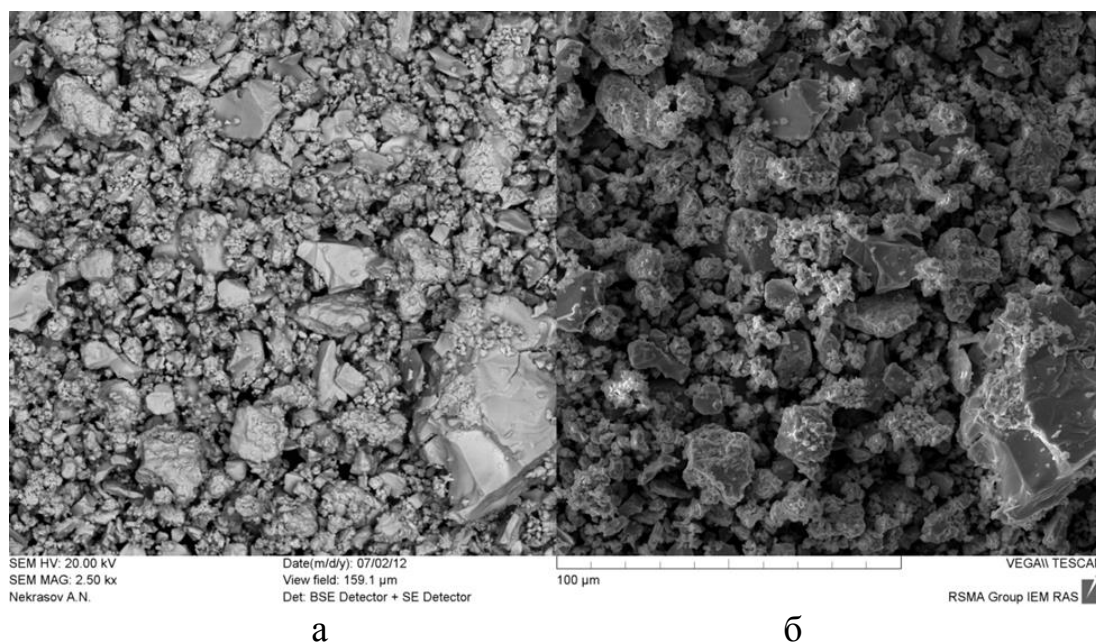


Рисунок. 4.1 Морфология порошка интерметаллида Nb_3Al после 5 ч размола. Изображение в обратнорассеянных (а) и вторичных электронах (б)

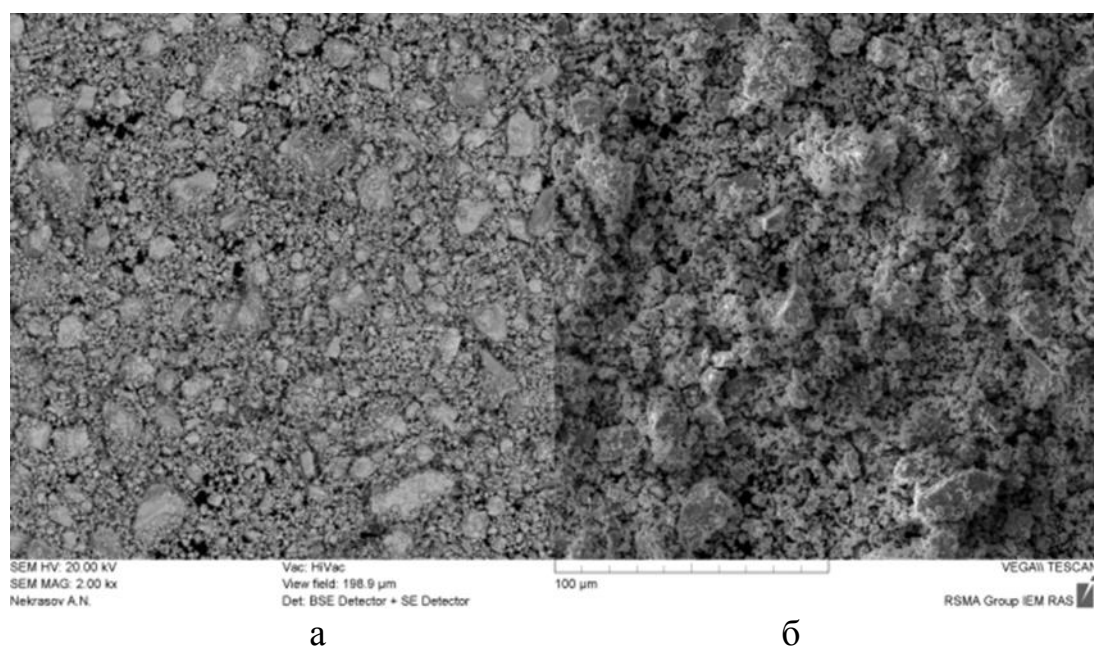


Рисунок. 4.2 Морфология порошка интерметаллида Nb_2Al после 5 ч размола. Изображение в обратнорассеянных (а) и вторичных электронах (б)

Рентгеноструктурный фазовый анализ порошков (см. рисунок 4.3) показал, что на полученных дифрактограммах присутствуют линии, близкие к линиям $\{110\}$ и $\{200\}$ чистого ниобия. Т.е. все линии ниобия в данном интервале углов дифракции. Однако относительная интенсивность предполагаемой линии $\{200\}$ Nb слишком низка. Возможно, это связано с низкой объемной долей ниобия в

образцах, возможно с огранкой порошинок плоскостями далекими от $\{200\}$. Из-за этого, и из-за наложения сильных линий других фаз, по всей видимости, присутствующих в образце в заметных количествах. Можно практически уверенно говорить о присутствии в образцах порошков интерметаллидных соединений Al и Nb различной стехиометрии, т.к. на дифрактограммах присутствуют линии, близкие к наборам линий нескольких таких фаз.

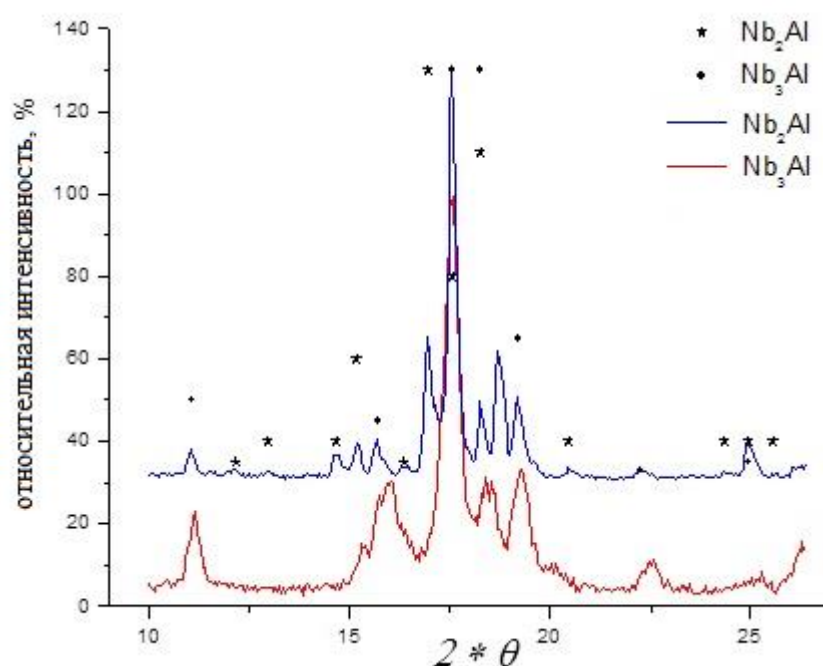


Рисунок. 4.3 Рентгенограммы порошков интерметаллидов Nb_3Al (красным) и Nb_2Al (синим) после 5 ч размола

В порошках, вероятно, присутствует фазы (15-0598) $\sigma\text{-Nb}_2\text{Al}$ тетр. и (12-0085) Nb_3Al куб.: на дифрактограммах прекурсоров присутствуют практически все интенсивные линии, начиная с относительной интенсивности 30%. В образцах, присутствует фаза (12-0085) Nb_3Al куб., т.к. все ее относительно интенсивные линии присутствуют на экспериментальных дифрактограммах, особенно для Nb_3Al прекурсора. Так же в образцах весьма вероятно присутствие нитридной фазы (40-1274) $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ гекс., т.к. все ее относительно интенсивные линии присутствуют на экспериментальных дифрактограммах. Кроме того, следует отметить, что в образцах порошков не проявились какие-либо оксидные соединения в заметных для дифрактометрического фазового анализа количествах.

4.1.2 Структурно-фазовое состояние сплавов приготовленных из порошковых смесей $\text{Nb}_3\text{Al}+10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ и $\text{Nb}_2\text{Al}+10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ составов

Морфология порошковых смесей $\text{Nb}_3\text{Al}+10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ и $\text{Nb}_2\text{Al}+10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ составов представляла собой дисперсный порошок со средним размером частиц $\approx 1,2 \text{ мкм}$, которые коагулируют и образуют более крупные окатыши до 40 мкм . Для обеих смесей наблюдается значительное увеличение дисперсности. Рентгеноструктурный фазовый анализ смесей показал, что они состоят из смесей ниобия и соответствующих интерметаллидов.

На рисунке 4.4 показана характерная микроструктура образцов сплава $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$, полученного интерметаллидным методом. На рисунке 4.4а приведен вид участка структуры при большем увеличении с указанием точек, в которых проводили рентгеноспектральный микроанализ. Его результаты представлены в таблице 4.1.

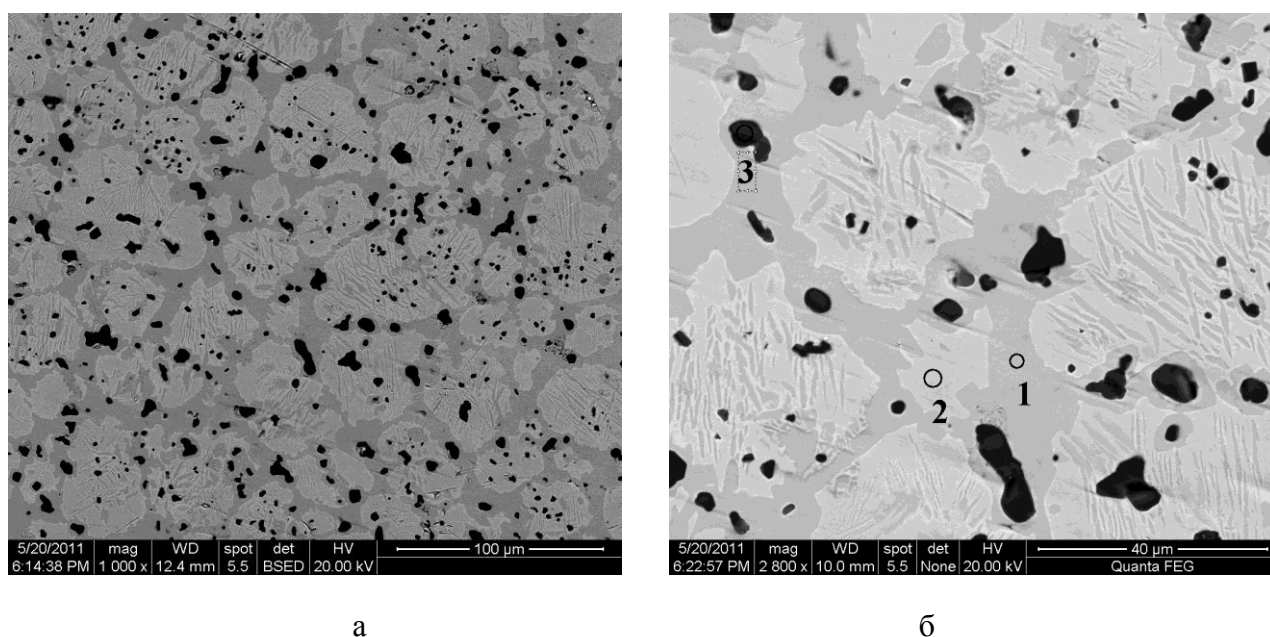


Рисунок. 4.4 Изображения макро- (а) и микроструктуры в обратно-рассеянных электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа (б) образца сплава $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$

Таблица 4.1 Результаты локального рентгеноспектрального анализа образцов сплава $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ в точках, указанных на рисунке 4.4б

Область анализов	Номер Спектра, фаза	Концентрация элементов, ат.%			
		O	Al	Nb	Fe
Серая область	1 Nb_3Al	-	22.92	68.75	8.32
Светлая область	2 Nb_{ss}	-	13.48	86,52	-
Включения чёрного цвета	3 Al_2O_3	54.27	45.73	-	-

Видно, что эта структура радикально отличается от структуры образцов, полученных методом механического легирования. Серого цвета структурная составляющая (точка 1), образующая матрицу, представляет собой интерметаллид Nb_3Al . Крупные, диаметром до 40 мкм области белого цвета представляют собой твердый раствор алюминия в ниобии (точка 2). Некоторые из этих областей содержат игольчатые выделения Nb_3Al . Многочисленные области черного цвета диаметром 1-6 мкм в основном представляют собой поры (точка 3). Они чаще всего находятся внутри интерметаллидной матрицы и образуются по механизму Френкеля [183] за счет быстрой диффузии алюминия из интерметаллида в ниобиевую матрицу. В процессе приготовления шлифа в эти поры попадают частицы корунда, содержащиеся в полирующей пасте. Этим и объясняется его наличие в точке 3. Частицы корунда видны также и вне пор. В основном они находятся на участках твердого раствора ниобий-алюминий (рисунок 4.4).

Сказанное выше в полной мере относится и к структуре сплава $\text{Nb}_2\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ за исключением того, что вместо интерметаллида Nb_3Al в ней присутствует неравновесный Nb_2Al (рисунок 4.5, таблица 4.2).

Таким образом, в результате интерметаллидной порошковой технологии получены образцы сплавов $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ и $\text{Nb}_2\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$, структура которых представляет собой интерметаллидную матрицу и расположенные в ней области твердого раствора алюминия в ниобии. Характерной особенностью этих сплавов является наличие большого количества пор. Эти поры являются скорее

всего также результатом диффузии атомов алюминия из интерметаллида в ниобиевую матрицу – эффект Френкеля [183].

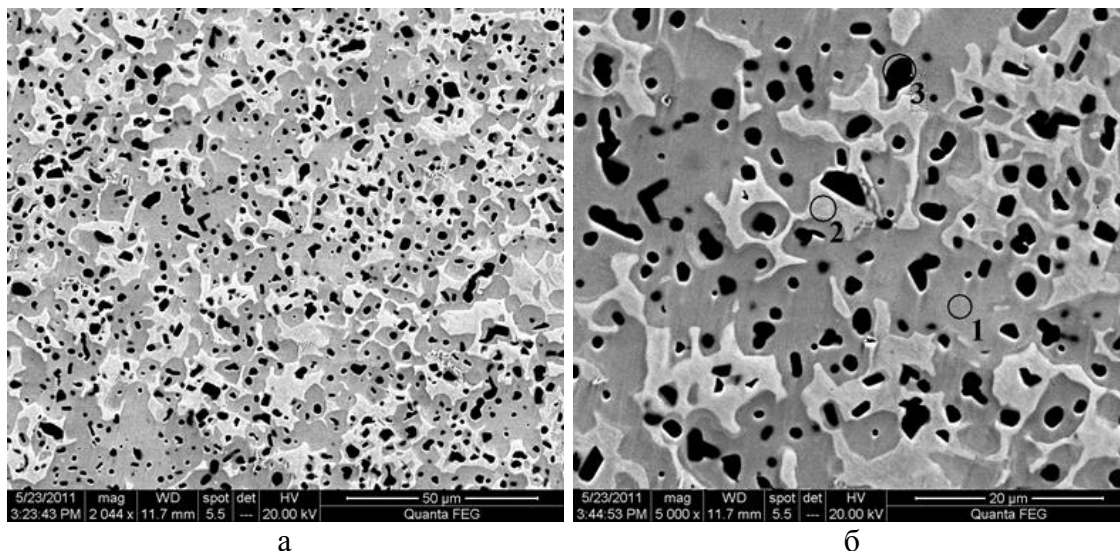


Рисунок. 4.5 Изображения макро- (а) и микроструктуры в обратно-рассеянных электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа (б) образца сплава $\text{Nb}_2\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$

Таблица 4.2 Результаты локального рентгеноспектрального анализа образцов сплава $\text{Nb}_2\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ в точках, указанных на рисунке 4.5б

Область анализов	Номер Спектра, фаза	Концентрация элементов, ат. %		
		O	Al	Nb
Серая область	1 Nb_2Al	-	29,84	70,16
Светлая область	2 Nb_{ss}	-	14,8	852
Включения чёрного цвета	3 Al_2O_3	55,14	38,71	6,16

Анализ расчета объемных долей структурных составляющих по площади изображений показал, что объемная доля пор в сплаве $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ примерно в два раза ниже чем – $\text{Nb}_2\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ (см. рисунок 4.6). Что указывает на более равновесное состояние первого сплава. Так же, из представленной гистограммы видно, что объемная доля твердого раствора выше, а интерметаллида ниже $\approx 10 \%$ в сплаве $\text{Nb}_2\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$ чем в – $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{Nb}$.

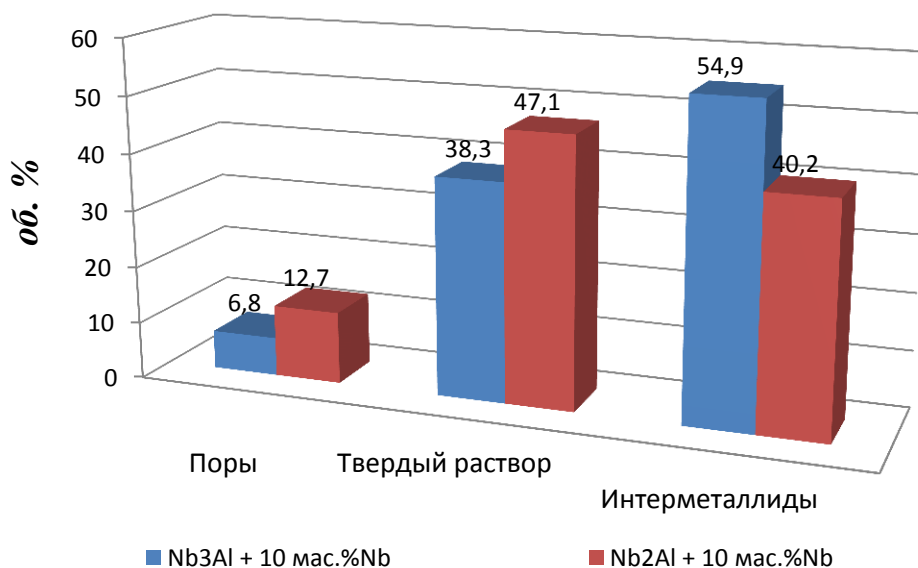


Рисунок. 4.6 Анализ расчета объемных долей структурных составляющих по площади изображений сплавов Nb₃Al+10 мас.%Nb и Nb₂Al+10 мас.% Nb

4.1.3 Результаты измерений механических свойств

Испытание образцов на трехточечный изгиб показали рекордно высокие значения кратковременной прочности – $\sigma_m = 429$ МПа при $T = 1300^\circ\text{C}$ сплава Nb₃Al + 10 мас.%Nb. В связи со столь высоким значением кратковременной прочности было принято решение провести испытания длительной прочности образцов данных сплавов (подробно методика описана выше в Главе II).

Испытания на длительную прочность проводили в установках НИКИМП с учетом результатов, полученных при испытаниях на кратковременную прочность. Образец нагружали заданной нагрузкой и выдерживали при постоянной нагрузке до разрушения, время до разрушения регистрировали. Например, на рисунке 4.7 показана зависимость перемещения захватов от времени при постоянной нагрузке при испытании одного из образцов на длительную прочность (начальный этап испытания). Регистрируется перемещение захватов от времени; вклад в перемещение вносит как прогиб образца, так и – на начальном этапе испытаний – выбор разного рода зазоров в опорах и в оснастке. С течением времени зазоры выбираются (участок 0 на рисунке 4.7) и перемещение захватов отражает

практически лишь прогиб образца (участок 1 на рисунке 4.7). Но поскольку все образцы при высокой температуре демонстрировали плавный рост пластической деформации во времени, было принято проводить испытание на высокотемпературную ползучесть.

В случае пластического поведения образцов под нагрузкой проводились испытания на ползучесть. Проведенные испытания на ползучесть и схема обработки экспериментальных результатов позволяют получить в короткие сроки оценочные характеристики материалов, в основном, для сравнительного анализа.

Данные образцов, испытанных на ползучесть, приведены в таблице 4.3. А экспериментальные зависимости перемещений захватов от времени при различных нагрузках – на рисунке 4.7 и 4.8 (поскольку для обработки экспериментальных данных требуется величина скорости прогиба образца, то абсолютные значения прогибов на графиках условны и справедливы в пределах одного цикла нагружения).

Таблица 4.3 Исходные данные испытаний на ползучесть. P_1 и P_2 – нагрузки, относящиеся к участкам 1 и 2 на кривых ползучести (рисунке 4.7 и 4.8).

Образец	Температура испытаний, °C	L, мм	b, мм	h, мм	P_1 , Н	P_2 , Н
$Nb_3Al + 10 \text{ мас.}\% Nb$	1300	22	3.10	3.20	49.0	58.9
$Nb_2Al + 10 \text{ мас.}\% Nb$	1300	28	2.50	4.00	39.2	49.0

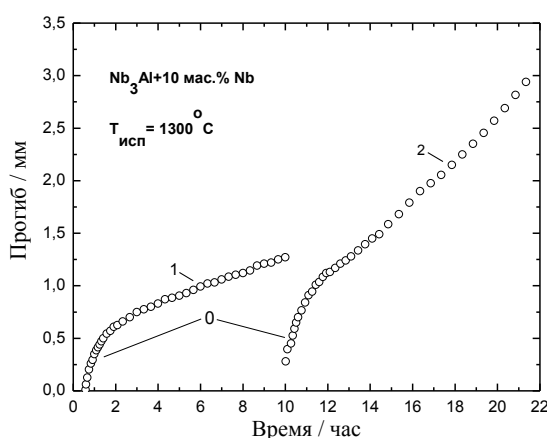


Рисунок. 4.7 Зависимость перемещения захватов (прогиба образца) от времени при двух уровнях нагрузки (участки 1 и 2, соответственно) при испытании образца $Nb_3Al + 10 \text{ мас.}\% Nb$ на ползучесть.

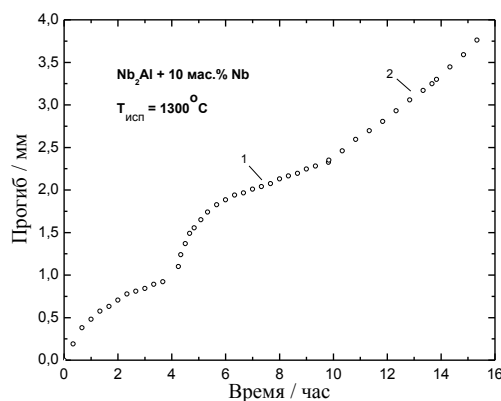


Рисунок. 4.8 Зависимость перемещения захватов (прогиба образца) от времени при двух уровнях нагрузки (участки 1 и 2, соответственно) при испытаниях образца $\text{Nb}_2\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{ Nb}$ на ползучесть.

Определяя скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ при различных нагрузках по экспериментальным зависимостям (рисунок 4.7 и 4.8), используя соответствующие выражения, получаем значения σ_n и n для испытанных образцов. Полученные результаты приведены в таблице 4.4. На рисунке 4.9 показаны зависимости скорости ползучести от напряжения для этих образцов.

Таблица 4.4 Результаты испытаний на ползучесть, $\eta_n = 10^{-4} \text{ час}^{-1}$.

Образец	Температура испытаний, °C	Базовое напряжение σ_n , МПа	Показатель степени n
$\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{ Nb}$	1300	16.9	4.93
$\text{Nb}_2\text{Al} + 10 \text{ мас.}\% \text{ Nb}$	1300	10.8	3.56

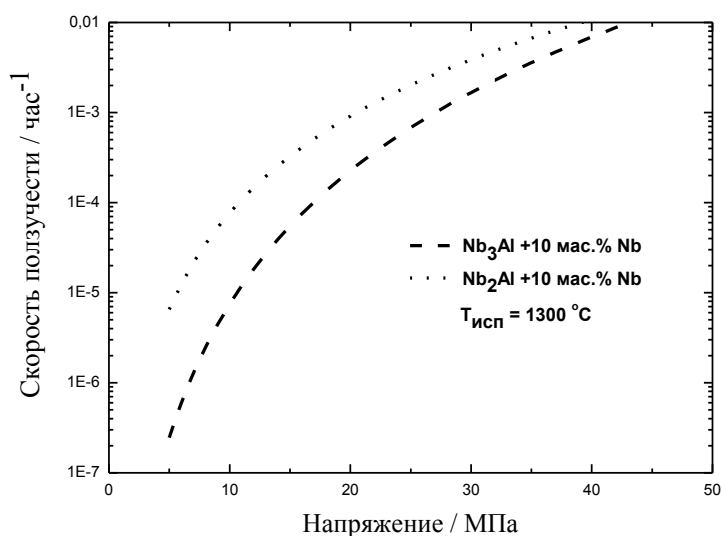


Рисунок. 4.9 Зависимости скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ от напряжения σ для различных материалов

Базовые напряжения 16,9 и 10,8 МПа при измеренной скорости ползучести соответствует прогибу на 1 % за 100 ч, т.е фактически характеризует 100 – часовую прочность. Следует отметить невысокие значения полученных результатов. Возможно, это связано с высокой пористостью образцов.

4.2 Особенности микроструктуры и химического состава образцов второй серии приготовленных смешиванием порошка Nb_3Al с механически легированным порошком $Nb + 5,1 \text{ мас.}\% Al$

Для преодоления значительной пористости в интерметаллидной матрице было решено приготовить вторую серию образцов из порошка прекурсора Nb_3Al и синтезированного твердого раствора Nb_{ss} . Данная серия имела состав смеси $Nb_3Al + 10 \text{ мас.}\% [Nb + 5,1 \text{ мас.}\% Al]$. Наличие растворенного алюминия в ниобиевой матрице делает этот сплав более равновесным, чем в случае смешивания чистого ниобия с интерметаллидом, и диффузия алюминия из интерметаллида в ниобий не будет, по меньшей мере, интенсивной. Это, возможно снизит тенденцию к образованию пор в интерметаллиде.

Синтезирование твердого раствора было проведено методом механического легирования смеси порошков чистого ниобия и 5,1 мас.% алюминия. Режим механического легирования аналогичен получению $Nb + 5 \text{ мас.}\% Al$ смеси в атмосфере аргона в течение 20 ч, структура которых описана в Главе III.

Приготовление смеси $Nb_3Al + 10 \text{ мас.}\% [Nb + 5,1 \text{ мас.}\% Al]$ состава заключалось в смешивании компонентов смеси в планетарной шаровой мельнице, режим которого более подробно описан во Главе 2. Раздел 2.2.2.

Компактирование порошковой смеси проводили тремя методами: прессованием с последующим спеканием в вакууме, методом спекания под давлением и SPS методом.

4.2.1 Структура порошковой смеси

Характерная структура порошковой смеси данного состава представлена на рисунке 4.10. Как видно из представленного изображения разброс величины частиц достаточно высок, что возможно связано с коагуляцией более мелких частиц. Средний размер тонких частиц $\approx 1,2$ мкм, тогда как размер окатышей достигает 60 мкм. Локальный рентгеноспектральный микроанализ по площади 350×350 мкм показал, что средний химический состав смеси состоит из: $\approx 18,63$ ат.% Al, $\approx 80,08$ ат.% Nb и $\approx 1,3$ ат.% Fe.

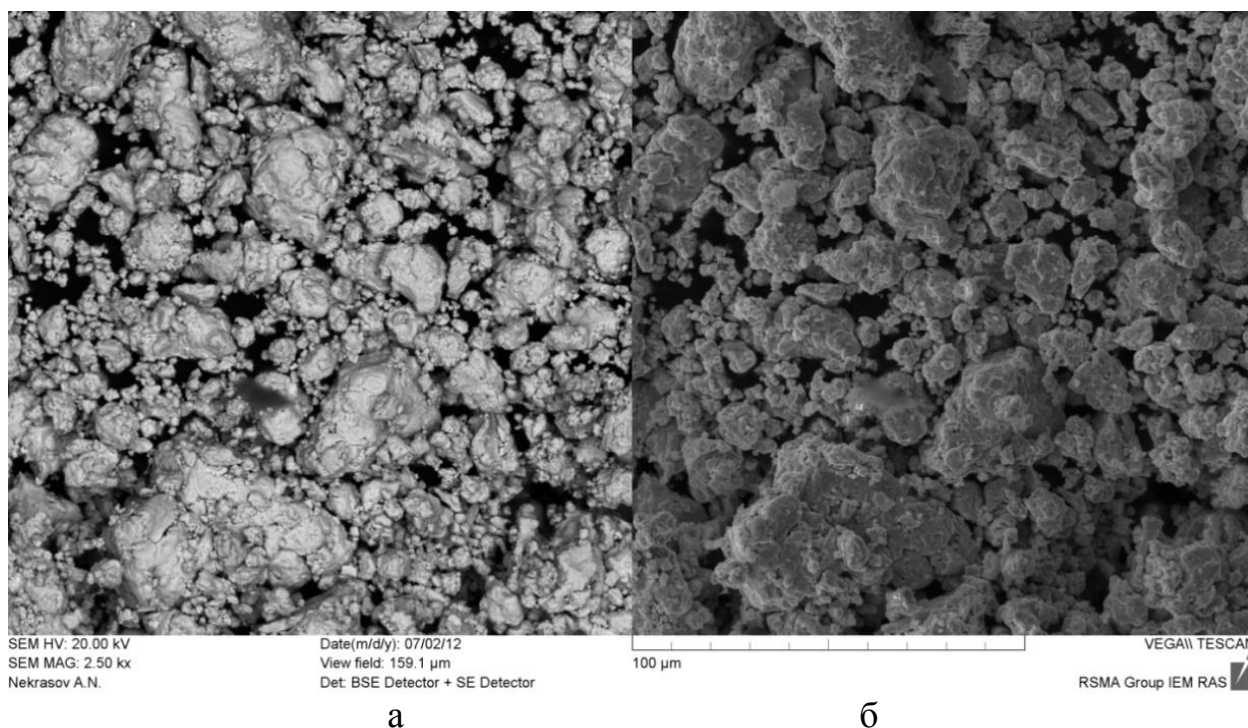


Рисунок. 4.10 Морфология порошковой смеси $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\%[\text{Nb} + 5,1 \text{ мас.}\% \text{Al}]$ состава после 5 ч размола в Ag. Изображение в обратнорассеянных (а) и вторичных электронах (б)

4.2.2 Структурно-фазовое состояние сплавов

На рисунке 4.11 представлена микроструктура образцов полученных методом холодного прессования и последующего спекания. Как видно из представленного рисунка, структура сплава состоит из интерметаллидной матрицы (темная фаза) содержащей большое количество пор хаотически

распределенных по всему объему образца. По данным локального рентгеноспектрального микроанализа (таблица 4.5), твердый раствор алюминия в ниобии (светлые области) равномерно распределён паутинообразными выделениями по всей матрице толщиной нитей Nb_{ss} порядка 1 мкм. А матрицы сплава (темная область) состоит из фазы Nb_3Al нестехиометрического состава. Высокая дисперсность нитеобразных выделений структуры сплава, вероятнее всего связана с большим временем размола смеси.

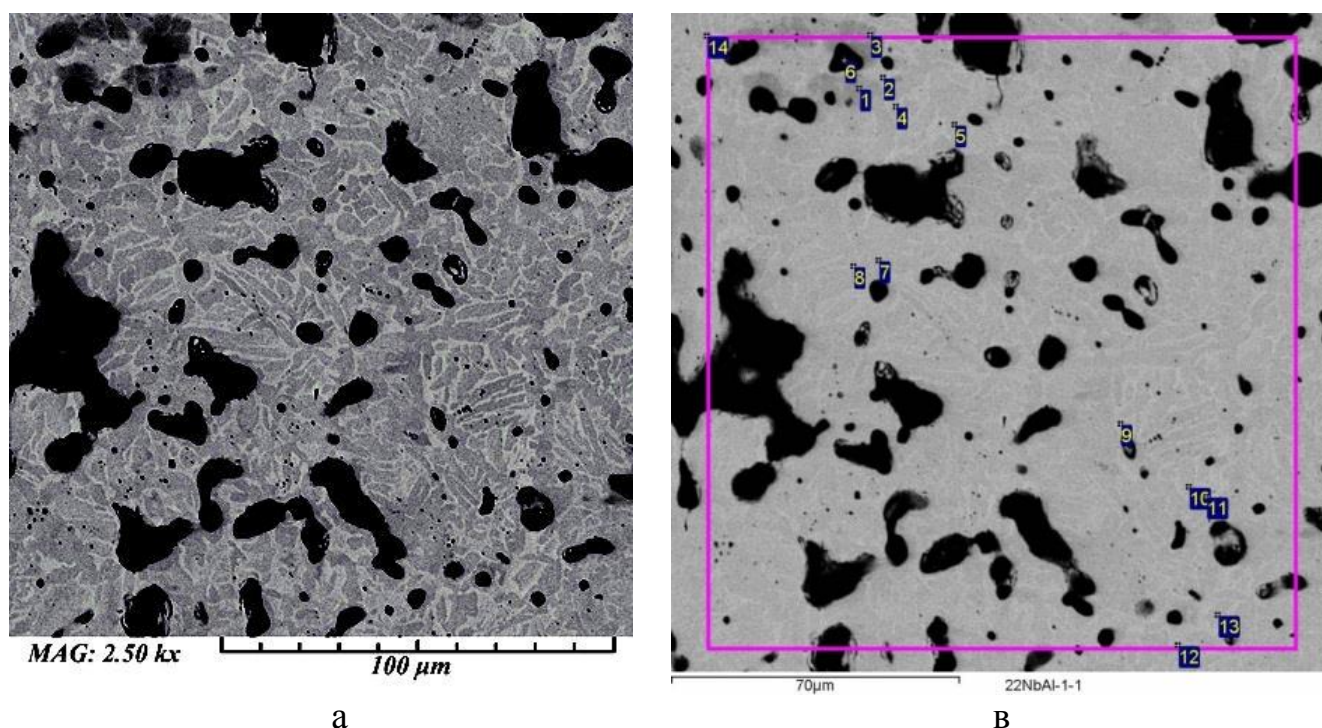


Рисунок. 4.11 Изображения микроструктуры в обратно-рассеянных электронах (а, в) с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа (б) образца сплава $Nb_3Al+10 \text{ мас. \% [Nb + 5,1 мас. \% Al]}$, полученного методом холодного прессования и последующего спекания в высоком вакууме.

Таблица 4.5 Результаты локального рентгеноспектрального анализа образцов сплава $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\%[\text{Nb} + 5,1 \text{ мас.}\% \text{ Al}]$, полученного методом холодного прессования и последующего спекания в высоком вакууме. В точках, указанных на рисунке 4.11б

Область анализов	номер спектра, фаза	Концентрация элементов, ат.%				
		O	Al	Si	Fe	Nb
Темный контраст	1 Nb_3Al	41,12	9,91	3,15	0,81	45,01
	3 Nb_3Al	44,1	9,59	3,7	0,74	41,87
	5 Nb_3Al	6,4	17,12	0,11	0,81	75,55
	7 Nb_3Al	6,8	15,23	0,36	1,31	76,3
	10 Nb_3Al	12,34	13,95	0,5	1,32	71,9
	12 Nb_3Al	7,85	9,65	0	1,78	80,72
	13 Nb_3Al	8,4	15,77	0,34	1,84	73,65
	среднее значение	18,14	13,03	1,17	1,23	66,43
Светлый контраст	2 Nb_{ss}	9,52	7,87	0,35	1,98	80,28
	4 Nb_{ss}	4,58	7,51	0,3	1,91	85,7
	8 Nb_{ss}	9,09	8,03	0,2	2,12	80,56
	9 Nb_{ss}	6,62	8,02	0,31	1,11	83,94
	11 Nb_{ss}	8,12	8,35	0	1,56	81,97
	среднее значение	7,59	7,96	0,23	1,74	82,49
Область черного цвета	б поверхность поры	49,51	0,35	47,8	0,04	2,31
Среднее значение по площади $145 \times 150 \mu\text{m}$	14	34,07	10,36	4,83	1,01	49,73

Структура сплавов полученных методом спекания под давлением представлены на рисунке. 4.12. Главное отличие структуры данных сплавов от предыдущих в практически полном отсутствии пор. Фазы черного цвета, по данным локального рентгеноспектрального микроанализа (таблица 4.6), в данном случае являются оксидами алюминия (спектр №7), либо сложными окислами типа $(\text{NbAl})_2\text{O}_3$, либо порами, образованными вероятно выпавшими частицами этих окислов. Матрицей данных образцов так же является интерметаллид Nb_3Al с дисперсно распределенными в ней окислами алюминия и паутинообразными выделениями твердого раствора.

По результатам обработки снимков данных структур на программе обработки изображений Atlas определены объёмные доли от площади изображения структурных составляющих, которые показали следующие данные: 2,7 об.% Al_2O_3 , 87,1 об.%- Nb_3Al и 10,2 об.%- Nb_{ss} . Большее содержание доли окислов алюминия вероятнее всего связано с высокой дисперсностью и

длительным процессом размола смеси Nb + 5.1 вес.% Al в аргоне, во время которого порошок абсорбировал на поверхности некоторое количество кислорода.

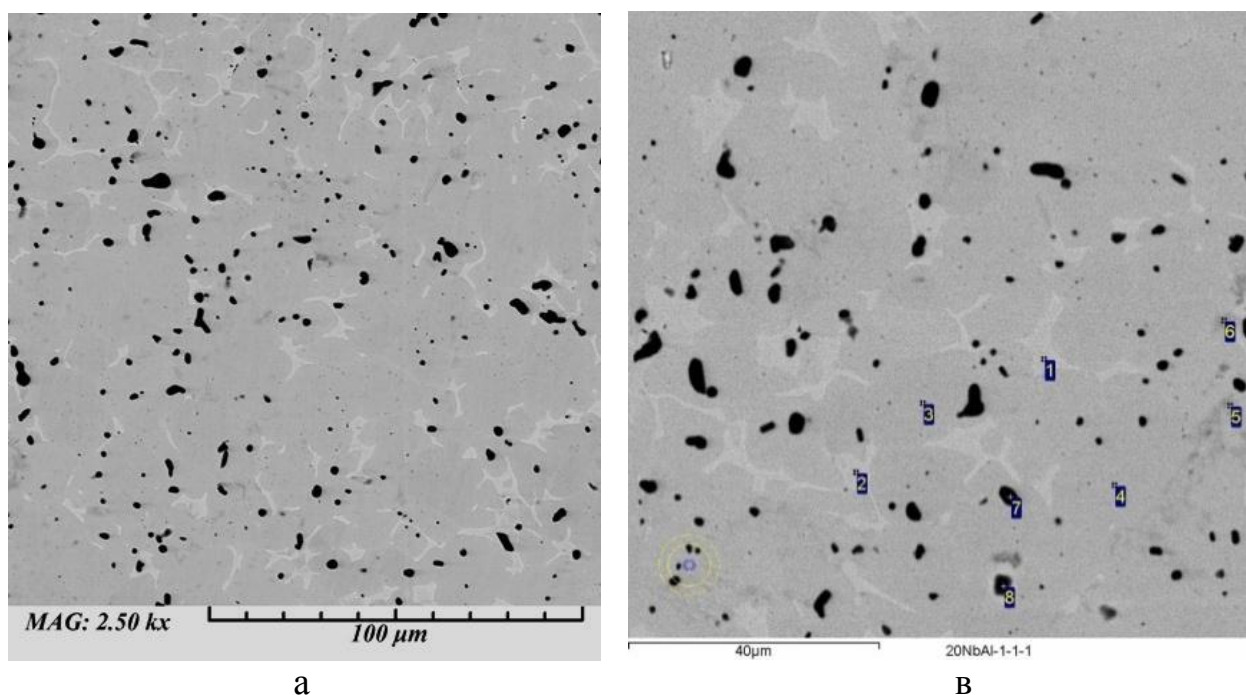


Рисунок. 4.12 Изображения микроструктуры в обратно-рассеянных электронах (а, в) с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа (б) образца сплава Nb₃Al+10 мас. %[Nb + 5,1 мас. % Al], полученных методом спекания под давлением.

Таблица 4.6 Результаты локального рентгеноспектрального анализа образцов сплава Nb₃Al + 10 мас. %[Nb + 5,1 мас. % Al], полученного методом спекания под давлением. В точках, указанных на рисунке 4.12б

Область анализов	номер спектра, фаза	Концентрация элементов, ат. %				
		O	Al	Si	Fe	Nb
Темный контраст	3 Nb ₃ Al	7,3	18,48	0,2	1,05	72,96
	4 Nb ₃ Al	10,2	17,82	0,17	1,04	70,77
	среднее значение	8,75	18,15	0,185	1,045	71,865
Светлый контраст	1 Nb _{ss}	9,65	8,74	0	2,2	79,41
	2 Nb _{ss}	9,68	8,6	0,07	2,82	78,83
	среднее значение	9,67	8,67	0,04	2,51	79,12
Темно-серая область	5 окисленная область	40,6	10,9	2,57	0,88	45,05
	6 возможно скрытая пора	14,9	16,33	0,28	0,91	67,58
Области черного цвета	7 Al ₂ O ₃	62,37	34,54	0,04	0,09	2,97
	8 (NbAl) ₂ O ₃	70,75	4,21	9,01	0,24	15,79

Структуры образцов полученных методом SPS спекания представлены на рисунке 4.13. Как видно из рисунков и результатов анализа структуры на

программе Atlas (см. рисунок 4.14) объемная доля пор в данных компактах на том же уровне, как и у образцов, спеченных без давления. Но дисперсность пор значительно выросла, так средний размер пор в данном случае составляет ~ 2 мкм. Матрицей данных образцов так же является интерметаллид, но с большим содержанием алюминия – Nb_2Al , с дисперсным распределением частиц твердого раствора ниобия и выделениями интерметаллида Nb_3Al на границе Nb_{ss} и Nb_2Al . Завышение содержания алюминия при локальном рентгеноспектральном микроанализе (таблица 4.7) в светлых областях обусловлено высокой дисперсностью остатков ниобия порядка ~ 2 мкм, а область возбуждения при данном виде анализа для наших образцов составляет ≈ 5 мкм.

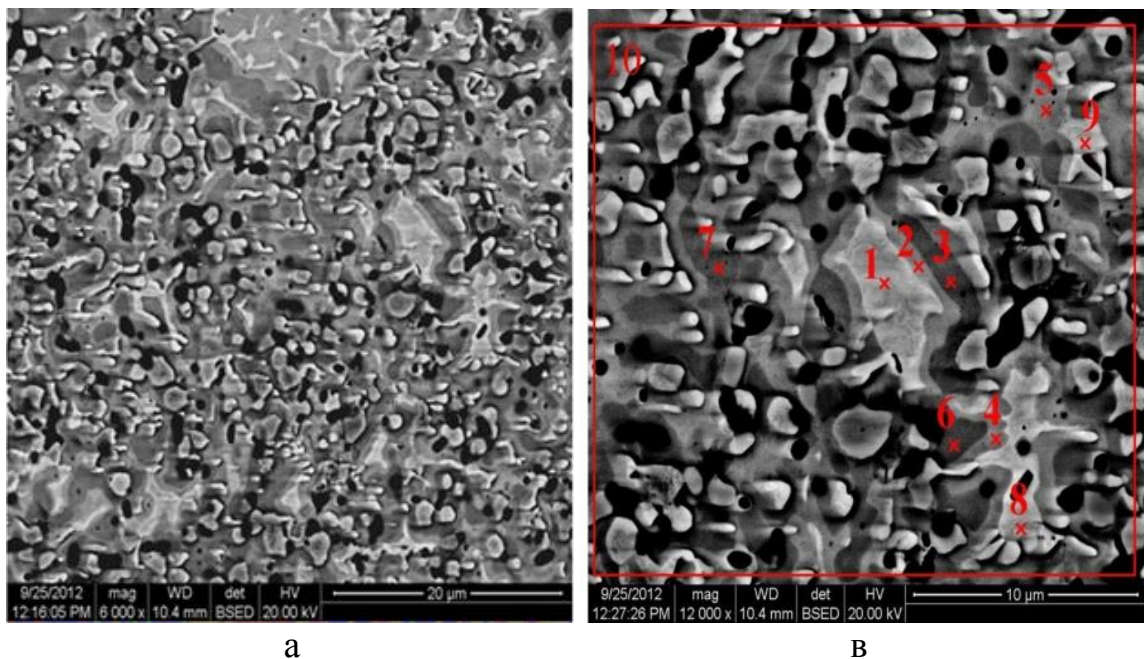


Рисунок. 4.13 Изображения микроструктуры в обратно-рассеянных электронах (а, б) с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа (б) образца сплава $\text{Nb}_3\text{Al} + 10$ мас. %[Nb + 5,1 мас. % Al], полученного методом SPS.

Таблица 4.7 Результаты локального рентгеноспектрального анализа образцов сплава $\text{Nb}_3\text{Al} + 10$ мас. %[Nb + 5,1 мас. % Al], полученного методом SPS. В точках, указанных на рисунке 4.13б

Область анализов	номер спектра, фаза	Концентрация элементов, ат. %			
		Nb	Al	O	Fe
Темно-серый контраст	3 Nb_2Al	67,73	29,16	-	3,11
	6 Nb_2Al	70,58	26,57	-	2,85
	7 Nb_2Al	66,36	29,58	-	4,06
	среднее	68,22	28,44	-	3,34

	значение				
Светлая область	1 Nb _{ss}	71,8	12,99	-	1,37
	8 Nb _{ss}	80,24	18,08	-	1,68
	9 Nb _{ss}	83,33	16,67	-	-
	среднее значение	78,46	15,91	-	1,53
Светло-серый контраст	2 Nb ₃ Al	76,41	21,7	-	1,9
	4 Nb ₃ Al	79,71	18,38	-	1,88
	5 Nb ₃ Al	84,14	15,86	-	-
	среднее значение	80,09	18,65	-	1,89
Среднее значение по площади 25 × 25 μm	10	61,22	21,47	17,31	-

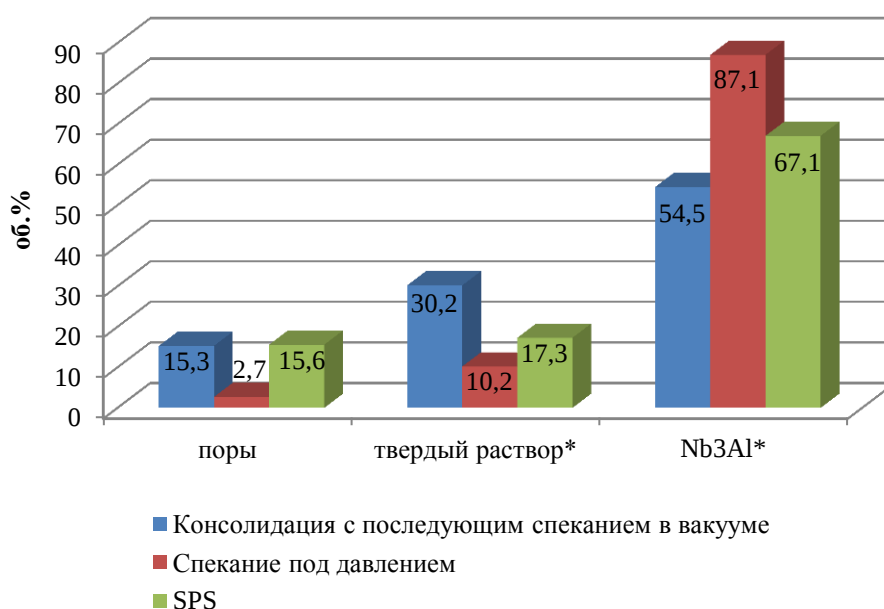


Рисунок. 4.14 Анализ расчета объемных долей структурных составляющих по площади изображений сплавов Nb₃Al+10 мас. %[Nb + 5,1 мас. % Al], полученных различными методами (* – для сплавов полученных методом SPS в место твердого раствора имеется ввиду чистый Nb, а в место интерметаллида Nb₃Al суммарное содержание интерметаллидов Nb₃Al и Nb₂Al; для сплавов спеченных под давлением объемная доля пор – суммарное содержание пор и выпавших частиц Al₂O₃)

4.2.3 Результаты измерений механических свойств

Результаты кратковременных высокотемпературных испытаний по трехточечной схеме нагружения в зависимости от температуры представлены на рисунке 4.15. Как видно из рисунка наиболее стабильные значения кратковременной прочности по всей области температурных испытаний показал сплав, спеченный под давлением. Кроме того данный сплав показал наибольшие значения кратковременной прочности для $T_{\text{исп}} = 1400^\circ\text{C}$ равный 286 МПа. В то время как кратковременная прочность сплавов, спеченных без давления и методом SPS, начинает резко падать уже при температурах превышающих 1350°C .

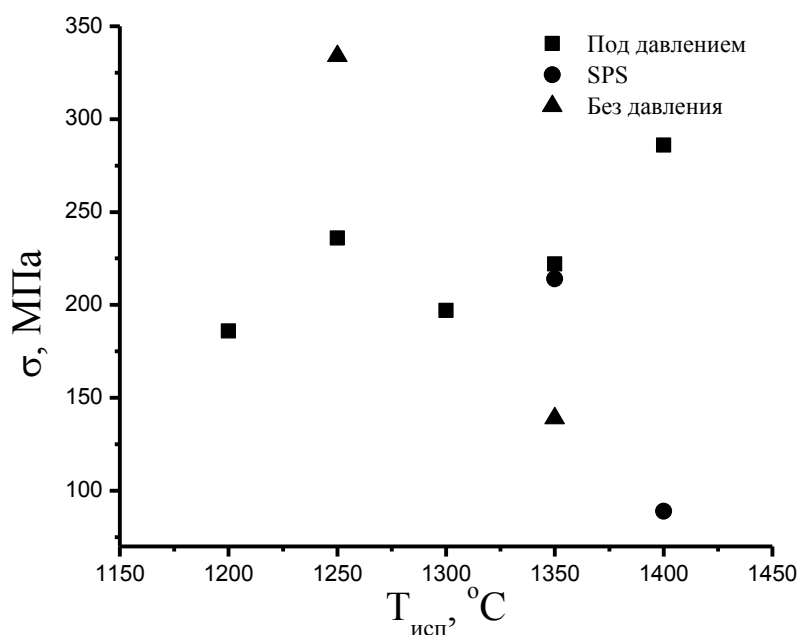


Рисунок. 4.15 Высокотемпературная кратковременная прочность сплавов $\text{Nb}_3\text{Al} + 10 \text{ мас.}\%[\text{Nb} + 5,1 \text{ мас.}\% \text{ Al}]$ при испытаниях по 3-х точечной схеме

На рисунке 4.16 показана зависимость твердости сплавов от условий спекания образцов второй серии, как видно из рисунка значения твердости сплавов спеченных под давлением почти в два раза превышают значения твердости соответствующих сплавов спеченных методом SPS и более чем в два раз выше твердости сплавов спеченных без давления. Так, наибольшую твердость показал сплав, спеченный под давлением – 1001 HV.

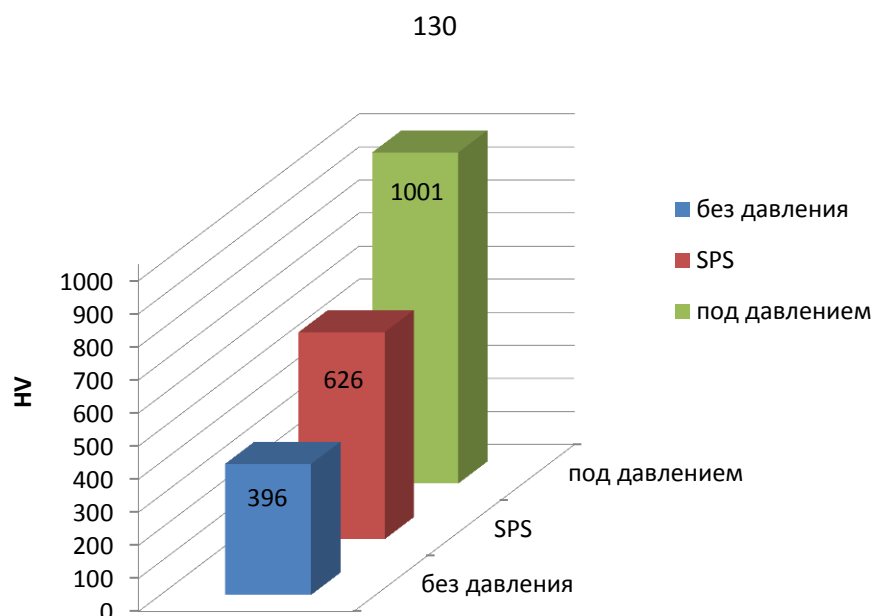


Рисунок. 4.16 Зависимость твердости образцов второй серии от условий спекания

4.3 Особенности микроструктуры и химического состава образцов третьей серии приготовленных смешиванием Nb с порошком Nb_3Al

Для определения оптимального соотношения долей пластичной составляющей и интерметаллидной фазы было решено приготовить третью серию образцов, методом спекания под давлением, с различным содержанием прекурсора Nb_3Al и порошка чистого ниобия.

Смесь 43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb_3Al соответствует сплаву с 5 мас.% Al находящейся в равновесном состоянии в двухфазной области $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al}$ диаграммы состояния Nb-Al рисунок 4.17. 25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb_3Al смесь соответствующая сплаву с 6,6 мас.% Al находящемуся на границе двухфазной области $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al}$ и Nb_3Al согласно равновесной диаграмме состояния. Смеси 20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb_3Al и 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb_3Al составов соответствующие сплавам с 7 мас.% Al и 7,9 мас.% Al, находящимся в области чистого Nb_3Al и на границе двухфазной области Nb_3Al и $\text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_2\text{Al}$ соответственно, согласно равновесной диаграмме состояния Nb-Al.

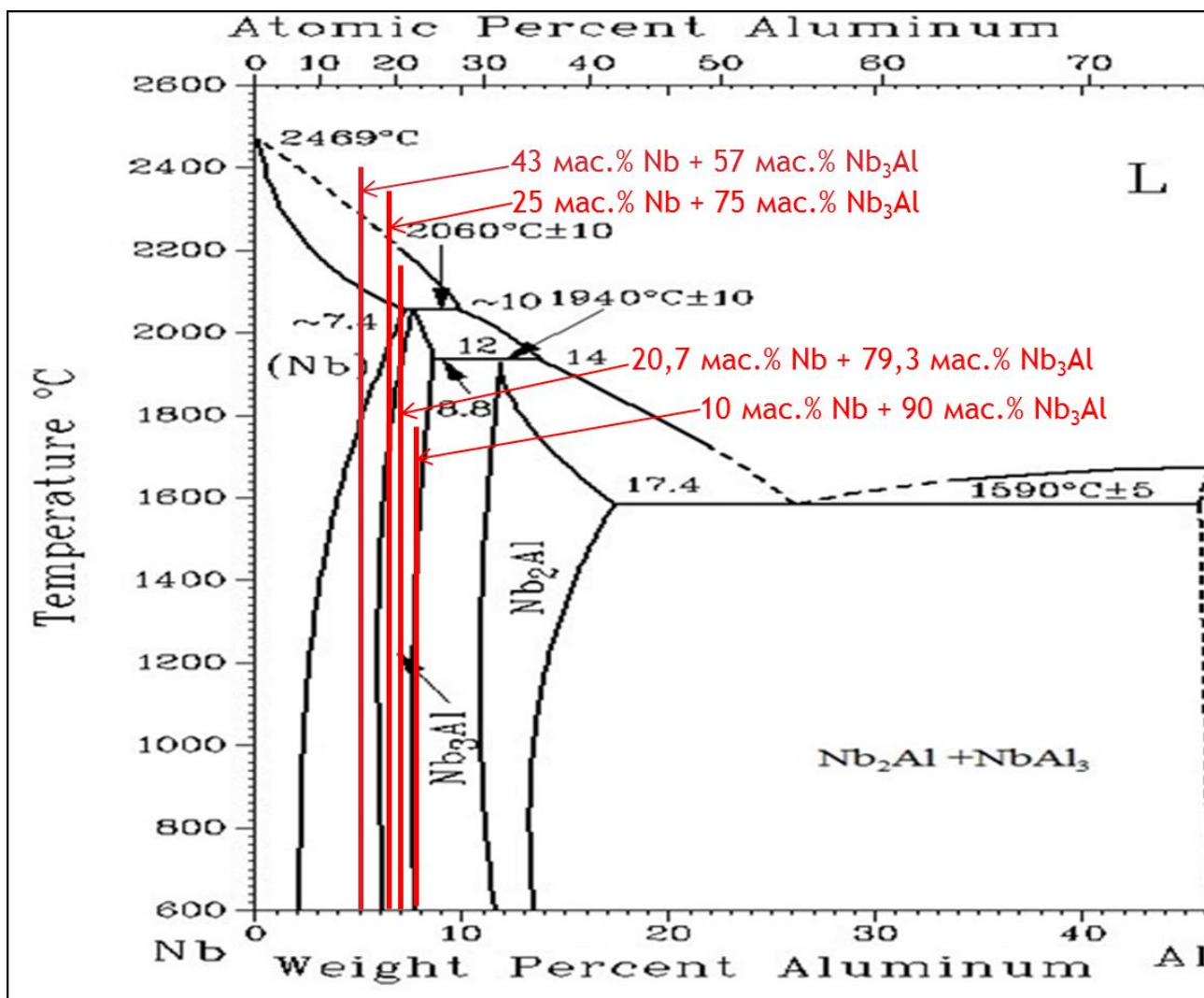


Рисунок. 4.17 Диаграмма состояния системы Nb-Al, с указанием областей исследуемых сплавов [19]

Все смеси данной серии были изготовлены аналогично смесям первой серии и методом спекания под давлением.

4.3.1 Структурно-фазовое состояние сплавов

На рисунке 4.18 представлена характерная микроструктура сплава 43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb₃Al. Как видно из представленных данных, структура данного сплава, согласно результатам локального рентгеноспектрального микроанализа (Таблица 4.8), практически полностью состоит из матрицы твердого раствора Nb_{ss}. На границах зерен твердого раствора наблюдаются тонкие

прослойки толщиной менее 1 мкм отличающиеся по световому контрасту, являющиеся предположительно интерметаллидной фазой. В данных областях сконцентрирована большая часть участков черного цвета, которыми являются, согласно данным микроанализа (спектры 9 и 10), частицы оксида алюминия Al_2O_3 , размеры которых не превышают 10 мкм.

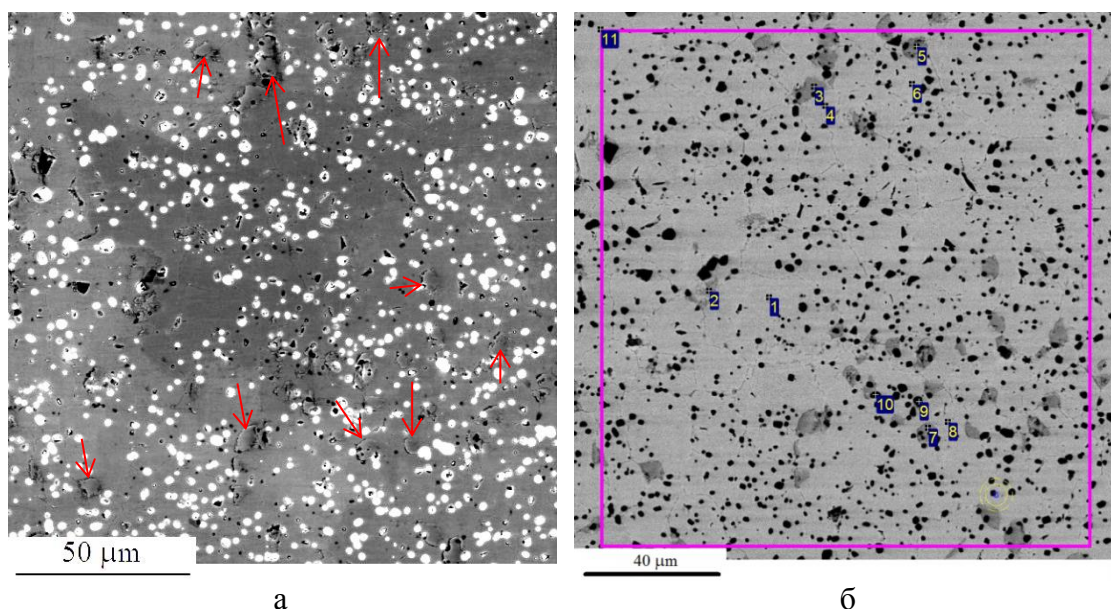


Рисунок. 4.18 Изображения микроструктуры 43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb_3Al сплава во вторичных (а) и обратно-рассеянных (б) электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 4.8 Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа образцов сплава 43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb_3Al . В точках, указанных на рисунке 4.18б

Область анализов	Номер спектра, фаза	Концентрация элементов, ат.%						
		O	Al	Cr	Fe	Ni	Nb	C
Темно-серая область	3 Nb_2C	-	-	-	-	-	69,79	30,21
	5 Nb_2C	-	-	-	-	-	63,69	36,31
	7 Nb_2C	-	-	-	-	-	73,94	26,06
Светлая область	1 Nb_{ss}	-	8,94	0,62	2,96	0,55	83,84	3,09
	2 Nb_{ss}	-	9,64	0,76	3,12	0,93	79,32	6,23
	4 Nb_{ss}	-	9,08	0,83	2,96	0	85,81	1,32
	6 Nb_{ss}	-	9,08	0,66	2,91	0,33	86,53	0,49
	8 Nb_{ss}	-	8,92	0,51	2,89	0,09	84,68	2,9
Области черного цвета	9 Al_2O_3	63,88	32,43	0	0,07	0	3,62	-
	10 Al_2O_3	63,42	26,75	0,13	0,34	0,06	9,31	-
Среднее значение по площади 144 × 152 мкм	11	24,28	10,03	0,63	1,86	0,2	60,15	3,17

Следует обратить внимание на области темно-серого цвета диаметром ≈ 5 -10 мкм, образованные в основном на 3-х и 4-х стыках зерна. Данные области (спектры 3, 5 и 7), обедненные содержанием алюминия и других примесей, согласно данным локального рентгеноспектрального микроанализа, предположительно являются карбидами ниобия.

Об образовании карбидных соединений можно косвенно судить по изображениям микроструктуры в обратно рассеянных электронах. Как известно, изображение в обратно рассеянных электронах формируется вследствие различия атомных масс химических элементов и их соединений. Более тяжелые элементы образуют более светлый световой контраст, тогда как более легкие – темный. Поэтому области с большим содержанием Nb должны были иметь более светлый световой контраст. А в нашем случае наблюдается обратный эффект, указывающий на меньшую плотность данных областей. Что возможно при образовании карбидов Nb, предположительно Nb₂C.

Кроме того, образование карбидов ниобия не исключено, в связи с использованием графитовой прессформы и графитового нагревателя, образующих атмосферу пересыщенную углеродом в камере печи. Однако, образование подобных частиц карбидных включений не наблюдалось в образцах предыдущих серий, не смотря на использование аналогичных графитовых прессформ и той же установки диффузионной сварки. Поэтому, образование данных артефактов мы связываем, в основном, с недостаточно качественной очисткой прессформ после механической обработки, либо с попаданием примесей углерода в процессе приготовления смесей.

Подтверждение наличия карбидных областей дает также анализ РЭМ изображений в обратно рассеянных (рисунок 4.18б) и вторичных (рисунок 4.18а) электронах. Так, области, имеющие более темный световой контраст в обратно рассеянных электронах, частично выступают над поверхностью шлифа, о чем можно судить по изображениям во вторичных электронах, формирующих картину рельефа поверхности (указаны красными стрелками на рисунке 4.18а). Это

свидетельствует о большей твердости и износостойкости данных частиц по сравнению с матрицей сплава.

Характерная микроструктура сплава 25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb₃Al представлена на рисунке 4.19. Структура данного сплава отличается от структуры выше описанного более широкими межзернными границами ~1-2 мкм, заполненными, согласно данным микроанализа (Таблица 4.9), интерметаллидной фазой Nb₃Al. Крупные, диаметром до 40 мкм светлые области представляют собой твердый раствор алюминия в ниобии (спектры 1-6, 12), большинство которых содержат игольчатые выделения Nb₃Al (спектры 8 и 16). Частицы Al₂O₃ в основном сконцентрированы в интерметаллидной фазе, как в межзернной области, так и в области игольчатых выделений Nb₃Al. Хотя некоторое количество выделений данных частиц наблюдаются и в теле зерен твердого раствора.

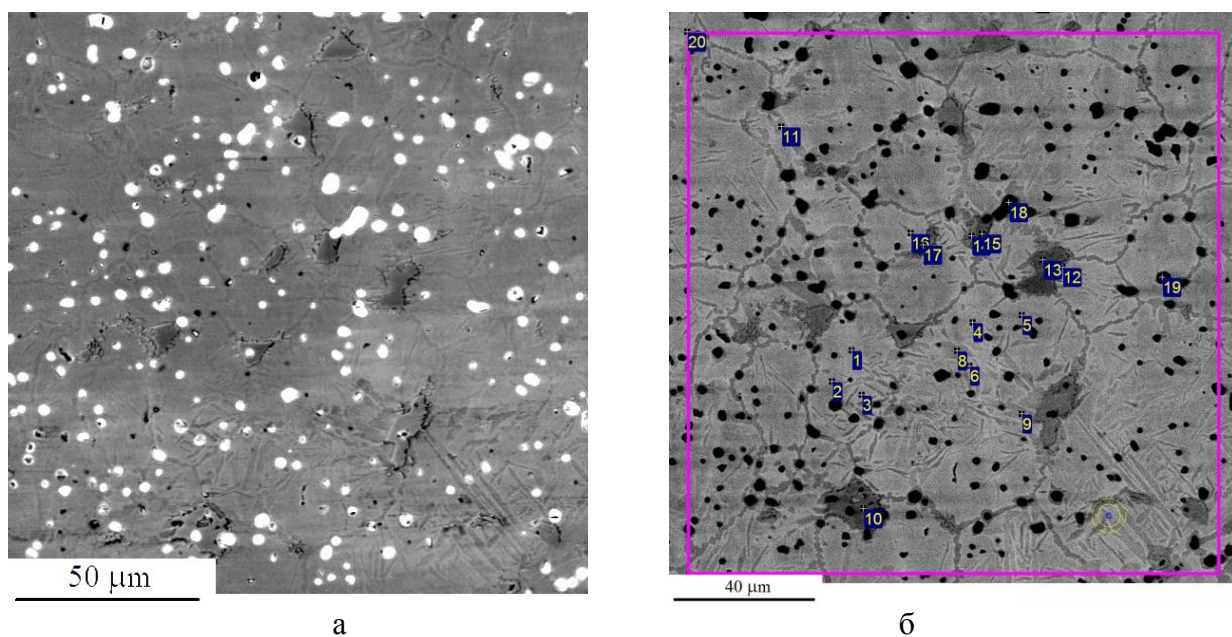


Рисунок. 4.19 Изображения микроструктуры 25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb₃Al сплава во вторичных (а) и обратно-рассеянных (б) электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 4.9 Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа образцов сплава 25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb₃Al. В точках, указанных на рисунке 4.19б

Область анализов	Номер спектра, фаза	Концентрация элементов, ат.%					
		O	Al	Cr	Fe	Nb	C
Темно-серая область	10 Nb ₂ C	-	-	-	-	65,56	34,44
	13 Nb ₂ C	-	-	-	-	72,45	27,55
	15 Nb ₂ C	-	0,62	0,31	0,6	67,21	31,27
	17 Nb ₂ C	-	-	-	-	68,79	31,21
	14 Nb ₂ C	-	6,22	0,23	2,09	70,74	20,72
Светло-серая область	7 Nb ₃ Al	-	17,79	1,01	2,06	78,59	0,55
	8 Nb ₃ Al	-	16,55	0,85	1,9	75,71	5
	9 Nb ₃ Al	-	16,96	0,76	1,84	79,21	1,23
	11 Nb ₃ Al	11,94	14,84	0,58	1,79	70,85	-
	16 Nb ₃ Al	10,67	15,7	0,82	4,65	68,16	-
Светлая область	1 Nb _{ss}	-	12,5	0,74	3,39	80,1	3,28
	2 Nb _{ss}	-	11,85	1,01	2,82	81,58	2,73
	3 Nb _{ss}	11,42	10,55	1,03	2,57	74,43	-
	4 Nb _{ss}	-	12,59	1,07	3,2	82,32	0,82
	5 Nb _{ss}	-	12,76	1,03	3,23	81,75	1,23
	6 Nb _{ss}	11,25	9,67	0,89	3,12	75,07	-
	12 Nb _{ss}	-	6,96	0,95	1,65	76,02	14,42
Области черного цвета	18 Al ₂ O ₃	64,84	31,36	0,07	0,29	3,45	-
	19 Al ₂ O ₃	60,48	30,31	0,04	0,11	3,17	5,9
Среднее значение по площади 150 × 153 мкм	20	18,51	12,62	0,67	2,81	65,39	6,49

Сказанное выше, относительно структурно-фазового состава, в полной мере относится и к структуре сплавов 20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb₃Al и 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb₃Al (рисунок 4.20 и рисунок 4.21). Однако следует отметить, что с увеличением доли прекурсора Nb₃Al увеличивается дисперсность структурных составляющих. Так, в сплаве 20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb₃Al, зерна твердого раствора ниобия имеют неправильную форму соединенные между собой тонкими перемычками (рисунок 4.20). А в сплаве 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb₃Al, Nb_{ss} имеет вид паутинообразных выделений в матрице Nb₃Al, с равномерно распределенными частицами оксида алюминия и карбида ниобия, размеры, которых не превышают 5 мкм.

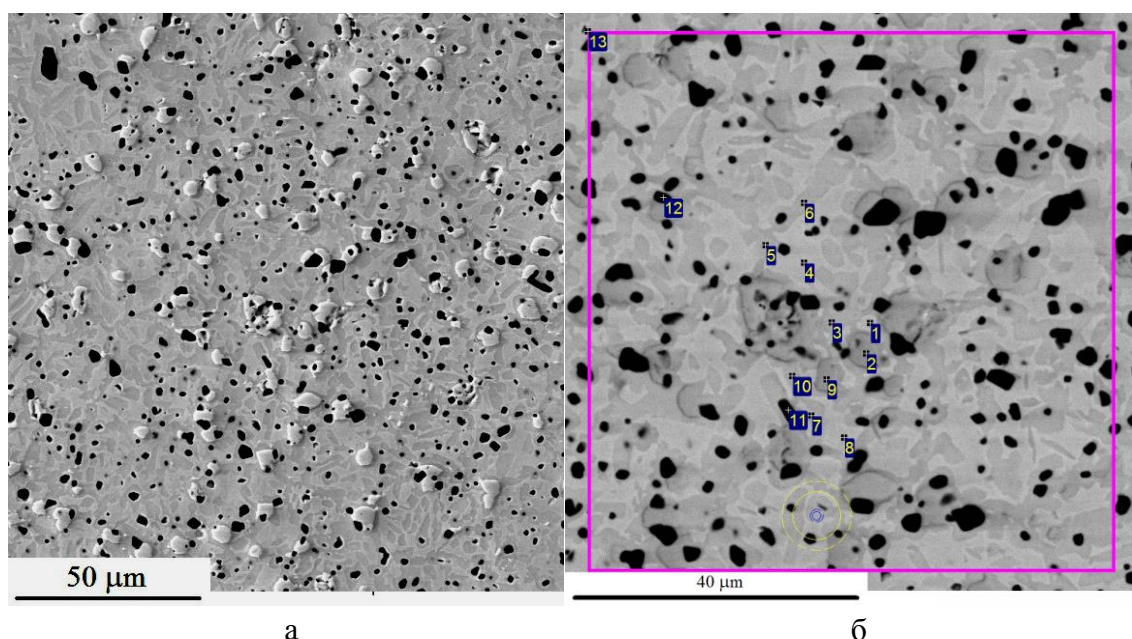


Рисунок. 4.20 Изображения микроструктуры 20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb₃Al сплава во вторичных (а) и обратно-рассеянных (б) электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 4.10 Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа образцов сплава 20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb₃Al. В точках, указанных на рисунке 4.20б

Область анализов	Номер спектра, фаза	Концентрация элементов, ат.%						
		O	Al	Si	Cr	Fe	Nb	C
Серая область	2 Nb ₂ C	-	-	-	-	-	72,33	27,67
	3 Nb ₃ Al	-	16,19	1,04	0,36	2,51	78,08	1,81
	5 Nb ₃ Al	-	15,21	0,76	0,5	1,8	76,52	5,21
	6 Nb ₃ Al	12,55	14,01	0,93	0,47	1,74	70,3	-
	9 Nb ₂ C	-	-	-	-	-	75,27	24,73
	10 Nb ₃ Al	-	15,82	0,93	0,63	1,45	78,05	3,12
Светлая область	1 Nb _{ss}	25,71	5,42	1,18	0,44	1,58	65,68	-
	4 Nb _{ss}	9,26	7,91	0,09	0,86	3,2	78,67	-
	7 Nb _{ss}	13,96	8,43	0,29	0,8	3,1	73,42	-
	8 Nb _{ss}	22,98	6,36	1,09	0,73	1,84	67	-
Области черного цвета	11 Al ₂ O ₃	67,19	22,69	0,14	0,08	0,77	9,12	-
	12 Al ₂ O ₃	66,65	23,72	0,05	0,01	0,09	9,49	-
Среднее значение по площади 74 × 75 мкм	13	31,1	12,32	0,51	0,55	2,16	53,36	-

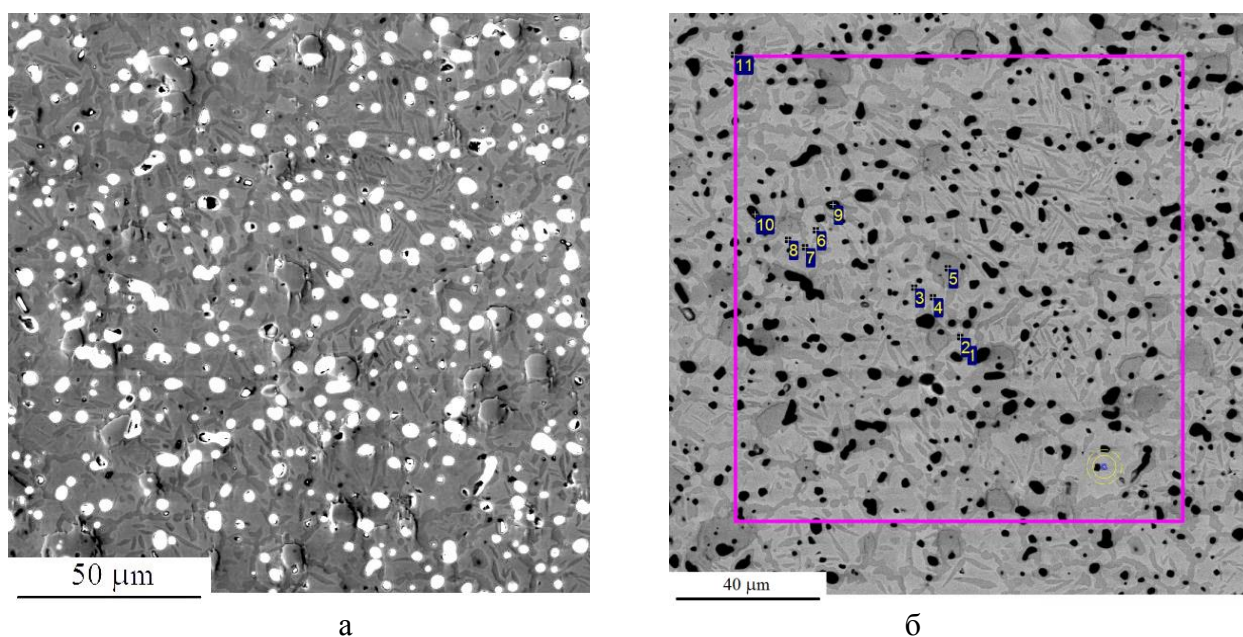


Рисунок. 4.21 Изображения микроструктуры 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb₃Al сплава во вторичных (а) и обратно-рассеянных (б) электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа

Таблица 4.11 Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа образцов сплава 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb₃Al. В точках, указанных на рисунке 4.21б

Область анализов	Номер спектра, фаза	Концентрация элементов, ат. %					
		O	Al	Cr	Fe	Nb	C
Серая область	2 Nb ₃ Al	-	19,25	1,72	7,09	67,45	4,49
	5 Nb ₂ C	-	-	-	-	76,66	23,34
	7 Nb ₃ Al	-	18,39	1,55	6,21	65,44	8,41
Светлая область	1 Nb _{ss}	11,74	8,37	1,6	2,56	75,74	-
	3 Nb _{ss}	12,16	6,3	1,49	2,29	77,76	-
	4 Nb _{ss}	14	9,04	1,55	2,76	72,65	-
	6 Nb _{ss}	8,78	7,75	1,47	2,19	79,81	-
	8 Nb _{ss}	-	8,34	1,62	2,86	83,94	3,24
Области черного цвета	9 Al ₂ O ₃	57,83	30,61	-	-	1,69	9,87
	10 Al ₂ O ₃	65,55	29,86	0,1	0,42	4,07	-
среднее значение по площади 125 × 130 мкм	11	30,4	13,56	0,94	3,05	52,05	-

Анализ расчета объемных долей структурных составляющих по площади изображений показал (Рисунок 4.22), что доля карбидных включений не увеличивается с увеличением массовой доли прекурсора Nb₃Al. Однако, идентификация данных выделений затруднена, вследствие уменьшения светового контраста в РЭМ изображениях, полученных в обратно-рассеянных электронах.

Световой контраст карбидных включений становится ближе к световому контрасту Nb_3Al фазы. Поэтому определение частиц карбидов ниобия возможно лишь по РЭМ изображениям, полученным во вторичных электронах, и их относительно правильной круглой форме диаметром $\approx 5-15$ мкм, в которой отсутствуют прожилки Nb_{ss} .

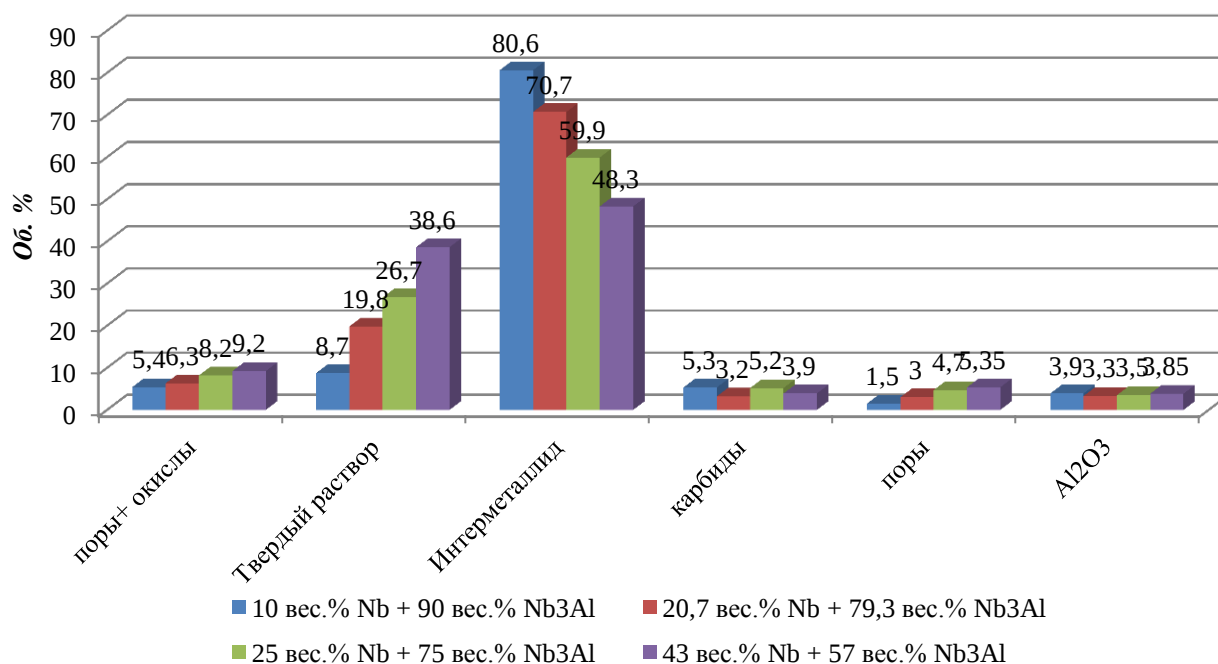


Рисунок. 4.22 Зависимость объемных долей структурных составляющих образцов третьей серии, полученных по интерметаллидной технологии, от содержания заложенного интерметаллида

4.3.2 Результаты измерений механических свойств

Результаты измерения микротвердости образцов представлены на рисунке 4.23. Из представленных данных видно, что микротвердость сплавов монотонно возрастает с увеличением содержания заложенного интерметаллида. Так наименьшую микротвердость (903 Hv) имеют сплавы 43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb₃Al с меньшим содержанием интерметаллидной фазы, а наибольшую (1301 Hv) – сплавы 10 мас.% Nb + 10 мас.% Nb₃Al большим содержанием интерметаллида. Тогда как микротвердость (1097 и 1123 Hv)

сплавов 25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb₃Al и 20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb₃Al крайне незначительно отличается друг от друга, что связано с близостью составов и как следствие структурно-фазовым состоянием. Следует отметить, что при измерении микротвердости не наблюдалось образование трещин на вершинах отпечатков, что указывает на удовлетворительную пластичность полученных сплавов.

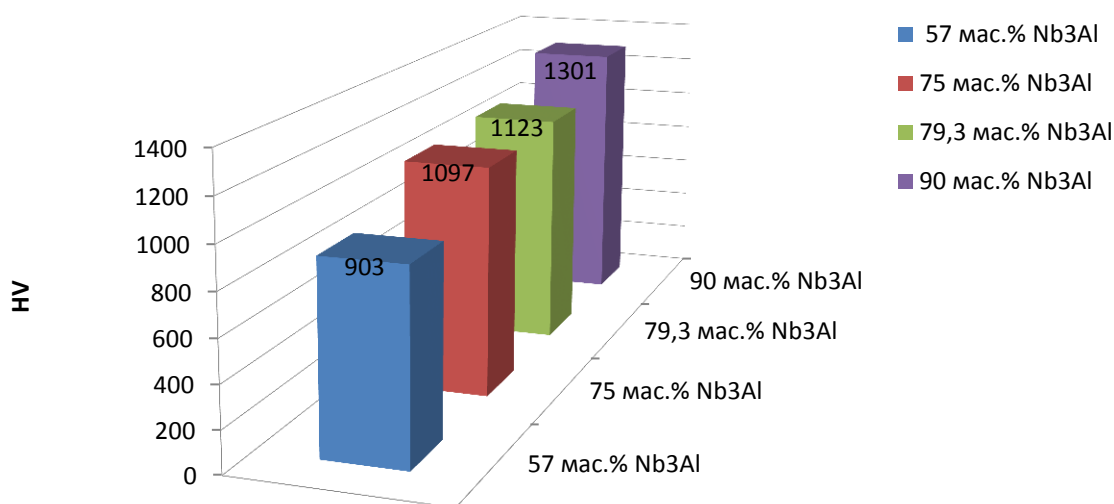


Рисунок. 4.23 Зависимость микротвердости от содержания заложенного интерметаллида

Результаты испытания механических свойств, на трехточечный изгиб, полученных таким методом образцов представлены в таблице 4.12. Как видно из представленных данных, образцы данной серии показали рекордно высокие значения кратковременной прочности при $T = 1300^{\circ}\text{C}$. Предел прочности составил $\sigma_B = 564\text{--}801$ МПа в зависимости от состава сплава. Причем наблюдается четкая корреляция увеличения прочности и хрупкости с увеличением доли интерметаллидной фазы. Так, образцы сплавов с большим содержанием Nb_{ss} имели пластичный характер разрушения при $T = 1300^{\circ}\text{C}$, тогда как сплавы 20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb₃Al и 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb₃Al разрушались хрупко как при $T = 20^{\circ}\text{C}$, так и при $T = 1300^{\circ}\text{C}$.

Таблица 4.12 Результаты механических испытаний на трех точечный изгиб, сплавов третьей серии приготовленных смешиванием Nb с прекурсорами Nb₃Al

образец	<i>l</i> , мм	<i>b</i> , мм	<i>h</i> , мм	<i>m</i> , кг	σ_{max}	$T_{исп}$, °C	характер разрушения
43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb ₃ Al	12,5	1,645	1,99	29,5	832	20	хрупкое
	12,5	1,75	2,07	23	564	1300	пластичное
25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb ₃ Al	12,5	1,73	1,67	16,9	644	20	хрупкое
	12,5	1,86	1,46	14,9	691	20	хрупкое
	12,5	1,73	1,67	20	762	1300	пластичное
20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb ₃ Al	12,5	1,76	2,1	22,75	539	20	хрупкое
	12,5	1,76	2,27	29,75	603	1300	хрупкое
10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb ₃ Al	12,5	1,74	1,42	11	576	20	хрупкое
	12,5	2,26	1,4	16,75	695	20	хрупкое
	12,5	2,26	1,52	22,75	801	1300	хрупкое

Столь высокие значения кратковременной прочности образцов и малое количество пор в структуре позволили надеяться на более низкую скорость ползучести сплавов данной серии по сравнению выше описанными сплавами. Поэтому на образцах данной серии были проведены высокотемпературные испытания на длительную прочность.

Испытания на длительную прочность проводили на установке Instron 1195 по методике, описанной во второй главе в разделе 2.4.3. В качестве характеристик длительной прочности определяли базовое напряжение (100-часовую прочность) и показатель степени в уравнении ползучести. Данные образцов, испытанных на ползучесть, приведены в таблице 4.13.

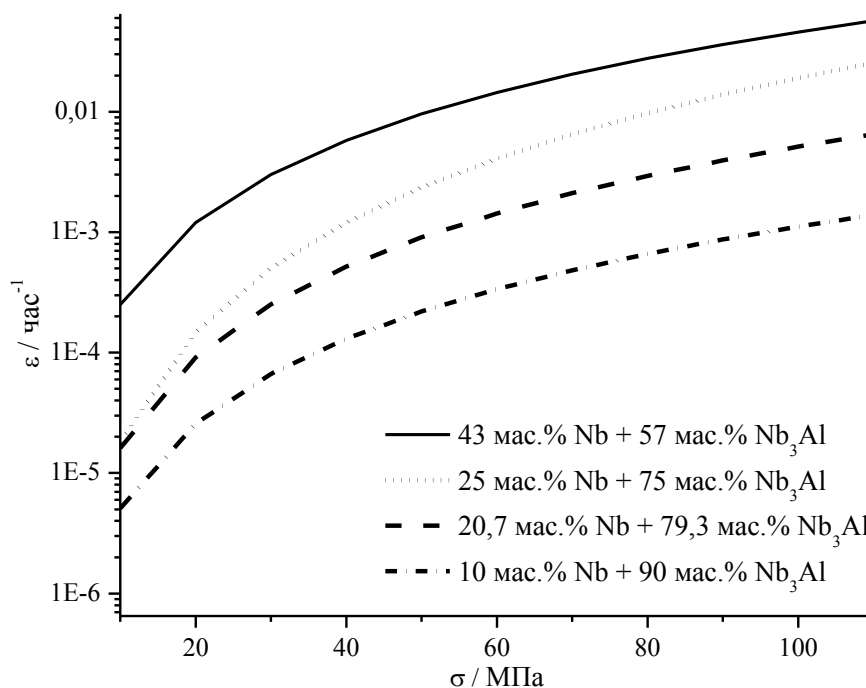
Таблица 4.13 Данные о размерах образцов, нагрузках P_1 и P_2 и температуре испытания образцов на ползучесть при изгибе

Образец	Температура испытаний, °C	L, мм	b, мм	h, мм	P_1 , Н	P_2 , Н
43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb ₃ Al	1300	12,5	1,73	2,12	7,85	14,71
25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb ₃ Al		12,5	1,75	1,65	9,81	14,71
20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb ₃ Al		12,5	1,75	2,13	19,61	29,42
10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb ₃ Al		12,5	2,24	1,85	19,61	34,32

Полученные результаты, представлены в таблице 4.14. На рисунке 4.24 показаны зависимости скорости ползучести от напряжения для этих образцов

Таблица 4.14 Результаты испытаний на ползучесть, $\eta_n = 10^{-4}$ час⁻¹.

Образец	Температура испытаний, °C	Базовое напряжение σ_n , МПа	Показатель степени n
43 мас.% Nb + 57 мас.% Nb ₃ Al	1300	6,66	2,26
25 мас.% Nb + 75 мас.% Nb ₃ Al		17,56	3,02
20,7 вес.% Nb + 79,3 мас.% Nb ₃ Al		20,73	2,05
10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb ₃ Al		35,71	2,34

Рисунок. 4.24 Зависимости скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ от напряжения σ для различных материалов при $T = 1300^\circ\text{C}$

Из приведенных данных видно, что с ростом содержания Nb₃Al в сплаве наблюдается рост значений σ_n от 6.66 до 35.71 МПа. Следует отметить, что полученные данные 35.71 МПа для сплава 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb₃Al примерно соответствуют данным, полученным для сплавов на основе системы Ni - Ni₃Al (ВКНА 4У), испытанных при 1150°C [184].

Сравнение показателя степени ($n = 2.26, 3.02, 2.05$ и 2.34) с литературными данными для образцов Nb-18Al и Nb-20Al ($n = 3,7$ и 3.6) [58], полученных при испытаниях на сжатие при $T = 875^\circ\text{C}$, свидетельствует о меньшей зависимости скорости ползучести от напряжения, несмотря на существенно более высокую температуру испытания.

4.4 Выводы к Главе 4

1. Использование интерметаллидной технологии позволяет получить сплавы с двухфазной структурой, основное упрочнение которых осуществляется за счет интерметаллидной фазы Nb_3Al . Это позволяет достигать высоких значений кратковременной прочности ($\sigma_m \geq 400$ МПа) при высоких температурах (1300°C).

2. При компактировании и последующем спекании в высоком вакууме смесей, приготовленных смешиванием порошков чистого Nb и прекурсоров, образуется значительное количество пор. Они чаще всего находятся внутри интерметаллидной матрицы и образуются по механизму Френкеля за счет быстрой диффузии алюминия в ниобиевую матрицу. Поэтому, использование прекурсоров Nb_2Al с большим содержанием алюминия приводит к большей пористости. Высокая пористость интерметаллидной матрицы сплавов способствует росту скорости ползучести при высоких температурах. Это отрицательно сказывается на характеристиках длительной прочности.

3. Предварительное механическое легирование ниобия алюминием в течение 20 ч в атмосфере Ar неоднозначно сказывается на механических свойствах сплавов $\text{Nb}_3\text{Al}+10$ мас. %[Nb + 5,1 мас. % Al]. Наблюдается не только образование близкого к равновесному твердого раствора алюминия в ниобии, но и некоторое обогащение его кислородом, в результате которого образуются дисперсные выделения различных окислов. Эти выделения и растворенный в ниобиевой матрице кислород оказывают упрочняющий эффект, но при этом способствуют снижению пластичности сплава.

4. Наиболее эффективным методом получения образцов сплава $\text{Nb}_3\text{Al}+10$ мас. %[Nb + 5,1 мас. % Al] является спекание под давлением. Применение этого метода позволяет получать образцы с малой пористостью и высокими прочностными характеристиками. Максимальное значение пористости и минимальные значения прочности и твердости получено на образцах, спеченных после предварительного прессования. Образцы, спеченные в режиме

SPS занимают по этим характеристикам промежуточное положение. Однако обнаруженные в них частицы фазы Nb_2Al свидетельствуют о большей неравновесности их структуры.

5. Наблюдается четкая корреляция увеличения твердости, кратковременной высокотемпературной прочности, длительной прочности и снижения пластичности с увеличением доли интерметаллидной фазы. Так, образцы сплавов с большим содержанием Nb_{ss} имели пластичный характер разрушения при $T = 1300^\circ C$, тогда как сплавы 20,7 мас.% Nb + 79,3 мас.% Nb_3Al и 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb_3Al разрушались хрупко как при комнатной температуре, так и при $1300^\circ C$. При измерении микротвердости не наблюдалось образование трещин в вершинах отпечатков, что указывает на некоторую пластичность полученных сплавов.

6. Высокотемпературные испытания механических свойств сплавов третьей серии показал не только рекордно высокие значения кратковременной прочности, но и значения скорости ползучести при $T = 1300^\circ C$, сравнимыми со скоростью ползучести никелевых суперсплавов ЖС-32 и ВКНА 4У при $T = 1150^\circ C$.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ

В соответствии с данными предыдущей главы интерметаллидная технология позволяет создавать жаропрочный материал, на основе системы Nb-Nb₃Al с высокими прочностными характеристиками. Структурно такой сплав представляет неупорядочное распределение выделений твердого раствора Nb-Al (Nb_{ss}) в матрице из интерметаллида Nb₃Al. Функциональные роли этих структурных составляющих: интерметаллид – носитель прочности, выделения Nb_{ss} – вязкая среда, препятствующая распространению трещин, возникающих в интерметаллиде. В связи с этим можно сделать предположение о том, что повысить эффективность роли Nb_{ss} можно путем упорядочения распределения этой составляющей в структуре. Примером такой упорядоченной структуры является многослойный композит, состоящий из чередующихся слоев твердого раствора - Nb_{ss} и интерметаллида - Nb₃Al. Получение таких композитов в настоящей работе осуществляли путем получения композита из чередующихся слоев ниобия и алюминия и последующей термообработки, в процессе которой на границах раздела этих слоев образуется слой интерметаллида.

5.1 Особенности микроструктуры и химического состава образцов полученных диффузионной сваркой фольг Nb и Al

Для приготовления образцов композитов методом диффузионной сварки пакетов фольг Nb и Al, согласно диаграмме состояния Nb-Al, были выбраны несколько соотношений толщин Nb/Al. А именно: $t_{Nb}/t_{Al} = 4,5-6$ примерно соответствующий области твердого раствора, $t_{Nb}/t_{Al} = 3,8-4,5$ – двухфазной области Nb_{ss} + Nb₃Al и $t_{Nb}/t_{Al} = 3-3,8$ – области Nb₃Al при полном взаимодействии алюминия с ниобием.

Получение многослойных композитов системы ниобий-алюминий осуществляли методом многоступенчатой диффузионной сварки - ДС. Первая, низкотемпературная ступень ДС заключалась в обеспечении диффузионных контактов слоев Al и Nb. А последующие высокотемпературные ДС и дополнительная термообработка – ТО обеспечивали образование упрочняющих слоев интерметаллидов и стабилизацию структурно-фазового состава. Технология приготовления образцов описана во второй главе в разделе 2.2.3.

5.1.1 Структурно-фазовое состояние и термическая стабильность структуры композитов полученных диффузионной сваркой фольг Nb и Al

Поперечное сечение структур многослойных композитов полученных после первоначальной низкотемпературной диффузионной сварки, при 500° в течение 5 ч под давлением 1 МПа представлено на рисунке 5.1. Пакеты фольг Nb и Al с различным соотношением толщин были собраны из 6 фольг чистого ниобия толщиной примерно $t = 320$ мкм и 5 фольг Al с 2 масс.% Si толщинами $t = 70, 80$ и 105 мкм соответственно рисунки 5.1а, 5.1б и 5.1в. Под изображениями структур показаны соответствующие им концентрационные кривые содержания Nb, Al и Si, построенные по данным рентгеноспектрального микроанализа.

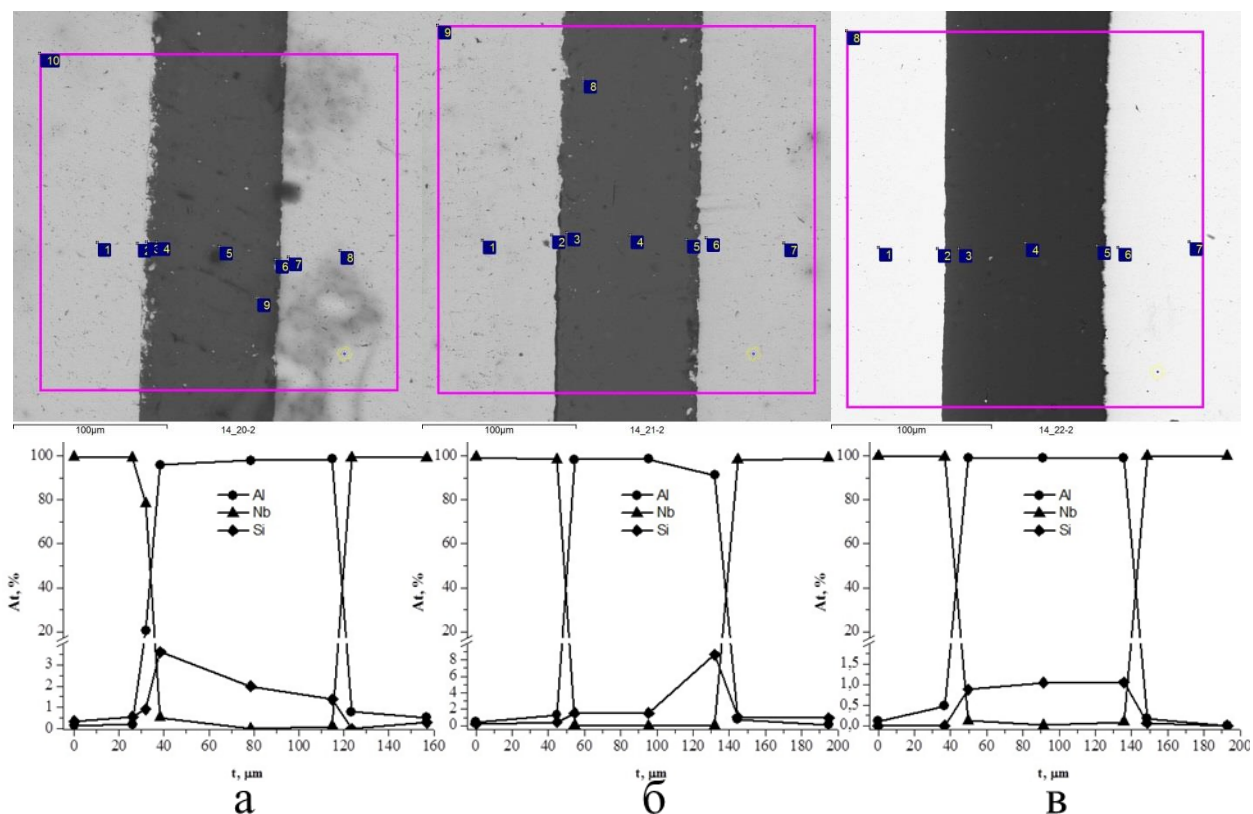


Рисунок. 5.1 Изображения характерной микроструктуры в обратно-рассеянных электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа и соответствующие им концентрационные кривые многослойных композитов с различным соотношением толщин после низкотемпературной диффузионной сварки в течение 5 ч под давлением 1 МПа: а – $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 4,57$, б - $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 4$, в - $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 3,04$

Как видно из рисунка 5.1 в процессе низкотемпературной диффузионной сварки не наблюдается образование интерметаллидов между ниобием и алюминием. Однако согласно концентрационным кривым можно заметить незначительное размывание составов на межфазной границе, что свидетельствует об образовании диффузионных контактов между слоями алюминия и ниобия соответственно. Повышенное содержание кремния на стыке двух слоев указывает на наличие несплошностей межслойных границ. В связи с этим происходит их заполнение абразивными частицами в процессе приготовления шлифов.

Дальнейшая высокотемпературная диффузионная сварка при $T = 1700^\circ\text{C}$ в течение 0,25 ч без давления + 0,25 ч при давлении 10 МПа приводит к образованию регулярной слоистой структуры с образованием диффузионных слоев (рисунке 5.2). Структура всех композитов состоит из чередующихся темно-

серых слоев, толщиной ~ 60 мкм, окруженных светло-серыми слоями, толщиной ~ 6 мкм, и светлых слоев, толщиной $\approx 200-260$ мкм. По данным локального рентгеноспектрального микроанализа темно-серые слои являются интерметаллидом Nb_2Al , светло-серые – Nb_3Al . А светлые слои являются твердым раствором Al в ниобии, содержание Al в котором убывает до 0 на расстоянии ~ 30 мкм от слоя Nb_2Al , что видно по концентрационным кривым на рисунке 5.2.

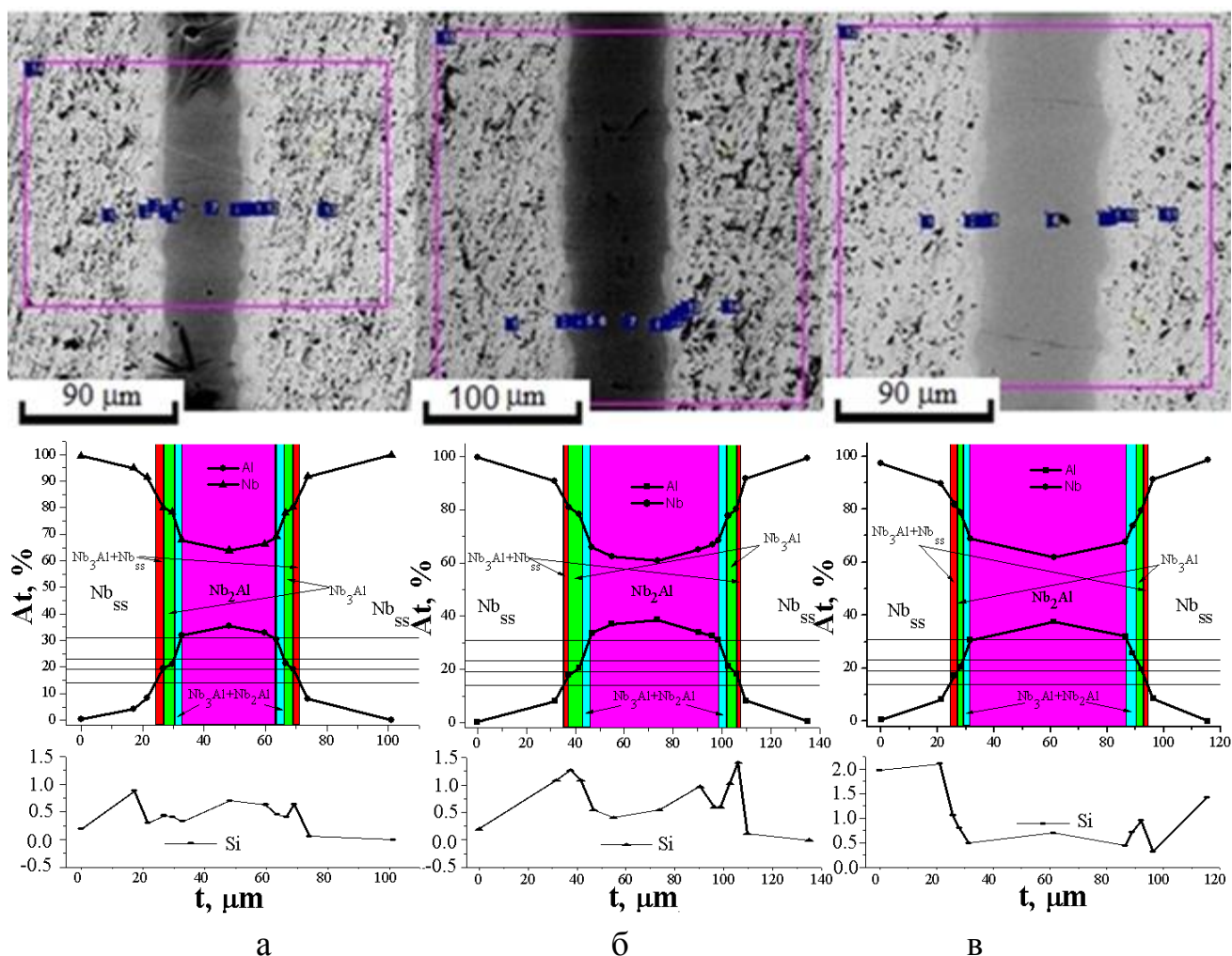


Рисунок. 5.2 Изображения характерной микроструктуры в обратно-рассеянных электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа, соответствующие им концентрационные кривые содержания Nb, Al и Si с изображением соответствующих им схемы

слоев фаз в многослойных композитах с различным соотношением толщин после высокотемпературной диффузионной сварки при $T = 1700^\circ\text{C}$ в течение 0,25 ч без давления + 0,25 ч при 10 МПа: а – $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 4,57$, б – $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 4$, в – $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 3,04$

Так же следует отметить более пористую структуру ниобиевых слоев по сравнению со слоями образовавшихся интерметаллидов, обусловленную

эффектом Френкеля, вследствие реактивной диффузии. Развитие диффузионных процессов можно представить следующим образом:

1. В начальной стадии на границе фольг ниобия и алюминия образуется тонкий слой интерметаллида Nb_3Al , который “тормозит” диффузию Al в ниобий, но слабо препятствует диффузии атомов Nb в слой алюминия. Это приводит к тому, что все последующие процессы (образование слоев интерметаллидов) происходят в слоях алюминия. При этом на месте последних, происходит образование новой слоистой интерметаллидной структуры, состоящей из последовательности (от слоя ниобия к центру слоя алюминия): $\text{Nbss}-(\text{Nbss}-\text{Nb}_3\text{Al})-\text{Nb}_3\text{Al}-(\text{Nb}_3\text{Al}+\text{Nb}_2\text{Al})-\text{Nb}_2\text{Al}-(\text{Nb}_2\text{Al}+\text{NbAl}_3) - \text{NbAl}_3$. Высокая скорость этого процесса связана с реактивным характером диффузионных процессов, при котором диффундирующий компонент уходит из диффузионного поля из-за образования интерметаллидов. Поскольку плотность образующихся интерметаллидов превышает плотность алюминия, толщина интерметаллидных комплексов уменьшается. А в ниобиевых слоях, вследствие отсутствия компенсации диффундирующих атомов ниобия встречным потоком атомов Al , увеличивается количество вакансий которые сливаются, образуя поры. Этим объясняется пористость структуры ниобия.
2. На втором этапе, после полного превращения алюминиевых слоев в интерметаллид, наблюдается рост толщины слоев богатых ниобием интерметаллидов – Nb_2Al и Nb_3Al . При выбранных соотношениях толщин ниобия и алюминия, более стабильной, согласно диаграмме состояния, является Nb_3Al . Поэтому рост слоев Nb_3Al будет происходить за счет диффузии алюминия из менее устойчивого слоя Nb_2Al в Nb_3Al . То есть, преимущественная диффузия начинает протекать в обратном направлении, а именно со стороны “алюминия” к ниобию. Поэтому в слоях богатых алюминием начинают образовываться поры. Так как слои алюминия находятся между слоями ниобия, а диффузия симметрична относительно центра слоев алюминия, то преимущественная

локализация этих пор происходит в центре слоев богатых алюминием Nb_2Al .

Для исследования термической стабильности и/или стабилизации получившихся структур в результате диффузионной сварки были предприняты дальнейшие термические обработки композитов в вакуумной печи при $T = 1500^\circ C$ в течение 5 и 10 часов.

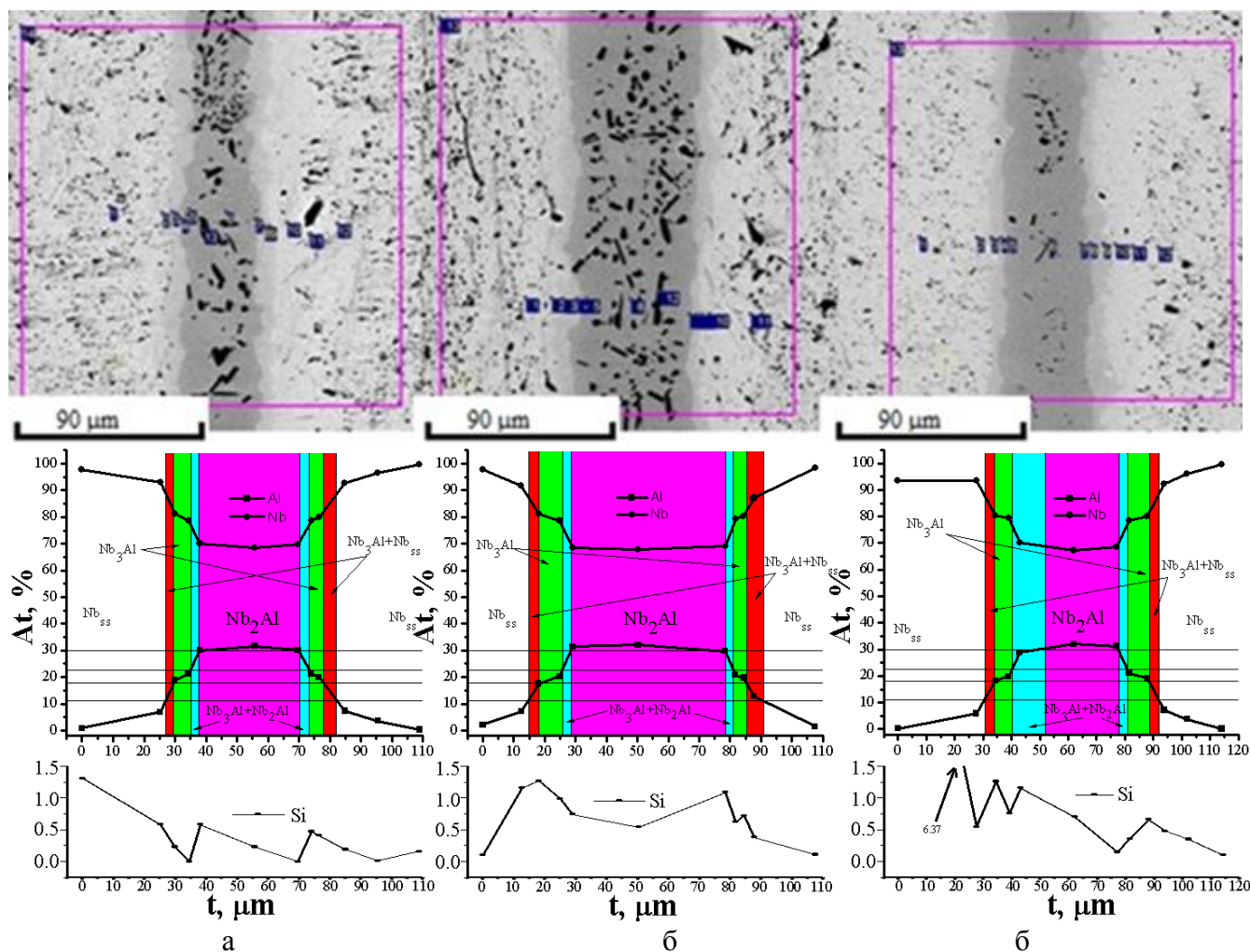


Рисунок. 5.3 Изображения характерной микроструктуры в обратно-рассеянных электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа, соответствующие им концентрационные кривые содержания Nb, Al и Si с изображением соответствующих им схемы слоев фаз в многослойных композитах с различным соотношением толщин после 5 часового отжига при $1500^\circ C$: а – $t_{Nb}/t_{Al} = 4,57$, б – $t_{Nb}/t_{Al} = 4$, в – $t_{Nb}/t_{Al} = 3,04$

Структуры поперечного сечения композитов после 5 часового отжига при $T = 1500^\circ C$ показана на рисунке 5.3, в верхнем ряду представлена микроструктура с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа и

нижнем – соответствующие концентрационные кривые содержания Nb, Al и Si для композитов с соотношениями толщин 4.57, 4 и 3 соответственно.

Из представленных данных видно, что фазовый состав сплавов практически не изменился, добавились только включения черного цвета, преимущественно в области Nb_2Al слоев. Данные включения черного цвета были идентифицированы как поры, часть которых заполнена абразивом используемым для приготовления металлографического шлифа. Следует отметить неоднородное распределение кремния по объему сплава, максимальное содержание Si замечено в слоях Nb_3Al на уровне ~ 1 ат.%, а в слоях Nb_2Al - $\leq 0,5$ ат. %. Что возможно объяснить образованием фаз замещения вследствие замещения части атомов Al атомами Nb. Тогда как в слоях твердого раствора содержание кремния постепенно падает практически до нуля на расстоянии ~ 10 мкм от интерметаллидного слоя Nb_3Al , аналогично алюминию, содержание которого падает до ~ 2 ат.% на расстоянии $\sim 25-30$ мкм от границы Nb_3Al фазы. Кроме того, наблюдается изменения толщин интерметаллидных слоев: толщина Nb_3Al -слоев увеличивается в среднем до ~ 9 мкм, а Nb_2Al падает до $\sim 31-54$ мкм.

Десяти часовой отжиг при $T = 1500^\circ C$ приводит к увеличению количества пор, как в области Nb_2Al -слоев, так и в области слоев твердого раствора, что подтверждает наши предположения относительно кинетики реактивной диффузии алюминия и ниобия. Изменения толщин интерметаллидных слоев становится более существенным (рисунок 5.4). Толщина Nb_3Al -слоев увеличивается в среднем до ~ 13 мкм, а Nb_2Al падает и местами исчезает, вследствие чего области Nb_3Al смыкаются и образуют сплошной слой с островками Nb_2Al -фазы рисунок 5.4в. По концентрационным кривым так же заметно распределение Al и Si в области твердого раствора. Максимальное содержание кремния наблюдается в области Nb_3Al -слоев, а распространение в области твердого раствора достигает ≈ 25 мкм от границы Nb_3Al фазы. Содержание Al в области твердого раствора так же убывает по мере отдаления от интерметаллидных слоев, что указывает на возможность продолжения диффузионных процессов.

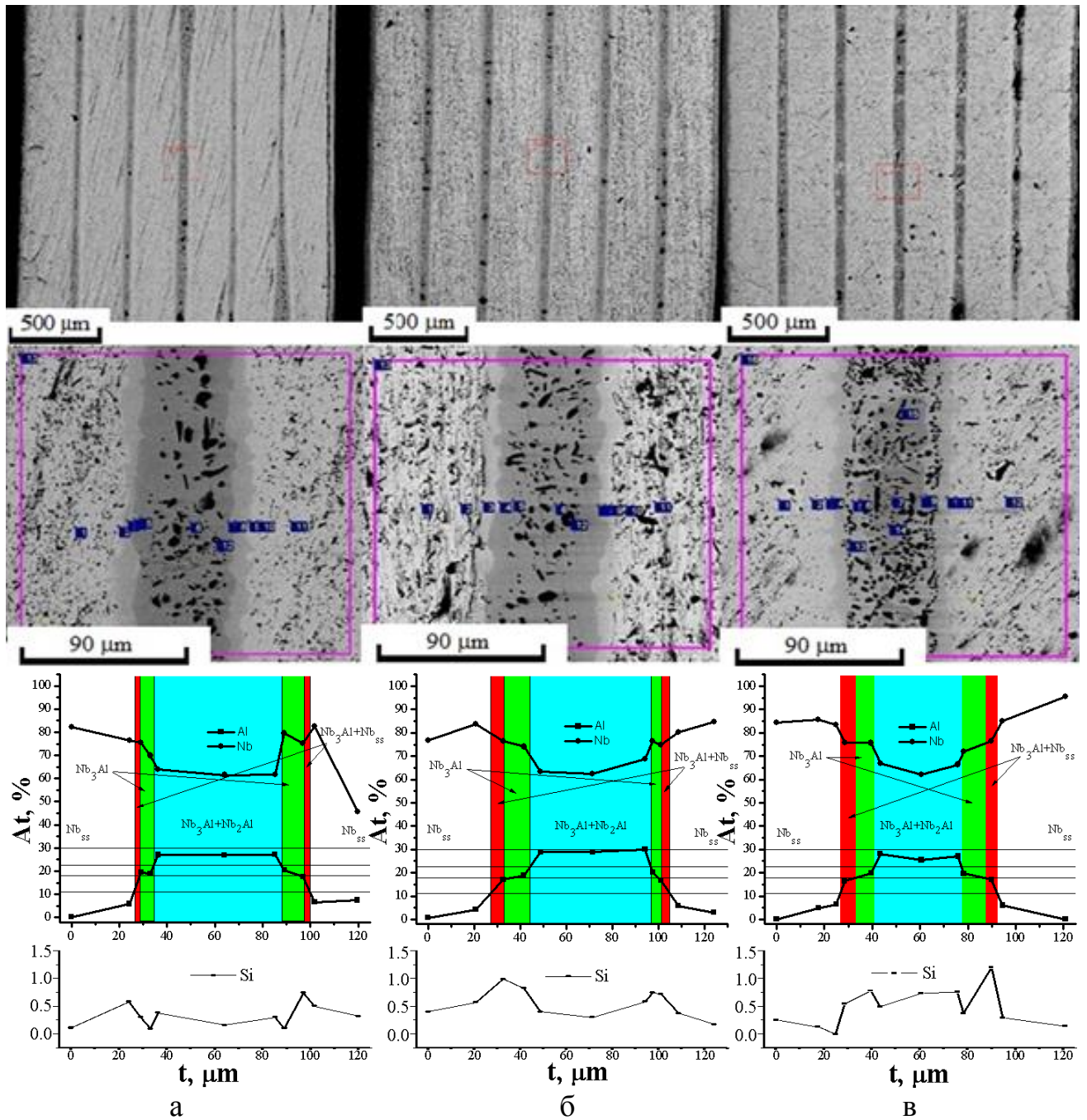


Рисунок. 5.4 Изображения характерной макро- и микроструктуры в обратно-рассеянных электронах с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа, соответствующие им концентрационные кривые содержания Nb, Al и Si с изображением соответствующих им схемы слоев фаз в многослойных композитах с различным соотношением толщин после 10 часового отжига при 1500°C: а – $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 4,57$, б - $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 4$, в - $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 3,04$

5.1.2 Результаты измерений механических свойств

Результаты испытания механических свойств на трехточечный изгиб, полученных таким методом образцов представлены в таблице 5.1. Как видно из представленных данных, образцы данной серии показали высокие значения кратковременной прочности при $T = 1300^{\circ}\text{C}$. Предел прочности которых составил $\sigma_B \approx 241\text{--}758$ МПа в зависимости от соотношения толщин исходных фольг $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$. Причем наблюдается четкая корреляция увеличения прочности и хрупкости с увеличением доли интерметаллидной фазы. Так, образцы сплавов с меньшей толщиной алюминиевой фольги $t_{\text{Al}} = 70$ мкм имели пластичный характер разрушения как при комнатной, так и при $T = 1300^{\circ}\text{C}$. Тогда как большинство сплавов с большей толщиной алюминиевой фольги $t_{\text{Al}} = 105$ мкм разрушались хрупко при $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Таблица 5.1 Результаты механических испытаний на трех точечный изгиб, многослойных образцов первой серии

$t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$	$T_{\text{исп}}, ^{\circ}\text{C}$	σ_B , МПа	$\sigma_{\text{ср}}$, МПа	характер разрушения
4,6	20	1239	1156	пластичное
		1063		пластичное
		1167		пластичное
	1300	319	454	пластичное
		579		пластичное
		463		пластичное
4	20	1397	1364	пластичное
		1292		пластичное
		1404		хрупко
	1300	241	463	пластичное
		546		пластичное
		602		пластичное
3	20	1559	1551	хрупко
		1578		пластичное
		1517		хрупко
	1300	758	680	пластичное
		629		пластичное
		654		пластичное

Для большей наглядности корреляция увеличения прочности с уменьшением соотношения толщин t_{Nb}/t_{Al} и, как следствие, увеличением доли интерметаллидной фазы на рисунке 5.5 представлены данные зависимости средних значений кратковременной прочности на трехточечный изгиб от соотношения толщин t_{Nb}/t_{Al} .

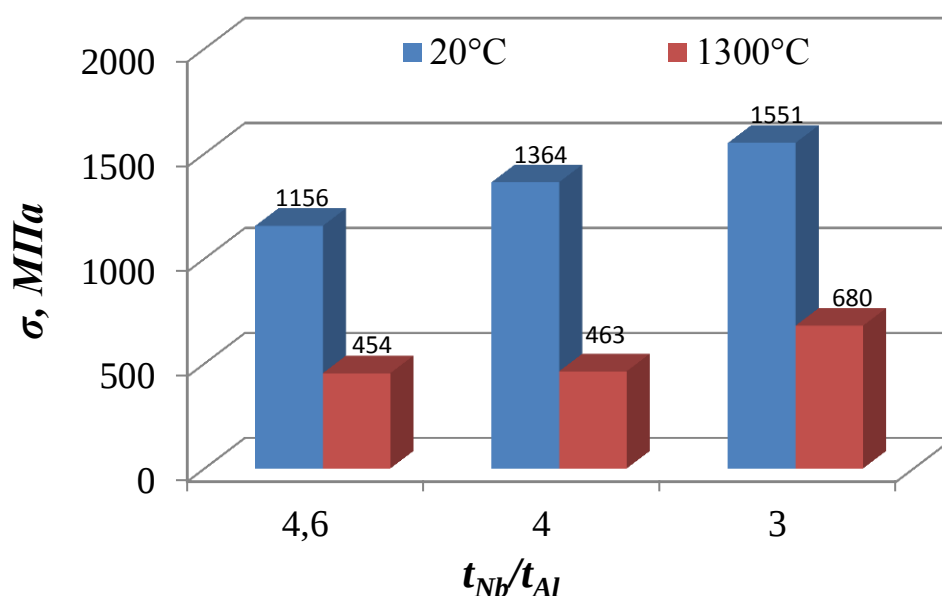


Рисунок. 5.5 Зависимости средних значений кратковременной прочности на трехточечный изгиб от соотношения толщин t_{Nb}/t_{Al}

Высокие значения кратковременной прочности многослойных образцов позволили надеяться на более низкую скорость ползучести по сравнению выше описанными сплавами. Поэтому на образцах с меньшим соотношением толщин $t_{Nb}/t_{Al} = 3$ были проведены испытания на высокотемпературную ползучесть.

Испытания на длительную высокотемпературную ползучесть, как и в предыдущем случае, проводили на установке Instron 1195 с учетом результатов, полученных при испытаниях на кратковременную прочность.

Проведенные испытания на ползучесть и схема обработки экспериментальных результатов, описанная в Главе 2 (раздел 2.4.3), позволили получить в короткие сроки оценочные характеристики материалов.

Данные образцов, испытанных на ползучесть, приведены в таблице 5.2

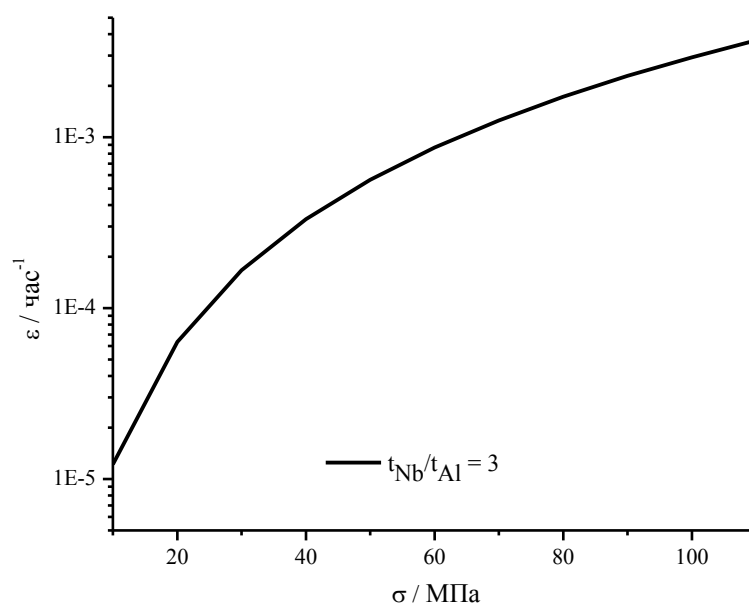
Таблица 5.2 Исходные данные испытаний на ползучесть. P_1 и P_2 – нагрузки

t_{Nb}/t_{Al}	Температура испытаний, °C	L, мм	b, мм	h, мм	P_1 , Н	P_2 , Н
3	1300	12,5	1,65	1,79	2	3

Определяя скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ при различных нагрузках по экспериментальным зависимостям, используя соответствующие выражения, были получены значения σ_n и n для испытанных образцов. Результаты, которых сведены в таблице 5.3. А на рисунке 5.6 показаны зависимости скорости ползучести от напряжения для этих образцов.

Таблица 5.3 Результаты испытаний на ползучесть, $\eta_n = 10^{-4}$ час⁻¹.

t_{Nb}/t_{Al}	Температура испытаний, °C	Базовое напряжение σ_n , МПа	Показатель степени n
3	1300	24,21	2,38

Рисунок. 5.6 Зависимости скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ от напряжения σ при $T = 1300^\circ\text{C}$

Базовое напряжение 24.21 МПа при измеренной скорости ползучести соответствует прогибу на 1 мм за 100 ч, т.е фактически характеризует 100 – часовую прочность. Следует отметить, что полученные данные 24.21 МПа ниже, чем для сплава 10 мас.% Nb + 90 мас.% Nb₃Al (35.71 МПа), но выше, чем для

других сплавов (6.66, 17.56, 20.73 МПа), полученных методом порошковой металлургии.

5.2 Особенности микроструктуры и химического состава образцов, полученных горячей прокаткой и последующей диффузионной сваркой фольг Nb и Al

Из предыдущего параграфа 5.1 видно, что с выбором достаточно толстых слоев фольг ниобия процессы диффузии протекают длительное время и для достижения сплава равновесной структуры необходимы продолжительные отжиги. Для уменьшения толщин ниобия, по сравнению с толщинами алюминия в конечном композите, было решено использовать метод горячей прокатки с последующей ДС.

Метод горячей прокатки позволяет значительно уменьшить толщины взаимодействующих слоев, и как следствие уменьшить необходимое время для достижения сплава равновесной структуры. Однако во время предварительных экспериментов нами было обнаружено, что при использовании достаточно толстых слоев фольг алюминия происходит значительная потеря алюминия, которое вызвано выдавливанием более пластичного алюминия из композита при горячей прокатке. Кроме того более пластичный алюминий при большой толщине его слоев приводит к разрыву слоев ниобия. Поэтому в настоящем разделе было принято решение вводить алюминий по схеме описанной в главе 2, в разделе 2.2.3 добавляя в композит слои алюминия толщиной 50 мкм при каждом цикле сборки пакета.

Образцы в 1-м цикле для горячей прокатки был собран из чередующихся фольг Nb, отожженных при 1050°C 1 час, толщиной 0,3 мм и Al с 2 масс.%Si толщиной 0,05 мм. Соотношения толщин t_{Nb}/t_{Al} подбирались из расчета 6/1, когда содержание алюминия в сплаве равняется 4,69 ат.%, а сам сплав, согласно диаграмме состояния, находится в области твердого раствора алюминия в ниобии.

Собранный пакет из чередующихся 16 слоев Nb и 15 слоев Al подвергался диффузионной сварке $T=520^{\circ}\text{C}$ 1 час $P=2$ МПа, двум проходам вакуумной прокатки с суммарным обжатием 56% за два прохода и холодной прокатке до 0.3 мм.

На рисунке 5.7 представлена макро- и микроструктура композита после диффузионной сварки и двух проходов вакуумной прокатки при $T = 530^{\circ}\text{C}$ с суммарным обжатием 56%. Средняя толщина слоев ниобия составляет порядка 140 мкм, средняя толщина алюминия составляет порядка 20 мкм, при которой содержание алюминия в композите составляет 4,05 ат. %.

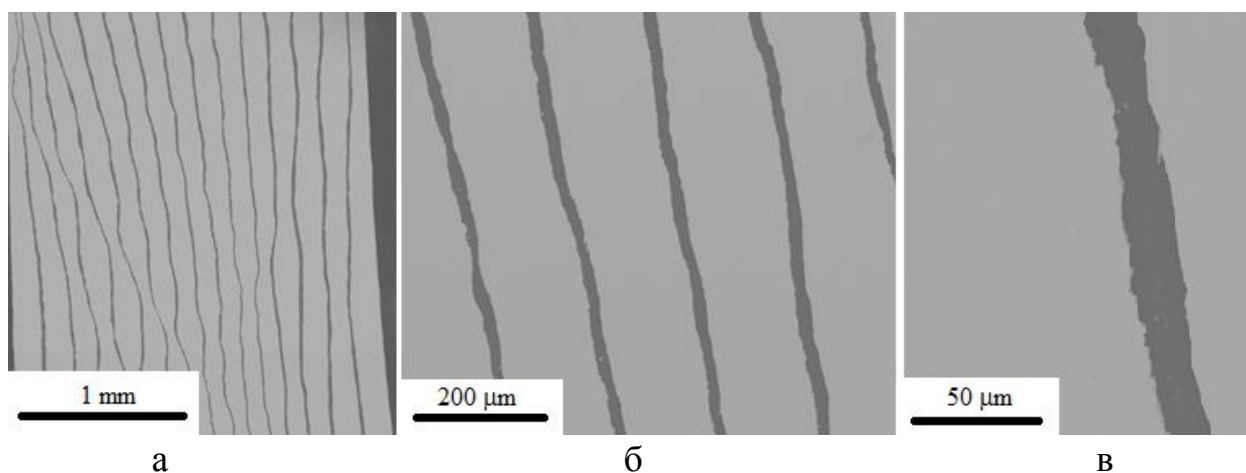


Рисунок. 5.7 Макро- (а) и микроструктура (б, в) Nb/Al композита после диффузионной сварки и двух проходов вакуумной прокатки

На рисунке 5.7в представлено изображение слоя алюминия при больших увеличениях. Как видно из рисунка 5.7в в процессе диффузионной сварки и вакуумной прокатки образование интерметаллидов не наблюдается.

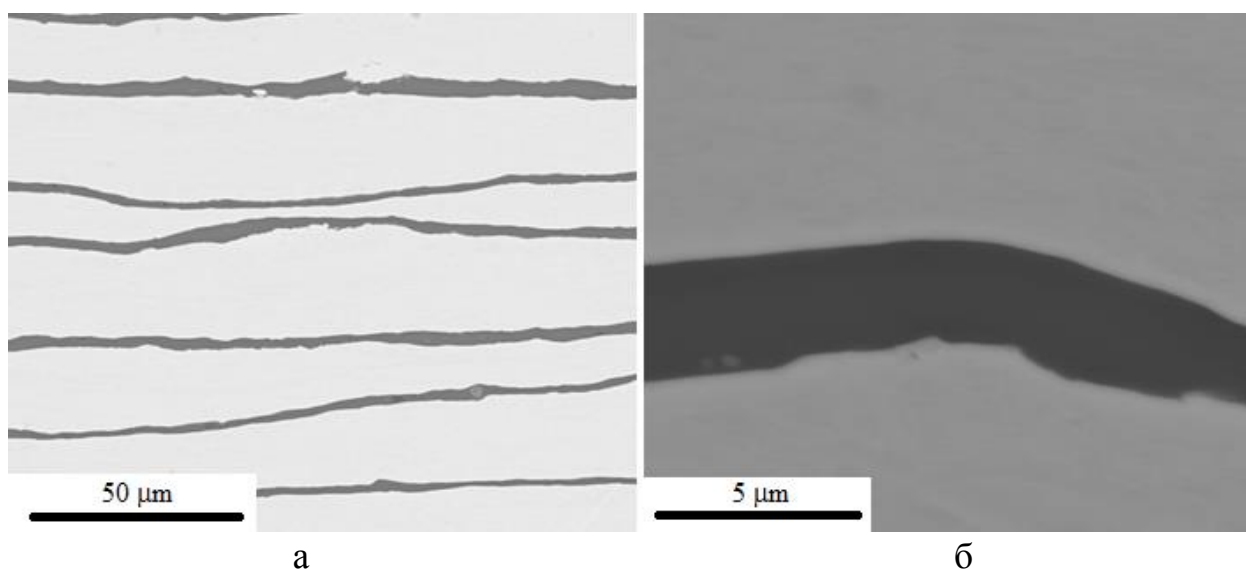


Рисунок. 5.8 а - изображение Nb/Al композита после холодной прокатки и б - изображение межфазной границы Nb/Al, полученное в режиме обратно рассеянных электронов

На рисунке 5.8 представлено изображение Nb/Al композита после холодной прокатки. Как видно из рисунка 5.8 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. При данном соотношении толщин содержание алюминия уже соответствует 2,87 ат.%. Что указывает на ощутимые потери Al в процессе прокатки.

На рисунке 5.8б представлено изображение межфазной границы Nb/Al, полученное в режиме обратнорассеянных электронов. Как видно из выше представленных рисунков образование интерметаллидов на межфазной границе между ниобием и алюминием не наблюдается, не после горячей при $T = 530^{\circ}\text{C}$, ни при последующей холодной прокатки.

После исследования микроструктуры Nb/Al композит был подвержен вакуумному отжигу при температуре 1100°C в вакууме в течение часа. На рисунке 5.9а представлен общий вид композита после вакуумного отжига.

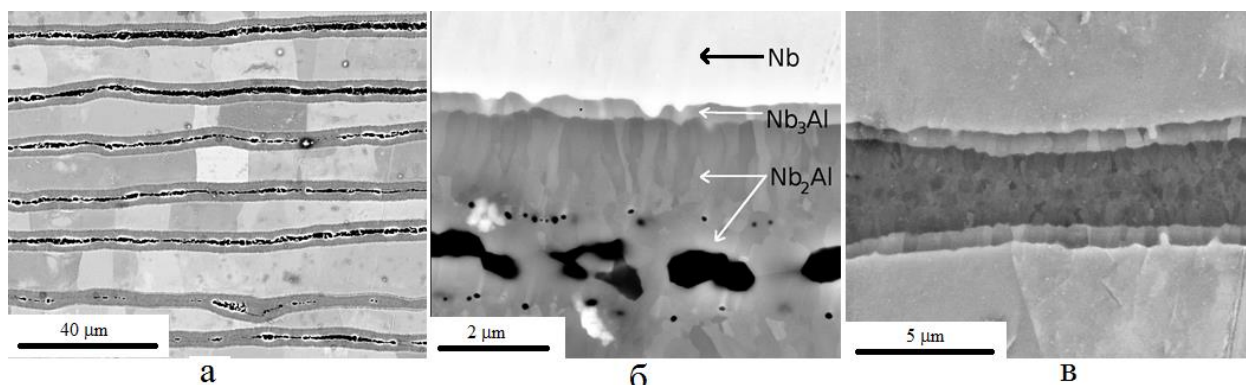


Рисунок. 5.9 а – общий вид структуры и б, в - микроструктура интерметаллидного слоя Nb/Al композита после вакуумного отжига при температуре 1100°C, полученное в режиме обратнорассеянных электронов

Как видно из рисунка диффузия алюминия во время отжига привела к образованию пористости в слое алюминия и выделению интерметаллидов. Визуально можно выделить 4 слоя. Локальный рентгеноспектральный микроанализ анализ позволил определить количественный состав каждого слоя. На рисунке 5.9(б, в) представлена микроструктура интерметаллидного слоя. Наиболее светлый слой на рисунке 5.9б 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. Следующий слой соответствует интерметаллиду Nb_2Al , образованному в результате диффузии Nb в Al. Средняя толщина данного слоя составляет порядка 2 мкм. Четвертый слой также соответствует интерметаллиду Nb_2Al образованному в результате диффузия ниобия в алюминий, что согласуется с данными представленными в предыдущем параграфе 5.1 и [162-168]. Данный слой отличается высокой пористостью, что свидетельствует о протекании второй стадии диффузии. При которой атомы алюминия вытягиваются из более бедных ниобием слоев в более богатые ниобием слои интерметаллида Nb_3Al , в процессе которой происходит рост толщины слоя Nb_3Al и уменьшение толщины слоя Nb_2Al с образованием в последнем пор. Однако для слоев алюминия, до отжига имевших малую толщину, образование пор практически не наблюдается рисунке 5.9в.

Хочется обратить так же внимание на изменение структуры зерен в результате данной ТО. Как видно из представленных изображений (см. рисунок 5.9) наблюдается преимущественное направление роста зерен вдоль диффузионных потоков, то есть перпендикулярно плоскости расположения слоев.

Во 2-м цикле из не отоженных лент толщиной 300 мкм были собраны пакеты второй сборки с 50 мкм прослойками Al-фольги, при которой расчетное содержание алюминия в сплаве должно составить 26,21 ат.%. При таком количестве алюминия сплав будет находится в двухфазной области ($\text{Nb}_2\text{Al} + \text{Nb}_3\text{Al}$) равновесной диаграммы состояния.

После аналогичного режима ДС, двойной вакуумной и холодной прокатки до 450 мкм поперечное сечение пакетов имело структуру, представленную на рисунке 5.10. Как видно из рисунка толщина композитных слоев Nb/Al колеблется в широком интервале, так же как и толщина слоев алюминия, введенного в структуру на втором цикле. В целом можно сказать, что для слоев, как ниобия, так и алюминия характерен значительный разброс по толщинам, который представлен в таблице 5.4. Учитывая средние толщины слоев Nb и Al, приведенные в таблице, получаем сплав с 19,44 ат.% Al. При которой сплав будет находится, согласно равновесной диаграмме состояния, в области чистого Nb_3Al . Как видно из рисунков ниобий характеризуется вытянутыми вдоль направления прокатки зернами в районах с однородной толщиной слоев. Однако в районах, характеризующихся увеличением толщины слоев не наблюдается ярко выраженной структуры.

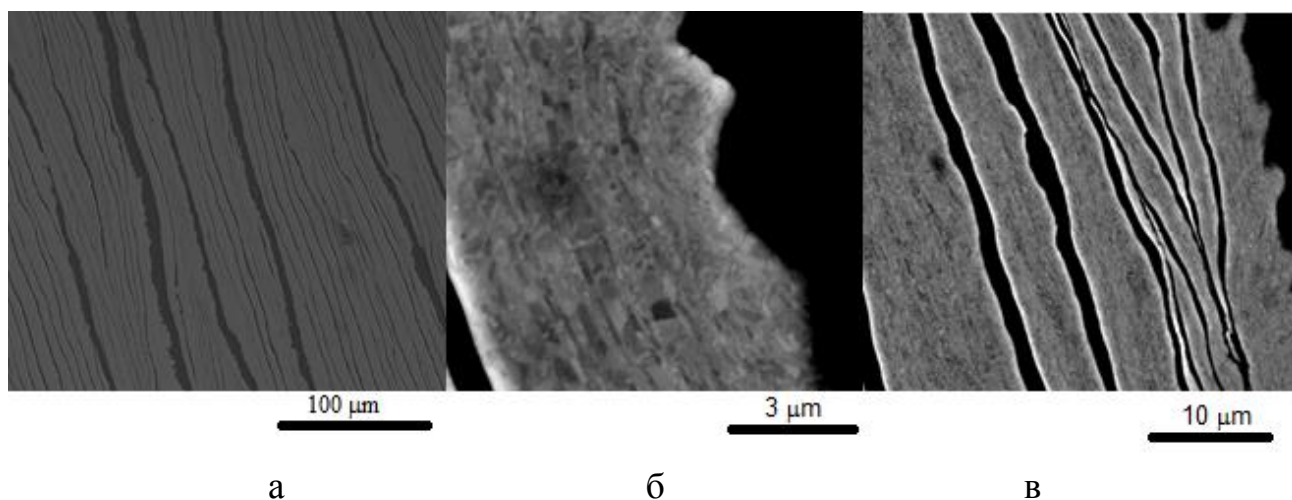


Рисунок. 5.10 Изображения микроструктуры композитов (Nb/Al)/Al 2-го цикла поле прокатки до 450 мкм в обратно-рассеянных электронах. *а* – общий вид, *б* и *в* – микроструктура слоев ниобия при различных увеличениях

Таблица 5.4 Разброс толщины слоев композита (Al/Nb)/Al 2-го цикла поле прокатки до 450 мкм

Структурные составляющие	Максимальная толщина, мкм	Минимальная толщина, мкм	Средняя толщина, мкм
Композитный слой Al/Nb первого цикла	82	14	39
Слой Al, введенный во втором цикле	9,5	3,5	6
Слой Al, введенный в первом цикле	0,88	0,13	0,41
Слой Nb	7,8	0,2	3,2

Так прокатка фольги до 300 мкм, не к каким существенным изменениям структуры не приводит (рисунок 5.11), кроме уменьшения толщин слоев (таблица 5.5). Расчет состава данного композита с учетом средних толщин слоев приведенных в таблице 5.5 показал, что содержание алюминия составляет 23,6 ат.%. При которой сплав будет находиться в двухфазной области интерметаллидов $Nb_3Al + Nb_2Al$ фазовой диаграммы состояния.

Однако с увеличением степени деформации в структуре нельзя однозначно выделить 15 слоев алюминия, которые были введены на втором цикле

деформации. Микроструктура композитов все так же характеризуется значительной вытянутостью зерен ниобия вдоль направления прокатки.

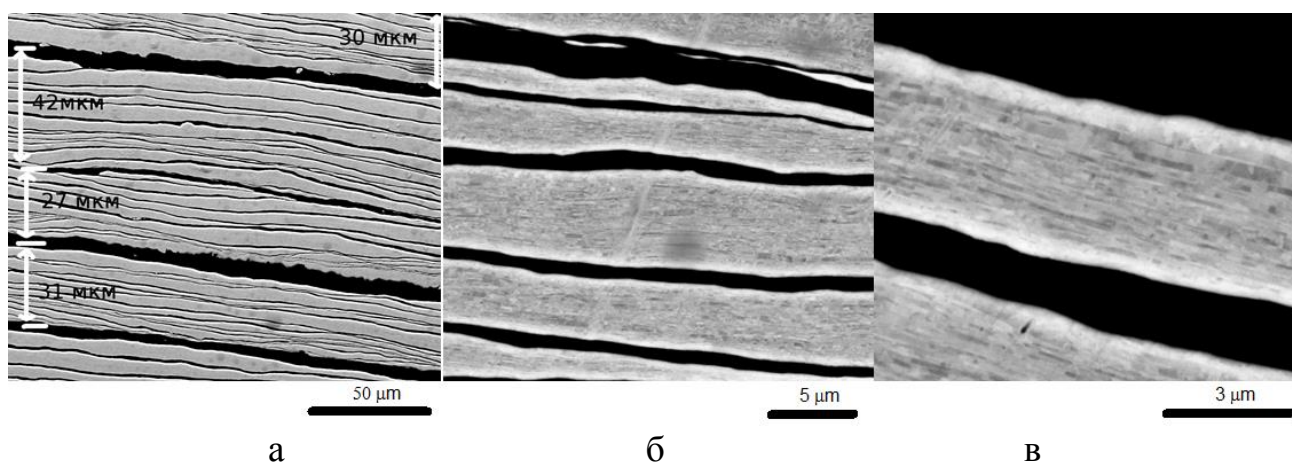


Рисунок. 5.11 Изображения микроструктуры композитов (Nb/Al)/Al 2-го цикла поле прокатки до 300 мкм в обратно-рассеянных электронах. *а* – общий вид, *б* и *в* – микроструктура слоев ниобия при различных увеличениях

Таблица 5.5 Разброс толщины слоев композита (Al/Nb)/Al 2-го цикла поле прокатки до 300 мкм

Структурные составляющие	Максимальная толщина, мкм	Минимальная толщина, мкм	Средняя толщина, мкм
Композитный слой Al/Nb первого цикла	42	27	32,5
Слой Al, введенный во втором цикле	10	1,2	3,9
Слой Al, введенный в первом цикле	1	0,05	0,55
Слой Nb	4,9	0,7	2,5

На рисунке 5.12 представлены РЭМ изображения микроструктуры композитов прокатанных до 250 мкм. Видно, что с увеличением степени деформации разница между максимальными и минимальными толщинами слоев увеличивается, наблюдаются области утонения и разрыва слоев. Структура в значительной степени неравномерна. Так как на примере данного композита уже слишком сложно выделить слои алюминия, введенные во втором цикле и композитные слои Al/Nb, являющиеся результатом первого цикла прокатки. Поэтому в таблице 5.6 приведены значения только для слоев ниобия и алюминия. А расчет состава данного композита с учетом средних толщин слов приведенных

в таблице 5.6 показал, что содержание алюминия составляет 18,36 ат.%. При которой сплав будет находиться на границе двухфазной области $Nb_{ss}+Nb_3Al$ и чистого Nb_3Al .

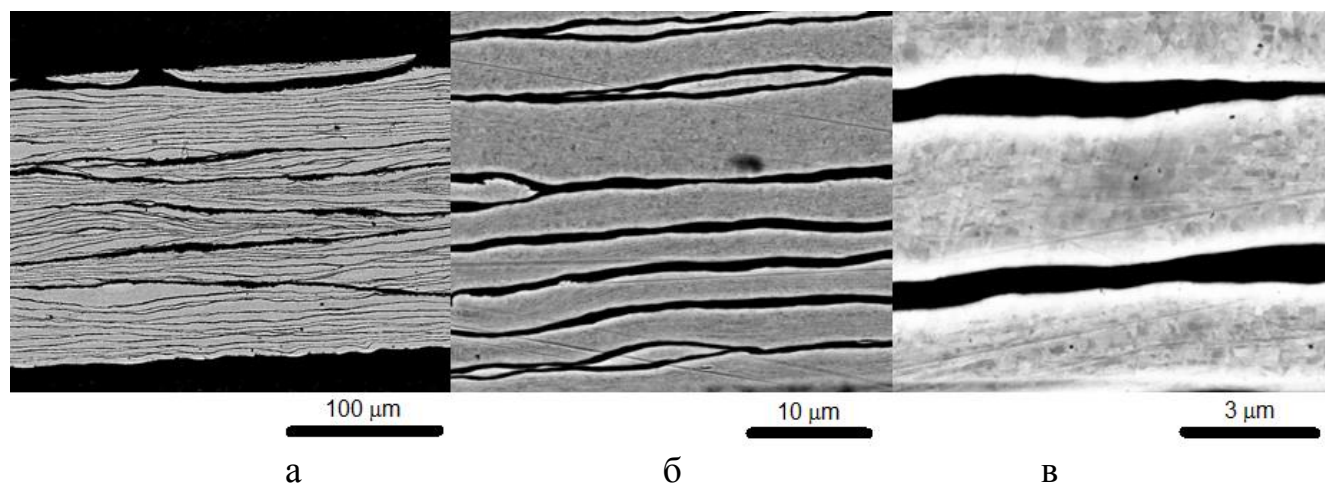


Рис. 5.12 Изображения микроструктуры композитов (Nb/Al)/Al 2-го цикла поле прокатки до 250 мкм в обратно-рассеянных электронах. *а* – общий вид, *б* и *в* – микроструктура слоев ниобия при различных увеличениях

Таблица 5.6 Разброс толщины слоев композита (Al/Nb)/Al 2-го цикла поле прокатки до 250 мкм

Структурные составляющие	Максимальная толщина, мкм	Минимальная толщина, мкм	Средняя толщина, мкм
Слой Al	4,6	0,05	0,52
Слой Nb	12	0,18	2,35

Дальнейшая прокатка приводит к значительной мере искривлению слоев и значительному изменению их толщин по всей длине. На рисунке 5.13 представлены изображения микроструктуры композитов прокатанных до 170 мкм и 50 мкм *а*, *б* и *в*, *г* соответственно. Вследствие чего с увеличением степени деформации разница между наименьшей и наибольшей толщиной слоев, как для алюминия, так и для ниобия увеличивается.

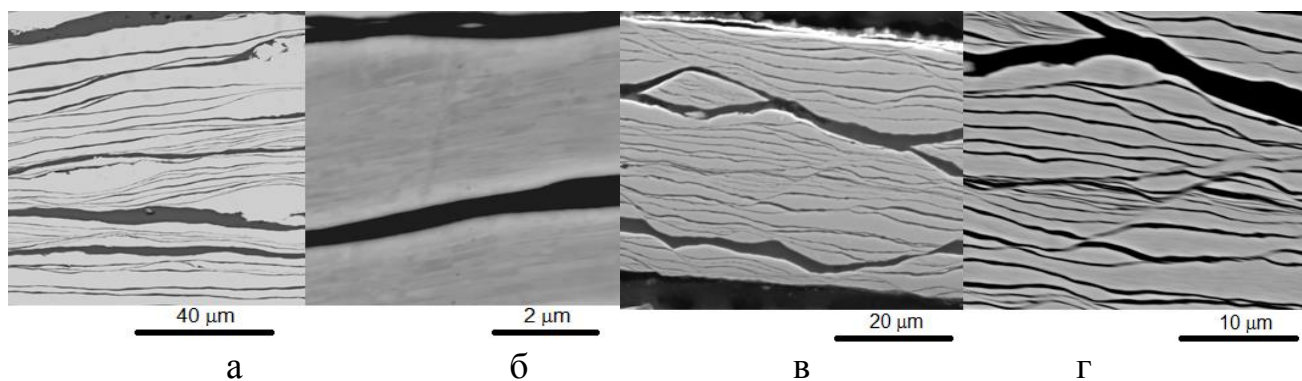


Рисунок. 5.13 Изображения микроструктуры композитов (Nb/Al)/Al 2-го цикла прокатки до 170 мкм – а, б и до 50 мкм – в, г в обратно-рассеянных электронах. а и в – общий вид, б и г – микроструктура слоев ниобия при больших увеличениях

И при прокатке композитов до толщин порядка 50 мкм уже сложно говорить о слоистости структуры (рисунок 513, в и г). Для слоев обоих металлов наблюдаются разрывы, значительная разница между максимальной и минимально толщиной слоев, как ниобия, так 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.

В 3-м цикле пакет толщиной 3.5 мм, собранный из 12 фольг толщиной 300 мкм после 2-го цикла с размерами $22 \times 35 \text{ мм}^2$ подвергался ДС по режиму: 600°C , 2 ч, 10.5 МПа + 1700°C , 15 мин, 5.5 МПа . До ДС в сваренном многослойном пакете Nb/Al содержалось 3072 Nb-слоя расчетной толщиной 876 нм, 2880 Al-слоев толщиной 146 нм и 180 Al-слоев толщиной 2.7 мкм. Теоретический расчет содержания алюминия, учитывая приведенные расчетные толщины слоев Nb и Al, дает значение равное 26,59 ат.% Al. При которой сплав в равновесном состоянии будет находиться в двухфазной области интерметаллидов $\text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_2\text{Al}$ фазовой диаграммы состояния. А расчет содержания алюминия, учитывая экспериментальные результаты, относительно толщин слоев приведенные в таблице 5.5, приводит к значению 24,4 ат.% Al. При которой сплав, так же, будет находиться в двухфазной области равновесной диаграммы. А

разница в 2 ат.% может являться погрешностью точности измерения толщин слоев.

Характерная микроструктура материала в поперечном сечении, параллельном направлению прокатки, показана на рисунке 5.14а. При относительно небольшом увеличении хорошо видны чередующиеся светлые и темные слои с сильно отличающимися толщинами по длине. Светлые слои – это то, что стало с ниобием, темные – то, что до ДС было Al. Оба слоя местами утончались настолько, что разрывались и превращались в вытянутые островки, приводя к тому, что отдельные слои ниобия или Al соединялись со слоями себе подобными. Такой процесс имел место на всех этапах деформации. Этим объясняется несоответствие расчетной толщины слоев и толщины, измеренной экспериментально.

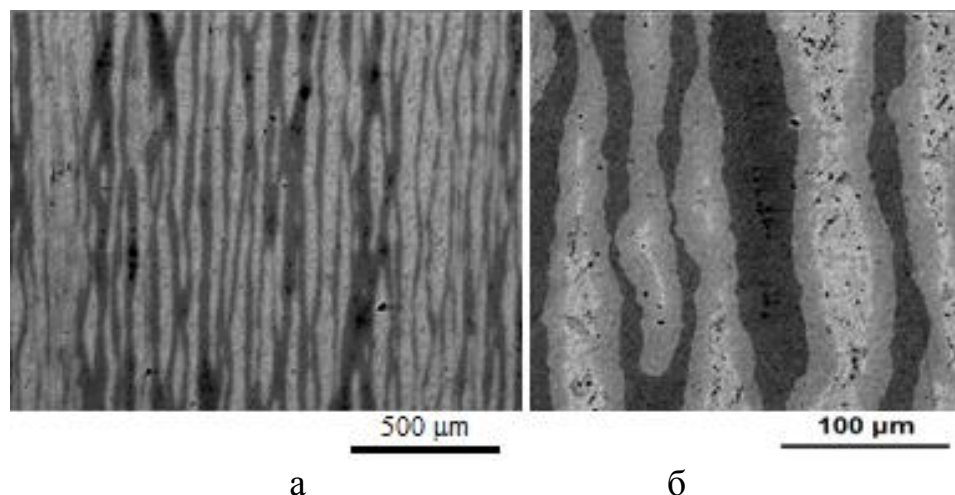


Рисунок. 5.14 Изображения микроструктуры композита [(Nb / Al) / Al] / [(Nb / Al) / Al] 3-го цикла сборки поле двух циклов горячей прокатки и диффузионной сварки в обратно-рассеянных электронах. *а* – общий вид, *б* – микроструктура слоев при больших увеличениях

При большем увеличении (рисунок 5.14б и 5.15а) по световому контрасту можно различить три фазы. По данным локального рентгеноспектрального микроанализа они идентифицировались как твердый раствор на основе ниобия Nb_{ss} – наиболее светлая фаза, Nb_2Al – фаза темного цвета и Nb_3Al – фаза серого цвета. Содержание алюминия в слоях Nb_2Al и Nb_3Al – соответственно 29-31 и 20-22.5 ат.%, в слое Nb_{ss} – около 14 ат.%.

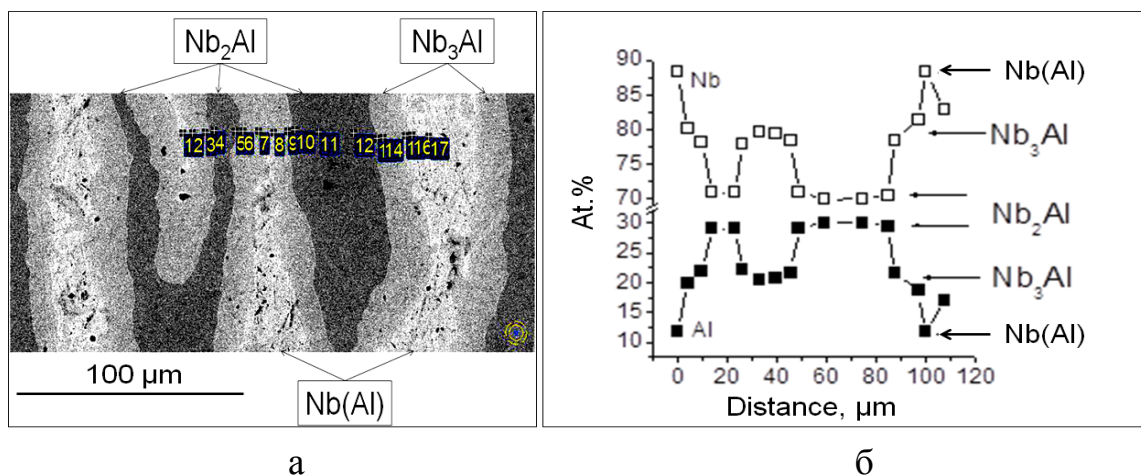


Рисунок. 5.15 Микроструктура композита в сечении, параллельном направлению прокатки, с изображением областей локального рентгеноспектрального микроанализа – *а* и соответствующие им концентрационные кривые – *б*

Кремний, первоначально находившийся в сплаве Al-Si, в процессе ДС распределялся по всему объему многослойного материала. Однако по данным локального рентгеноспектрального микроанализа значения его концентрации находились на фоновом уровне. Но даже фоновая концентрация кремния в Nb_3Al -фазе [0.10-0.15 мас.% (0.32-0.51 ат.%)] была больше, чем в Nb_2Al и Nb_{ss} [$\sim$ 0.06 мас.% (0.18 ат.%)]. При таких содержаниях кремния в исследуемом объекте достоверный предел определения его концентрации составляет 0.16 мас.%.

Результаты механических испытаний на трехточечный изгиб (см. рисунок 5.16) показали, что численные значения кратковременной прочности при температурах от 1200 до 1350°C изменялись в диапазоне 200-300 МПа. При комнатной температуре она равнялась $\approx$ 430 МПа.

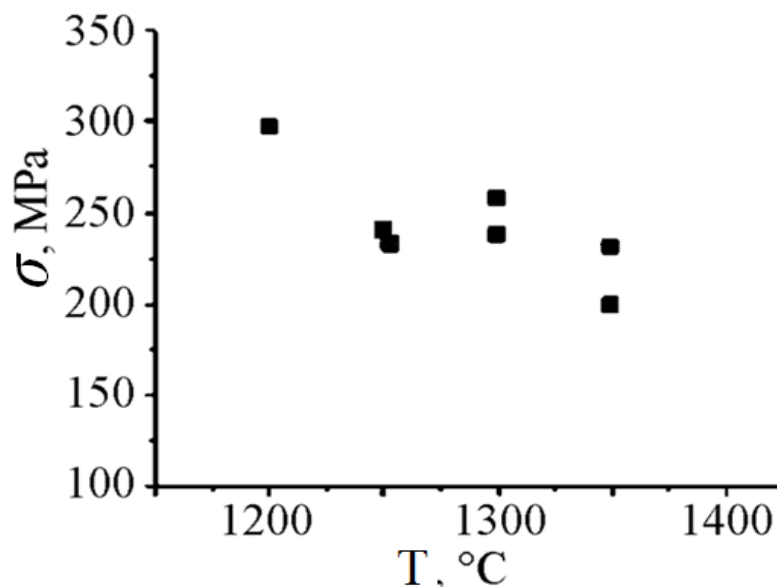


Рисунок.5.16 Зависимость кратковременной прочности на трех точечный изгиб второй серии многослойных образцов при изгибе от температуры испытания

5.3 Выводы к Главе 5

1. Диффузионная сварка композитов, состоящих из чередующихся слоев ниобия и сплава алюминия (Al-1% мас. Si), в результате диффузии атомов ниобия в слои 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 КМ, состоящие из слоев твердого раствора на основе ниобия и слоев интерметаллидов $Nb_3Al + Nb_2Al$, основное упрочнение, которого осуществляется за счет интерметаллидных фаз Nb_2Al и Nb_3Al . Получены образцы с высокими значениями кратковременной прочности достигающими 1561 МПа при комнатной температуре и 680 МПа при 1300°C.

3. Показана возможность использования метода горячей прокатки Nb/Al слоистых композитов для регулирования масштабных (от микро- до нано-) параметров слоистой структуры. Последовательное увеличение содержания слоев Al (добавлением фольг Al) при многоцикловогой прокатке позволяет увеличить

содержание алюминия по отношению к ниобию и контролировать соотношение толщин слоев ниобия и интерметаллидных слоев.

4. Высокотемпературные испытания механических свойств, слоистых композитов показали не только высокие значения кратковременной прочности, но и значения ползучести при $T = 1300^{\circ}\text{C}$, сравнимыми со скоростью ползучести никелевых суперсплавов ЖС-32 и ВКНА 4У при $T = 1150^{\circ}\text{C}$. Что дает возможность рекомендовать КМ, полученные по такой технологии, для разработки новых материалов, которые послужат основой для изготовления деталей конструкций, работающих в температурном диапазоне $1100\text{--}1300^{\circ}\text{C}$, а возможно и больше.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Разработаны лабораторные технологии получения жаропрочных сплавов на основе системы Nb–Al методом порошковой металлургии с использованием методов механического легирования и применения порошков интерметаллидов, полученных плавкой во взвешенном состоянии с последующим размолотом в планетарной шаровой мельнице.

Разработана лабораторная технология и получены образцы многослойных композиционных материалов (КМ), представляющих чередующиеся слои твердого раствора на основе ниобия и слоев интерметаллидов ниобия с алюминием, полученных методами диффузионной сварки под давлением и/или горячей прокатки и последующей термообработки.

Показано, что при использовании метода прямого смешивания чистых порошков Nb и Al не удастся получить структуру сплавов, в которой значительную упрочняющую роль играют выделения фазы Nb₃Al. Основной причиной такого результата является практически полное испарение Al при вакуумном спекании. Это связано с низкой температурой плавления алюминия и невозможностью его полного растворения в ниобиевой матрице даже при температурах, вплотную приближающихся к температуре плавления алюминия.

Установлено, что механическое легирование в атмосфере воздуха приводит к насыщению Nb не только алюминием, но и кислородом. Вследствие этого, при последующем вакуумном высокотемпературном спекании образуются дисперсные частицы Al₂O₃, что является результатом внутреннего окисления. Частицы этой фазы оказывают значительный упрочняющий эффект. Однако, при этом снижается пластичность сплава из-за образования окислов ниобия на границах зерен.

Исследование сплавов, полученных в результате механического легирования в атмосфере Ar, показало возможность насыщения Nb алюминием и протекания твердофазной реакции образования интерметаллида Nb₃Al. Кроме

того удалось достичь практически полного отсутствия выделения оксидов ниобия на границах зерен.

Установлено, что увеличение содержания Al приводит к увеличению количества фаз-упрочнителей в матрице сплава, как частиц Al_2O_3 в случае размола порошков в воздушной атмосфере, так и к образованию фазы Nb_3Al в случае размола в атмосфере аргона. Вследствие чего повышаются механические свойства сплавов.

Установлено, что смешивания порошка ниобия с прекурсорами интерметаллических соединений позволяет более точно регулировать структурно-фазовое состояние получаемых сплавов, позволяет получать сплавы с меньшим содержанием выделений различных окислов.

Установлено, что наиболее перспективными технологиями изготовления жаропрочных сплавов на основе системы ниобий-интерметаллиды ниобия являются:

- методы смешивания порошков ниобия с порошком интерметаллида Nb_3Al и последующего компактирования спеканием под давлением, основными преимуществами которой являются: возможность более точного попадания в заданный состав; получение совершенно готовых изделий либо деталей с незначительными технологическими припусками; экономия металла; возможность получения пористых материалов с контролируемой пористостью, чего нельзя достигнуть плавлением, литьем и использование технологии создания слоистых структур; возможность изначального задания нужной формы изделия с помощью использования фигурных пресс-формы и т.д.;

- метод получения многослойных композитов, состоящих из слоев твердого раствора на основе ниобия и слоев интерметаллидов $\text{Nb}_3\text{Al}+\text{Nb}_2\text{Al}$, получаемых ДС и/или прокатки и последующей термической обработкой многослойных пакетов, состоящих из чередующихся фольг ниобия и алюминия. Высокие механические свойства этих образцов обусловлены тем, что в таких композитах основную упрочняющую роль играют слои интерметаллидов, а слои твердого раствора служат барьерами распространению трещин, зародившихся в слоях

хрупких интерметаллидов. Основными преимуществами создания слоистых структур являются: первоначально задаваемая направленность структуры; строгое соблюдение чередования прочной, но хрупкой интерметаллической фазы, и относительно пластичного твердого раствора; возможность достаточного простого регулирования масштабных (от микро- до нано-) параметров слоистой структуры; нет необходимости в прецизионном литье по выплавляемым моделям и разработке для него инертных и огнеупорных керамик; возможность изначального задания нужной формы изделия с помощью диффузионной сварки пакетов, используя фигурные пресс-формы и т.д.

Показано, что использование технологии получения слоистых структур позволяет получать КМ, состоящие из слоев твердого раствора на основе ниобия и слоев комплекса интерметаллидов $\text{Nb}_3\text{Al}+\text{Nb}_2\text{Al}$, основное упрочнение, которого осуществляется за счет интерметаллидных фаз Nb_2Al и Nb_3Al . Полученные, таким образом образцы имеют высокие значения кратковременной прочности достигающими 1560 МПа при комнатной температуре и 680 МПа при 1300°C.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. «Работы ведущих авиастроительных компаний по созданию перспективных авиационных двигателей» под редакцией В.А. Скибина и В.И. Солонина // Москва ЦИАМ, 2004 г., 424 с.
2. E.N. Sheftel, O.A. Bannikh, Yu.P. LiberoV, O.A. Filip'eva and S.I. Yudkovskii "Enviromental effect on the stress-rupture behavior of the Nb-Ti-Al alloy", 13-th International Plansee Seminar '93, Proceedings v. 1, p. 757-771
3. Е.Н. Шефтель, О.А. Банних «Физико-химические и структурные подходы к созданию конструкционных сплавов на основе ниобия», Металлы, 2001, №5, с. 97--10
4. Е.Н. Шефтель, О.А. Банних «Физико-химические и структурные подходы к созданию конструкционных сплавов на основе ниобия», Технология металлов, 2009, №5, с. 42-49
5. Е.Н. Шефтель, О.А. Банних «Физико-химические и структурные подходы к созданию конструкционных сплавов на основе ниобия», Технология металлов, 2009, №6, с. 48-53
6. Пат. 2009251 Российская Федерация, МПК⁷ C22C27/02, C22F1/18. Сплав на основе ниобия и способ его получения / Банних О.А., Шефтель Е.Н., Либеров Ю.П., Шарапов А.А., Филиппьева О.А., Юдковский С.И., Головин М.И., Савин В.Н.; заявитель и патентообладатель Всероссийский институт легких сплавов. – № 5067753/02; заявл. 13.08.92; опубл. 15.03.94
7. M.V. Pridantsev, V.K. Grigorovich, E.N. Sheftel' "Aging of Niobium Alloys Alloyed with Oxygen", Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, 1969, № 4, p. 47-50
8. E.M. Lyutyi, V.V. Shirokov, I.P. Druzhinina, G.N. Per'kova "Effect of Niobium and Molybdenum on the High-Temperature Strength of Dispersion-Hardened Vanadium Alloys", Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, 1984, № 6, p. 48-50

9. Zheng Xin, Li Zhongkui, Lu Yongjun, Wang Qi, Zhang Tingjie, Guo Rangmin, Ding Xu, Yuan Xiaobo, Fu Jie “Mikrostructure and Mechanical Properties of Nb-W-Mo-Zr Niobium Alloy”, 16-th Internatonal Plansee Seminar 2005, Proc., V.1, p. 818-823
10. Zheng Xin, Wang Donghui, Wangqi, Xia Mingxing, Wang Feng, Bai Run Cai Xiaomei, Zhang Yusheng, “Influence of Carbon Concentration on the Microstructure and Mechanical Properties of Nb-5W-2Mo-1Zr Alloy” 17-th Internatonal Plansee Seminar 2009, Proc., V.1, RM74
11. O.A. Bannikh, E.N. Sheftel “Dispersion hardening by carbides in niobium base alloys”, High temperature Niobium alloys, Indianapolis, Indiana, 1991, p. 73-82
12. О.А. Банных, Е.Н. Шефтель, Г.Ш. Усманова, А.А. Шарапов, Д.Е. Капуткин “Влияние хрома на жаростойкость сплавов системы Nb-Ti-Al-Cr”, Металлы, 1993, №2, с. 121-126
13. О.А. Банных, Е.Н. Шефтель, Г.Ш. Усманова, А.А. Шарапов, Д.Е. Капуткин “ Исследование структуры и фазового состава поверхностных слоев, образующихся при окислении сплавов Nb-Ti-Al-Cr”, Металлы, 1993, №5, с. 198-204
14. О.А. Банных, Е.Н. Шефтель, Г.Ш. Усманова, А.А. Шарапов, О.А. Филиппева, А.Е. Терехин “Исследование жаростойкости сплава на основе интерметаллидов системы Nb-Ti-Al”, Металлы, 1996, №1, с. 60-66
15. O.A. Bannikh, E.N. Sheftel “Niobium-base alloys” J. Refractory Metals & Hard Materials, 1993-1994, v. 12, p. 303-314
16. E.N. Sheftel', O.A. Bannykh, G.Sh. Usmanova, E.V. Markova “Effect of crystallization rate on the structure of alloys in the Nb-Zr-C system” Metal Science and Heat Treatment, 1989. v. 31, № 3-4, p. 271-277
17. V.G. Grigorovich and E.N. Sheftel' “Physicochemical fundamentals of the development of heat-resistant niobium alloys”, Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, 1982, №7, p. 23-29
18. В.К. Григорович, Е.Н. Шефтель «Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов», Москва, Наука, 1983-303 с.

19. Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition Plus Updates // ASM International. The Materials Information Society.
20. B.P. Bewlay, C.L. Briant, M.R. Jackson, P.R. Subramanian "Recent Advances in Nb-Silicide In-Situ Composites" 15-th Plansee Seminar 2001, Proceedings, v. 1, RM54
21. Dimiduk D.M., Mendiratta M.G., Subramanian P. In R. Structural Intermetallics, TMS Publikations, Warrendale, Pa., p. 619-630
22. B.P. Bewlay, J.J. Lewandovsky, M.R. Jackson (1996) J. of Metals, 49 (8), p. 46-48
23. P.R. Subramanian, Mendiratta M. G., Dimiduk D.M., (1996) J. of Metals, 48 (1), p. 33-38
24. P.R. Subramanian, Mendiratta M. G., Dimiduk D.M., Stucke M.A. (1997) Mater. Sci. Eng., A239-240, p. 1-13
25. Карпов М.И., Коржов В.П., Ломейко В.В., Штинов Е.Д., Внуков В.И. «Структура выплавленных в вакууме сплавов Nb-(12-25) ат.% Si» Международная научно-техническая конференция «Вопросы авиационного материаловедения», 26-27 июня
26. E. Sarath, Madan G. Mendiratta "Effect of Powder Processing on High Temperature Oxidation of Nb-base Alloy, 16-th International Plansee Seminar 2005, Proc., V. 1, s.857-868
27. B.B. Fernandes, G. Rodrigues, E.C.T. Ramos, C.A. Nunes, H.R.Z. Sandim, A.S. Ramos "Preparation of Nb-25%Si-12,5%B alloy by mechanical alloying", 16-th International Plansee Seminar '05, Proceedings v. 1, p. 593-600
28. Li Bing, Ma Xueming, Liu Lin, Qi Zhenzhong, Dong Yanda "Investigation of Amorphisation of Nb-Si Alloys by Mechanical Alloying, Chinese Physics Letters, v. 11, No 11
29. Qu Shiyu Wang, Rongming Han, Yafang "Recent Progress in Research on Nb-Si System Intermetallics", Materials Review, 2002
30. Drawin S., The European ULTMAT Project of new Mo and Nb silicide based materials, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2009. V. 1128

- 31.S. Drawin, M. Heilmaier, P. Jehanno, D. Yu, P. Belaygue, P. Tsakirooulos, M. Vilasi "Creep and Oxidation Resistance of Refractory Metal Silicide Based Materials", 17-th International Plansee Seminar 2009, Proc., V.4, RM33
- 32.Sundar mancheria, Sujoy Kar, Bernard Bewlay, Yang Ying, Austin Chang, "Thermodynamic and Microstructural Modeling of Nb-Si Based Alloys" J. of Phase Equilibria and Diffusion, 2007, v. 28, No 1
- 33.Олейников С.В., Смирнова Т.Р., Филиппева О.А., Захаров А.М. «Характер и кинетика распада твердого раствора в ниобиевом сплаве с различным уровнем легирования титаном и алюминием», Металловедение и обработка титановых жаропрочных сплавов», Москва, ВИЛС, 1991, с. 358-365
- 34.Rove R.G., Gigliotti F.X., Marquardt B.J. "Creep and discontinuous precipitation in a Ti_3Al -Nb alloy at 923 K", Scripta met., 1990, v. 24, p. 1209-1214
- 35.Hoezler D.T., Ebrahimi F.H. "An investigation of phase stability in the ternary niobium-titanium-aluminum system", High temperature niobium alloys, The Miner., Metals & Mater. Soc., 1991, p. 105-109
- 36.Юдковский С. И., Филиппева О.А., Терехин А.Е. и др. «Влияние условий кристаллизации и термической обработки на структуру, фазовый состав и свойства интерметаллидных ($\sigma+\gamma$) сплавов системы Nb-Ti-Al-V-Cr» Технология легких сплавов, 1996, №6, с. 32-37
- 37.Jein Shyue, Duen-Huei Hou, Mark Aindow, Hamish Fraser "Deformation mechanisms in intermetallic compounds based on Nb_3Al ", Materials Science and Engineering A, 1993, v. A170, p. 1-10
- 38.F. Ye, D. Farkas, W.O. Soboyejo "An investigation of fracture and fatigue crack growth behavior of cast niobium aluminide intermetallics", Materials Science and Engineering A, 1999, v. 264, p. 81-93
- 39.Chen Yu-yong, Si Yu-feng, Kong Fan-tao, Liu Zhi-guang, Li Jun-wen "Effects of yttrium on microstructures and properties of Ti-17Al-27Nb alloy", Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2006, v. 16, p. 316-320

40. Murayama Yonosuke, Hanada Shuji "Effect Of (Si+Al) Content in Nb Solid Solution on Mechanical Properties of Nb-Si-Al Alloys", Journal of the Japan Institute of Metals, 1999, v. 63, №12, 1519-1526 (1999)
41. Tatsuo Tabaru, Shuji Hanada "Microstructure control and compressive strength of 10mol% Ti-bearing Nb₃Al/Nbss *in-situ* composites", Intermetallics, 1999, v. 7, p. 807-819
42. Murayama Yonosuke, Hanada Shuji "High temperature strength, fracture toughness and oxidation resistance of Nb-Si-Al-Ti multiphase alloys", Science and Technology of Advanced Materials, 2002, v. 3, p. 145-156
43. E.P. Barth, J.K. Tien, S. Uejo, S. Kambara "High temperature strength of niobium aluminide intermetallics", Materials Science and Engineering A, 1992, v. 153, p. 398-401
44. A.G. Atkins, A. Silverio and D. Tabor "Indentation hardness and the creep of solids", J. Inst Met, 1966, v. 94, p. 369-378
45. G.E. Vignoul, J.M. Sanchez and J.K. Tien "The high temperature deformation behavior of a Cr₂Nb ordered intermetallic system", Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1991, v. 213, p. 739-744
46. A.B. Rodriguez, E.P. Barth and J.K. Tien "On the High Temperature Behavior of Niobium Aluminide intermetallics", Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1991, v. 213, p. 539-544
47. R. Gnanamoorthy, S. Hanada "Microstructure and strength of binary and tantalum alloyed two-phase Nbss/Nb₃Al base alloys", Materials Science and Engineering A, 1996, v. 207, p. 129-134
48. R. Gnanamoorthy, S. Hanada, K. Kamata "Ductile-Phase Toughening and Fatigue Crack Growth in Nb₃Al base Alloys" Scripta Materialia, 1996, v. 34, № 6, p. 999-1003
49. C.T. Rios, S. Milenkovic, S. Gama, R. Caram "Influence of the growth rate on the microstructure of a Nb-Al-Ni ternary eutectic", Journal of Crystal Growth, 2002, v. 237-239, p. 90-94

- 50.C.T. Rios, P.L. Ferrandini, S. Milenkovic, R. Caram “Growth and micro structure evolution of the Nb_2Al - Al_3Nb eutectic in situ composite”, Materials Characterization, 2005, v. 54, p. 187-193
- 51.Ding Xian-fei, Zhang Lai-qi, Lin Jun-pin, He Jian-ping, Yin Jia, Chen Guo-liang “Microstructure control and mechanical properties of directionally solidified TiAl - Nb alloys”, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, v. 22, p. 747-753
- 52.C.T. Rios, S. Milenkovic, P.L. Ferrandini, R. Caram “Directional solidification, microstructure and properties of the Al_3Nb - Nb_2Al eutectic”, Journal of Crystal Growth, 2005, v. 275, p. e153-e158
- 53.C.T. Rios, S. Milenkovic, R. Caram “Directional growth of Al - Nb - X eutectic alloys”, Journal of Crystal Growth, 2000, v. 211, p. 466-470
- 54.C.T. Rios, P.L. Ferrandini, R. Caram “Fracture toughness of the eutectic alloy Al_3Nb - Nb_2Al ”, Materials Letters, 2003, v. 57, p. 3949-3953
- 55.L. Muruges, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Crack growth in a ductile-phase-toughened $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Al}$ *in situ* intermetallic composite under monotonic and cyclic loading”, Scripta Metallurgica et Material IA, 1993, v. 29, p. 1107-1112A
- 56.L. Muruges, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Powder processing of ductile-phase-toughened Nb - Nb_3Al *in situ* composites”, Materials Science and Engineering, 1994, v. A189, p. 201-208
- 57.C.D. Bencher, A. Sakaida, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Toughening Mechanisms in Ductile Niobium-Reinforced Niobium Aluminide ($\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Al}$) *In Situ* Composites”, Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, v. 26A, p. 2027-2033
- 58.C.D. Bencher, L. Muruges, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie “Phase transformations in an *in situ* Nb -reinforced Nb_3Al intermetallic composite”, Intermetallics, 1996, v. 4, p. 23-29
- 59.S. Sircar, K. Chattopadhyay, J. Mazumder “Nonequilibrium Synthesis of NbAl_3 and Nb - Al - V Alloys by Laser Cladding: Part I. Microstructure Evolution”, Metallurgical Transactions A, 1992, v. 23A, p. 2419-2429

- 60.R.T. Haasch, S.K. Tewari, S. Sircar, C.M. Loxton, J. Mazumder “Nonequilibrium Synthesis of NbAl_3 and Nb-Al-V Alloys by Laser Cladding: Part II. Oxidation Behavior”, *Metallurgical Transactions A*, 1992, v. 23A, p. 2631-2639
- 61.C. Suryanarayana “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, 2001, v. 46, p. 1-184
- 62.Peter Balaz “Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, p. 413
- 63.H.-S. Kim, D. Kum, S. Hanada “Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25at%Al alloy”, *Journal of Materials Science*, 2000, v. 35, p. 235-239
- 64.Masateru Nose, Takekazu Nagae, Masaru Yokota, Shigeoki Saji, Masahiro Sekihara “Mechanical Alloying Process of Nb-Al Mixed Powders of Nb/3Al, 2Nb/Al and 3Nb/Al Composition”, *J. Japan Inst. Metals*, 1996, v. 60, № 9, p. 878-883
- 65.M. Sherif El-Eskandarany, Kiyoshi Aoki, Kenji Suzuki “Thermally assisted solid state amorphization of rod milled Al50Nb50 alloy”, *J. Appl. Phys.*, 1992, v. 71, № 6, p. 2924-2930
- 66.M. Sherif El-Eskandarany, Kiyoshi Aoki, Kenji Suzuki “Calorimetric and morphological studies of mechanically alloyed Al-50at.% transition metal prepared by the rod-milling technique”, *J. Appl. Phys.*, 1992, v. 72, № 7, p. 2665-2672
- 67.J. Saida, Y. Tanaka, K. Okazaki “Thermal Stability and Growth of Nano-Grained Structures Produced by Mechanical Alloying of Nb and Al”, *Materials Transactions, JIM*, 1996, v. 37, № 3, p. 265-270
- 68.H. Mostaan, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi “Synthesis and formation mechanism of nanostructured NbAl_3 intermetallic during mechanical alloying and a kinetic study on its formation”, *Thermochimica Acta*, 2012, v. 529, p. 36-44
- 69.S. Dymek, M. Dollar, K. Leonard “Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb_3Al -base alloys”, *Materials Science and Engineering*, 1997, v. A239-240, p. 507-514

- 70.S. Dymek, M. Dollar, A. Lorent, M. Wrobel “Mechanical alloying and microstructure of a Nb–20% V–15% Al alloy”, *Materials Characterization*, 2001, v. 47, p. 375-381.
- 71.S. Dymek, M. Dollar “Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb₃Al-based materials”, *Intermetallics*, 2003, v. 11, p. 341-349
- 72.M. Rozmus, M. Blicharski and S. Dymek «Scanning and transmission electron microscopy microstructure characterization of mechanically alloyed Nb–Ti–Al alloys», *Journal of Microscopy*, 2006, V. 224, Pt. 1, p. 58–61
- 73.M. Rozmus, M. Blicharski and S. Dymek «Microstructure and mechanical properties of Nb₁₅Al₁₀Ti alloy produced by mechanical alloying and high temperature processing», *Journal of Microscopy*, 2010, V. 237, Pt. 3, p. 501–505
- 74.M.J. Tracy, J.R. Groza “Nanophase structure in Nb rich-Nb₃Al alloy by mechanical alloying”, *NanoSTRUCTURED MATERIALS*, 1992, v. 1, p. 369-378
- 75.C. Rock, Jun Qiu, K. Okazaki “Electro-discharge consolidation of nanocrystalline Nb–Al powders produced by mechanical alloying”, *Journal of Materials Science*, 1998, v. 33, p. 241-246
- 76.Hiroshi Kimura, Shinichi Kobayashi, Wha.-Nam Myung “Reaction Syntheses of Al₃Ti and Nb₃Al via Pulse Discharging Resistance Consolidation of Mechanically Alloyed Powders”, *Materials Transactions, JIM*, 1995, v. 36, № 2, p. 323-328
- 77.Zhixue Peng, C. Suryanarayana, F.H. (Sam) Froes “Mechanical Alloying of Nb-Al Powders”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, v. 27A, p. 41-48
- 78.Guo-Hao Chen, C. Suryanarayana, F.H. (Sam) Froes “Structure of Mechanically Alloyed Ti-Al-Nb Powders”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, v. 26A, p. 1379-1387
- 79.YI Dan-qing, LI Dan, LIU Hui-qun, WU Chun-ping, ZHOU Hong-ming “Microstructure and oxidation behavior of mechanically alloyed Nb-based multi-

- phase superalloy”, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2007, V. 14, pp. 1–6
80. K.-M. Lee, J.-S. Lee, D.-J. Lee, S.-S. Kim, I.-S. Ahn, M.-W. Park “Effect of thermal treatment on the atomic ordering of mechanically alloyed Al_3Nb ”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, v. 313, p. 214-217
81. В.К. Портной, К.В. Третьяков, А.И. Логачева, А.В. Логунов, И.М. Разумовский “Метод Механохимического Синтеза для Создания Нанокристаллических Nb-Al Сплавов”, *Физика Металлов и Металловедение*, 2004, т. 97, № 2, с. 79-84
82. D.-J. Yoo, S.-M. Hwang, S.-M. Lee “Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders”, *Journal of Materials Science Letters*, 2000, v. 19, p. 1327-1329
83. E. Hellstern, L. Schultz, R. Bormann, D. Lee “Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders”, *Appl. Phys. Lett.*, 1988, v. 53, № 15, p. 1399-1401
84. К.И. Денисов, И.А. Дитенберг “Исследование структуры и свойств нанокompозитов на основе системы Nb-Al, полученных методом механической активации” // VII Международная конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 20-23 апреля, 2010, с. 79-81
85. К.И. Денисов, И.А. Дитенберг “Эволюция микроструктуры и упрочнение порошка nb и композита Nb+Al в процессе комбинированной механической обработки” // IX Международная конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 24-27 апреля, 2012, с. 83-85
86. И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, К.И. Денисов, М.А. Корчагин “Особенности формирования высокодефектных структурных состояний в механокомпозитах и порошках ниобия и алюминия в процессе интенсивного деформационного воздействия в планетарных шаровых мельницах”, *Физическая Мезомеханика*, 2011, т. 14, № 6, с. 53-62
87. И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, К.И. Денисов, М.А. Корчагин “Особенности микроструктуры порошка Nb после механической активации в

- планетарной шаровой мельнице ”, Перспективные материалы, 2011, № 12, с. 118-122
88. И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, К.И. Денисов, А.Д. Коротаев “ Эволюция кривизны кристаллической решетки в металлических материалах на мезо- и наноструктурном уровнях пластической деформации”, Физическая Мезомеханика, 2013, т. 16, № 3, с. 63-79
89. Shigeharu Ukai, Akinobu Minami, Shigenari Hayashi, Norihito Sakaguchi, Seiji Miura “Microstructural Characterization of Nb-Al Base ODS Alloys”, Materials Science Forum, 2010, v. 654-656, p. 436-439
90. D.E. Garcia, S. Schicker, J. Bruhn, R. Janssen, N. Claussen “Synthesis of Novel Niobium Aluminide-Based Composites”, Journal of the American Ceramic Society, 1997, v. 80, № 9, p. 2248-2252
91. C. Scheu, G. Dehm, W.D. Kaplan, F. Wagner, N. Claussen “Microstructure and Phase Evolution of Niobium-Aluminide-Alumina Composites Prepared by Melt-Infiltration”, Phys. Stat. Sol., 1998, v. 166, p. 241-255
92. D. E. Garcia, S. Schicker, J. Bruhn, R. Janssen and N. Claussen «Processing and mechanical properties of pressureless-sintered niobium–alumina-matrix composites», Communications of the American Ceramic Society, 1998, V. 81, N. 3, pp. 429–432
93. S. Schicker, D.E. Garcia, J. Bruhn, R. Janssen, N. Claussen “Reaction synthesized Al_2O_3 -based intermetallic composites”, Acta Metallurgica Inc., 1998, v. 46, № 7, p. 2485-2492
94. R. Günther, T. Klassen, B. Dickau, F. Gärtner, A. Bartels, R. Bormann «Advanced Alumina Composites Reinforced with Nb-Based Alloys», Advanced engineering materials, 2002, V. 4, N. 3, pp. 121–125
95. H. Mostaan, F. Karimzadeh, M.H. Abbasi “Investigation of in-situ synthesis of $\text{NbAl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite by mechanical alloying and its formation mechanism”, Journal of Alloys and Compounds, 2010, v. 503, p. 294-298
96. L.M. Peng “Synthesis and mechanical properties of niobium aluminide-based composites”, Materials Science and Engineering, 2008, v. A480, p. 232-236

97. Ranjan Ray, Raghavan Ayer “Microstructures and mechanical properties of rapidly solidified niobium aluminide (NbAl_3)”, *Journal of Materials Science*, 1992, v. 27, p. 1642-1650
98. Y. Murayama, S. Hanada, K. Obara “Dynamic recrystallization of Nb_3Al powder”, *Materials Science and Engineering*, 1992, v. A159, p. 173-180
99. Y. Murayama, S. Hanada, K. Obara, K. Hiraga “Dissociated dislocations in deformed Nb_3Al produced from alloy powder”, *Philosophical Magazine A*, 1993, v. 67, № 1, p. 251-260
100. Yonosuke Murayama, Shuji, Kazuo Obara “Microstructures and Mechanical Properties of Nb_3Al Produced from Nb-Al Alloy Powder”, *Materials Transactions, JIM*, 1993, v. 34, № 4, p. 325-333
101. Yonosuke Murayama, Shuji Hanada, Kazuo Obara “Effect of Strain Rate on the High-Temperature Deformation Behavior of Nb_3Al Hipped from Prealloyed Powder”, *Materials Transactions, JIM*, 1996, v. 37, № 7, p. 1388-1396
102. Y. Murayama, S. Hanada “Solid solution hardening of Nb_3Al alloys containing tungsten, molybdenum and tantalum”, *Scripta Materialia*, 1997, v. 37, № 7, p. 949-953
103. S. Hanada, T. Tabaru, E. Miura, R. Gnanamoorthy, Y. Murayama “High Temperature Ttrength and Ambient Temperature Fracture Toughness of $\text{Nb}_3\text{Al}/\text{Nbss}$ In-situ Composites” // *THERMEC'97 International Conference on Thermomechanical Processing of Steels & Other Materials* Edited by T. Chandra and T. Sakai The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, p. 1,583-1,588
104. Satoshi Semboshi, Tatsuo Tabaru, Hideki Hosoda, Shuji Hanada “Effect of microstructure on hydrogen pulverization of $\text{Nb}_3\text{Al}/\text{Nb}$ two phase alloys”, *Intermetallics*, 1998, v. 6, p. 61-69
105. S. Semboshi, N. Masahashi, S. Hanada “Hydrogen Pulverization of Refractory Metals, Alloys and Intermetallics”, *Metals and Materials International*, 2004, v. 10, № 1, p. 45-53

- 106.S. Semboshi, N. Masahashi, T.J. Konno, S. Hanada “Fracture Behavior of Niobium by Hydrogenation and its Application for Fine Powder Fabrication”, Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, v. 35A, p. 1301-1309
- 107.X.G. Li, A. Chiba, K. Ohsaki, Y. Morita, M. Uda «Preparation of fine Nb₃Al powder by hydriding and dehydriding in an arc-melting chamber», Journal of Alloys and Compounds, 1996, V. 238, pp. 202–209.
- 108.K. Schulze, G. Muller, G. Petzow “Preparation of Ductile Nb-Al Powders for the Fabrication of Nb₃Al Superconductors”, Journal of the Less-Common Metals, 1988, v. 139, p. 97-106
- 109.K. Schulze, G. Muller, G. Petzow “Preparation of Ductile Nb-Al Powders for the Fabrication of Nb₃Al Superconductors. II”, Journal of the Less-Common Metals, 1990, v. 158, p. 71-79
- 110.N. Wang, C. Du, J. Hou, Y. Zhang, K. Huang, S. Jiao, H. Zhu “Direct synthesis of Nb—Al intermetallic nanoparticles by sodiothermic homogeneous reduction in molten salts”, Intermetallics, 2013, v. 43, p. 45-52
- 111.C.R. Stafford, C.M. Haarberg "The electrodeposition of Al-Nb alloys from chloroaluminate electrolytes", Plasmas and Ions, 1999, v. 1, № 1, p. 35-44
- 112.X.Y. Yan, D.J. Fray "Synthesis of niobium aluminides by electro-deoxidation of oxides" Journal of Alloys and Compounds, 2009, v. 486(1/2), p. 154-161
- 113.A.M. Abdelkader, D.J. Fray "Direct electrochemical preparation of Nb–10Hf–1Ti alloy", Electrochimica Acta, 2010, v. 55, p. 2924-2931
- 114.Noriaki Murahashi, Hiroaki Kohmoto, Tohru Kohno “Plasma-melt-gas-atomization of High Temperature Intermetallic Compound (Nb₃Al)”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1992, v. 44, № 2, p. 194-197
- 115.Noriaki Murahashi; Tohru Kohno; Hiroaki Kohmoto; Masahisa Miyahara “Development of Nb-Al Rapidly Solidified Powder Producing Technique” , Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1995, v. 34, № 4, p. 483-485

116. Noriaki Murahashi, Hiroaki Kohmoto, Tohru Kohno “Plasma-melt-atomizing Technique for Nb₃Al Intermetallic Compound”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1996, v. 43, № 11, p. 1265-1272
117. Naoyuki Nomura, Kyousuke Yoshimi, Shuji, Tatsuo Tabaru, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue “Fabrication and Microstructure Controlling of Nb₃Al Based Alloy-by Rotating Electrode Process”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1996, v. 43, № 2, p. 256-261
118. Takashi Murakami, Akio Saito, Akira Kitahara, Yasuharu Shirai, Haruyuki Inui, Masaharu Yamaguchi “Microstructure of Shock Consolidated Mechanically Alloyed Nb-Al Powders”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1997, v. 44, № 2, p. 194-197
119. Katsushi Kusaka, Michihiko Fujine, Michio Okabe, Hiroshi Endo “Mechanical Properties of Nb₃Al-Base Intermetallics Prepared by a Ceramic Mold-HIP Process”, Materials Transactions, JIM, 1999, v. 40, № 7, p. 571-577
120. M. Hagiwara, S. Emura, A. Araoka, B.-O. Kong, F. Tang “Enhanced Mechanical Properties of Orthorhombic TbAlNb-Based Intermetallic Alloy”, Metals and Materials International, 2003, v. 9, № 3, p. 265-272
121. Ricardo Mendes Leal Neto, Paulo Iris Ferreira “Reaction sintering of Nb-Ni-Al intermetallic alloys”, Materials Science and Engineering, 1995, v. A192/193, p. 549-555
122. Е.Б. Письменская, А.С. Рогачев, В.И. Пономарев “Макрокинетика Теплового Взрыва в Системе Ниобий—Алюминий. I. Динамика Фазообразования”, Физика горения и взрыва, 2000, т. 36, № 2, с. 45-50
123. Е.Б. Письменская, А.С. Рогачев, С.Г. Бахтамов, Н.В. Сачкова “Макрокинетика Теплового Взрыва в Системе Ниобий—Алюминий. II. Основные Макрокинетические Стадии”, Физика горения и взрыва, 2000, т. 36, № 2, с. 40-44
124. Alfeu S. Ramos, Carlos A. Nunes “The Effect of Excess Aluminum on the Composition and Microstructure of Nb-Al Alloys Produced by Aluminothermic

- Reduction of Nb₂O₅”, Journal of Materials Synthesis and Processing, 1999, v. 7, № 5, p. 297-301
- 125.G.K. Dey, J.A. Sekhar “Micropyretic Synthesis Studies of Ni-, Al-, Ti-, and Nb-Containing Alloys”, Metallurgical and Materials Transactions B, 1999, v. 30B, p. 171-188
- 126.C.R. Kachelmyer, A.S. Rogachev, A. Varma “Mechanistic and processing studies in combustion synthesis of niobium aluminides”, J. Mater. Res., 1995, v. 10, № 9, p. 2250-2270
- 127.V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, C. Josse, J.P. Larpin “Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process”, Materials Science and Engineering, 1999, v. A265, p. 117-128
- 128.V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, C. Josse, J.P. Larpin “In-situ time resolved X-ray diffraction study of the formation of the nanocrystalline NbAl₃ phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction”, Materials Science and Engineering, 1999, v. A272, p. 334-341
- 129.V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, D. Vrel, M. Gailhanou, J.P. Larpin “Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MASHS reaction”, Intermetallics, 2002, v. 10, p. 377-389
- 130.A.K. Bhattacharya, C.T. Ho, J.A. Sekhar “Combustion synthesis of niobium aluminide and its mechanical properties”, J. Mater. Sci. Lett., 1992, v. 11, p. 475-476
- 131.Г.Г. Андреев, О.Е. Пермяков, Т.И. Гузеева Разработка технологии изготовления СВС-фильтров из интерметаллидов никеля и алюминия // Вестник науки Сибири. Серия 3. Химия, 2011. № 1 (1), с. 84-90
- 132.А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений // Доклады АН СССР, 1972, т. 204, № 2, с. 366–369

- 133.V. Gauthier, J.P. Larpin, M. Vilasi, F. Bernard, E. Gaffet “Role of the microstructure on the high temperature oxidation properties of the intermetallic compound $NbAl_3$ ”, Mater. Sci. For., 2001, v. 369-372, p. 793-800
- 134.V. Gauthier, F. Bernard, E. Gaffet, Z.A. Munir, J.P. Larpin “Synthesis of nanocrystalline $NbAl_3$ by mechanical and field activation”, Intermetallics, 2001, v. 9, № 7, p. 571-580
- 135.E. Gaffet, F. Bernard “Mechanically Activated Powder Metallurgy Processing: A Versatile way Towards Nanomaterials Synthesis”, Ann. Chim. Sci. Mat., 2002, v. 27, № 6, p. 47-59
- 136.C.T. Wei, E. Vitali, F. Jiang, S.W. Du, D.J. Benson, K.S. Vecchio, N.N. Thadhani, M.A. Meyers “Quasi-static and dynamic response of explosively consolidated metal-aluminum powder mixtures”, Acta Materialia, 2012, v. 60, p. 1418-1432
- 137.О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева “Методы Компактирования и Клинсолидации Наноструктурных Материалов”, Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с
- 138.Ю.Н. Туманов Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. М.: Физматлит, 2003, 780 с.
- 139.Takekazu Nagae, Masateru Nose, Masaru Yokota, Yoshiharu Doi “Formation of Nb_3Al Intermetallic Compound by Spark Plasma Sintering”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1995, v. 42, № 11, p. 1243-1246
- 140.Takekazu Nagae, Masateru Nose, Masaru Yokota, Shigeoki Saji, Hiroshi Sekihara, Yoshiharu Doi “Spark Plasma Sintering of Nb_3Al Alloy Powder by MA and PMGA Method”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1997, v. 44, № 2, p. 194-197
- 141.X. Li, A. Chiba, M. Sato, S. Takashash “Strength and superconductivity of Nb_3Al prepared by spark plasma sintering”, Journal of Alloys and Compounds, 2002, v. 336, p. 232-236

- 142.T. Murakami, M. Komatsu, A. Kitahara, M. Kawahara, Y. Takahashi, Y. Ono
“Mechanical properties of spark plasma sintered Nb-Al compacts strengthened by
dispersion of Nb₂N phase and additions of Mo and W”, *Intermetallics*, 1999, v. 7,
p. 731-739
- 143.Kiyotaka Matsuura, Dariusz Boleslaw Kata, Jerzy Tadeusz Lis, Masayuki
Kudoh “Grain Refinement and Improvement in Mechanical Properties Nb-Al-Si
Intermetallic Alloys”, *ISIJ International*, 2006, v. 46, № 6, p. 875-879
- 144.T. Murakami, S. Sasaki, K. Ichikawa, A. Kitahara “Microstructure, mechanical
properties and oxidation behavior of Nb-Si-Al and Nb-Si-N powder compacts
prepared by spark plasma sintering”, *Intermetallics*, 2001, v. 9, p. 621-627
- 145.T. Murakami, S. Sasaki, K. Ichikawa, A. Kitahara “Oxidation resistance of
powder compacts of the Nb-Si-Cr system and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts
prepared by spark plasma sintering”, *Intermetallics*, 2001, v. 9, p. 629-635
- 146.T. Murakami, S. Sasaki, K. Ito “Oxidation behavior and thermal stability of Cr-
doped Nb(Si,Al)₂ and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma
sintering”, *Intermetallics*, 2003, v. 11, p. 269-278
- 147.М.И. Карпов, В.И. Внуков, Б.А. Гнесин, Г.Е. Абросимова, Л.А. Фролова,
И.С. Терехова, В.П. Коржов, И.И. Ходос «Особенности пластической
деформации многослойного композита Cu-Nb при прокатке», *Деформация и
разрушение материалов*, 2007, № 11, с. 2-6
- 148.М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, И.С. Терехова, Г.Е. Абросимова,
И.И. Ходос «Наноструктурный многослойный композит Nb-NbTi:
получение, структура и свойства», *Деформация и разрушение материалов*,
2008, № 6, с. 18-21
- 149.M.I. Karpov, B.A. Gnessin, V.I. Vnukov, N.V. Medved, K.G. Volkov , «Texture
and mechanical properties of the bulk multilayered Nb-Cu composite», *Int. Conf.*
“Advanced Metallic Materials”, 5-7 Nov., 2003, Smolenice , Slovakia, Proc.,
p. 141-143
- 150.M.I. Karpov, B.A. Gnessin, V.I. Vnukov, N.V. Medved, V.P. Korjov, G.E.
Abrosimova, I.M. Khodoss, “The formation of the structure and mechanical

- properties of multy-layered metallic composites with nanometrical layers thickness”, Proceedings of 16-th International Plansee-Seminar 2005 Reutte, Tirol, Austria, v. 1, p. 785-795
151. G.R. Odette, B.L. Chao, J.W. Sheckherd, G.E. Lucas “Ductile phase toughening mechanisms in a TiAl-TiNb laminate composite”, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, v. 40, № 9, p. 2381-2389
 152. 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
 153. Hengchu Cao, Jan P.A. Lofvander, A.G. Evans, R.G. Rowe, D.W. Skelly “Mechanical properties of an in situ synthesized Nb/Nb₃Al layered composite”, *Materials Science and Engineering: A*, 1994, v. 185, № 1-2, p. 87-95
 154. R.G. Rowe, D.W. Skelly, “The synthesis and evaluation of Nb~Al/Nb laminated composites”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, v. 273, p. 411
 155. R.G. Rowe, D.W. Skelly, M. Larsen, J. Heathcote, G. Lucas, G.R. Odette “Properties of Microlaminated Intermetallic-Refractory Metal Composites”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1994, v. 322, p. 461-472
 156. R.G. Rowe, D.W. Skelly, M.R. Jackson, M. Larsen, D. Lachapelle “Advanced aircraft engine microlaminated intermetallic composite turbine technology”, // *Materials research society symposium proceedings «Layered Materials for Structural Applications»*, San Francisco, California, U.S.A. 1996, v. 434, p. 3-13
 157. M.R. Jackson, B.P. Bewlay, R.G. Rowe, D.W. Skelly, H.A. Lipsitt, "High Temperature Refractory Metal-Intermetallic Composites", *Journal of Metals*, 1996, v. 46 (1), p. 39-44
 158. 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
 159. 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
- 160.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
- 161.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
- 162.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
- 163.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
- 164.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
- 165.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
- 166.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
- 167.Byung Tae Ahn, Hyeongtag 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

168. 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
169. 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
170. 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
171. 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
172. 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
173. 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
174. 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
175. G. Lucadamo, K. Barmak, D.T. Carpenter, J.M. Rickman "Microstructure evolution during solid state reactions of Nb/Al multilayers", *Acta mater.*, 2001, v. 49, p. 2813-2826
176. 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
177. Глебовский В.Г., Бурцев В.Т. Плавка металлов во взвешенном состоянии / Москва, "Металлургия", 1974, 176 С

178. 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
179. ГОСТ 1497-61. Методы испытания на растяжение. Металлы. Методы механических и технологических испытаний. Издание специальное. М.: Изд-во стандартов, 1970. 304 С
180. Mileiko S.T. "Oxide-fibre/Ni-based matrix composites. III: A creep model and analysis of experimental data", *Composites Sci. and Technology*, 2002, v. 62, No. 2, p. 195-204
181. Милейко С.Т., Кийко В.М. "Высокотемпературная ползучесть волокнистых композитов с металлической матрицей при переменных напряжениях", *Механика композитных материалов*, 2004, т. 40, №4, с. 523-534
182. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твёрдого тела // М.: «Наука», 1979, 744 С
183. Я.Е. Гегузин "Диффузионная пористость в металлах и сплавах", *УФН*, 1957, Т. LXI, вып. 2, с. 217-247
184. Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанокластерным упрочнением / Москва, МИСиС, 2008, 326 С