



Юдин Сергей Николаевич

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДА
 Nb_3Al ИЗ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО ПОРОШКА

Специальность

05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре «Физика металлов и материаловедение» ФГБОУ ВО
Тульского государственного университета и в ООО «Метсинтез»

Научный руководитель: Касимцев Анатолий Владимирович
доктор технических наук

Официальные оппоненты:
Карпов Михаил Иванович доктор технических наук, член-корреспондент РАН,
заведующий Лабораторией материаловедения
ИФТТ РАН,
Федеральное государственное бюджетное учрежде-
ние науки Институт физики твердого тела Россий-
ской академии наук, г. Черноголовка

Портной Валерий Кимович кандидат химических наук, ведущий научный со-
трудник кафедры общей химии химического фа-
культета,
Федеральное государственное бюджетное образова-
тельное учреждение высшего образования «Мос-
ковский государственный университет имени М.В.
Ломоносова», г. Москва

Ведущая организация Федеральное государственное унитарное предпри-
ятие «Центральный научно-исследовательский ин-
ститут черной металлургии им. И.П. Бардина»,
г. Москва

Защита состоится «18» апреля 2018 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д
002.060.02, созданного на базе ФГБУН Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН) по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, тел. +7
(499) 135-20-60

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, а также на офици-
альном сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенные печатью) просьба отправлять
по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Диссертационный совет Д 002.060.02. Копии отзы-
вов в электронном виде направлять по e-mail: kalash.ds@mail.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук



Калашников И. Е

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На сегодняшний день интерметаллид Nb_3Al рассматривается как перспективная основа для создания высокотемпературных материалов, используемых в ракетно-космическом двигателестроении.

Соединение Nb_3Al обладает оптимальным сочетанием относительно низкой плотности ($7,29 \text{ г/см}^3$) и высокой температуры плавления ($2060 \text{ }^\circ\text{C}$). По данным зарубежных исследователей (D.L. Anton, D.M. Shah, N. Murahashi, Y. Murayama, S. Hanada и др.), интерметаллид Nb_3Al со структурой A15 отличается высоким сопротивлением ползучести и сохраняет повышенную прочность при температурах вплоть до $0,8 \cdot T_{\text{пл}}$. Значительный интерес к соединению Nb_3Al вызван тем, что он по температуре плавления, модулю упругости и плотности превосходит или сопоставим с алюминиды на основе никеля ($NiAl$, Ni_3Al) и титана ($TiAl$, Ti_3Al), и рассматривается как перспективный материал для работы при температурах до $1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Сдерживающим фактором в применении интерметаллида Nb_3Al и сплавов на его основе является технология получения. Хорошо известно, что свойства интерметаллидов сильно зависят от химической и фазовой однородности. Появление в структуре неконтролируемых примесных фаз ведёт к невозможности обеспечения воспроизводимости свойств во всём объёме заготовки, что, в свою очередь, приводит к снижению выхода годного при промышленном производстве.

Получение Nb_3Al и сплавов на его основе традиционными металлургическими методами (дуговая и индукционная плавки) с последующей механической обработкой осложнено рядом факторов. Объёмная ликвация, происходящая при кристаллизации слитка, приводит к появлению неравновесных фаз. Кроме того, Nb_3Al характеризуется высокой твёрдостью, низкой пластичностью ($<1,5 \%$ при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в литом и отожжённом состоянии) и склонностью к растрескиванию слитка при его охлаждении.

В качестве альтернативного метода получения изделий из труднообрабатываемых сплавов на основе Nb_3Al рассматривается метод порошковой металлургии, заключающийся в гидридно-кальциевом синтезе порошка требуемого сплава с последующей его консолидацией и получением компактных заготовок.

Гидридно-кальциевый синтез порошков сплавов с последующей их консолидацией позволил получить высокий уровень служебных свойств, например, жаропрочных для сплавов на основе соединения $NiAl$ (Скачков О.А.), функциональных – для $TiNi$ (Шуйцев А.В.) и т.д. В настоящее время гидридно-кальциевый синтез порошкового интерметаллида Nb_3Al и процессы его консолидации не изучены, поэтому данное исследование носит фундаментальный характер и имеет прикладное значение.

Актуальность работы подтверждается тем, что работа выполнялась в рамках следующих проектов:

– проект РФФИ №13-03-12117 офи_м от 12 апреля 2013 г. «Разработка научных и технологических основ получения порошковых гидридно-кальциевых сплавов на основе интерметаллида Nb_3Al »;

- проект РФФИ №16-33-50018 мол_нр от 21 июля 2015 г. «Исследование процесса консолидации порошка интерметаллида Nb_3Al , полученного гидридно-кальциевым методом»;
- грант Фонда содействию малым формам предприятия в научно-технической сфере по договорам №№5179ГУ1/2014 и 9953ГУ2/2015 от 17 марта 2015 г. и 31 марта 2016 г., соответственно «Разработка гидридно-кальциевой технологии получения порошка интерметаллида Nb_3Al и сплавов на его основе».

Цель настоящей работы заключается в разработке технологии получения компактного интерметаллида Nb_3Al и сплавов на его основе с контролируемым химическим и фазовым составом, используя процессы гидридно-кальциевого синтеза и консолидации порошковых материалов.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

- изучить закономерности процесса восстановления и механизмы взаимодействия компонентов, происходящие в системе $Nb_2O_5 + Al_2O_3 + CaH_2$ при термической обработке, для получения порошка интерметаллида Nb_3Al ;
- разработать феноменологическую модель синтеза интерметаллида Nb_3Al , учитывающую основные процессы, идущие в смеси $Nb_2O_5 + Al_2O_3 + CaH_2$ в ходе её термической обработки;
- определить оптимальные условия консолидации порошка Nb_3Al , методом искрового плазменного спекания или прессования с последующим спеканием, для получения компактного сплава заданного состава;
- разработать способ получения компактного интерметаллида Nb_3Al по технологии: гидридно-кальциевый синтез соединения + консолидация методами прессования и спекания;
- изучить механические свойства порошкового интерметаллида Nb_3Al , и определить возможности его использования в качестве основы жаропрочных сплавов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- 1) впервые установлена возможность синтеза порошка тугоплавкого интерметаллида Nb_3Al с температурой плавления $2060\text{ }^\circ\text{C}$ в ходе восстановления оксидов Nb_2O_5 и Al_2O_3 гидридом кальция при температурах $1100 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$;
- 2) предложена и экспериментально подтверждена феноменологическая модель гидридно-кальциевого синтеза соединения Nb_3Al , позволяющая контролировать технологические параметры и заключающаяся в последовательном протекании следующих элементарных процессов: восстановление оксидов Nb_2O_5 и Al_2O_3 расплавом кальция, растворение восстановленных металлов в расплаве кальция, структурообразование сплава в среде жидкого кальция и гомогенизация состава сплава в ходе изотермической выдержки;
- 3) впервые установлено, что в условиях гидридно-кальциевого синтеза происходит взаимодействие между Nb_3Al и водородом с образованием двух водородсодержащих фаз – насыщенного твёрдого раствора водорода в Nb_3Al и гидрида Nb_3AlH_x ;
- 4) определено, что в ходе вакуумного спекания гидридно-кальциевых порошков Nb_3Al формируется двухфазная структура (Nb_3Al + твёрдый раствор алюминия в ниобии), обусловленная процессом испарения алюминия;

5) впервые получены данные о высокотемпературных механических свойствах гидридно-кальциевого интерметаллида Nb_3Al , определены коэффициенты в уравнении ползучести и механизмы, контролирующие деформацию материала на установившейся стадии ползучести.

Практическая значимость состоит в следующем:

1) на основе гидридно-кальциевого метода реализована технология синтеза порошка интерметаллида Nb_3Al с контролируемым химическим и фазовым составом;

2) разработана опытная технология получения компактного материала на основе Nb_3Al , включающая металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошка, гидростатическое прессование и вакуумное спекание;

3) определены механические свойства порошкового сплава на основе Nb_3Al при повышенных температурах;

4) на созданную технологию получения заготовок на основе интерметаллида Nb_3Al получен патент РФ №2624562 от 28.09.2016 на изобретение «Способ получения заготовок из сплавов на основе интерметаллидов системы Nb-Al».

Основные положения, выносимые на защиту:

– установленные закономерности структурообразования и механизм синтеза интерметаллида Nb_3Al гидридно-кальциевым методом;

– феноменологическая модель гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида Nb_3Al , происходящего в ходе термической обработки исходной смеси оксидов и гидроксида кальция, предложенная на основании теоретического анализа и полученных экспериментальных данных;

– результаты исследования влияния температуры спекания на процесс испарения алюминия;

– способ получения компактного материала на основе интерметаллида Nb_3Al с относительной плотностью 98 %;

– результаты комплексных исследований химического и фазового составов, технологических и механических свойств полученных материалов.

Апробация работы. Основные результаты исследования доложены на следующих научных конференциях: Инновационные наукоёмкие информационные технологии, 23 – 25 октября 2013 г., г. Тула; Международная молодёжная научная конференция «XL Гагаринские чтения», 7 – 11 апреля 2014 г., г. Москва; VII-ая Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», 22 – 24 апреля 2014 г., г. Москва; Инновационные наукоёмкие информационные технологии, 23 – 24 октября 2014 г., г. Тула; XV Международная научно-практическая конференция: «Научное обозрение физико-математических и технических наук в XXI веке», 29 – 30 апреля 2015 г., г. Москва; Шестая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова, 26 – 28 мая 2015 г., г. Москва; XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов», 8 – 11 июня 2015 г., г. Самара; VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 10 – 13 ноября 2015 г., г. Москва; «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов»: XXIII Уральская школа металловедов-

термистов, посвященная 100-летию со дня рождения профессора А.А. Попова, 2 – 6 февраля 2016 г., г. Тольятти; Гагаринские чтения – 2016: XLII Международная молодёжная научная конференция, 12 – 15 апреля 2016 г., г. Москва; VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 3 – 7 октября 2016 г., г. Суздаль.; IV Международная конференция «Многомасштабное моделирование структур, строение вещества, наноматериалы и нанотехнологии», 18 – 21 сентября 2017 г., г. Тула.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 4 в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 в международных журналах, 12 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, патент РФ.

Объём и структура диссертации. Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав и выводов. Включает 71 рисунок, 30 таблиц, библиографический список из 255 источников.

Основное содержание работы

Во введении описана общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы. На сегодняшний день сложилась ситуация, что наиболее распространённый жаропрочный материал на основе никелевых сплавов, легированных до 12 элементами Периодической системы, подошёл к пределу своих эксплуатационных свойств. Соответственно, для улучшения энергоэффективности, мощности и экологичности тепловых агрегатов (двигатели, турбины и т.д.) необходимо применение новых конструкционных жаропрочных материалов. Наиболее перспективной основой сплавов для этого выступает тугоплавкий интерметаллид Nb_3Al . Это обуславливает задачу поиска наиболее оптимальных технологических решений для производства качественных сплавов на основе Nb_3Al .

Производство Nb_3Al усложняется острой чувствительностью свойств интерметаллидов к отклонениям, даже малым, от стехиометрического состава, что предъявляет серьёзные требования к технологии их получения. Критический анализ различных методов изготовления интерметаллида Nb_3Al выявил следующее. Традиционные методы литья имеют существенные недостатки в получении гомогенного интерметаллида, заключающиеся в ликвационных процессах, формировании крупной дендритной структуры отливки, а также растрескивание слитка при охлаждении. Устранение этих недостатков приводит к значительному усложнению производственного цикла. Для преодоления этих проблем разрабатывались различные методы порошковой металлургии, такие как самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическое легирование, прямое спекание порошков или фольг Nb и Al. Указанные технологические решения не позволяют получать гомогенный продукт, особенно при попытках изготовления больших заготовок интерметаллида Nb_3Al . Установлено, что существует перспективный способ изготовления гомогенного интерметаллида Nb_3Al в виде компактных полуфабрикатов, включающий металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошка сплава требуемого состава и его последующую консолидацию методами порошко-

вой металлургии (прессование + спекание, экструзия, ГИП, горячее динамическое прессование и т.д.).

Анализ открытой научно-технической литературы показал, что отсутствуют какие-либо данные о закономерностях структурообразования и свойствах интерметаллида Nb_3Al , полученного на основе гидридно-кальциевого метода. Также нет сведений, касающихся процесса консолидации гидридно-кальциевого порошка Nb_3Al . Это позволило сформулировать основную цель и задачи исследования.

Во второй главе представлено описание материалов и методик исследования.

В качестве исходных компонентов для получения соединения Nb_3Al гидридно-кальциевым методом использовали оксиды Nb_2O_5 марки ТС, ТУ 1763-017-00545484-97 (количество основного вещества не менее 99,5 %) и Al_2O_3 марки Г-1, ГОСТ 30558 (> 98,2 %), гидрид CaH_2 по ТУ 14-1-1737-76 (> 93,0 %). Количество оксидов рассчитывается, исходя из требований к химическому составу сплава Nb-Al. Доля гидрида кальция берётся с некоторым избытком.

Методика гидридно-кальциевого синтеза состоит в следующем. Исходные оксиды смешивали с измельчённым гидридом кальция до однородного состояния. Полученную смесь $Nb_2O_5 + Al_2O_3 + CaH_2$ загружали в контейнер из стали 20Х23Н18 и уплотняли. Далее контейнер герметизировали и вакуумировали (1,33 Па). После чего подавали аргон до давления $1,22 \cdot 10^5$ Па. Операцию восстановления проводили в шахтной электрической печи с силитовыми нагревателями. Для удаления оксида кальция продукты реакции ($Nb_3Al + CaO$) обрабатывали водой и раствором соляной кислоты. Отмытый порошок промывали водой и сушили в вакуумном шкафу при 50 °С.

Компактные материалы получали методами искрового плазменного спекания (ИПС) и прессования порошка с последующим его спеканием (П+С). Для ИПС использовали установку *Spark Plasma Sintering – Labox 650*, SinterLand, Япония. Спекание порошков осуществляли в графитовой пресс-форме под давлением 50 МПа. Температуру спекания варьировали в пределах 1550 – 1800 °С, скорость нагрева – 10 – 200 °С/мин. При консолидации методом П+С порошки прессовали на гидростате СР 62330 фирмы *Avure Technologies* (США) под давлением 200 МПа в течение 3 мин. Спекание проводили в вакуумной электропечи СШВЭ-1,25/25-И2 под вакуумом 0,013 – 0,13 Па при температурах 1290 – 1900 °С. Скорость нагрева была 10 °С/мин, охлаждение с печью.

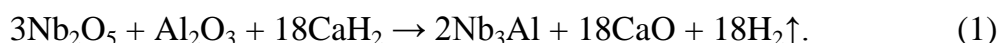
Химический состав порошков и материалов определяли на спектрометре *Optima 4200DV* с индуктивно-связанной плазмой. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α -излучением. Состав структурных составляющих изучали на электронном сканирующем микроскопе *TESCAN VEGA LMH* с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа *Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy*. Металлографический анализ образцов проводили на микроскопе *Axio Observer. D1m*. Гранулометрический состав порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц *ANALYSETTE 22 MicroTec* фирмы *Fritsch*. Уплотняемость порошков оценивали по ГОСТ 25280. Плотность компактных материалов измеряли гидростатическим методом по ГОСТ 18898, открытую пористость определяли по ГОСТ 26450.1.

Общее содержание кислорода и азота определяли на анализаторе фирмы «Лесо» ТС-600, углерода – «Лесо» CS-400, водорода – «Лесо» RHEN-602 по стандартным методикам.

Дилатометрические исследования осуществляли на дилатометре *DIL 402 C* с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия). Высокотемпературные свойства компактных материалов исследовали на многофункциональном испытательном комплексе *Gleeble System 3800* по методикам, разработанным с. н. с., канд. физ.-мат. наук Коротичким А.В.

В третьей главе представлены результаты изучения закономерностей структурообразования, протекающего в смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaH}_2$ в ходе термической обработки, при получении интерметаллида Nb_3Al гидридно-кальциевым методом. Описаны основные физико-химические и технологические свойства синтезированных порошков.

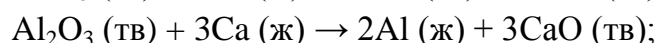
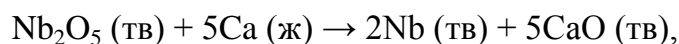
Гидридно-кальциевый синтез интерметаллида Nb_3Al можно представить в следующем виде:



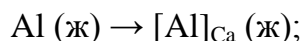
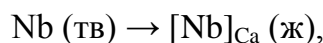
Практика гидридно-кальциевого метода предполагает проведение процесса восстановления при температурах не более $1200\text{ }^\circ\text{C}$, что составляет всего 0,63 от $T_{\text{пл}}$ интерметаллида Nb_3Al . Чтобы понять механизм образования Nb_3Al , реакция (1) была разделена на ряд элементарных стадий и на этом основании составлена феноменологическая модель синтеза:

1 этап – термическое разложение гидроксида кальция на кальций и водород, с последующим плавлением металла;

2 этап – восстановление оксидов Nb_2O_5 и Al_2O_3 жидким кальцием:



3 этап – растворение восстановленных металлов в жидком расплаве кальция (избыток восстановителя):



4 этап – синтез интерметаллида в среде жидкого кальция за счёт реакционной диффузии:



5 этап – установление равновесия между $\text{Ca} (\text{ж}) - \text{CaO} (\text{тв}) - \text{Nb}_3\text{Al} (\text{тв})$ в ходе изотермической выдержки и формирование продукта в соответствии с соотношением компонентов сплава в исходной шихте и диаграммой состояния Nb-Al.

Алюминий отличается высокой растворимостью в жидком кальции (более 40 % масс. при $900\text{ }^\circ\text{C}$, неограниченная при температурах выше $1079\text{ }^\circ\text{C}$). Ниобий ограниченно растворим в кальции (Okabe T.H. and et al.).

Предложенный механизм позволяет выявить основные факторы, влияющие на гидридно-кальциевый процесс: растворимость компонентов сплава (Nb, Al) в жидком кальции, температура процесса и время изотермической выдержки. Влияние указанных факторов на процесс сплавообразования, протекающий в смеси $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaH}_2$, демонстрируется на рисунке 1.

Эксперимент, проведённый при $800\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 час, показал, что структура порошка состоит из 55 % NbO + 36 % Nb + 9 % NbO₂ + следы Al₂O₃ (по массе), то есть наблю-

даются только реакции восстановления оксидного сырья. Увеличение температуры синтеза до 900 °С, при которой кальций присутствует в жидком состоянии, изменяет фазовый состав до 95 % Nb + 5 % NbAl₃ (по массе). Видно, что восстановление Nb₂O₅ и Al₂O₃ при 900 °С протекает довольно быстро и начинает осуществляться процесс сплавообразования, выражающийся в появлении фазы NbAl₃.

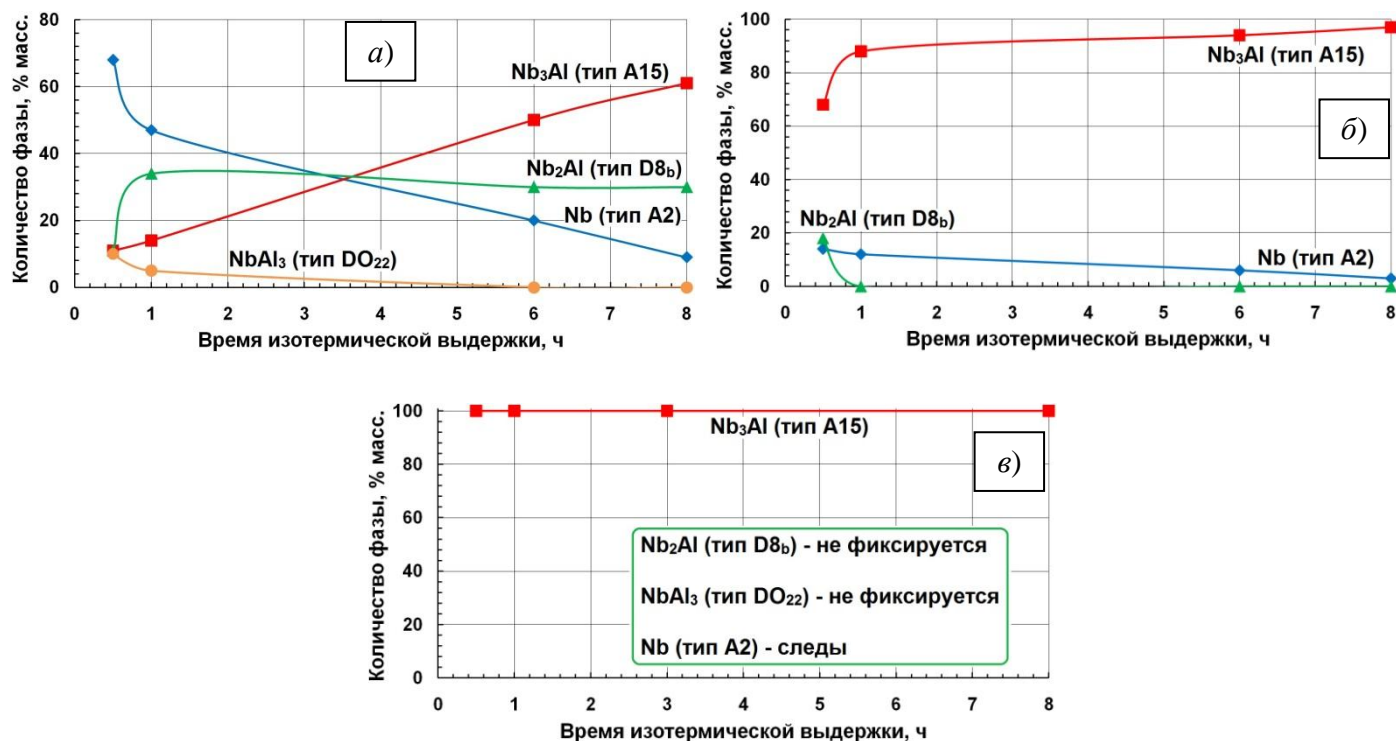


Рисунок 1 – Влияние времени выдержки на фазовый состав порошков Nb-Al, синтезированных при температуре: а) 1000 °С; б) 1100 °С; в) 1200 °С

Соединение Nb₃Al определяется рентгенофазовым анализом, начиная с температуры 1000 °С. С ростом времени выдержки при соответствующей температуре доля интерметаллида типа A15 (Nb₃Al) увеличивается за счёт сокращения количества других фаз (рисунок 1, а и б). Увеличение температуры синтеза заметно сказывается на скорости сплавообразования. Спустя 8 часов выдержки при 1100 °С, готовый порошок состоит из ~100 % Nb₃Al, такой же результат достигается и при температуре 1200 °С, но за полчаса.

Таким образом, можно заключить, что при невысоких температурах и непродолжительных временах выдержки преобладающим процессом является восстановление сырья, что подтверждается присутствием в структуре ниобия и его оксидов низшей валентности. С увеличением температуры и времени развивается этап формирования фазы Nb₃Al. Изотермическая выдержка позволяет гомогенизировать фазовый состав в соответствии с соотношением компонентов в шихте и диаграммой состояния Nb-Al. Показано, что в интервале температур 1000 – 1200 °С образование фазы типа A15 с температурой плавления 2060 °С развивается довольно энергично. Это может быть объяснено только присутствием жидкой фазы на основе кальция (избыток восстановителя). Благодаря высокой растворимости и диффузионной подвижности алюминия и некоторой растворимостью ниобия в указанном расплаве, возникают благоприятные условия для реакционного взаимодействия ниобия и алюминия через жидкую

фазу. Таким образом, предложенная феноменологическая модель синтеза находится в адекватном согласии с экспериментальными данными. Это позволяет на практике регулировать технологические параметры гидридно-кальциевого синтеза.

Было установлено, что в реальных условиях гидридно-кальциевого процесса происходит взаимодействие синтезированного порошка с водородом из-за его неполного удаления из реактора или на стадии гидрометаллургической обработки продуктов реакции (1). Это выражается в формировании твёрдого раствора водорода в сорбирующей фазе (Nb, Nb₃Al, Nb₂Al) и/или гидроксида, сохраняющих тип кристаллической решётки матричной фазы. По данным газового анализа, синтезированные порошки содержали от 0,15 до 0,89 % масс. водорода.

Химический анализ готовых порошков показал, что в процессе синтеза происходят некоторые потери алюминия. При каждой температуре синтеза устанавливалась своя концентрация алюминия в порошке, независимая от времени выдержки. Например, при температуре восстановления 1000 °С содержание алюминия в сплаве находилось на уровне 7,12 ± 0,37, при 1100 °С – 7,02 ± 0,37, при 1200 °С – 6,41 ± 0,25 % масс.

На рисунке 2 показано влияние номинального химического состава (по шихте) на фактическое содержание алюминия. Эксперимент по получению сплавов с содержанием Al до ~50 % масс. проводили при температуре 1200 °С. Представленная зависимость имеет важное прикладное значение – открывается возможность корректировки шихтового состава (Nb₂O₅ + Al₂O₃) для изготовления сплава с заданным содержанием алюминия. В области концентраций существования интерметаллида Nb₃Al потери алюминия в абсолютном выражении составляют около 1,2 % масс. Указанный процесс, вероятнее всего, связан с взаимодействием алюминия с кальцием, подобно тому, как это наблюдается при кальциетермическом получении сплавов Ti-Al (Suzuki R.O., Ikezawa M. and et al.)

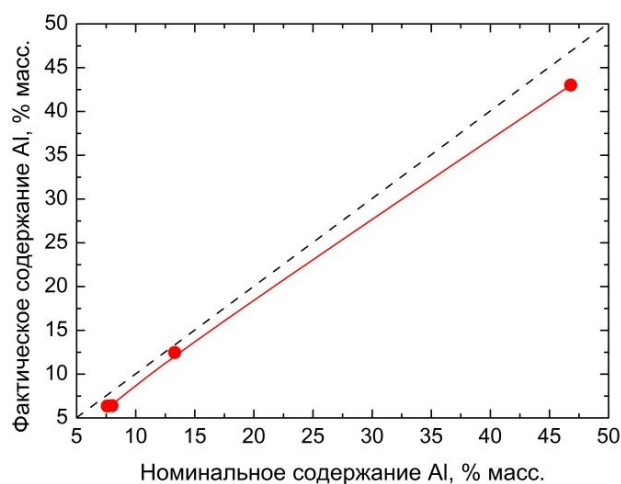


Рисунок 2 – Влияние номинального химического состава на измеренное содержание алюминия в сплаве Nb-Al

Возможности метода были проверены на примере синтеза экспериментальных партий (каждая массой ~10 кг) порошков сплавов Nb-Al с различным содержанием алюминия. Составляя шихтовой состав сплава, учитывали потери алюминия на взаимодействие с кальцием. Для получения сплавов Nb-6,45Al и Nb-7,4Al номинальный химический состав отвечал Nb + 7,6 % Al и Nb + 8,5 % Al (по массе), соответственно. Восстановление осуществляли при температуре 1200 °С с выдержкой 12 часов. В таблице 1 представлены химический и фазовый составы синтезированных порошков.

Таблица 1 – Химический и фазовый составы синтезированных порошков Nb-Al

Сплав	Химический состав, % масс.									
	основные элементы		примеси							
	Nb	Al	Ca	Fe	Ni	Cr	O	N	C	H
Nb-6,45Al	основа	6,45	0,10	0,08	0,15	0,10	0,26	0,028	0,067	0,38
	Фазовый состав									
	Фаза	% масс.			Периоды, нм					
	Nb ₃ Al(H) (тип A15)	40			a = 0,5238					
Nb ₃ AlH _x (тип A15)	60			a = 0,5312						
Сплав	Химический состав, % масс.									
	основные элементы		примеси							
	Nb	Al	Ca	Fe	Ni	Cr	O	N	C	H
Nb-7,4Al	основа	7,40	0,20	0,09	0,22	0,12	0,35	0,040	0,062	0,34
	Фазовый состав									
	Фаза	% масс.			Периоды, нм					
	Nb ₃ Al(H) (тип A15)	50			a = 0,5210					
Nb ₃ AlH _x (тип A15)	40			a = 0,5256						
Nb ₂ Al(H) (тип D8 _b)	10			-						

Порошок Nb-6,45Al состоит из ~100 % фазы типа A15 (Nb₃Al(H) + Nb₃AlH_x), при содержании алюминия 7,40 % масс. (Nb-7,4Al) в структуре появляется фаза Nb₂Al в количестве 10 % масс. На рисунке 3 показаны рентгенограммы синтезированных порошков. Видно, что растворение водорода в Nb₃Al приводит к существенному уширению и размытию линий (рисунок 3, а).

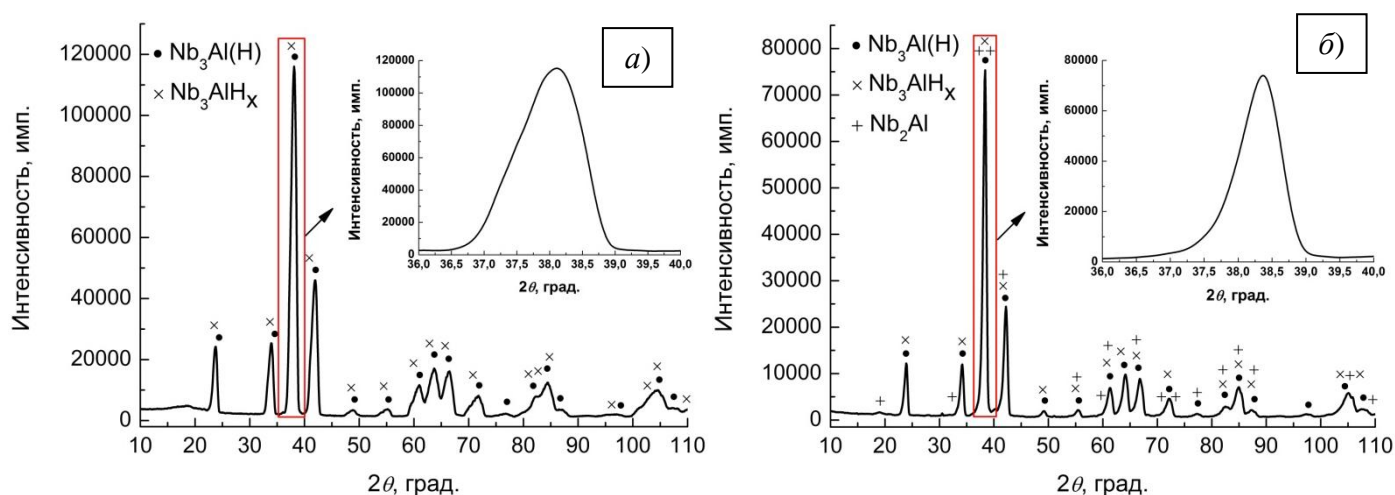


Рисунок 3 – Рентгенограммы синтезированных порошков: а) Nb-6,45Al и б) Nb-7,4Al

Количество газообразующих примесей (O, N, C) в порошках приближается к требованиям, например, предъявляемым к титану и деформированным титановым сплавам (ГОСТ 19807: O < 0,2; N < 0,05; C < 0,1 % масс.), что является позитивным результатом для

экспериментальных партий. Данное сравнение вполне допустимо, поскольку отсутствует нормативная документация, регулирующая качество порошковых сплавов Nb-Al.

Фракционным газовым анализом установлено, что кислород в порошках сосредоточен в следующих основных формах: оксиды алюминия и ниобия – около 80 % от общего содержания кислорода; влага – около 18 %; кислород, входящий в состав соединений, попавших на поверхность частиц из-за загрязнения порошка – не более 2 %.

По своей морфологии частицы синтезированных порошков представляют собой агломераты, образованные несколькими крупинками, с большим количеством пор и каналов (рисунок 4). По данным метода лазерной дифракции, 100 % частиц порошков Nb-6,45 и Nb-7,4Al имели размер в диапазоне 2 – 18 и 2 – 23 мкм с модой 7,21 и 9,35 мкм, соответственно.

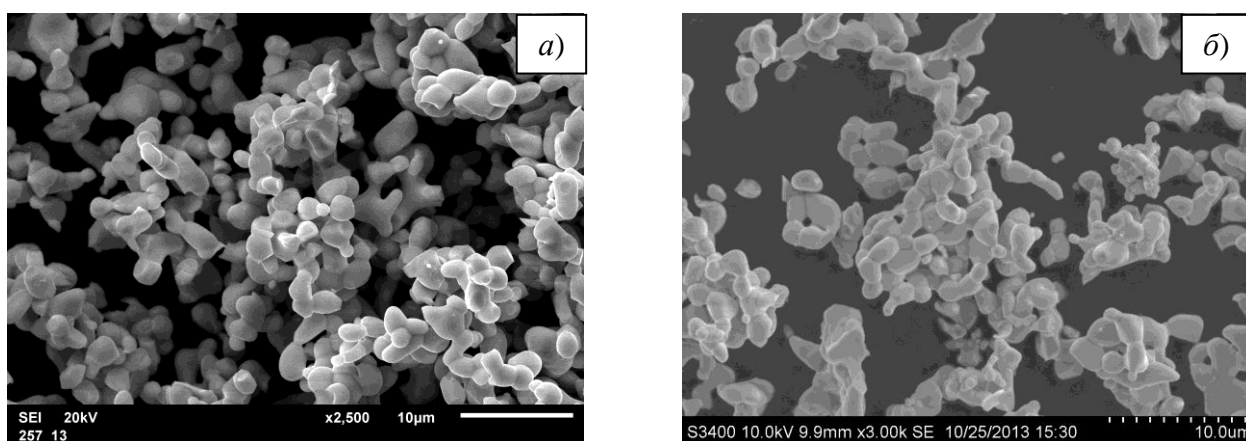


Рисунок – 4 Морфология частиц порошка: а) Nb-6,45Al; б) Nb-7,4Al

Электронно-микроскопические исследования подтвердили высокую однородность химического состава порошковых гидридно-кальциевых сплавов. Согласно микрорентгеноспектральному анализу (МРСА) порошка Nb-6,45Al (рисунок 5), подавляющее большинство частиц – однофазные, усреднённый состав Nb_3Al по 20 частицам: $19,61 \pm 0,55$ % ат. Al. или 6,62 % масс. Al, что находится в хорошем согласии с данными химического анализа по алюминию (таблица 1). В незначительных количествах встречаются двухфазные порошинки, содержащие твёрдый раствор на основе ниобия, в котором растворены технологические примеси Ni, Cr, Ta. Никель и хром попадают в сплав из материала реактора (сталь 20X23H18), тантал – это примесь, которая содержится в ниобиевой руде.

Технологические свойства синтезированных порошков представлены в таблице 2. Разница между значениями насыпной плотности и плотности после утряски обусловлена различным гранулометрическим составом соответствующего сплава. Порошок Nb-6,45Al несколько меньше, чем Nb-7,4Al. Частицы более мелкого порошка лучше подстраиваются друг к другу при свободной насыпке и, особенно, при приложении внешних колебаний.

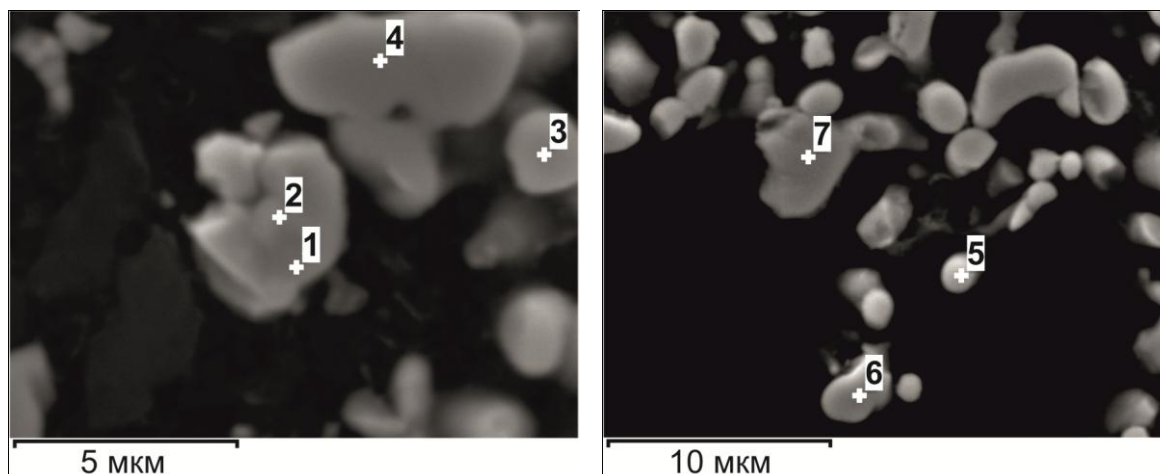


Рисунок 5 – Локальный химический анализ частиц порошка Nb-6,45Al (% ат.):
1, 3, 4, 5, 6 – Nb + 19,72 ± 0,16 % Al (фаза Nb₃Al); 2 – Nb + 27,88 % Ta (Nb(Ta));
7 – Nb + 4,68 % Al + 0,78 % Ni + 0,62 % Cr (Nb(Al, Ni, Cr))

Таблица 2 – Технологические свойства порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al

Порошок	Плотность, г/см ³		Текучность (50 г, Ø2,5 мм), с	Гранулометрический состав, мкм
	насыпная	после утряски		
Nb-6,45Al	2,04	2,57	не течёт	от 2 до 18
Nb-7,4Al	1,59	2,11		от 2 до 23

Порошки отличаются хорошей уплотняемостью. Давление прессования 200 МПа позволяет получать довольно прочные прессовки с относительной плотностью более 50 % (рисунок 6).

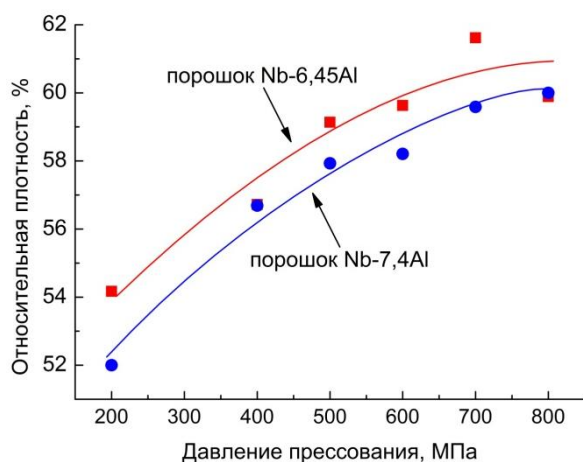


Рисунок 6 – Кривая уплотняемости порошков Nb-6,45 и Nb-7,4Al

Таким образом, показано, что гидридно-кальциевым методом возможно получать порошковые сплавы Nb-Al с регулируемым химическим и фазовым составом.

В четвёртой главе представлены результаты изучения процесса консолидации гидридно-кальциевых порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al.

Для искрового плазменного спекания в качестве исходного материала применяли порошковый сплав Nb-6,45Al. В таблице 3 демонстрируются режимы консолидации. Получаемые заготовки имели Ø20 – 21 и $l = 13 - 14$ мм, массу 30 – 31 г.

Таблица 3 – Режимы консолидации порошка Nb-6,45Al методом ИПС

№	T_c , К	τ_c , мин.	Внешнее давление, МПа	$V_{наг}$, °С/мин	Вакуум в камере, Па
1	1800	30	50	200	1,33 – 13,33
2	1550	10		50	
3	1550	10		10	

На рисунке 7 показано влияние режима спекания порошка Nb-6,45Al на химический и фазовый составы компактного материала. Здесь и далее погрешность определения концентрации алюминия в компактных образцах составляла $\pm 0,33$ % масс.

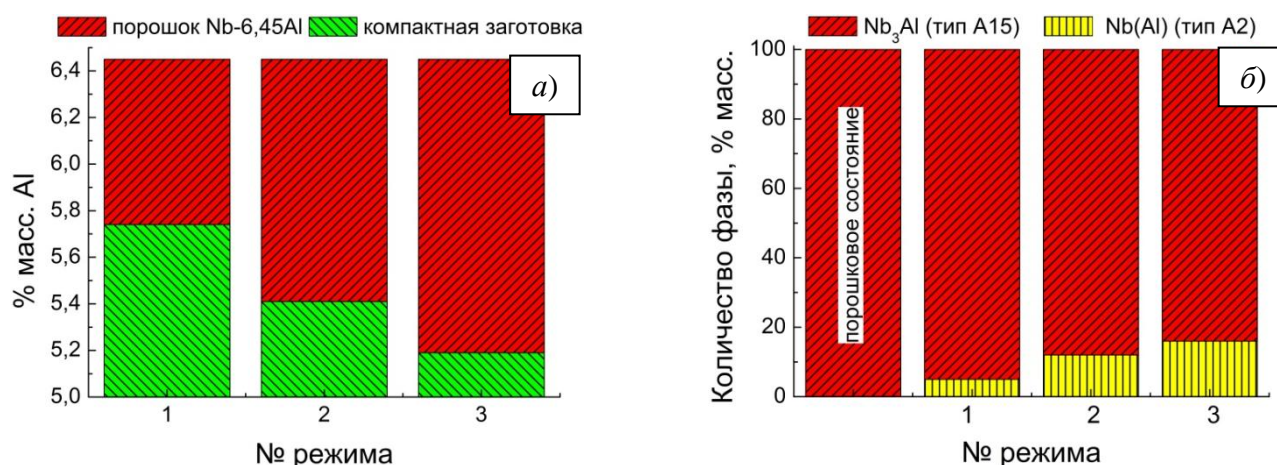
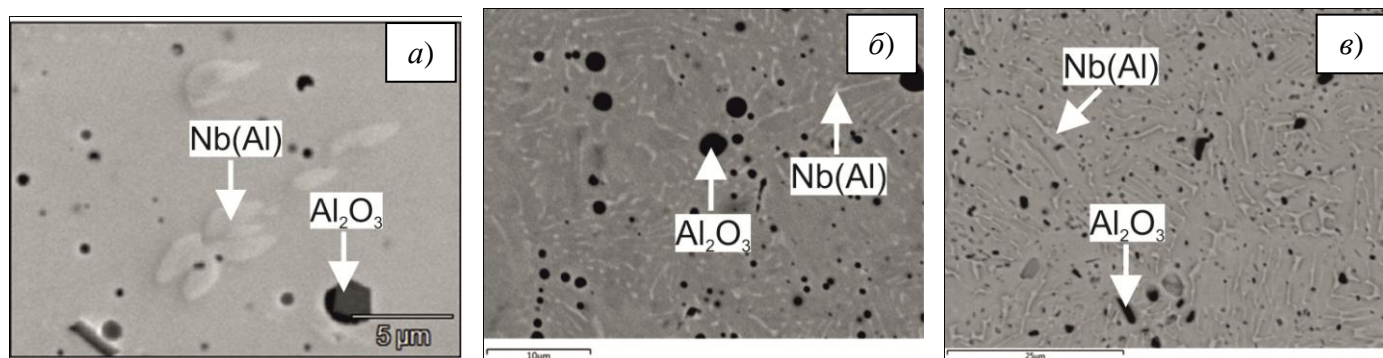


Рисунок 7 – Влияние режима ИПС на химический и фазовый составы компактных заготовок

Из рисунка 7 видно, что в ходе искрового плазменного спекания происходит испарение алюминия, выражающееся в появлении в структуре твёрдого раствора на основе ниобия. Во всех случаях интерметаллид Nb_3Al имел период решётки 0,5190 нм, что фактически соответствует табличному значению (0,5187 нм); у фазы Nb(Al) параметр решётки также не зависел от режима консолидации и был равным 0,3287 нм, что несколько ниже табличного значения для чистого Nb из-за растворения алюминия.

На рисунке 8 показаны результаты электронно-микроскопических исследований компактных образцов. Выделения твёрдого раствора Nb(Al) были распределены равномерно в объёме заготовок и, как правило, имели пластинчатое строение. Также в структуре присутствовали включения Al_2O_3 размером до 2 мкм, однородно распределённые в металлической матрице. По данным металлографического анализа (метод случайных секущих), во всех случаях объёмная доля оксида Al_2O_3 составляла ~2 %.

На основании гидростатического взвешивания и металлографических исследований установлено, что независимо от режима консолидации формируются образцы с пористостью не более 2 %. Такой результат обусловлен спеканием порошка Nb-6,45Al, содержащего водород, а также наличием внешнего давления (50 МПа). Известно, что порошки гидридов спекаются лучше, чем порошки чистых металлов.



**Рисунок 8 – СЭМ-изображение микроструктур компактных образцов:
а) режим ИПС №1; б) режим ИПС №2; в) режим ИПС №3**

В среднем материал содержал кислорода – 0,38, азота – 0,04, углерода – 0,07, водорода – 0,001 % масс. Ясно видно, что в процессе ИПС произошло глубокое рафинирование заготовок по водороду, относительно порошкового состояния (таблица 1). Концентрации N, С остались на том же уровне, что и в порошке. Заметно некоторое окисление, что связано с относительно низким вакуумом при спекании.

На рисунке 9 изображена микроструктура, которая формируется в ходе ИПС порошка Nb-6,45Al, на примере образца №3. Видно, что после ИПС образуется пластинчатая структура.

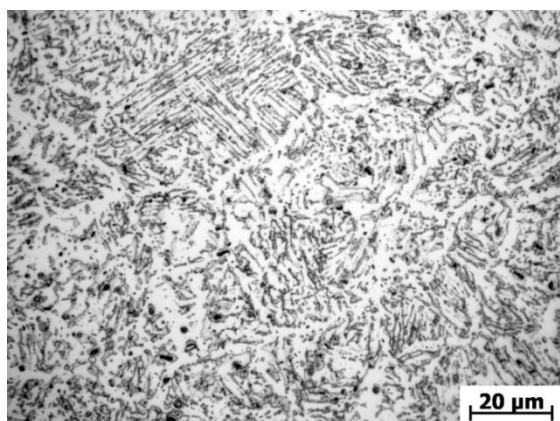


Рисунок 9 – Микроструктура образца №3

Таким образом, методом искрового плазменного спекания порошка Nb-Al возможно получать плотные заготовки с пористостью не более 2 %. Из-за эффекта испарения алюминия в порошковом материале, состоящем из фазы Nb₃Al типа A15 (~100 %), в ходе вакуумного спекания формируется двухфазная структура Nb₃Al + Nb(Al). Очевидно, что для получения заготовок со 100 % содержанием соединения Nb₃Al следует использовать порошок с большей, относительно области гомогенности Nb₃Al, концентрацией алюминия. Кроме того, метод ИПС пока является лабораторным и не позволяет изготавливать массивные и длинномерные заготовки.

Для получения крупных образцов применили классический подход в порошковой металлургии, заключающийся в холодном прессовании и вакуумном спекании порошка (П+С).

Для исследования процесса спекания порошка Nb-6,45 *in situ* произвели нагрев прессовки 5×5×15 мм (одностороннее прессование, 200 МПа) в дилатометре. Начальная плотность

составляла 54 %. Данный эксперимент был необходим для того, чтобы оценить температуру, при которой тугоплавкие частицы Nb_3Al начнут спекаться. Результаты представлены на рисунке 10.

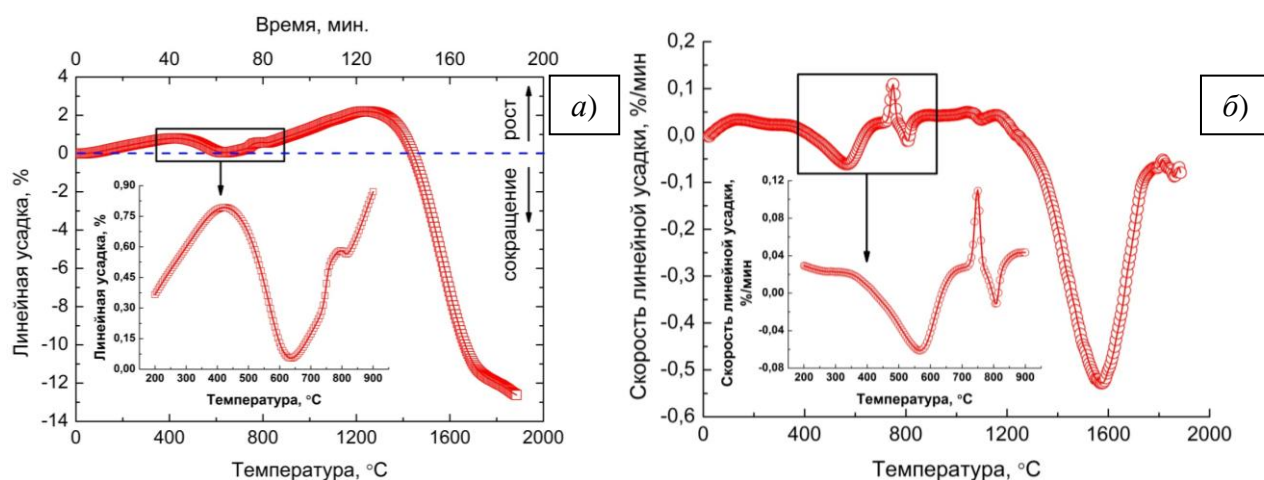


Рисунок 10 – Дилатометрическое исследование спекания порошка Nb-6,45Al *in situ*: а) линейная усадка; б) скорость линейной усадки

До температуры 1235 °С фиксируется линейное расширение прессовки. Наблюдаемое в интервале 450 – 650 °С сокращение длины образца (рисунок 10, а), связано с термически активированным процессом разложения водородсодержащих фаз $Nb_3Al(H)$ и Nb_3AlH_x . В диапазоне температур от 1235 до 1850 °С происходит линейная усадка с максимальной скоростью при 1575 °С. Наибольшая величина достигнутой усадки составляла 12,6 %. Таким образом, прессованный при 200 МПа порошок Nb-6,45Al даёт усадку при гомологической температуре $0,65 \cdot T_{пл}$, наибольшая скорость усадки при $0,79 \cdot T_{пл}$.

На рисунке 11 показано влияние температуры спекания (время спекания составляло 3 ч) на химический и фазовый составы компактного материала из порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al. Навеска порошка для холодного гидростатического прессования составляла ~ 900 г. После спекания получали заготовки $\varnothing 33$ и $l \approx 150$ мм. Химический и фазовый составы в верхней, нижней и серединной частях соответствующего компактного материала статистически не отличался.

С ростом температуры спекания концентрация алюминия в компактном материале уменьшается (рисунок 11, а и в). При этом в случае спекания прессовок из порошка Nb-6,45Al в структуре фиксируется появления твёрдого раствора на основе ниобия. Когда же используется сплав с бóльшим содержанием алюминия (7,40 % масс.), процесс образования Nb(Al) смещается в сторону высоких температур. Так, спекание порошка Nb-7,4Al при 1600 и 1700 °С, ведёт к получению заготовок, содержащих 3 и 5 % масс. Nb(Al), соответственно. Во всех случаях период решётки фазы типа $A15 Nb_3Al$ составлял 0,5192 нм.

Очевидно, что при спекании прессовок из порошка Nb-7,4Al, компактный материал фактически представляет собой интерметаллид Nb_3Al .

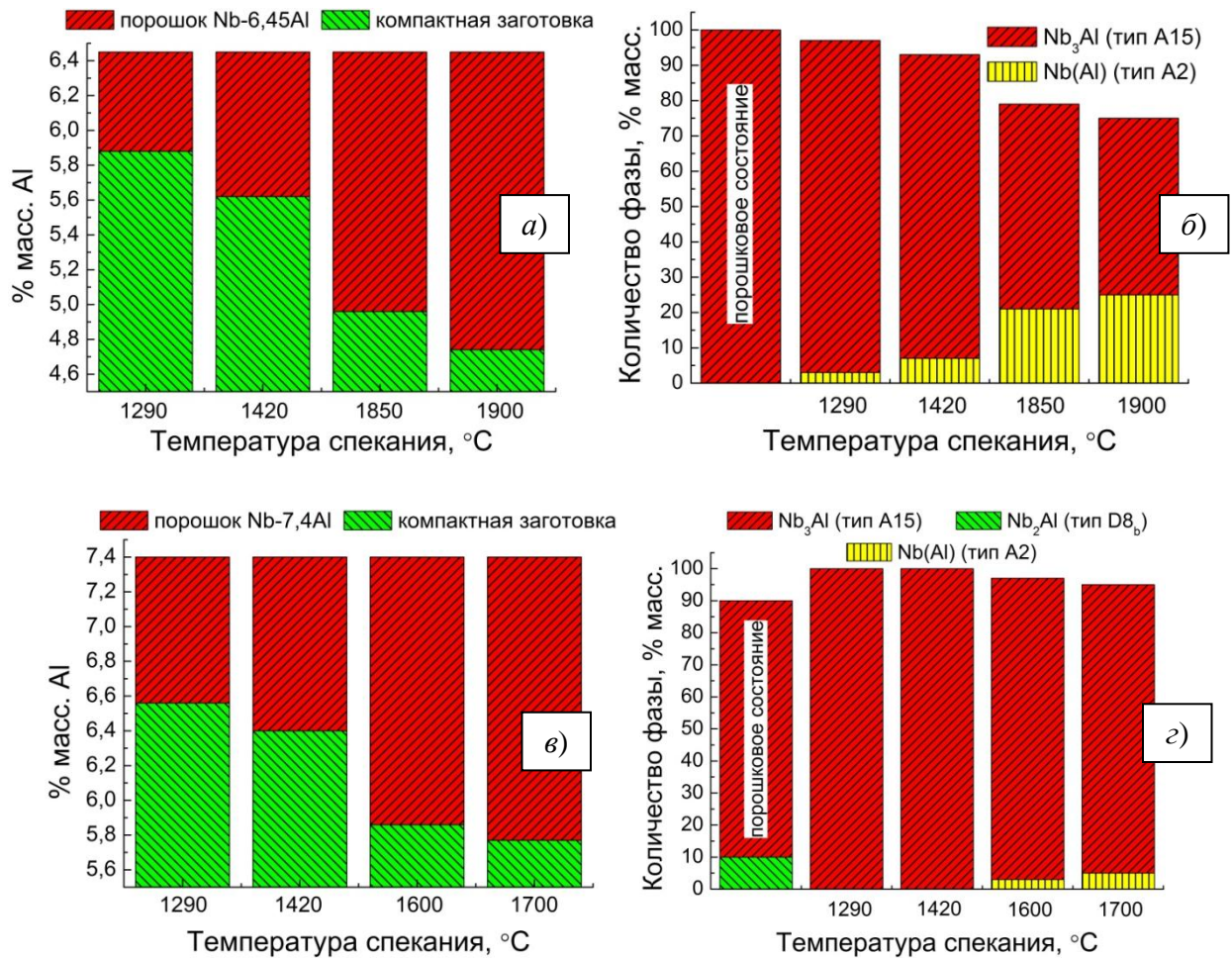


Рисунок 11 – Влияние температуры спекания на химический и фазовый составы компактных образцов:

а), б) – исходный порошок Nb-6,45Al; в), з) – исходный порошок Nb-7,4Al

На рисунке 12 демонстрируется влияние температуры спекания на пористость полученных компактных заготовок.

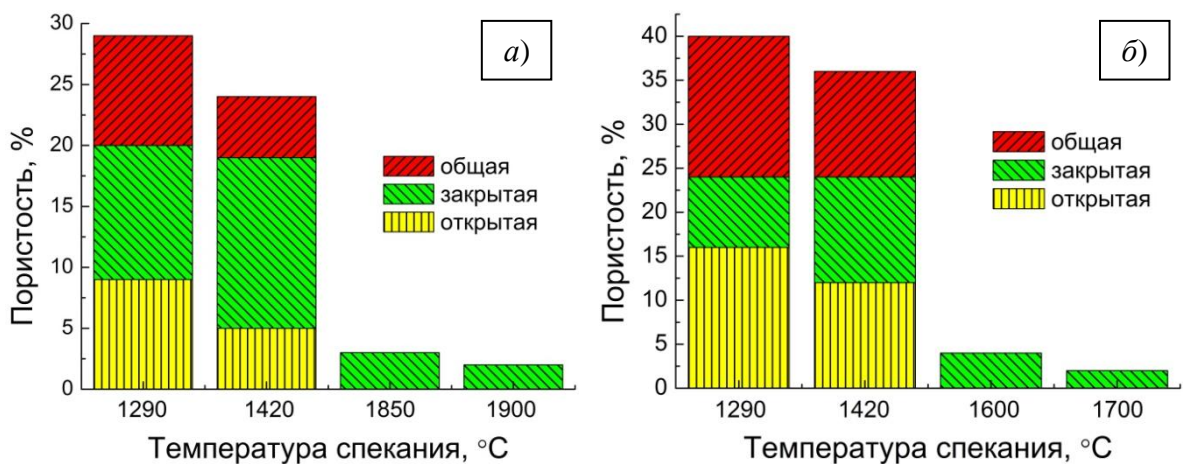
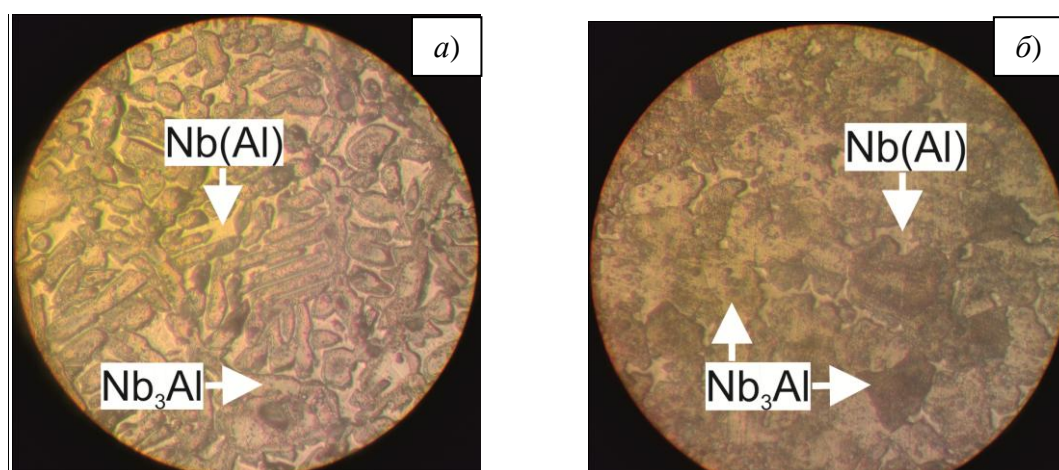


Рисунок 12 – Влияние температуры спекания на пористость компактных заготовок: а) – исходный порошок Nb-6,45Al; б) – исходный порошок Nb-7,4Al

На основании рисунка 12 можно заключить, что при температурах спекания выше 1600 °С формируются заготовки с минимальным уровнем пористости, открытая пористость полностью исчезает. Температура спекания порошка Nb-7,4Al является наиболее оптимальной с точки зрения сохранения фазового состава (количество основной фазы не менее 95 % масс.) и получения продукта с остаточной пористостью на уровне 2 %.

На рисунке 13 (увеличение $\times 1000$) показаны микроструктуры образцов, полученных из порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al спеканием при 1850 и 1700 °С, соответственно. Видно, что по границам зёрен Nb₃Al расположены вытянутые выделения твёрдого раствора Nb(Al). Пористости фактически нет. Металлографическим методом (метод случайных секущих) в 205 полях зрения было определено, что средний размер зёрен Nb₃Al в образцах равен 15 ± 1 и 27 ± 1 мкм (рисунок 13, а и б). Объёмная доля фазы Nb(Al) составляла 17 % (19 % масс.) и 5 % (6 % масс.) для заготовок из порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа (рисунок 11, б и з).

В структуре присутствовали также включения оксида Al₂O₃ размером около 1 – 2 мкм, равномерно распределённые в матрице, в количестве ~ 2 % об.



**Рисунок 13 – Микроструктура компактных заготовок на основе Nb₃Al:
а) исходный порошок Nb-6,45Al; б) исходный порошок Nb-7,4Al**

Во всех случаях компактные заготовки характеризовались следующим уровнем газообразующих примесей, % масс. (не более): кислород – 0,45, азот – 0,04, углерод – 0,08, водород – 0,005.

Таким образом, можно заключить, что по предлагаемой опытной технологии, включающей гидридно-кальциевый синтез сплава на основе Nb₃Al с последующей консолидацией методом холодного гидростатического прессования и вакуумного спекания порошка, возможно изготовить компактные образцы с относительной плотностью не менее 95 % и контролируемым химическим и фазовым составом. При этом стабильность фазового состава наблюдается при получении заготовок массой около 1 кг.

На рисунке 14 демонстрируется типичный внешний вид компактного материала, консолидированного, как методом искрового плазменного спекания (ИПС), так и прессованием и спеканием (П+С).



Рисунок 14– Внешний вид заготовок на основе Nb₃Al, полученных по технологии:

а) ИПС (Nb₃Al + (5÷16) % масс. Nb(Al), пористость < 2%, масса 31 г);

б) П+С (Nb₃Al + 5 % масс. Nb(Al), пористость < 2 %, масса 950 г)

В пятой главе представлены данные о механических свойствах компактного интерметаллида Nb₃Al, полученного вакуумным спеканием прессовки из порошка Nb-7,4Al при температуре 1700 °С. Высокотемпературные механические свойства определяли на испытательном комплексе Gleeble System 3800.

Для материалов, работающих при повышенных температурах, важным свойством является сопротивление ползучести. На рисунке 15 изображено влияние температуры и внешнего напряжения сжатия на скорость ползучести на установившейся стадии.

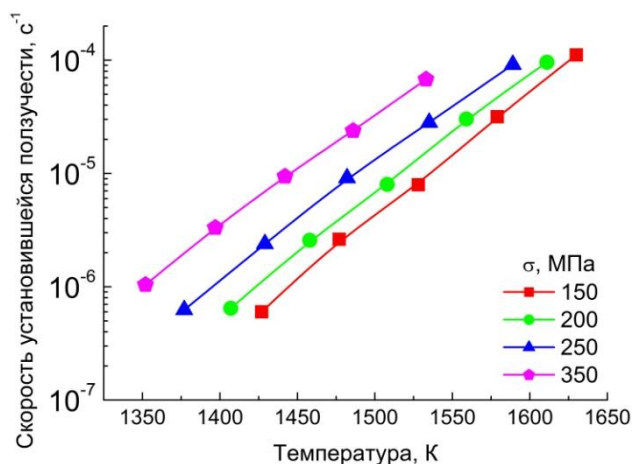


Рисунок 15 – Влияние температуры и внешнего напряжения на скорость ползучести компактного интерметаллида Nb₃Al

Настоящие результаты сравнивали с литературными данными (Anton D.L., Shah D.M.). В качестве аналога выступал сплав на основе Nb₃Al с таким же количеством твёрдого раствора Nb(Al), но полученный литъём с последующим высокотемпературным отжигом. Результаты представлены на рисунке 16. Видно, что по своим свойствам Nb₃Al, изготовленный по настоящей опытной технологии, не уступает аналогу.

Для интервала температур 1373 – 1573 К и напряжений 150 – 350 МПа составили уравнение ползучести Nb₃Al следующего вида:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/R \cdot T), \quad (2)$$

где $\dot{\epsilon}$ – скорость установившейся ползучести, с⁻¹; A – постоянная, МПа⁻¹·с⁻¹; σ – внешнее напряжение, МПа; n – показатель степени при напряжении; Q – энергия активации ползучести, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура, К.

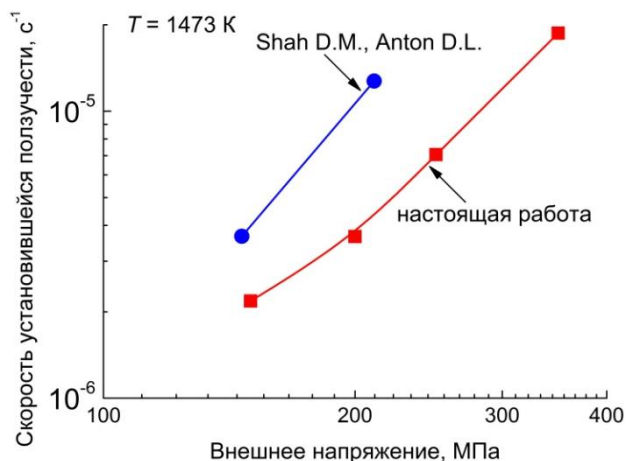


Рисунок 16 – Скорость ползучести интерметаллида Nb₃Al, полученного литьём (Shah D.M., Anton D.L.) и по предлагаемой порошковой технологии

Оптимизацию коэффициентов A , n , Q , входящих в уравнение (2), проводили методом покоординатного спуска. Для проверки адекватности модели использовали выражение:

$$\sum_{i,j=1}^m \frac{(\dot{\epsilon}_i^{\text{эксп}} - \dot{\epsilon}_j^{\text{расч}})^2}{\dot{\epsilon}_i^{\text{эксп}}} \rightarrow \min,$$

где $\dot{\epsilon}_i^{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение скорости ползучести при данных T и σ ; $\dot{\epsilon}_j^{\text{расч}}$ – расчётное значение скорости ползучести при тех же T и σ . В таблице 4 приведены рассчитанные значения коэффициентов уравнения (2).

Таблица 4 – Значения коэффициентов A , n и Q в уравнении ползучести

A , МПа ⁻¹ ·с ⁻¹	n	Q , кДж/моль
$9,6 \cdot 10^5$	1,95	445

Вычисленные значения скорости ползучести по модели (уравнение 2) адекватны экспериментальным значениям (коэффициент детерминации расчётных и экспериментальных данных $R^2 = 0,963$).

Согласно литературным данным (Kassner M.E., Dollár A., Dymek S.), при $n = 2$ деформация при ползучести в большей степени должна определяться скольжением винтовых дислокаций. Кажущаяся энергия активации ползучести (таблица 6) превышает энергию активации гетеродиффузии в Nb₃Al, равную 366 Дж/моль (Агафонов В.Н.). Соответственно, помимо диффузионного вклада в ползучесть, существует механизм замедляющий её. Наиболее вероятно, это связано с упрочняющим влиянием дисперсных включений Al₂O₃, равномерно распределённых в металлической матрице.

Для интерметаллида Nb₃Al с размером зерна 27 мкм (рисунок 13, б) определили высокотемпературные прочностные свойства при сжатии и растяжении. Скорость деформирования составляла 10^{-3} с^{-1} . Рисунок 17 демонстрирует внешний вид образцов для исследования.

На рисунке 18, а представлена температурная зависимость предела текучести при сжатии, на рисунке 18, б – аналогичная зависимость, но для предела прочности при растяжении.

При испытаниях на растяжение образцы разрушались хрупко, поэтому фактическая величина предела прочности находилась между пределом пропорциональности и упругости, для которого допуск на остаточную деформацию составляет 0,05 %.



Рисунок 17 – Образцы для определения высокотемпературной прочности:
а) на сжатие (цилиндр $\varnothing 6$, $l = 9$ мм); б) на растяжение

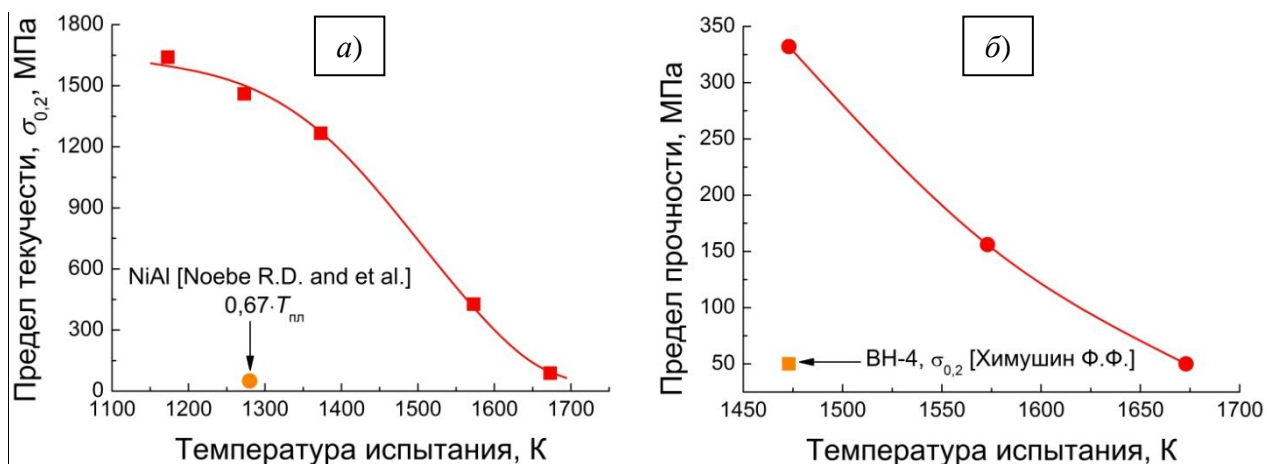


Рисунок 18 – Влияние температуры на прочностные характеристики Nb_3Al :
а) предел текучести при сжатии; б) предел прочности при растяжении

Измеренные прочностные характеристики (рисунок 18) сравнили с литературными данными. Например, при температуре 1573 К, что составляет 0,67 от $T_{пл}$ Nb_3Al , материал демонстрирует предел текучести на уровне 430 МПа, тогда как при той же гомологической температуре нелегированный NiAl имеет $\sigma_{0,2}$ около 50 МПа. Предел прочности при растяжении Nb_3Al сопоставили с пределом текучести, как критерия конструкционной прочности, известного ниобиевого сплава ВН-4. Видно (рисунок 18, б), что при одной и той же температуре (1473 К) указанные величины для Nb_3Al и сплава ВН-4 составляют 320 и ~50 МПа, соответственно.

На примере образцов, изготовленных методом искрового плазменного спекания, содержащих 10 и 15 % масс. Nb(Al), показано, что увеличение доли твёрдого раствора Nb(Al) приводит к уменьшению предела текучести при высокотемпературном сжатии.

Таким образом, полученные механические свойства позволяют рассматривать представленную порошковую технологию, как перспективную для разработки жаропрочных сплавов на основе гидридно-кальциевого интерметаллида Nb_3Al .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

В настоящей работе проведено комплексное исследование гидридно-кальциевого процесса получения, структуры и свойств порошкового интерметаллида Nb_3Al . Составлена мо-

дель синтеза, которая была экспериментально подтверждена, и её можно использовать в подобных ситуациях для анализа механизма получения сложных сплавов. Изучены процессы, происходящие при консолидации гидридно-кальциевых порошков интерметаллида Nb_3Al , и определены некоторые механические свойства компактных образцов при повышенных температурах. Выявленные в работе закономерности позволяют сделать следующие выводы.

1. Экспериментально установлено, что при использовании гидридно-кальциевого метода удаётся получать однородный по химическому и фазовому составам порошок интерметаллида Nb_3Al . Процесс синтеза наиболее активно развивается при температурах 1100 – 1200 °С. Возможность синтеза тугоплавкого соединения Nb_3Al при столь невысоких температурах восстановления связана с присутствием жидкой фазы (расплав кальция), через которую происходит диффузионное взаимодействие компонентов с образованием тугоплавкого интерметаллида.

2. Разработана и экспериментально подтверждена феноменологическая модель синтеза интерметаллида Nb_3Al , заключающаяся в протекании следующих элементарных стадий: восстановление исходных оксидов Nb_2O_5 и Al_2O_3 расплавом кальция → растворение восстановленных металлов Nb и Al в жидком расплаве кальция (избыток восстановителя) → диффузионное взаимодействие Nb и Al в жидком расплаве кальция, ведущее к синтезу соединения Nb_3Al → установление равновесия в системе CaO – Ca – Nb_3Al при изотермической выдержке и формирование продукта в соответствии с соотношением компонентов сплава в исходной шихте и диаграммой состояния Nb-Al.

3. Установлено, что технологической особенностью гидридно-кальциевого метода является формирование порошка, состоящего из твёрдого раствора водорода в Nb_3Al и гидрида на его основе, имеющих аналогичный фазе Nb_3Al тип кристаллической решётки A15. Параметр решётки твёрдого раствора водорода в Nb_3Al равен 0,5238 нм, гидрида Nb_3AlH_x – 0,5312 нм.

4. Показано, что гидридно-кальциевые порошки на основе интерметаллида Nb_3Al поддаются консолидации. По технологиям искрового плазменного спекания и прессования порошка с последующим спеканием получены заготовки с относительной плотностью 98 %.

5. Определено, что в процессе вакуумного спекания происходит деградация структуры Nb_3Al , выражающаяся в формировании твёрдого раствора алюминия в ниобии из-за испарения алюминия. Для получения заготовок, имеющих более 95 % масс. фазы Nb_3Al , следует использовать гидридно-кальциевый порошок, содержащий алюминия на 1,0 – 1,2 % масс. больше, чем стехиометрический состав интерметаллида Nb_3Al .

6. На основании изучения закономерностей структурообразования сплавов в условиях гидридно-кальциевого метода и процессов, происходящих при консолидации порошков на основе Nb_3Al , разработана опытная порошковая технология изготовления заготовок из интерметаллида Nb_3Al с контролируемым химическим и фазовым составом, включающая в себя холодное гидростатическое прессование порошка с последующим вакуумным спеканием при температуре 1700 °С.

7. Высокотемпературные механические испытания показали, что интерметаллид Nb_3Al (основной фазы более 95 % масс.) в спечённом состоянии отличается повышенным сопротивлением ползучести и относительно высокими прочностными свойствами в интервале температур 1273 – 1673 К. Определено, что при температуре 1533 К (1260 °С) и внешнем напря-

жении 350 МПа скорость установившейся ползучести составляет $6,77 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Установлено, что при гомологической температуре $0,67 \cdot T_{\text{пл}}$ ($\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$) и скорости деформирования 10^{-3} с^{-1} предел текучести на сжатие составляет 430 МПа, предел прочности на растяжение – 160 МПа.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Физико-химические и технологические характеристики порошка интерметаллида Nb_3Al , полученного гидридно-кальциевым методом / А.В. Касимцев, С.Н. Юдин, Г.В. Маркова, Т.А. Свиридова, А.В. Шуйцев // Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. – Вып. 3. – Ч. 2. – С. 139 – 150.

2. Свойства интерметаллида Nb_3Al , полученного гидридно-кальциевым методом / Касимцев А.В., Юдин С.Н., Логачёва А.И., Свиридова Т.А. // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – №1. – С. 49 – 56.

3. Исследование форм присутствия и содержания лёгких элементов в мелкодисперсных порошках интерметаллида Nb_3Al / Григорович К.В., Алпатов А.В., Румянцев Б.А., Касимцев А.В., Юдин С.Н., Логачева А.И., Свиридова Т.А. // Перспективные материалы. – 2015. – №11. – С. 79 – 87.

4. Плазменные покрытия из порошков интерметаллидов системы Nb-Al / Комлев Д.И., Калита В.И., Радюк А.А., Касимцев А.В., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Иваников А.Ю. // Физика и химия обработки материалов. – 2016. – №1. – С. 31 – 39.

Другие публикации:

5. Properties of the Intermetallic Phase Nb_3Al Prepared by a Calcium Hydride Reduction Process / Kasimtsev A.V., Yudin S.N., Logacheva A.I., and Sviridova T.A. // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51. – №1. – P. 43 – 50.

6. Forms of Presence and Contents of Light Elements in Finely Divided Nb_3Al Powders / Grigorovich K.V., Alpatov A.V., Rumyantsev B.A., Kasimtsev A.V., Yudin S.N., Logacheva A.I., and Sviridova T.A. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Vol. 7. – №2. – PP. 310 – 315.

7. Разработка научных и технологических основ получения порошковых гидридно-кальциевых жаропрочных сплавов на основе интерметаллида Nb_3Al / Юдин С.Н., Касимцев А.В. // Инновационные наукоёмкие информационные технологии / под общ. ред. А.Л. Чеботарёва. – Тула: изд-во ТулГУ, 2013. – С. 17 – 18.

8. Оценка растворимости кислорода в интерметаллиде Nb_3Al , полученного гидридно-кальциевым методом / Юдин С.Н., Касимцев А.В. // Сб. трудов VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур». – М.: Почерк мастера, 2014. – С. 148.

9. Гидридно-кальциевый метод, как перспективный способ получения порошка жаропрочного интерметаллида Nb_3Al / Юдин С.Н., Касимцев А.В. // XL Гагаринские чтения. – М.: МАТИ, 2014. – Т.1. – С. 142 – 144.

10. Получение порошка интерметаллида Nb_3Al и сплавов на его основе гидридно-кальциевым методом / Юдин С.Н., Касимцев А.В. // Инновационные наукоёмкие информаци-

онные технологии / под общ. ред. А.Л. Чеботарёва. – Тула: изд-во ТулГУ, 2014. – С. 218 – 220.

11. Прочность гидридно-кальциевого интерметаллида Nb_3Al , полученного искровым плазменным спеканием / Юдин С.Н., Касимцев А.В., Свиридова Т.А., Московских Д.О. // XV Международная научно-практическая конференция: «Научное обозрение физико-математических и технических наук в XXI веке». – М.: Prospero, 2015. - №3 (15). – С. 76 – 80.

12. Механизм гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида Nb_3Al / Юдин С.Н., Касимцев А.В. // «Шестая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова» сб. тезисов докладов. – М.: МИСИС, 2015. – С. 341.

13. Механические свойства гидридно-кальциевых интерметаллидов системы Nb-Al, полученных искровым плазменным спеканием / Юдин С.Н., Касимцев А.В., Свиридова Т.А., Московских Д.О. // Физика прочности и пластичности материалов: сб. тез. XIX Международной конференции; ответственный редактор А.М. Штеренберг. – Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2015. – С. 162.

14. Определение температурного коэффициента линейного расширения сплава на основе интерметаллида Nb_3Al / Юдин С.Н., Касимцев А.В., Свиридова Т.А., Каргин Ю.Ф., Титов Д.Д. // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2015. – С. 691 – 692.

15. Свойства порошкового сплава на основе интерметаллида Nb_3Al , полученного различными методами порошковой металлургии / Юдин С.Н., Касимцев А.В., Свиридова Т.А., Московских Д.О., Титов Д.Д. // «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов»: XXIII Уральская школа металловедов-термистов, посвященная 100-летию со дня рождения профессора А.А. Попова: сборник материалов / отв. ред. А.А. Викарчук, Д.Л. Мерсон. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2016. – С. 187 – 188.

16. Изучение фазового состава порошкового интерметаллида Nb_3Al после спекания / Юдин С.Н., Касимцев А.В. // Гагаринские чтения – 2016: XLII Международная молодёжная научная конференция: Сборник тезисов докладов в 4 томах. – М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2016. – Т.3. – С. 434 – 435.

17. Порошковая металлургия интерметаллидов системы Nb-Al / Касимцев А.В., Юдин С.Н. // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. – С. 114 – 115.

18. Юдин С.Н., Касимцев А.В. Влияние технологических параметров гидридно-кальциевого процесса на структурообразование тугоплавкого интерметаллида Nb_3Al // Многомасштабное моделирование структур, строение вещества, наноматериалы и нанотехнологии: Сб. материалов IV междунар. конф. / Под общ. ред. В.А. Панина. – Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л.Н. Толстого, 2017 – С. 49 – 53.

19. Способ получения заготовок из сплавов на основе интерметаллидов системы Nb-Al: пат. 2624562 Рос. Федерация: МПК⁵¹ C22C 27/02, C22B 34/24, C22C 1/04, B22F 3/14 / Касимцев А.В., Юдин С.Н.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Метсинтез»; заявл. 28.09.2016; опубл. 04.07.2017, Бюл. №19. – 8 с.