

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЙ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Строганова Татьяна Сергеевна

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НИОБИЙ–КРЕМНИЙ

Специальность 01.04.07

«физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
профессор, доктор технических наук,
член-корреспондент РАН
Карпов Михаил Иванович

Черноголовка 2020

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Сплавы на основе системы Ni-Al	11
1.2 Сплавы на основе системы Mo-Si-B	13
1.3 Сплавы на основе системы Nb-Al	19
1.4 Сплавы на основе системы Nb-Si.....	29
1.4.1 Микроструктуры и методы получения сплавов	29
1.4.2 Высокотемпературная кратковременная прочность сплавов.....	39
1.4.3 Высокотемпературная ползучесть сплавов.....	45
1.5 Выводы	50
1.6 Цели и задачи.....	53
Глава 2. Изготовление сплавов и методы их исследования	55
2.1 Метод индукционной плавки во взвешенном состоянии	55
2.2 Метод электронно-лучевой зонной плавки в режиме направленной кристаллизации.....	56
2.3 Метод индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации.....	57
2.4 Приготовление металлографических шлифов и исследование микроструктуры	58
2.5 Определение трещиностойкости	59
2.6 Определение кратковременной прочности при изгибе и растяжении ...	61
2.7 Определение характеристик ползучести при изгибе и растяжении.	63
Глава 3. Эвтектический сплав системы Nb-Si после вакуумной электронно-лучевой зонной плавки и после индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации.....	67
3.1 Микроструктура сплава Nb-Si, полученного методом электронно-лучевой зонной плавки.....	67
3.2 Микроструктура сплава Nb-Si, полученного методом индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации	71
3.3 Кратковременная прочность на изгиб сплава Nb-Si при 20 и 1300 °С... ..	77

3.4 Сравнение методов	78
3.5 Выводы.....	79
Глава 4. Эвтектические сплавы системы Nb-Si-X после индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации.....	81
4.1 Влияние содержания титана и молибдена на микроструктуру сплава системы Nb-Si-X.....	81
4.2 Влияние содержания титана и молибдена в сплаве системы Nb-Si-X на кратковременную прочность и сопротивление ползучести.	86
4.3 Влияние скорости вытяжки слитка из расплава при направленной кристаллизации на микроструктуру сплава системы Nb-Si-X.....	90
4.4 Влияние скорости вытяжки слитка из расплава на кратковременную прочность и сопротивление ползучести при 1300 °С сплава системы Nb-Si-X	95
4.5 Влияние содержания кремния на микроструктуру сплава системы Nb-Si-X	98
4.6 Влияние содержания кремния на кратковременную прочность и сопротивление ползучести сплава системы Nb-Si-X	102
4.7 Корреляционная зависимость при температуре 1300°С между характеристиками ползучести при изгибе и растяжении для сплава системы Nb-Si-X	111
4.8 Выводы.....	120
Основные результаты и выводы	122
Список использованных источников	124
Приложение 1	141

Введение

Актуальность темы

Перспективы развития авиации и энергетики в первую очередь связаны с разработкой высокоэкономичных газотурбинных двигателей (ГТД) нового поколения. Темпы повышения эффективности и производительности ГТД на данном этапе ограничены максимальной температурой газа (T_r), который под высоким давлением поступает из камеры сгорания на первую ступень турбины высокого давления (ТВД) и приводит в движение сопловые лопатки. Температура газа на входе в турбину для современных ГТД пятого поколения, созданных в 1990-2000 гг., соответствует 1577-1677 °С [1]. Для того, чтобы сопловая лопатка выдерживала высокие температуры, были разработаны сложные конструкции внутренних полостей, предназначенных для охлаждения воздухом, и защитные покрытия, которые снижают температуру тела изделия. Тем не менее главным фактором, влияющим на рабочие температуры, является материал, из которого изготавливаются лопатки.

Используемые в настоящее время для литья лопаток ГТД жаропрочные сплавы на основе эвтектики Ni-Ni₃Al (НЖС) способны работать при 1100–1150 °С, что составляет 80-85 % от их температуры плавления. Повышение жаропрочности сплавов за счет легирования тугоплавкими элементами, такими как вольфрам, рений, и рутений, привело к увеличению их плотности до 9 г/см³ и стоимости [2]. В дополнение к этому, в значительной степени исчерпаны возможности улучшения систем охлаждения деталей турбины [3].

В связи с этим, задача создания новых жаропрочных материалов с более высокими температурами плавления приобретает особую важность. В качестве высокотемпературных материалов нового поколения рассматриваются эвтектические сплавы на основе диаграммы Nb-Si с композиционным упрочнением силицидами, которые называют естественными композиционными материалами или in-situ композитами. Температуры плавления сплавов на основе легированной диаграммы Nb-Si составляют ~1750 °С при плотности 6,6-7,2 г/см³.

Большинство исследователей считают, что на основе этой системы могут быть созданы сплавы, способные работать при температурах 1350 °С, т.е. на 200 °С более высоких, чем сплавы на никелевой основе. Так же из расчета удельной жаропрочности следует, что ниобиевые сплавы будут превосходить монокристаллы НЖС IV-V поколений, и это обстоятельство позволит уменьшить на 20 % вес перспективных турбин [4].

К настоящему времени большая часть опубликованных работ посвящена описанию технологий получения образцов Nb-Si сплавов – в основном это методы направленной кристаллизации эвтектик – исследованию их структуры и ее влияния на кратковременные механические свойства при комнатной температуре и в интервале 1200-1400 °С, т.е. при высоких температурах, предполагаемой эксплуатации. Измерения прочностных характеристик в этих работах проводили для сплавов разных составов, при разных температурах и видах испытаний, таких как изгиб, сжатие, растяжение. Значительно меньшее число работ содержит данные о высокотемпературной ползучести, которая и является основной характеристикой жаропрочных материалов.

Проведение подобных испытаний для жаропрочных сплавов на основе эвтектики в системе Nb-Si, с одновременным учетом особенностей их получения и структуры, позволит получить дополнительную информацию о механизмах пластической деформации и разрушения в высокотемпературной области, а также позволит найти пути повышения эксплуатационных свойств сплавов подобного типа, что и определило актуальность данной работы.

Актуальность работы подтверждается поддержкой исследований грантами:

- 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»;

- Проект РФФИ 16-02-00384 А «Исследование механизмов высокотемпературной деформации и разрушения в сложно легированных сплавах на основе тугоплавких металлов и их интерметаллидов»;

- Умник 16-12 «Разработка высокотемпературного композиционного материала на основе ниобия, упрочненного интерметаллидами ниобия».

Цели и задачи работы.

Целью диссертационной работы являлось исследование влияние легирования и условий изготовления образцов на структуру и механические свойства сплавов на основе системы Nb-Si и разработка жаропрочных сплавов с высокими механическими характеристиками при температурах 1200 и 1300 °С.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

Получение образцов сплавов близких по составу к эвтектике в области Nb-Nb₃Si, легированных преимущественно элементами IV, V и VI групп периодической системы Менделеева.

Разработка двухступенчатой технологической схемы изготовления слитков сплавов, включающей изготовление сплава-прекурсора и последующую направленную кристаллизацию.

Исследование влияния легирования и технологических параметров на структуру полученных образцов.

Исследование влияния состава сплавов, их структуры на характеристики кратковременной прочности образцов в интервале температур от комнатной до 1300 °С при испытаниях на изгиб и растяжение.

Нахождение корреляционной зависимости при температуре 1300 °С между значениями кратковременной и длительной прочности образцов сплавов, испытанных на изгиб и растяжение

Исследование трещиностойкости сплавов при комнатной температуре.

Исследование характеристик высокотемпературной ползучести образцов при температурах 1200 и 1300 °С при испытаниях на изгиб и растяжение.

Исследование структуры образцов, деформированных в условиях ползучести. Выявление механизмов деформации и разрушения образцов.

Научная новизна.

Установлено, что в исследованных сплавах Nb-Si оптимальным содержанием кремния является 15 ат. %. Это приводит к формированию типичной

эвтектической структуры, обеспечивающей благоприятное сочетание таких характеристик, как трещиностойкость при комнатной температуре, предел кратковременной прочности и 100-часовой предел ползучести при 1300 °С.

Показано, что основные легирующие элементы растворяются как в ниобиевой матрице, так и силициде ниобия. При этом молибден, хром, алюминий растворяются преимущественно в ниобиевой матрице, титан равномерно распределен между ниобиевой матрицей и силицидом, а цирконий гафний преимущественно в силициде.

Показано, что увеличение содержания в сплаве более тугоплавкого компонента (молибден), чем ниобий, при одновременном снижении менее тугоплавкого компонента (титан) приводит к росту кратковременной прочности при температурах 1300-1350 °С и 100-часового предела ползучести при температурах 1300 °С при незначительном снижении пластичности сплавов.

Установлено, что увеличение скорости вытяжки слитка из расплава при направленной кристаллизации приводит к уменьшению диаметра эвтектических колоний в 2 раза. При этом происходит увеличение кратковременной прочности и незначительное снижение 100-часового предела ползучести.

Показано, что в температурном диапазоне 1200-1300 °С деформация матрицы осуществляется преимущественно активным переползанием дислокаций в параллельные плоскости скольжения вблизи границ с силицидами, а деформация силицида – консервативным скольжением дислокаций в решетке силицида.

Практическая значимость.

Разработана лабораторная технология получения сплавов Nb-Si состоящая из последовательного проведения индукционной плавки во взвешенном состоянии (левитационной плавки) и индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации в атмосфере аргона, которая позволяет получить материалы со стабильной структурой и повышенными прочностными характеристиками.

Определены коэффициенты корреляции, которые позволяют проводить экспрессную оценку прочности высокотемпературного материала на основе ниобия, упрочненного силицидами ниобия, при испытаниях на изгиб с последующим пересчетом на значения прочности при растяжении.

Разработан и запатентован сплав эвтектического состава на основе ниобия, упрочненный силицидами ниобия, который предназначен для изготовления теплонагруженных изделий, в частности лопаток горячего тракта ГТД, длительно работающих при температурах 1300-1350 °С, и может быть использован в авиационной и энергетической промышленности.

Основные положения, выносимые на защиту.

Результаты исследования влияния содержанием кремния на процесс структурообразования и механические свойства сплавов легированной системы Nb-Si.

Данные о распределении в структуре сплава основных легирующих элементов.

Результаты исследования влияния соотношения титана и молибдена в составе сплава легированной системы Nb-Si на формирование структуры и механические свойства.

Результаты исследований влияния скорости вытяжки слитка из расплава при направленной кристаллизации на микроструктуру и механические характеристики сплавов эвтектического состава нелегированной и легированной системы Nb-Si.

Результаты исследований механизмов деформации и разрушения при испытаниях в режиме высокотемпературной ползучести сплавов на основе ниобия с силицидным упрочнением.

Результаты оценки корреляционной зависимости в температурном диапазоне 1300-1350 °С между значениями кратковременной прочностью и 100-часового предела ползучести при изгибе и растяжении сплава легированной системы Nb-Si.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных данных с результатами других авторов.

Личный вклад автора.

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, а также анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на: Plansee Seminar – Enternational Conference on Refractory Metals and Hard Materials (Austria, 2013, 2017), II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2013), Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013, 2015), Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур. ПРОСТ» (Москва, 2014, 2016), Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2014), конференции Международные научные чтения им. чл.-корр. И. А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 2014), конференции «Проблемы и перспективы развития металломатричных композиционных материалов» (Москва, 2014), Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2014, 2016), XXV Российской конференции по электронной микроскопии. «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в

исследованиях наноструктур и наноматериалов. РКЭМ - 2014» (Черноголовка, 2014), Пятой Международной конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии» (Ижевск, 2015), Шестой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015, 2017), 11-ой Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2015), Международной конференции LVII. Актуальные проблемы прочности (Севастополь, 2016), Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), VI-ой Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, 2016), LVIII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Пермь, 2017), VIII Международной школе с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2017), Международном форуме «Техноюнити – Электронно-лучевые технологии для микроэлектроники» (Москва, Зеленоград, 2017), Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» (Москва, 2017), международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Брест, 2019), конференции Современные материалы и передовые производственные технологии (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, в том числе 1 патент, и 39 публикаций в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованных источников. Содержание работы изложено на 146 страницах, иллюстрировано 63 рисунками и 13 таблицами. Список цитируемой литературы включает 153 источников.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Сплавы на основе системы Ni-Al

В монографии [1] представлена хронологическая последовательность рабочих температур газа на входе в турбину для пяти поколений газотурбинных авиационных двигателей невоенного и военного характера. Как можно видеть из этих данных, температура газа на входе в турбину для первого поколения двигателей (1940-1950 гг.) соответствует 627- 877 °С, для второго поколения двигателей (1950-1960 гг.) – 877-1002 °С, для двигателей третьего поколения (1960-1970 гг.) – 1077-1177 °С для двигателей четвертого поколения (1970-1990 годы) – 1227-1427 °С, а для двигателей пятого поколения (1990-2000 годы) – 1577-1677 °С. Турбинные лопатки первого поколения изготавливали из различных жаропрочных материалов и были неохлаждаемые. Для второго поколения двигателей повышение температуры газа стало возможным за счет использования более совершенных суперсплавов на основе Ni-Ni₃Al с дисперсионным упрочнением γ -матрицы частицами γ' -Ni₃Al и производстве охлаждаемых сопловых лопаток. Дальнейший прогресс в повышении рабочей температуры перед турбиной до настоящего времени был связан с усложнением систем легирования суперсплавов и совершенствованием конструкций для эффективного охлаждения лопаток.

Наилучшие результаты для никелевых сплавов к настоящему времени достигнуты для сплавов серии ВЖМ (по российской классификации), содержащих добавки рения и рутения. Предел их 100-часовой прочности находится на уровне 200 МПа при 1100 °С и 150 МПа при 1150 °С [5]. Недостатком таких материалов, однако, является высокая плотность ~ 9 г/см³.

Перспективным направлением в повышение жаропрочности никелевых сплавов является разработка эвтектических сплавов семейства ВКСЛ со структурой γ/γ' – MeC, в которых за основу выбраны эвтектики Ni-NbC или Ni-TaC. Не смотря на то, что температуры плавления таких сплавов близки к НЖС,

они обладают высокой жаропрочностью благодаря дисперсному упрочнению γ -матрицы частицами γ'' -Ni₃Al, а также упрочнению нитевидными монокристаллами карбида NbC или TaC (рис. 1) [6]. Сплав ВКСЛ-20Р имеет предел 100-часовой прочности 200 МПа при 1100 °С при плотности 8 г/см³ [7].

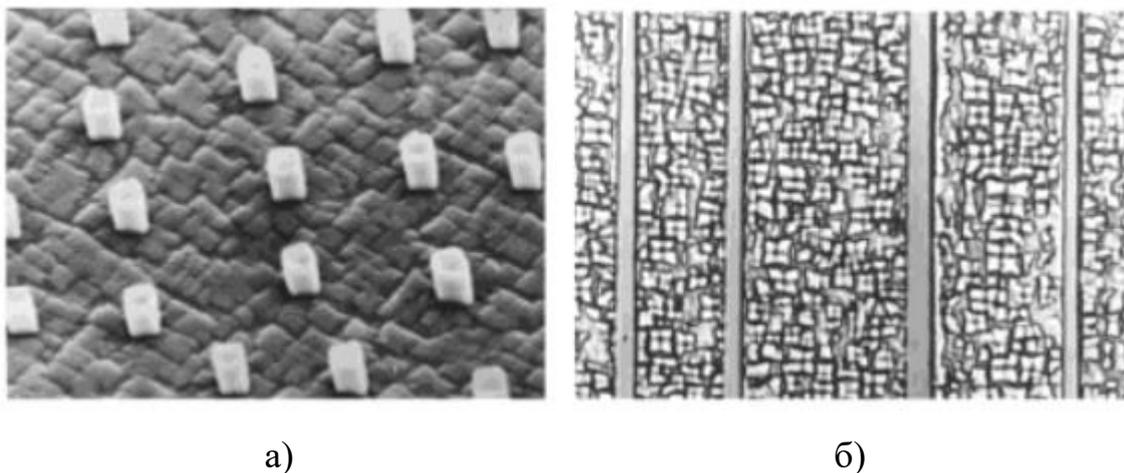


Рисунок 1 – Микроструктура никелевого эвтектического композита ВКСЛ со структурой $\gamma/\gamma'' - MeC$: а – поперечное сечение, б – продольное сечение [6].

Для получения композиционного упрочнения, за счет ориентированных нитевидных кристаллов вдоль оси изделия, требуется проведение направленной кристаллизации таких эвтектик в условиях плоского фронта фаз, т. е. в условиях высокого температурного градиента (более 120 °С/см) и очень низких скоростей роста (0,3 мм/мин), приблизительно в 20 раз меньших, чем при кристаллизации монокристаллических никелевых жаропрочных сплавов. Технология выплавки с такими скоростями роста является экономически нерентабельной [8].

Современные НЖС по своим характеристикам достигли предельных значений. На сегодняшний день наиболее перспективными считаются эвтектические материалы с более тугоплавкой основой и композиционным упрочнением. К ним относятся сплавы на основе систем Nb-Si, Nb-Al и Mo-Si.

1.2 Сплавы на основе системы Mo-Si-B

В начале 1990-х годов в качестве жаропрочных конструкционных материалов рассматривались молибденовые сплавы, состоящие из металлической матрицы и упрочняющей ее фазы MoSi_2 . Сплавы обладали отличной жаростойкостью за счет формирования защитной пленки SiO_2 . Тем не менее, многочисленные исследования показали, что для данных материалов нет способов достижения баланса между жаростойкостью, сопротивлением ползучести и трещинойкостью [9]. Интерес был обращен к силициду Mo_5Si_3 , который имеет более высокую температуру плавления ($T_{\text{пл}}(\text{Mo}_5\text{Si}_3)=2180\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{пл}}(\text{MoSi}_2)=2020\text{ }^\circ\text{C}$ [10]), что в свою очередь предполагает лучшее сопротивление ползучести. Однако недостатком силицида является низкое сопротивление окислению. Значительно улучшить данное свойство позволила добавка бора 1-2 вес. %, благодаря которой формирует боросиликатная пленка, эффективно защищающая сплав от окисления [11].

Получение сплавов системы Mo-Si-B осложнено их высокой температурой плавления и гетерогенной микроструктурой, в связи с этим методы литья применяются редко. Наилучшие механические свойства были достигнуты на образцах сплавов изготовленных методами порошковой металлургии.

Все перечисленные силициды молибдена имеют низкий уровень трещиностойкости в пределах $2\text{-}3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, и применение их возможно в сочетании с пластичной составляющей [11,13,13]. В середине 1990-х годов, была рассмотрена система Mo-Si-B, где в равновесии с твердым раствором молибдена $\alpha\text{-Mo}$ находятся фазы Mo_3Si и T2 (Mo_5SiB_2) (рис. 2). Первый патент был получен Berczik на сплавы Mo-Si(1,6-15,2 ат. %)-B(0-39,4 ат. %), демонстрирующие высокий уровень жаростойкости [15].

Методами дуговой плавки и горячим изостатическим прессованием (ГИП) Schneibel и др. получили сплавы, структура которых состояла из $\alpha\text{-Mo}$, Mo_3Si , и T2 фаз. Результаты по сплаву, полученного ГИП, показали, что значения трещиностойкости при комнатной температуре увеличивается примерно от

3 МПа·м^{1/2} для материала, содержащего незначительную объемную долю фазы α -Мо, до 15 МПа·м^{1/2} для материала, содержащего 38 % данной фазы. Авторы также изучили влияние легирования Nb и W на высокотемпературную ползучесть сплавов при испытаниях на сжатие в диапазоне 1300 - 1400°C. Было установлено, что Nb повышает сопротивление ползучести и лучше подходит для легирования α -Мо, чем W. Кроме того, заметное влияние на ползучесть сплавов оказывала их морфология, в частности сплавы с изолированными α -Мо-частицами показывали лучшее сопротивление ползучести по сравнению с материалами в которых α -Мо представлял непрерывную матрицу [16].

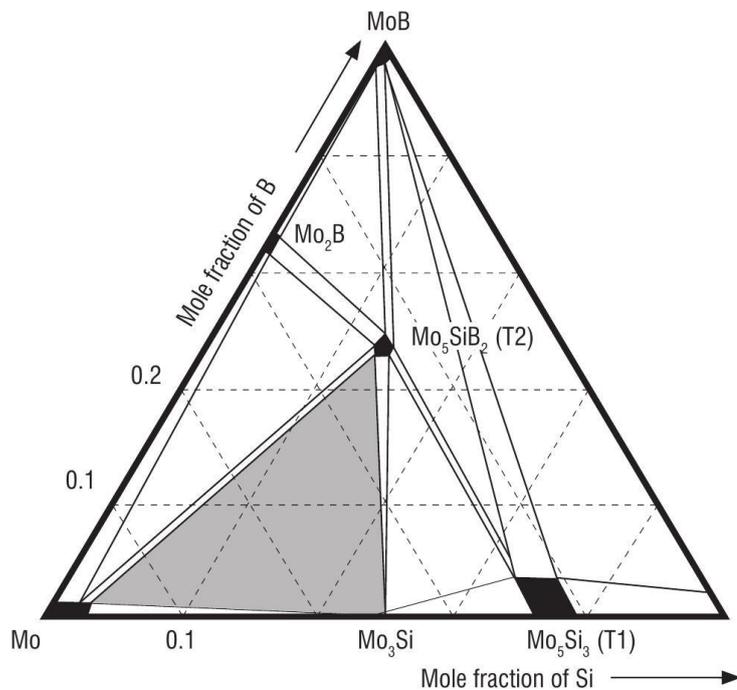


Рисунок 2 – Изотермическое сечение фазовой диаграммы для системы Mo-Si-B при 1600 °C. Область серого контраста представляет собой область существования трех фаз: α -Мо, Mo₃Si и T2 (Mo₅SiB₂) [21].

Ito и др. [16,17], продемонстрировали, что трещиностойкость при комнатной температуре направленно закристаллизованных трехфазных сплавов с составами Mo-30,4Nb-19,5Si-4,5B и Mo-38,8Nb-19,5Si-3B (5-6 МПа·м^{1/2}) была ниже, чем трещиностойкость тройного двухфазного сплава Mo-9Si-18B (11 МПа·м^{1/2}).

В 2011 году были опубликованы данные по исследованию высокотемпературной ползучести и коррозионной стойкости сплава Mo-3Nb-9Si-8V [18,19,21]. Технология получения образцов из молибденового сплава была достаточно сложной и состояла из следующих этапов: механического легирования в течении 10 часов, отжига, холодного изостатического прессования (ХИП), спекания в атмосфере H_2 при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ и, наконец, горячего изостатического прессования (ГИП) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением 200 МПа. В структуре были установлены три основные фазы: твердый раствор на основе Mo и силициды Mo_3Si и Mo_5SiB_2 (рис.3).

Испытания на растяжение были проведены при температурах от $20\text{ }^\circ\text{C}$ до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме. Максимальный предел прочности при растяжении оставался на уровне 500 МПа в диапазоне $20\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$, при этом происходило хрупкое разрушение. Пластическая деформация в сплаве наблюдалась при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, и общее удлинение при разрыве составляло около 5 %. Трещины распространялись через непрерывную сеть силицидов. Благодаря сверхдисперсной равноосной микроструктуре с размером зерна 0,8 мкм (рис. 3), сплав продемонстрировал сверхпластичный характер. Деформации при разрыве в 300 % при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и 400 % при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ были получены при скорости деформации 10^{-4} с^{-1} .

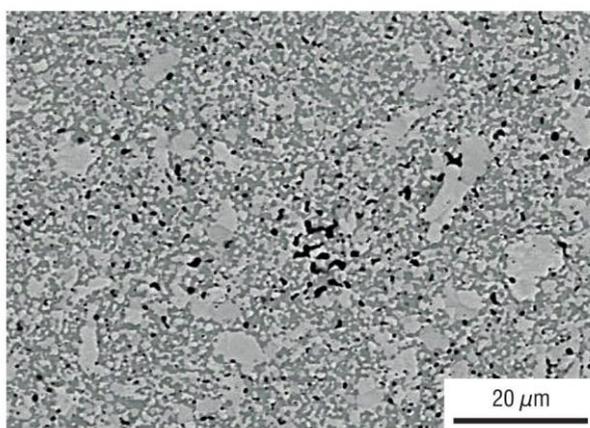


Рисунок 3 – Микроструктура сплава Mo-3Nb-9Si-8V после ГИП представлена следующими фазами: α -Mo (область светло-серого контраста), Mo_5SiB_2 (область темно-серого контраста) и Mo_3Si (область черного контраста) [21].

Для оценки сопротивления ползучести были проведены испытания на сжатие в температурном диапазоне от 1050 до 1315 °С и напряжениях от 100 до 400 МПа. Из графика рисунка 4, видно, что молибденовый сплав имеет высокие скорости ползучести выше 1100 °С. По этой причине авторами было принято решение провести отжиг при 1700 °С в течение 10 часов, что привело к увеличению размера зерна твердого раствора на основе Мо и доли упрочняющей составляющей, вследствие чего, скорость деформации ползучести была снижена при всех температурах.

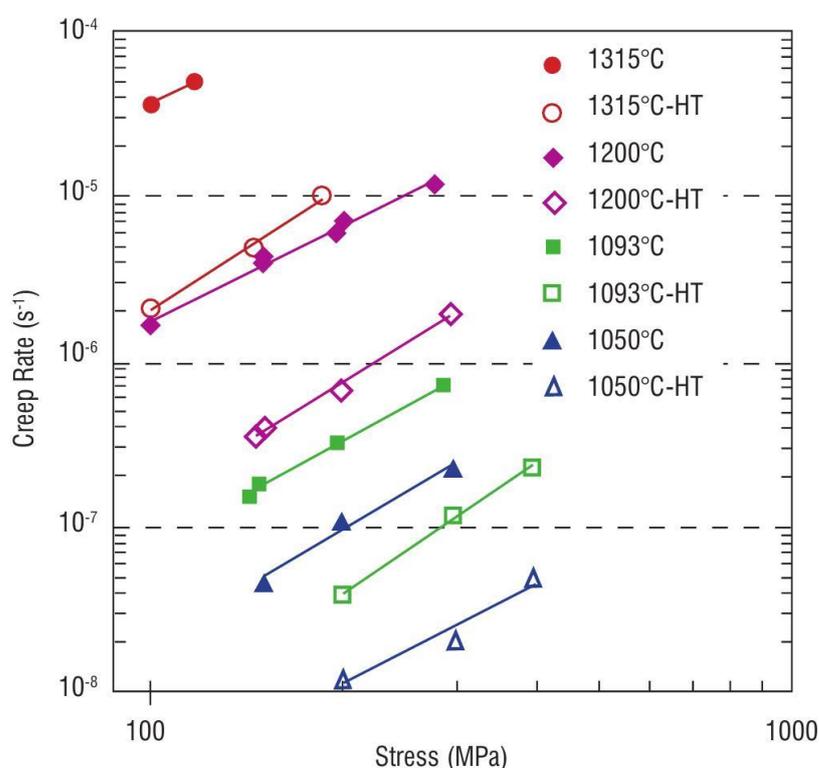


Рисунок 4 – Зависимость скорости ползучести от напряжения для образцов сплава Mo-3Nb-9Si-8V после ГИП (закрашенные символы) и отжига (не закрашенные символы) при испытаниях на сжатие с температурном диапазоне 1050-1315 °С [21].

Анализ результатов этих испытаний показал, что значения показателя степени n , который характеризует чувствительность скорости ползучести к нагрузке, и энергии активации ползучести Q составляют 2,3 и 470 кДж/ Моль,

соответственно. Полученное значение энергии активации достаточно близко к энергии активации самодиффузии Мо (~405 кДж/ Моль). Авторы предположили, что диффузия Мо играет важную роль в пластической деформации, вызванной скольжением межзеренных и межфазных границ.

В работе [22] приведены данные по структуре и кратковременной прочности на растяжение для сплава состава Мо-8.9Si-7.7В (ат. %) после ГИП и после экструзии. Микроструктура сплава после ГИП представляла собой силицидную матрицу с дендритными выделениями твердого раствора на основе молибдена. Дальнейшая горячая экструзия образца сплава привела к разрушению силицидной сетки, гораздо более однородному распределению как силицидных фаз, так и твердого раствора молибдена, и, наконец, явному удлинению структурных составляющих в направлении экструзии. Фазовый состав обоих сплавов включал $Mo_{\text{тв.р-р}}$, Mo_3Si и Mo_5SiB_2 , при объемном содержании силицидных фаз ~50 %.

Прочность сплава ГИП оставалась постоянной в пределах от 400 до 450 МПа в диапазоне температур от 500 до 1200 °С (рис. 5). Температура хрупко-вязкого перехода находилась вблизи 1150 °С. Экструдированный материал показал значительно более высокие значения прочности во всем температурном диапазоне с максимальным значением 722 МПа при 1093 °С. При этой температуре наблюдалось более 20 % пластической деформации, что указывало на то, что температура хрупко-вязкого перехода снизилась после экструзии примерно на 200 °С до 950 °С. Сравнивая прочность сплава после экструзии с современным монокристаллическим никелевым сплавом (CMSX-4), можно отметить, что молибденовый сплав демонстрирует превосходные свойства при растяжении при высоких температурах.

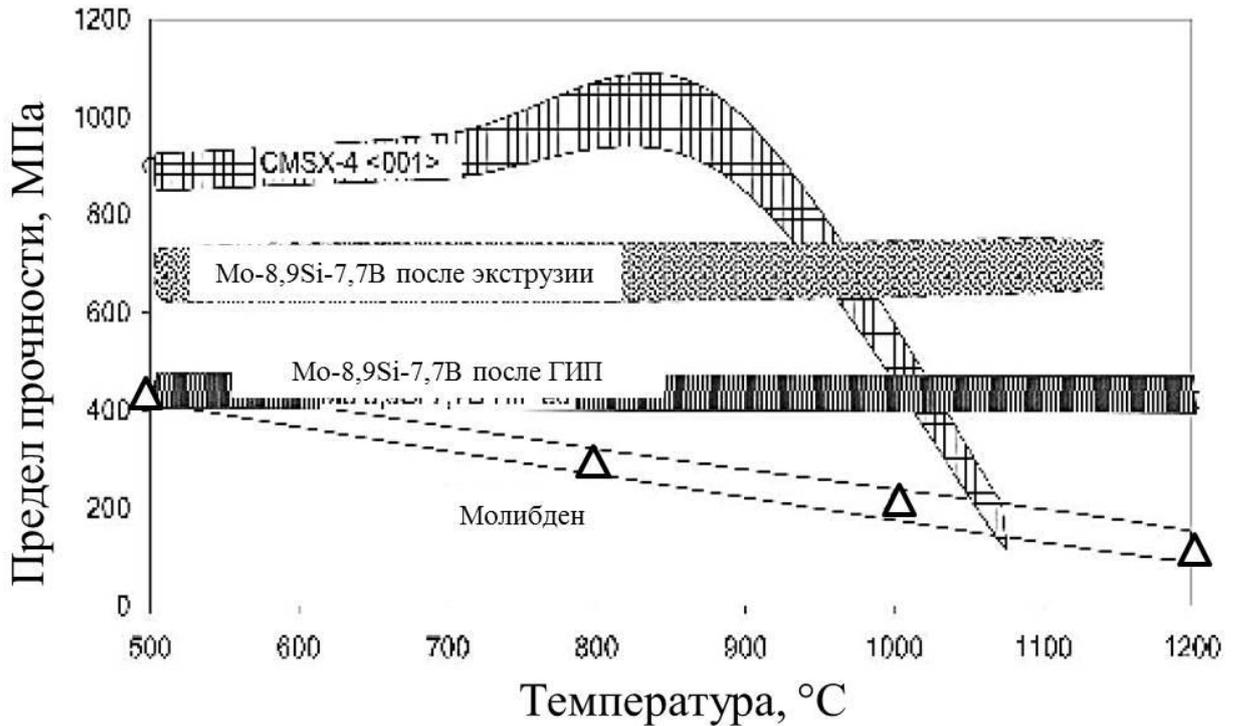


Рисунок 5 – Зависимость предела прочности на растяжение от температуры для чистого молибдена, молибденового сплава Mo-8,9Si-7,7B (ат. %) после ГИП и после экструзии и монокристаллического никелевого сплава CMSX-4 [22].

Сверхпластичность была достигнута на сплаве Mo-9Si-8B-3Hf, с размером зерна 3 мкм, полученного Li и др. [22] методом порошковой металлургии. Максимальная деформация составила 410 % при скорости $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и температуре 1560 °C. В дальнейшем Yu и др. [23] провели кратковременные испытания на растяжение для сплава Mo-10Si-14B-3Hf, который продемонстрировал прочность в 540 МПа при 1400 °C в вакууме.

Сверхпластичный характер молибденовых сплавов при температурах 1300-1560 °C потенциально дает возможность создавать изделия сложной формы. Однако требуемые для этого температуры являются достаточно высокими для известных высокотемпературных технологий обработки материалов давлением.

1.3 Сплавы на основе системы Nb-Al

Среди различных интерметаллических соединений, таких как Nb_3Al , Nb_2Al и $NbAl_2$ (рис. 6), Nb_3Al является наиболее перспективным. Данное соединение, образуется по перитектической реакции, температура которой составляет $2060\text{ }^\circ\text{C}$, и обладает умеренной плотностью $7,26\text{ г/см}^3$ [25].

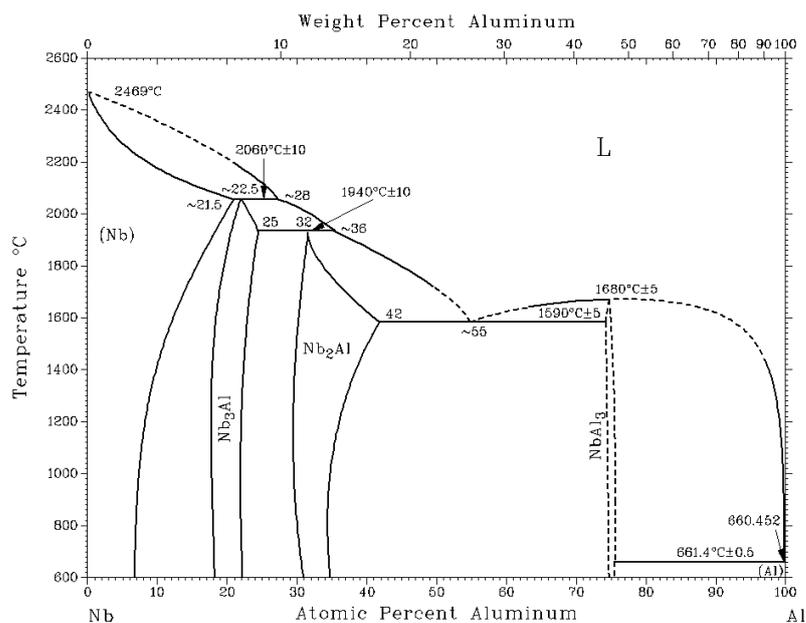


Рисунок 6 – Диаграмма состояния системы Nb-Al [26].

Как упрочняющая составляющая, Nb_3Al продемонстрировал предел текучести более 900 МПа при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ при скорости деформации $1,67 \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$ [26]. В равновесном состоянии Nb_3Al имеет кубическую решетку типа A15 и является весьма хрупким соединением при температурах ниже $1200\text{ }^\circ\text{C}$, что ограничивает его использование для конструкционных применений [27].

Начиная с 90-х годов рассматриваются сплавы Nb-Al-Ti с содержанием 15 ат. % Al и 10-40 ат. % Ti. При высоких температурах эти сплавы обычно состоят из ниобиевой матрицы (β), имеющей неупорядоченную ОЦК структуру, и интерметаллических фаз, наличие которых зависит от состава. На рисунке 7 представлена фазовая диаграмма Nb-Al-Ti при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Фаза δ является соединением на основе Nb_3Al . При более низких температурах β фаза

претерпевает превращение в упорядоченную кристаллическую структуру B2, которая имеет пять независимых систем скольжения, обеспечивающих равномерную пластическую деформацию. Авторами работ [27,30] было установлено, что добавка титана стабилизирует структуру B2.

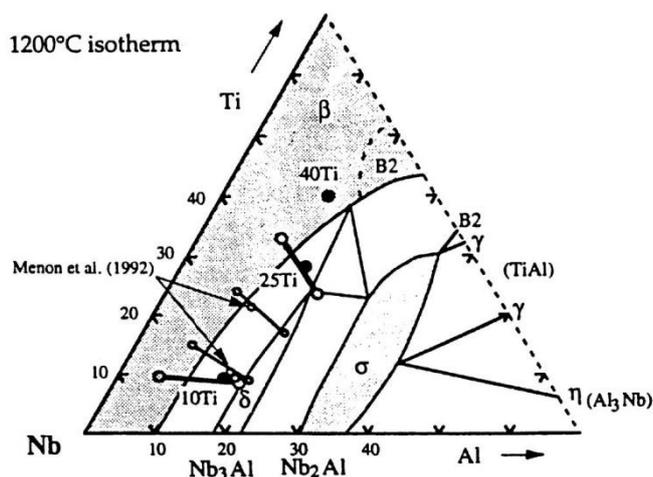


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма Nb-Al-Ti при 1200°C [31,32].

В работе [33] исследованы зависимость от содержания титана трещиностойкости и прочности на растяжение при комнатной температуре для трех сплавов такого типа. Слитки сплавов с составом Nb-15Al-xTi (где x=10, 25 и 40) ат. % выплавляли вакуумной дуговой плавкой с последующей обработкой ковкой. Однако в сплавах с 10 и 25 ат. % Ti во время холодной деформации возникали трещины, в связи с чем они были подвергнуты изотермической ковке при 1250 °C и скорости деформации $0,25 \text{ с}^{-1}$. Микроструктура сплава с 40 ат. % Ti содержала исключительно ОЦК-твердый раствор (B2-фаза), тогда как сплавы с 10 и 25 ат. % Ti – состояли из комбинации B2-фазы и Nb₃Al. Результаты испытаний при комнатной температуре показали, что сплавы с 10 и 25 ат. % Ti обладали ограниченной пластичностью и претерпевали хрупкое разрушение при напряжениях на уровне 200 МПа. Кроме того, дополнительный отжиг при 750 °C в течение 25 часов не привел к улучшению прочности данных материалов. Однако сплав с 40 ат. % Ti продемонстрировал большую пластичность (до 30 % деформации) и высокий предел текучести при комнатной температуре, который

значительно возрос (с 695 до 904 МПа) после отжига 750 °С в течение 25 часов. Авторами было отмечено, что разрушение при растяжении литого и отожженного сплава с 40 ат. % Ti было вязким. Значения трещиностойкости после отжига также возросли с 10 до 20 МПа·м^{1/2} для сплавов с 10 и 25 ат. % Ti и с 100 до 110 МПа·м^{1/2} для сплава 40 ат. % Ti.

Высокотемпературные испытания на сжатие для трех сплавов системы Nb-Al-Ti проводили при 900 °С и скорости деформации 10⁻⁴ с⁻¹ на исходных и отожженных образцах [34]. Для исследования были использованы сплавы того же состава, что и представленные выше. Отжиг проходил в течение 10 или 100 ч при 600, 900 и 1100 °С. Наблюдалось заметное увеличение прочности образцов при всех испытаниях по мере уменьшения содержания титана в сплавах. Предел текучести неотожженных сплавов возрастал с 50 МПа до 270 МПа. Это происходило не только из-за упрочнения твердого раствора на основе ниобия, но и увеличения объемной доли упрочняющей составляющей Nb₃Al. Сплав с 40 ат. % Ti после всех термических обработок остался однофазным, и отжиг незначительно повлиял на его прочность. Сплавы 10 и 25 ат. % Ti показали повышенную прочность с увеличением температуры и времени отжига, что коррелировало с увеличением количества Nb₃Al.

Цель работы [35] заключалась в том, чтобы продемонстрировать влияние добавки углерода на микроструктуру и механические свойства сплавов на основе Nb_{тв.р-р.}/Nb₃Al и определить основные механизмы упрочнения. Слитки сплава с составом Nb-30Ti-18Al-xC (где x=0, 1 и 5 ат. %) получали дуговой плавкой и последующим отжигом при 1200 °С в течение 10 минут и 3 часов. После термообработки в микроструктуре безуглеродистого сплава произошло выделение фазы Nb₃Al из пересыщенного Nb_{тв.р-р.}, тогда как в углеродистом сплаве эта фаза образовалась при распаде карбида (Nb,Ti)C. В сплаве с 5 ат. % C были обнаружены тонкие выделения карбида в Nb_{тв.р-р.}, выделившиеся по причине уменьшения растворимости углерода в ниобии при понижении температуры. Результаты испытаний на сжатие при 1200 °С показали, что с увеличением содержанием углерода значения предела текучести повысились с 56 до 90 МПа,

тогда как трещиностойкость снизилась с 5,7 до 3,3 МПа·м^{1/2}. Повышение прочности связано с несколькими механизмами. Во-первых, углерод является упрочняющим элементом как для Nb_{тв.р-р}, так и для Nb₃Al. При растворении атомы углерода замещают основные элементы в кристаллической решетке, что приводит к ее искажению и тем самым повышению сопротивлению деформации. Во-вторых, с увеличением содержания углерода увеличивается объемная доля карбида, обеспечивающего высокотемпературную прочность.

Работа японских исследователей посвящена исследованию зависимости прочности при 1200 °С и ползучести при 1300 °С от объемного содержания Nb₃Al в тройных сплавах Nb-Al-Mo, Nb-Al-Ta и Nb-Al-Ti, полученных дуговой плавкой [36]. Микроструктура всех сплавов после отжига и изотермическойковки представляла собой равноосные зерна твердого раствора на основе ниобия и интерметаллида Nb₃Al. Испытания на сжатие показали, что при увеличении содержания молибдена с 10 до 31 ат. % прочность возрастала и достигала 770 МПа при 75 масс. % Nb₃Al. Добавка тантала 10 ат. % была эффективной только при высокой доле упрочняющей составляющей 80 масс. % Nb₃Al, и прочность сплава составляла 900 МПа. Образцы, легированные титаном, имели низкую прочность при всех объемных долях Nb₃Al. Ползучесть при 1300 °С была исследована на сплаве Nb-18Al-31Mo с двумя различными микроструктурами, состоящими из равноосных (А) и направленно вытянутых зерен (Б). Последняя продемонстрировал лучшее сопротивление ползучести. Наименьшее значение скорости $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ для сплава Б было достигнуто при 200 МПа. Тем не менее, его показатель степени n – параметр, характеризующий чувствительность скорости ползучести к увеличению напряжения, составил $n=5$, тогда как для сплава А – $n=1$. В микроструктуре сплава А до и после испытаний не было обнаружено явных изменений: плотность дислокаций была низка в обеих фазах. Однако плотность дислокаций в фазе Nb₃Al сплава Б значительно увеличилась после испытаний. В связи с этим авторы предположили, что деформация ползучести в первом сплаве связана с зернограничным скольжением, а во втором со скольжением дислокаций в зернах алюминида. Основной вывод состоял в том,

что повышение сопротивления ползучести возможно за счет подавления межзеренного проскальзывания посредством контроля микроструктуры.

Альтернативой плавильным технологиям получения сплавов на основе Nb-Al является порошковая металлургия. В работе [37] показана возможность получения высокоплотных композитов Nb-Al/Al₂O₃ путем интенсивного механического легирования и последующего спекания без прессования порошков Nb и Al в соотношении Nb-16 ат. % Al и порошка Al₂O₃ с объемной долей 54 и 70 %. Остаточная пористость компактов составила 2 %. Микроструктура сплавов представляла собой взаимопроникающие сетки керамической фазы Al₂O₃ и твердого раствора алюминия в ниобии Nb(Al) и интерметаллида Nb₃Al с размерами структурных составляющих ~1 мкм. Прочность на четырех-точечный изгиб удалось поднять в четыре раза до 1393 МПа по сравнению с 350 МПа для керамики на основе Al₂O₃ [38]. Трещиностойкость также показала значительное улучшение: 3,0 МПа м^{1/2} для Al₂O₃ [38] до 11,8 МПа м^{1/2} для Nb₈₄Al₁₆/70 масс. % Al₂O₃.

В работе [39] исследованы структура и механические свойства интерметаллических композитов Nb-Al с дополнительным упрочнением частицами Al₂O₃ и TiC. Компакты были получены горячим прессованием порошков при 1400 °С и давлении 20 МПа в течении 1 часа. Микроструктура состояла из колоний интерметаллидов Nb₂Al и Nb₃Al, на границах между которыми располагались частицы Al₂O₃ и TiC. Предел прочности при испытаниях на трехточечный изгиб при комнатной температуре для композита Nb-40 ат. % Al с 20 вес. % TiO₂ и 8 вес. % C и композита Nb-30 ат. % Al с 10 вес. % TiC и 10 вес. % Al₂O₃ составили 356 и 368 МПа при трещиностойкости равной 5,3 и 5,6 МПа·м^{1/2}, соответственно. Наличие мелкодисперсных частиц в данных материалах привело к улучшению трещиностойкости по сравнению с монолитными алюминидами ниобия, показывающие значение всего 1,1 МПа·м^{1/2}. Авторы предположили, что упрочнение связано с отклонением пути распространения трещин и их торможением при сжимающем напряжении, вызванном

несоответствием параметров решетки и коэффициентов теплового расширения между матрицей и частицами второй фазы.

Твердорастворное упрочнение молибденом, танталом и вольфрамом сплавов на основе соединения Nb_3Al исследовалось в работе [40]. Заготовки были получены дуговой плавкой в атмосфере аргона с последующим дроблением и размолотом в порошок до 0,84 мм в шаровой мельнице из WC. Полученный порошок прессовали и подвергали горячему изостатическому прессованию при 1600 °C и давлении 189 МПа. На рисунке 8 видно, что упрочнение Nb_3Al в диапазоне температур 1200-1500 °C возрастало в следующем порядке содержания элементов: вольфрам, молибден и тантал. Авторы предположили, что степень упрочнения может быть объяснена с точки зрения диффузии тугоплавких элементов в Nb_3Al . Однако в литературе имелись данные только по коэффициентом диффузии W, Ta и Mo в Nb при 1300°C: $2,9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $1,1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $3,0 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, соответственно. Предполагался такой же порядок коэффициентов диффузии Nb_3Al .

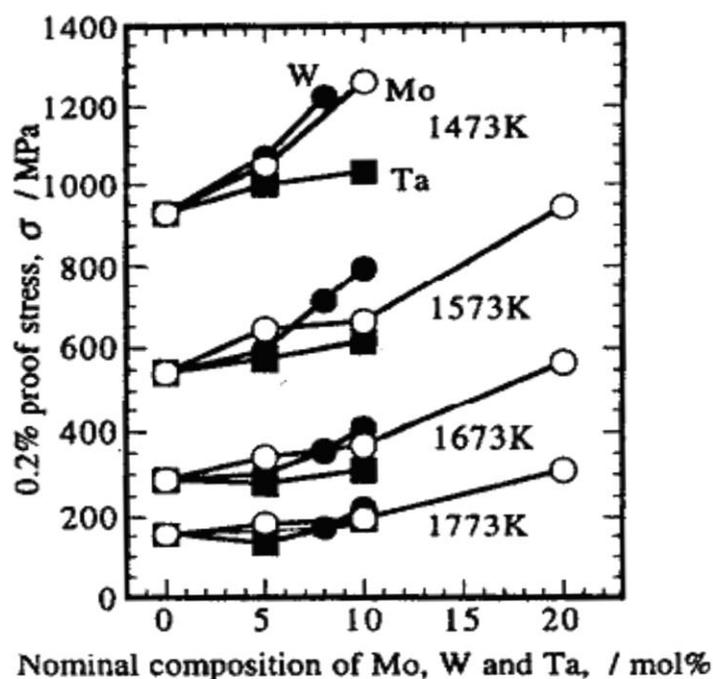


Рисунок 8 – Зависимость условного предела текучести от содержания молибдена, вольфрама и тантала при различных температурах при испытаниях на сжатие [40].

Также образцы сплава на основе Nb_3Al были получены одним из новейших методов консолидации порошков, а именно Spark Plasma Sintering или SPS-методом [41]. Преимущество данного метода заключается в получении образцов высокой плотности за более короткое время без значительного роста зерна по сравнению с методом горячего прессования. Принцип SPS-метода 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, и происходит спекание частиц в местах контактов [42]. Испытания на сжатие показали, что прочность сплавов значительно возросла при увеличении температуры спекания от 1500 до 1600 °С (табл. 1). Разницу в значениях пределов прочности авторы связывают с различными микроструктурами сплавов. Прочность сплава с более грубой структурой, полученная при 1600 °С, была выше, поскольку деформация проходила посредством зернограничного и дислокационного скольжения.

Таблица 1– Значения пределов прочности σ_B на сжатие при различных температурах испытания сплавов, полученных SPS-методом при 1500 и 1600 °С [41].

Температура спекания	σ_B , МПа		
	Температура испытания		
	1100 °С	1200 °С	1300 °С
1500 °С	600	220	70
1600 °С	750	350	160

Высокий уровень прочностных свойств был достигнут на сплавах Nb-15Al-40Mo [43] и Nb-36Al-36N (ат. %) [44], полученных SPS-методом. Предел прочности на сжатие сплава с молибденом находился на уровне 1250 МПа в интервале температур от 20 до 1000 °С. Высокие значения твердости и ударной вязкости сохранялись до температур 1400-1500 °С. Сплав с азотом имел предел прочности 800 МПа при 1500 °С.

Диссертационная работа Прохорова Д. В. [44] посвящена исследованию структурно-фазового состояния и механических свойств сплавов на основе системы Nb-Al, полученных различными методами порошковой металлургии. Наиболее значимые результаты показали сплавы, изготовленные по интерметаллидной технологии, и многослойные композиты. Структура обоих материалов состояла из двух основных фаз – ниобиевого твердого раствора, который играл роль вязкой матрицы, препятствующей распространению трещины, и интерметаллида Nb₃Al, выполнявшего роль упрочняющей матрицы фазы.

В первом случае порошок интерметаллида Nb₃Al получали путем дробления и размола слитков, выплавленных методом плавки во взвешенном состоянии. В дальнейшем порошок спекали с порошком ниобия методом диффузионной сварки под давлением. Все образцы имели малую пористость не более 5 об. %. Механические свойства рассматривались в зависимости от различного соотношения долей пластичной составляющей и интерметаллидной фазы. Для исследования было выбрано четыре состава с объемным содержанием Nb₃Al, а именно 57, 75, 79 и 90 вес. %. Микроструктура представляла собой зерна твердого раствора алюминия в ниобии, содержащие игольчатые выделения Nb₃Al. Последний так же выделялся по границам зерен. Была отмечена общая тенденция – с увеличением доли Nb₃Al увеличивалась дисперсность фаз. Также наблюдалась четкая зависимость механических свойств от доли упрочняющей составляющей. Микротвердость возросла с 903 до 1301 Нv и предел прочности на трех точечный изгиб при 1300°C увеличился с 564 до 801 МПа. Прочность при комнатной температуре находилась на уровне 539-832 МПа. Предел ползучести σ_p , рассчитанный по результатам длительных испытаний на изгиб при 1300 °C, также возрос с 6,7 до 35,7 МПа. Значения показателя степени n составили 2.26, 3.02, 2.05 и 2.34, и это говорит о том, что чувствительность скорости деформации ползучести при увеличении напряжения оставалась постоянной для всех сплавов, соответственно. Сплавы с большим содержанием ниобиевого твердого раствора имели пластичный характер разрушения при 1300 °C, тогда как сплавы с 79 и 90

масс. % Nb_3Al разрушались хрупко как при комнатной температуре, так и при $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

В дальнейшем Прохоров Д. В. предложил повысить эффективность ниобиевого твердого раствора путем его упорядоченного распределения в структуре сплава. Примером такой структуры стал многослойный композит, в котором чередовались слои ниобиевого твердого раствора и интерметаллида Nb_3Al . Композиты получали методом диффузионной сварки пакетов, сложенных из чередующихся фольг Nb и Al с соотношением их толщин: $t_{Nb}/t_{Al} = 4,6$, $t_{Nb}/t_{Al} = 4$ и $t_{Nb}/t_{Al} = 3$. Первое соотношение соответствовало области твердого раствора, второе – двухфазной области Nb-тв.р. + Nb_3Al , третье – области Nb_3Al при полном взаимодействии алюминия с ниобием. При исследовании микроструктур композитов был установлен интересный факт в поведении атомов ниобия и алюминия в условиях реактивной диффузии.

На начальной стадии на границах фольг Nb и Al происходило образование слоя интерметаллида Nb_3Al , который «тормозил» диффузию атомов Al в слой Nb, однако не препятствовал диффузии атомов Nb в слой Al. Это приводило к тому, что последующие образование слоев интерметаллидов происходило в слое алюминия. На месте последнего была получена слоистая интерметаллидная структура, состоящая из последовательности (от слоя ниобия к центру слоя алюминия): $(Nb-Nb_3Al) - Nb_3Al - (Nb_3Al + Nb_2Al) - Nb_2Al$. Ниобиевые слои имели пористую структуру по причине отсутствия компенсации диффундирующих атомов Nb встречным потоком атомов Al.

На втором стадии процесса происходило полное превращение алюминиевых слоев в интерметаллид. Одновременно с этим наблюдалось уширение толщин слоев интерметаллида Nb_3Al богатого ниобием, который согласно диаграмме состояния является более стабильной фазой. Нарастание слоев Nb_3Al происходило за счет диффузии алюминия из менее устойчивого слоя Nb_2Al в Nb_3Al , в связи с чем в слоях богатых алюминием образовывались поры. Диффузионные потоки протекали уже в обратном направлении, а именно со стороны «алюминия» к ниобию.

Средние значения кратковременной прочности на трехточечный изгиб с уменьшением соотношения толщин слоев $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}}$, и, как следствие, увеличением доли интерметаллидной фазы, возрастали с 1156 до 1551 МПа при 20 °С и с 454 до 680 МПа при 1300 °С. Длительные испытания на изгиб в режиме ползучести были проведены на образце с меньшим соотношением толщин слоев $t_{\text{Nb}}/t_{\text{Al}} = 3$. Предел ползучести σ_n составил 24 МПа и показатель степени $n=2,4$. Значения характеристик ползучести для данного композита были близки к тем значениям, что у сплава с 90 вес. % Nb_3Al ($\sigma_n=35,7$ МПа и $n=2,34$), полученного по интерметаллидной технологии. Тем не менее многослойные композиты продемонстрировали высокую прочность при 20°С и пластичный характер разрушения при всех температурах испытания.

Однако остались нерешенные вопросы стабильности фаз при длительных высокотемпературных выдержках. Во-первых, структура образцов композитов существенно изменилась после серии отжигов при 1500 °С в течении 5 и 10 часов, и в ней еще продолжала присутствовать менее устойчивая фаза Nb_2Al . Данный факт указывал на продолжение диффузионных процессов. Во-вторых, отжиги привели к значительному увеличению количества пор в слоях ниобиевого твердого раствора и интерметаллидов. Образовавшиеся поры, представляющие собой концентраторы напряжений, могут ухудшать прочностные характеристики данных материалов.

Не смотря на высокие показатели кратковременной прочности при комнатной температуре и 1300°С, в сопротивлении ползучести сплавы на основе систем Nb-Al уступают сплавам на основе систем Nb-Si и Mo-Si-B.

Диссертационная работа Прохорова Д. В. является передовым исследованием в области сплавов и многослойных композитов на основе системы Nb-Al. В настоящий момент целью исследователя является повышение эксплуатационных характеристик многослойных композитов системы Nb-Al посредством легирования молибденом, титаном, гафний, углеродом, бором.

1.4 Сплавы на основе системы Nb-Si

1.4.1 Микроструктуры и методы получения сплавов

Ниобиевые сплавы начали интенсивно разрабатывать в 1990-е годы на фирмах General Electric Company и Allison Advanced Development Company (США). В 1998 г. был выдан патент на жаропрочный композит MASC (Metal and Silicide Composite) с составом Nb-25Ti-2Cr-8Hf-16Si-2Al (ат. %), полученный методом направленной кристаллизации [46]. Благодаря высокой температуре плавления и термодинамической стабильности композит превосходил температурную работоспособность НЖС 4-го поколения на 150-200 °С, а пониженная плотность (6,6–7,5 г/см³), которая достигалась за счет легирования кремнием, титаном, алюминием, – в перспективе должна снизить на 20 % вес турбины и повысит срок ее эксплуатации. В дальнейшем исследования велись в направлениях изучения влияния легирующих элементов на такие характеристики Nb-Si композита, как микроструктура, высокотемпературная прочность и ползучесть, вязкость разрушения, стойкость к окислению и др. Помимо США в настоящее время повышенный интерес к композитам проявляют исследователи Европы, Японии, Китая и России.

Сплавы на основе системы Nb-Si с силицидным упрочнением структурно представляют собой многофазную систему, которая состоит из твердого раствора на основе Nb и твердого раствора на основе силицидов Nb₃Si и/или Nb₅Si₃. Формирование микроструктуры, включающей пластичную ниобиевую металлическую матрицу и упрочняющую силицидную фазу, в Nb-Si сплавах осуществляется благодаря использованию эвтектической реакции в области 18,7 ат. % Si при 1880 °С с образованием раствора кремния в Nb и силицида Nb₃Si, последующего эвтектоидного распада Nb₃Si ↔ Nb + Nb₅Si₃ при 1700 °С и, наконец, полиморфного превращения в силициде Nb₅Si₃ (рис. 9) [10].

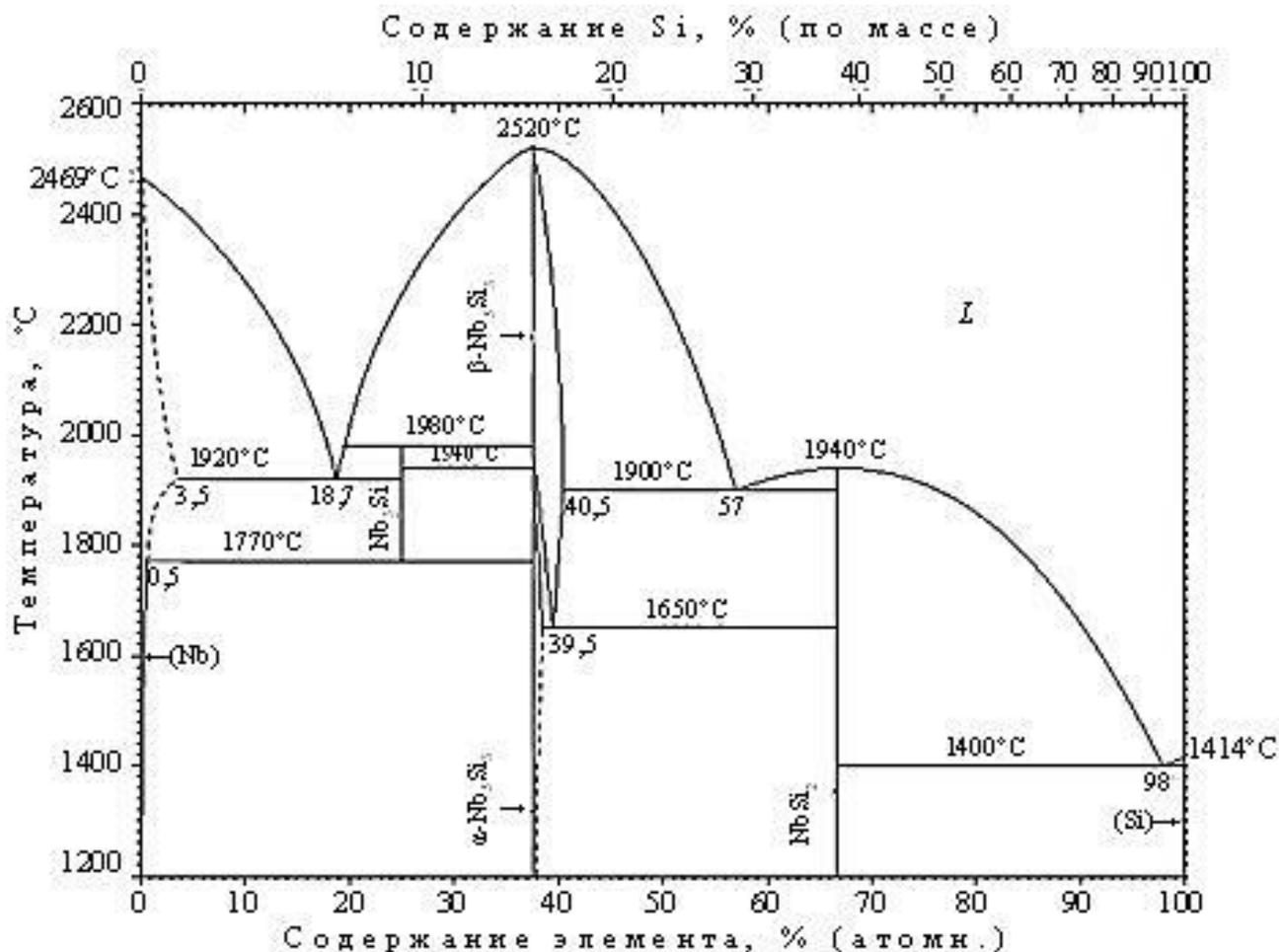


Рисунок 9 – Диаграмма системы Nb-Si [10].

Именно силицид Nb_5Si_3 формирует мелкодисперсную структуру, эффективно тормозящую движения дислокаций благодаря высокой устойчивости при высоких температурах $\sim(0,6-0,8) T_{пл}$ [47]. В дополнении к этому, растворимость силицида ниобия в ниобии при повышении температуры изменяется незначительно, что обуславливает постоянный объем доли упрочняющей составляющей.

Вместе с тем, из-за высокой температуры плавления участвующих в переходе фаз данная эвтектоидная реакция протекает посредством очень медленного диффузионного процесса. Даже при температуре $\sim 1500^\circ C$ требуется 100 часов для ее осуществления [48]. Отсюда возникает значительный интерес к механизмам эволюции микроструктуры, изучению эффектов легирующих элементов, которые можно использовать для решения отмеченной проблемы.

Например, легирование титаном и цирконием дает эффект ускорения эвтектоидной реакции [49]. В работе [50] сообщалось, что при добавлении в сплав 5-25 ат. % Mo, эвтектическая реакция, по которой образуется Nb_3Si и Nb, подавляется, и образуется Nb_5Si_3 и Nb фаз, в результате чего можно предположить дальнейшее изменение фазовой диаграммы.

Баланс механических свойств сплавов достигается методами легирования. Изменяя содержание кремния в сплавах, можно регулировать объемные доли пластичной и упрочняющей фаз и, соответственно, основные свойства материалов. Оптимальное сочетание необходимых эксплуатационных свойств, по мнению большинства авторов, достигается при объемном содержании упрочняющей составляющей 45-55 % Nb_5Si_3 , что соответствует составам с концентрацией кремния от 16 до 20 ат. % Si [51]. Одним из основных легирующих элементов ниобиевых сплавов, приводящих к повышению трещиностойкости, является титан [52,53]. Как отмечают авторы работы [54] при добавлении титана совместно с хромом и алюминием трещиностойкость материала возрастает до $13-16 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, тогда как в нелегированных сплавах это значение соответствует $5,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Содержание титана обычно не превышает 25 ат. %, для предотвращения образования нежелательной фазы Ti_5Si_3 , которая значительно снижает жаропрочность материала. Такой элемент как гафний, растворяясь в ниобиевом твердом растворе и силициде, повышает прочность и жаростойкость самого сплава, а также он является эффективным раскислителем. При высоком содержании гафния происходит стабилизация силицидов Hf_2Si и Hf_5Si_3 , которые подобно силициду титана снижают длительную прочность. В связи с этим, концентрация гафния не должна превышать 10 ат. % [55]. Добавки молибдена и вольфрама повышают температуру плавления и жаропрочность сплавов, за счет упрочнения ниобиевого твердого раствора [56,57]. Для улучшения стойкости к окислению обычно вводят небольшие количества алюминия, циркония и хрома, и их содержание обычно не превышает 10 ат. %.

Помимо химического состава на свойства Nb-Si сплавов значительно влияет их структура, для управления которой существует ряд методов. К ним относятся

металлургические методы выплавки слитков, такие как высокотемпературная дуговая плавка (ВДП), плазменно-дуговая плавка, электронно-лучевая плавка и индукционная плавка в режиме направленной кристаллизации (НК), а также методы порошковой металлургии.

В большинстве работ слитки сплавов требуемого состава чистоты по газовым и неметаллическим примесям получают многократной вакуумной дуговой плавкой с расходуемым электродом из легирующих элементов или нерасходуемым вольфрамовым электродом. Преимущество данного метода заключается в выплавке слитков крупных размеров в диаметре до 75 мм и длиной до 200 мм, достаточных для изготовления прототипного изделия. Однако слабый контроль процесса кристаллизации приводит к росту зерен произвольной ориентации и появлению крупных дефектов. Для исправления дефектов полученные слитки переплавляют бестигельной зонной плавкой или подвергают горячему изостатическому прессованию и/или экструзии с последующей термической обработкой. Микроструктуры сплава Nb-10 ат. % Si после дуговой плавки и экструзии представлена на рисунке 10 [58]. Как видно, после обработки выделения ниобиевого твердого раствора (области светлого контраста) удлиняются в направлении экструзии внутри силицидной матрицы (области серого контраста).

Образование такой морфологии привело к повышению прочности сплавов на изгиб при комнатной температуре с 470 МПа до 880 МПа и трещиностойкостис 9,67 до 21,06 МПа·м^{1/2}. Следует отметить, что по прочности экструдированный сплав превосходил литой до 800 °С, тогда как при 1400 °С значение их прочности были близки (~200 МПа).

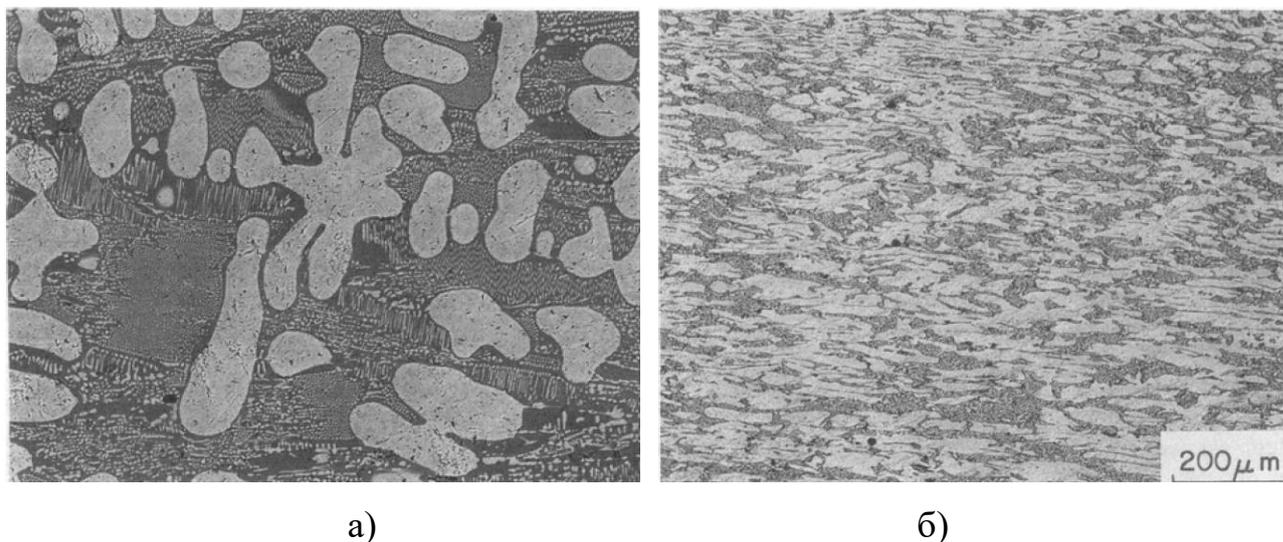


Рисунок 10 – Микроструктура сплава Nb-10 ат. % Si после: а – дуговой плавки, б – экструзии и термической обработки при 1500 °С в течении 100 часов [58].

В случае бестигельной зонной плавки в режиме направленной кристаллизации нагрев может осуществляться вольфрамовыми галогеновыми лампами, электронно-лучевым способом в вакууме или индукционным способом в защитной атмосфере. Принцип плавки заключается в расплавлении небольшого объема материала, и дальнейшем перемещении расплавленной зоны вдоль слитка. Преимуществом данного подхода является то, что можно работать с широким спектром материалов, однако существует и ряд недостатков. Во-первых, размеры образца ограничены поверхностным натяжением жидкости и размером горячей зоны. Обычно получают слитки в диаметре ~ 10 мм и длиной ~ 100 мм. Во-вторых, исходный материал должен обладать высоким уровнем однородности [59,60].

Направленная кристаллизация методом Бриджмена позволяет получать слитки большего диаметра – от 32 мм и более. Отличие данного метода состоит в том, что расплав вместе с тиглем выводятся контролируемым образом из области действия электромагнитного поля. Полученные способами НК материалы обладают высоким уровнем эксплуатационных свойств, что обусловлено

формированием однородной, высокодисперсной и ориентированной вдоль направления теплоотвода структурой (рис. 11) [61,62,63].

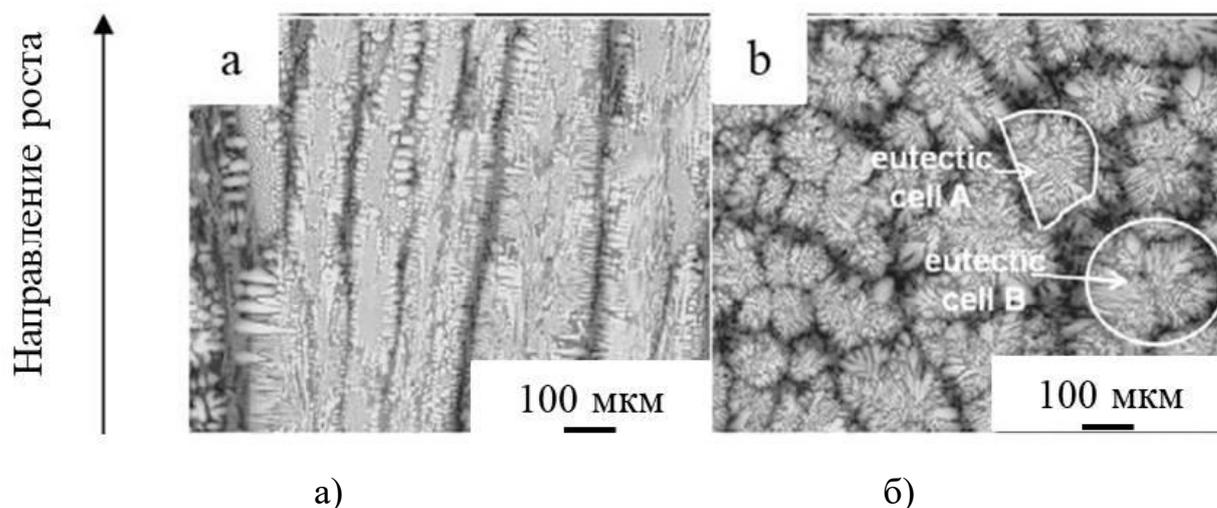


Рисунок 11 – Микроструктура сплава Nb-14Si-24Ti-10Cr-2Al-2Hf-0.1Y после направленной кристаллизации, выплавленного со скоростью 6 мм/мин, в продольном (а) и поперечном сечении (б). Стрелкой указано направления роста [61].

В работе [64] были получены образцы сплава Nb-25Ti-8Hf-2Al-2Cr-16Si (ат. %) двумя способами: экструзией при 1400 °С и искровым плазменным спеканием при 1325 °С. Оба материала имели метастабильную микроструктуру с зерном микронного размера. Во втором случае она была менее однородной из-за перепада температур во время проведения процесса (рис. 12 в). Дальнейший отжиг при 1400 °С в течении 24 часов приводил к стабилизации фаз, однако при этом происходило огрублению микроструктуры и размер зерна увеличивался. (рис. 12 б).

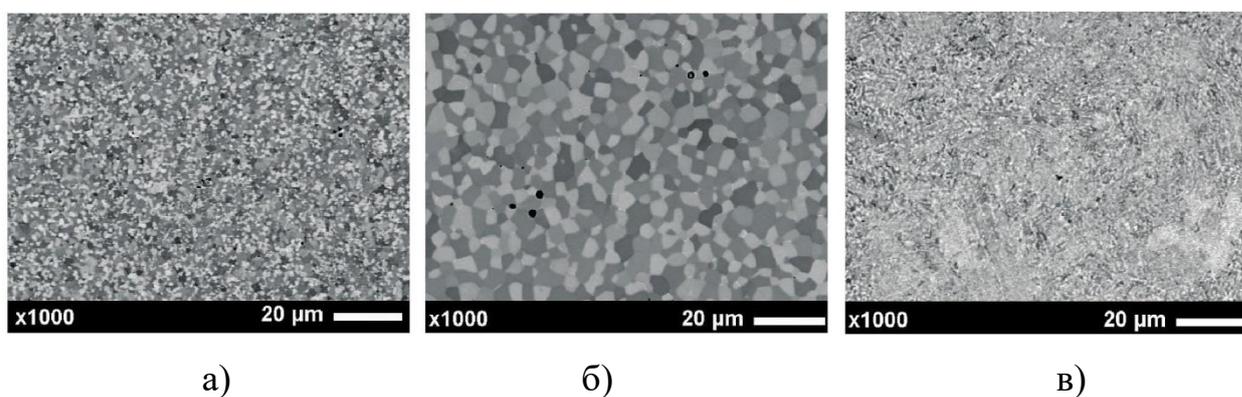


Рисунок 12 – Микроструктура сплава Nb-25Ti-8Hf-2Al-2Cr-16Si, изготовленного из порошка методом газовой атомизации, после: а – экструзии при 1400 °С, б – тот же образец после термической обработки при 1400 °С в течении 24 часов; с – искрового плазменного спекания [64].

В работе [65] авторы проводили исследования механических свойств многослойного композита Nb/Nb₅Si₃ в сравнении со сплавом Nb-17,5 ат. % Si после зонной плавки. Заготовку многослойного композита получали путем нанесения на ниобиевую фольгу суспензии Nb/Si при молярным соотношением Nb:Si=1:1. Фольги с покрытием были высушены в вакууме, уложены в стопки и спечены при температуре 1750 °С и давлении 30 МПа в течение 30 мин в вакууме. В дальнейшем полученный образец подвергался искровому плазменному спеканию. Микроструктура готового композита и его механические свойства представлены на рисунке 13.

Слоистый композит Nb/Nb₅Si₃ показал более низкое значение терциностойкости 11,2 МПа·м^{1/2}, чем сплав Nb-17,5Si после НК 14,5 МПа·м^{1/2} [66]. Это могло быть связано с двумя причинами. Во-первых, пластичность ниобиевого слоя была уменьшена из-за высокого содержания кислорода. Во-вторых, объемная доля ниобиевого твердого раствора была ниже, чем в сплаве НК. Предел прочности при сжатии составил 380 МПа для слоистого композита при 1400 °С, тогда как предел прочности сплава НК был на уровне 580 МПа при 1400 °С.

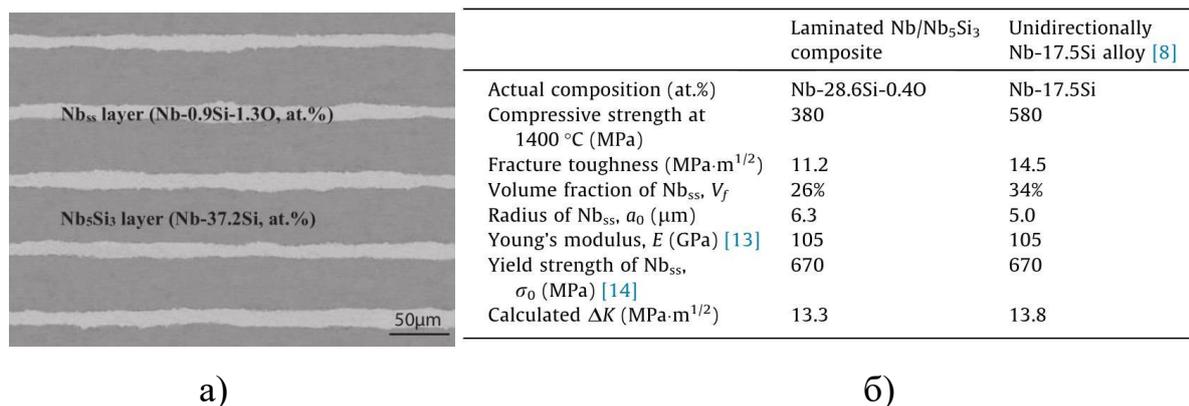


Рисунок 13 – Микроструктура многослойного композита Nb–Si после искрового плазменного спекания (а) и его механические свойства (б) [63].

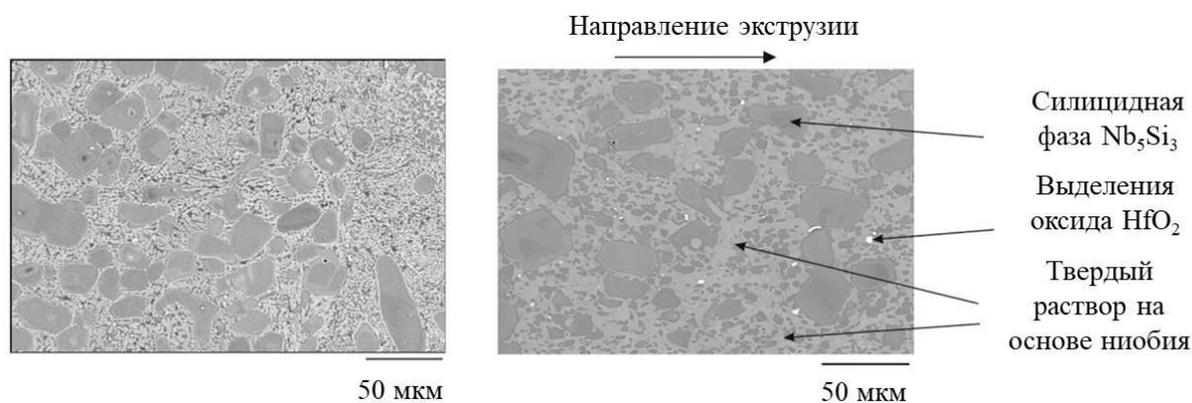
Разницу в прочности авторы связывают с тем, что в сплаве НК фаза Nb₃Si с направлением роста [001] имеет кратчайший вектор трансляции, что в свою очередь обеспечивает высокое сопротивление деформации в плоскости скольжения [001]. Таким образом, превосходная прочность на сжатие была достигнута, когда направление нагрузки было параллельно направлению роста Nb₃Si [67]. В слоистом композите в слое Nb₅Si₃ можно было наблюдать зерна Nb₅Si₃, ориентированные в случайном направлении, что снизило сопротивление деформации и привело к меньшему значению прочности.

В работе [Ошибка! Источник ссылки не найден.] был получен композит Nb-Si методом диффузионной сварки под давлением. В структуре преобладала объемная доля силицида Nb₅Si₃. Кроме того, были идентифицированы следы силицида NbSi₂, который образуется при температуре эвтектики 1400 °C (рис. 9). Кратковременная прочность на изгиб в температурном диапазоне 1350-1400 °C находилась на уровне 175-300 МПа.

Порошковые методы получения ниобиевых сплавов привлекли внимание возможностью контроля микроструктуры и проведения механической обработки при температурах значительно ниже температуры плавления материала. Порошки сплавов, имеющие в составе большое количество элементов (Nb, Mo, Ti, Hf и др.), получают с использованием дробления и помола слитков дуговой плавки или метода распыления вращающегося электрода, или способа газовой атомизации в

инертной атмосфере [68,70]. Далее порошки смешиваются в смесителях и компактируются путем холодного прессования. Полученные заготовки проходят спекание при 1500 °С в течении 3 часов и горячее изостатическое прессование (ГИП) при 1400 °С, давлении 200 МПа в течении 4 часов. Для достижения более высокой прочности и пластичности материала применяется окончательная обработка полученных компактов, которой является или экструзия при 1400°С с коэффициентом вытяжки 6:1 [71] или искровое плазменное спекание (spark plasma sintering (SPS)) [64,73].

В работе [71] методами ГИП и ГИП с последующей экструзией были получены порошковые композиты с составом Nb-24Ti-20Si-5Cr-3Hf-2Al (ат. %). Структура обоих материалов представляла собой матрицу твердого раствора ниобия (фаза светлого контраста), которая окружала выделения силицида ниобия Nb₅Si₃ (фаза темного контраста) различной формы (рис. 14). Видно, что процесс экструзии не привел к существенным изменениям микроструктуры.



а)

б)

Рисунок 14 – Микроструктура сплава Nb-24Ti-20Si-5Cr-3Hf-2Al после ГИП (а) и после экструзии (б) [71].

Данные механических свойств после испытаний на растяжение представлены на рисунке 15. Предел прочности сплава после ГИП повышался от 477 МПа при комнатной температуре до 639 МПа при 800 °С и снижался до 34 МПа при повышении до 1200 °С. Порог хладноломкости был зафиксирован в

районе 816 °С. Экструдированный сплав проявил более высокую прочность и пластичность при 1093 °С, чем сплав после ГИП, тем не менее при температуре порога хладноломкости он разрушился при меньшем напряжении 278 МПа. Низкий предел прочности и практически нулевая пластичность связаны с порами в материале, оставшимися даже после экструзии.

	Temperature		Elongation	
	(°C)	YS (MPa)	UTS (MPa)	(A Pct)
Hot-isostatically pressed	RT	—	477	0
	538	—	639	0
	800	—	617	0
	1000	207	234	5.3
	1093	81	95	8.41
	1200	27	34	14.8
Extruded	816	—	278	0.1
	1093	95	122	26.8*

*The terms $\sigma_{p0.2}$ and σ_m are the 0.2 pct YS and the UTS, respectively; A is the (plastic) strain to failure.

Рисунок 15 – Результаты испытаний на растяжение сплава Nb–24Ti–20Si–5Cr–3Hf–2Al (ат. %) после ГИП и после экструзии, полученных при скорости деформации 10^{-4} c^{-1} [71].

Температурные зависимости пределов прочности и удлинения порошковых сплавов приведены на рисунке 16. Для сравнения также представлены прочностные данные литого сплава MASC с направленной структурой. Во всем температурном диапазоне сплав MASC демонстрирует плавное снижение значений предела прочности от 850 МПа при комнатной температуре и до 400 МПа при 1200 °С. Близкие значения пределов прочности при растяжении получены как для сплава НК, так и для ПМ в температурном диапазоне от 500-900 °С. При температурах выше 1000 °С сплав НК по прочности превосходил сплав ПМ, предел прочности которого резко снижался с 234 МПа при 1000 °С до 34 МПа при 1200 °С. Высокие свойства сплава MASC были связаны с его строгой текстурой и большим содержанием гафния, эффективно упрочняющего ниобиевый твердый раствор.

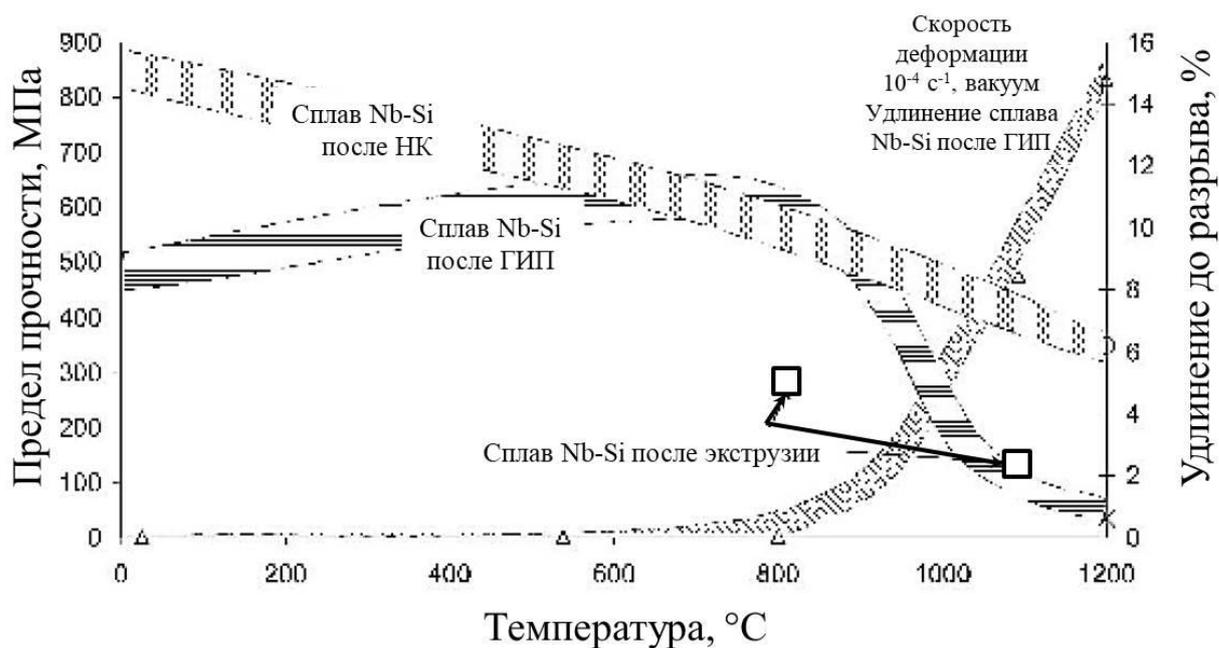


Рисунок 16 – Температурная зависимость пределов прочности на растяжение сплавов Nb-Si после ГИП (1), экструзии (2) и направленной кристаллизации (сплав MASC) (3), а также температурная зависимость удлинения сплава после ГИП (4) [71].

Все перечисленные методы успешно применимы в лабораторных масштабах для разработки составов сплавов и исследования их свойств. Тем не менее, для изготовления деталей сложной конфигурации с коммерческой точки зрения на данный момент наиболее перспективным способом является метод выплавки в режиме направленной кристаллизации в керамических формах по выплавляемым моделям.

1.4.2 Высокотемпературная кратковременная прочность сплавов

Пределы прочности и текучести сплавов ниобий-кремний с равноосной и направленной структурами достаточно хорошо изучены при комнатной температуре и в интервале 1200-1400 °C, т.е. при высоких температурах, где предполагается их эксплуатация [72-79]. Следует отметить, что большинство

статей написано по определенному шаблону, а именно, приводятся два - три частных значения прочностных характеристик, полученных путем растяжения или сжатия образцов различных размеров и формы из сплавов разных составов, испытанных в вакууме или в аргоне при указанных выше температурах. На основе этих отрывочных данных трудно представить истинное изменение прочностных характеристик сплавов ниобий-кремний в широком температурном интервале. Однако при расчетах конструкционной прочности лопаток ГТД необходимо знать пределы прочности и жаропрочности как при средних рабочих температурах замка лопатки, так и при высоких температурах пера лопатки.

Для нахождения общих закономерностей изменения пределов прочности в широком температурном интервале при различных видах нагружения были использованы литературные данные, относящиеся к образцам с равноосной структурой, которые были получены многократным вакуумным дуговым переплавом сплавов эвтектического состава, и образцов с направленной структурой, полученным методом электронно-лучевой зонной плавки. Несмотря на то, что данные соответствовали различающимся системами легирования сплавов Nb-Si и были определены при испытаниях различных типов образцов, такой подход представляется обоснованным для определения тренда температурной зависимости прочности выбранного класса сплавов, поскольку базируется на следующих положениях. Значения прочностных характеристик выбраны для сплавов эвтектического состава с примерно одинаковой объемной долей силицидов 40-45 % (соответствует содержанию 16-20 ат. % Si), являющихся основной упрочняющей фазой и вносящей основной вклад в прочность сплавов. Выбранные сплавы имели также однотипный состав: матрицей являлся легированный твердый раствор ниобия с ОЦК решеткой, а армирующей фазой – силицид $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ с тетрагональной решеткой или $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ с гексагональной решеткой.

Результаты такой обработки приведены в таблицах 2 и 3, а на рисунках 17 и 10 в графической форме представлены температурные зависимости средних значений пределов прочности на растяжение и сжатие образцов с равноосной и

направленной структурами. Для сравнения на рис. 9 представлена температурная зависимость предела прочности монокристаллов никелевого жаропрочного сплава IV поколения ВЖМ-6 с ориентацией [001] (кривая 3).

Таблица 2 – Пределы прочности на растяжение при различных температурах сплавов системы Nb-Si с равноосной и направленными структурами.

Температура, °С	Равноосная структура		Направленная структура	
	σ_B^p , МПа	Ссылка	σ_B^p , МПа	Ссылка
20	550	[80]	770	[84]
	413	[81]	778	[86]
			890	[87]
700	-		590	[84]
1000	-		429	[84]
1100	-		425	[84]
			435*	
1200	450	[82]	540**	
	460	[83]	370	[84]
	530	[78]	455**	
	496	[84]	460	[83]
		530	[80]	
		445**		
1300	336	[82]	355	[82]
	355	[83]	336	[83]
	360	[80]	360	[80]
			300*	
1400	338	[82]	240	[80]
	249	[83]		
	250	[80]		
	230	[85]		

Примечания. 1. Символом * отмечены результат испытаний, полученный в ИФТТ в вакууме, символом ** - результат испытания образца с защитным покрытием на воздухе в ВИАМ. 2. Прочерк - нет данных

Пределы прочности монокристаллов НЖС вначале обнаруживают слабое температурное понижение, а затем прочность повышается, достигая максимума при температуре 800 °С, после чего следует резкое разупрочнение. Пределы прочности при растяжении сплавов с направленной структурой вначале также

монотонно уменьшаются с температурой, а затем незначительно возрастают, достигая максимума в районе 1200 °С. При этом, до температуры 1150 °С, прочность монокристаллов НЖС превосходит таковую для сплавов Nb-Si. Выше этой температуры прочность сплавов Nb-Si увеличивается и достигает максимума, превышающего в два раза прочность монокристаллов НЖС.

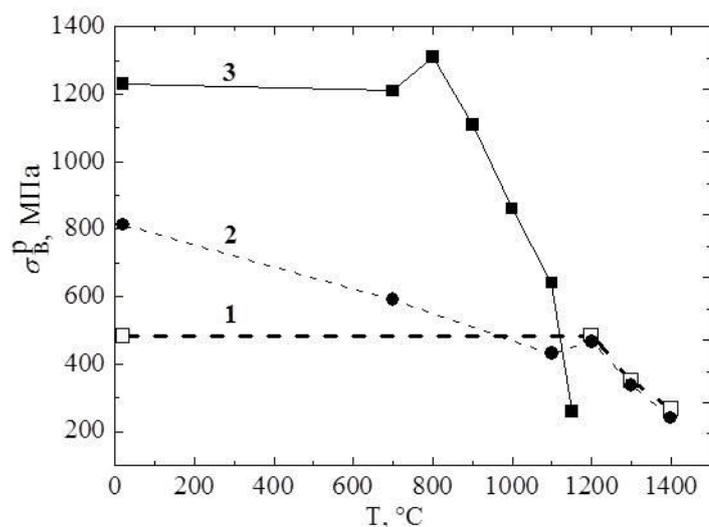


Рисунок 17 – Температурная зависимость пределов прочности на растяжение сплавов Nb-Si с равноосной (1) и направленной структурами (2), а также монокристаллов никелевого жаропрочного сплава ВЖМ-6 (3).

Интересно сравнить температурную зависимость пределов прочности сплавов Nb-Si с равноосной (кривая 1) и направленной структурами (кривая 2). При низких и средних температурах сплавы с направленной структурой прочнее сплавов с равноосной структурой. Кроме того сплавы с равноосной структурой обладают аномальной температурной зависимостью прочности, а именно с повышением температуры прочность увеличивается, достигая максимального значения при 1200 °С. При этой температуре равноосные и направленные сплавы обладают максимальной прочностью, а выше этой температуры тип структуры не влияет на прочность и разупрочнение происходит с одинаковой скоростью.

Аномальной температурной зависимостью пределов текучести и прочности обладают многие упорядоченные интерметаллиды, в частности хорошо известный интерметаллид γ' -Ni₃Al, частицы которого являются основной упрочняющей фазой в НЖС. Этим объясняется наличие максимума при 800°C на кривой температурной зависимости предела прочности для монокристалла ВЖМ-6.

Особенность температурной зависимости пределов прочности при сжатии образцов с равноосной и направленной структурами заключается в незначительном превосходстве прочности последних во всем исследованном интервале температур (рис. 18). Абсолютные величины частных значений пределов прочности при сжатии до температуры 1000 °С в 3-5 раз превосходят таковые при растяжении, тогда как в пределах высокотемпературного интервала 1200-1400 °С эти характеристики весьма близки.

Таблица 3 – Пределы прочности на сжатие при различных температурах сплавов системы Nb-Si с равноосной и направленными структурами.

Температура, °С	Равноосная структура		Направленная структура	
	σ_B^c , МПа	Ссылка	σ_B^c , МПа	Ссылка
20	1779	[88]	1950	[88]
	1775	[89]	1975	[89]
	1900	[90]		
1000	1600	[91]	-	
1100	1200	[92]	-	
1200	500	[92]	-	
	510	[93]		
	770	[94]		
	348	[95]	519	
1250	326	[96]	445	[96]
	300	[97]	415	[96]
	300	[97]		
	264	[97]		
1350	225	[98]	275	[98]
	330	[99]	430	[99]
1400	220	[93]	-	
Примечание. Прочерк - нет данных				

На кривой 2 (рис. 18) в интервале 1200-1250 °С заканчивается резкое разупрочнение при испытаниях на сжатие. Согласно [82,83] в указанном интервале происходит переход от хрупкого к вязкому разрушению сплавов. Это подтверждается видом кривых деформации и фрактографическими исследованиями изломов образцов после испытаний: хрупкое разрушение до 1200 °С и вязкое выше этой температуры.

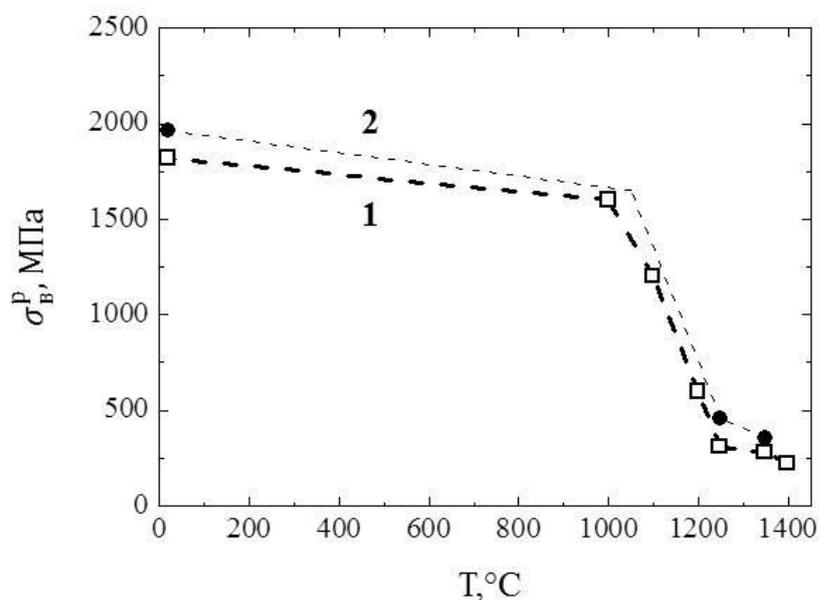


Рисунок 18 – Температурная зависимость пределов прочности на сжатие сплавов Nb-Si с равноосной (1) и направленной структурами (2).

По-видимому, дислокационные механизмы деформации силицидов в интервале 1200-1250 °С определяют характер деформации и разрушения сплавов в целом. Температурное изменение прочности монокристаллов НЖС и сплавов Nb-Si можно объяснить исходя из рассмотрения механизмов упрочнения.

В сплавах Nb-Si, как и в НЖС, имеет место два типа упрочнения: твердорастворное упрочнение ниобиевой матрицы, в результате растворения в ней легирующих элементов, и композиционное упрочнение за счет направленных пластин силицида ниобия Nb₅Si₃, объемная доля которых составляет 40-45 %. Однако в отличие от НЖС, у которых при повышении температуры частицы

упрочняющей γ' -фазы постепенно растворяются, и при высоких температурах осуществляется только твердо растворное упрочнение матрицы, объемная доля силицидов в сплавах Nb-Si остаётся постоянной при повышении температуры испытания вплоть до температуры начала их растворения, равной 1600 °С. Таким образом, при высоких температурах в сплавах Nb-Si упрочнение осуществляется двумя механизмами: твердорастворным - матрицы ниобия и композиционным - силицидами ниобия Nb_5Si_3 . Этим и объясняется превосходство по прочности сплавов Nb-Si над монокристаллами НЖС при высоких температурах.

1.4.3 Высокотемпературная ползучесть сплавов

Сопротивление ползучести является одним из главных факторов, определяющих жаропрочность высокотемпературных конструкционных материалов. Основной задачей материаловедов в настоящее время является получение материала, деформация которого за 100 ч при температуре 1200 °С и напряжении 170 МПа не превышает 1 %. Этим условиям соответствует значение скорости деформации ползучести $2,78 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ [100].

В литературе очень мало данных о влиянии состава сплава на механизмы высокотемпературной деформации и упрочнения сплавов ниобий-кремний при температурах выше 1200 °С. Для выявления действующих механизмов рассматривают энергию активации ползучести Q , а также показатель степени n , характеризующий чувствительность скорости ползучести к увеличению напряжения.

В 90-е годы Р. R. Subramanian и др. провели первые работы [101] по исследованию ползучести силицида Nb_5Si_3 в температурном интервале 1200-1400°С и уровне напряжений от 52 до 174 МПа (рис. 19) при испытаниях на сжатие.

Силицид Nb_5Si_3 имеет упорядоченную тетрагональную структуру с 32 атомами на ячейку в обеих аллотропических модификациях, α - Nb_5Si_3 ($a = 0,656$ нм; $c = 0,656$ нм) и β - Nb_5Si_3 ($a = 1,000$ нм; $c = 0,507$ нм) [102]. Авторы полагали,

что в связи большим количеством атомов на элементарную ячейку, дислокационная ползучесть маловероятна, поскольку в структуре предполагается большой вектор Бюргера и сложная структура ядра дислокации. Основываясь на показателе степени $0,8 \pm 0,2$ и энергии активации ползучести $Q = 234$ кДж/моль в температурном интервале $1200-1400$ °С, Р. Р. Subramanian и др. предположили, что пластическая деформация Nb_5Si_3 , вероятно, происходит по механизму диффузионной объемной ползучести Набарро-Херринга, при этом лимитирующим процессом является объемная диффузия ниобия в Nb_5Si_3 . Однако при температуре 1400 °С и напряжении выше 174 МПа показатель n вырос до $2,2$, что предполагает изменение значения энергии активации. Несмотря на то, что силицид продемонстрировал низкую скорость ползучести, он не мог быть применен в качестве конструкционного материала в связи с его неудовлетворительной пластичностью.

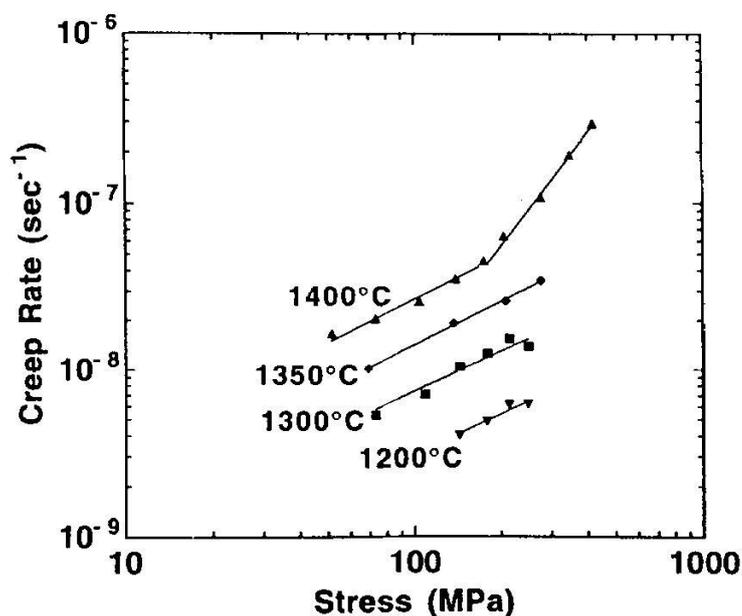


Рисунок 19 – Зависимость скорости ползучести от напряжения для силицида Nb_5Si_3 . Испытания проведены на сжатие в температурном интервале $1200-1400$ °С [101].

В. Р. Bewlay и др. изучали ползучесть направленно закристаллизованных ниобиевых сплавов при испытаниях на сжатии и растяжении в температурном

диапазоне от 1000 до 1200°C [103,104]. Разработанные сплавы продемонстрировали скорости деформации ползучести $< 3 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ при 1200 °C и напряжении 140 МПа. Авторы также проводили исследования влияния легирующих элементов, таких как Hf, Ti, Cr, Al, Mo, и Si, на ползучесть материалов. На рисунке 20 представлены результаты таких работ для сплавов состава Nb-Ti-Hf-Si в сравнении с двойными сплавами Nb-Si и отдельно выплавленными основными структурными составляющими Nb и Nb₅Si₃.

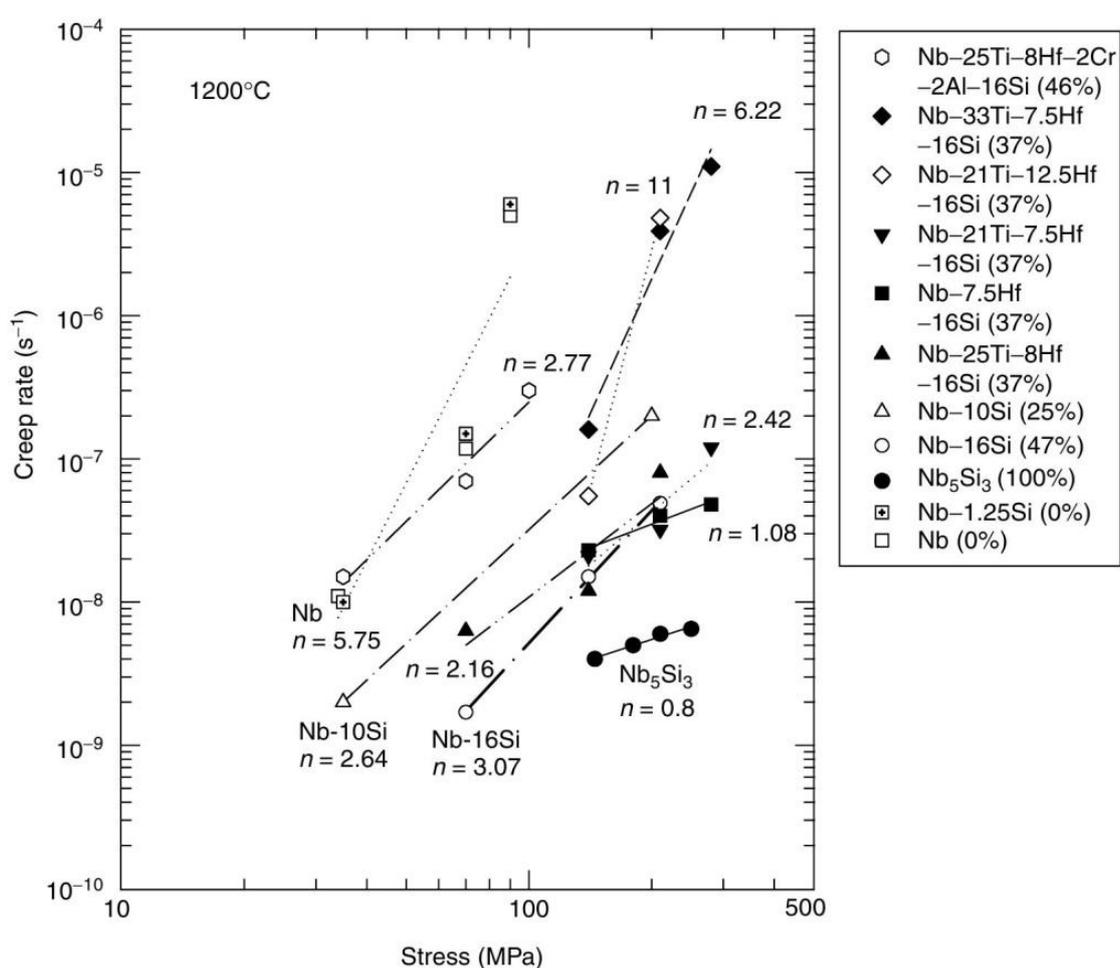


Рисунок 20 – Зависимость скорости деформации ползучести от напряжения для чистого ниобия, силицида Nb₅Si₃ и сплавов системы Nb-Si.

В отличие от двухкомпонентных, характеристики ползучести многокомпонентных образцов изменяются в широком диапазоне. К примеру, показатель степени n , который демонстрирует чувствительность скорости

деформации к нагрузке, для материалов на основе системы Nb-Ti-Hf-Si варьирует от 1,08 до 11, тогда как для двухкомпонентных сплавов Nb-Si составляет от 2 до 3, а для Nb₅Si₃ имеет значение близкое к 1.

Было установлено, что скорость деформации ползучести возрастает с увеличением содержания Ti и Hf, причем наиболее значительный эффект проявляется при напряжениях выше 210 МПа. Во избежание такого влияния В. Р. Bewlay и др. предположили, что соотношение Ti:Hf в ниобиевых сплавах должно быть менее 3, а содержание Ti не превышать 21 ат. %, так как высокая концентрация данных элементов приводит к образованию и стабилизации силицидной фазы Ti₅Si₃, которая имеет низкое сопротивление ползучести.

Варьируя содержание кремния в составе композитов можно изменять объемную долю силицидной составляющей в микроструктуре, что в свою очередь позволяет управлять прочностными характеристиками материала. В работе [105] исследовали ползучесть композита Nb-25Ti-8Hf-xSi (где x – содержание кремния в атомарных процентах). Испытания на сжатие были проведены при 1200 °С и напряжениях от 140 до 280 МПа. Объемная доля силицидной составляющей изменялась от 30 до 70 % при увеличении содержания Si от 12 до 22 ат. %. Скорость деформации ползучести снижалась при увеличении содержания Si, при этом минимальные значения достигались при 18 ат. % Si, что соответствовало объемной доле силицида 60 %. Выше этой концентрации скорость ползучести и объемная доля силицида возрастали. Авторы предположили, что при содержании Si менее 12 % сопротивление ползучести материала контролируется ползучестью твердого раствора на основе ниобия, и следовательно обладает высокими скоростями. При содержании Si более 20 ат. % ползучесть контролируется образованием микротрещин в силициде.

В работе [106] исследована высокотемпературная деформация сплава Nb-18,1Si-1,5Zr ат. % +100 ppm Mg, полученного дуговой плавкой. Испытания на сжатие были проведены в температурном диапазоне 1200-1350 °С. Значение показателя степени n составило 4,8, что несколько выше стандартного значения n~3 для данных материалов. Рассчитанное значение Q находилось на уровне

350 кДж/моль. Авторы предположили, что пластическую деформацию контролирует диффузия ниобия, поскольку полученное значение соответствовало значению энергии активации самодиффузии Nb 350-450 кДж/моль [107, 109].

В работе [109] исследовали механизмы деформации ползучести сплава Nb-18 ат. % Si, изготовленного методом порошковой металлургии и методом направленной кристаллизации. Микроструктура сплавов представляла собой ниобиевую матрицу, армированную силицидом Nb_3Si . Значения характеристик ползучести в диапазоне 1200-1400°C составили $n = 1,8$, $Q = 565$ кДж/моль и $n=1,4$, $Q=358$ кДж/моль для образцов, изготовленных методом направленной кристаллизации и порошковой металлургии, соответственно. Авторы предположили, что механизмом высокотемпературной ползучести является диффузионная ползучесть, причем высокое значение Q связано с одновременной деформацией обеих фаз.

Авторы работы [110] исследовали деформационное поведение сплава Nb-15Si-22Ti-5Cr-2,5Hf-3Al, полученного дуговой плавкой. Фазовый состав состоял из трех фаз: твердого раствора на основе ниобия и силицидов $\alpha-Nb_5Si_3$ и $\gamma-Nb_5Si_3$. Энергия активации ползучести составила 366 кДж/моль при 1200-1300°C.

В Японии [111] проводили исследования влияния легирования на характеристики высокотемпературной ползучести сплавов Nb-Si такими элементами, как молибден, вольфрам и гафний. На рисунке 21 представлены зависимости скорости деформации ползучести от напряжения при 1500 °C для нескольких сплавов с твердорастворным упрочнением Nb-Mo-W и силицидным упрочнением Nb-16Si-Mo-W, а также для чистого силицида Nb_5Si_3 [101].

Сопротивление ползучести улучшалось с увеличением содержания молибдена и вольфрама как и в тройных сплавах, так и в сплавах с силицидным упрочнением. Наилучшую скорость деформации продемонстрировал направленно закристаллизованного сплав состава Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf (ат. %). Для него были рассчитаны показатель степени $n = 2,4$ и энергия активации $Q = 675$ кДж/моль. Принимая во внимание значение Q и имеющиеся литературные данные по значениям энергии активации для молибдена и

вольфрама в ниобии, 511 кДж/моль и 653 кДж/моль [112], соответственно, авторы предположили, что процесс ползучести в этом сплаве контролируется скоростью диффузии вольфрама в твердом растворе ниобия.

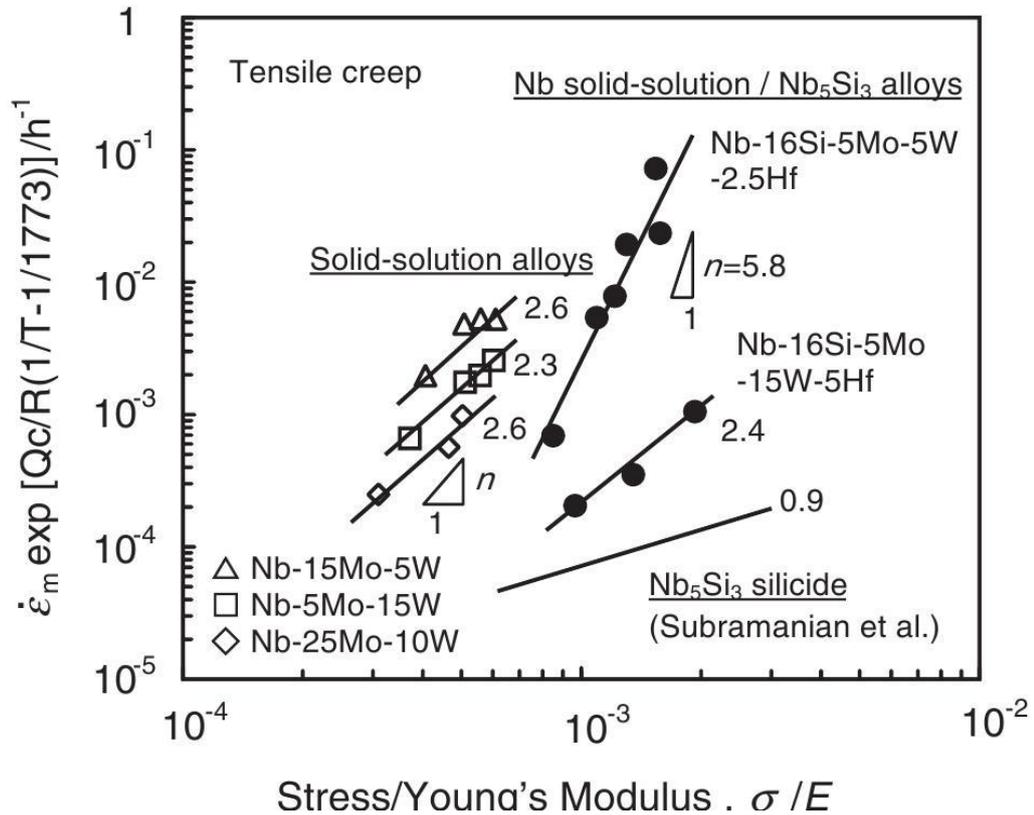


Рисунок 21 – Результаты испытаний на сжатие в режиме ползучести для ниобия и сплавов Nb-Si, легированных молибденом, вольфрамом и гафнием [111].

Приведенные выше данные свидетельствуют о малом количестве экспериментальных данных о характеристиках ползучести и их связи с составом и структурой исследованных сплавов системы Nb-Si. Это затрудняет определение присущим им механизмов высокотемпературной деформации, имеющей важное значение для практического применения таких материалов.

1.5 Выводы

В течение последних 30 лет проводятся исследования по разработке высокотемпературных эвтектических сплавов системы Nb-Si, которые, наряду со сплавами систем Nb-Al и Mo-Si-B, рассматриваются в качестве нового поколения жаропрочных конструкционных материалов. Преимущество сплавов на основе таких систем элементов, перед никелевыми состоит в том, что они обладают высокими температурами плавления (выше 1700 °С) и более низкими плотностями (порядка 6,6-7,5 г/см³ в зависимости от состава). Кроме того, для их легирования не используют такие дорогие дефицитные легирующие элементы, как рений и рутений. Эти сплавы имеют близкие значения вязкости разрушения (в пределах 10-20 МПа·м^{1/2} в зависимости от состава) и кратковременной прочности (1200-400 МПа при испытаниях на сжатие и 450-240 МПа при испытаниях на растяжение в температурном интервале 1100-1400°С) в области ожидаемых температур. Преимуществом сплавов Nb-Si по сравнению со сплавами Nb-Al и Mo-Si-B является более высокое сопротивление ползучести.

Получение сплавов Nb-Si возможно как традиционными методами плавки, так и методами порошковой металлургии. В настоящее время рассматриваются новые методы получения многослойных композитов Nb-Si, к примеру – искровое плазменное спекание, диффузионная сварка под давлением. Тем не менее в диссертационной работе предпочтение было отдано индукционной плавке в режиме направленной кристаллизации, так как сплавы с направленной структурой демонстрируют наилучшие прочностные свойства в широком диапазоне температур.

Анализ литературных источников, посвященных сплавам системы Nb-Si за период 1990-2018 гг. показал, что в основном они посвящены изучению влияния легирующих элементов на структуру, фазовый состав и механические свойства сплавов, исследованиям термической стабильности микроструктуры сплавов, и расчетам температурной зависимости прочностных свойств. Тем не менее данные направления исследований остаются актуальными.

Существенный недостаток сплавов Nb-Si состоит в том, что они являются хрупкими материалами и с трудом подвергаются механической обработке при

изготовлении деталей и образцов для проведения испытаний. По этой причине прочностные свойства таких материалов часто определяют методами изгиба или сжатия из-за простоты изготовления образцов. Полученные такими способами механические характеристики удобны для экспрессной оценки прочности материала на стадии его разработки. Однако они не пригодны для инженерных прочностных расчетов деталей из них изготовленных. Установление корреляционной зависимости между значениями прочности при изгибе и растяжении для сплавов Nb-Si позволит сравнивать свойства исследуемых образцов с другими материалами, для которых основными методами испытания являются испытания на растяжение.

В научной литературе представлено небольшое количество работ по исследованию сопротивления ползучести сплавов системы Nb-Si при температурах 1200-1300°C в зависимости от их фазового состава и методов получения. В связи с этим, исследования возможности управления структурой за счет рационального легирования и выбора оптимальных технологических параметров плавки остаются актуальными. Практически незатронутыми остались вопросы высокотемпературной деформации и упрочнения, решение которых позволит найти пути повышения эксплуатационных свойств исследуемых материалов.

Основными механизмами упрочнения сплавов Nb-Si является твердорастворное упрочнение ниобиевой матрицы за счет растворения в ней легирующих элементов и композиционное – силицидами ниобия Nb_3Si и/или Nb_5Si_3 . Именно силицид Nb_5Si_3 дает основной вклад в жаропрочность сплавов, формируя мелкодисперсную структуру, эффективно тормозящую движения дислокаций.

Несмотря на большой интерес к сплавам системы Nb-Si, они до сих пор остаются преимущественно объектом лабораторных исследований и практически не применяются в авиационной промышленности, в связи с чем исследование влияния процесса получения и особенностей легирования на структуру и свойства сплавов остается актуальной задачей.

1.6 Цели и задачи

На основании анализа литературных источников определена основная цель диссертационной работы, которая заключалась в разработке сплава на основе системы Nb-Si, обладающего высокими эксплуатационными характеристиками при температуре 1300 °С с учетом особенностей его выплавки и структурно-фазового состояния.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. В главе 3 исследования нелегированного сплава системы Nb-Si эвтектического состава

- получить образцы сплавов эвтектического состава нелегированной и легированной системы Nb-Si.

- разработать технологические схемы для получения однородных слитков сплавов системы Nb-Si заданного состава и их переплавки методом направленной кристаллизации;

- исследовать изменения структурно-фазового состояния и кратковременной прочности при 1300 °С в зависимости от способа выплавки и скорости вытягивания слитка при направленной кристаллизации образцов сплавов нелегированной системы Nb-Si.

2. В главе 4 исследования легированного сплава системы Nb-Si-X эвтектического состава:

- разработать систему легирования и исследовать ее влияние на формирование микроструктуры и механические свойства, такие как кратковременная прочность при комнатной температуре и 1300 °С и ползучесть при 1300 °С для сплавов системы Nb-Si-X.

- провести оценку влияния скорости вытягивания слитка при направленной кристаллизации на микроструктуру и механические свойства 1300 °С сплавов системы Nb-Si-X.

- исследовать микроструктуры и механических свойства, таких как трещиностойкость при комнатной температуре, кратковременная прочность и

характеристики ползучести в температурном интервале 1200-1300 °С, для сплавов легированной системы Nb-Si-X с различным соотношением твердый раствор на основе ниобия - твердый раствор на основе силицида.

- установить механизмы деформации и разрушения при испытаниях в режиме высокотемпературной ползучести жаропрочных сплавов на основе ниобия с силицидным упрочнением.

- найти корреляционную зависимость при температуре 1300°С между значениями кратковременной и длительной прочности при изгибе и растяжении сплавов системы Nb-Si-X.

Глава 2. Изготовление сплавов и методы их исследования

Исходные сплавы получали индукционной плавкой во взвешенном состоянии (левитационной плавкой) сплавлением следующих компонентов:

- ниобиевый лист Nb-1 толщиной 0,1 мм (ТУ 48-19-284-84) [113],
- кремний полупроводниковой чистоты (ГОСТ 26239.1-84) [124],
- слиток титана йодидный (ТУ 48-4-282-86) [125],
- молибден (штабик) [126],
- гафний ГФИ-1 (ГОСТ 22517-77) [128],
- цирконий йодидный (ТУ 95 46-97) [129],
- алюминий А 999 (ТУ 48-5-24-72) [130],
- хром электролитический ЭРХ-1 (ТУ 14-22-144-2000) [131],
- порошок иттрия ИтМ-1 (ТУ 48-4-208-72) [132].

В первых экспериментах для получения направленной структуры слитки после левитационной плавки переплавляли электронно-лучевой зонной плавкой в режиме направленной кристаллизации. Однако, как будет показано в главе 3, данный метод не позволил получить стабильной структуры и высоких прочностных характеристик материалов, в связи с чем, в дальнейшем было принято решение его заменить на индукционную плавку в режиме направленной кристаллизации.

2.1 Метод индукционной плавки во взвешенном состоянии

Для получения прекурсоров требуемого состава применялась индукционная плавка во взвешенном состоянии в атмосфере аргона. Высокая чистота и однородность химического состава образцов при этом обеспечивалась отсутствием контакта расплава в момент плавки со стенками тигля и интенсивным его перемешиванием под действием постоянного и переменного электромагнитных полей. Шихтовую заготовку в виде спрессованной таблетки массой 18 грамм помещали внутрь индуктора установки индукционной плавки. Для более эффективного взаимодействия компонентов, таблетку отжигали при

1000 °С в течение 1 минуты. После серии отжигов полностью расплавленную каплю выливали в массивную медную изложницу. Выплавленные таким способом образцы представляли собой цилиндры диаметром 8 и длиной 50 мм.

2.2 Метод электронно-лучевой зонной плавки в режиме направленной кристаллизации

При использовании для проведения направленной кристаллизации печи для электронно-лучевой плавки по понятным причинам невозможно заменить вакуум атмосферой аргона. В связи с этим для снижения потерь легирующих элементов при такой плавке была принята схема, при которой переплавляемый образец помещали в трубчатый тигель из оксида циркония, стабилизированного иттрием, а роль анода выполняла вольфрамовая труба, в которую помещали тигель с образцом. Схема такого устройства показана на рисунке 22.

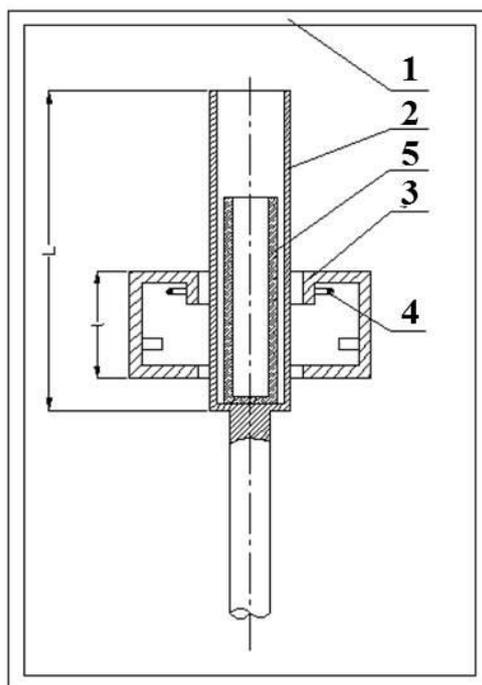


Рисунок 22 – Схема устройства для осуществления направленной кристаллизации сплава Nb-Si: 1 – вакуумная камера, 2 – анод из вольфрамовой трубки, 3 – катодный узел с системой фокусирующих экранов, 4 – кольцевой катод из вольфрамовой проволоки, 5 – тигель из двуокиси циркония.

Технологическая схема плавки состоит при этом в следующем. Катодный узел, который имеет возможность перемещаться относительно анода вдоль их общей оси, нагревает пучком электронов вольфрамовый анод, создавая в нем локальную высокотемпературную зону. Анод в свою очередь нагревает световым излучением тигель с образцом, что приводит к плавлению образца в определенной по высоте зоне.

Снижение потери кремния при таком виде плавки обеспечивается тем, что равновесная концентрация паров кремния создается не во всей вакуумной камере установки, а только в относительно малом объеме внутри тигля. Плавку осуществляли при температуре 2000 °С со скоростью вытягивания слитка 1 мм/мин.

2.3 Метод индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации

Слитки левитационной плавки были переплавлены методом направленной кристаллизации по оптимальному режиму на модифицированной вакуумной ростовой установке Кристалл-5 (рис. 23) с индукционным нагревом в атмосфере высокочистого аргона [133]. В центре индуктора установлен цилиндрический концентратор из высокоплотного графита, который нагревается за счет индукционного электрического тока, что позволяет достичь в рабочей зоне температур свыше 2000 °С.

Перед началом плавки в трубку двуокиси циркония закладывали слитки и сочленяли ее с вольфрамовым стержнем. Стержень выполнял роль кристаллизатора-холодильника. Собранный таким образом конструкцию устанавливали внутрь индуктора. Далее при достижении вакуума $1,3 \cdot 10^2$ Па. и температуры 1150 °С напускали аргон $3 \cdot 10^4$ МПа. Температура, при которой образец был полностью в расплавленном состоянии, находилась в диапазоне 1800-1950 °С в зависимости от состава исследуемого сплава. После 15 минутной выдержки при температуре плавления тигель с вольфрамовым кристаллизатором выводили из горячей зоны с заданной скоростью.

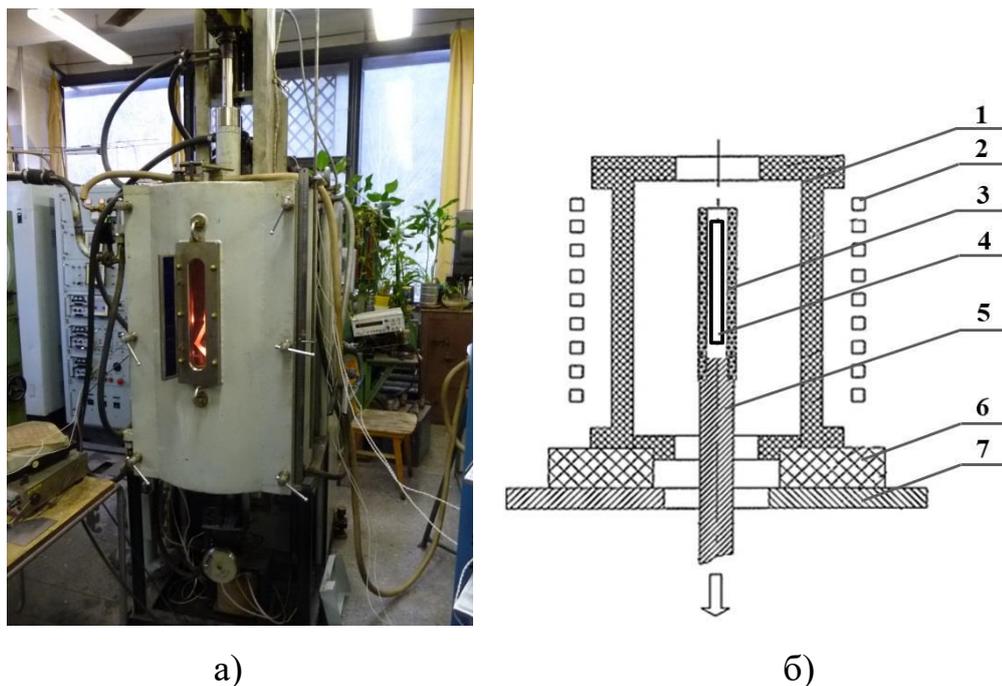


Рисунок 23 – Общий вид установки для направленной кристаллизации (а).
 Схема установки для направленной кристаллизации (б): 1, 6 – детали из графита, образующие тепловую зону установки, 2 – медный водоохлаждаемый индуктор, 3 – тигель, 4 – образец, 5 – теплопроводник-держатель тигля с образцом, 7 – опорный диск.

Отвод тепла от вольфрамового холодильника происходил за счет излучения на холодные стенки камеры установки. Полученный слиток имел вид цилиндра высотой 100 мм и диаметром 9 мм.

2.4 Приготовление металлографических шлифов и исследование микроструктуры

Перед началом проведения металлографического анализа, все образцы подвергались стандартной пробоподготовке, включающей в себя следующие этапы:

- вырезание образцов из слитков методом электроэрозионной резки в масляной ванне;

- шлифовка поверхности образца на шлифовальной бумаге SiC с зернистостью от 240 до 1200;
- полировка поверхности образца до зеркального блеска с помощью коллоидной суспензии оксида кремния с размером частиц 0,05 мкм на полировочном сукне;
- промывка в ультразвуковой ванне в спирте или в ацетоне.

Исследования микроструктуры, включающие получение изображений объектов во вторичных и отраженных электронах и рентгеноспектральный микроанализ сплавов, были проведены на цифровых электронных сканирующих микроскопах TescanVega II XMU и CamScan MV230 Института Экспериментальной Минералогии РАН. Микроскопы имеют W-катоды и оснащены YAG-детекторами вторичных и отражённых электронов и энергодисперсионными рентгеновскими микроанализаторами. На этих приборах также исследовали поверхности разрушения образцов после испытаний на кратковременную прочность. Расчет объемных долей фаз был проведен с помощью программы обработки изображений Atlas.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном характеристическом K α -излучении молибдена с длиной волны 0,071069 нм. Рентгенограммы снимали как с полированных поверхностей слитков, так и с порошков, полученных трением друг о друга кусочков исследуемых образцов сплавов. Интервал углов 2θ , в котором проводили съемку, составлял 10 – 30°, шаг съемки – 0,05°, экспозиция на точку съемки 1 сек.

2.5 Определение трещиностойкости

Оценка трещиностойкости при комнатной температуре проводилась на образцах прямоугольного сечения с размерами 6×3×30 мм с боковым надрезом (рис. 24) путем испытаний на трехточечный изгиб в условиях плоской деформации.

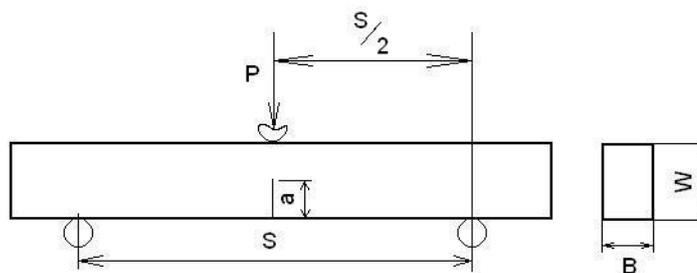


Рисунок 24 – Схема испытаний образцов.

Критический коэффициент интенсивности напряжений K^* вычислялся по максимальной нагрузке с использованием формулы в обозначениях источника [122]:

$$K^* = \frac{P^* S}{BW^{3/2}} f(a/W), \quad (1)$$

где P^* – максимальная нагрузка;

S – расстояние между крайними опорами;

B – толщина образца;

W – высота образца;

a – длина надреза;

$$f(a/W) = 2.9(a/W)^{1/2} - 4.6(a/W)^{3/2} + 21.8(a/W)^{5/2} - 37.6(a/W)^{7/2} + 38.7(a/W)^{9/2}.$$

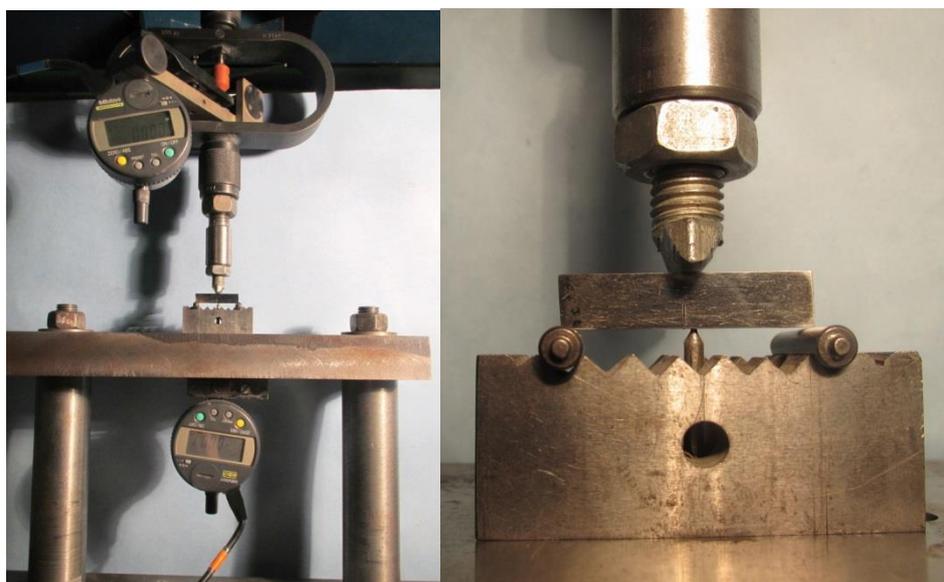


Рисунок 25 – Образцы с оснасткой при испытаниях.

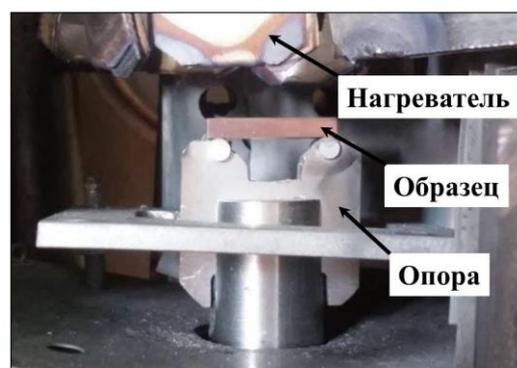
При испытаниях регистрировалась как текущая нагрузка, так и величина прогиба образца, – на рисунке 25 видны два датчика, – один для регистрации нагрузки (сверху), другой – прогиба образца. Запись в двух координатах в данном случае позволяла не только вычислить величину K^* , но и судить о характере разрушения образцов.

2.6 Определение кратковременной прочности при изгибе и растяжении

Испытания механических свойств на изгиб и растяжение были осуществлены в вакуумной камере установки INSTRON 1195 как при комнатной, так и при повышенных температурах (1200-1350 °С в атмосфере высокочистого аргона). На рисунке 26 показан общий вид рабочей зоны печи в вакуумной камере с системой экранов (а) и образец на опоре в зоне нагревателя (б). Нагреватель печи выполнен из ниобиевой фольги, экраны и дополнительная оснастка изготовлены из молибденового сплава МЧВП и вольфрама.



а)



б)

Рисунок 26 – Общий вид камеры испытательной установки INSTRON 1195 (а) и зона нагревателя (б).

Образцы для проведения испытаний на изгиб имели форму прямоугольных параллелепипедов с размерами 3×2×20 мм. Испытание на кратковременную прочность производили путем нагружения образца со скоростью 0,5 мм/мин. Предел прочности σ определяли при максимальной нагрузке P по известной формуле (2):

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (2)$$

где P – нагрузка;

L – расстояние между опорами;

B – ширина образца;

h – ширина и высота образца.

Для испытаний на растяжение из направленно закристаллизованных слитков с помощью токарной обработкой резанием были изготовлены цилиндрические образцы. В связи с отсутствием ГОСТа на высокотемпературные испытания при температурах выше 1150 °С при выборе формы и размеров образца руководствовались размерами слитков, которые получали при направленной кристаллизации, размерами вакуумной камеры испытательной машины, размерами горячей зоны нагревательной печи вакуумной камеры.

Исходя из этого, нами был сконструирован образец, форма которого представлена на рисунке 27. По форме и размерам он близок образцу С.5 ГОСТ 9651-84 серия В «Пропорциональные цилиндрические образцы» [124]. Главными отличиями являлись увеличенная длина промежуточного участка от рабочего участка до головки и отсутствие резьбы на головке. Повышенная длина промежуточного участка связана с необходимостью выноса как можно дальше из горячей зоны головки образца и соответствующих им захватов. Длина рабочей части составляет 20 мм, диаметр 4 мм.

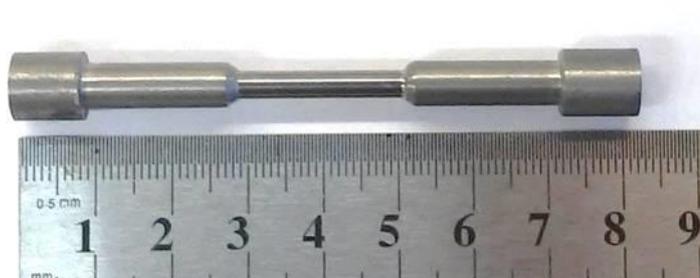


Рисунок 27 –Общий вид образца для высокотемпературных испытаний на растяжение.

Для определения кратковременной прочности применена обычная методика записи кривой нагрузка – перемещение при постоянной скорости перемещения захватов 0,5 мм/мин испытательной машины. Полученная кривая пересчитывалась в координаты напряжение – деформация. Значение прочности определяли по максимальному значению на полученных таким образом кривых деформации.

2.7 Определение характеристик ползучести при изгибе и растяжении.

Для определения характеристик ползучести, таких как скорость деформации ползучести, 100-часовой предел ползучести (величина напряжения, вызывающего деформацию в 1 % за 100 часов в режиме установившейся ползучести), показатель степени n (показатель чувствительности скорости деформации ползучести к увеличению напряжения) была проведена серия экспериментов в температурном диапазоне 1200-1300 °С. При испытаниях на изгиб измеряли деформацию образца под действием ступенчато повышающейся нагрузки в течение равных промежутков времени (от 10 часов и более при постоянной нагрузке) при заданной температуре испытания).

В первых экспериментах расчет характеристик ползучести при изгибе осуществлялся способом по методу, разработанному С.Т. Милейко [125]. Для расчета 100-часовой прочности принимали степенной закон ползучести (3) [126]:

$$\dot{\varepsilon} = \eta_n \left(\frac{\sigma}{\sigma_n} \right)^n, \quad (3),$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость ползучести, час⁻¹;

η_n – константа, час⁻¹;

n – константа;

σ – приложенное напряжение, МПа;

σ_n – искомое значение длительной прочности, МПа.

Для определения 100-часовой прочности константа $\eta_n = 10^{-4}$ час⁻¹. Это означает, что искомое σ_n – это напряжение, вызывающее 1% деформации за 100 часов.

Искомое значение σ_n определяли решением системы из двух уравнений $\dot{\varepsilon} = \eta_n \left(\frac{\sigma}{\sigma_n} \right)^n$, определив значения σ и $\dot{\varepsilon}$ для двух участков установившейся ползучести. Для случая испытания на изгиб в условиях установившейся ползучести в соответствии с задачей изгиба стержня это уравнение приобретает вид для скорости прогиба (4)

$$\dot{f} = \eta_n \frac{L}{2^{2(n+1)}(n+2)\xi^n(n)} \left(\frac{2P}{\sigma_n bh} \right)^n \left(\frac{2L}{h} \right)^{n+1}, \quad (4)$$

$$\text{где } \xi(n) = \frac{2n}{2n+1}.$$

В дальнейшем для определения характеристик ползучести использовали следующий вид зависимости скорости ползучести от напряжения и температуры (5):

$$\dot{\varepsilon} = K \sigma^n e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (5)$$

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации ползучести;

K – константа;

σ – напряжение;

n – показатель чувствительности скорости деформации к напряжению;

Q – энергия активации;
 k – константа Больцмана;
 T – температура.

Исходными для расчета параметров уравнения (5) являлись экспериментально измеренные для каждого образца зависимости величины прогиба от времени на стадии установившейся ползучести при трех приложенных напряжениях и двух температурах. Из полученных данных определяли скорость прогиба \dot{f} .

Исходя из задачи изгиба стержня расчет относительной скорости деформации $\dot{\epsilon}$ на участке установившейся ползучести проводили по формуле (6):

$$\dot{\epsilon} = \frac{4\delta}{L^2} \dot{f}, \quad (6)$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, с^{-1} ;
 \dot{f} – скорость прогиба, мм/с ;
 h – высота образца, мм ;
 l – расстояние между опорами, мм .

Для дальнейших расчетов уравнение (5) представлено в следующем виде:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{S_0}{\sigma_0}\right)^n \left(\frac{\sigma}{S_0}\right)^n e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (7)$$

где $\dot{\epsilon}_0$ – константы, с^{-1} ;
 σ_0 – константы, МПа ;
 S_0 – константы, 1 МПа .

При постоянной температуре выражение б представляли в виде:

$$\dot{\epsilon} = N \left(\frac{\sigma}{S_0}\right)^n, \quad (8)$$

где

$$N = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{S_0}{\sigma_0} \right)^n e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (9)$$

Параметры N и n определяли из графика $\dot{\varepsilon}=f(\sigma)$, представленного в логарифмических координатах, при каждой температуре испытания. Константа $M = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{S_0}{\sigma_0} \right)^n$ и Q были определены из двух уравнений (9) для двух разных температур.

В качестве характеристики ползучести при растяжении, как и в случае испытания на изгиб, предложена величина 100-часового предела ползучести σ_n . Для определения этой величины было необходимо иметь систему из 2-х уравнений для двух известных скоростей деформации (10):

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon}_1 = k \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_n} \right)^n \\ \dot{\varepsilon}_2 = k \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_n} \right)^n \end{cases} \quad (10)$$

Для решения этой системы уравнений из эксперимента определяются скорости установившейся ползучести $\dot{\varepsilon}_1$ при напряжении σ_1 и $\dot{\varepsilon}_2$ при напряжении σ_2 при одной температуре испытания. Из решения этой системы значение показателя степени n определяется выражением (11):

$$n = \frac{\ln \frac{\dot{\varepsilon}_1}{\dot{\varepsilon}_2}}{\ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}. \quad (11)$$

Зная скорость относительной деформации на участке установившейся ползучести, напряжение и показатель степени, проводили расчет значения 100-предела ползучести σ_n .

$$\ln \sigma_n = \frac{\ln k + n \ln \sigma_1 - \ln \dot{\varepsilon}_1}{n} \quad (12)$$

И из этого выражения получают значение σ_n – 100-часового предела ползучести. Определив таким образом величины σ_n и n , можно также построить графики зависимости скорости ползучести от напряжения.

Глава 3. Эвтектический сплав системы Nb-Si после вакуумной электронно-лучевой зонной плавки и после индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации

3.1 Микроструктура сплава Nb-Si, полученного методом электронно-лучевой зонной плавки.

Общий вид продольного сечения образца сплава Nb-18 ат. % Si после вакуумной электронно-лучевой зонной плавки, выплавленного со скоростью вытяжки слитка из расплава 1 мм/мин, изображен на рисунке 28 с указанием наиболее характерных участков структуры [126]. На боковой поверхности видна пора глубиной около 0,5 мм.

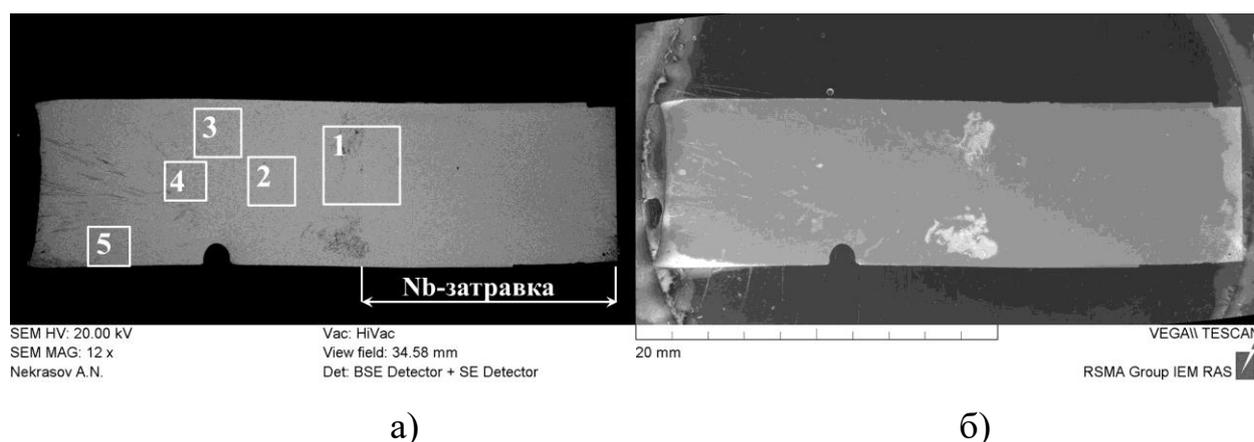


Рисунок 28 – Общий вид продольного сечения слитка сплава Nb-18,7 ат. % Si с затравкой после удаления тигля. Съёмка в режиме фазового контраста (а) и режим рельефной съёмки (б)

По данным микроанализа были установлены следующие структурные составляющие сплава: фаза светло-серого цвета – твердый раствор ниобия $Nb_{тв.р-р}$, содержащий от 1 до 1,5 ат. % Si, фаза серого цвета – силицид Nb_3Si и темно-серого цвета – силицид Nb_5Si_3 .

Как видно из рисунка 28, структура образца, полученного методом электронно-лучевой зонной плавки, была неоднородной. Можно выделить

участки с существенно различающейся структурой, отмеченные на рисунке 28а пронумерованными квадратами.

Микроструктура участка 1 показана на рисунке 29. Данные элементного анализа представлены в таблице 4. Видно, что на границе образца с затравкой вначале появляется небольшая прослойка силицида Nb_3Si и образуются крупные выделения силицида Nb_5Si_3 . Далее формируется направленная эвтектическая структура, развитие которой продолжается в центральной по сечению зоне.

Дефектная зона образует кольцо сечением 1,5 x 1,5 мм. Внутри этой зоны наблюдаются также трещины. Причина образования такой зоны вероятно связана с термическими напряжениями в растущем в результате кристаллизации образце.

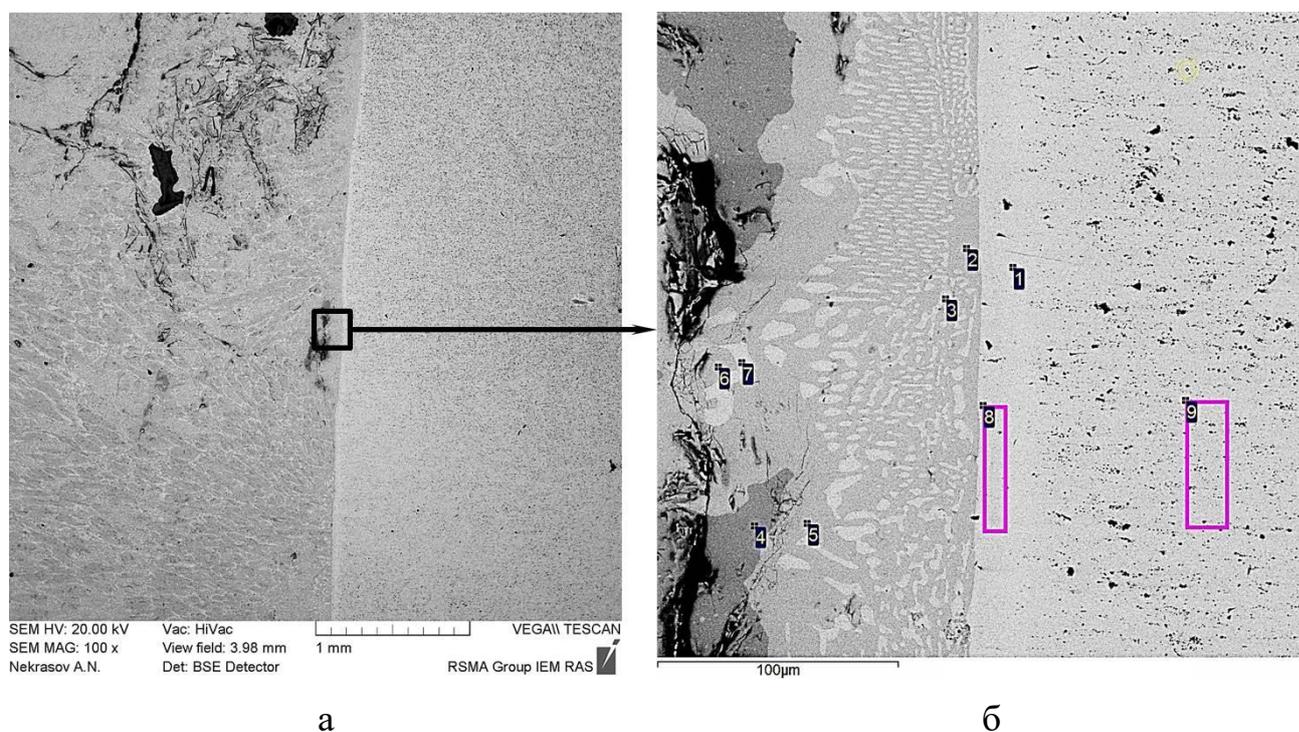


Рисунок 29 – Микроструктура дефектного участка 1 (рис. 28 а) на границе закристаллизованного образца и затравки (а) и фрагмент микроструктуры с указанием точек, в которых измерен химический состав (б).

Таблица 4 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа в точках, указанных на рисунке 29.

Область анализа	Номер спектра	Фаза	Содержание элемента, ат. %	
			Si	Nb
Nb-затравка (сканирование по площади)	1	Nb(Si)	1.1	98.9
	8(9×51 мкм)		1.6	98.4
	9(17×51 мкм)		1.6	98.4
Светло серая область	3	Nb(Si)	6.3	93.7
	7		0.9	99.1
Серая область	2	Nb ₃ Si	23.2	76.8
	5		23.5	76.6
	6		23.9	76.1
Темно серая область	4	Nb ₅ Si ₃	35.1	64.9

В центральной части слитка сформировалась характерная для направленной кристаллизации структура, в которой зерна силицида Nb₃Si связаны между собой и в них присутствуют пластинчатые выделения Nb_{тв.р-р.} толщиной 1-2 мкм и длиной 10-15 мкм, расположенные под углом ~ 30° к оси образца (рис. 1). В структуре центральной части образца также присутствовали отдельные крупные зерна силицида Nb₃Si толщиной до 50 и длиной более 500 мкм. По-видимому, эти зерна силицида кристаллизовались из расплава, что свидетельствовало о том, что состав сплава образца по кремнию несколько превышал эвтектический. Внутри таких крупных блоков встречались выделения силицида Nb₅Si₃, вероятно высокотемпературной модификации (β-Nb₅Si₃). В соответствии с диаграммой состояния данный силицид после кристаллизации из расплава, при охлаждении должен распадаться по перитектической реакции с образованием силицида Nb₃Si, однако, при скорости перемещения зоны нагрева 1 мм/мин, эта реакция вероятно не происходила до конца. В остальном полученные образцы имели эвтектическую структуру Nb_{тв.р-р.} – силицид Nb₃Si. Признаков имеющегося на фазовой диаграмме эвтектоидного распада силицида по реакции Nb₃Si ↔ Nb + Nb₅Si₃ в структуре не обнаружено.

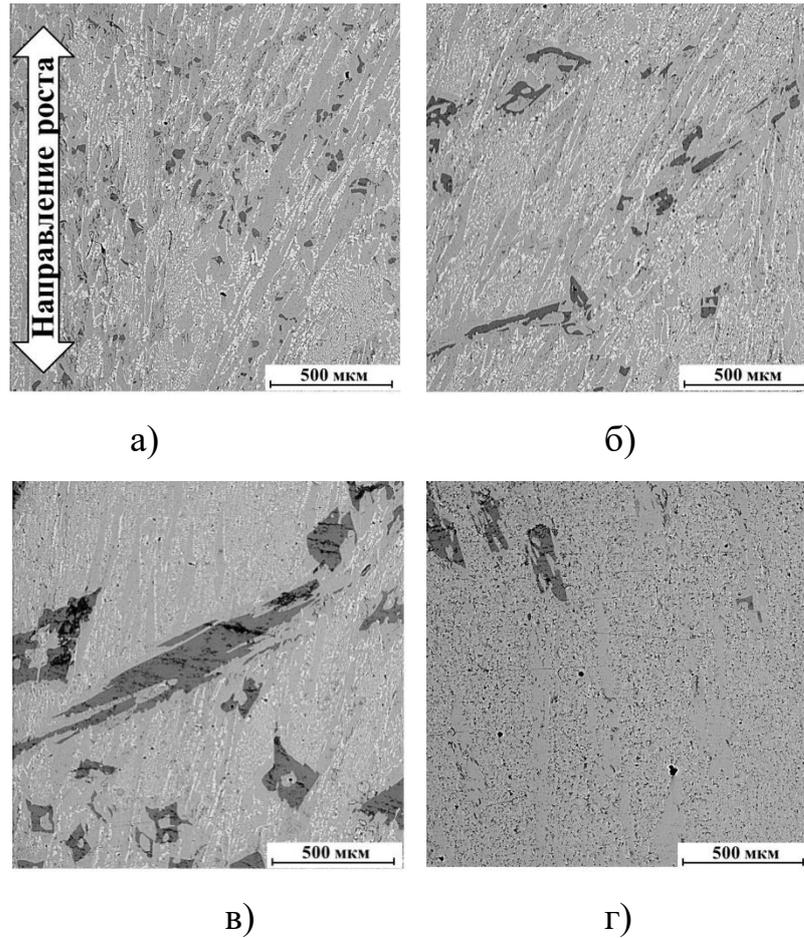


Рисунок 30 – Микроструктура продольного сечения слитка сплава Nb-18 ат. % Si после электронно-лучевой плавки вблизи зон 2–5, показанных на рисунке 28 а: а – зона 2; б – зона 3; в – зона 4; г – зона 5.

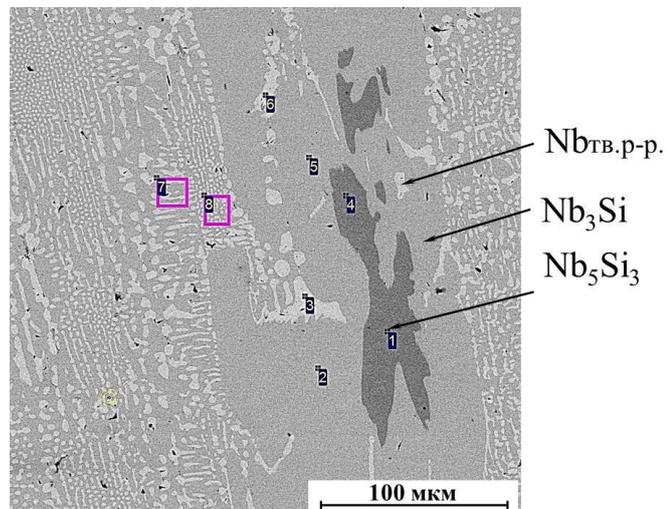


Рисунок 31 – Микроструктура слитка сплава Nb-18 ат. % Si в центральной зоне слитка.

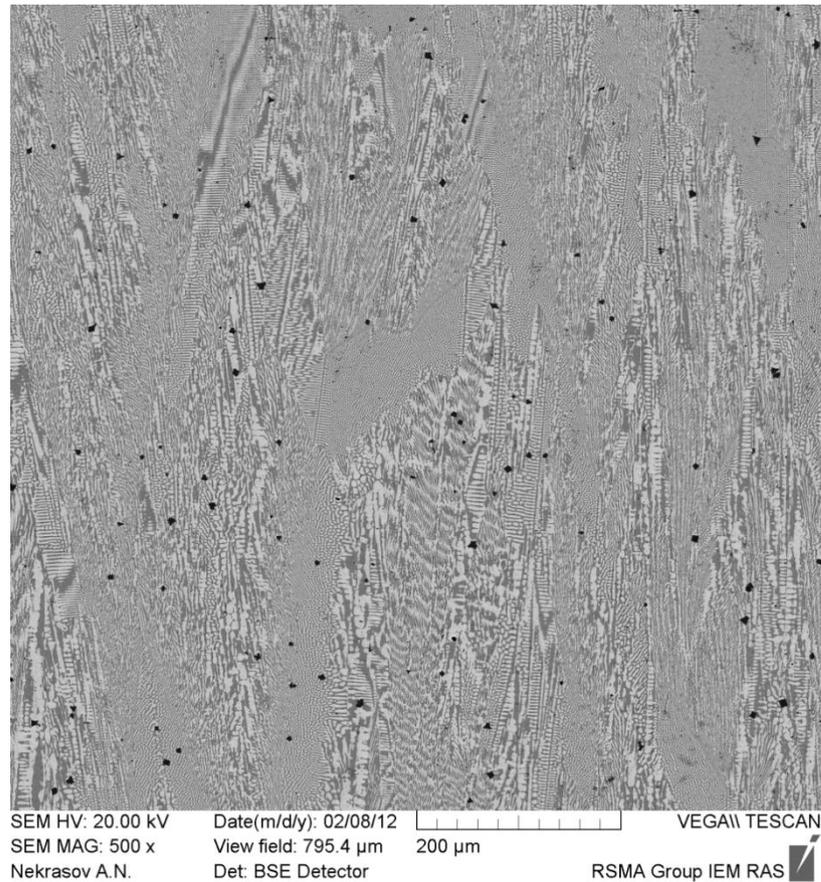
Таблица 5 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа в точках, указанных на рисунке 31.

Область анализа	Номер спектра	Фаза	Содержание элемента, ат. %	
			Si	Nb
Светло серая область	3	Nb(Si)	1.1	98.9
	6		1.3	98.7
Серая область	2	Nb ₃ Si	24.1	75.9
	5		23.9	76.1
Темно серая область	1	Nb ₅ Si ₃	35.9	64.1
	4		36.1	63.9
Сканирование по площади	7 (10×50 мкм)		16.7	83.3
	8 (10×50 мкм)		17.6	82.4

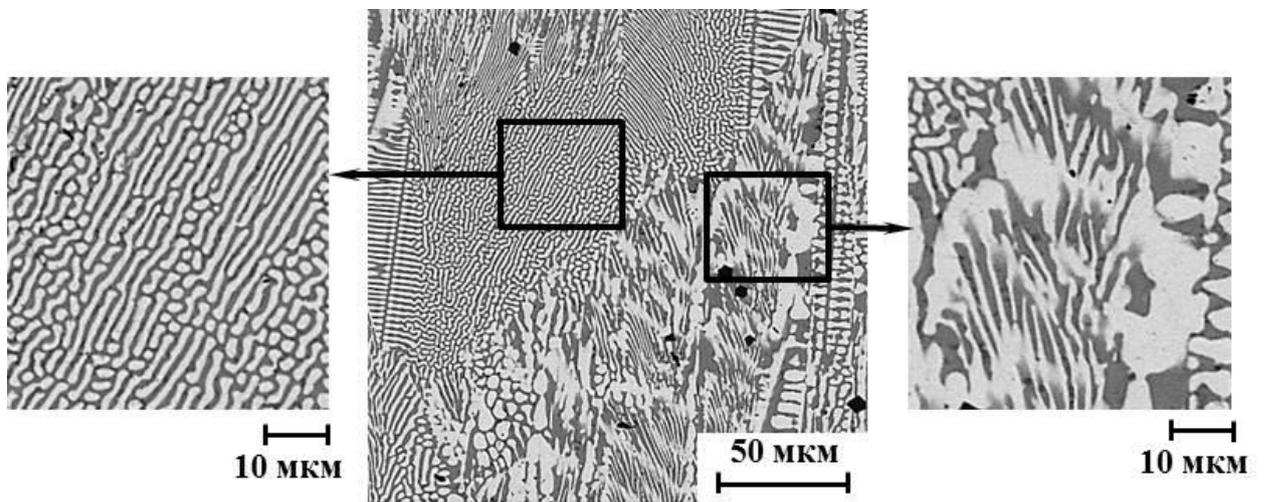
Исследования структуры показали, что независимо от расстояния от края с затравкой на всей поверхности продольного шлифа наблюдается дефектная структура, большое количество трещин и пор. Основная масса дефектов наблюдается в области силицидов. Как можно видеть из рисунков 29 и 30 трещины располагаются перпендикулярно направлению кристаллизации и распространяются в пределах междендритного пространства. Появление таких трещин может быть связана с внутренними напряжениями, появляющимися в результате перитектического превращения.

3.2 Микроструктура сплава Nb-Si, полученного методом индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации

Направленную кристаллизацию методом индукционной плавки в атмосфере аргона образцов сплава Nb-18 ат. % Si эвтектического состава осуществляли со скоростями вытяжки слитка из расплава 3, 6 и 9 мм/мин. В структуре, которая имеет направленный характер, можно выделить две зоны: эвтектическую и эвтектоидную (рис. 32).



а)



б)

Рисунок 32 – Общий вид микроструктуры продольного сечения слитка сплава Nb-18,7 ат. % Si, полученного индукционным плавлением в атмосфере аргона со скоростью вытяжки слитка 9 мм/мин (а). Микроструктура при большем увеличении. Слева и справа от центрального снимка – первичная эвтектическая и эвтектоидная структуры, соответственно (б).

Эвтектическая зона состоит из вытянутых пластин твердого раствора ниобия, содержащего ~5 ат. % Si (точки спектра 1 и 3, см. рис. 33), и силицида Nb_3Si с 25,3-29,6 ат. % Si (точки спектра 2 и 4). Эвтектоидная зона представлена твердым раствором кремния в ниобии $Nb(Si)$ с ~1,65 ат. % Si (7 и 8, см. рис. 33 а) и силицидом Nb_5Si_3 (6 и 9), содержащим 32,5-35,7 ат. % Si. Кроме основных фаз присутствуют неоднородно распределенные включения ZrO_2 (11 и 12). Вероятнее всего, их наличие в структуре является результатом попадания в расплав отколовшихся при плавке частиц тигля.

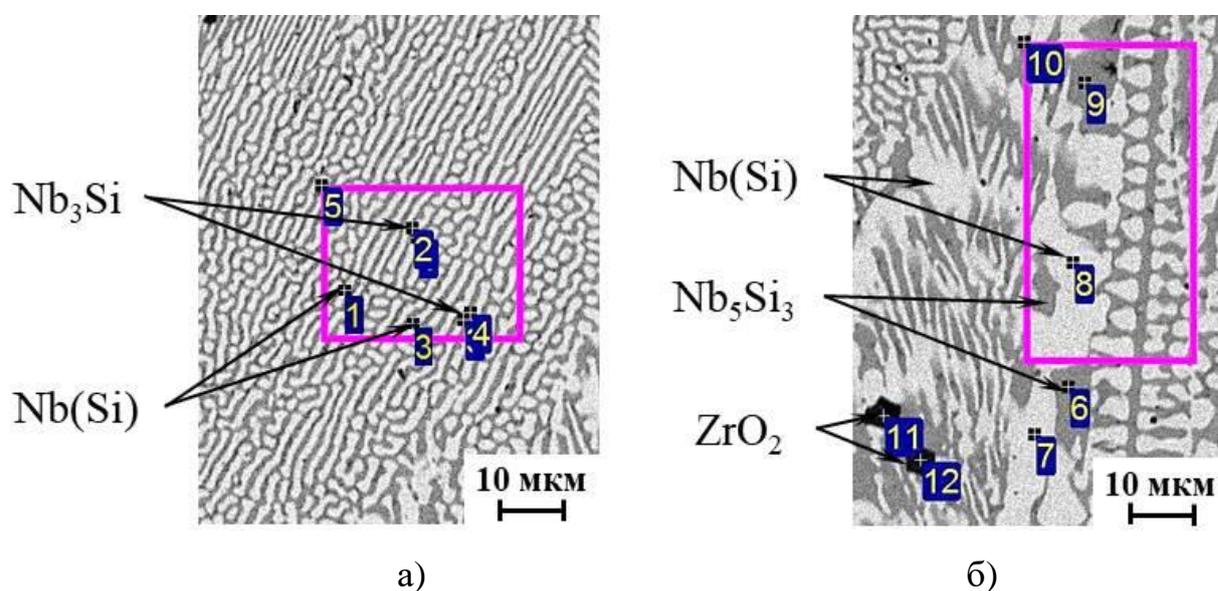


Рисунок 33 – Первичная эвтектическая (а) и эвтектоидная (б) структуры сплава Nb-18,7 ат. % Si (9 мм/мин) с указанием точек микроанализа и основных составляющих структуры с этих точках.

Сканирование участков поверхности шлифа площадью (30×34) и (28×58) мкм зафиксировало среднюю концентрацию кремния в сплаве на уровне 17,8 и 18,7 ат. % (см. табл. 6), что свидетельствует о практически нулевых его потерях.

Таблица 6 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа в точках, указанных на рисунке 33.

Область анализа	Номер спектра	Фаза	Содержание элемента, ат. %			
			O	Zr	Si	Nb
Светло серая область	1	Nb(Si)	-	0	5,3	94,7
	3		-	0	4,9	95,1
	7		-	0	1,7	98,3
	8		-	0	1,6	98,4
Серая область	2	Nb ₃ Si	-	0	25,3	74,7
	4		-	0	29,6	70,4
Серая область	6	Nb ₅ Si ₃	-	0	32,5	67,5
	9		-	0	35,7	64,3
Черная область	11	ZrO ₂	66,9	31,6	0	1,5
	12					
Сканирование по площади:	5	-	-	0	18,7	81,3
	(30×34)мкм					
	10					
	(28×58)мкм	-	-	0	17,8	82,2

Как правило, повышение скорости охлаждения приводит, преимущественно, к изменению размеров структурных элементов материала. Однако, при сравнении микроструктур продольных и поперечных сечений слитков (рис. 34) не было обнаружено явных различий. Микроструктуры слитков, выплавленные со скоростями вытяжки 3 и 6 мм/мин, также состояли из чередующихся эвтектических (Nb(Si) + Nb₃Si) и эвтектоидных (Nb(Si) + Nb₅Si₃) участков. Однако необходимо отметить, что в сплаве, кристаллизация которого была 9 мм/мин, эвтектоидные зоны занимают большие площади.

На рисунке 35 приведены дифрактограммы образцов эвтектического сплава Nb-18 ат. % Si, полученные с разными скоростями кристаллизации методом индукционной плавки. По результатам анализа этих дифрактограмм установлены следующие основные фазы: твердый раствор ниобия Nb_{тв.р.р.} с ОЦК решеткой, силицид Nb₃Si с тетрагональной решеткой, высокотемпературный силицид β-Nb₅Si₃ с тетрагональной решеткой и низкотемпературный силицид α-Nb₅Si₃ с тетрагональной решеткой. Из двух последних фаз, фаза α-Nb₅Si₃ кажется основной, поскольку она имеет большее число совпадений с пиками.

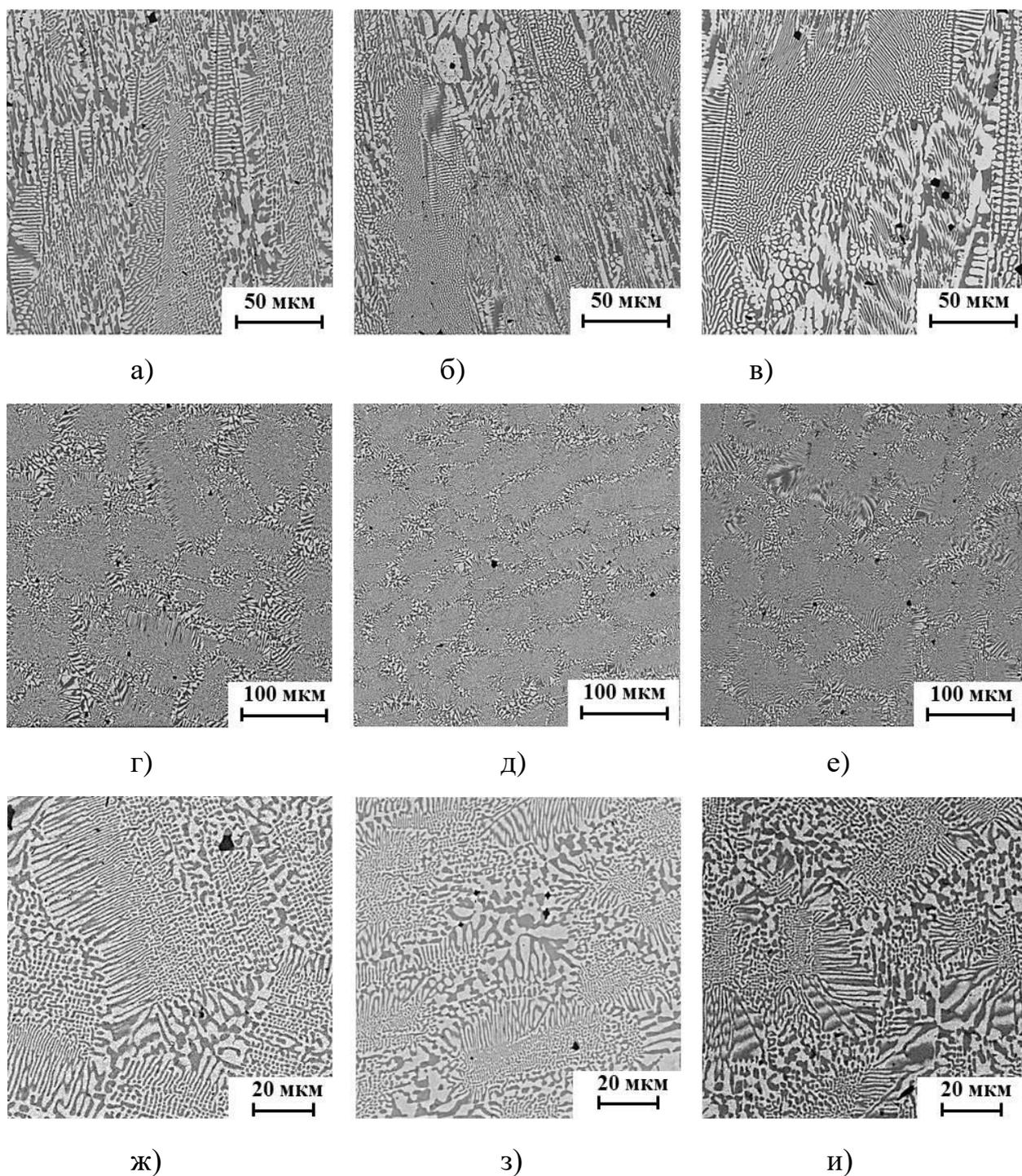


Рисунок 34 – Микроструктура центральной части слитка сплава Nb-18,7 ат. % Si, полученного индукционным плавлением в атмосфере аргона со скоростью вытяжки: а, г, ж – 3 мм/мин; б, д, з – 6 мм/мин; в, е, и – 9 мм/мин. Снимки верхнего ряда – сечение вдоль направления роста, среднего и нижнего ряда – сечение поперек направления роста.

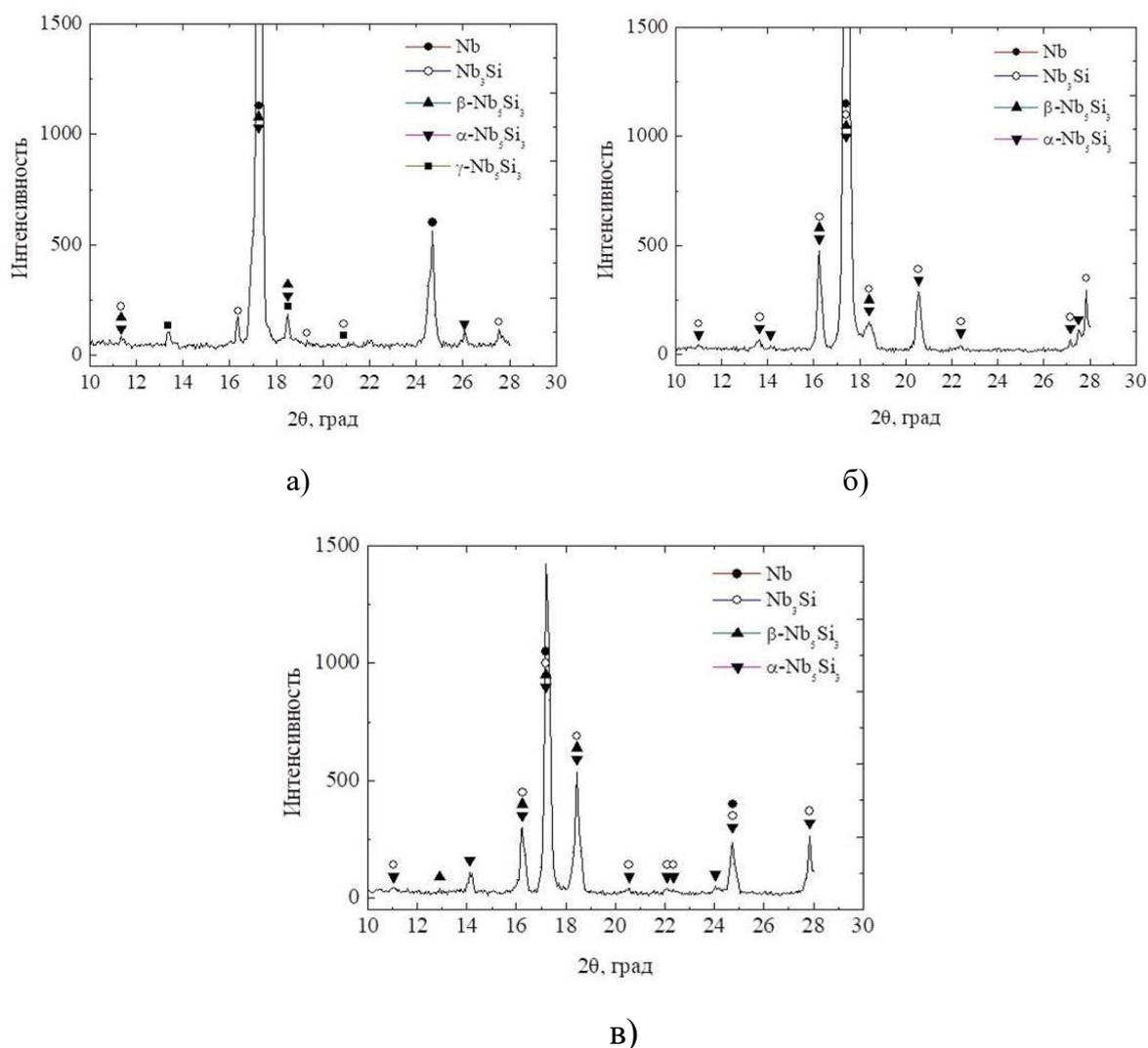


Рисунок 35– Дифрактограммы сплавов индукционной плавки, полученных с разными скоростями вытяжки: а – 3 мм/мин, б – 6 мм/мин, в – 9 мм/мин.

При сравнении дифрактограмм было обнаружено небольшое различие в фазовом составе. В образце 3 мм/мин зарегистрированы две сильные линии силицида $\gamma-Nb_5Si_3$ с гексагональной решеткой. Одна из них независима, поэтому фаза, скорее всего, присутствует в небольшом количестве

По сравнению со структурой зонной плавки структура слитков после индукционной плавки образцов имеет более выраженную направленность, а также она более квазиоднородна. Отсутствие крупных дефектов в структуре указывает на оптимальные условия ее формирования.

3.3 Кратковременная прочность на изгиб сплава Nb-Si при 20 и 1300 °С

Согласно результатам испытаний, представленным на рисунке 35 и в таблице 7, образцы электронно-лучевой зонной плавки показали меньшую прочность на изгиб, которая не превышала 350 МПа при 20 и 1300 °С, и была, практически, в 3 раза ниже прочности образцов индукционной плавки. Стоит также отметить, некоторую зависимость кратковременной прочности от скорости вытягивания. Хотя разброс полученных данных достаточно велик, средние значения предела прочности сплава индукционной плавки с увеличением скорости повысились с 478 до 574 МПа при 20 °С и с 761 до 911 МПа при 1300 °С. Все образцы имели хрупкий характер разрушения при комнатной температуре, тогда как при 1300 °С разрушение происходило с небольшой пластической деформацией (рис. 36 б).

Таблица 7 – Результаты кратковременных испытаний на трех-точечный изгиб образцов сплавов Nb-Si электронно-лучевой зонной плавки и индукционной плавки.

Скорость вытягивания, мм/мин	Температура испытания			
	20 °С		1300 °С	
	σ_{\max}	$\sigma_{\text{ср}}$	σ_{\max}	$\sigma_{\text{ср}}$
1*	90	84	350	278±174
	77		275	
			210	
3	444	478±235	647	761±264
	405		857	
	585		779	
6	500	524±99	724	845±270
	500		933	
	422		879	
	575			
9	564	574±133	959	911±177
	585		945	
			829	

* - скорость вытягивания при электронно-лучевой зонной плавки

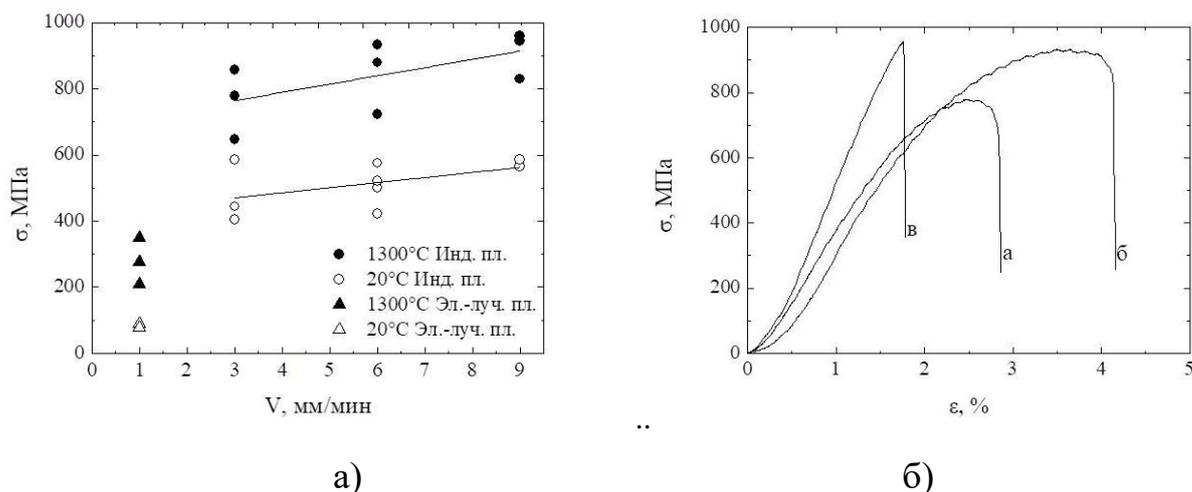


Рисунок 36 – Зависимость кратковременной прочности на изгиб σ при 20 и 1300°C от скорости вытягивания V для образцов, полученных электронно-лучевой зонной плавкой и индукционной плавкой (а). График зависимости напряжения от деформации при испытаниях на изгиб при 1300 °С для образцов, полученных индукционной плавкой при скорости вытягивания: а – 3 мм/мин, б – 6 мм/мин, в – 9 мм/мин (б).

3.4 Сравнение методов

Приведенные выше результаты показывают, что оба метода получения образцов: электронно-лучевая тигельная плавка и индукционная плавка в атмосфере аргона позволяют получать образцы с направленной структурой. Однако в случае электронно-лучевой плавки присутствие силицида Nb_5Si_3 обнаруживается только внутри первичных выделений силицида Nb_3Si . Это может быть связано с небольшим избытком кремния выше эвтектической концентрации. В этом случае возможно образование первичных выделений высокотемпературной модификации силицида $\beta-Nb_5Si_3$. В соответствии с диаграммой состояния данный силицид после кристаллизации из расплава, при охлаждении должен распадаться по перитектической реакции с образованием силицида Nb_3Si , однако, при скорости перемещения зоны нагрева 1 мм/мин, эта реакция вероятно не происходила до конца. В остальном полученные образцы имеют эвтектическую структуру твердый раствор ниобия – силицид Nb_3Si .

Признаков эвтектоидного распада последнего $\text{Nb}_3\text{Si} \leftrightarrow \text{Nb} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$, согласно диаграмме состояния Nb-Si в структуре не обнаружено.

Структура образцов, полученных методом индукционной плавки, существенно отлична: в ней нет крупных первичных выделений силицидов Nb_5Si_3 и Nb_3Si . Наличие эвтектоидной зоны может быть связано с распадом дендритов Nb_3Si .

Столь значительная разница в получаемых структурах образцов, вероятно, связана с различием в условиях охлаждения образцов. Так как при зонной плавке в образцах присутствует сильный градиент температуры вдоль оси вытягивания, то времени нахождения участков образца при высоких температурах недостаточно для протекания перитектической и эвтектоидной реакций. При индукционной плавке градиент существенно ниже и образец после кристаллизации дольше находится в температурных условиях, подходящих для протекания данных реакций, даже несмотря на более высокую скорость перемещения фронта кристаллизации.

Предел прочности при изгибе образцов, полученных индукционной плавкой, в исследованной температурной области примерно в 3 раза выше, чем у образцов электронно-лучевой плавки. Достигнутый уровень прочности при 1300°C говорит о перспективности представленного метода для получения жаропрочных материалов на основе ниобия и его силицидов.

3.5 Выводы

Наиболее оптимальным методом проведения направленной кристаллизации сплавов на основе системы Nb-Si является индукционная плавка в атмосфере аргона со скоростью кристаллизации 6 мм/мин. Данный метод позволяет получить квазиоднородную и бездефектную микроструктуру, а также достичь высоких значений кратковременной прочности.

Основными фазами в исследованных литых сплавах системы Nb-Si стали твердые растворы на основе ниобия $\text{Nb}_{\text{тв.р-р}}$ с ОЦК решеткой, силицида Nb_3Si с

тетрагональной решеткой и низкотемпературного силицида $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ с тетрагональной решеткой.

Достигнуты высокие значения предела прочности при комнатной температуре и 1300 °С. Отмечено увеличение прочности от повышения скорости кристаллизации образцов сплавов.

При выбранных скоростях кристаллизации можно получать образцы сплавов Nb-Si с однотипной структурой. Однако наличие в ней силицида Nb_3Si может привести к снижению сопротивления высокотемпературной ползучести.

Существенными недостатками данных составляющих является то, что твердый раствор ниобия характеризуется низким сопротивлением окислению выше 400 °С. Поглощение кислорода начинается уже при 200 °С. Высокая скорость диффузии кислорода в твердом растворе ниобия и образование окислов вызывает его упрочнение и, вместе с тем, охрупчивание. Силициды, в свою очередь, обладают низкой трещиностойкостью при комнатной температуре, но в тоже время они сохраняют свою структуру и прочность при высоких температурах. С целью повышения жаростойкости, высокотемпературной прочности и вязкости разрушения при низких температурах применяется легирование редкоземельными и переходными металлами IV-b, V-b и VI-b групп. Добавки Hf, Zr, Al, Cr, Y повышают жаростойкость, но снижают трещиностойкость при низких температурах. Легирование Ti, в свою очередь, приводит к повышению и жаростойкости и трещиностойкости. Такой элемент как Mo, растворяясь в твердом растворе, повышает температуру плавления сплава и приводит к повышению его прочности. Дальнейшая работа была проведена в направлении изучения влияния легирующих элементов на структуру, фазовый состав и механические свойства сплавов.

Глава 4. Эвтектические сплавы системы Nb-Si-X после индукционной плавки в режиме направленной кристаллизации

В данном разделе представлены исследования влияния легирования на структуру и механические свойства эвтектических сплавов системы Nb-Si. Поскольку при легировании другими элементами система становится многокомпонентной и диаграммы таких систем чаще всего отсутствуют, для выбора составов сплавов была применена следующая стратегия.

1. Сплав должен оставаться двухфазным, т.е. состоять из твердого раствора – $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.р.}}$ и силицида – $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$.

2. Легирование твердого раствора ниобия должно производиться элементами, хорошо растворяющимися в ниобии, и приводящим к повышению его прочности без снижения пластичности. Температура плавления сплава значительно снижаться не должна. Таким условиям удовлетворяют титан, молибден, алюминий, хром.

3. В состав сплава необходимо дополнительно вводить элементы, в частности гафний, цирконий, иттрий, которые связывают растворенный кислород.

4. Концентрация кремния в сплаве должна быть такой, чтобы содержание силицидной фазы было в интервале 40-50 % от общей массы сплава. Суммарное содержание легирующих элементов не превышало 40 ат. %.

4.1 Влияние содержания титана и молибдена на микроструктуру сплава системы Nb-Si-X

Как сообщалось в литературном обзоре, высокое содержание Ti в сплаве снижает его температуру плавления, что приводит к снижению высокотемпературной прочности и сопротивлению ползучести. Молибден, растворяясь в твердом растворе, должен предотвратить ухудшение прочностных свойств. Для исследования были выбраны три состава сплава Nb-Si-Ti-Mo-Hf-Cr-Zr-Al-Y, отличавшиеся только соотношением содержания титана и молибдена: 13 ат % Ti и 9 ат. % Mo; 15 ат. % Ti, и 7 ат. % Mo; 17 ат. % Ti и 5 ат. % Mo (далее в

диссертации обозначение образцов представлены в виде соотношения $13\text{Ti}/9\text{Mo}$, $15\text{Ti}/7\text{Mo}$, $17\text{Ti}/5\text{Mo}$). Общее содержание титана + молибдена при этом оставалось неизменным. Содержание кремния в сплавах составило 16 ат. %, которое находится в пределах эвтектической точки. Несмотря на то, что гафний эффективный раскислитель, он имеет высокую плотность и стоимость. В сплаве MASC фирмы GE его концентрация равна 8 ат. % [46]. В исследуемых сплавах она снижена до 4 ат. %. Содержание остальных элементов хрома, циркония, алюминия и иттрия не превышало 4 ат. %, для каждого, соответственно.

На рисунке 37 приведены микроструктуры продольных и поперечных сечений слитков сплавов после направленной кристаллизации, выплавленных со скоростью вытягивания 5 мм/мин. Микроструктуры представлены эвтектическими колониями, которые вытянуты вдоль направления роста и ориентированы под углом 20-30 градусов к нему. Каждая колония состоит из ниобиевой матрицы и упрочняющих ее силицидов ниобия пластинчатой морфологии (рис. 38). Средний диаметр эвтектических колоний варьирует от 80 до 100 мкм.

В пределах одной колонии пластины силицида расположены веерообразно с минимальным отклонением направления пластин от макроскопической оси роста в центре ячейки и максимальным на периферии. Веерообразное расположение пластин в колонии является следствием их роста перпендикулярно микроскопическому фронту роста (рис. 38) [128].

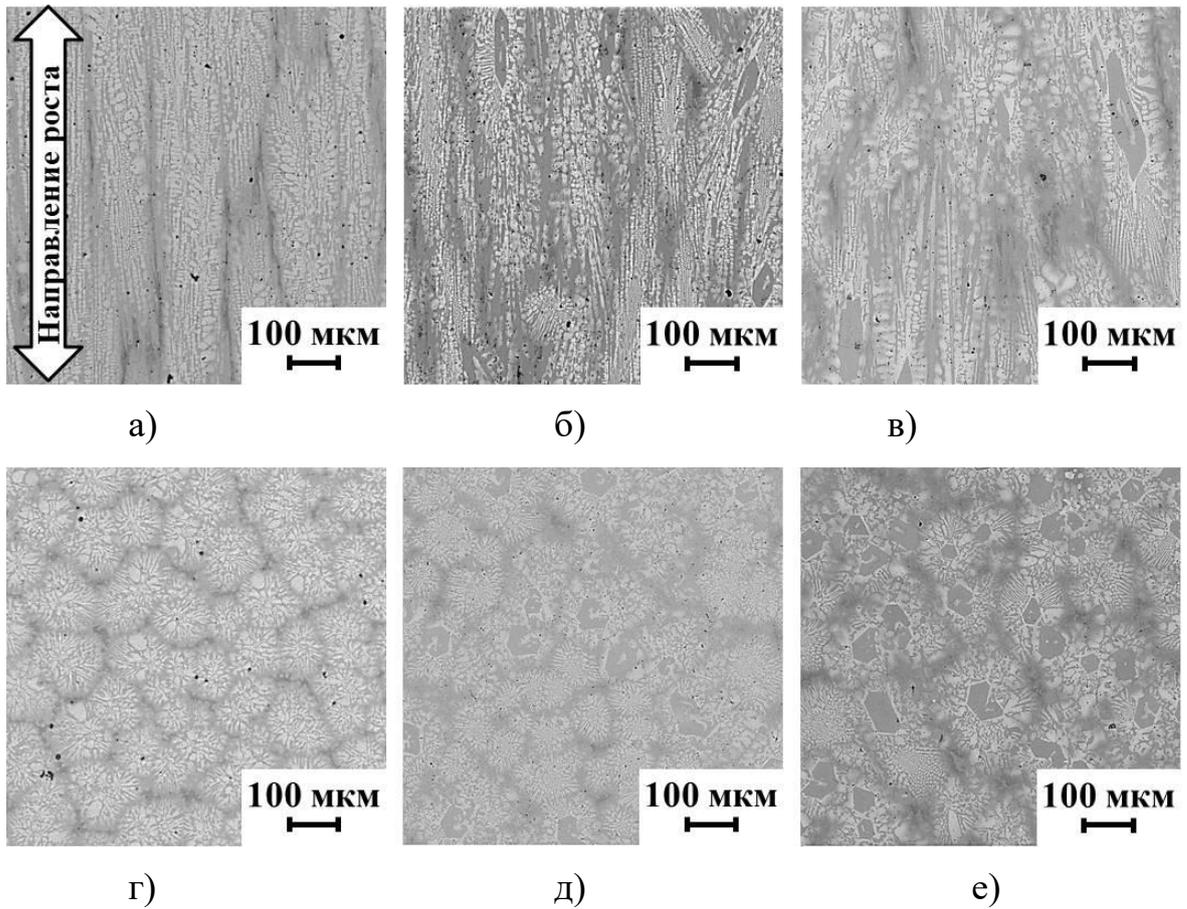


Рисунок 37 – Микроструктуры продольных (верхний ряд) и поперечных (нижний ряд) сечений слитков сплавов: а, г – 13Ti/9Mo; б, д – 15Ti/7Mo; в, е – 17Ti/5Mo. Стрелкой указано направление роста.

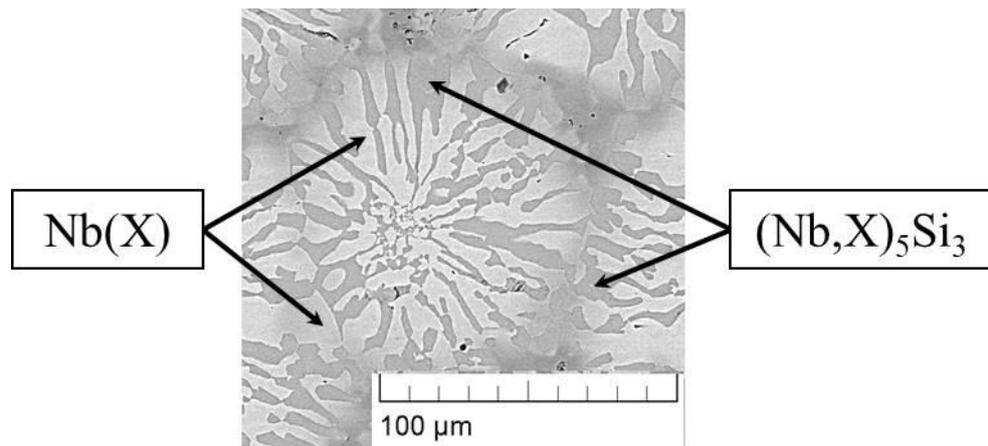


Рисунок 38 – Поперечное сечение эвтектической колонии для сплава 13Ti/9Mo системы Nb-Si-X с указанием структурных составляющих.

Для микроструктур образцов 15Ti/7Mo, 17Ti/5Mo характерно наличие крупных выделений силицида $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$, располагающихся в центре эвтектических колоний и имеющих иглообразную форму в продольном сечении и шестигранника в поперечном. Ширина силицидных игл находится в диапазоне от 40 до 70 мкм, а длина в среднем составляет 240 мкм и может достигать 1000 мкм. Образование таких игл влияет на направленность структуры, что приводит к отклонениям эвтектических колоний от заданного направления роста. Авторы работы [129] установили, что легирование сплавов Nb-18 ат. % Si такими элементами, как Cr, Al, Ti, Mo и Hf, приводит к отклонению состава в сторону заэвтектической области. При этом выделяются крупные блоки высокотемпературного силицида $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$, который в соответствии с диаграммой состояния Nb-Si должен быть стабилен только в температурном диапазоне 1650-2520 °С. В сплавах не содержащих Ti фаза $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ полностью превращалась в низкотемпературную фазу $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$, тогда как в сплавах с высоким содержанием Ti превращение происходило частично, по реакции $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Nb}$. Как видно из рисунка 37 (д, е) в сплавах 15Ti/7Mo и 17Ti/5Mo присутствуют следы трансформации, такие как выделения твердого раствора ниобия в крупных силицидных блоках. Следовательно, при увеличении содержания титана структура становится менее однородной.

По результатам микрорентгеноспектрального анализа сплавы состоят из матрицы твердого раствора на основе (Nb,X) (область светлого контраста) и армирующей фазы (область серого контраста) – силицида $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$. Соотношение объемных долей $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.}}/(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$ для сплавов составило примерно 60/40.

Рентгеноструктурным анализом образцов (рис. 39) подтверждено наличие основных составляющих сплава. При этом силицидная фаза находится в двух модификациях: высокотемпературной $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ и низкотемпературной $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. Для сплава 13Ti/9Mo сосуществование на дифрактограмме (рис. 39 а) этих двух фаз объясняется близостью их параметров решеток [130]. Вероятнее всего в нем присутствует только фаза $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$. В образцах 15Ti/7Mo, 17Ti/5Mo обнаружены

следы фазы Nb_3Si и характерные линии фазы $\beta-Nb_5Si_3$. Однако содержание данных фаз было небольшим.

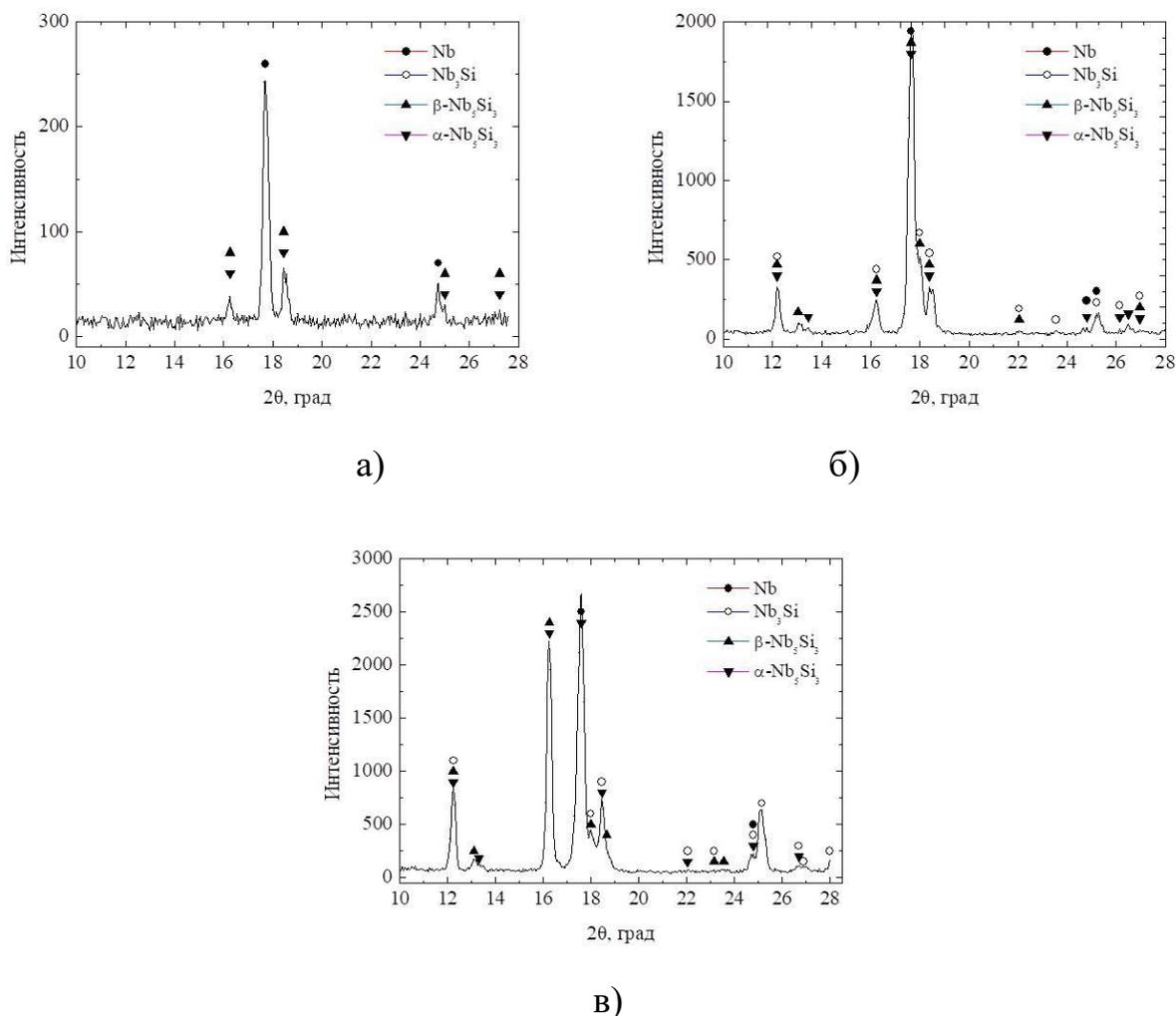


Рисунок 39 – Дифракционные спектры образцов сплавов: а – 13Ti/9Mo; б – 15Ti/7Mo; в – 17Ti/5Mo.

На основании полученных результатов, можно предположить, что основными фазами сплава 13Ti/9Mo являются $(Nb,X)_{Tb,p-p}$ и силицид $\alpha-(Nb,X)_5Si_3$, тогда как для сплавов 15Ti/7Mo и 17Ti/5Mo – $(Nb,X)_{Tb,p-p}$ и силициды $\beta-(Nb,X)_5Si_3$ и $\alpha-(Nb,X)_5Si_3$.

4.2 Влияние содержания титана и молибдена в сплаве системы Nb-Si-X на кратковременную прочность и сопротивление ползучести.

На рисунке 40 и в таблице 8 представлены результаты кратковременных испытаний на изгиб при комнатной температуре, 1300 и 1350°C. Как видно из рисунка 40 (а) кратковременная прочность с увеличением содержания титана до 17 ат. % и одновременном уменьшении содержания молибдена до 5 ат. % возрастает в два раза при комнатной температуре, тогда как при температуре 1300 °С прочность снижается на 20 %, а при температуре 1350 °С – на 30 % (б), соответственно. В дополнении, происходит некоторое увеличение пластичности, как видно из графика рисунка 40 а.

Таблица 8 – Результаты механических испытаний на трех точечный изгиб, сплавов Nb-Si-X с направленной структурой.

Соотношение титана и молибдена, ат. %	Температура испытания					
	20 °С		1300 °С		1350 °С	
	σ_{\max}	$\sigma_{\text{ср}}$	σ_{\max}	$\sigma_{\text{ср}}$	σ_{\max}	$\sigma_{\text{ср}}$
13Ti/9Mo	395	397±37	863	817±120	585	559
	425		822		532	
	400		767			
	369					
15Ti/7Mo	462	491±83	758	713±101	506	490
	528		705		473	
	485		678			
17Ti/5Mo	624	767	708	684±58	532	446±236
	910		684		462	
	-		661		344	

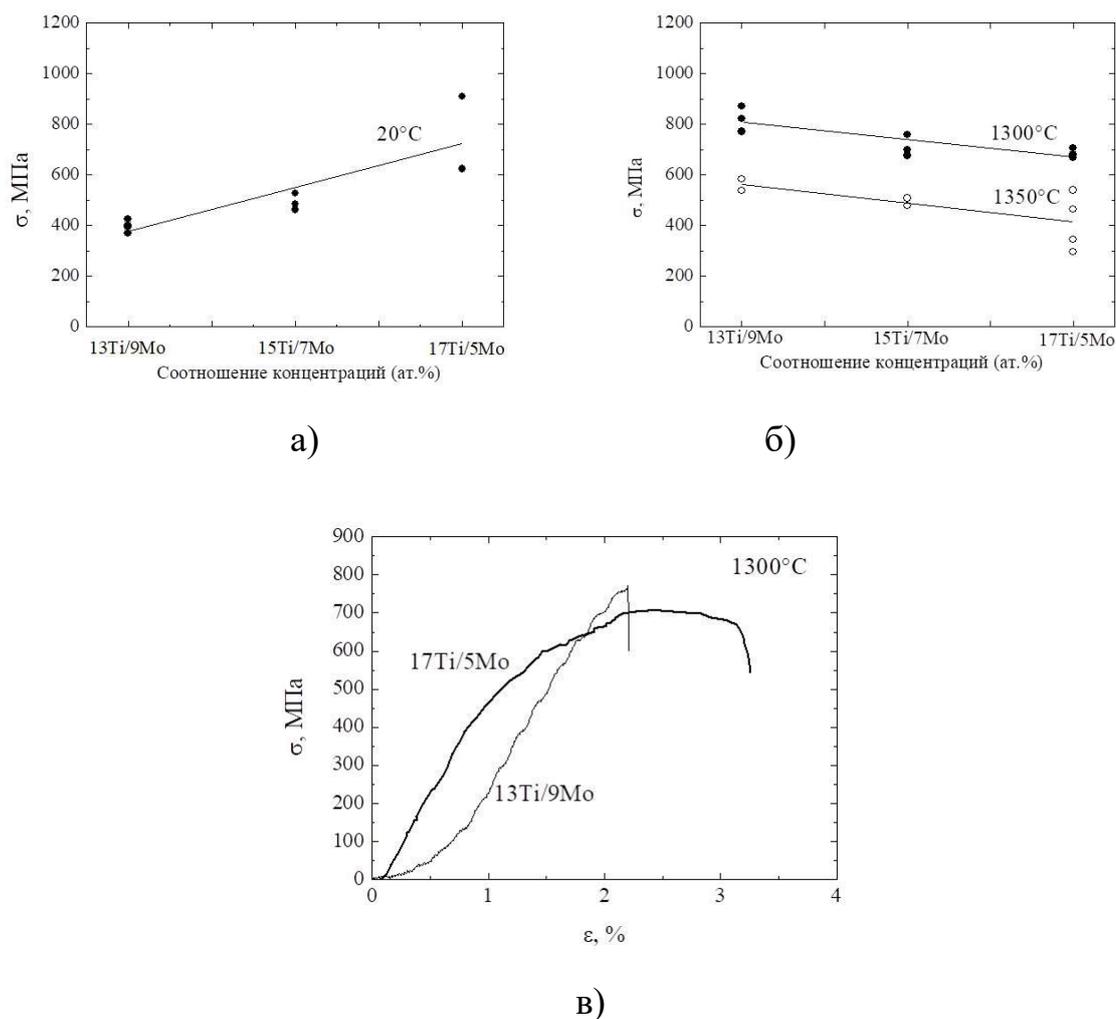


Рисунок 40 – Зависимость предела кратковременной прочности от соотношения содержания титана и молибдена в сплавах при трехточечном изгибе при 20 (а) и 1300 °С (б). Экспериментальные графики напряжение-прогиб для сплавов 13Ti/9Mo и 17Ti/5Mo (в).

На рисунке 41 приведена экспериментальная зависимость прогиба (перемещения опор) образцов от времени при различных уровнях нагрузок при испытаниях на ползучесть для сплава 17Ti/5Mo. Определяя скорости прогиба на участках установившейся ползучести при различных уровнях нагрузок и решая соответствующую систему уравнений, были получены величины 100-часового предела ползучести σ_n и n в степенной зависимости скорости деформации ползучести от напряжения (табл. 9).

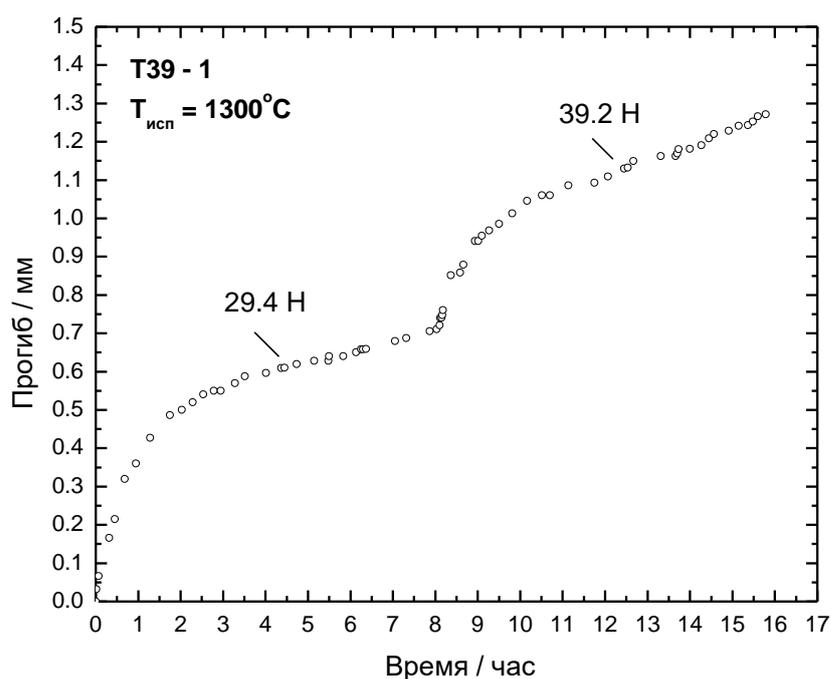


Рисунок 41 - Экспериментальная зависимость прогиба (перемещения опор) образца от времени при различных уровнях нагрузок при испытаниях на ползучесть для сплава 17Ti/5Mo при 1300°C .

На рисунке 42 представлены полученные на основе экспериментальных значениях расчетные зависимости скорости деформации ползучести от напряжения. Горизонтальная линия соответствует скорости ползучести, при которой достигается 1 % деформации за 100 часов. Видно, что выбранный состав оказывает огромное влияние на зависимости скорости ползучести от напряжения и увеличение содержания титана с одновременным уменьшением содержания молибдена и повышает скорость ползучести на два порядка при равных уровнях напряжения.

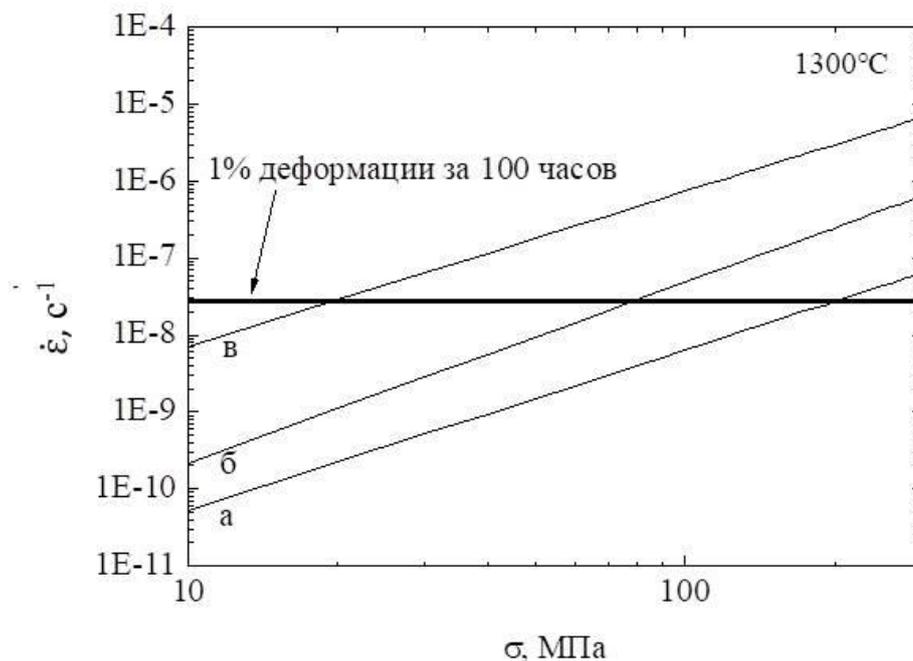


Рисунок 42 – Зависимости скорости деформации ползучести $\dot{\epsilon}$ от напряжения σ для сплавов системы Nb-Si-X с содержанием: а – 13Ti/9Mo ат.%, б – 15Ti/7Mo ат.%; в – 17Ti/5Mo ат.%.

Таблица 9– Результаты испытаний на ползучесть при $1300^{\circ}C$.

Сплав с соотношением титана и молибдена, ат.%	Температура испытаний, $^{\circ}C$	100-часовой предел ползучести σ_n , МПа	Показатель степени n
13Ti/9Mo	1300	202	2,09
15Ti/7Mo	1300	79	2,35
17Ti/5Mo	1300	20	2,02

Значения 100-часового предела ползучести составили 202, 79 и 20 МПа и показателя степени n 2,09, 2,35 и 2,02 для сплавов с 13Ti/9Mo, 15Ti/7Mo ат. % и 17Ti/5Mo при $1300^{\circ}C$ (табл. 9), соответственно. Представленные результаты опубликованы в статье [131].

4.3 Влияние скорости вытяжки слитка из расплава при направленной кристаллизации на микроструктуру сплава системы Nb-Si-X

В нашей статье [132] была рассмотрена серия работ [133-140], в которых представлены исследования влияния скорости кристаллизации на формирование микроструктуры и механические свойства ряда сплавов системы Nb-Si. Интервал варьирования скоростей кристаллизации составлял от 0,05 до 50 мм/мин. Несмотря на различные способы получения сплавов, а также различные химические составы, во всех работах была обнаружена общая фундаментальная закономерность: с повышением скорости кристаллизации микроструктура становится более дисперсной: уменьшается толщина и расстояние между пластинами силицида Nb_5Si_3 , а также размер эвтектических колоний. При этом одновременно повышались механические свойства, в частности предел прочности при растяжении [133,134,137], а также вязкость разрушения [133,134,135]. В работе [138] была определена критическая скорость кристаллизации ~ 0.15 мм/мин, превышение которой приводило к искривлению плоского фронта роста и возникновению ячеистого фронта кристаллизации. Как результат, нарушалась регулярная пластинчатая микроструктура и образовывались эвтектические ячейки.

В данном разделе представлены результаты исследования влияния скорости вытяжки слитка из расплава на микроструктуру, фазовый состав и механические характеристики при температуре 1300 °С для сплава с 13 ат. % Ti и 9 ат. % Mo, который ранее продемонстрировал наилучшую прочность и структурную стабильность.

В качестве параметра, характеризующего влияние скорости вытяжки на микроструктуру сплава, была выбрана ширина эвтектической колонии. Из рисунка 43 и графика рисунка 44 следует, что при увеличении скорости вытяжки V с 1,25 до 10 мм/мин колонии становятся более узкими, их ширина R уменьшается практически в 2 раза с 122 до 56 мкм.

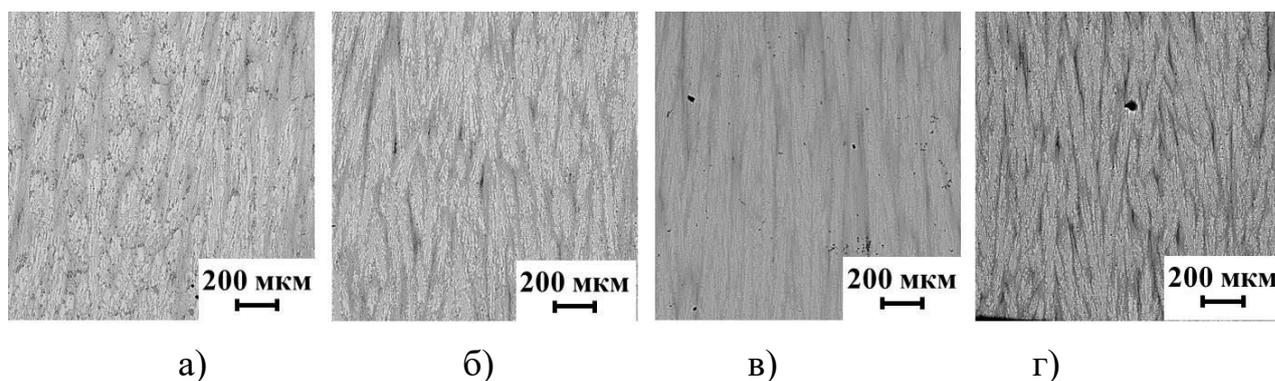


Рисунок 43 – Микроструктура продольного сечения слитка сплава системы Nb-Si-X при скоростях вытяжки: а – 1,25 мм/мин; б – 2,5 мм/мин; в – 5 мм/мин; г – 10 мм/мин.

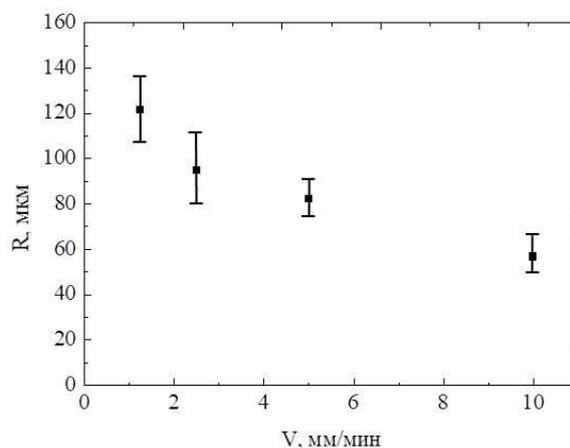


Рисунок 44 – Зависимость ширины колоний R от скорости вытяжки V.

Повышение скорости вытяжки слитка из расплава в указанных пределах не повлияло на преимущественную ориентировку пластин силицидов. Отсюда следует важный вывод о том, что принятым режимом направленной кристаллизации исследуемого сплава Nb-Si можно получать без риска нарушения регулярной ориентации пластин силицида при скоростях 1,25 мм/мин и более.

Методом МРСА были установлены основные составляющие сплава: твердый раствор на основе $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.р.}}$ и твердый раствор на основе силицида $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$. В фазе $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.р.}}$ в основном растворяются Mo, Ti, Cr и Al, тогда как

в силициде $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$ в порядке уменьшения растворимости располагаются Ti, Zr, Hf (рис. 45 а, б).

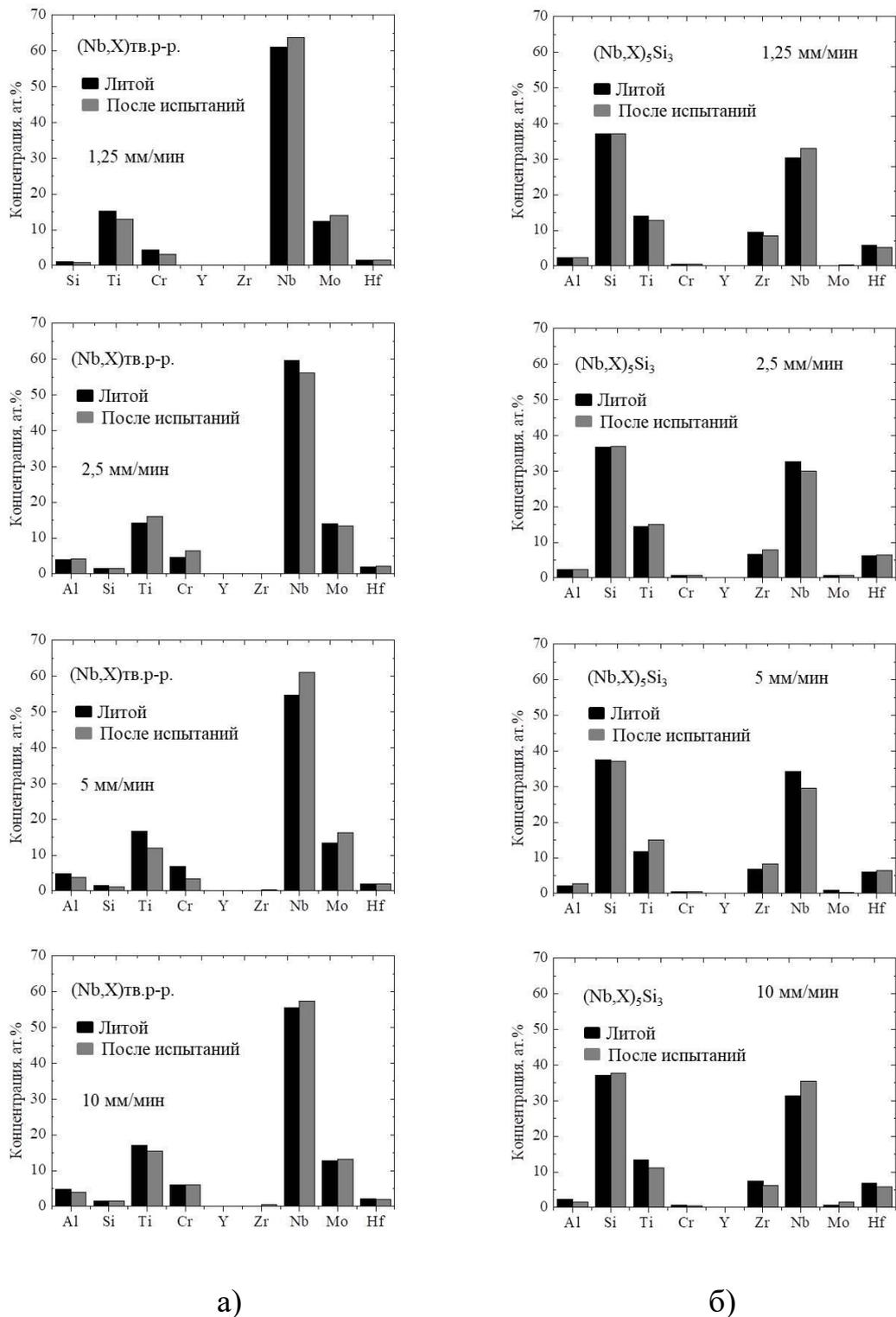


Рисунок 45 – Распределение элементов по фазам в образцах, выплавленных с различными скоростями вытяжки слитка, в литом состоянии и после испытаний на ползучесть при 1300 °С для ниобиевого твердого раствора (а) и силицида (б).

Как показал анализ, распределение легирующих элементов между фазами не зависит от скорости вытяжки. Это позволило усреднить химические составы фаз в сплавах, полученных при различных скоростях кристаллизации, и сравнить их с аналогичными составами фаз после испытаний образцов на ползучесть при 1300 °С. Результаты такого сравнения представлены на гистограммах рисунке 46 а, б. Из анализа гистограмм следует, что химический состав силицидов после ползучести практически не изменился. В твердом растворе ниобия наблюдаются незначительные изменения состава: после испытаний уменьшилось содержание Ti, Al и Cr, а концентрация ниобия и молибдена несколько повысилась. Приведенные результаты свидетельствуют о стабильности химического состава фазовых составляющих сплавов системы Nb-Si-X при высокотемпературных выдержках и механической нагрузке.

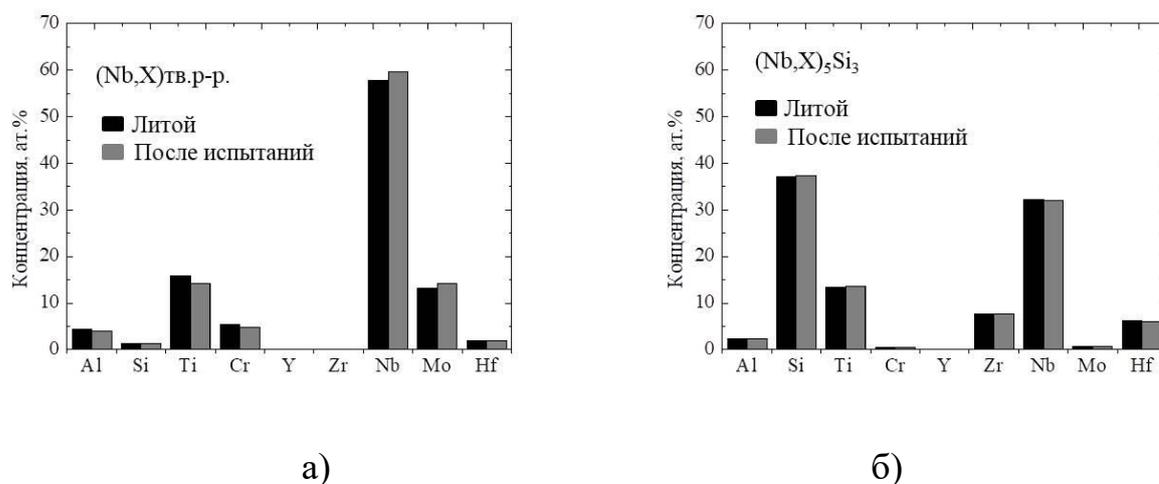


Рисунок 46 – Усредненный химический состав фаз образцов, выплавленных с различными скоростями вытягивания, в литом состоянии и после испытаний на ползучесть при 1300 °С для ниобиевого твердого раствора (а) и силицида (б).

При сравнении диффрактограмм различия в фазовом составе образцов, полученных с разными скоростями вытяжки, не было обнаружено (рис. 47). По результатам анализа были идентифицированы следующие фазы: твердый раствор ниобия с ОЦК решеткой, силицид Nb₃Si с тетрагональной решеткой,

высокотемпературный силицид $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ с тетрагональной решеткой, низкотемпературные силициды $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ с тетрагональной решеткой и $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ с гексагональной решеткой.

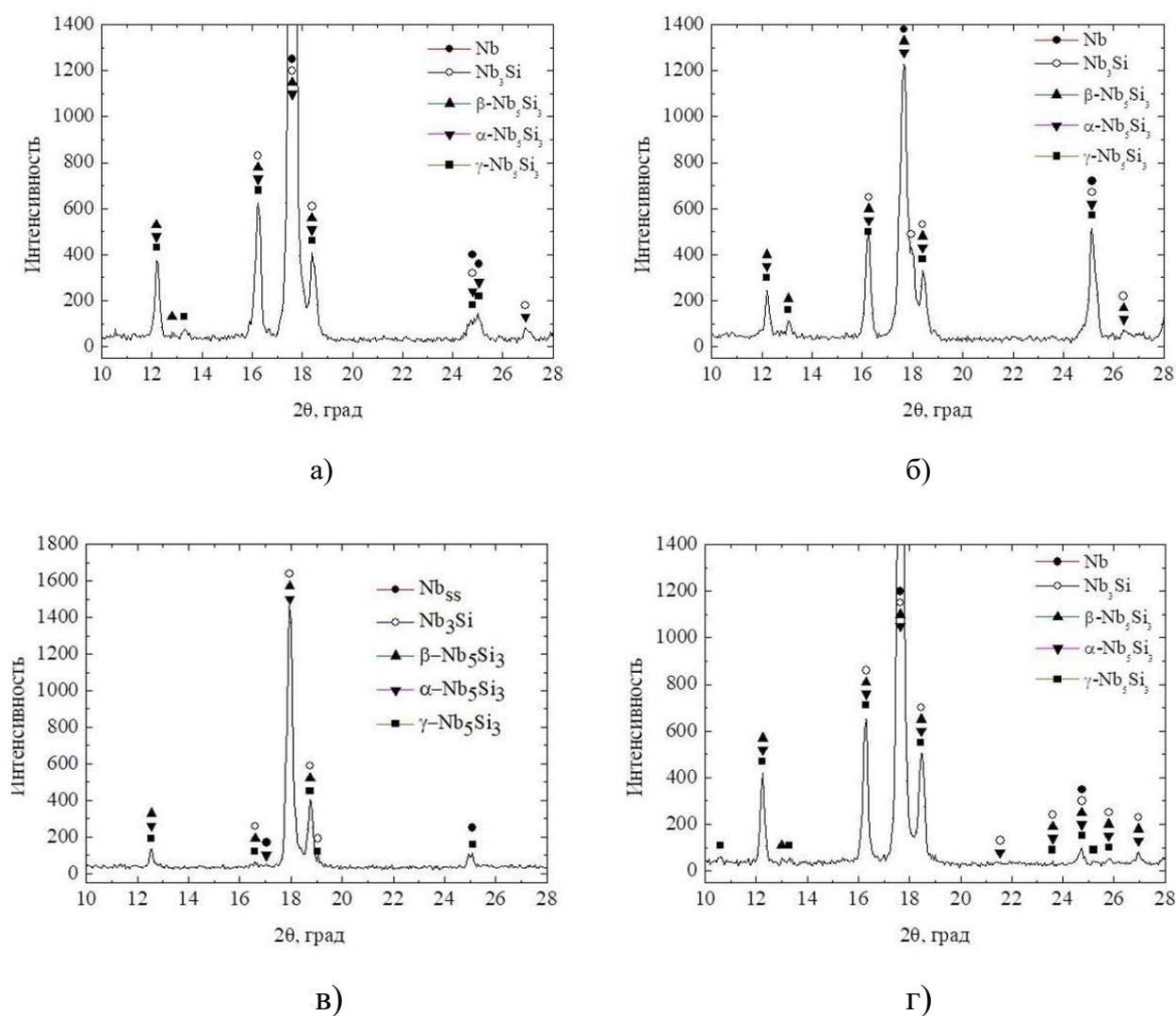


Рисунок 47 – Дифрактограммы порошков эвтектических сплавов, полученных с разными скоростями вытяжки слитка: а – 1,25 мм/мин; б – 2,5 мм/мин; в – 5 мм/мин; г – 10 мм/мин.

Последняя модификация силицида ранее не использовалась при расшифровке дифрактограмм. Как показывают последние исследования, тип кристаллической решетки силицида Nb_5Si_3 не оказывает влияния на кратковременную прочность, но существенно влияет на скорость высокотемпературной ползучести [141]. В работах [81] при испытаниях на сжатие

установлено, что скорость деформации ползучести в сплавах системы Nb-Si с упрочнением α -Nb₅Si₃ меньше, чем при упрочнении γ -Nb₅Si₃.

Присутствие в сплавах фаз Nb₃Si и β -Nb₅Si₃ вызывает сомнение. В работе [142] сообщалось, что при содержании Mo (5-25 ат. %) эвтектическая реакция $L \leftrightarrow Nb + Nb_3Si$ подавляется, и это приводит к появлению фаз Nb₅Si₃ и Nb. Вторая фаза β -Nb₅Si₃ стабильна только в области высоких температур в соответствии с фазовой диаграммой. Во время кристаллизации сплава высокотемпературная фаза должна превращаться в устойчивую низкотемпературную фазу. Среди последних двух фаз α -Nb₅Si₃ и γ -Nb₅Si₃, по-видимому, являются основными.

Интерпретация дифрактограмм осложнялась высокой степенью легирования, что не позволило отделить характерные линии α -Nb₅Si₃ фазы от линий γ -Nb₅Si₃ фазы. Таким образом, можно констатировать, что основными фазами сплавов являются (Nb,X)_{тв.р-р.}, α -(Nb,X)₅Si₃ и/или γ -(Nb,X)₅Si₃.

4.4 Влияние скорости вытяжки слитка из расплава на кратковременную прочность и сопротивление ползучести при 1300 °С сплава системы Nb-Si-X

Результаты испытаний на кратковременную прочность на изгиб при 1300 °С представлены на графике рисунке 48. Несмотря на значительный разброс, средние значения предела прочности σ возрастают с 710 до 850 МПа по мере увеличения скорости вытягивания с 1,25 до 10 мм/мин. Повышение кратковременной прочности связано с уменьшением зерна упрочняющей составляющей.

На рисунке 49 приведена продольная микроструктура разрушенного образца после испытания на изгиб. Типично многочисленное растрескивание хрупких пластин силицидов, поскольку они воспринимают основную нагрузку при нагружении. Выделяющаяся при этом энергия приводит к расслоению на поверхностях раздела между матрицей и армирующими силицидами и отклонению траектории макротрещины от первоначального направления.

Ступенчатое распространение микротрещин также характерно в процессе разрушения композиционных материалов при кратковременных испытаниях.

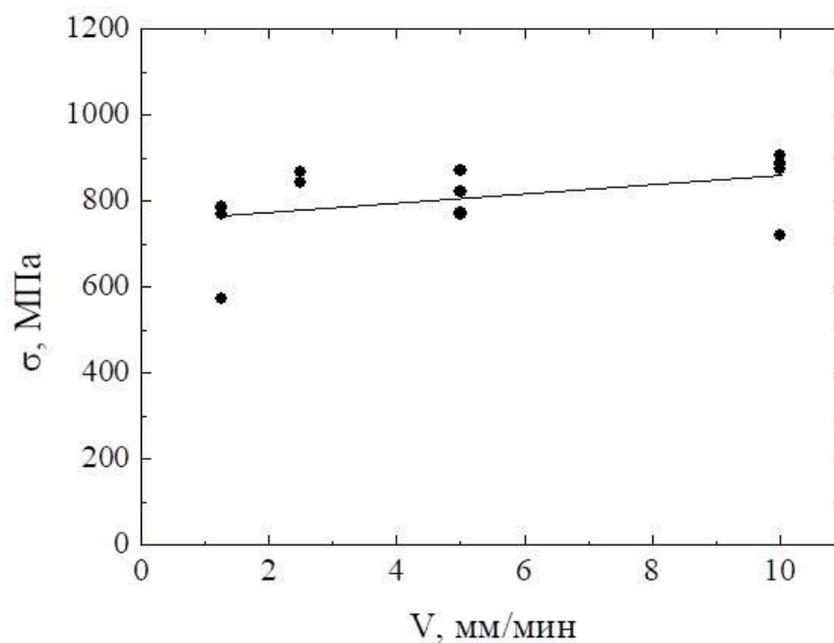


Рисунок 48 – Влияние скорости вытяжки слитка из расплава на предел прочности на изгиб при 1300 °С сплава системы Nb-Si-X.

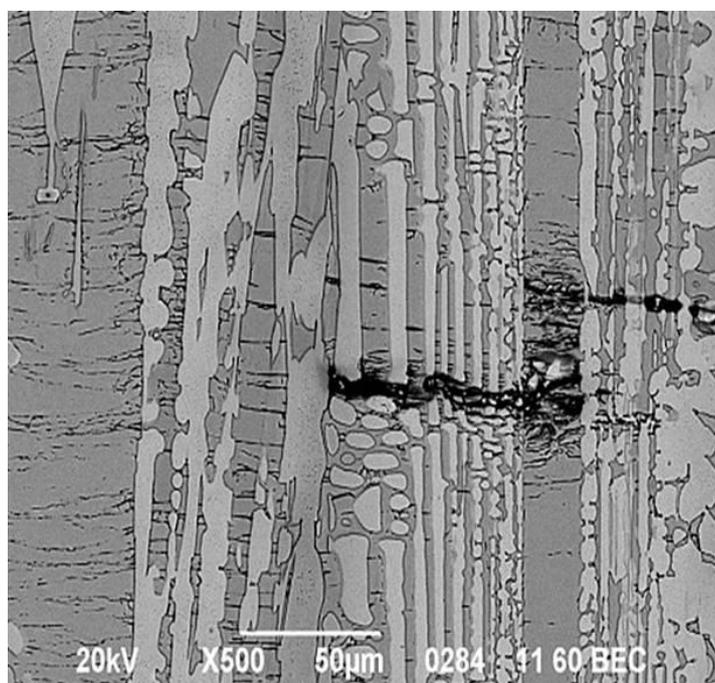


Рисунок 49 – Продольная микроструктура разрушенного образца сплава системы Nb-Si-X при 1300 °С.

Скорость вытяжки незначительно влияет на характер высокотемпературной ползучести сплава при 1300 °С и напряжении 200 МПа, как это следует из графика на рисунке 50. Скорость деформации ползучести на стационарной стадии повышается с $1,01 \cdot 10^{-8}$ до $3,02 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ при изменении скорости вытягивания в исследованном интервале. Значения 100-часового предела ползучести составили 258, 204, 202 и 203 МПа и показателя степени n 3,96, 2,78, 2,09 и 2,38 для сплавов выплавленных со скоростями 1,25, 2,5, 5 и 10 мм/мин при 1300 °С, соответственно. В диапазоне напряжений до 100 МПа наиболее прочными являются образцы, полученные с меньшими скоростями вытяжки. Не смотря на это, скорости деформации ползучести для данных материалов, наиболее чувствительны к увеличению напряжения, что подтверждается высокими значениями n .

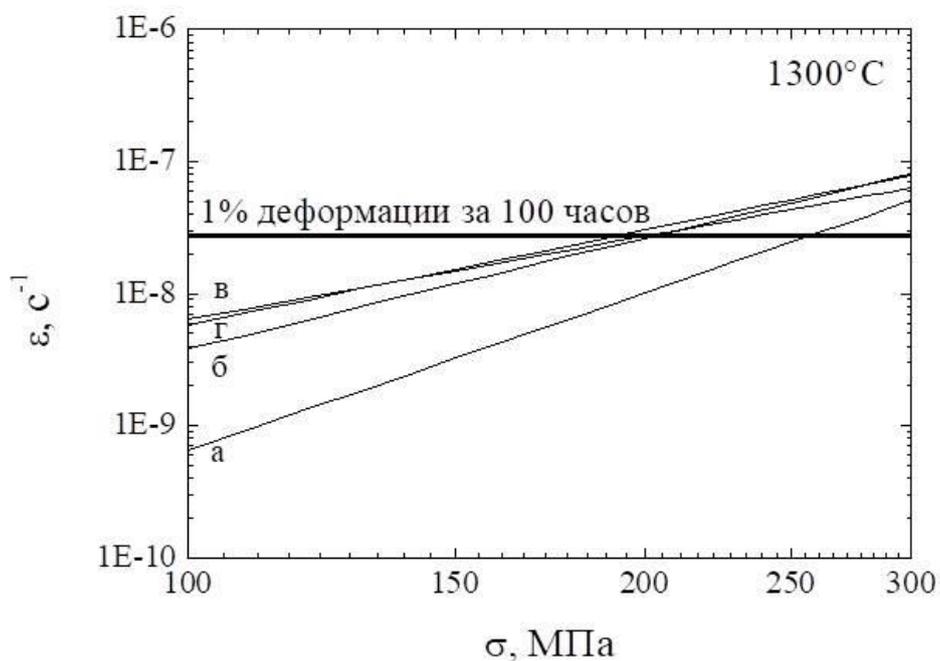


Рисунок 50 – Зависимость скорости деформации ползучести при 1300 °С от напряжения образцов сплава, полученного со скоростью вытяжки слитка из расплава: а – 1,25 мм/мин; б – 2,5 мм/мин; в – 5 мм/мин; г – 10 мм/мин.

На основании результатов испытаний кратковременной и длительной прочности определен и запатентован следующий состав сплава, обладающий наибольшей высокотемпературной прочностью: Nb – 45 (+/-1,5); Si – 16 (+/- 1); Ti – 14 (+/-2); Hf - 4 (+/- 1,5); Cr – 4 (+/- 1); Al - 3 (+/-1); Zr – 5 (+/-1,5); Mo - 10 (+/-2); Y – 1 (+/- 1) [143, Приложение 1].

4.5 Влияние содержания кремния на микроструктуру сплава системы Nb-Si-X

На рисунке 51 представлены микроструктуры продольных и поперечных сечений слитков сплавов состава $[1-x](\text{Nb-9Mo-13Ti-4Hf-4Zr-4Al-4Cr})-[x]\text{Si}$, где $x = 5, 10, 15$ и 20 ат.% Si (далее сплавы 5Si, 10Si, 15Si и 20Si), выплавленных со скоростью вытягивания 5 мм/мин. Сплавы состоят из матрицы твердого раствора на основе ниобия $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.}}$ (область светло-серого контраста), упрочняющей фазы силицида ниобия $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$ (область серого контраста) и частиц оксида $(\text{Hf},\text{X})\text{O}_2$ (область белого контраста) (рис. 52, табл. 10). Соотношения объемных долей $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.}}/(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$ в зависимости от увеличения содержания кремния в сплавах составили 80/20, 65/35, 55/45 и 25/75 об. % (пренебрегая содержанием оксидных включений, чья доля не превышала 1 %), соответственно.

Из данных рисунка 51 хорошо видна тенденция изменения структуры с ростом содержания кремния. В доэвтектической области (5-10 ат. % Si) первичные зерна твердого раствора имеют форму овальных дендритов. В продольном направлении они расположены перпендикулярно направлению роста и образуют «лестничную» структуру вытянутую вдоль оси роста. В поперечном сечении образца видно, что эта структура не имеет осевой симметрии. Междендритное пространство представляет собой эвтектику из твердых растворов на основе ниобия и силицида ниобия с шириной пластин до 5 мкм. При содержании кремния 15 ат. % первичные дендриты твердого раствора отсутствуют, образуется классическая для направленной кристаллизации структура, состоящая из осесимметричных эвтектических колонн диаметром 80-100 мкм, вытянутых вдоль направления кристаллизации. В таких колониях в

веерообразной форме чередуются пластины $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.р.}}$ и $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$ с толщинами до 6 мкм. В эвтектической области при содержании кремния 20 ат. % осесимметричные колонны имеют в два раза больший диаметр и содержат в центре осевой стержень, ограниченный вытянутый кристалл первичного силицида. Такое развитие структуры с ростом содержания кремния характерно для диаграммы состояния Nb-Si.

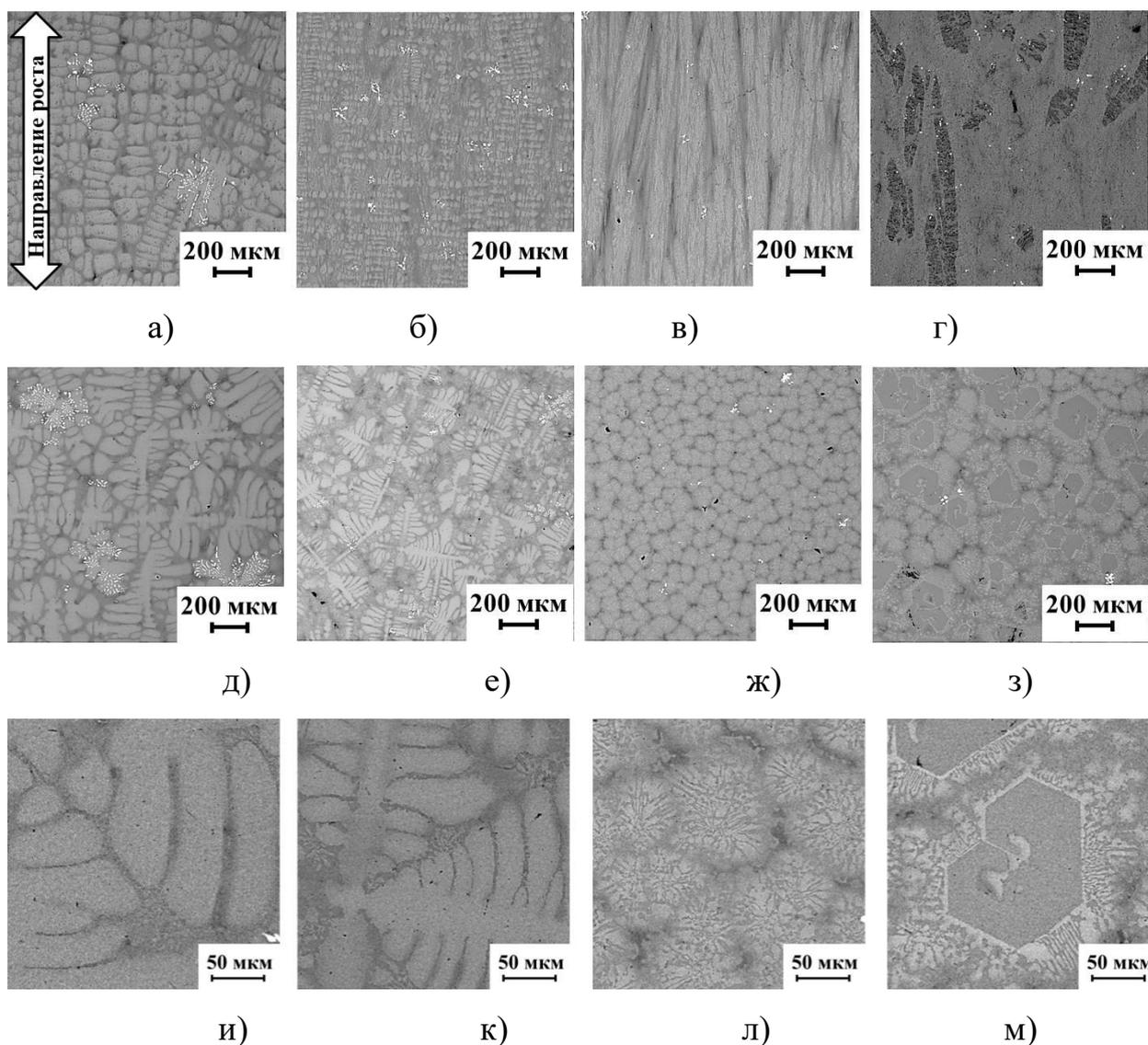


Рисунок 51 – Микроструктуры продольных (верхний ряд) и поперечных (средний и нижний ряд) сечений слитков сплавов: а, д, и – 5Si; б, е, к – 10Si; в, ж, л – 15Si; г, з, м – 20Si. Стрелкой указано направление роста.

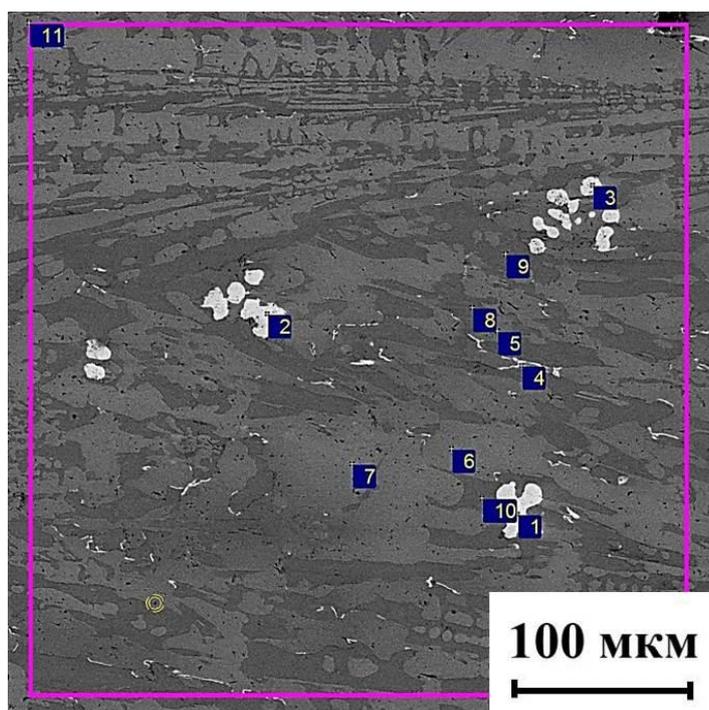


Рисунок 52 – Микроструктура сплава с 15 ат. % кремния с указанием точек рентгеноспектрального микроанализа.

Таблица 10 – Распределение элементов в сплаве с 15 ат. % Si (рис. 52).

Номер спектра	Содержание элементов, ат.%									Фаза
	O	Al	Si	Ti	Cr	Zr	Nb	Mo	Hf	
1	64,0	0,0	1,1	0,3	0,0	7,8	0,7	0,0	26,1	(Hf,X)O ₂
2	62,6	0,2	1,4	0,2	0,1	8,0	1,4	0,5	25,7	
3	65,4	0,0	1,8	0,1	0,0	7,0	0,3	0,0	25,1	
4	61,9	0,1	2,4	1,6	0,8	4,8	3,4	0,7	24,4	
5	11,4	3,8	0,8	14,1	5,1	0,0	51,9	11,6	1,4	(Nb,X) _{ТВ,р-р.}
6	9,0	3,4	0,8	13,6	5,1	0,0	54,3	12,3	1,5	
7	7,9	3,9	1,5	12,8	4,9	0,0	54,0	13,1	1,9	
8	3,7	2,2	35,8	12,5	0,4	7,5	30,3	0,6	7,0	(Nb,X) ₅ Si ₃
9	8,2	2,0	33,8	12,0	0,3	7,2	29,2	0,6	6,6	
10	10,9	2,2	33,2	12,9	0,2	7,6	25,1	0,7	7,2	
11 (380x380)мкм	7,0	3,8	15,8	12,8	2,9	1,9	43,6	7,6	4,3	

Однако фазовый состав образцов не в полной мере соответствует этой диаграмме. При сравнении дифрактограмм (рис. 53) не наблюдалось существенных различий между фазовыми составами сплавов, полученных с различным содержанием кремния.

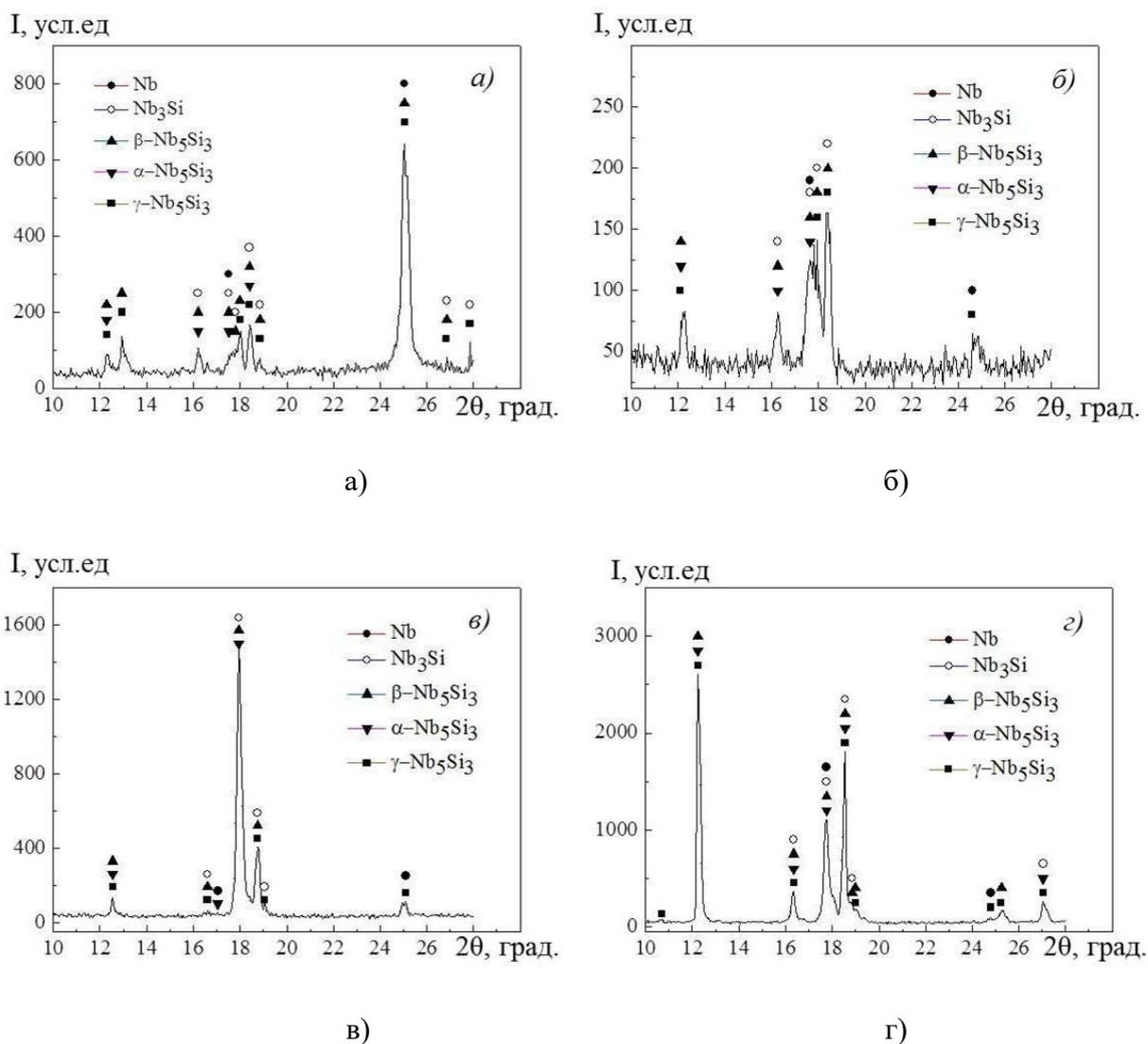


Рисунок 53 – Дифрактограммы сплавов с содержанием кремния 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) ат. %.

Данные рентгеноструктурного анализа не позволяют различить какой из силицидов Nb_3Si , высокотемпературный $\beta-Nb_5Si_3$, низкотемпературные $\alpha-Nb_5Si_3$ или $\gamma-Nb_5Si_3$ представлены в структуре из-за наложения спектральных линий. Из данных рисунка 51, полученных методом электронной сканирующей микроскопии по цветовому контрасту видно, что во всех случаях это один силицид. По данным рентгеноспектрального микроанализа его стехиометрия соответствует формуле Nb_5Si_3 (рис. 52, табл. 10). Если исключить также возможность существования при комнатной температуре силицида $\beta-Nb_5Si_3$, то остаются только тетрагональный $\alpha-Nb_5Si_3$, который существует только в

нелегированной системе Nb-Si, и гексагональный γ -Nb₅Si₃, который может образоваться при легировании этой системы [144,145]. Таким образом основное отличие диаграммы состояния этих сплавов от системы Nb-Si состоит в отсутствии перитектической реакции образования силицида Nb₃Si в заэвтектической области и, соответственно, его последующего эвтектоидного распада. Вторым отличием является возможность образования гексагонального силицида γ -Nb₅Si₃.

4.6 Влияние содержания кремния на кратковременную прочность и сопротивление ползучести сплава системы Nb-Si-X

Наличие максимумов на зависимостях трещиностойкости и предела прочности от концентрации кремния при комнатной температуре и 1300 °С (рис. 56 и 57) характерно для сплавов, построенных по принципу вязкая матрица – твердая упрочняющая фаза (в данном случае силицид Nb₅Si₃). Типичным для таких сплавов, которые в настоящее время принято называть «естественными композиционными материалами», является также и повышение прочности с повышением температуры. С повышением температуры испытания растет и релаксационная способность матрицы, что позволяет композиту выдерживать большие деформации до разрушения. Рост содержания кремния приводит к увеличению объемного содержания силицида, что до определенной его величины способствует росту прочности. При этом одновременно с ростом объемной доли силицида уменьшается объемная доля матрицы и, следовательно, уменьшается ее релаксационная способность. После достижения оптимального содержания кремния деформация до разрушения и прочность начинают падать. В исследованных в настоящей работе сплавах оптимум достигается при содержании кремния 15 ат. %, что приблизительно соответствует эвтектике в этой системе. Другим фактором, влияющим на механические свойства, является размер зерна упрочняющей фазы: чем они больше, тем больше вероятность возникновения мощных концентраторов напряжения и тем меньше шансов затормозить развивающуюся трещину. Из данных рисунка 51 видно, что при содержании

кремния 15 ат. % структура наиболее однородна, а размеры элементов эвтектики находятся в субмикронной и микронной области. Данные о поверхности разрушения после кратковременных испытаний при комнатной температуре подтверждают изложенное выше (рис. 54).

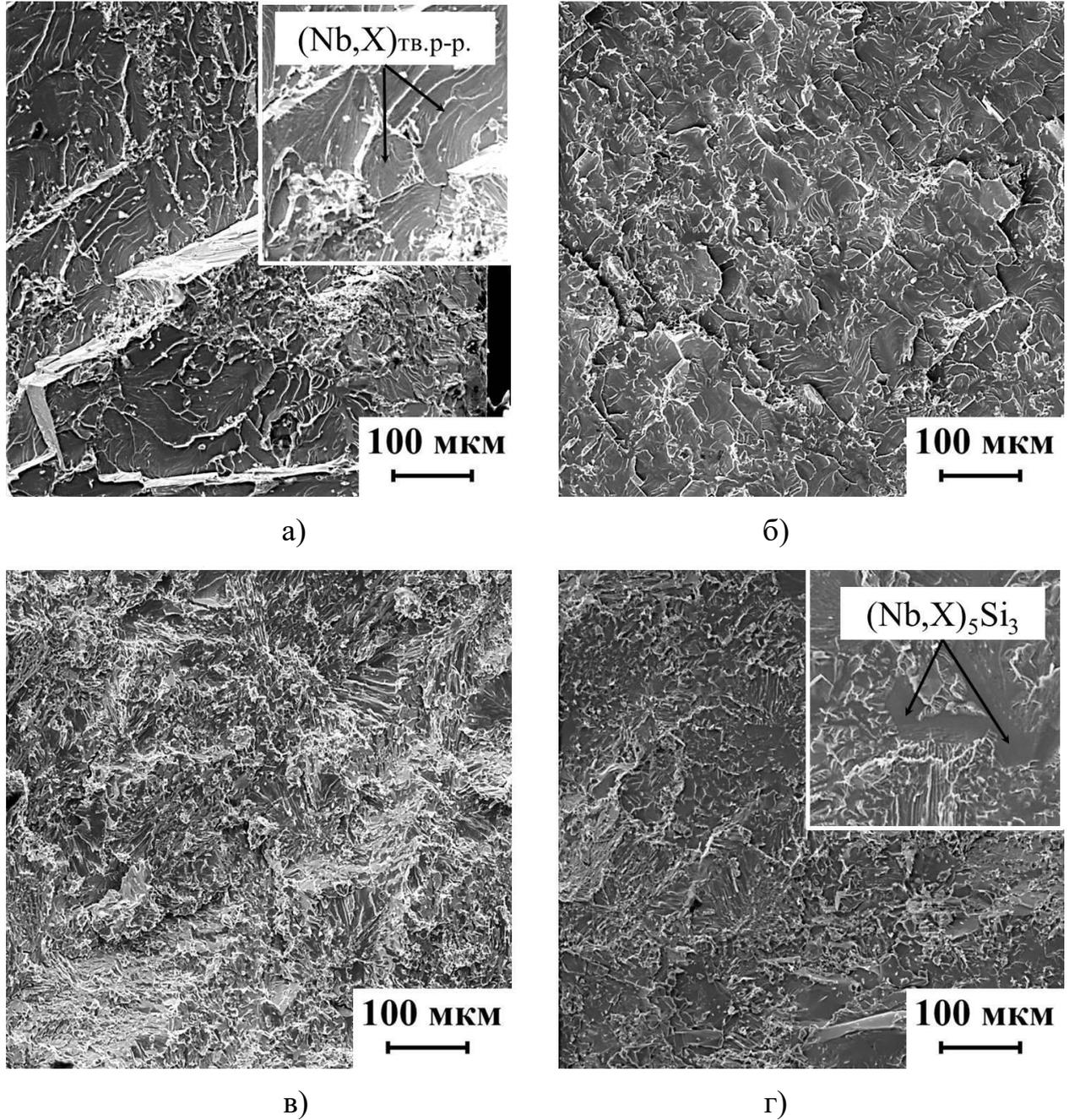
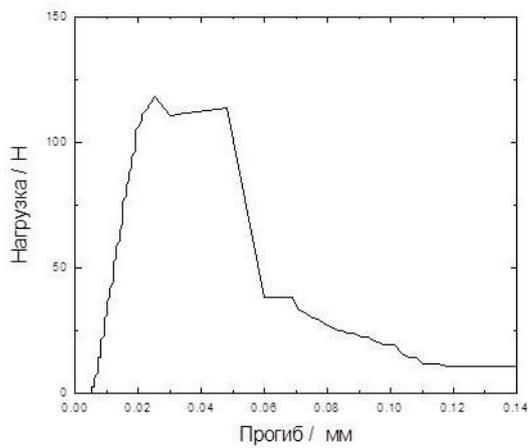


Рисунок 54 – Поверхность разрушения после кратковременных испытаний для сплавов с содержанием кремния 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) ат. % Si.

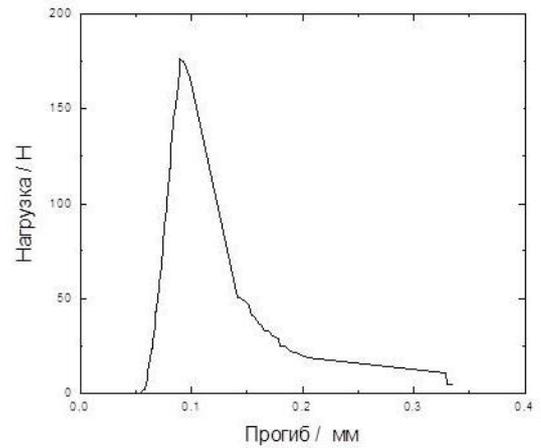
Для сплавов 5 и 10Si характерно хрупкое разрушение, которое происходило по механизму скола. При более высоком увеличении можно идентифицировать детали типичные для скола. Например, появление ручьистого узора в ниобиевом твердом растворе, начинающегося на границе с силицидом. Ручьистые узоры представляют собой ступеньки, которые расположены в направлении движения трещины (см. рис. 54 а). В дополнении к этому, присутствуют микротрещины не только на границах между двумя фазами, но и внутри ниобиевого зерна, что говорит о транскристаллитном и интеркристаллитном разрушении. Сплавы 15 и 20Si имеют более сложную поверхность разрушения. Ниобиевый твердый раствор претерпевает квази-вязкое разрушение, тогда как силицид разрушается хрупко, образуя гладкие поверхности (см. рис. 54 г).

Разрабатываемые материалы нацелены на работу в широком диапазоне температур. Кроме прочности, при высоких температурах, где определяющей характеристикой является сопротивление ползучести, при низких температурах, включая комнатную, часто исследуют трещиностойкость. Для оценки данной характеристики был рассчитан критический коэффициент интенсивности напряжений K^* . При испытаниях регистрировалась как текущая нагрузка, так и величина прогиба образца. Запись в двух координатах, рисунок 55, в данном случае позволяла не только вычислить величину K^* , но и судить о характере разрушения образцов.

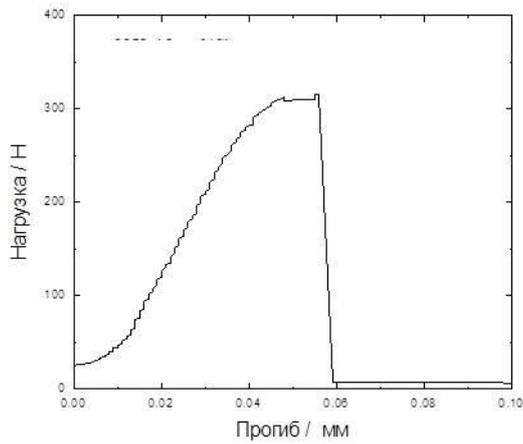
Видно, что нелинейные зависимости нагрузка – прогиб (рис. 55) свидетельствует о не вполне хрупком разрушении образцов. А значения критического коэффициента интенсивности напряжений K^* указывают, что испытанные материалы по трещиностойкости занимают промежуточное положение между обычными керамиками и высокопрочными конструкционными металлическими сплавами. Максимальные значения были получены для сплава 15Si, среднее значение его критического коэффициента интенсивности напряжений K^* составляет $11 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (рис. 56).



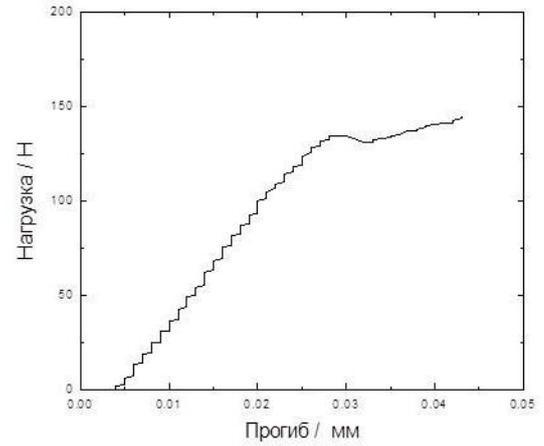
а)



б)



в)



г)

Рисунок 55 – Зависимости нагрузка - прогиб образцов при испытаниях на трещиностойкость для сплавов с содержанием кремния 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) ат. % Si.

Средние значения предела прочности на изгиб σ составили 356, 362, 457 и 244 МПа при 20 °С и 588, 757, 822 и 504 МПа при 1300°С для сплавов 5, 10, 15 и 20Si, соответственно (рис. 57). Разрушение всех образцов при комнатной температуре было хрупким.

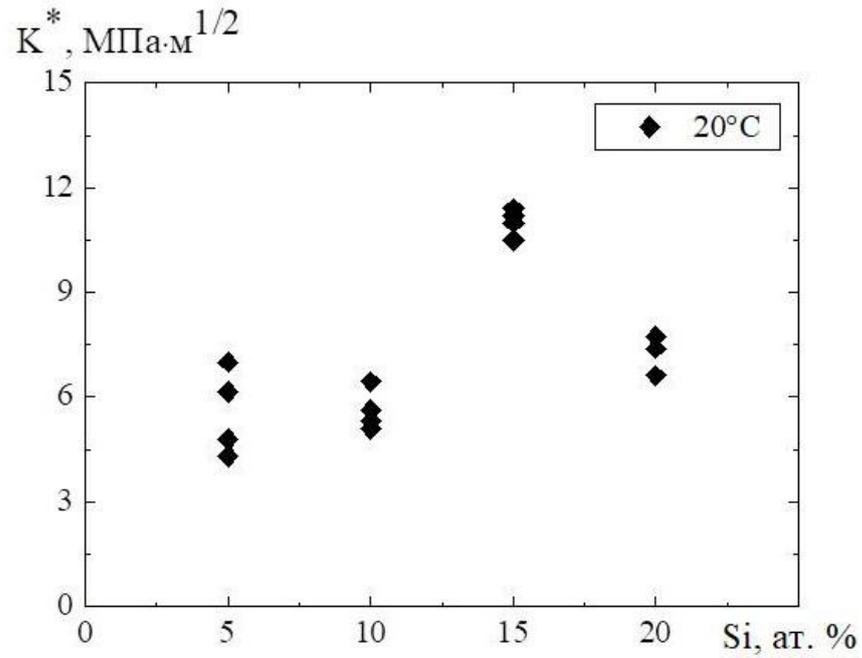


Рисунок 56 – Влияние содержания Si на величину трещиностойкости K^* при комнатной температуре.

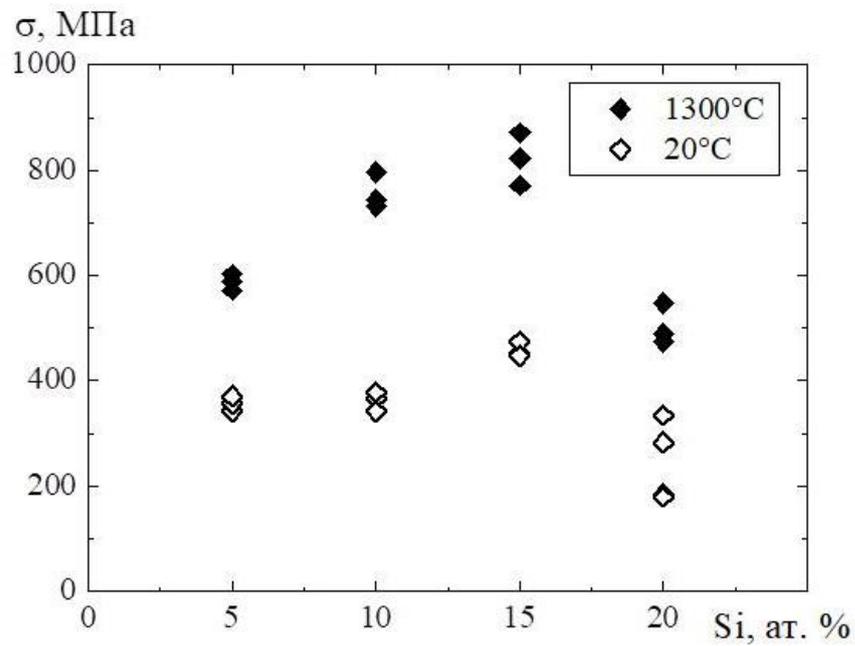
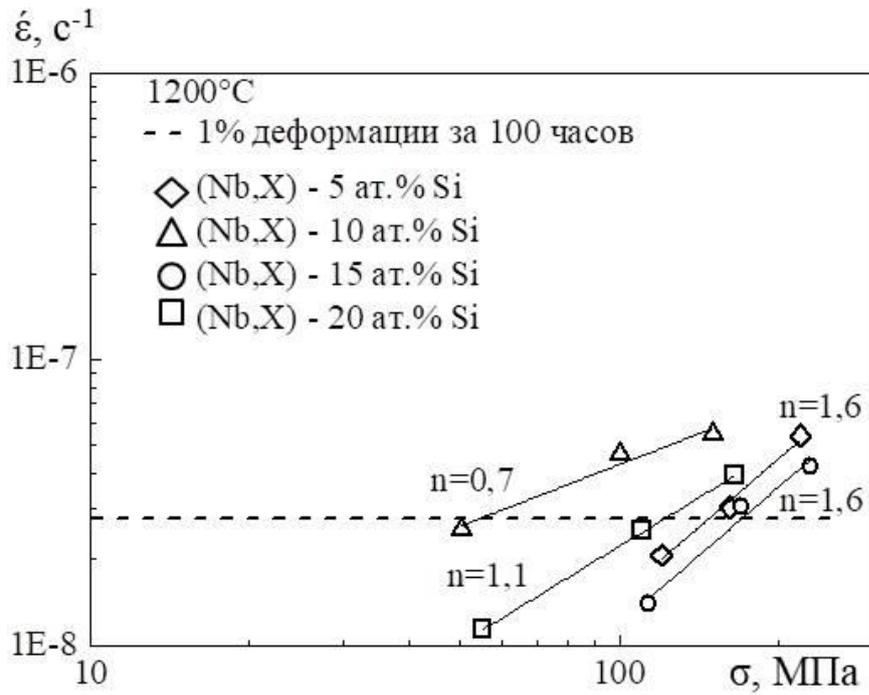


Рисунок 57 – Влияние содержания Si на величину предела прочности σ при изгибе при комнатной температуре и 1300 °С.

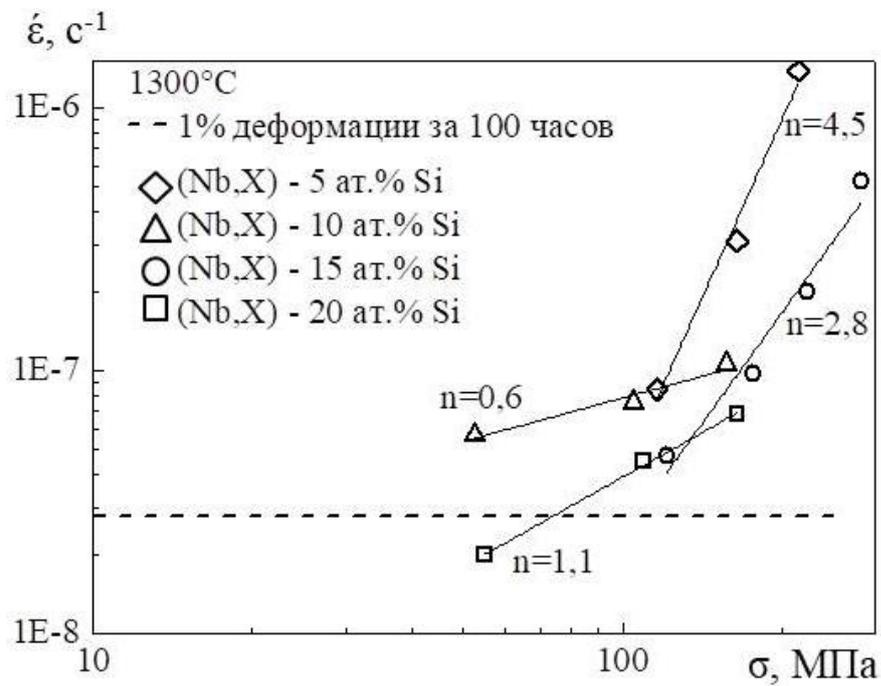
На графиках зависимости скорости деформации ползучести от напряжения (рис. 58) и в таблице 11 приведены результаты длительных испытаний на изгиб сплавов при температурах 1200 и 1300°C [150]. Наименьшие значения скорости ползучести при 1200°C в диапазоне напряжений от 110 до 170 МПа были получены для сплава 15Si. При повышении температуры до 1300°C скорость ползучести данного сплава становилась более чувствительной к увеличению напряжения, что подтверждалось повышением значения показателя степени n с 1,6 до 2,8. Значения энергии активации Q в диапазоне 1200-1300°C удалось определить только для сплавов с 10 и 20 ат. % Si из-за требования постоянства значений показателя n в измеренном интервале температур. Полученные значения составили соответственно 266 и 110 кДж/моль, соответственно.

Таблица 11 –Результаты испытаний на ползучесть в температурном диапазоне 1200 и 1300 °С.

Содержание Si в сплаве, %	Показатель степени n		Энергия активации Q кДж/моль 1200-1300 °С	100-часовой предел ползучести σ_{100} , МПа	
	1200 °С	1300 °С		1200 °С	1300 °С
5	1,6	4,5	-	146	90
10	0,7	0,6	191	54	11
15	1,6	2,8	-	174	105
20	1,1	1,1	266	121	74



а)



б)

Рисунок 58 – Зависимость скорости деформации ползучести от напряжения для сплавов с различным содержанием кремния при 1200 °С (а) и 1300 °С (б).

Деформация в режиме ползучести происходит при малых приложенных напряжениях, высоких температурах и с малой скоростью. В этих условиях можно говорить не о механизмах деформации, а, скорее, о механизмах релаксации напряжений. О действующих механизмах релаксации можно судить по значениям параметров n и Q . Если эти параметры для одного сплава в одинаковом структурном состоянии не изменяются в каком-то температурном диапазоне, то можно считать, что и механизмы деформации не изменяются. Если изменяется какой-либо из этих параметров, то изменяются и механизмы деформации. В этом случае необходимо искать температурный интервал, в котором это происходит.

Из данных таблицы 11 видно, что в интервале температур 1200-1300°C неизменными механизмы деформации характерны для матричного сплава и сплавов 10 и 20Si. Величина n у них отличается не сильно, но Q у сплава 20Si почти в 2,5 раза больше чем у сплава 10Si и в 1,4 раза больше чем у матричного сплава. Из большого числа работ приведенных в [146] видно, что при температуре 1200°C у различных сплавов системы Nb-Si n изменяется от 0,8 у поликристаллического Nb₅Si₃ до 11 у легированного сплава эвтектического состава. Значение параметра $n = 1$ физически может быть объяснено на основе бездвиговой чисто диффузионной модели деформации Набарро-Херринга [147]. В рамках этой модели деформация осуществляется за счет потока вакансий из сжатых областей образца в растянутые и обратного потока атомов. В этом случае энергия активации процесса является энергией активации самодиффузии, которая для ниобия имеет величину порядка 350-450 кДж/моль. Большее значение n и меньшее значение Q означает, что в деформации участвуют и сдвиговые механизмы. Чем ниже Q , тем больший вклад они вносят в общую деформацию.

Для объяснения полученных нами результатов можно предположить, что деформация образцов всех сплавов в температурном диапазоне 1200–1300°C осуществляется по дислокационному механизму за счет термически активируемого перемещения дислокаций в твердорастворной матрице и консервативного скольжения дислокаций в силициде. Вклад в общую

деформацию зависит от количественного соотношения этих фаз в сплаве. При взаимодействии дислокаций, движущихся в твердом растворе, с поверхностью твердого силицида релаксация упругих напряжений частично происходит за счет диффузионного переползания дислокаций в параллельную плоскость вдоль границы с силицидом. Для этого требуется энергия активации, близкая к энергии активации самодиффузии в твердом растворе. Вторым механизмом релаксации является зарождение и сдвиг дислокаций в твердом силициде. В силициде α - Nb_5Si_3 дислокации могут двигаться в плоскости (001), имея вектор Бюргера [100] или [110]. В первом случае это простой сдвиг на параметр решетки (термической активации не требуется), во втором случае это комбинация переноса части атомов сдвигом, а части за счет диффузии (требуется энергия активации самодиффузии). В случае гексагонального силицида γ - Nb_5Si_3 найти подходящие системы скольжения сложнее. Но такой силицид в сплавах Nb-Si образуется, если в сплаве присутствует углерод [148,149]. В исследуемых в данной работе сплавах углерода нет, поэтому силицид вероятнее всего имеет структуру α - Nb_5Si_3 . На основании вышеизложенного можно считать, что уменьшение энергии активации ползучести и рост 100-часовой прочности у сплава 20Si по сравнению со сплавом 10Si обусловлен увеличением доли фазы силицида α - Nb_5Si_3 в структуре и доли релаксации напряжений за счет скольжения дислокаций в силициде. В сплаве 15Si, действует тот же механизм релаксации напряжений, но дополнительный рост 100-часовой прочности может быть связан с существенным уменьшением размера зерен силицида, что увеличивает сопротивление движущимся в нем дислокациям. Предложенные механизмы релаксации напряжений и деформации ползучести действуют и в сплаве 5Si. Но, объемная доля силицида в нем очень мала и ее вклад в релаксацию напряжений так же мал. Остается неясным причина высокой 100-часовой прочности таких образцов. Возможно это связано с неоднородностью структуры в крупных первичных зернах твердого раствора на основе ниобия, в которых может происходить локальное расслоение на несколько упорядоченных, близких по составу областей.

4.7 Корреляционная зависимость при температуре 1300°C между характеристиками ползучести при изгибе и растяжении для сплава системы Nb-Si-X

Существенный недостаток сплавов Nb-Si состоит в том, что они являются хрупкими материалами и с трудом подвергаются механической обработке при изготовлении деталей и образцов для проведения испытаний. По этой причине прочностные свойства таких материалов часто определяют методами изгиба или сжатия из-за простоты изготовления образцов. Полученные такими способами механические характеристики удобны для экспрессной оценки прочности материала на стадии его разработки. Однако они не пригодны для инженерных прочностных расчетов деталей из них изготовленных.

В настоящем разделе представлены исследования корреляционной зависимости при температуре 1300°C между значениями длительной прочности при изгибе для сплава системы Nb-Si-X и значениями его прочности при растяжении. Установление такой корреляции позволяет сравнивать свойства исследуемых образцов с другими материалами, для которых основными методами испытания являются испытания на растяжение.

Результаты были получены в рамках выполнения научно-исследовательской работы в Институте физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) совместно с Всероссийским Научно-исследовательским институтом Авиационных Материалов (ВИАМ). Было проведено исследование корреляции значений 100-предела ползучести и показателя степени n в уравнении ползучести при испытаниях на растяжение и изгиб при температуре 1300°C и, дополнительно, корреляции значений кратковременной прочности при испытаниях на растяжение и изгиб при температуре 1350°C.

В запатентованный ранее состав были внесены изменения по содержанию кремния, титана, молибдена и иттрия. Корректировка была проведена с целью получения морфологически стабильной и однородной структуры, а также для повышения технологичности материала. Содержание титана было увеличено с 13

до 18 ат. %, а содержание молибдена уменьшено с 9 до 7 ат. %. Данные изменения привели к незначительному снижению температуры плавления сплава, а также к более высокой пластичности материала. Содержание кремния снижено с 16 до 15 ат.%, так как существовал риск получения сплава заэвтектического состава, и появления в структуре первичных силицидных выделений Nb_5Si_3 центре эвтектических колоний. Такие выделения отклоняют колонии от заданного направления роста, а также приводят к повышению хрупкости материала и осложнению его обработки. Из состава сплава был исключен иттрий, который является эффективным раскислителем подобно гафнию. Поскольку иттрий уже на воздухе покрывается оксидной пленкой и при повышенных температурах интенсивно окисляется, введение такого, заведомо окисленного, материала в состав было нежелательным.

Слитки сплава заданного состава были выплавлены методом направленной кристаллизации со скоростью кристаллизации 5 мм/мин. В соответствии с полученными данными образцы имели однородную структуру, образованную эвтектическими колониями, вытянутыми вдоль направления роста. По результатам МРСА сплав состоял из матрицы твердого раствора на основе $(Nb,X)_{тв.р-р.}$ и армирующей фазы – твердого раствора на основе силицида $(Nb,X)_5Si_3$, равномерно распределенного по всему объему.

Для оценки трещиностойкости сплава был рассчитан критический коэффициент интенсивности напряжений K^* равный $10,71 \pm 0,86 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Разрушение образцов сплава происходило не вполне хрупко, о чем свидетельствуют экспериментальные зависимости нагрузка – прогиб (рис. 59).

Таблица 12 – Результаты испытаний образцов сплава на трещиностойкость.

Образец	Длина S,мм	Высота W,мм	Толщина В,мм	Глубина надреза,мм	Нагрузка Р*,Н	К*, МПа·м ^{1/2}
1	30,0	6,75	3,30	3,04	296	11,1
2	30,0	6.67	3,10	3,40	203	9,92
3	30,0	6.74	3,10	3,03	277	11,0
4	30,0	6.76	3,30	3,00	293	10,8
Среднее значение						10,71±0,86

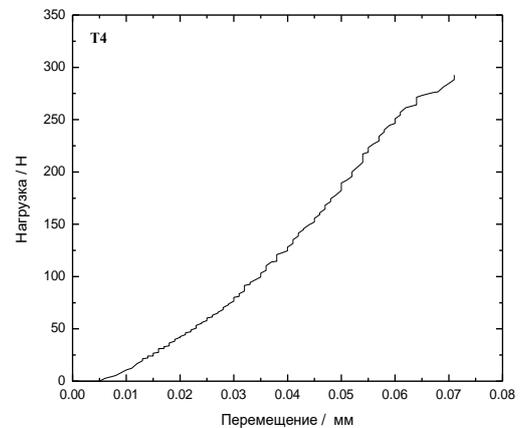
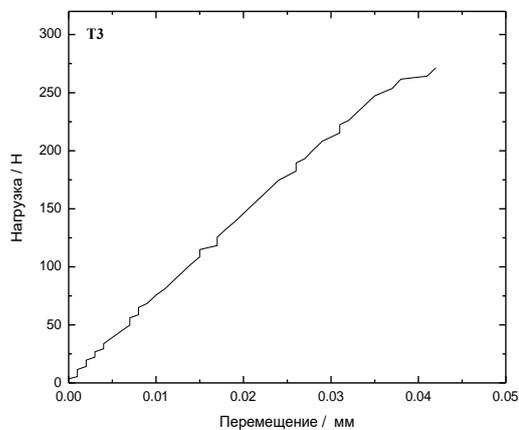
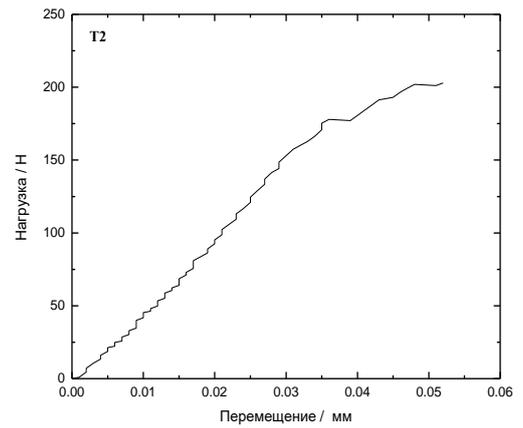
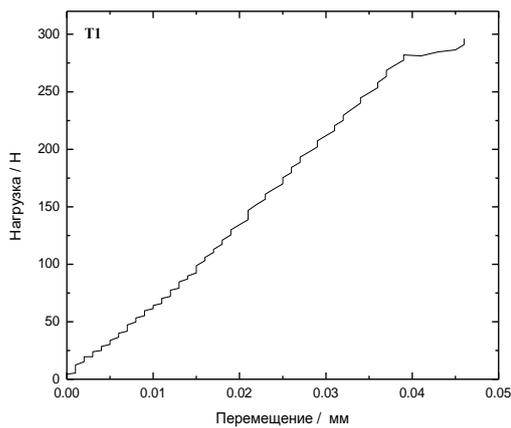


Рисунок 59 – Зависимости нагрузка - прогиб образцов при испытаниях на трещиностойкость.

Результаты испытаний кратковременной прочности на изгиб и растяжение при температуре 1350 °С представлены в таблице 13. При относительно небольшом разбросе полученных данных средние значения предела прочности на изгиб и растяжение составили 670 и 246 МПа, соответственно.

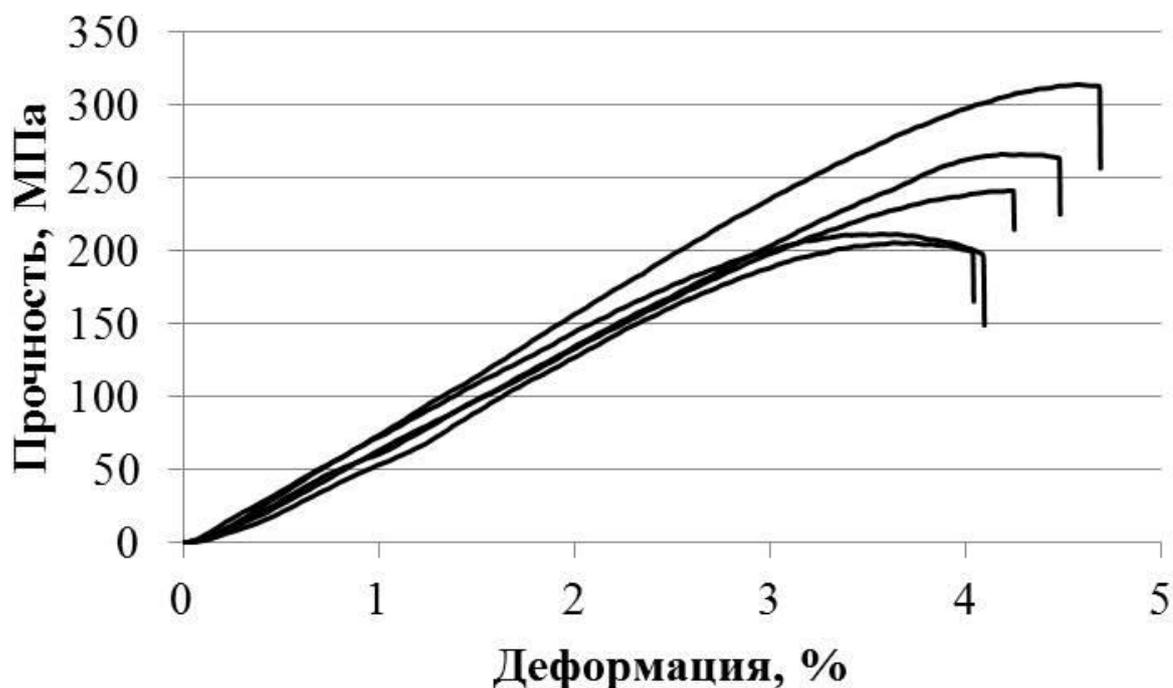


Рисунок 60 – Экспериментальные зависимости напряжения от деформации образцов сплава на основе системы Nb-Si-X, испытанных на растяжение при температуре 1350°С.

Кратковременная прочность на изгиб данного сплава с увеличенным содержанием титана оказалась на 20 % ниже прочности сплава предыдущего раздела, показавшего наилучшие значения прочности. Однако характеристики ползучести обоих сплавов, такие как 100-часовой предел ползучести и показатель степени n имели близкие значения (табл. 11 и 13). Уровень кратковременной прочности на растяжение при 1350 °С близок к тому уровню, который был достигнут в работах, представленных в литературном обзоре. Образцы разрушались с небольшой пластической деформацией (рис. 60).

Для нахождения 100 – часового предела ползучести на растяжение при 1300°С определяли скорости деформации на участках установившейся ползучести при двух нагрузках: 40 МПа на первом участке и 60 МПа на втором участке (рис. 61). Испытания проводили в высокотемпературной камере испытательной машины INSTRON при температуре 1300°С в атмосфере высокочистого аргона.

На кривых четко выделяются две стадии – неустановившаяся стадия с уменьшающейся скоростью ползучести и стационарная стадия с постоянной скоростью ползучести. Следует отметить хорошее совпадение стационарных скоростей ползучести на первом участке кривых, тогда как на втором участке разброс скоростей ползучести значительно бóльший.

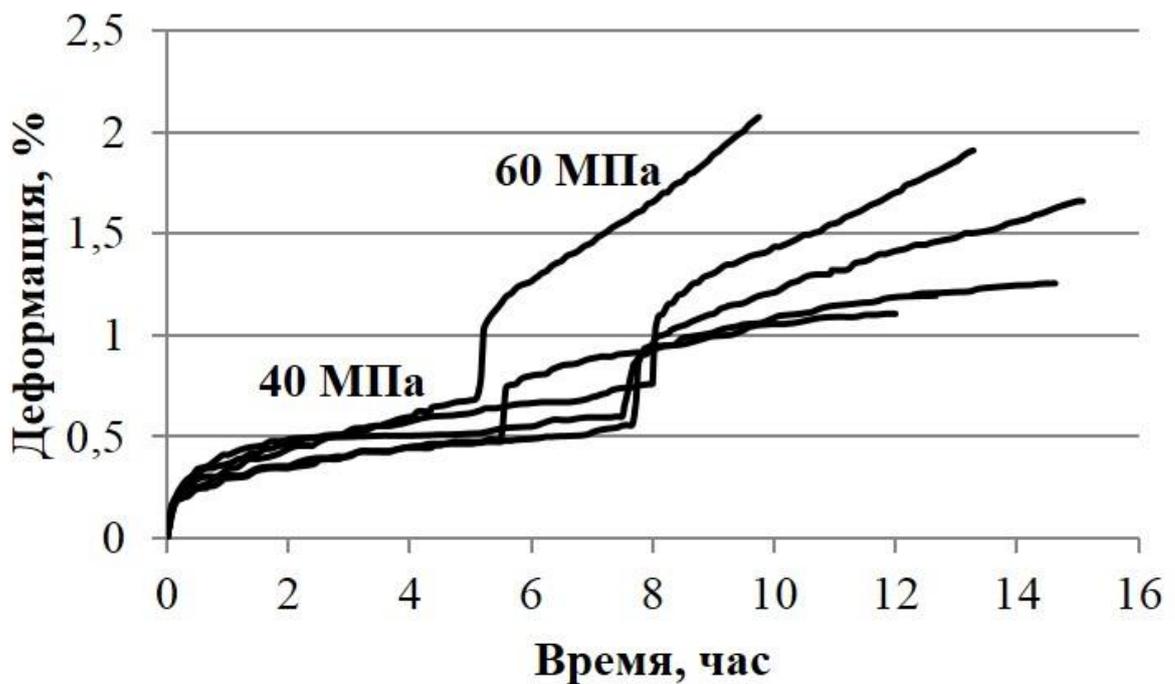


Рисунок 61 – Кривые ползучести образцов, испытанных на растяжение при 1300 °С.

На основании экспериментальных данных были построены зависимости скорости деформации от напряжения для образцов, испытанных при изгибе и растяжении (рис. 62).

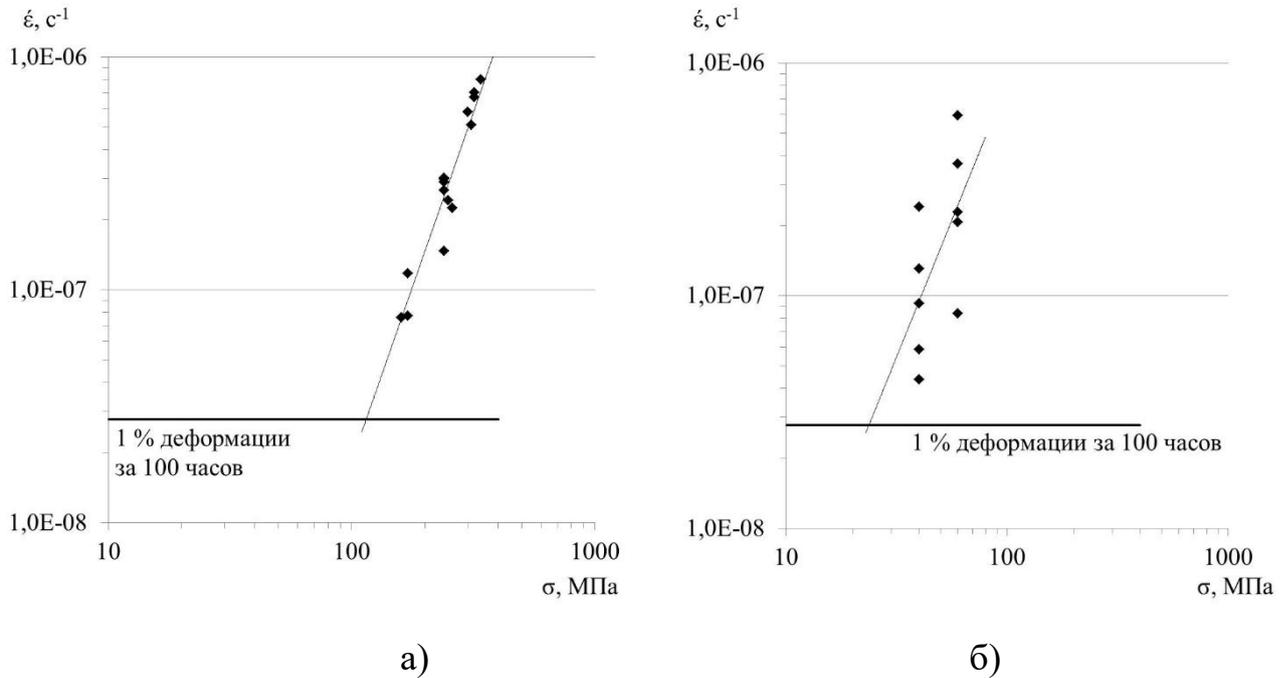


Рисунок 62 – Зависимость скорости деформации ползучести от напряжения для образцов, испытанных на изгиб (а) и растяжение (б) при 1300 °С.

Важно отметить высокое среднее значения предела ползучести 100-часового предела ползучести 24 МПа при температуре 1300°С. Среднее значение показателя степени n равно 2,35 и весьма близко к показателю $n=2$, найденному в при испытании на ползучесть сжатием композита системы Nb-Ti-Hf-Mo-Si при температуре 1200°С [151]. Так же полученное значение близко по величине к расчетным данным в работе [152], для случая одновременной деформации матрицы и упрочняющей фазы. Однако, авторы этой работы не учитывали и не рассматривали конкретные механизмы деформации матрицы и силицида, ориентируясь только на общую механику процесса.

Таблица 13 – Результаты кратковременных и длительных высокотемпературных испытаний на изгиб и растяжение.

	Испытания на изгиб			Испытания на растяжение		
	Предел прочности при 1350°C, МПа	100-часовой предел ползучести при 1300°C, МПа	Показатель степени n при 1300°C	Предел прочности при 1350°C, МПа	100-часовой предел ползучести при 1300°C, МПа	Показатель степени n при 1300°C
1	674	103	2,81	264	30	1,62
2	623	91	2,55	238	32	3,35
3	631	112	3,08	202	15	2,22
4	669	79	1,88	211	21	2,55
5	754	113	2,51	314	21	1,99
6		86	1,62			
7		98	2,53			
8		88	2,38			
9		99	2,1			
Среднее значение	670±65	97±9	2,38±0,35	246±56	24±9	2,35±0,81

В качестве характеристики корреляции был использован коэффициент K , представляющий собой отношение величины прочности, измеренной для каждого образца при растяжении к такой же, измеренной при изгибе.

Среднее значение K_{100} для значений 100-часового предела ползучести при температуре испытания 1300 °C составляет $0,25 \pm 0,02$. Это означает, что значение 100-часового предела ползучести при испытании образцов на растяжение при 1300°C в четыре раза ниже прочности при испытании на изгиб.

Интересным результатом является полученная величина коэффициента K_n для показателя степени $n=1,02 \pm 0,1$. Таким образом, величина показателя n практически не зависит от метода испытаний на ползучесть. Это является следствием того, что при решении соответствующих уравнений его величина зависит только от отношения скоростей ползучести и отношения приложенных напряжений. Это равенство значений подтверждает правильность проведенных экспериментов и соответствующих расчетов.

Значение кратковременной прочности измеренное при растяжении при температуре 1350 °C также оказалось меньше, чем измеренное при изгибе.

Значение коэффициента K_{σ} в этом случае составило $0,37 \pm 0,03$. То есть кратковременная прочность при растяжении оказалась примерно в три раза ниже, чем при изгибе. Различие коэффициентов корреляции для значений 100-часовой и кратковременной высокотемпературной прочности возможно связано с различием механизмов деформации образцов при этих видах испытаний.

В ВИАМ методами просвечивающей электронной микроскопии была исследована структура сплава до и после ползучести (рис. 63).

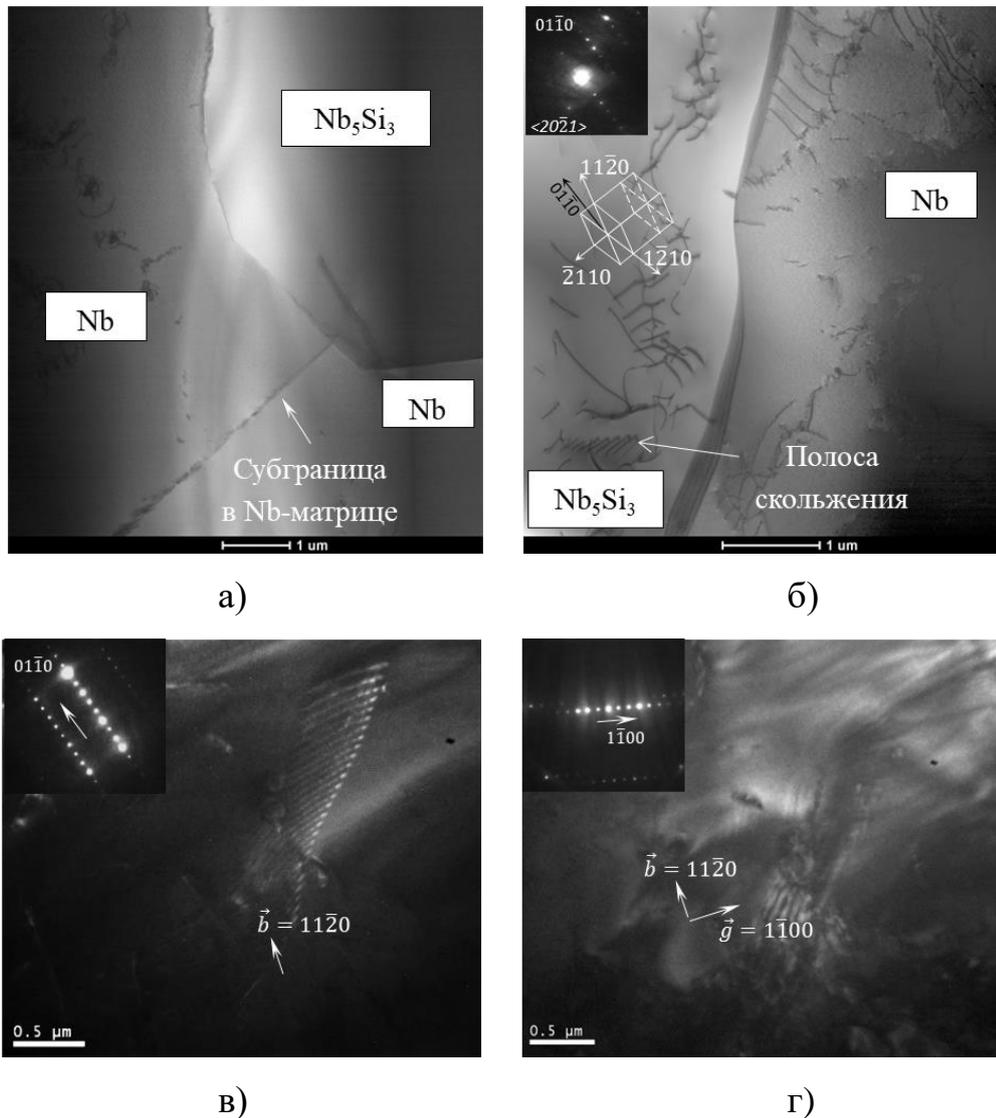


Рисунок 63 – Дислокационная структура матрицы и силицида до (а) и после (б) высокотемпературной ползучести растяжением при 1300 °С (в, г – gb – анализ дислокаций в полосе скольжения силицида).

До испытания в силициде и матрице отсутствуют дислокации; в матрице обнаружена лишь субграница (рис. 63 а) После высокотемпературной ползучести (рис. 63 б) видны разорванные гексагональные сетки дислокаций в Nb матрице, а также и в силициде Nb_5Si_3 . Дислокационные сетки расположены на малоугловых границах между ячейками, которые образовались в матрице и силицидах на стационарной стадии ползучести композита. В силициде также видны дислокации в полосе скольжения (отмечены стрелкой). Наличие дислокаций вблизи межфазной поверхности свидетельствует о пластической деформации как ниобиевой матрице, так и силицида на стационарной стадии ползучести композита при температуре 1300 °С.

Схема кристаллографических направлений, приведенная на рисунке 63 б, иллюстрирует ориентировку направлений скольжения в плотноупакованных плоскостях (0001) относительно ориентировки решетки силицида в условиях съемки, при которых наблюдается контраст на дислокациях в силициде и матрице (ось зоны $\langle 20\bar{2}1 \rangle$ силицида). Снимки дислокаций в полосе скольжения силицида, представленные на рисунках 63 в, г получены в дифракционных условиях близких к оси зоны $\langle 0001 \rangle$ и демонстрируют исчезновение контраста на дислокациях в условиях $\vec{g}\vec{b} = 0$.

Контраст на дислокациях полностью исчезает в условиях вектора отражения $\vec{g} = (1\bar{1}00)$, а линии дислокаций, как видно из снимка на рисунке 63 в, параллельны направлению $[1\bar{1}20]$. Таким образом, дислокации формируют полосу скольжения в базисной плоскости (0001) силицида, где вектору $\vec{g} = (1\bar{1}00)$ перпендикулярен вектору Бюргера $\vec{b} = [11\bar{2}0]$.

Исследования показали, что в принятых условиях испытания ползучесть исследуемого сплава может осуществляться полностью или частично дислокационным механизмом, поскольку в матрице и силициде обнаружены дислокационные сетки и дислокации в полосах скольжения [153].

4.8 Выводы

Методом рентгеноспектрального микроанализа были установлены основные составляющие сплава: твердый раствор на основе ниобия – $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.р.}}$ и твердый раствор на основе силицида $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$. В фазе $(\text{Nb},\text{X})_{\text{тв.р.р.}}$ в основном растворялись Mo, Ti, Cr и Al, тогда как в силициде $(\text{Nb},\text{X})_5\text{Si}_3$ в порядке уменьшения растворимости располагались Ti, Zr, Hf. Как показал анализ, распределение легирующих элементов между фазами не зависел от скорости вытягивания. Это позволило усреднить химические составы фаз в сплавах, полученных при различных скоростях кристаллизации, и сравнить их с аналогичными составами фаз после испытаний образцов на ползучесть при 1300 °С. Результаты такого сравнения показали, что химический состав силицида после испытаний ползучести практически не изменился. В твердом растворе ниобия наблюдаются незначительные изменения состава: после испытаний уменьшилось содержание Ti, Al и Cr, а концентрация ниобия и молибдена несколько повысилась. Приведенные результаты свидетельствуют о стабильности химического состава фазовых составляющих сплавов системы Nb-Si-X при высокотемпературных выдержках и механической нагрузке

Показано, что увеличение содержания молибдена при одновременном уменьшении содержания титана приводит формированию более однородной структуры, к росту кратковременной прочности при 1300-1350 °С и 100-часовому пределу ползучести при 1300 °С и незначительному снижению пластичности сплава системы Nb-Si-X.

Исследование влияния скорости вытяжки слитка из расплава при направленной кристаллизации на микроструктуру и механические характеристики, показало, что с ее возрастанием уменьшается ширина эвтектических колоний в 2 раза, увеличивается предел кратковременной прочности при изгибе при 1300 °С, но характер высокотемпературной ползучести сплавов Nb-Si изменяется незначительно при 1300 °С и напряжении 200 МПа.

Установлено, что при содержании 15 ат. % Si в легированных сплавах Nb-Si формируется типичная для эвтектических сплавов мелкодисперсная микроструктура, которая обеспечивает наилучшие механические характеристики, такие как предел кратковременной прочности и 100-часовой предел ползучести при 1300°C. Отклонение от этого состава в сторону больших содержаний кремния приводит к появлению в структуре образцов грубых блоков твердого раствора на основе силицида Nb_5Si_3 . При этом состав сплава становится заэвтектическим, структура теряет упорядоченность, а механические свойства ухудшаются. Для сплавов доэвтектического состава основными фазами являются твердый раствор ниобия с ОЦК решеткой, низкотемпературные силициды $\alpha-Nb_5Si_3$ с тетрагональной решеткой и $\gamma-Nb_5Si_3$ с гексагональной решеткой.

На основании анализа полученных результатов испытаний на ползучесть при изгибе сделано предположение о том, что деформация образцов всех сплавов в температурном диапазоне 1200-1300°C осуществляется по дислокационному механизму за счет термически активируемого перемещения дислокаций в твердорастворной матрице и консервативного скольжения дислокаций в силициде Nb_5Si_3 .

Величина коэффициента корреляции для предела прочности K_σ между значениями, полученными при испытаниях на растяжение и изгиб при 1350 °C, составила $0,37 \pm 0,03$. Значение коэффициента корреляции для 100-часового предела ползучести K_{100} при температуре испытания 1300 °C было равно $0,25 \pm 0,02$. Коэффициент K_n для показателя степени n имел величину $1,02 \pm 0,10$ и практически не зависел от метода испытаний на ползучесть. Это позволяет использовать результаты испытаний на изгиб для экспрессной оценки характеристик на растяжение, и является довольно важным, так как подготовка образцов на изгиб существенно проще.

Основные результаты и выводы

Установлено, что использование для получения Nb-Si сплавов левитационной плавки с последующим индукционным переплавом в режиме направленной кристаллизации в атмосфере аргона позволяет получить материалы со стабильной структурой и повышенными прочностными характеристиками.

Установлено, что при содержании кремния 15 ат. % в сплавах системы Nb-Si-X формируется типичная для эвтектических сплавов мелкодисперсная микроструктура, которая обеспечивает наилучшие механические прочностные характеристики. Предел кратковременной прочности на изгиб находился на уровне 820 МПа и 100-часовой предел ползучести – на уровне 105 МПа при 1300°C.

Показано, что основные легирующие элементы растворяются как в ниобиевой матрице, так и силициде ниобия. При этом молибден, хром, алюминий растворяются преимущественно в ниобиевой матрице, титан равномерно распределен между ниобиевой матрицей и силицидом, а цирконий гафний преимущественно в силициде.

Показано, что увеличение содержания в сплаве более тугоплавкого компонента (молибден), чем ниобий, при одновременном снижении менее тугоплавкого компонента (титан) приводит к росту кратковременной прочности при температурах 1300-1350 °С и 100-часового предела ползучести при температурах 1300°C при незначительном снижении пластичности сплавов.

Исследование влияния скорости вытяжки слитка из расплава при направленной кристаллизации на микроструктуру и механические характеристики сплава системы Nb-Si-X, показало, что с ее возрастанием с 1,25 до 10 мм/мин уменьшается ширина эвтектических колоний в 2 раза. При этом повышение скорости вытягивания в указанных пределах не влияет на преимущественную ориентировку пластин силицидов.

Показано, что возрастанием скорости вытягивания увеличивается предел кратковременной прочности при изгибе при 1300 °С с 710 до 850 МПа, но характер

высокотемпературной ползучести сплавов системы Nb-Si-X изменяется незначительно при 1300°C и напряжении 200 МПа.

Показано, что деформация образцов сплавов системы Nb-Si-X содержанием кремния от 5 до 20 ат. % в температурном диапазоне 1200-1300°C осуществляется по дислокационному механизму за счет термически активируемого перемещения дислокаций в ниобиевой матрице и консервативного скольжения дислокаций в силициде ниобия.

Установлена корреляционная зависимость при температуре 1300°C между значениями кратковременной и длительной прочности при изгибе и растяжении для сплава системы Nb-Si-X. Кратковременная прочность при растяжении при 1350°C в три раза ниже, чем при изгибе. А значение 100-часового предела ползучести при испытании образцов на растяжение при 1300°C в четыре раза ниже прочности при испытании на изгиб.

Разработан и запатентован сплав эвтектического состава на основе ниобия, упрочненный силицидами ниобия, который предназначен для изготовления теплонагруженных изделий, в частности лопаток горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД), длительно работающих при температурах 1300-1350°C, и может быть использован в авиационной и энергетической промышленности.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Михаилу Ивановичу Карпову за предоставление интересной темы для исследований, профессиональные советы, всестороннюю поддержку и терпение в процессе моей научной работы, коллегам и соавторам В. И. Внукову, В. П. Коржову, Д. В. Прохорову, И. С. Желтяковой, Б. А. Гнесину, И. Б. Гнесину, А. Н. Некрасову, В. М. Кийко, И. Л. Светлову за многолетнюю плодотворную работу. За помощь и создание условий для выплавки и проведения механических испытаний приношу глубокую благодарность М. И. Егоркину, В. В. Ломейко, В. Г. Кольшеву и С. В. Титову. Написание работы было бы невозможным без поддержки супруга А. Е. Ершова и мамы Л. А. Строгановой.

Список использованных источников

1. Скибин В. А. Солонин, В. И., Палкин, В. А. Работы ведущих авиадвигателестроительных компаний по созданию перспективных авиационных двигателей (аналитический обзор) / В. А. Скибин // М.: ЦИАМ. – 2004. – Т. 422. – С. 3.
2. Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Петрушин Н. В. Новый монокристаллический интерметаллидный жаропрочный сплав на основе γ' -фазы для лопаток ГТД //Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 1 (34).
3. Патент на изобретение №: 2423617 Способ охлаждения турбины.
4. Balsone, S. J., Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Subramanian, P. R., Zhao, J. C., Chatterjee, A., Heffernan, T. M. Materials beyond superalloys-exploiting high-temperature composites // Minerals, Metals and Materials Society/AIME, Structural Intermetallics 2001 (USA), – 2001. – С. 99-108.
5. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Королев А.В. Монокристаллические жаропрочные сплавы: состав, технология, структура и свойства. // Фундаментальные и прикладные исследования в области создания литейных жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов и высокоэффективных технологий изготовления деталей ГТД: материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 9 нояб. 2017 г.), / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2017. – 343 с.
6. Кишкин С.Т., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Жаропрочные эвтектические сплавы. // В сб.: Авиационные материалы на рубеже XX-XXI веков. М.: ВИАМ. 1994. С. 252-258.
7. В. В. Герасимов, И. М. Демонис. Формирование композиционной структуры в эвтектических сплавах при получении лопаток ГТД. // Электронный научно-технический журнал «Труды ВИАМ», №6, 2013.
8. Оспенникова О. Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №. S. – С. 19.

9. Petrovic J. J., Vasudevan A. K. Key developments in high temperature structural silicides // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – Т. 261. – №. 1-2. – С. 1-5.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44 Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. I / Под общ.ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
11. Akinc, M., Meyer, M. K., Kramer, M. J., Thom, A. J., Huebsch, J. J., Cook B. Boron-doped molybdenum silicides for structural applications // *Materials Science and Engineering: A*. – 1999. – Т. 261. – №. 1-2. – С. 16-23.
12. Chu, F., Thoma, D. J., McClellan, K., Peralta, P., & He, Y. Synthesis and properties of Mo₅Si₃ single crystals // *Intermetallics*. – 1999. – Т. 7. – №. 5. – С. 611-620.
13. Rosales I., Schneibel J. H. Stoichiometry and mechanical properties of Mo₃Si // *Intermetallics*. – 2000. – Т. 8. – №. 8. – С. 885-889.
14. Ihara, K., Ito, K., Tanaka, K., Yamaguchi, M. Mechanical properties of Mo₅SiB₂ single crystals // *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. – Т. 329. – С. 222-227.
15. Berczik D. M. Method for enhancing the oxidation resistance of a molybdenum alloy, and a method of making a molybdenum alloy : пат. 5595616 США. – 1997.
16. Schneibel J. H. High temperature strength of Mo–Mo₃Si–Mo₅SiB₂ molybdenum silicides // *Intermetallics*. – 2003. – Т. 11. – №. 7. – С. 625-632.
17. Ito, K., Murakami, T., Adachi, K., Yamaguchi, M. Oxidation behavior of Mo–9Si–18B alloy pack-cemented in a Si-base pack mixture // *Intermetallics*. – 2003. – Т. 11. – №. 8. – С. 763-772.
18. Ito, K., Kumagai, M., Hayashi, T., Yamaguchi, M. Room temperature fracture toughness and high temperature strength of T₂/Mo₅Si and (Mo, Nb) ss/T₁/T₂ eutectic alloys in the Mo–Si–B system // *Scripta materialia*. – 2003. – Т. 49. – №. 4. – С. 285-290.

19. Jéhanno, P., Heilmaier, M., Saage, H., Heyse, H., Böning, M., Kestler, H., & Schneibel, J. H. Superplasticity of a multiphase refractory Mo–Si–B alloy // *Scripta Materialia*. – 2006. – T. 55. – №. 6. – C. 525-528.
20. Li, Z. K., Yu, J. L., Zheng, X., Zhang, J. J., Liu, H., Bai, R., ...& Wang, W. S. Superplasticity of a multiphase fine-grained Mo–Si–B alloy // *Powder technology*. – 2011. – T. 214. – №. 1. – C. 54-56.
21. Jéhanno, P., Heilmaier, M., Saage, H., Böning, M., Kestler, H., Freudenberger, J., Drawin, S Assessment of the high temperature deformation behavior of molybdenum silicide alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – T. 463. – №. 1-2. – C. 216-223.
22. Jéhanno, P., Kestler, H., Venskutonis, A., Böning, M., Heilmaier, M., Bewlay, B., Jackson, M. Assessment of a powder metallurgical processing route for refractory metal silicide alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – T. 36. – №. 3. – C. 515-523.
23. Li, Z. K., Yu, J. L., Zheng, X., Zhang, J. J., Liu, H., Bai, R., Wang, W. S. Superplasticity of a multiphase fine-grained Mo–Si–B alloy // *Powder technology*. – 2011. – T. 214. – №. 1. – C. 54-56.
24. Yu, J. L., Li, Z. K., Zheng, X., Zhang, J. J., Liu, H., Bai, R., & Wang, H. Tensile properties of multiphase Mo–Si–B refractory alloys at elevated temperatures // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – T. 532. – C. 392-395.
25. Dymek S., Dollar M., Leonard K. Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb₃Al-base alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 1997. – T. 239. – C. 507-514.
26. Hanada S. Niobium aluminides // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1997. – T. 2. – №. 3. – C. 279-283.
27. Muruges L., Venkateswara Rao K. T., Ritchie R. O. Crack growth in a ductile-phase-toughened Nb/NbAl in situ intermetallic composite under monotonic and cyclic loading // *Scripta Metallurgica et Materialia*; (United States). – 1993. – T. 29. – №. 8.

28. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44 Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. I / Под общ.ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. – 179 с.
29. Shyue, J., Hou, D. H., Johnson, S., Aindow, M., & Fraser, H. L. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys V // Materials Research Society Symposia Proceedings, Materials Research Society, Pittsburgh, PA. – 1993. – Т. 288. – С. 573-78.
30. Fraser H. L. Research and Development of High Temperature Nb Aluminides for Component Application. – Research Report, Office of Naval Research, Arlington, VA, 1996. Google Scholar, 1996.
31. Binary Phase Diagrams, Т.В. Massalski, ed., ASM, Metals Park, OH, 1986. S. Das, T.J. Jewett, and J.H. Perepezko: Structural Intermetallics: Proc. 1st Int. Symp. on Structural Intermetallics, R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, and M.V. Nathal, eds., TMS, Warrendale, PA, 1993 p. 35.
32. S. Das, T.J. Jewett, and J.H. Perepezko: Structural Intermetallics: Proc. 1st Int. Symp. on Structural Intermetallics, R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, and M.V. Nathal, eds., TMS, Warrendale, PA, 1993 p. 35.
33. Ye F., Mercer C., Soboyejo W. O. An investigation of the fracture and fatigue crack growth behavior of forged damage-tolerant niobium aluminide intermetallics // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1998. – Т. 29. – №. 9. – С. 2361-2374.
34. Guan D. L., Brooks C. R., Liaw P. K. Microstructure and mechanical properties of as-cast and aged Nb–15 at.% Al–10 at.% Ti,–25 at.% Ti and–40 at.% Ti alloys // Intermetallics. – 2002. – Т. 10. – №. 5. – С. 441-458.
35. Yu, C. X., Zhao, X. J., Xiao, L. R., Liu, J. F., Guo, L., & Cai, Z. Y. . Effect of carbon addition on the microstructure and mechanical properties of Nb-30Ti-18Al alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Т. 666. – С. 199-206.
36. Tabaru T., Hanada S. High temperature strength of Nb₃Al-base alloys // Intermetallics. – 1998. – Т. 6. – №. 7-8. – С. 735-739.

37. Gunther, R., Klassen, T., Dickau, B., Gartner, F., Bartels, A., & Bormann, R. Advanced alumina composites reinforced with Nb-based alloys // *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*. – 2002. – Т. 4. – №. 3. – С. 121-125.
38. Guichard J. L., Tillement O., Mocellin A. Preparation and characterization of alumina–iron cermets by hot-pressing of nanocomposite powders // *Journal of Materials Science*. – 1997. – Т. 32. – №. 17. – С. 4513-4521.
39. Peng L. M. Synthesis and mechanical properties of niobium aluminide-based composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Т. 480. – №. 1-2. – С. 232-236.
40. Murayama Y., Hanada S. Solid solution hardening of Nb 3 Al alloys containing tungsten, molybdenum and tantalum // *Scripta materialia*. – 1997. – Т. 37. – №. 7. – С. 949-953.
41. Li, X., Chiba, A., Sato, M., & Takashash, S. Strength and superconductivity of Nb₃Al prepared by spark plasma sintering // *Journal of alloys and compounds*. – 2002. – Т. 336. – №. 1-2. – С. 232-236.
42. Туманов Ю. Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М : Физматлит, 2003.
43. Murakami, T., Komatsu, M., Kitahara, A., Kawahara, M., Takahashi, Y., & Ono, Y. Mechanical properties of spark plasma sintered Nb–Al compacts strengthened by dispersion of Nb₂N phase and additions of Mo and W // *Intermetallics*. – 1999. – Т. 7. – №. 6. – С. 731-739.
44. Matsuura, K., Kata, D. B., Lis, J. T., & Kudoh, M. Grain Refinement and Improvement in Mechanical Properties of Nb–Al–Si Intermetallic Alloys // *ISIJ international*. – 2006. – Т. 46. – №. 6. – С. 875-879.
45. Прохоров Д. В. Структура и механические свойства жаропрочных композиционных материалов на основе системы Nb-Al : дис. канд. тех. наук : 05.16.01 : защищена 12.10.16 : утв. 15.07.02 / Прохоров Дмитрий Владимирович. – М., 2016. – 190 с.

46. Bewlay B. P., Jackson M. R. Nb-base composites : пат. 5833773 США. – 1998.
47. Каблов Е. Н., Светлов И. Л., Ефимочкин И. Ю. Высокотемпературные Nb-Si-композиты // Вестник Московского государственного технического университета им. НЭ Баумана. Серия «Машиностроение». – 2011. – №. SP2.
48. Guo H. S., Guo X. P. Microstructure and microhardness of directionally solidified and heat-treated Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy // Transactions of the Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – Т. 21. – №. 6. – С. 1283-1290.
49. Miura, S., Aoki, M., Saeki, Y., Ohkubo, K., Mohri, T., & Mishima, Y. Effects of Zr on the eutectoid decomposition behavior of Nb₃Si into (Nb)/Nb 5 Si 3 // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – Т. 36. – №. 3. – С. 489-496.
50. Chattopadhyay, K., Sinha, R., Mitra, R., & Ray, K. K. Effect of Mo and Si on morphology and volume fraction of eutectic in Nb–Si–Mo alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Т. 456. – №. 1-2. – С. 358-363.
51. Светлов И.Л., Карпов М.И., Нейман А.В., Строганова Т.С. Температурная зависимость предела прочности in-situ композитов многокомпонентной системы Nb–Si–X (X = Ti, Hf, W, Cr, Al, Mo) // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – № 10. – С. 17-22.
52. Subramanian, P. R., Mendiratta, M. G., Dimiduk, D. M., & Stucke, M. A. Advanced intermetallic alloys—beyond gamma titanium aluminides // Materials Science and Engineering: A. – 1997. – Т. 239. – С. 1-13.
53. Chan K. S., Davidson D. L. Improving the fracture toughness of constituent phases and Nb-based in-situ composites by a computational alloy design approach // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2003. – Т. 34. – №. 9. – С. 1833-1849.
54. Sha, J., Hirai, H., Tabaru, T., Kitahara, A., Ueno, H., & Hanada, S. High-temperature strength and room-temperature toughness of Nb–W–Si–B alloys prepared by arc-melting // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Т. 364. – №. 1-2. – С. 151-158.
55. Светлов И. Л. Высокотемпературные Nb-Si-композиты // Материаловедение. – 2010. – №. 9. – С. 29-38.

56. Ma, C. L., Li, J. G., Tan, Y., Tanaka, R., & Hanada, S. Microstructure and mechanical properties of Nb/Nb₅Si₃ in situ composites in Nb–Mo–Si and Nb–W–Si systems // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Т. 386. – №. 1-2. – С. 375-383.
57. Geng J., Tsakirooulos P. A study of the microstructures and oxidation of Nb–Si–Cr–Al–Mo in situ composites alloyed with Ti, Hf and Sn // *Intermetallics*. – 2007. – Т. 15. – №. 3. – С. 382-395.
58. Mendiratta M. G., Lewandowski J. J., Dimiduk D. M. Strength and ductile-phase toughening in the two-phase Nb/Nb₅Si₃ alloys // *Metallurgical Transactions A*. – 1991. – Т. 22. – №. 7. – С. 1573.
59. Bewlay B. P., Jackson M. R., Subramanian P. R. Processing high-temperature refractory-metal silicide in-situ composites // *JOM*. – 1999. – Т. 51. – №. 4. – С. 32-36.
60. Бондаренко, Ю. А., Ечин, А. Б., Сурова, В. А., Колодяжный, М. Ю., & Нарский, А. Р. Современные исследования в области технологии выплавки и направленной кристаллизации, обеспечивающие формирование естественно-композиционной структуры в высокожаропрочных сплавах на основе ниобий-кремния для деталей горячего тракта ГТД // *Новости материаловедения. Наука и техника*. – 2015. – №. 4. – С. 1-1.
61. Ding, F., Jia, L., Yuan, S., Su, L., Weng, J., & Zhang, H. Microstructure evolution of a hypereutectic Nb–Ti–Si–Cr–Al–Hf alloy processed by directional solidification // *Chinese Journal of Aeronautics*. – 2014. – Т. 27. – №. 2. – С. 438-444.
62. Sekido, N., Kimura, Y., Miura, S., Wei, F. G., & Mishima, Y. Fracture toughness and high temperature strength of unidirectionally solidified Nb–Si binary and Nb–Ti–Si ternary alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Т. 425. – №. 1-2. – С. 223-229.
63. Wang, L., Ding, F., Yuan, S., Jia, L., & Zhang, H. The Effects of the Withdrawal Rate and Heat Treatment on the Microstructure of Directionally Solidified Nb-14Si-24Ti Alloy // *High Temperature Materials and Processes*. – 2013. – Т. 32. – №. 2. – С. 113-118.

64. Drawin, S., Monchoux, J. P., Raviart, J. L., & Couret, A. Microstructural properties of Nb-Si based alloys manufactured by powder metallurgy // *Advanced Materials Research*. – Trans Tech Publications, 2011. – Т. 278. – С. 533-538.
65. Yu, C. X., Zhao, X. J., Xiao, L. R., Cai, Z. Y., Zhang, B., & Guo, L. Microstructure and mechanical properties of in-situ laminated Nb/Nb₅Si₃ composites // *Materials Letters*. – 2017. – Т. 209. – С. 606-608.
66. N. Sekido, Y. Kimura, S. Miura, F.G. Wei, Y. Mishima. Fracture toughness and high temperature strength of unidirectionally solidified Nb–Si binary and Nb–Ti–Si ternary alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Т. 425. – №. 1-2. – С. 223-229.
67. Sekido, N., Kimura, Y., Miura, S., & Mishima, Y. Microstructure development of unidirectionally solidified (Nb)/Nb₃Si eutectic alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Т. 444. – №. 1-2. – С. 51-57.
68. Коржов В. П., Карпов М. И., Прохоров Д. В. Многослойная структура и высокотемпературная прочность жаропрочных материалов на основе соединений ниобия с алюминием и кремнием, полученных из композитов Nb-Al и Nb-Si // *Физика и техника высоких давлений*. – 2013. – №. 23, № 1. – С. 99-107.
69. Bewlay B. P., Lewandowski J. J., Jackson M. R. Refractory metal-intermetallic in-situ composites for aircraft engines // *JOM*. – 1997. – Т. 49. – №. 8. – С. 44-45.
70. Seemüller, C., Hartwig, T., Mulser, M., Adkins, N., Wickins, M., & Heilmaier, M. Influence of Powder Metallurgical Processing Routes on Phase Formations in a Multicomponent NbSi-Alloy // *JOM*. – 2014. – Т. 66. – №. 9. – С. 1900-1907.
71. Jéhanno, P., Kestler, H., Venskutonis, A., Böning, M., Heilmaier, M., Bewlay, B., & Jackson, M. Assessment of a powder metallurgical processing route for refractory metal silicide alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – Т. 36. – №. 3. – С. 515-523.

72. Drawin, S., Monchoux, J. P., Raviart, J. L., & Couret, A. Microstructural properties of Nb-Si based alloys manufactured by powder metallurgy //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications, 2011. – T. 278. – C. 533-538.
73. Liu W., Fu Y., Sha J. Microstructure and mechanical properties of Nb–Si alloys fabricated by spark plasma sintering //Progress in Natural Science: Materials International. – 2013. – T. 23. – №. 1. – C. 55-63.
74. Kim, W. Y., Tanaka, H., Kasama, A., & Hanada, S. Effect of carbon on the tensile properties of Nb–Mo–W alloys at 1773 K //Journal of alloys and compounds. – 2002. – T. 333. – №. 1-2. – C. 170-178.
75. Sha, J., Hirai, H., Tabaru, T., Kitahara, A., Ueno, H., & Hanada, S. Effect of carbon on microstructure and high-temperature strength of Nb□ Mo□ Ti□ Si in situ composites prepared by arc-melting and directional solidification //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – T. 343. – №. 1-2. – C. 282-289.
76. Ryohei Tanaka, Akio Rasama, Masakuni Fujikura, Isao Iwanaga, Hisao Tanaka, Yoshikazu Matsumora, Research and Development of Niobium –Based Superalloys for Hot Component of Gas Turbines // Proceedings of International Gas Turbine Congress. – Tokyo. – 2003. – C. 1-5.
77. Zhang S., Guo X. Alloying effects on the microstructure and properties of Nb–Si based ultrahigh temperature alloys //Intermetallics. – 2016. – T. 70. – C. 33-44.
78. Sha, J., Hirai, H., Ueno, H., Tabaru, T., Kitahara, A., & Hanada, S. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W-Ti-Si in-situ composites at high temperatures //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2003. – T. 34. – №. 1. – C. 85-94.
79. Guo, J. T., Tian, Y. X., Cheng, G. M., Zhou, L. Z., He, L. L., & Ye, H. Q. Microstructural characteristics and high temperature compressive properties at 1623 K of a directionally solidified Nb-silicides based in-situ composite // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 470. – №. 1-2. – C. 606-609.
80. Kim, J. H., Tabaru, T., Sakamoto, M., & Hanada, S. Mechanical properties and fracture behavior of an NbSS/Nb5Si3 in-situ composite modified by Mo and Hf

alloying // *Materials Science and Engineering: A.* – 2004. – T. 372. – №. 1-2. – C. 137-144.

81. Sha, J., Hirai, H., Ueno, H., Tabaru, T., Kitahara, A., & Hanada, S. Toughness and strength characteristics of Nb-W-Si ternary alloys prepared by arc melting // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2003. – T. 34. – №. 12. – C. 2861-2871.

82. Kim, J. H., Tabaru, T., Hirai, H., Kitahara, A., & Hanada, S. Mechanical properties of Nb-18Si-5Mo-5Hf-2C in-situ composite prepared by arc-casting method // *Materials Transactions.* – 2002. – T. 43. – №. 9. – C. 2201-2204.

83. Kim, J. H., Tabaru, T., Hirai, H., Kitahara, A., & Hanada, S. Tensile properties of a refractory metal base in situ composite consisting of an Nb solid solution and hexagonal Nb₅Si₃ // *Scripta materialia.* – 2003. – T. 48. – №. 10. – C. 1439-1444.

84. Bewlay B. P., Jackson M. R., Lipsitt H. A. The balance of mechanical and environmental properties of a multielement niobium-niobium silicide-based In Situ composite // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 1996. – T. 27. – №. 12. – C. 3801-3808.

85. Kim J. H., Tabaru T., Hirai H. Effects of tungsten addition on tensile properties of a refractory Nb– 18Si– 10Ti– 10Mo– xW (x= 0, 5, 10 and 15 mol.%) in-situ Composites at 1670 K // *Metals and Materials International.* – 2002. – T. 8. – №. 3. – C. 233-240.

86. X.P. Guo, P. Guan, X. Ding, J. Zhang, K. Kusabiraki, H.Z. Fu, Unidirectional Solidification of an Advanced Based Ultrahigh Temperature Niobium Solid Solution and Niobium Silicide in-situ Composite Alloy // *Non Ferrous Metal and Alloy.* – 2006. – C. 8-11.

87. L.Jia, H.Zhang, Heat treated microstructure and mechanical properties high content Nb-Si based alloy // *Conference Intermetallics.* – 2013. – Germany. – C.68.

88. Tian, Y. X., Guo, J. T., Cheng, G. M., Sheng, L. Y., Zhou, L. Z., He, L. L., & Ye, H. Q. Effect of growth rate on microstructure and mechanical properties in a directionally solidified Nb-silicide base alloy // *Materials & Design.* – 2009. – T. 30. – №. 6. – C. 2274-2277.

89. Cheng G. M., He L. L. Microstructure evolution and room temperature deformation of a unidirectionally solidified Nb-22Ti-16Si-3Ta-2Hf-7Cr-3Al-0.2 Ho (at. %) alloy // *Intermetallics*. – 2011. – T. 19. – №. 2. – C. 196-201.
90. Kim, W. Y., Tanaka, H., Kasama, A., Tanaka, R., & Hanada, S. Microstructure and room temperature deformation of Nbss/Nb5Si3 in situ composites alloyed with Mo. *Intermetallics*, 9(6), 521-527.
91. Murayama Y., Hanada S. High temperature strength, fracture toughness and oxidation resistance of Nb–Si–Al–Ti multiphase alloys // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2002. – T. 3. – №. 2. – C. 145-156.
92. Y-W. Kim, S. Menon, C. Woodward, Nb-Ti-Si-Mo –X Alloys-composition, Microstructure Refinement and Properties // *Supplemental Proceedings: V.1: Fabrication, Materials, Processing and Properties*. – 2009. – C.165-176.
93. S. Miura, Y. Murasata, Y. Secito, Y. Tsutsumi, K. Ohkubo, Y. Kimura, Y. Mishima, T. Mohri, Effect of microstructure on the high temperature deformation behavior Nb-Si alloys // *Materials Science and Engineering A*. – 510-511. – 2009. – C.317-321.
94. Zheng, P., Sha, J. B., Liu, D. M., Gong, S. K., & Xu, H. B. Effect of Hf on high-temperature strength and room-temperature ductility of Nb–15W–0.5 Si–2B alloy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – T. 483. – C. 656-659.
95. Sha, J., Hirai, H., Ueno, H., Tabaru, T., Kitahara, A., & Hanada, S. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W-Ti-Si in-situ composites at high temperatures // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2003. – T. 34. – №. 1. – C. 85-94.
96. Huang, Q., Guo, X. P., Kang, Y. W., Song, J. X., Qu, S. Y., & Han, Y. F. Microstructures and mechanical properties of directionally solidified multi-element Nb-Si alloy // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – T. 21. – №. 2. – C. 146-152.
97. Li, X., Zhang, H., & Sha, J. Effect of vacuum induction melting technology on mechanical properties of Nb-16Si-22Ti-2Al-2Hf-17Cr alloy // *International journal of modern physics B*. T.24 – №15-16. – 2010. – C. 2940-2945.

98. Guo, J. T., Tian, Y. X., Cheng, G. M., Zhou, L. Z., He, L. L., & Ye, H. Q. Microstructural characteristics and high temperature compressive properties at 1623 K of a directionally solidified Nb-silicides based in-situ composite //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 470. – №. 1-2. – C. 606-609.
99. Zhang, S., Shi, X., & Sha, J. Microstructural evolution and mechanical properties of as-cast and directionally-solidified Nb-15Si-22Ti-2Al-2Hf-2V-(2, 14) Cr alloys at room and high temperatures //Intermetallics. – 2015. – T. 56. – C. 15-23.
100. Bewlay, B. P., Jackson, M. R., Subramanian, P. R., & Zhao, J. C. A review of very-high temperature Nb-silicide-based composites //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2003. – T. 34. – №. 10. – C. 2043-2052
101. Subramanian, P. R., Parthasarathy, T. A., Mendiratta, M. G., & Dimiduk, D. M. Compressive creep behavior of Nb₅Si₃ //Scripta metallurgica et materialia. – 1995. – T. 32. – №. 8. – C. 1227-1232.
102. Schlesinger, M. E., Okamoto, H., Gokhale, A. B., & Abbaschian, R. The Nb-Si (niobium-silicon) system //Journal of phase equilibria. – 1993. – T. 14. – №. 4. – C. 502-509.
103. Soboyejo W. O., Srivatsan T. S. Advanced structural materials: properties, design optimization, and applications. – CRC press, 2006.
104. Bewlay, B. P., Briant, C. L., Davis, A. W., & Jackson, M. R. The Effect of Silicide Volume Fraction on the Creep Behavior of Nb-Silicide Based In-Situ Composites //MRS Online Proceedings Library Archive. – 2000. – T. 646.
105. Bewlay B. P., Jackson M. R. Creep resistant Nb-silicide based multiphase composites :пат. 6409848 США. – 2002.
106. Miura, S., Murasato, Y., Sekito, Y., Tsutsumi, Y., Ohkubo, K., Kimura, Y., Y. Mishima, Mohri, T. Effect of microstructure on the high-temperature deformation behavior of Nb–Si alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2009. – T. 510. – C. 317-321.
107. Gang F., Heilmaier M. Influence of directional solidification on the creep properties of a binary NbSi eutectic alloy //JOM. – 2014. – T. 66. – №. 9. – C. 1908-1913.

108. Теория высокотемпературной прочности материалов. Тайра С., Отани Р. Пер.с япон. М.: Metallurgy, 1986, стр.75
109. Gang F., Heilmaier M. Influence of directional solidification on the creep properties of a binary NbSi eutectic alloy //JOM. – 2014. – Т. 66. – №. 9. – С. 1908-1913.
110. Tang Y., Guo X. High temperature deformation behavior of an optimized Nb–Si based ultrahigh temperature alloy //Scripta Materialia. – 2016. – Т. 116. – С. 16-20.
111. Fujikura, M., Kasama, A., Tanaka, R., & Hanada, S.. Effect of alloy chemistry on the high temperature strengths and room temperature fracture toughness of advanced Nb-based alloys //Materials Transactions. – 2004. – Т. 45. – №. 2. – С. 493-501.
112. Н. Mehrer. Diffusion in Solid Metals and Alloys, Group III: Crystal and Solid State Physics, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series 26 (1990).
113. ТУ 48-19-284-84 Листы ниобиевые.
114. ГОСТ 26239.1-84 Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц.
115. ТУ 48-4-282-86 Титан йодидный.
116. ТУ 48-19-69-80 Молибден металлический высокой чистоты.
117. ГОСТ 22517-77 Гафний йодидный.
118. ТУ 95 46-97 Цирконий йодидный.
119. ГОСТ 11069-2001 Алюминий первичный.
120. ТУ 14-22-144-2000 Хром электролитический.
121. ТУ 48-4-208-72 Иттрий.
122. ТУ 6-21-12-94: Аргон высокой чистоты.
123. Броек Д. Основы механики разрушения. 1980. Москва. «Высшая школа».С. 368.
124. ГОСТ 9651-84 серия В «Пропорциональные цилиндрическое образцы».

125. Mileiko S. T. Oxide-fibre/ Ni-based matrix composites—III: a creep model and analysis of experimental data // *Composites science and technology*. – 2002. – Т. 62. – №. 2. – С. 195-204.
126. Работнов Ю. Н. Механика деформируемого твердого тела [Учеб.пособие для мех.-мат. и физ. спец. ун-тов]. – Наука, 1988.
127. М.И. Карпов, В.И. Внуков, В.П. Коржов, Т.С. Строганова, И.С. Желтякова, Д.В. Прохоров, И.Б. Гнесин, В.М. Кийко, Ю.Р. Колобов, Е.В. Голосов, А.Н. Некрасов. Структура и механические свойства жаропрочного сплава системы Nb-Si эвтектического состава, полученного методами направленной кристаллизации // *Деформация и разрушение материалов* – 2012. – N 12. – С. 2-8.
128. Svetlov, I.L. Effect of the rate of solidification on the microstructure, phase composition, and strength of Nb/Nb₅Si₃ in-situ composites / I.L. Svetlov, N.A. Kuzmina, A.V. Neiman, I.V. Ishadzhanova, M.I. Karpov, T.S. Stroganova, V.P. Korzhov, V.I. Vnukov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2015. – Vol. 79, Iss. 9. – P. 1146–1150.
129. Geng J., Tsakirooulos P. A study of the microstructures and oxidation of Nb–Si–Cr–Al–Mo in situ composites alloyed with Ti, Hf and Sn // *Intermetallics*. – 2007. – Т. 15. – №. 3. – С. 382-395.
130. Schlesinger, M. E., Okamoto, H., Gokhale, A. B., & Abbaschian, R. The Nb-Si (niobium-silicon) system // *Journal of phase equilibria*. – 1993. – Т. 14. – №. 4. – С. 502-509.
131. Строганова Т.С., Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Желтякова И.С., Гнесин И.Б., Светлов И.Л, Влияние титана и молибдена на структуру и механические свойства in-situ композита на основе системы ниобий-кремний // *Известия РАН, серия физическая* – 2015. – том.79. – №9. – С.1302-1306.
132. И. Л. Светлов, Н. А. Кузьмина, А. В. и др. Влияние скорости кристаллизации на микроструктуру, фазовый состав и прочность in-situ композита Nb/Nb₅Si₃. // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2015. – Т. 79. – №. 9. – С. 1294-1294.

133. Guo, X. P., Guan, P., Ding, X., Zhang, J., Kusabiraki, K., & Fu, H. Z. Unidirectional solidification of a Nbss/Nb5Si3 in-situ composite //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2005. – Т. 475. – С. 745-748.
134. Tian, Y. X., Guo, J. T., Cheng, G. M., Sheng, L. Y., Zhou, L. Z., He, L. L., & Ye, H. Q. Effect of growth rate on microstructure and mechanical properties in a directionally solidified Nb-silicide base alloy //Materials & Design. – 2009. – Т. 30. – №. 6. – С. 2274-2277.
135. Guo H., Guo X. Microstructure evolution and room temperature fracture toughness of an integrally directionally solidified Nb–Ti–Si based ultrahigh temperature alloy //Scripta Materialia. – 2011. – Т. 64. – №. 7. – С. 637-640.
136. Lu, Y., Zhang, J., Tian, L., Li, Y., & Ma, C.. Microstructural evolution of unidirectionally solidified Nb SS-Nb5Si3 eutectic alloy //Rare Metals. – 2011. – Т. 30. – №. 1. – С. 335-339.
137. Guo, X. P., Gao, L. M., Guan, P., Kusabiraki, K., & Fu, H. Z.. Microstructure and mechanical properties of an advanced niobium based ultrahigh temperature alloy //Materials science forum. – Trans Tech Publications, 2007. – Т. 539. – С. 3690-3695.
138. Li, Y., Miura, S., Ohsasa, K., Ma, C., & Zhang, H. . Ultrahigh-temperature Nbss/Nb5Si3 fully-lamellar microstructure developed by directional solidification in OFZ furnace //Intermetallics. – 2011. – Т. 19. – №. 4. – С. 460-469.
139. Yan, Y., Ding, H., Kang, Y., & Song, J. Microstructure evolution and mechanical properties of Nb–Si based alloy processed by electromagnetic cold crucible directional solidification //Materials & Design. – 2014. – Т. 55. – С. 450-455.
140. Yuan, S., Jia, L., Ma, L., Jiang, H., & Zhang, H.. Eutectic formation during directional solidification: Effect of the withdrawal rate //Materials Letters. – 2013. – Т. 92. – С. 317-320.
141. Кузьмина Н.А., Марченко Е.И., Еремин Н.Н., Светлов И.Л., Якушев Д.А. Изучение растворимости углерода в полиморфных модификациях силицидов ниобия естественных эвтектических композитов Nb- Si методами атомистического моделирования. Фундаментальные и прикладные исследования в

области создания литейных жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов и высокоэффективных технологий изготовления деталей ГТД: материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 9 нояб. 2017 г.), / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2017. – 343 с.

142. Chattopadhyay, K., Sinha, R., Mitra, R., & Ray, K. K. . Effect of Mo and Si on morphology and volume fraction of eutectic in Nb–Si–Mo alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2007. – Т. 456. – №. 1-2. – С. 358-363.

143. Каблов Е.Н., Карпов М.И., Строганова Т. С., Оспенникова О. Г., Внуков В. И., Карпов М. И., Светлов И. Л., Евгенов А. Г., Нейман А. В. Патент на изобретение № 2557117 от 20.07.2015. "Композиционный материал на основе ниобия, упрочненный силицидами ниобия и изделия, выполненные из него".

144. Qu, S., Han, Y., & Kang, Y. Effects of Ti, Al and Hf on niobium silcides formation in the Nb-Si in situ composites //Science in China Series E: Technological Sciences. – 2009. – Т. 52. – №. 1. – С. 37-40.

145. Knittel, S., Mathieu, S., & Vilasi, M. Effect of tin addition on Nb–Si-based in situ composites. Part I: Structural modifications //Intermetallics. – 2014. – Т. 47. – С. 36-42.

146. Soboyejo W. O. Advanced structural materials: properties, design optimization, and applications / W.O. Soboyejo, T. S. Srivatsan // CRC press, 2006.

147. Courtney T. H. Mechanical behavior of materials / T. H. Courtney // Waveland Press, 2005.

148. Кузьмина Н.А. Изучение растворимости углерода в полиморфных модификациях силицидов ниобия естественных эвтектических композитов Nb- Si методами атомистического моделирования. / Н.А. Кузьмина, Е.И. Марченко, Н.Н. Еремин, И.Л. Светлов, Д.А. Якушев // Фундаментальные и прикладные исследования в области создания литейных жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов и высокоэффективных технологий изготовления деталей ГТД: материалы Всероссийской научно-технической конференции / ФГУП «ВИАМ». М.: ВИАМ, 2017. С. 343.

149. Kim J. H. Tensile properties of a refractory metal base in situ composite consisting of an Nb solid solution and hexagonal Nb₅Si₃ / J. H. Kim, T. Tabaru, H. Hirai, A. Kitahara, S Hanada // Scripta materialia. 2003. V. 48. №. 10. P. 1439-1444.
150. М. И. Карпов, В. И. Внуков, Т. С. Строганова, Д. В. Прохоров, И.С. Желтякова, Б. А. Гнесин, В. М. Кийко, И. Л. Светлов. Влияние содержания кремния на микроструктуру и механические свойства сплава на основе системы ниобий-кремний. Известия РАН. Серия физическая. – 2019. – Т. 83. – № 9. – С. 1353–1361.
151. B. P. Bewlay, P. W. Whiting, A. W. Davis, Briant, Creep Mechanisms in Niobium-Silicide Based In-Situ Composites, Symposium KK-High Temperature Order Intermetallic Alloys VIII, 1998, Volume 552, KK6.11.1-KK6.11-5
152. Kwai S. Chan, Modeling creep behavior of niobium silicide in-situ composites //Materials Science and Engineering, A337(2002) pp 59-66.
153. Светлов И. Л., Карпов М. И., Строганова Т.С., Зайцев Д.В., Артеменко Ю. В. Высокотемпературная ползучесть in-situ композитов системы Nb-Si // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 11. С. 2-6.

Приложение 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 557 117** (13) **C1**(51) МПК
C22C 27/02 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014117858/02, 05.05.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.05.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.05.2014

(45) Опубликовано: 20.07.2015 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 7704335 B2, 27.04.2010. RU 2393060 C1, 27.06.2010. US 20110182766 A1, 28.07.2011. US 2002/0104595 A1, 08.08.2002. WANG J. at al, Microstructure optimization of directionally solidified hypereutectic Nb-Si alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 07.01.2013

Адрес для переписки:

105005, Москва, ул. Радио, 17, ФГУП "ВИАМ"

(72) Автор(ы):

Каблов Евгений Николаевич (RU),
Карпов Михаил Иванович (RU),
Светлов Игорь Леонидович (RU),
Оспенникова Ольга Геннадиевна (RU),
Евгенов Александр Геннадьевич (RU),
Строганова Татьяна Сергеевна (RU),
Нейман Алёна Владимировна (RU),
Внуков Виктор Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных
материалов" (ФГУП "ВИАМ") (RU)

(54) КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ, УПРОЧНЕННЫЙ СИЛИЦИДАМИ НИОБИЯ, И ИЗДЕЛИЕ, ВЫПОЛНЕННОЕ ИЗ НЕГО

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, в частности к эвтектическим композиционным материалам на основе ниобия, упрочненным силицидами ниобия, предназначенным для изготовления теплонагруженных изделий, и может быть использовано в авиационной и энергетической промышленности. Композиционный материал на основе ниобия, упрочненный силицидами ниобия,

содержит, ат. %: кремний 15,0-17,0; титан 12,0-16,0; гафний 2,5-5,5; алюминий 2,0-4,0; хром 3,0-5,0; цирконий 4,0-6,0; молибден 8,0-12,0; иттрий 0,5-2,0; ниобий - остальное. Композиционный материал может содержать силицид ниобия Nb₅Si₃ и/или силицид ниобия Nb₃Si. Материал характеризуется повышенными значениями кратковременной прочности. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 1 табл., 1 пр.

RU 2 557 117 C1

RU 2 557 117 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 557 117**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

C22C 27/02 (2006.01)*C22C 30/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2014117858/02, 05.05.2014

(24) Effective date for property rights:
05.05.2014

Priority:

(22) Date of filing: 05.05.2014

(45) Date of publication: 20.07.2015 Bull. № 20

Mail address:

105005, Moskva, ul. Radio, 17, FGUP "VIAM"

(72) Inventor(s):

Kablov Evgenij Nikolaevich (RU),
Karpov Mikhail Ivanovich (RU),
Svetlov Igor' Leonidovich (RU),
Ospennikova Ol'ga Gennadievna (RU),
Evgenov Aleksandr Gennad'evich (RU),
Stroganova Tat'jana Sergeevna (RU),
Nejman Alena Vladimirovna (RU),
Vnukov Viktor Ivanovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatje "Vserossijskij nauchno-
issledovatel'skij institut aviatsionnykh
materialov" (FGUP "VIAM") (RU)

(54) **NIObIUM-BASED COMPOSITE MATERIAL STRENGTHENED BY NIObIUM SILICIDES, AND ARTICLE PRODUCED FROM IT**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, in particular to niobium-based eutectic composite materials strengthened by niobium silicides, intended for the production of heat-loaded articles and can be used in the aircraft and power industry. The niobium-based composite material strengthened by niobium silicides contains, at %: silicon 15.0-17.0; titanium 12.0-16.0;

hafnium 2.5-5.5; aluminium 2.0-4.0; chrome 3.0-5.0; zirconium 4.0-6.0; molybdenum 8.0-12.0; yttrium 0.5-2.0; niobium - the rest. The composite material may contain niobium silicide Nb₅Si₃ and/or niobium silicide Nb₃Si.

EFFECT: material is characterised by high values of short-term strength.

5 cl, 1 tbl, 1 ex

RU 2 5 5 7 1 1 7 C 1

RU 2 5 5 7 1 1 7 C 1

RU 2 557 117 C1

Изобретение относится к разработке высокотемпературных композиционных материалов, преимущественно эвтектических композиционных материалов на основе ниобия, упрочненных силицидами ниобия, предназначенных для изготовления теплонагруженных изделий, в частности лопаток горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД), длительно работающих при температурах 1300-1350°C, и может быть использовано в авиационной и энергетической промышленности.

Известны композиционные материалы системы Nb-Si-Ti и легированной системы Nb-Si-Ti-Hf-Cr-Al, матрицей которых служит ниобиевый твердый раствор, а упрочнителями - силициды ниобия. Эти композиционные материалы получают методами порошковой металлургии, включающими перемешивание исходных порошков в атриторах, с последующим горячим изостатическим прессованием порошковой смеси при температурах 1450°C-1550°C и давлении 25-35 МПа не более 5 минут. Наряду с невысокой кратковременной прочностью при 1350°C, равной 20-30 МПа, данные композиционные материалы обладают существенным недостатком, заключающимся в невозможности изготавливать из них полые охлаждаемые лопатки первой ступени турбин высокого давления перспективных авиационных ГТД (патент РФ №2393060, опубл. 27.06.2010 г.).

С целью повышения кратковременной и длительной прочности (жаропрочности) при повышенных температурах, применяют более сложные системы легирования, а также используют литейные технологии, в частности методы направленной кристаллизации. Так, известен композиционный материал следующего химического состава, ат. %:

25	Кремний	9,0-25,0
	Титан	5,0-25,0
	Гафний	до 20,0
	Хром	1,0-25,0
	Алюминий	1,0-20,0
	Рений	1,0-30,0
	Рутений	до 30,0
30	По меньшей мере один металл, выбранный из группы, содержащей вольфрам, тантал и молибден	до 30,0
	Ниобий	Остальное,

а также изделие, выполненное из него (патент США №7,704,335, опубл. 27.04.2010 г.).

Данный композиционный материал изготавливают в две стадии. Вначале методом вакуумно-дуговой выплавки получают слиток-прекурсор указанного состава, затем по выплавляемым моделям проводят направленную кристаллизацию фасонных деталей, близких по размерам и форме к лопаткам ГТД. Основным недостатком такого композиционного материала и изделия, выполненного из него, - высокая стоимость, т.к. в состав материала входит редкий элемент рений, а также элемент платиновой группы рутений. Другой недостаток заключается в большой плотности композиционного материала и изделия, выполненного из него, поскольку материал содержит тяжелые легирующие элементы, такие как вольфрам, тантал, рений.

Наиболее близким аналогом (прототипом) заявленного изобретения является композиционный материал MASC (Metal And Silicide Composite), разработанный американской фирмой General Electric, следующего химического состава, ат. %:

Хром	2,0
Гафний	8,2

RU 2 557 117 C1

Алюминий	1,9
Титан	24,7
Кремний	16,0
Ниобий	Остальное

5 (B.P. Bewlay, M.R. Jackson, H.A. Lipsitt, The Balance of Mechanical and Environmental Properties of a Multielement Niobium-Niobium Silicide-Based In Situ Composites.//Metallurgical and Materials Transactions, V. 27A, December, 1996, pp. 3801-3803).

Проведенные исследования показали, что композиционный материал по прототипу обладает недостаточно высокой кратковременной и длительной прочностью (жаропрочностью) при повышенных температурах. Достигнутые значения кратковременной прочности σ на изгиб составили 450 МПа при 1350°C, а длительная прочность (жаропрочность) σ_{100} при температуре 1300°C равнялась 11,2 МПа, при плотности ρ , равной 7,0 г/см³.

15 Технической задачей предлагаемого изобретения является создание композиционного материала на основе ниобия и изделия, выполненного из него, улучшенного качества, способных работать при высоких температурах. Техническим результатом изобретения является повышение кратковременной прочности σ композиционного материала на основе ниобия, упрочненного силицидами ниобия, и изделия, выполненного из него, при 1350°C до значений не менее 500 МПа, а также длительной прочности σ_{100} при 20 1300°C до значений не менее 50 МПа, при плотности ρ не более 7,5 г/см³.

Для достижения заявленного технического результата предложен композиционный материал на основе ниобия, упрочненный силицидами ниобия, содержащий кремний, титан, гафний, алюминий, хром, который дополнительно содержит цирконий, молибден и иттрий, при следующем соотношении компонентов, ат. %:

Кремний	15,0-17,0
Титан	12,0-16,0
Гафний	2,5-5,5
Алюминий	2,0-4,0
Хром	3,0-5,0
30 Цирконий	4,0-6,0
Молибден	8,0-12,0
Иттрий	0,5-2,0
Ниобий	остальное,

а также изделие, которое выполнено из предложенного композиционного материала. 35 Предложенный композиционный материал может содержать силицид ниобия Nb₅Si₃ и/или силицид ниобия Nb₃Si. Содержание силицидов ниобия в композиционном материале может составлять не более 50 объемных %.

Легирование твердого раствора ниобия цирконием и молибденом повышает его 40 прочность. Это происходит вследствие того, что данные элементы хорошо растворяются в ниобии, при этом цирконий оказывает модифицирующее действие на направленную структуру композиционного материала, а молибден повышает предел текучести композиционного материала, но понижает вязкость разрушения. Совместное легирование цирконием и молибденом оказывает рафинирующее действие на структуру 45 материала после термической обработки. Введение циркония, молибдена и иттрия в содержании, ниже минимально заявленного, не обеспечивает необходимых прочностных характеристик композиционного материала. Превышение максимально заявленного содержания указанных элементов приводит к появлению структурных дефектов,

повышающих хрупкость материала.

Эвтектическая концентрация кремния в бинарной диаграмме Nb-Si равна 16 атомных %, и поэтому концентрация кремния в композиционном материале должна отклоняться от этой величины не более чем на 1 атомный % в большую или меньшую сторону, при этом содержание интерметаллидной фазы силицидов ниобия в композиционном материале будет составлять около 50 объемных %.

Оптимальное соотношение компонентов композиционного материала на основе ниобия, упрочненного силицидами ниобия, позволяет повысить его высокотемпературные прочностные свойства с одновременным снижением скорости окисления. Этому в значительной степени способствует введение хрома, алюминия и иттрия в состав композиционного материала. Гафний оказывает дополнительное упрочняющее действие на твердый раствор ниобия. В свою очередь, титан улучшает пластичность металлической матрицы композиционного материала и тем самым также способствует повышению его высокотемпературных прочностных свойств.

Применение изделий из предложенного композиционного материала на основе ниобия малой плотности, не более $7,5 \text{ г/см}^3$, в частности рабочих лопаток ГТД, обладающих заявленными значениями прочности, позволяет поднять температуру газа на входе в турбину до 2000-2200 К, уменьшив при этом вес роторной части турбины высокого давления на 12-15% и повысив тем самым удельную тягу двигателя.

Пример осуществления изобретения

Для получения прекурсоров предложенного композиционного материала и материала-прототипа применяли индукционную плавку во взвешенном состоянии в атмосфере аргона. Полученный расплав выливали в медную изложницу.

Непосредственно композиционные материалы получали методом направленной кристаллизации в вакуумной установке.

В процессе направленной кристаллизации прекурсоров состава, близкого к эвтектическому, были выплавлены композиционные материалы четырех составов, матрицей которых служил твердый раствор ниобия, а упрочняющей фазой - ориентированные пластины силицидов ниобия Nb_3Si , Nb_5Si_3 с объемным содержанием 45%.

В связи с отсутствием ГОСТа, регламентирующего высокотемпературные испытания на изгиб, данные испытания проводили следующим образом. Кратковременную прочность определяли методом испытания на трехточечный изгиб в вакууме при температуре 1350°C . Длительную прочность в течение 100 часов определяли также по результатам испытания на изгиб при 1300°C в режиме ползучести при двух различных нагрузках. Плотность образцов оценивали методом взвешивания.

Предложенный композиционный материал был выплавлен в трех составах, четвертый композиционный материал был выплавлен по прототипу. Содержание элементов в исследуемых композиционных материалах, их прочностные свойства и плотность приведены в таблице.

Из полученных композиционных материалов методом прецизионного литья по выплавляемым моделям в высокоградиентной установке для направленной кристаллизации изготовили лопатки турбин высокого давления ГТД. Оболочковые формы для отливки лопаток были получены методом покраски с использованием порошка из плавленного оксида иттрия Y_2O_3 , инертного к ниобиевым расплавам при высоких температурах.

RU 2 557 117 C1

Таблица

Композиционный материал	Содержание элементов, ат.%									σ , МПа 1350 °C	σ_{100} , МПа 1300 °C	ρ , г/см ³
	Nb	Si	Ti	Hf	Cr	Al	Zr	Mo	Y			
MASC	47,2	16,0	24,7	8,2	2,0	1,9	-	-	-	450,0	11,2	7,0
Предложенный композиционный материал	47,0	16,0	13,0	4,0	3,0	3,0	4,0	8,0	2,0	584,0	61,0	7,3
	49,0	15,0	12,0	2,5	4,0	2,0	5,0	10,0	0,5	508,0	56,0	7,4
	33,5	17,0	16,0	5,5	5,0	4,0	6,0	12,0	1,0	539,0	60,0	7,5

5

10

15

Как следует из таблицы, разработанный композиционный материал при температуре 1350°C имел кратковременную прочность, равную 508-584 МПа, и 100-часовой предел длительной прочности при температуре 1300°C, равный 56-61 МПа при плотности, равной 7,3-7,5 г/см³. Таким образом, предложенный композиционный материал на основе ниобия, упрочненный силицидами ниобия, и изделие, выполненное из него, по обоим показателям прочности значительно превосходят прототип, сохраняя значение плотности на уровне прототипа, и обеспечивают заявленный технический результат.

Формула изобретения

20

1. Композиционный материал на основе ниобия, упрочненный силицидами ниобия, содержащий кремний, титан, гафний, алюминий и хром, отличающийся тем, что он дополнительно содержит цирконий, молибден и иттрий, при следующем соотношении компонентов, ат. %:

25

Кремний	15,0-17,0
Титан	12,0-16,0
Гафний	2,5-5,5
Алюминий	2,0-4,0
Хром	3,0-5,0
Цирконий	4,0-6,0
Молибден	8,0-12,0
Иттрий	0,5-2,0
Ниобий	Остальное

30

2. Композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что он содержит силицид ниобия Nb₅Si₃.

3. Композиционный материал по п.1, отличающийся тем, что он содержит силицид ниобия Nb₃Si.

35

4. Композиционный материал по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что содержание силицидов ниобия в материале составляет не более 50 об. %.

5. Изделие из композиционного материала, отличающееся тем, что оно выполнено из материала по п.1.

40

45