

УДК 669.046.516.2:669.018.95

*И.Ю. Ефимочкин<sup>1</sup>, Б.В. Щетанов<sup>1</sup>, С.В. Паэгле<sup>1</sup>, Р.М. Дворецков<sup>1</sup>*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ *IN-SITU* КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-38-50

*Описан метод механического легирования как альтернатива для получения высокотемпературных материалов на основе ниобия, получение которых традиционными методами (литейные технологии) сопряжено с большими трудностями.*

*Рассмотрена эволюция микроструктуры, фазового и гранулометрического составов композиционных порошков системы Nb–Si–Ti на различных этапах механического легирования.*

*Исследованы микроструктура и фазовый состав *in-situ* композита системы Nb–Si–Ti. Произведено сравнение твердости и плотности образцов с различным содержанием технологической примеси Fe.*

**Ключевые слова:** *высокотемпературные композиционные материалы, механическое легирование, порошковая металлургия, жаропрочные сплавы.*

*I.Yu. Efimochkin<sup>1</sup>, B.V. Shchetanov<sup>1</sup>, S.V. Paegle<sup>1</sup>, R.M. Dvoretsov<sup>1</sup>*

## **RESEARCH OF PECULIARITIES OF MECHANICAL DECOMPOSITION IN SYNTHESIS OF *IN-SITU* COMPOSITES BASED ON REFRACTORY METALS**

*The article describes the method of mechanical alloying as an alternative for obtaining high-temperature materials based on niobium, the obtaining of which by traditional methods (casting technologies) entails great difficulties.*

*The evolution of the microstructure, phase and granulometric compositions of composite powders of the Nb–Si–Ti system at various stages of mechanical alloying is considered.*

*The microstructure and phase composition of the *in-situ* composite of the Nb–Si–Ti system were studied. The hardness and density of samples with different content of technological impurity Fe are compared.*

**Keywords:** *high-temperature composite materials, mechanical alloying, powder metallurgy, heat resisting alloys.*

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### **Введение**

Принято считать, что жаропрочные никелевые сплавы с рабочей температурой ~1200°C практически исчерпали свой ресурс. Следующее поколение материалов для газотурбинных двигателей (ГТД) должно обеспечить температуру ~1350°C, что существенно повысит эффективность двигателей и будет способствовать улучшению их экологических показателей [1, 2]. Помимо высокотемпературной длительной прочности (на уровне сотен МПа при выдержке 100 ч), к этим материалам предъявляется и ряд дополнительных требований: высокое сопротивление термоциклированию и ползучести, высокие характеристики вязкости разрушения и термопрочности, жаростойкости, малая плотность и др. [3–6]. В этой связи в качестве перспективных материалов

рассматриваются преимущественно ниобиевые сплавы, упрочненные силицидами ниобия [1–4]. Поскольку температура плавления ниобиевых сплавов достаточно высока и литейная технология сопряжена с большими трудностями, наиболее рациональным решением этой проблемы, по мнению авторов, является использование возможностей технологии порошковой металлургии – в частности, метод механического легирования порошков [7] с последующим их горячим прессованием. Цель работы – исследование особенностей механического легирования при синтезе *in-situ* композитов на основе тугоплавких металлов на сплаве модельного состава Nb–33Ti–16Si (% (атомн.)), изготавливаемого механическим легированием.

Композит указанного состава – хорошо известный в научно-технической литературе материал [8], но он не нашел практического применения, так как по ряду основных свойств не отвечал предъявляемым требованиям по вязкости разрушения, высокотемпературной ползучести и другим. В данной работе этот материал взят в качестве модели для проведения обозначенных ранее исследований.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 12.3. «Металлические композиционные материалы (МКМ) на основе Nb, Mo и их интерметаллидов» [3].

### Материалы и методы

В 70-х годах XX в. разработан метод механического легирования [7], который позволяет реализовать упрочнение за счет дисперсных оксидных частиц и  $\gamma'$ -фазы в никель-хромовых сплавах, т. е. достигнуть эффективного сочетания дисперсного упрочнения и термического старения. Следует отметить, что Ni–Al–Ti лигатура готовилась заранее плавлением исходных компонентов в вакууме с последующим размолотом слитка. Далее порошок лигатуры с другими порошковыми ингредиентами (карбонильный никель, порошок хрома, дисперсоиды оксидов тория и иттрия с размером частиц от 10 до 50 нм) подвергался механическому легированию. Таким образом, при механическом легировании исключается химическая стадия создания дисперсоидов, но сохраняется более трудоемкая для синтеза высокотемпературных сплавов (1350°C) металлургическая расплавная технология [9].

В данной работе использована только порошковая технология, которая полностью исключает расплавный этап создания лигатуры и первоначально опробована при получении дисперсноупрочненных никель-хромовых сплавов методом механического легирования [10], а после накопленного опыта [11] – и при получении высокотемпературных ниобиевых композитов, упрочненных силицидами ниобия и монокристаллическими волокнами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12]. Особое внимание также уделено контролю промежуточных операций, относящихся к процессу механического легирования.

В качестве исходных компонентов для изготовления композиционных порошков использованы промышленные порошки: ниобия НБП-2б (99,7% (по массе)), титана ПТМ (98,0% (по массе)) и кремния Кр00 (99,6% (по массе)). Размер частиц исходных Nb–Si–Ti порошков определяли на лазерном анализаторе Analysette 22 MicroTec (Fritsch). Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический и фракционный составы исходных порошков

Показатели	Значения показателей для порошков из		
	ниобия НБП-2б	титана ПТМ-1	кремния Кр00
Содержание элемента, % (по массе)	99,7 (ГОСТ 26252–84)	98,0 (ТУ14-22-57–92)	99,6 (ГОСТ 2169–69)
Размер частиц, мкм (%)	10–63 (>84) До 10 (<8) 63–100 (<8)	>100 (<1,5) >40 (>72,9) <40 (остальное)	До 120 (95)

Механическое легирование осуществляли в атриторах марки А-60-К (ВИАМ) объемом 60 л. При горячем прессовании композиционных порошков в графитовой пресс-форме при 1400°C и давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. ( $1,33 \cdot 10^{-7}$  МПа) получали заготовки (65×65×8 мм), а из них – экспериментальные образцы композиционного материала размером 60×8×6 мм.

Плотность определяли по методу гидростатического взвешивания (ГОСТ 18898–89). Твердость по HRA измеряли на установке TUKON 2500.

Исследование фазового состава и структуры в гранулах и в массивных образцах композиционного материала проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) в установках JРХ-10 РА и ДРОН-3 на  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении и с использованием сканирующего электронного микроскопа (РЭМ) JSM-840 в режиме обратноотраженных электронов.

Изучение структуры материалов и распределения элементов в фазах и на межфазных границах проводили на аппарате JСМА-733(Jeol), оборудованном микроанализатором Inca Energy. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010, оснащенный приставкой с твердотельным кремниевым детектором X-max N 80. Построение карт распределения элементов, визуализацию энергодисперсионных спектров и расчеты локального состава проводили с использованием программных модулей AzTec.

Исходные порошки (табл. 1) в соответствующих количествах предварительно перемешивали в V-образном смесителе модели С2К/6, а затем подвергали механическому легированию в атриторе. Отбор проб проводили после 5 и 10 ч работы атритора и далее – каждые 10 ч (до 40 ч).

### Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 представлены результаты исследования эволюции композиционного порошка в процессе механического легирования: фазового (рис. 1) и гранулометрического составов (рис. 2), морфологии и микроструктуры (рис. 3).

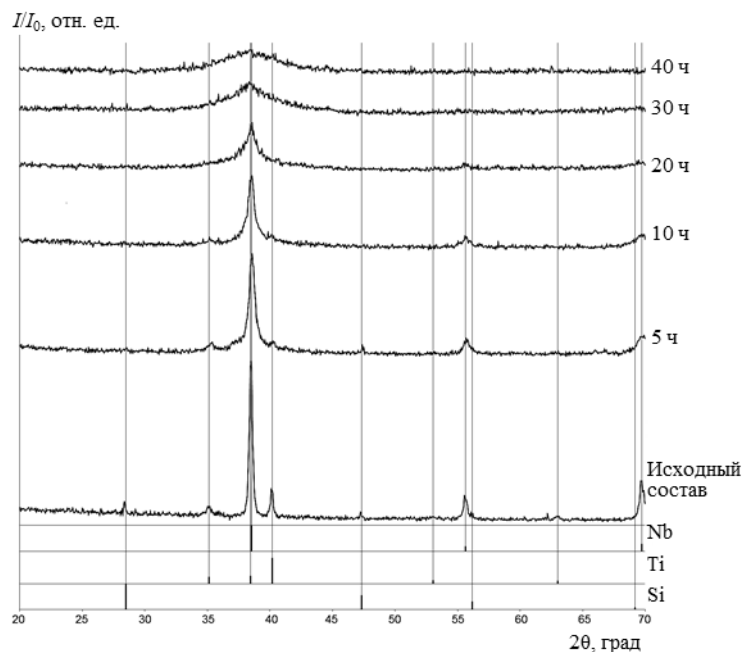


Рис. 1. Рентгенограммы порошков системы Nb–Ti–Si модельного состава: исходного и легированных в течение 5, 10, 20, 30 и 40 ч. Ниже экспериментальных рентгенограмм приведены штрих-рентгенограммы искомым элементов (PDF2002)

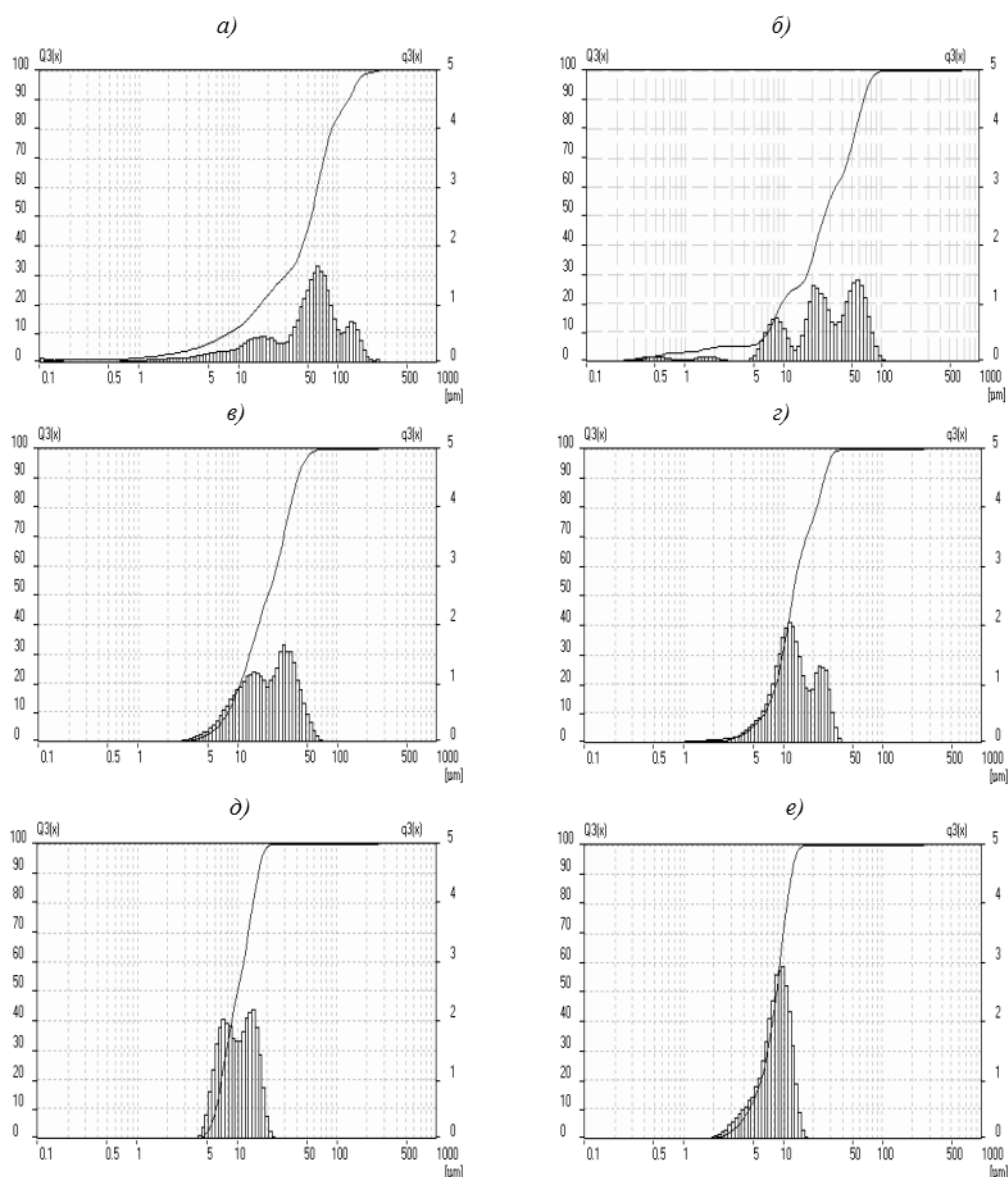


Рис. 2. Гистограммы распределения по размерам частиц композиционных порошков системы Nb–Ti–Si модельного состава в исходном состоянии (а) и после механического легирования в течение 5 (б), 10 (в), 20 (г), 30 (д) и 40 ч (е)

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков модельного сплава: исходного состава и легированного в течение 5, 10, 20, 30 и 40 ч. Рентгенограмма, полученная от исходного порошка, приготовленного смешением в V-образном смесителе в течение 5 ч из поставляемого сырья (Nb, Ti и Si), достаточно корректно идентифицируется – дифракционные пики практически идеально совпадают с табличными значениями соответствующих элементов (Nb, Ti и Si). После механического легирования в течение 5 и 10 ч картина заметно изменилась: отчетливо видны пики Nb, частично Ti и практически отсутствуют пики Si. На 20-часовой рентгенограмме наблюдаются заметно размытые пики Nb. После 30-часового легирования виден только один сильно размытый пик, соответствующий 100%-ной линии Nb, т. е. структура порошка близка к аморфной. Рентгенограммы порошков, прошедших более длительную обработку, имеют только гало на месте 100%-ного пика ниобия, следовательно, можно считать, что структура порошка стала аморфной, точнее – рентгеноаморфной.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что для перехода исходной смеси порошков из кристаллической структуры в аморфное состояние или достаточно близкое к аморфному, по-видимому, достаточно 20-часового механического легирования. Для окончательного ответа на этот вопрос проведены исследования по гранулометрическому составу порошков, а также структурные исследования на предмет гомогенизации – равномерного распределения элементов.

На рис. 2 представлены гистограммы распределения размеров частиц композиционных порошков от продолжительности легирования. Гранулометрический состав исходного порошка представляет собой суперпозицию трех исходных компонентов – ниобия, титана и кремния, размеры по фракциям приведены в табл. 1.

Обработка смеси порошков в атриторе в течение 5 ч приводит к уменьшению крупной фракции с размером частиц от 300 до 100 мкм и к образованию трех основных фракций: 5–15; 15–35 и 35–100 мкм. После 10-часовой обработки зафиксированы две фракции: 3–25 и 25–70 мкм при снижении максимального размера порошка со ~100 до ~70 мкм. Обработка длительностью 20 ч уменьшает максимальный размер порошка до ~40 мкм, при этом увеличивается относительное содержание мелкой фракции. Такое состояние остается вплоть до окончания процесса создания композиционного порошка, немного изменяясь (во временном интервале от 30 до 40 ч) в пользу фракции с меньшим размером, что делает 40-часовую гистограмму с одним пиком на отметке 10 мкм и с максимальным размером порошка ~20 мкм.

Продолжительность процесса создания композиционного порошка зависит от множества параметров – соотношения объема шаров к объему порошка, количества и диаметра шаров, скорости вращения импеллера и др., вплоть до особенностей конструкции атритора [10, 11]. В данном случае увеличение объема рабочих шаров по отношению к количеству легируемой шихты в 2 раза привело к изменению гранулометрического состава порошка и характера гистограммы распределения порошка по размеру. Максимальный размер порошка снизился с 50 до 20 мкм.

Скорость вращения импеллера также влияет на процесс создания композиционных порошков. Так, увеличение скорости в 1,5 раза приводит к увеличению содержания технологической примеси более чем в 2 раза.

Исходя из результатов изучения гранулометрического состава, можно сделать предварительный вывод о продолжительности процесса создания композиционных порошков, которая составляет от 20 до 40 ч, т. е. временной интервал тот же, что и у процесса аморфизации композиционного порошка.

Морфологические особенности порошков и микроструктуры представлены на рис. 3: *a* – морфология на начальном этапе механического легирования; *в*, *д* – на промежуточном и конечном этапах соответственно; *б*, *з*, *е* – структура порошков. Исследования элементного состава частиц (РЭМ) показали, что крупные фрагменты темно-серого и белого цветов (рис. 3, *a*, *б*, *з*) являются титаном и ниобием соответственно.

Если описывать структуру частиц после 20- и 40-часовых периодов процесса, то следует отметить, что она состоит из двух участков, отличающихся друг от друга по структурно-морфологическим особенностям:

– *первый участок* – центральный, более плотный по сравнению с участком периферийным (приповерхностным) – рис. 3, *в–е*;

– *второй участок* – приповерхностный – от него, как видно из того же рисунка, происходит отслоение («откалывание») частиц в виде более мелких гранул, особенно хорошо наблюдаемое на рис. 3, *в–д*. Эти гранулы, по мнению авторов, и являются конечным продуктом – композиционным порошком. Механизм отслаивания и морфология частиц порошка в широком диапазоне размеров хорошо представлены практически на всех фотографиях рис. 3.

Морфологические особенности композиционных порошков начинают проявляться на первом этапе легирования (5 ч) и представляют собой вид слоеного пирога (рис. 3 б, з, е). При продолжении процесса структура становится более однородной.

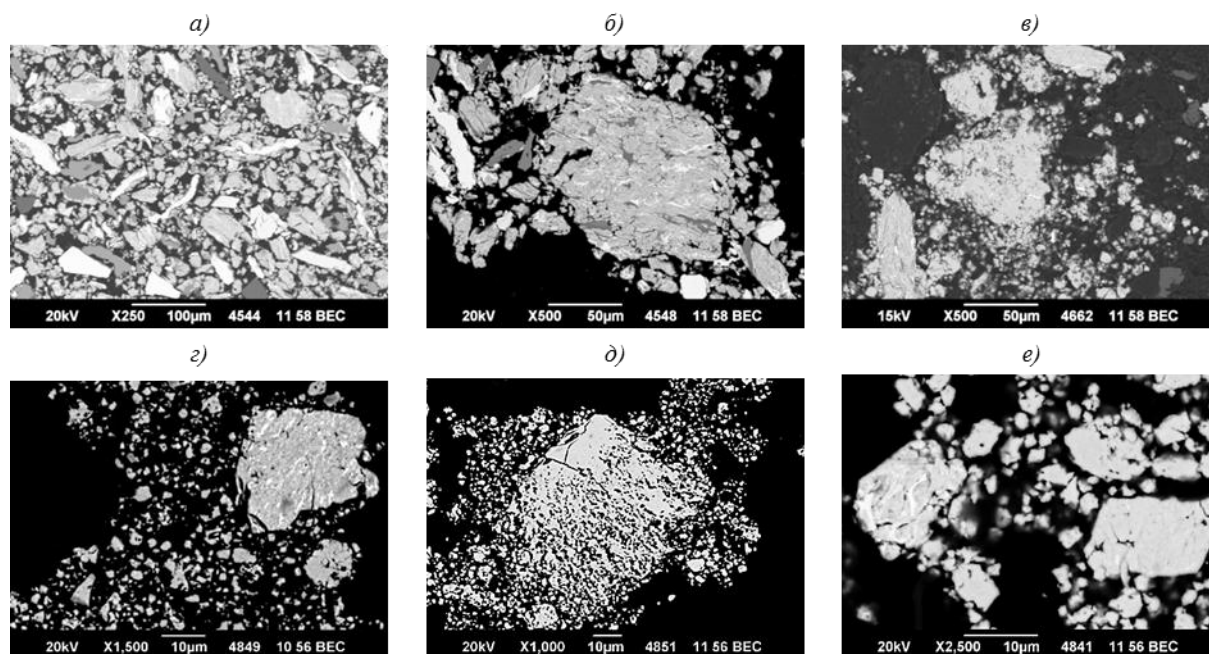


Рис. 3. Общий вид и типичная структура (РЭМ) композиционных порошков системы Nb–Ti–Si модельного состава в зависимости от продолжительности механического легирования в течение 5 (а, б), 20 (в, з) и 40 ч (д, е) (фото В.Г. Колодочкиной)

На основании полученных результатов можно сделать предварительный вывод, что процесс механического легирования позволяет создавать композиционные порошки с ожидаемой слоистой морфологией и микроструктурой, продолжительность процесса находится в интервале – от 20 до 40 ч, причем после 40-часовой обработки структура более упорядочена. В то же время, намог технологической примеси (в данном случае – железа) прямо пропорционален продолжительности процесса. Химический анализ показал, что намог железа за 20 ч составил 3,9% (атомн.), а за 40 ч: 9,2% (атомн.), т. е. с точки зрения содержания технологических примесей, предпочтителен 20-часовой режим.

Подводя итог, можно сделать предварительное заключение:

- оптимальное время подготовки композиционных гранул составляет 20 ч: увеличение длительности процесса значительно повышает трудоемкость, кроме того, возрастает содержание технологических примесей, уменьшение продолжительности механического легирования ведет к снижению однородности структуры;
- наиболее эффективным и достаточно простым методом контроля качества легирования композиционного порошка является рентгенофазовый анализ, при этом критерием является образование рентгеноаморфной структуры;
- процесс создания порошка необходимого фракционного состава, влияющего на плотность материала, следует контролировать по гистограммам распределения частиц порошка по размеру.

Принимаем во внимание, что достаточно простым методом промежуточного качественного контроля этапа легирования композиционных порошков является создание рентгеноаморфной структуры. Однако для количественной оценки завершения процесса

легирования композиционные порошки модельного состава, обработанные в течение 20 и 40 ч, после снятия их метастабильного состояния (деформационный наклеп) при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч желательно исследовать на предмет соответствия фазового состава с тройной диаграммой состояния системы Nb–Ti–Si [13]. Следует отметить, что модельный состав Nb–33Ti–16Si имеет конкретное соотношение основных элементов с целью создания упрочняющих силицидов – в основном  $\text{Nb}_3\text{Si}$  и  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ . Кроме того, этот состав не соответствует тройной диаграмме указанной системы, поскольку в нем присутствует значительное количество технологической примеси железа как после 20-часового легирования (3,9% (атомн.)), так и после 40-часового легирования (9,2% (атомн.)). Понятно, что расшифровка рентгенограмм усложняется, поэтому на данном этапе целесообразно качественно сравнить рентгенограммы после 20 и 40 ч механического легирования, что существенно отразится на энергозатратной составляющей.

На рис. 4 представлены рентгенограммы порошков после 20 и 40 ч механического легирования с последующим обжигом при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Из сравнения рентгенограмм видно, что они практически не отличаются друг от друга за исключением слабых пиков, которые чуть менее выражены на 20-часовом режиме (углы  $2\theta$ : 41,25; 45,25 и др.), но достаточно четкие. Видно также, что пики от Nb смещены вправо относительно соответствующих пиков штрих-рентгенограммы от чистого Nb, что свидетельствует о наличии твердого раствора. Дифракционные пики фазы  $\text{Nb}_3\text{Si}$  на рентгенограммах также смещены в сторону меньших углов (влево), а пики  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  – в сторону больших углов относительно соответствующих пиков штрих-рентгенограммы. Отсюда следует, что фазы  $\text{Nb}_3\text{Si}$  и  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  являются твердыми растворами и находятся в неравновесном состоянии.

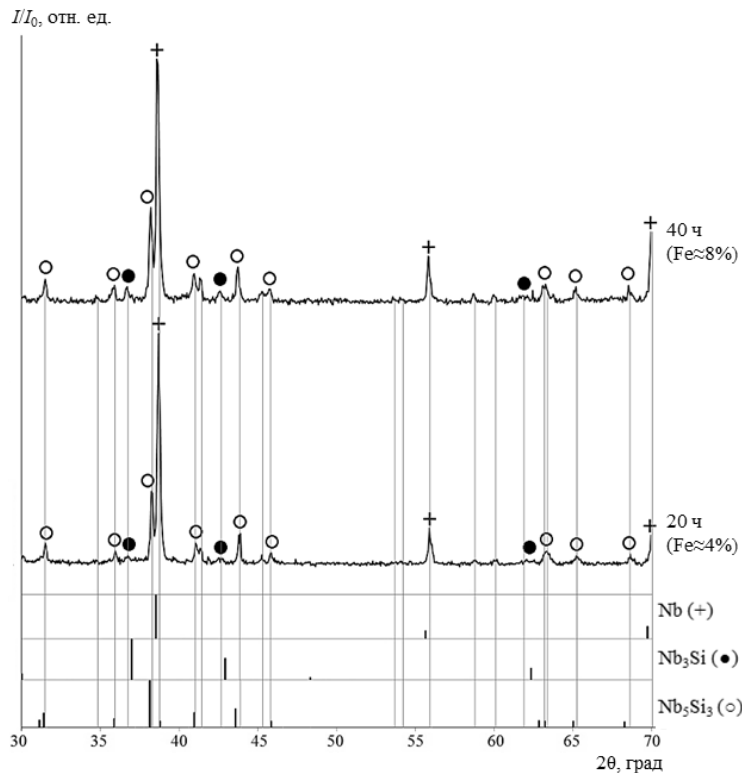


Рис. 4. Рентгенограммы композиционных порошков системы Nb–Ti–Si модельного состава, механически легированного в течение 40 и 20 ч с последующим обжигом при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Ниже экспериментальных рентгенограмм приведены штрих-рентгенограммы основных фаз (PDF2002)

Образование этих фаз можно объяснить только следствием проведения механического легирования, продолжительность которого составляла от 20 до 40 ч. Отметим, что при построении диаграмм состояния системы Nb–Ti–Si [13] авторы использовали диффузионный метод, продолжительность которого до наступления равновесного состояния при той же температуре (1000°C) составляет от 2000 до 4000 ч.

Поскольку в этих твердых растворах присутствует железо, то, согласно диаграмме Fe–Nb–Si, возможно образование фаз – например, Nb<sub>4</sub>FeSi и μ-FeNb. Поскольку РФА не дал однозначного ответа о присутствии этих и других фаз в композиционном порошке, но ранее [12] фаза Nb<sub>4</sub>FeSi обнаружена в монокристаллическом образце аналогичного состава, имеется вероятность ее существования и в этом образце. Отсутствие фаз на рентгенограммах с железом, по-видимому, связано с их малым содержанием. Пиков, соответствующих фазам Nb<sub>4</sub>FeSi и μ-FeNb, согласно диаграммам состояния систем Fe–Nb–Si и Fe–Nb–Ti [14, 15], на рентгенограмме не обнаружено.

Таким образом, в композиционном порошке модельного состава после термообработки при 1000°C в течение 1 ч имеется вероятность нахождения фаз, которые не соответствуют изотермическому сечению тройной диаграммы состояния Nb–Ti–Si при 1000°C, поскольку система становится четверной.

В связи с вышеизложенным проведены дополнительные исследования тестируемых образцов двумя методами: МРСА и Z-контраста. Следует отметить, что наилучшее линейное разрешение электронного пучка составляет не менее 1 мкм. Это означает, что рентгеновскому спектральному анализу подвергается площадь круга диаметром 1 мкм, что значительно больше, чем площадь спектра.

На рис. 5 представлена микроструктура шлифа композиционного порошка, полученная с помощью РЭМ в режиме отраженных электронов. На Z-контрастном изображении белая составляющая хорошо заметна и в соответствии с проведенным МРСА (рис. 5 и табл. 2 – спектры 550, 551, 553) может быть идентифицирована как твердый раствор на основе ниобия. По результатам МРСА установлено, что кроме Nb в белой составляющей содержатся также элементы: Ti, Si и Fe, что не противоречит результатам РФА и может быть объяснено наличием в белой фракции фаз (Nb, Ti), Nb<sub>3</sub>Si и Nb<sub>4</sub>FeSi, точнее в площади круга диаметром ~1 мкм, в центре которого находится белая фракция.

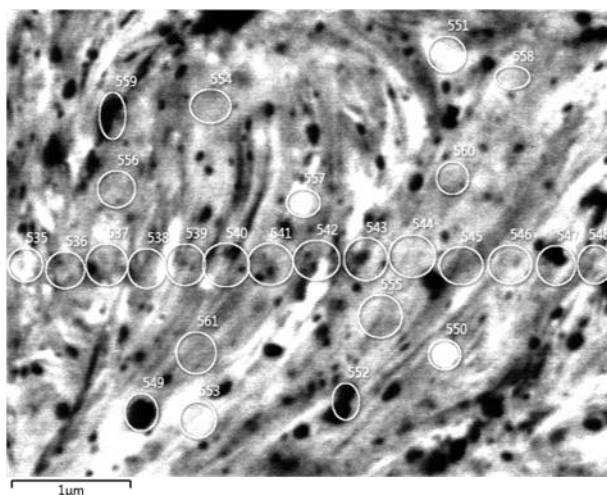


Рис. 5. Микроструктура композиционного порошка системы Nb–Si–Ti модельного состава, механически легированного в течение 20 ч с последующим отжигом при 1000°C в течение 1 ч, с картой проведения микрорентгеноспектрального анализа

Серой составляющей, согласно Z-контрасту, по результатам МРСА (спектры 554, 555 и 556), вероятно, соответствует большее количество фазы Nb<sub>3</sub>Si, так как в серой фракции обнаружено меньше ниобия и больше кремния по сравнению с белой фракцией. Количество титана в ней не изменилось, что свидетельствует о наличии твердого раствора – титана в ниобии. При этом содержание железа в серой составляющей больше в 1,5–2 раза по сравнению с белой и черной фракциями, что можно объяснить бóльшим количеством фазы Nb<sub>4</sub>FeSi.

В черной составляющей, согласно Z-контрасту и по результатам МРСА (спектры 549, 552 и 559), обнаружено такое же количество титана и железа, как и в белой фракции, при этом количество кремния больше в 1,3 и 1,6 раз по сравнению с серой и белой фракциями соответственно, что может означать наличие фазы Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

Таблица 2

Содержание элементов и фаз в структурных составляющих

Цвет структурной составляющей	Условный номер усредненных спектров	Среднее содержание элементов в структурных составляющих, % (атомн.)				Фазы, обнаруженные методом рентгеновской дифракции
		Nb	Si	Ti	Fe	
Белый	550, 551, 553	53	12	31	4	(Nb, Ti),
Серый	554, 555, 556	48	15	32	6	(Nb, Ti) <sub>3</sub> Si,
Черный	549, 552, 559	46	19	31	4	(Nb, Ti) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , (Nb, Ti) <sub>4</sub> FeSi

Таким образом, исследования, проведенные с использованием РФА, установили наличие следующих фаз в композиционном порошке: Nb, Nb<sub>3</sub>Si, Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и, вероятно, Nb<sub>4</sub>FeSi, которые отличаются в сравнении с фазами тройной диаграммы состояния Nb–Ti–Si с изотермическим сечением при 1000°C [13], поскольку все фазы, по-видимому, являются твердыми растворами типа (Nb, Ti), (Nb, Ti)<sub>3</sub>Si, (Nb, Ti)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и (Nb, Ti)<sub>4</sub>FeSi. Исследования, проведенные с использованием РЭМ и МРСА, позволили оценить и сравнить фазовый состав структурных составляющих композиционного порошка.

Для выяснения влияния фазы (Nb, Ti)<sub>4</sub>FeSi на структуру и свойства композита из композиционного порошка с 20-часовым механическим легированием, методом горячего прессования изготовлен монолитный образец макетного композита.

По данным РФА (рис. 6) композиционный порошок содержит три основные фазы: Nb (с ОЦК-решеткой), Nb<sub>4</sub>FeSi и Nb<sub>3</sub>Si, при этом наблюдается смещение дифракционных пиков относительно соответствующих штрих-рентгенограмм, что подтверждает наличие твердых растворов.

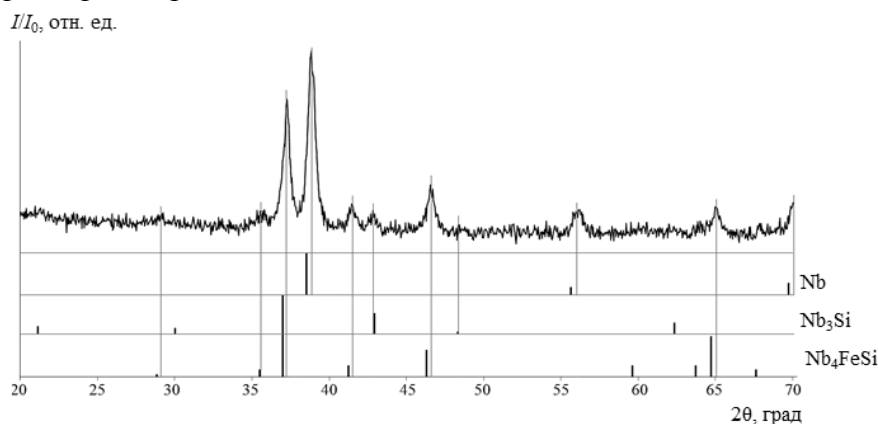


Рис. 6. Рентгенограмма монолитного макетного композиционного материала и штрих-рентгенограммы табличных значений идентифицируемых фаз (PDF2002)

Кроме того, проведен РФА анодного осадка (изолята), вытравленного из образца монолита путем растворения нестабильных фаз. Рентгенограмма нерастворенного осадка монолитного композита представлена на рис. 7, при расшифровке которой установлено, что полученные пики принадлежат фазам  $Nb_4FeSi$  и  $Nb_3Si$ . При этом все пики фазы  $Nb_4FeSi$  смещены относительно штрих-рентгенограммы в сторону больших углов, а пики от фазы  $Nb_3Si$ , – в сторону меньших. Таким образом, установлено, что основными фазами в композитном материале являются твердые растворы  $(Nb, Ti)$ ,  $(Nb, Ti)_3Si$  и  $(Nb, Ti)_4FeSi$ .

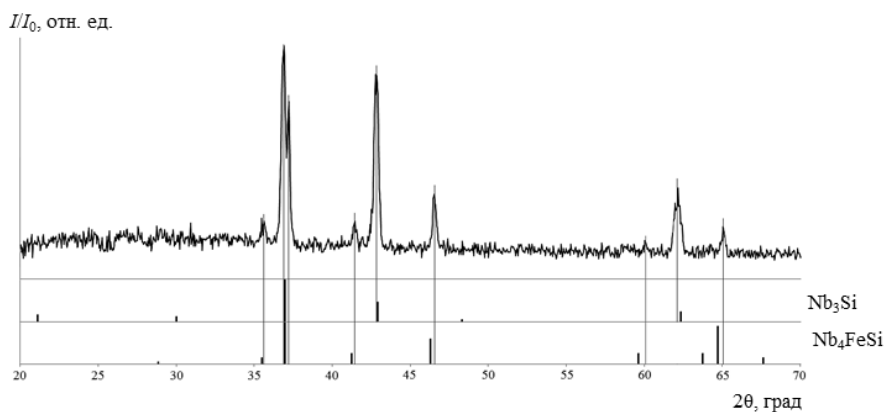


Рис. 7. Рентгенограмма нерастворенного осадка от монолитного *in-situ* композиционного материала системы Nb–Si–Ti модельного состава и штрих-рентгенограммы табличных значений идентифицируемых фаз (PDF2002)

Представляло также интерес изучение влияния фазы  $Nb_4FeSi$  на структуру и свойства материала. На рис. 8 представлены фотографии изменения микроструктуры композиционного материала системы Nb–Si–Ti, упрочненного силицидами ниобия, в зависимости от содержания Fe. Разница в структурах, особенно заметная при сравнении образцов 1 и 2, состоит в уменьшении количества белой составляющей в образце 2 по сравнению с образцом 1. Видны также и морфологические изменения – существенно увеличился размер зерна.

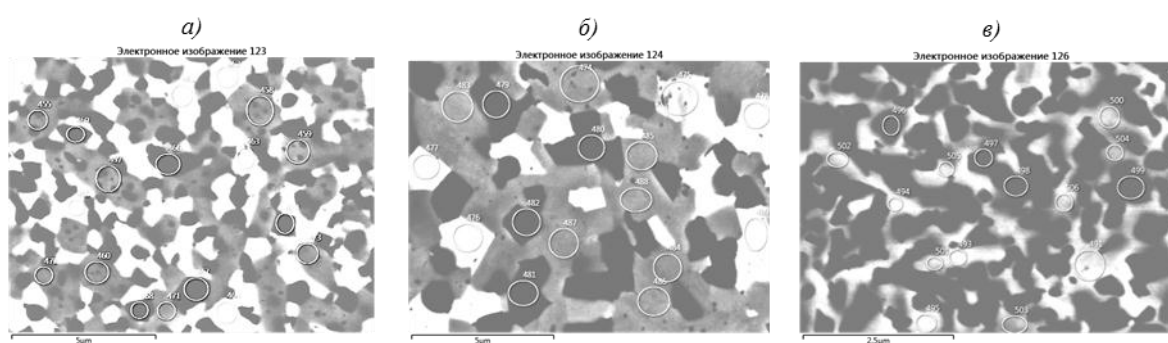


Рис. 8. Зависимость микроструктуры (РЭМ) *in-situ* композиционного материала системы Nb–Si–Ti, упрочненного силицидами ниобия, от содержания Fe, % (атомн.): а – 3,9 (образец 1); б – 9,2 (образец 2); в – 12,0 (образец 3)

В табл. 3 представлена зависимость микротвердости и плотности *in-situ* композита системы Nb–Si–Ti от содержания Fe при наклепе в процессе механического легирования.

Зависимость микротвердости и плотности *in-situ* композита системы Nb–Si–Ti от содержания Fe при намоле в процессе механического легирования

Свойства	Значения свойств для образца с условным номером		
	1	2	3
Микротвердость HRA	84	86	88
Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,83	6,75	6,95
Содержание примеси при намоле (Fe), % (атомн.)	3,9	9,2	12,0
Температура плавления, °C	>1400	>1400	>1400

На основе анализа результатов твердости и плотности композита установлено, что образец 1, по сравнению с остальными, имеет одно неоспоримое преимущество – он содержит минимальное количество сопутствующих примесей (не более 4%). При этом при удовлетворительной микротвердости плотность его не превышает плотности остальных образцов. Следует также отметить, что выдержка при 1300°C в течение 10 ч показала достаточно хороший уровень термической стабильности микроструктуры этого образца (рис. 9).

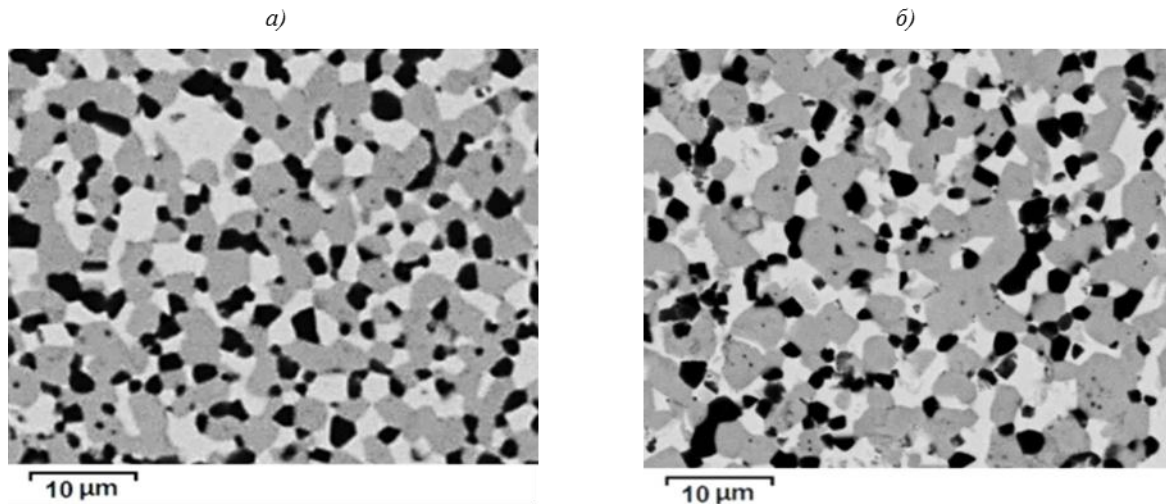


Рис. 9. Микроструктура (РЭМ) трехкомпонентного *in-situ* композиционного материала системы Nb–Si–Ti до отжига (а) и после отжига при 1300°C в течение 10 ч (б)

Что касается материалов образцов 2 и 3, то они более хрупкие – при испытании на микротвердость образуются трещины, исходящие от ребер индентора.

Результаты, полученные при исследовании эволюции формирования структуры и морфологии композиционных порошков, могут быть использованы не только при создании *in-situ* композитов, но и при разработке матриц для композиционных материалов, упрочняемых различными наполнителями. Так, при двойном армировании силицидами и волокнами оксида алюминия получен значительный эффект в повышении высокотемпературной прочности композита [12]. Следует отметить, что при получении образцов композиционного материала использованы только методы порошковой металлургии – в частности, метод механического легирования. Это очень важно, поскольку температуры плавления ниобиевых сплавов очень высокие, при этом происходит взаимодействие расплава с керамической оснасткой и, как следствие, литейные технологии требуют сложного и дорогостоящего оборудования [1]. Используемый метод

значительно проще литейных технологий и является перспективным в части создания композиционных материалов на основе тугоплавких металлов, при этом он может быть реализован с минимальными материальными и энергетическими затратами.

### Заключения

1. Исследована эволюция формирования микроструктуры, фазового и гранулометрического составов композиционного порошка системы Nb–Si–Ti, изготавливаемого методом механического легирования при синтезе высокотемпературных *in-situ* композиционных материалов на основе Nb. Уточнено, что формирование композиционного порошка включает два процесса:

- собственно процесс легирования;
- процесс создания гранулометрического состава.

2. Установлено:

– оптимальная продолжительность процесса механического легирования составляет 20 ч, при увеличении длительности процесса значительно возрастает трудоемкость и повышается содержание посторонних (технологических) примесей, при уменьшении – снижается качество продукции в части однородности структуры и состава;

– наиболее эффективным и достаточно простым методом контроля качества легирования композиционного порошка является РФА, критерием которого служит аморфизация структуры композита – фазовый переход из кристаллической структуры в аморфное (рентгеноаморфное) состояние;

– процесс создания гранулометрического состава порошка, влияющего на плотность получаемого материала, контролируется гистограммами распределения порошка по размеру.

3. Показано, что контроль фазового состава композиционного порошка на предмет соответствия тройной диаграмме состояния Nb–Si–Ti после отжига (1000°C, 1 ч) с учетом конкретного состава является эффективным способом контроля качества конечного продукта.

4. При горячем прессовании композиционного порошка изготовлены и испытаны экспериментальные образцы композита, содержащего примеси Fe, что позволило установить максимально допустимое его содержание при сохранении свойств: высокой твердости (84 HRA) и сравнительно малой плотности (6,83 г/см<sup>3</sup>).

5. Исследованы микроструктура и фазовый состав *in-situ* композита системы Nb–Si–Ti.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 164–173.
2. Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.-C. et al. Ultrahigh-Temperature Nb-Silicide-Based Composites // MRS Bulletin. 2003. Vol. 28. No. 9. P. 646–653.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Тимофеева О.Б., Колодочкина В.Г., Шванова Н.Ф., Нейман А.В. Исследование микроструктуры высокотемпературного естественно композиционного материала на основе ниобия, упрочненного интерметаллидами силицида ниобия // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 60–64. DOI: 10.18577-2071-9140-2015-0-1-60-64.

5. Menon E.S.K., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Oxidation of complex niobium based alloys // International Symposium Niobium; Science & Technology (Orlando, Florida). December 2–5, 2001. P. 121–146.
6. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17–20.
7. Benjamin J.S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying // Metallurgical Transactions. 1970. Vol. 10. P. 2943–2951.
8. Jackson M.R., Bewley B.P., Rowe R.G., Skelly D.W., Lipsitt H.A. High Temperature Refractory Metall-Intermetallic Composites // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 1996. Vol. 48. No. 1. P. 39–44.
9. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 14–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-14-25.
10. Бабич Б.Н., Колупаева С.Я., Кустов Ю.А., Черняк А.И., Щетанов Б.В. О получении дисперсно-упрочненного никель-хромового сплава методом механического легирования // Порошковая металлургия. 1977. №2 (170). С. 53–57.
11. Бабич Б.Н. Дисперсное упрочнение и механическое легирование – новые пути создания высокотемпературных авиационных материалов // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков: сб. науч. тр. М.: ВИАМ, 1994. С. 304–313.
12. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Мурашева В.В., Щеглова Т.М. Исследование NbSi-композиатов, армированных монокристаллическими волокнами  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с барьерным покрытием и без него // Материаловедение. 2015. №9. С. 48–53.
13. Zhao J.-C., Jackson M.R., Peluso L.A. Mapping of the Nb–Ti–Si phase diagram using diffusion multiples // Material Science & Engineering: A. 2004. Vol. 372. P. 21–27.
14. Wang D., Yang S., Yang M. et al. Experimental investigation of phase equilibria in the Fe–Nb–Si ternary system // Journal of Alloys and Compounds. 2014. P. 183–192.
15. Honghui X., Yong D., Zhaohui Y. et al. Phase equilibria of the Fe–Nb–Ti system at 900°C // Journal of Alloys and Compounds. 2005. P. 151–155.