

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
Высшего образования  
«Тульский государственный университет»

На правах рукописи

**Юдин Сергей Николаевич**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТНОГО  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Nb<sub>3</sub>Al ИЗ ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО ПОРОШКА**

Специальность 05.16.06 – «Порошковая металлургия  
и композиционные материалы»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук А.В. Касимцев

Тула – 2018

## Содержание

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	8
1.1 Жаропрочные материалы	8
1.2 Современное развитие жаропрочных сплавов	10
1.3 Новые жаропрочные материалы	12
1.4 Методы получения интерметаллида Nb <sub>3</sub> Al	18
1.4.1 Традиционные технологии литья	18
1.4.2 Методы порошковой металлургии	22
1.4.2.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез Nb <sub>3</sub> Al	24
1.4.2.2 Получение Nb <sub>3</sub> Al механическим легированием	25
1.4.2.3 Реакционное спекание	27
1.4.2.4 Металлотермическое получение Nb <sub>3</sub> Al	29
1.5 Свойства тугоплавкого алюминида Nb <sub>3</sub> Al типа A15	36
1.6 Постановка задач исследования	42
Выводы по главе	42
Глава 2. Материалы и методики исследования	44
2.1 Гидридно-кальциевый синтез	44
2.2 Технологии консолидации	46
2.2.1 Искровое плазменное спекание	46
2.2.2 Прессование и вакуумное спекание	48
2.3 Методы исследования	49
2.3.1 Химический анализ	50
2.3.2 Газовый анализ	50
2.3.3 Фракционный газовый анализ	51
2.3.4 Рентгенофазовый анализ	51
2.3.5 Микроскопия	52
2.3.6 Определение физических и технологических свойств порошков	53
2.3.7 Дилатометрия	54
2.3.8 Механические испытания	55
2.3.9 Измерение твёрдости	59
Выводы по главе	59

Глава 3. Основные закономерности гидридно-кальциевого процесса получения и свойства порошкового интерметаллида Nb <sub>3</sub> Al	60
3.1 Механизм и кинетика синтеза интерметаллида Nb <sub>3</sub> Al из оксидов Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гидридно-кальциевым методом	61
3.2 Идентификация форм присутствия кислорода в порошковом интерметаллиде Nb <sub>3</sub> Al	76
3.3 Свойства гидридно-кальциевого порошка интерметаллида Nb <sub>3</sub> Al	84
Выводы по главе	95
Глава 4. Консолидация гидридно-кальциевого порошка на основе интерметаллида Nb <sub>3</sub> Al	97
4.1 Консолидация гидридно-кальциевого порошка Nb <sub>3</sub> Al методом искрового плазменного спекания	98
4.2 Консолидация гидридно-кальциевого порошка на основе интерметаллида Nb <sub>3</sub> Al методом прессования и спекания	108
Выводы по главе	121
Глава 5. Свойства порошковых сплавов на основе Nb <sub>3</sub> Al	123
5.1 Высокотемпературные механические свойства	123
Выводы по главе	142
Общие выводы	144
Список использованных источников	146

## Введение

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 алюминидами 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<sub>3</sub>Al 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<sub>3</sub>Al»;

– проект РФФИ №16-33-50018 мол\_нр от 21 июля 2015 г. «Исследование процесса консолидации порошка интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al, 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<sub>3</sub>Al и сплавов на его основе».

**Цель настоящей работы** заключается в разработке технологии получения компактного интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al и сплавов на его основе с контролируемым химическим и фазовым составом, используя процессы гидридно-кальциевого синтеза и консолидации порошковых материалов.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1) впервые установлена возможность синтеза порошка тугоплавкого интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al с температурой плавления 2060 °С в ходе восстановления

ния оксидов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  гидридом кальция при температурах 1100 – 1200 °С;

2) предложена и экспериментально подтверждена феноменологическая модель гидридно-кальциевого синтеза соединения  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , позволяющая контролировать технологические параметры и заключающаяся в последовательном протекании следующих элементарных процессов: восстановление оксидов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Nb}_3\text{Al}$  и водородом с образованием двух водородсодержащих фаз – насыщенного твёрдого раствора водорода в  $\text{Nb}_3\text{Al}$  и гидрида  $\text{Nb}_3\text{AlH}_x$ ;

4) определено, что в ходе вакуумного спекания гидридно-кальциевых порошков  $\text{Nb}_3\text{Al}$  формируется двухфазная структура ( $\text{Nb}_3\text{Al}$  + твёрдый раствор алюминия в ниобии), обусловленная процессом испарения алюминия;

5) впервые получены данные о высокотемпературных механических свойствах гидридно-кальциевого интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , 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  $\text{Nb}_3\text{Al}$  с контролируемым химическим и фазовым составом;

2) разработана опытная технология получения компактного материала на основе  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , включающая металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошка, гидростатическое прессование и вакуумное спекание;

3) определены механические свойства порошкового сплава на основе  $\text{Nb}_3\text{Al}$  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 гидрида 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.

## Глава 1. Аналитический обзор литературы

### 1.1 Жаропрочные материалы

Жаропрочные материалы в самом общем смысле должны отличаться повышенной прочностью (сопротивлению деформации) при высоких температурах. Жаропрочные сплавы нашли широкое применение в газовых турбинах самолётов, кораблей, промышленных стационарных установок. Также сплавы используются в ракетных двигателях, космических кораблях, экспериментальных самолётах, подводных лодках, паросиловых установках, ядерных реакторах и других объектах, работающих при высоких температурах. Наибольшее распространение жаропрочные сплавы нашли в газотурбинной промышленности [1 – 4].

Потенциал жаропрочности материала в первом приближении можно связать с температурой плавления металла основы или соединения [5, 6], чем она выше, тем большую прочность имеет материал при повышенных температурах. На рисунке 1 показана температура плавления и плотность некоторых тугоплавких металлов [7, 8]. Согласно работам [9 – 11], имеется тенденция к сохранению удовлетворительных прочностных характеристик (предел прочности) чистых металлов с ростом их температуры плавления при одной и той же температуре испытания.

Плотность жаропрочного материала также имеет существенное значение. Например, инженерами фирмы «Pratt and Whitney» показано, что уменьшение плотности материала лопаток турбин с 7,7 до 7,0 г/см<sup>3</sup> приведёт к увеличению срока службы диска турбины в три раза [3].



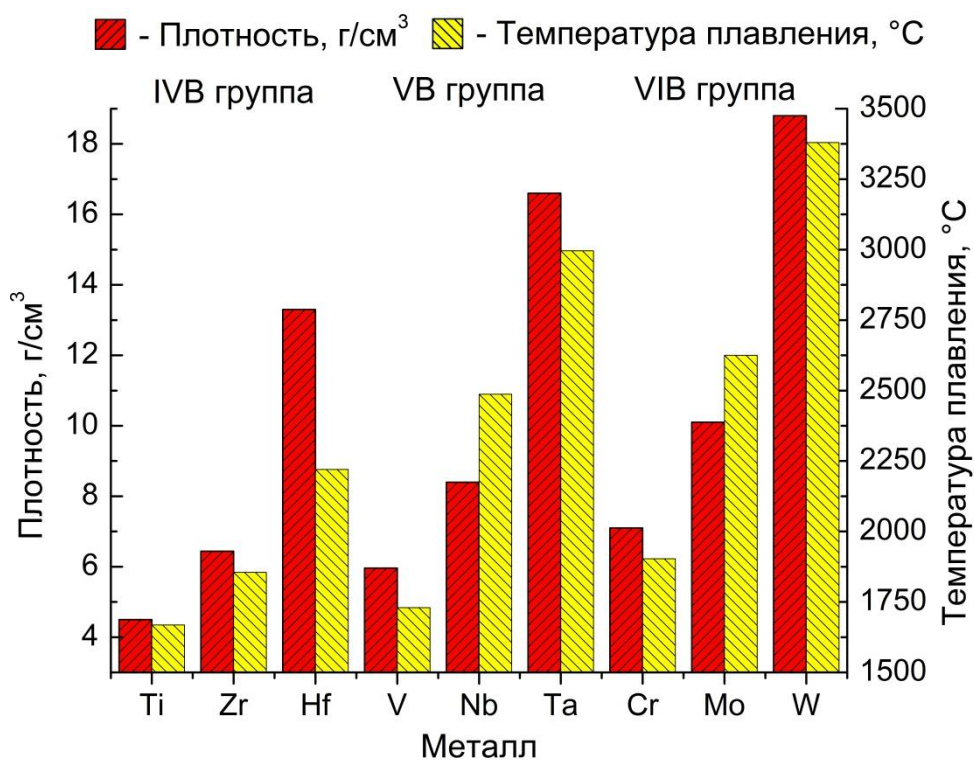


Рисунок 1 – Температура плавления и плотность некоторых тугоплавких металлов [7, 8]

В первую очередь, разработка жаропрочных сплавов вызвана необходимостью повышения эффективности, производительности и экологичности авиационных турбореактивных двигателей. Установлено, что чем выше температура рабочего газа в двигателе  $T_{\text{раб}}$ , тем он мощнее и эффективнее, выше его тяга и больше экономичность [12]. На рисунке 2 показана зависимость удельной мощности реактивного двигателя от рабочей температуры, а также потеря мощности двигателя из-за использования жаропрочных сплавов на никелевой основе и системы Nb-Si (кружки).

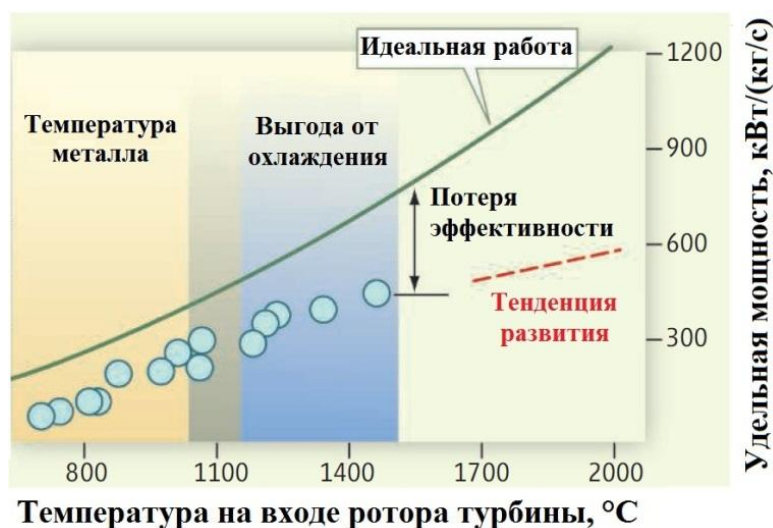


Рисунок 2 – Зависимость удельной мощности от рабочей температуры двигателя [13]

Таким образом, разработка новой номенклатуры сплавов, выражающаяся в поиске материалов, способных функционировать при температурах свыше 1500 °С, обеспечит повышение мощности тепловых установок и агрегатов, что выразится в поступательном развитии специального машиностроения (авиа-космическое двигателестроение, атомная энергетика и т.д.).

## 1.2 Современное развитие жаропрочных сплавов

На сегодняшний день наиболее распространёнными жаропрочными сплавами являются никелевые сплавы (суперсплавы) [14, 15]. Жаропрочные свойства данных сплавов представлены в работе [16].

По своей структуре современные Ni-сплавы представляют собой матрицу из  $\gamma$ -твёрдого раствора на основе никеля (ГЦК) и высокодисперсных преципитатов  $\gamma'$ -фазы состава  $Ni_3Al$  (ГЦК) в количестве 60 ÷ 85 % об., легированные до 12 элементами [17, 18]. На рисунке 3 обобщены данные по температурной способности (оценивается 1000-часовой ползучестью под напряжением 137 МПа) никелевых жаропрочных сплавов.

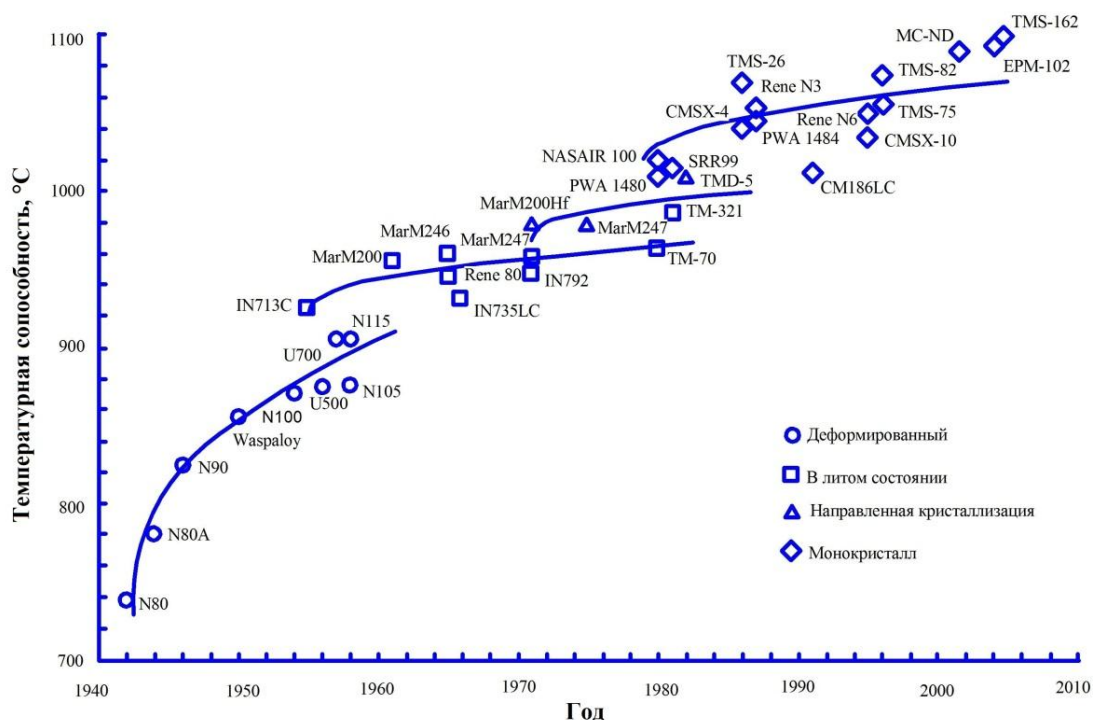


Рисунок 3 – История развития температурной способности Ni-сплавов [18 – 21]

Как видно из рисунка 3, сплавы на никелевой основе разрабатываются уже более 70 лет. За это время удалось поднять рабочую температуру с ~740 до 1100 °С, благодаря разработке систем легирования и технологии производства сплавов. В таблице 1 представлены некоторые свойства данных сплавов.

Таблица 1 – Свойства жаропрочных сплавов на никелевой основе [22 – 24]

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , °С*	Жаростойкость, г/м <sup>2</sup> ·ч	$\sigma_B$ , МПа при температуре, °С		
				1000	1100	1200
Ni-сплавы	8,2 – 9,2	1265 – 1380	0,6 – 1,2	60 – 600	40 – 100	20 – 50

Примечание: \* - температура солидус никелевых сплавов

Предельными рабочими температурами жаропрочных сплавов на никелевой основе является диапазон 1000 ÷ 1150 °С ( $0,86 \cdot T_{пл}$ ) [22]. Также применение промышленных никелевых сплавов ограничено рядом их свойств: нестабильностью структуры и фазового состава, существенным падением сопротивления газовой коррозии и разупрочнением при температурах выше 1100 °С [23, 24]. Соответственно, налицо серьезная материаловедческая задача – поиск и разработка новых материалов, способных выдерживать высо-

кие нагрузки при температурах выше интервала рабочих температур Ni-сплавов. Сравнивая плотность и температуру плавления Ni-сплавов с данными рисунка 1 можно сказать, что наиболее оптимальной основой для создания новых жаропрочных сплавов, на замену никелевым, является ниобий [13, 25].

### 1.3 Новые жаропрочные материалы

Для создания сплавов, способных сохранять высокие служебные характеристики при более высоких температурах, то есть выше, чем 1100 – 1150 °С, в качестве основы рассматривается ниобий [26 – 29]. На рисунке 4 показана удельная прочность сплавов на основе ниобия в сравнении с другими высокотемпературными материалами [30]. Ниобиевые жаропрочные сплавы, в зависимости от способа упрочнения, делятся на несколько групп:

- сплавы с твёрдорастворным упрочнением;
- сплавы, дисперсно-упрочнённые термодинамически стабильными фазами внедрения;
- сплавы, дисперсно-упрочнённые интерметаллидными фазами;
- сплавы на основе интерметаллидов.

Важным достоинством жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов является то, что их область применения лимитируется температурой плавления, тогда как сплавы с твёрдорастворным упрочнением способны функционировать до температур 0,55 от  $T_{пл}$  вследствие увеличения скорости диффузионной подвижности атомов; сплавы с дисперсным упрочнением – до  $0,8 \cdot T_{пл}$  из-за низкой растворимости и подвижности фаз внедрения [26, 31, 32].

Основным недостатком ниобия, ограничивающим его применение, является низкая стойкость металла против газовой коррозии [33, 34]. При относительно низких температурах (300 – 450 °С) в процессе окисления металл образует плотные металлоподобные субоксиды, типа NbO, NbO<sub>2</sub> [34], защищающие Nb от окисления. Окисление подчиняется параболическому закону:

$\Delta m^2 = k_{\text{п}} \cdot \tau$ , где  $\Delta m$  – увеличение массы [35]. Наличие параболического характера зависимости прироста массы от времени говорит в пользу того, что процесс протекает по диффузионной кинетике (контролируется диффузией) [36].

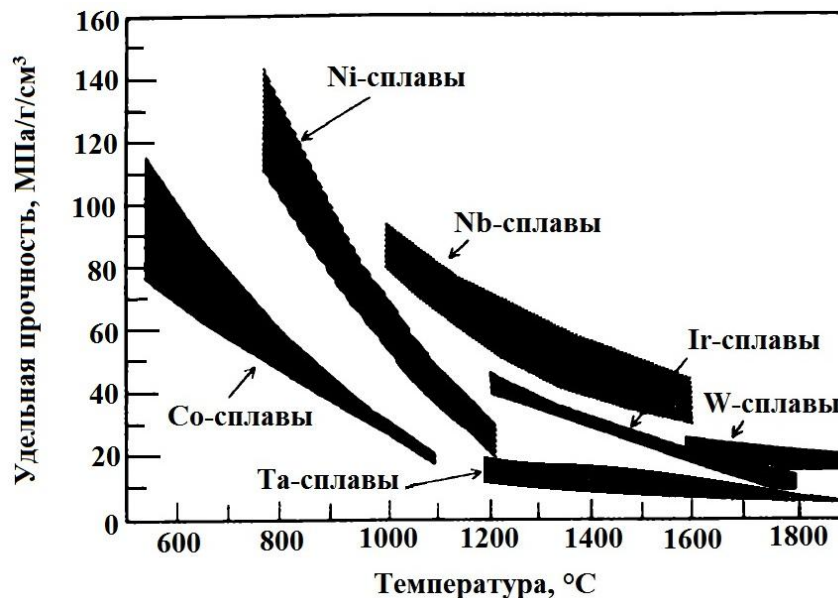


Рисунок 4 – Удельная прочность сплавов на основе Nb в сравнении с другими высокотемпературными материалами [30]

При температурах выше 500 – 550 °C окисление ниобия приобретает разрушающий характер, подчиняющийся линейному закону:  $\Delta m = k_{\text{л}} \cdot \tau$  [35]. Катастрофическое падение сопротивлению коррозии объясняется формированием на поверхности металла пористого оксида  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , имеющего большой молярный объём (отношение молярного объёма  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  к молярному объёму Nb равно 2,68 [35]). Это обуславливает отслаивание оксидной плёнки и переход от параболического закона к линейному. Также  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  имеет 3 полиморфные модификации [37], при превращении одной модификации в другую происходит изменение удельного молярного объёма оксида (при температуре 800 – 850 °C низкотемпературная  $\gamma$ -модификация  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  переходит в высокотемпературную  $\alpha$ -модификацию [34]).

В работе [38] сравнивается относительное сопротивление окислению чистого ниобия и никелевых жаропрочных сплавов. Показано, что коррозионная стойкость чистого ниобия заметно ниже, чем у сплавов на основе ни-

келя. Соответственно, важной целью создания сплавов является повышение сопротивления газовой коррозии ниобия за счёт легирования и разработки специальных покрытий. Отмечено [38 – 40], что легирование ниобия такими элементами, как Ti, Al, Cr, Hf, Zr, Mn, Si, Be, W, Co, Fe повышает его сопротивление коррозии.

Исходя из вышеизложенного, можно наметить путь создания новых жаропрочных сплавов, взамен никелевых сплавов: 1) основа сплава – ниобий, благодаря сочетанию высокой температуры плавления и относительно низкой плотности; 2) новый сплав должен конструироваться на базе интерметаллида, так как данный класс материалов характеризуется максимальными рабочими температурами, при которых они сохраняют прочность; 3) оптимальный интерметаллид следует искать на основе систем Nb-Al, Nb-Si, Nb-Cr и др., поскольку Al, Si, Cr улучшают коррозионную стойкость ниобия при повышенных температурах. Действительно, в работе [41] отмечается, что в передовых странах (США, ЕС, Япония) наблюдается переход в турбостроении от сплавов на основе никеля к интерметаллидам и композиционным материалам на их основе. Причём основным классом интерметаллидов, на основе которых создаются новые жаропрочные сплавы, являются алюминиды и силициды переходных металлов (Fe, Ti, Ni, Nb, Mo) [41 – 45]. Согласно данным [46], алюминиды и силициды переходных металлов отличаются наиболее благоприятным сочетанием высокой температуры плавления и относительно низкой плотности.

В работах [47 – 53] указывается, что интерметаллиды – это новый класс жаропрочных материалов, который должен прийти на смену никелевым сплавам. Например, на рисунке 5 демонстрируется значение предела прочности на растяжение некоторых интерметаллидов [50].

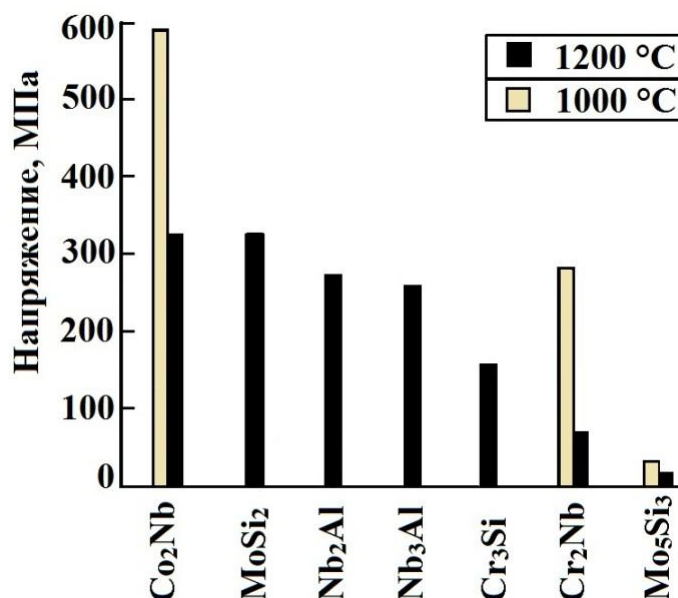


Рисунок 5 – Предел прочности некоторых интерметаллидов [50]

Из рисунка 5 видно, что алюминид Nb<sub>3</sub>Al при температуре 1200 °C имеет предел прочности около 260 МПа. Для сравнения в таблице 2 сведены значения предела прочности некоторых жаропрочных сплавов при этой же температуре.

Таблица 2 – Предел прочности некоторых жаропрочных сплавов при температуре 1200 °C

Сплав	$\sigma_b$ , МПа	Источник
Интерметаллид Nb <sub>3</sub> Al (+ 10 % об. Nb(Al))	~260	[50]
T-222 (Ta-10% W-2,5% Hf-0,01% C)	~50	[6]
Молибденовый сплав ЦМ-5	~41	
Молибденовый сплав TZC	~55	
ЦМВ50 (Mo-50W-0,1Zr-0,1Ti)	~70	[54]
BM1 ( $\leq 0,4\%$ Ti, 0,08 – 0,25% Zr, 0,15% C, Mo - остальное)	25,2	[11]
Ni-сплавы	20 – 50	[22 – 24]
NiAl Экструдированный пруток, полученный из гранул, распыление аргоном	30 – 40	[55]

Нелегированный Nb<sub>3</sub>Al (+10 % об. Nb [50]) по прочности превосходит некоторые сплавы молибдена, тантала и никеля с твёрдорастворным, дисперсионным и интерметаллидным упрочнением, а также чистый интерметаллид NiAl, и по порядку величины совпадает с прочностью применяемых высокопрочных ниобиевых сплавов, например, F-48, F-50, VN-4, Series VAM,

WC3009 (отожжённое состояние), у которых  $\sigma_b$  при 1200 °C в диапазоне 180 – 350 °C [29].

На данный момент системы Nb-Al и Nb-Si (рисунок 6 [56, 57]) привлекают внимание в качестве основы для создания новых жаропрочных сплавов [58]. Система Nb-Si интересна тем, что со стороны ниобиевого угла имеется эвтектическое равновесие при температуре 1920 °C между Nb(Si) и Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, аналогично системе Ni-Al, где присутствует эвтектика Ni(Al) – Ni<sub>3</sub>Al. Это обстоятельство даёт возможность получения естественных композиционных материалов Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [59, 60]. Работоспособность композита Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> следует отсчитывать от температуры 1770 °C, т.к. выше этой температуры происходит изменение фазового состава вследствие протекания реакции Nb(Si) +  $\alpha$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> → Nb<sub>3</sub>Si. Стабильность структуры и фазового состава является неотъемлемым условием высокотемпературной работоспособности жаропрочного материала [6, 61]. По данным [62 – 64] Nb-Si композиты имеют рабочую температуру около 1350 °C. Соответственно, указанный материал может работать до температур 0,79 от температуры эвтектоидного превращения.

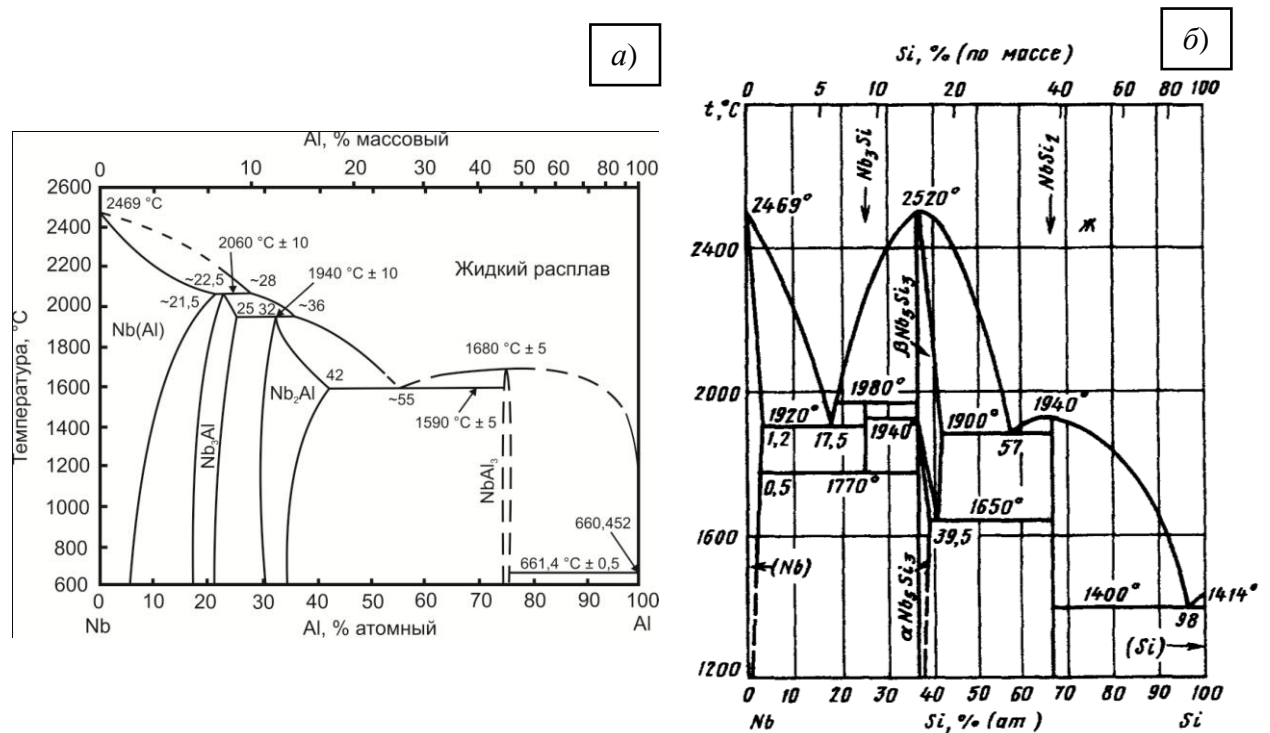


Рисунок 6 – Двойная диаграмма состояния: а) Nb-Al; б) Nb-Si [56, 57]



Между Nb и Al в системе Nb-Al формируются три алюминиды, следующей стехиометрии: NbAl<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>Al и Nb<sub>3</sub>Al. Интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al имеет наиболее оптимальное сочетание относительно низкой плотности (7,29 г/см<sup>3</sup> [65]) и высокой точки плавления. В области гомогенности Nb<sub>3</sub>Al отсутствуют какие-либо фазовые превращения, тогда, согласно [31], работоспособность данного химического соединения будет задаваться, в основном, его температурой плавления. Сравнивая температуру эксплуатации жаропрочных сплавов на основе никеля, Nb-Si композита, которая составляет  $\sim 0,8 \cdot T_{\text{пл}}$ , можно заключить, что максимальная рабочая температура соединения Nb<sub>3</sub>Al должна составить около 1600 °С. В таблице 3 сведены некоторые свойства интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al, в сравнении с естественным композитом Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [56, 57, 65, 66].

**Таблица 3 – Некоторые свойства интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al и Nb-Si-композита [56, 57, 65, 66]**

Материал	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Тип решётки
Nb <sub>3</sub> Al	2060	7,29	A15
Nb/Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	1920 – 1980	6,6 – 7,2	Nb – A2 / Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> – D8 <sub>8</sub>

Согласно диаграмме состояния Nb-Al (рисунок 6, *a*), тугоплавкий алюминид Nb<sub>3</sub>Al имеет довольно узкую область гомогенности при 600 °С, равную 3,8 % ат. Al. Также из рисунка 6, *a* заметно, что область существования алюминиды Nb<sub>3</sub>Al сдвинута в сторону ниобия, что можно описать следующей формулой Nb<sub>3+x</sub>Al<sub>1-x</sub>.

На рисунке 7 показана диаграмма рабочих температур и предельная температура существования соответствующего сплава (в °С), выше которой изменяется структура сплава или происходит разложение интерметаллида.

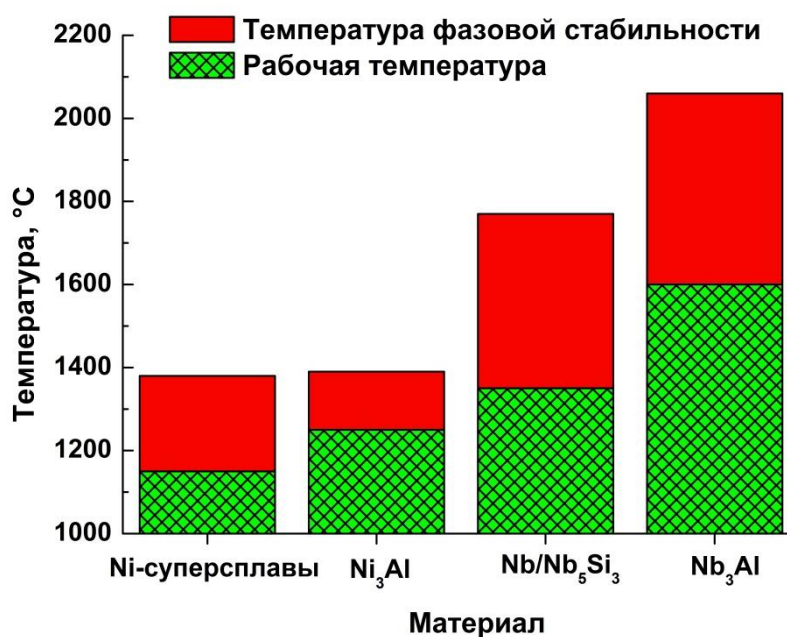


Рисунок 7 – Диаграмма рабочих температур и предельная температура фазовой стабильности соответствующего сплава [23, 61].  
Рабочую температуру Nb<sub>3</sub>Al определяли как  $0,8 \cdot T_{пл}$

## 1.4 Методы получения интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al

Главной особенностью сплавов на основе интерметаллидов является зависимость их эксплуатационных свойств от химической и фазовой однородности [67, 68]. Технология производства должна гарантировать получение сплава с содержанием алюминия, отвечающим области существования Nb<sub>3</sub>Al, которая довольно узка: 3,8 % ат. (1,5 % масс.) Al при температуре 600 °C (рисунок 6, а).

В общем виде способы производства интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al и сплавов на его основе можно разделить на две основные группы: литейные технологии и методы порошковой металлургии.

### 1.4.1 Традиционные технологии литья

Согласно работе [69], основными методами плавки Nb<sub>3</sub>Al и его сплавов являются дуговая и индукционная плавка в водоохлаждаемом тигле. В научно-технической литературе относительно мало сведений о микроструктуре сплавов Nb-Al, в частности Nb<sub>3</sub>Al, формирующейся в процессе кристаллиза-

ции слитка. Отмечается, что данный метод производства  $Nb_3Al$  и его сплавов имеет ряд существенных недостатков.

Один из недостатков данного метода заключается в том, что кристаллизация слитков, в том числе и  $Nb-Al$ , происходит по дендритному механизму [70], который ведёт к химической и фазовой неоднородности сплава. Авторами работы [71] описана микроструктура сплава  $Nb-5\%$  масс.  $Al$ , полученного дуговой плавкой. В процессе кристаллизации из жидкого расплава первым выделяется твёрдый раствор алюминия в ниобии (5 % масс.  $Al$ ), который растёт в виде дендритов. Химический состав осей дендрита определяется локальной температурой и линией солидус. После выделения дендритных кристаллов  $Nb(Al)$ , остающийся жидкий расплав обогащается  $Al$ , в результате чего появляется возможность выделения фазы  $Nb_3Al$ , которая окружает оси дендрита  $Nb(Al)$ . Незавершённость диффузионных процессов в  $Nb(Al)$  и/или  $Nb_3Al$  (особенно при высоких скоростях охлаждения, реализуемых при застывании расплава в медном водоохлаждаемом кристаллизаторе) мешает протеканию перитектической реакции. Дендритная кристаллизация без диффузии в твёрдой фазе может привести к формированию небольших количеств таких фаз, как  $Nb_2Al$  и  $NbAl_3$  вокруг осей дендрита  $Nb(Al)$ . Таким образом, при застывании расплава состава, номинально отвечающего интерметаллиду  $Nb_3Al$ , в структуре слитка присутствуют фактически все фазы, представленные на диаграмме состояния  $Nb-Al$ : твёрдый раствор  $Nb(Al)$  разного состава, интерметаллиды  $Nb_3Al$ ,  $Nb_2Al$  и  $NbAl_3$ . Для устранения последствий дендритной кристаллизации и гомогенизации химического и фазового состава слитка требуется несколько переплавов и высокотемпературные длительные (более суток) диффузионные отжиги.

В работе [72] изучали распределение алюминия в литом сплаве  $Nb-4,5\%$  ат.  $Al$  (рисунок 8, а), микроструктура литого сплава показана на рисунке 8, б. Согласно рисунку 6, а, интервал кристаллизации этого сплава  $\sim 140$  °C. Показано, что в процессе кристаллизации происходит микросегре-

гация алюминия: оси дендрита сильно обеднены алюминием, тогда как межосные пространства – обогащены.

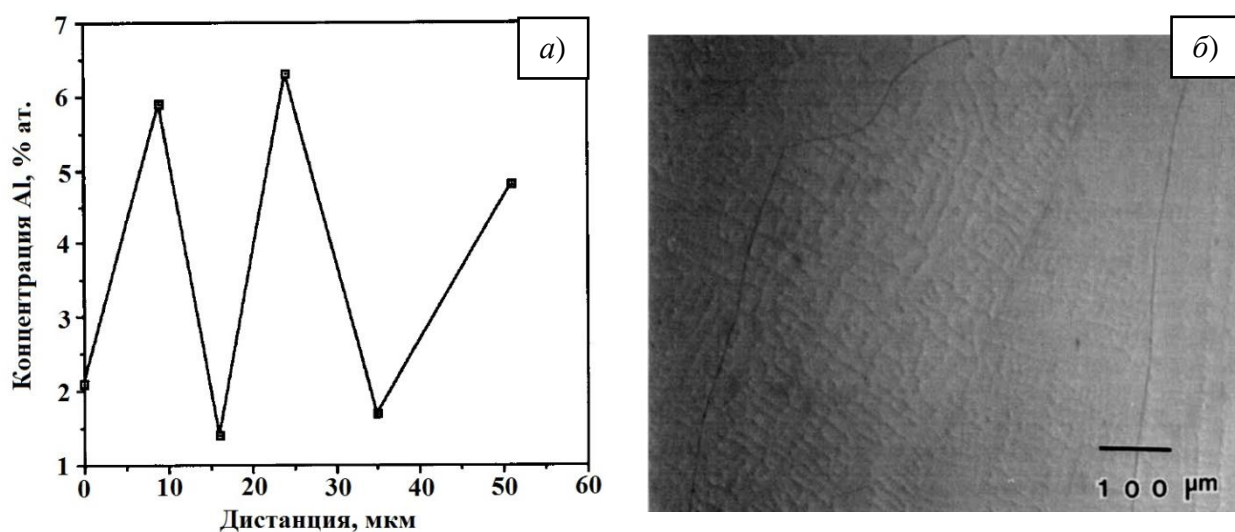


Рисунок 8 – Распределение алюминия в литом дендрите – *a)* и микроструктура литого сплава Nb-4,5% ат. Al – *б)* [72]

Помимо химической ликвации сплавам системы Nb-Al присуща ликвация по удельному весу, поскольку плотность ниобия и алюминия отличается более чем в 3 раза [73]. Дендритная кристаллизация в совокупности с большим интервалом кристаллизации, приводит к формированию усадочной макро- и микропористости, в том числе междендритной [74].

Жидкий расплав Nb обладает высокой реакционной способностью к кислороду, углероду и азоту, приводящей к образованию термодинамически прочных и тугоплавких оксидов, нитридов и карбидов [75]. Плавка ниобия в оксидных огнеупорных материалах или графите приведёт к сильному его загрязнению данными примесями [35]. Жидкий алюминий также активно вступает в реакцию с кислородом с образованием тугоплавкого соединения  $Al_2O_3$  [76], что загрязняет материал включениями  $Al_2O_3$  при последующей кристаллизации. Однако в работе [69] указывается, что наибольшей инертностью к жидкому расплаву Nb-Al обладают следующие оксиды  $Y_2O_3$ ,  $HfO_2$  и  $CaO$ . В таблице 4 представлены температуры плавления данных оксидов [77, 78].

Соответственно, авторами предлагается использовать эту керамику для изготовления форм для прецизионного литья сплавов Nb<sub>3</sub>Al [69].

**Таблица 4 – Температуры плавления оксидов Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub> и CaO [77, 78]**

Оксид	Температура плавления, °C
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2439 ± 12
HfO <sub>2</sub>	2810
CaO	2590

Следующей технологической трудностью при литье сплавов на основе Nb<sub>3</sub>Al является их высокая температура плавления и очень большая разница в упругости пара Nb и Al (рисунок 9).

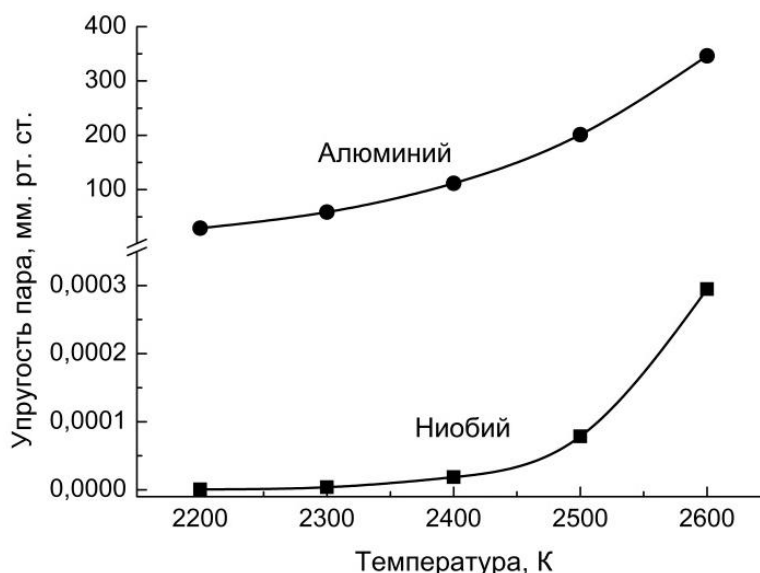


Рисунок 9 – Упругость пара ниобия и алюминия в зависимости от температуры [79]

В работах [69, 80] сообщается, что в процессе дуговой или индукционной плавки происходит испарение алюминия, причём, чем меньше внешнее давление над жидким расплавом, тем процесс испарения идёт активнее (наибольшая скорость испарения наблюдается при вакуумной плавке). На рисунке 10 показана зависимость потери алюминия от внешнего давления инертного газа (Ar) в печи для двух сплавов системы Nb-Al.

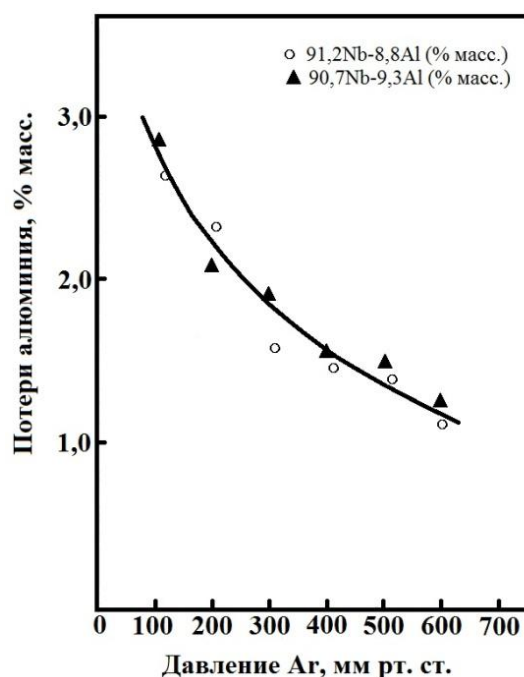


Рисунок 10 – Влияние внешнего давления на испарение алюминия в сплавах Nb-Al [69]

Таким образом, методом плавление – кристаллизация очень сложно получить гомогенные по фазовому и химическому составу отливки, особенно больших размеров, на промышленном оборудовании.

### 1.4.2 Методы порошковой металлургии

Перечисленные недостатки классической металлургии в совокупности с высокой температурой плавления и, соответственно, температурой плавки, а также повышенной реакционной способностью жидкого расплава Nb-Al значительно осложняют получение качественных изделий методом литья.

В работе [81] сообщается, что кристаллы типа A15, к которым относится  $Nb_3Al$ , отличаются высокой хрупкостью при комнатной температуре и не поддаются обычным деформационным обработкам (прокатка, ковка, волочение). Соединения типа A15 приобретают пластичность при комнатной температуре только под высоким гидростатическим давлением (таблица 5) или при очень высокой гомологической температуре выше 0,68 от  $T_{пл}$  (для  $Nb_3Al$  эта температура больше 1586 К или 1313 °С), но меньшем внешним давлением. Этот факт существенно ограничивает получение изделий из соединения

$Nb_3Al$  и сплавов на его основе методом литья в изложницы с последующей деформацией (прокатка, штамповка, ковка и т.д.). Соответственно, там, где применение методов классической металлургии затруднено, наиболее перспективна порошковая металлургия.

**Таблица 5 – Относительное изменение размеров соединений типа A15 при комнатной температуре [81]**

Соединение	Относительное изменение размеров, %	Внешнее давление, МПа
$V_3Ga$ (гидростатическое прессование)	28	1790
$V_3Si$ (гидростатическое прессование)	7	2280
$Nb_3Sn$ (экструзия)	от 19 до 65	от 2000 до 6000
$Nb_3Sn$ (протяжка инкапсулированного порошка через фильеру)	вплоть до 98	от 620 до 1450

Методы порошковой металлургии, заключающиеся в получении порошка требуемого сплава и его последующей консолидации (прессование + спекание, искровое плазменное спекание, горячее изостатическое прессование, экструзия и т.п.), должны обеспечить производство изделий заданной формы. Использование однородных мелких порошков при операциях консолидации позволяет получить заготовки, характеризующиеся мелкокристаллическим строением, более гомогенным распределением химических элементов, по сравнению с литыми материалами, так как отсутствует расплавление порошка.

Анализ научно-технической информации показал, что интерметаллид  $Nb_3Al$  наиболее часто получали такими методами порошковой металлургии, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез [82 – 88], механическое легирование [89 – 101], реакционное спекание [102 – 108] и металлотермия [109 – 117]. Наиболее интенсивное изучение методов приготовления и свойств соединения  $Nb_3Al$  производилось в США и Японии.

### 1.4.2.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез $Nb_3Al$

Методом СВ-синтеза получают различные материалы систем металл-неметалл, металл-металл, в том числе интерметаллические [118 – 119]. Исследование горения в системе Nb-Al в режиме СВС изучалось в работе [82]. Показано, что для реализации самораспространяющегося режима необходим предварительный подогрев смеси порошков Nb и Al до температуры 720 – 950 °С, поскольку лишь одной теплоты химической реакции недостаточно для горения.

Авторами работы [83] изучался механизм синтеза интерметаллидов системы Nb-Al методом СВС. В качестве исходных компонентов использовали порошки Nb и Al. Установлено, что в режиме СВ-синтеза соединения  $Nb_3Al$  (порошковая смесь отвечала стехиометрии Nb:Al = 3:1) конечный продукт является полифазным. Доминантными составляющими, по данным рентгеновского анализа, были ниобий, не вступивший в реакцию, и  $Nb_2Al$  + небольшие количества фаз  $NbAl_3$ , Al и лишь следы требуемой фазы –  $Nb_3Al$ . Аналогичные результаты получены в работах [84, 85], где исследовали макрокинетические стадии и фазообразование в системе Nb-Al в режиме теплового взрыва. Как и в работе [83] в качестве реагентов использовали чистые порошки ниобия и алюминия. Синтез в порошковой смеси, отвечающий составу  $Nb_3Al$ , не приводит к формированию искомого интерметаллида. Рентгенофазовый анализ конечного продукта продемонстрировал присутствие следующих фаз:  $Nb_2Al$  (8 %),  $NbAl_3$  (21 %) и Nb (71 %). Фазы  $Nb_3Al$  обнаружено не было. Самораспространяющимся высокотемпературным синтезом не удалось получить фазу  $Nb_3Al$ , когда в качестве исходных реагентов использовались чистые порошки ниобия и алюминия.

В работах [86, 87] отметили, что предварительная механоактивация порошковой смеси Nb+Al повышает однородность синтезируемого продукта, особенно при получении интерметаллидов системы Nb-Al богатых ниобием:  $Nb_3Al$  и  $Nb_2Al$ . Действительно, авторами [87] удалось получить  $Nb_3Al$  в ре-



жиме СВ-синтеза механически активированной смеси порошков Nb и Al. При этом продукт содержал существенное количество фазы Nb<sub>2</sub>Al, а сам рентгеновский спектр имел довольно большое количество нерасшифрованных пиков в широком диапазоне углов 2θ от 20 до 100°.

Фактически чистое соединение Nb<sub>3</sub>Al получили в работе [86], где вместо Nb использовали более дешёвый оксид Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> для повышения теплотворности смеси за счёт экзотермического эффекта реакции восстановления Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> алюминием в процессе горения. Перед синтезом Nb<sub>3</sub>Al смесь Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al (алюминий брался в количестве, необходимом для восстановления Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и его перехода в сплав) подвергли шаровому размолу для активации. Продуктами реакции являлись Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (стекловидная часть) и интерметаллическое соединение (металлическое ядро). Однако данный результат получен при синтезе небольшого количества порошка (несколько грамм). Недостатками данного метода является возможность загрязнения порошка Nb<sub>3</sub>Al глинозёмом (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в процессе отделения металлического ядра от стекловидной части, также возможная нестабильность фазового состава конечного вещества при попытке получения крупной партии порошка Nb<sub>3</sub>Al. Поскольку СВС происходит в волновом режиме [86], это приводит к неоднородному температурному полю, и, соответственно, неодинаковым условиям синтеза в каждой точке объёма. Этот факт играет неблагоприятную роль для синтеза продукта с однородной макро- и микроструктурой [84].

Таким образом, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом фактически невозможно получать соединение Nb<sub>3</sub>Al с гомогенным химическим и фазовым составом, особенно для крупных партий порошка.

#### **1.4.2.2 Получение Nb<sub>3</sub>Al механическим легированием**

Механическая активация порошковых смесей представляет собой обработку в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах, вибромельницах и других устройствах, в которых частицы смеси подвергаются механиче-

скому удару с силой, достаточной для раскалывания хрупких компонентов и пластической деформации вязких компонентов [120 – 122].

В работах [89 – 91] для синтеза  $Nb_3Al$  использовали высокоэнергетический размол в планетарных мельницах или атриторах в течение времени, достигающего до нескольких десятков часов. Указывается [90], что в системе Nb-Al прямой механический синтез возможен только для интерметаллида  $NbAl_3$ , тогда как образование интерметаллидов богатых ниобием ( $Nb_3Al$  и  $Nb_2Al$ ) происходит только при последующем отжиге. На начальных этапах размола порошковой смеси состава Nb:Al = 3:1 протекает образование пересыщенного твёрдого раствора Nb(Al). Последующее увеличение времени помола приводит к аморфизации пересыщенного твёрдого раствора. Отжиг, температура которого не превышает 1200 °C [89 – 91], способствует появлению наряду с требуемой фазой ( $Nb_3Al$ ) и интерметаллида  $Nb_2Al$  [89, 90]. В некоторых случаях зафиксировано присутствие в структуре твёрдого раствора на основе Nb [91, 92]. Соответственно, синтезированный высокоэнергетическим размолем порошок является неравновесным и многофазным ( $Nb_3Al + Nb_2Al + Nb$ ).

В работе [93] также отмечается фактически отсутствие возможности синтеза однофазного  $Nb_3Al$  из чистых порошков Nb и Al высокоэнергетическим механическим легированием. Поэтому авторы использовали метод низкоэнергетического шарового размола в надежде получить гомогенный порошок  $Nb_3Al$ . Однако даже данный вид размола не обеспечивает синтез порошка равновесного состава. В состоянии после размола в течение 500 часов материал содержит фазу  $Nb_3Al$ , чего не наблюдалось при высокоэнергетическом размоле Nb и Al: 28,4 % об.  $Nb_3Al$  + 39,5 % об.  $Nb_2Al$  + 30,3 % об. Nb + 1,8 % об. Al. При отжиге 933 К в течение 7 часов происходит увеличение доли интерметаллидных фаз за счёт сокращения количества ниобия: 36,3 % об.  $Nb_3Al$  + 44,1 % об.  $Nb_2Al$  + 19,5 % об. Nb.

Механическое легирование является эффективным методом получения наноразмерного порошка сплавов системы Nb-Al [92, 94]. В работе [95] пока-

зано, что уже после 2 часов помола размер кристаллитов становится меньше 10 нм.

Недостатками данного способа являются почти полное отсутствие возможности получения однофазного интерметаллида  $Nb_3Al$  и загрязнение синтезируемого порошка материалом мелющих тел [87, 96, 97]. В случае попадания в мельницу из окружающей среды азота или кислорода происходит азотирование ниобия [89, 90, 94] или окисление алюминия и ниобия [98, 99]. Для предотвращения налипания порошка на шары и стенки мельницы в смесь добавляют органический агент [121]. Например, в работах [95, 100] в качестве органического агента использовали гексан ( $C_6H_{14}$ ) или метанол ( $CH_3OH$ ) [101]. Зафиксировано, что в процессе размолла порошков  $Nb+Al$  в присутствии агента происходит насыщение материала углеродом до образования карбидов  $Nb_2C$  и  $NbC$ . Таким образом, данный метод не рационален для производства порошка  $Nb_3Al$ , отличающегося высокой гомогенностью химического и фазового составов.

#### 1.4.2.3 Реакционное спекание

Идея реакционного спекания заключается в получении требуемого сплава  $Nb-Al$  за счёт реакционной диффузии [123] с образованием различных фаз в процессе термической обработки чистых металлов ( $Nb$  и  $Al$ ), находящихся в компактной или порошковой форме.

В работе [102] представлены результаты крупного исследования процесса получения интерметаллида  $Nb_3Al$ , используя метод прямого спекания порошковой смеси  $3Nb + Al$ , как в состоянии свободной насыпки, так и после прессования порошковой смеси до относительной плотности 85 – 95 %. Температура спекания составляла 1400 °С, 1 час. Порошок алюминия имел размер от 15 мкм до 60 мкм, а порошок ниобия – до 74 мкм. Показано, что данным способом, независимо от исходного состояния порошковой смеси, формировался следующий продукт:  $Nb_3Al + Nb_2Al + Nb(Al)$ . О возможности по-

лучения гомогенного  $Nb_3Al$  авторы тривиально заключили, что необходима продолжительная выдержка при высокой температуре.

В статье [103] для получения компактного материала состава  $Nb + 25 \%$  ат.  $Al$  ( $Nb_3Al$ ), в отличие от [102], использовали композицию из ультра- и наноразмерных лент ниобия и алюминия. Слоистый материал получали последовательным осаждением алюминия (первый, промежуточные и последний слой) и ниобия (промежуточные слои) на субстрат из (1102) монокристалла сапфира до формирования лент определённой толщины. В процессе последующей термической обработки происходило формирование фаз согласно двойной диаграмме состояния  $Nb-Al$ . Показано, что на конечное фазовое состояние бывшего слоистого материала большое влияние оказывает толщина слоя  $Nb$  и  $Al$ . Чем слой металла толще, тем заметнее отклонение фазового состава конечного продукта от равновесного состояния. По данным [103] наилучшие результаты по получению гомогенного  $Nb_3Al$  достигаются при использовании лент алюминия и ниобия менее 34 и 109 нм соответственно и общей толщиной пакета 1 мкм. При попытке перехода на более крупный масштаб, когда толщина лент алюминия и ниобия составляет соответственно 105 и 320 мкм (общая толщина пакета 2,4 мкм) заметна существенная неоднородность фазового состава получаемого продукта: структура представлена тремя фазами  $Nb(Al) + Nb_2Al + Nb_3Al$  [31].

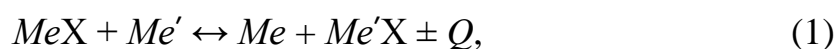
В работе [123] отмечается, что пластическая деформация значительно увеличивает коэффициент диффузии. Действительно, интенсивная пластическая деформация пакета из фольг ниобия и алюминия в результате прокатки, волочения и многократной экструзии [104] или многократной прокатки [105] с последующим реакционным спеканием (1400 – 1800 °С) способствует получению гомогенного компактного образца из интерметаллида  $Nb_3Al$ .

Таким образом, реакционное спекание порошковой смеси или фольг  $Nb$  и  $Al$  стехиометрического соотношения  $3Nb:Al$  не позволяет изготавливать массивные и гомогенные образцы  $Nb_3Al$ . Только интенсивная деформация (прокатка, экструзия) перед высокотемпературным спеканием гарантирует

получение однородного материала из  $Nb_3Al$ , однако это требует применения специального и сложного оборудования.

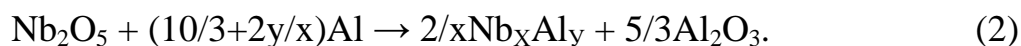
#### 1.4.2.4 Металлотермическое получение $Nb_3Al$

Металлотермический метод получения металлов и сплавов основан на большем сродстве металла-восстановителя к кислороду, фтору, хлору или другому неметаллическому элементу соединения, чем восстанавливаемый металл [124, 125]. Металлотермическое восстановление в общем виде можно представить следующим уравнением:



где  $MeX$  – восстанавливаемое соединение;  $X$  – неметаллический элемент (O, Cl, F и др.);  $Me'$  – металл-восстановитель;  $Me$  – восстанавливаемый металл;  $Q$  – тепловой эффект реакции. Добавление в левую часть уравнения (1) других металлов в чистом виде или в виде оксидов, галогенидов способствует образованию сплавов:  $Me^I X + Me^{II} X / Me^{II} + Me' \leftrightarrow \text{сплав } Me^I - Me^{II} + Me' X \pm Q$  [76, 126 – 129].

*Алюмотермический метод получения.* Сущность технологии заключается в приготовлении шихты, состоящей из пентаоксида ниобия и алюминия, и инициирования реакции термитного типа за счёт нагрева [109, 110]. При этом в шихте протекают процессы, результат действия которых можно описать следующей реакцией:  $Nb_2O_5 + 10/3Al \rightarrow 2Nb + 5/3Al_2O_3$ . Однако восстановленный ниобий имеет тенденцию к растворению алюминия и формированию промежуточных фаз (твёрдый раствор алюминия в Nb,  $Nb_3Al$ ,  $Nb_2Al$  и  $NbAl_3$ ). Алюмотермическое восстановление  $Nb_2O_5$  в присутствии избытка алюминия можно представить в виде [110]:



Содержание алюминия в сплаве контролируется его избытком в исходной шихте [109]. В работах [111, 112] установлено, что взаимодействие алюминия с  $Nb_2O_5$  имеет многостадийный характер и активно начинает протекать при температуре выше 1100 °С. Данный метод осуществляется в реакто-

рах из тугоплавких материалов и может быть как открытого типа (на воздухе), так и закрытого – реакция осуществляется в бомбе [110]. Сообщается [109, 110], что для синтеза  $Nb_3Al$  использовался реактор, выполненный из графита или из среднеуглеродистой стали, покрытой оксидом  $MgO$ .

Синтез сплавов богатых ниобием, (твёрдый раствор алюминия в  $Nb$ ,  $Nb_3Al$  и  $Nb_2Al$ ) по реакции (2) сопровождается выделением большого количества тепла. Удельный тепловой эффект, приходящийся на один килограмм шихты, свыше 2500 кДж/кг [110], в результате чего происходит плавление синтезируемого сплава и шлака ( $Al_2O_3$ ,  $T_{пл} = 2054 \pm 6$  °С [77]). Возникающая металлическая фаза находится в виде дисперсных капель. Жидкие металлические капли под действием силы тяжести опускаются вниз в жидком шлаке, формируя слиток сплава [76]. Для уменьшения температуры плавления шлака и, соответственно, облегчения сепарации металл/шлак, в шихту дополнительно вводят флюсующиеся агенты, например, такие как  $CaO$ ,  $CaF_2$  [110].

К недостаткам данного метода можно отнести следующие. Слитки сплавов, богатых ниобием, как правило, содержат большое количество включений  $Al_2O_3$ . На рисунке 15 показана типичная микроструктура сплава  $Nb$ -16% ат.  $Al$ , полученного алюмотермическим способом. В результате сплавы имеют большую концентрацию кислорода, находящегося в форме оксида алюминия. Поскольку процесс осуществляется в графитовом тигле или оксидном огнеупоре, это приводит к дополнительному загрязнению получаемого материала углеродом или кислородом. Ещё одним недостатком является низкий выход конечного продукта. Например, при производстве интерметаллида  $Nb_3Al$  выход данного материала составляет около 58,7 % [110]. В случае проведения процесса под флюсом выход сплава может возрасти до 89 %.

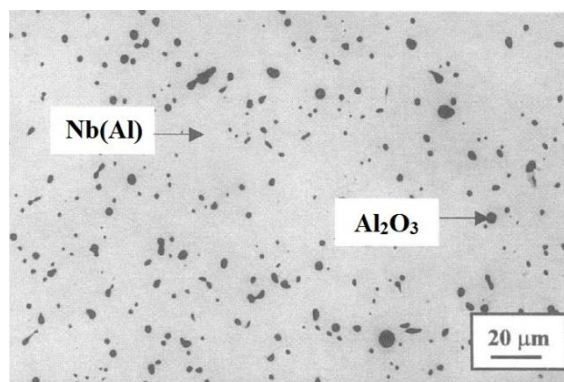
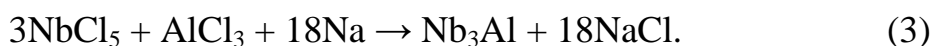


Рисунок 11 – Микроструктура сплава Nb-16% ат. Al, полученного алюмотермией [109]

Наконец, в работе [76] отмечается, что алюмотермические слитки имеют некоторую неоднородность, причём наибольшая негетомогенность наблюдается по высоте слитка, нежели в радиальном направлении.

Таким образом, данный способ не найдёт широкого практического применения для изготовления гетомогенного интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al. В работах [109, 130] отмечается, что слитки Nb-Al, полученные алюмотермией, будут использоваться в качестве лигатуры для производства материалов, содержащих ниобий и алюминий, литьём или методами порошковой металлургии, а также для получения высокочистого ниобия методом электроннолучевой плавки. Для этих целей на эстонском заводе Silmet JSC отработана технология производства слитков ниобия, содержащих до 6 % масс. Al, массой до 2000 кг алюмотермическим методом с дополнительным добавлением в шихту металлического кальция [130].

*Натриетермический метод получения.* Как правило, в данном способе исходным сырьём для синтеза Nb<sub>3</sub>Al выступают безводные хлориды ниобия (NbCl<sub>5</sub>) и алюминия (AlCl<sub>3</sub>). Согласно [113], реакцию синтеза порошка Nb<sub>3</sub>Al указанным способом можно записать в виде:



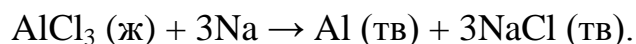
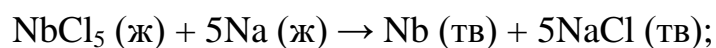
Реакция (3) активно протекает при температуре 350 – 500 °C в расплаве солей LiCl, KCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>. Чаще всего для приготовления Nb<sub>3</sub>Al используются следующие расплавы: LiCl-36% мол. KCl-10% мол. NaCl и LiCl-24% мол. KCl-5% мол. NaCl-18% мол. CaCl<sub>2</sub>, так как согласно компьютерной

программе термодинамических расчётов и базы данных FactSage® [131], данные компоненты формируют систему с низкой температурой плавления [115], например, второй состав имеет эвтектическую температуру 323 °С [113]. Синтез Nb<sub>3</sub>Al по реакции (3) термодинамически возможен, так как натрий имеет большее сродство к хлору, чем ниобий и алюминий [124].

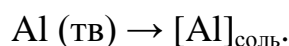
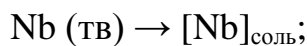
Технология натриетермического получения алюминида Nb<sub>3</sub>Al довольно трудоёмка и многоступенчатая. В виду того, что хлориды NbCl<sub>5</sub> и AlCl<sub>3</sub> имеют относительно большую упругость пара [7, 73], это фактически исключает прямой синтез Nb<sub>3</sub>Al по реакции (3). Непосредственная загрузка указанных хлоридов в жидкий расплав солей сопровождается их активным и неконтролируемым испарением, что приводит к существенным отклонениям химического и фазового составов синтезированного продукта от требуемого. В работах [113 – 115] для минимизации потерь NbCl<sub>5</sub> и AlCl<sub>3</sub> их предварительно переводили в солевой раствор. Для этого соль определённого состава расплавляли и после охлаждения измельчали, затем её смешивали с NbCl<sub>5</sub> и AlCl<sub>3</sub>. Полученную композицию загружали в кварцевую ампулу, которую герметизировали и запаивали, и нагревали до температуры плавления соли. После изотермической выдержки при  $T_{пл}$ , ампулу охлаждали до комнатной температуры, извлекали смесь и её мололи до получения небольших кусочков. Именно эти кусочки, содержащие хлориды Nb и Al, впоследствии засыпали вместе с восстановителем в жидкий расплав соли для синтеза Nb<sub>3</sub>Al. Необходимо отметить, что все перечисленные технологические операции проводятся строго в инертной атмосфере для предотвращения окисления хлоридов NbCl<sub>5</sub> и AlCl<sub>3</sub>. Для отделения продукта (Nb<sub>3</sub>Al) от затвердевшей соли их смесь промывают чистой водой, фильтруют и сушат в вакууме.

Согласно работам [113 – 115], после синтеза формируется ультра- или нанодисперсный порошок интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al, отличающийся высокой однородностью фазового и химического составов. В статье [113] попытались описать механизм синтеза. На первом этапе протекает прямое восстановление указанных хлоридов натрием:





Затем происходит растворение восстановленных металлов в жидком расплаве соли:



После чего в жидкой фазе непосредственно осуществляется синтез тугоплавкого интерметаллида:



Среди недостатков натриетермического совместного восстановления хлоридов Nb и Al можно выделить сложность технологии и, соответственно, нерентабельность производства порошка Nb<sub>3</sub>Al в опытно-промышленных и промышленных масштабах, необходимость работы с токсичным газообразным хлором в процессе получения хлоридов Nb и Al.

Авторы [116] предприняли попытку упростить технологию, используя вместо хлоридов Nb и Al их оксиды (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Синтез протекает в расплаве солей, как правило, NaCl-CaCl<sub>2</sub> при температуре 600 – 800 °С. Авторами [132] показано, что натрий при температуре синтеза неспособен восстановить оксид Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до чистого ниобия, тем более оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фактически, основным восстановителем является кальций, появляющийся в результате протекания реакции: CaCl<sub>2</sub> + 2Na → Ca + 2NaCl. По данным [117, 133 – 135] кальций выступает как активный восстановитель оксидов ниобия и алюминия, способный глубоко их восстанавливать.

В виду того, что оксиды Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре синтеза находятся в твёрдом состоянии, то для получения гомогенной смеси Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используют длительный (не менее 10 часов) шаровой размол. При недостаточном времени шарового размолы продукт после синтеза загрязнён Nb, Nb<sub>2</sub>Al и NbAl<sub>3</sub> [116].

Основным недостатком указанной вариации натриетермического восстановления является необходимость использования длительного шарового

размола на определённом этапе синтеза  $Nb_3Al$ , который ведёт к загрязнению оксидов материалом мелющих тел.

*Гидридно-кальциевый метод получения.* Гидридно-кальциевый метод является одним из вариантов металлотермического способа получения порошков металлов и сплавов, где в качестве восстановителя выступает гидрид кальция, а исходным сырьём служат относительно дешёвые оксиды металлов, в некоторых случаях – порошки чистых металлов. Сущность метода заключается в термической обработке однородной порошковой смеси оксидов и гидрида кальция с последующей водной и кислотной обработкой продуктов реакции восстановления, сушке и классификации полученного порошка. В работе Меерсона и Колчина [136] установлено, что основную роль в качестве восстановителя в рассматриваемом процессе играет кальций, а не атомарный водород, образующийся при термической диссоциации гидрида кальция, как считалось ранее. Особенностью способа является получение порошков не чистых металлов или сплавов, а их гидридов, в случае, когда металлы или сплавы активно взаимодействуют с водородом.

Гидридно-кальциевую реакцию получения интерметаллидов можно записать в виде [137]:



где  $Me^I O$  – трудновосстановимые оксиды переходных и др. металлов (РЗМ, Al и т.д.),  $Me^{II}$  – порошки металлов, как правило, группы железа, а также Mo, W.

Количество веществ, участвующих в реакции (4), может быть любым, то есть  $x = 1 \dots n$ ;  $y = 1 \dots m$ . Гидридно-кальциевый синтез по реакции (4) начинается протекать при температуре свыше  $900^\circ C$ , с наибольшей интенсивностью при температурах  $1100 - 1200^\circ C$ . Максимальная температура синтеза составляет  $1200^\circ C$  [138, 139].

В работе [140] отмечено, что основными процессами, приводящими к получению различных порошковых материалов гидридно-кальциевым методом, являются восстановление оксидов и сплавообразование за счёт диффу-

зионного взаимодействия компонентов. Реакция (4) будет протекать слева направо, если свободная энергия образования CaO больше свободной энергии образования используемых оксидов  $Me^I O$ . Сопоставление температурной зависимости энергии образования CaO с другими оксидами (рисунок 12), указывает, что кальций – это активный восстановитель фактически для всех практически важных металлов, Al и Si.

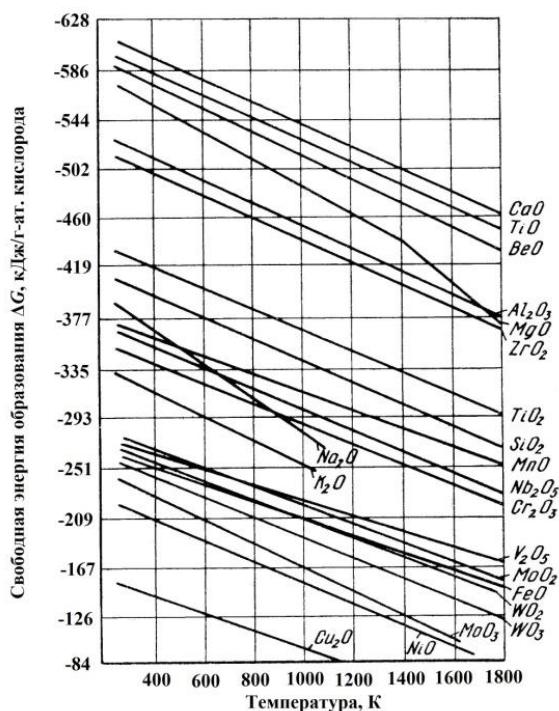


Рисунок 12 – Средство элементов к кислороду [124, 141]

Экспериментально установлено, что гидридно-кальциевый метод позволяет получать однородные по химическому и фазовому составам порошки на основе твёрдых растворов [139, 141], интерметаллидов [55, 140, 141], тугоплавких соединений [141, 143, 144], а также композиционных материалов [141, 145, 146]. В работе [142] отмечается, что указанным способом удалось синтезировать промышленные партии порошков массой 100 – 150 кг таких практически важных алюминидов, как TiAl, Ni<sub>3</sub>Al, NiAl и Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, отличающиеся высокой однородностью по химическому и фазовому составам. Например, объёмная доля фазы постоянного состава Zr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, по данным рентгенофазового анализа, в изготовленном порошке составляет 96 %. Полученные

порошки также характеризуются относительно низким уровнем газообразующих примесей, например, концентрация кислорода в порошках не превышает 0,4 % масс. и в среднем составляет около 0,24 % масс.

Таким образом, можно ожидать, что методом совместного восстановления оксидов  $Nb_2O_5$  и  $Al_2O_3$  гидридом кальция, удастся получить порошок алюминида  $Nb_3Al$ , имеющий высокую гомогенность химического и фазового составов, что другими, выше перечисленными методами фактически невозможно или технологически сложно, особенно при изготовлении больших объёмов интерметаллида.

### 1.5 Свойства тугоплавкого алюминида $Nb_3Al$ типа A15

В предыдущем разделе были описаны основные методы получения интерметаллида  $Nb_3Al$ . Здесь же будут представлены некоторые свойства данной фазы.

*Кристаллическое строение.* Соединение  $Nb_3Al$  относится к семейству тетраэдрически плотноупакованных фаз, называемых еще фазами Франка-Каспера [147 – 149]. Эти вещества замечательны тем, что плотное заполнение пространства в них достигается укладкой слегка искаженных тетраэдров. На рисунке 13 изображена кристаллическая решётка указанного алюминида, которая имеет тип A15.

Атомное строение решётки определяет очень большое количество свойств. Например, в работе [92] отмечается, что кристаллы типа A15 имеют высокое сопротивление ползучести, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [43, 50, 52, 152]. Показано, что скорость установившейся ползучести при испытании  $Nb_3Al$  на сжатие при температуре 1200 °C под нагрузкой 100 МПа составила около  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Для сравнения, алюминид NiAl (44 – 54 % ат. Al) демонстрирует скорость установившейся ползучести при сжатии с усилием всего 35 МПа и температуре 1027 °C на уровне  $10^{-3} – 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [21].

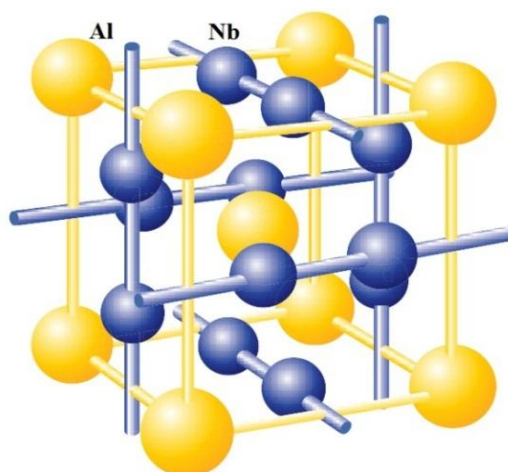


Рисунок 13 – Кристаллическая решётка интерметаллида  $Nb_3Al$  [150, 151]

Важной особенностью кристаллической решётки указанного типа является отсутствие октаэдрических пустот, и наличие более маленьких тетраэдрических пустот [153]. Применительно к способности растворять примеси внедрения это может привести к снижению растворимости кислорода, азота и углерода при повышенных температурах, по сравнению с ОЦК структурой тугоплавких металлов [154].

*Деформационное поведение  $Nb_3Al$ .* В работах [153, 155] указывается, что как монокристаллы, так и поликристаллиты соединений типа A15 имеют системы скольжения типа  $\langle 010 \rangle \{100\}$  при повышенных температурах. Таких систем скольжения всего три. Экспериментальные исследования деформационного поведения  $Nb_3Al$  и сплавов на его основе показали, что скольжение, как правило, происходит всего по одной активной системе скольжения:  $\langle 001 \rangle \{100\}$  [156 – 160]. Согласно критерию фон Мизеса [161], поликристалл со случайно ориентированными зёрнами будет обладать заметной пластичностью только в том случае, если деформация в нём будет протекать по пяти и более независимым системам скольжения. Этим объясняется высокая хрупкость интерметаллида  $Nb_3Al$ . На рисунке 14 демонстрируется пластичность  $Nb_3Al$  и других интерметаллидов в зависимости от температуры испытания на изгиб [48]. Из рисунка видно, что температура перехода в пластич-

ное состояние у  $Nb_3Al$  около  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , однако, максимальный уровень достигаемой пластичности не превышает  $2\%$ .

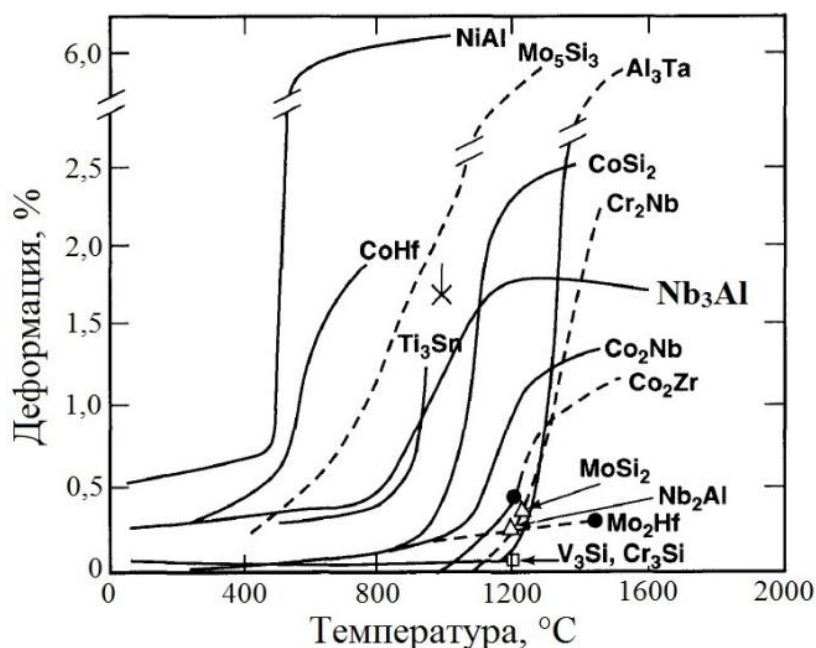


Рисунок 14 – Зависимость пластичности от температуры  $Nb_3Al$  и других тугоплавких интерметаллидов ( $T_{пл} > 1600\text{ }^\circ\text{C}$ ) [48]

Температуру хрупко-вязкого перехода соединений типа A15 можно существенно снизить за счёт применения гидростатического сжатия [155]. Действительно,  $Nb_3Al$  развивает значительную пластическую деформацию в условиях сжатия. Температура хрупко-вязкого перехода, в случае сжатия, для стехиометрического интерметаллида  $Nb_3Al$  находится между  $1300 - 1400\text{ K}$  ( $1027 - 1127\text{ }^\circ\text{C}$ ), при этом достигаемая деформация (истинная) составляет более  $0,3$  [156, 157]. Механизм пластической деформации связан не с активацией новых систем скольжения, а с протеканием в процессе нагружения динамической рекристаллизации [158], когда вокруг начальных зёрен  $Nb_3Al$  появляются новые рекристаллизованные зёрна ( $<1\text{ мкм}$ ), по поверхности которых происходит скольжение.

Создание двухфазной структуры типа  $Nb_3Al +$  твёрдый раствор алюминия в ниобии  $Nb(Al)$  эффективно повышает пластичность сплава также при сжатии. Роль пластификатора в данном случае играет твёрдый раствор

Nb(Al). Например, присутствие в структуре 31 % об. Nb(Al) ведёт к снижению температуры хрупко-вязкого перехода до 1000 К (823 °С) [160]. Однако увеличение доли твёрдого раствора Nb(Al) способствует заметному снижению прочности материала [101, 162]. Для двухфазных сплавов Nb-15,8% ат. Al (Nb<sub>3</sub>Al+47% об. Nb(Al)) [163] и Nb-12,86% ат. Al-0,84% ат. В (Nb<sub>3</sub>Al+60% об. Nb(Al)) [164] обнаружен эффект сверхпластичности. Максимальное удлинение достигало 750 % [164], скорость деформирования составляла  $10^{-4} - 10^{-5}$ , с<sup>-1</sup>.

*Прочностные свойства Nb<sub>3</sub>Al.* Наиболее интенсивно Nb<sub>3</sub>Al изучался с точки зрения высокотемпературного сверхпроводника [165, 166]. Данных, касающихся прочностных свойств, относительно мало. В основном все прочностные характеристики определены по схеме одноосного сжатия. На рисунке 15 показано влияние температуры испытаний на прочность Nb<sub>3</sub>Al, полученного различными методами, а также влияние температуры и количества твёрдого раствора Nb(Al) на предел текучести Nb<sub>3</sub>Al при сжатии [160, 167]. Из 15 хорошо видно, что Nb<sub>3</sub>Al обладает экстремально высокой прочностью при сжатии. При температуре около 2100 К (1827 °С) предел прочности составляет приблизительно 50 МПа. Увеличение доли твёрдого раствора Nb(Al) в структуре сплава уменьшает прочность, но увеличивает пластичность. По данным [163] твёрдый раствор Nb-4,04% ат. Al имеет предел текучести на сжатие менее 20 МПа при температуре 1773 К (1500 °С) и скорости деформирования  $1,6 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>.

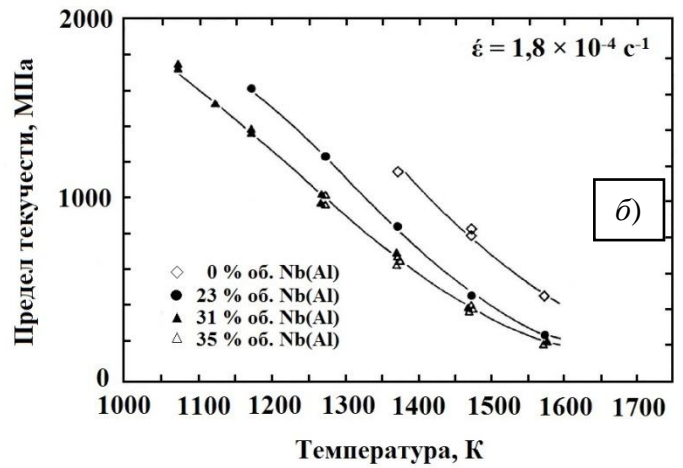
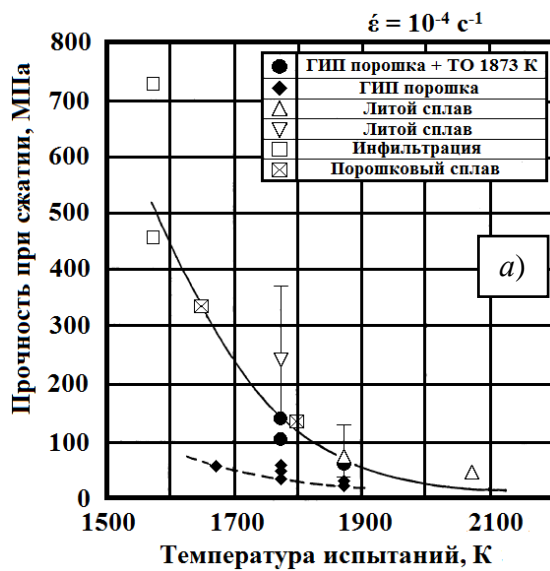


Рисунок 15 – Влияние температуры испытания на: а) прочность  $Nb_3Al$  [167]; б) предел текучести сплавов на основе  $Nb_3Al$ , полученных инфильтрацией [160]

По данным работ [50, 168], где был оценён предел прочности на растяжение интерметаллида  $Nb_3Al$ , построили температурную зависимость предела прочности (рисунок 16).

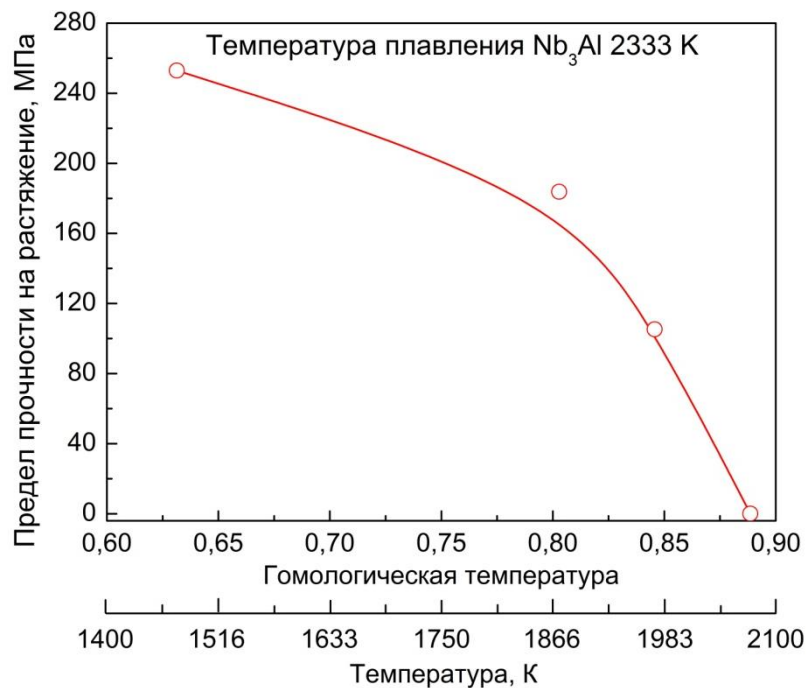


Рисунок 16 – Влияние гомологической температуры на предел прочности при растяжении  $Nb_3Al$  [50, 168]

Рисунок 16 демонстрирует, что нелегированный  $Nb_3Al$  характеризуется довольно высокой прочностью при повышенных температурах. До темпера-



туры  $\sim 0,8$  от  $T_{пл}$  прочность падает незначительно, начиная с этой температуры происходит интенсивное её снижение, и при  $0,89$  от  $T_{пл}$  составляет всего  $0,1$  МПа.

*Сводные данные о свойствах интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al.* В настоящей работе предпринята попытка обобщить некоторый экспериментальный и теоретический материал о свойствах Nb<sub>3</sub>Al. Результаты представлены в таблице 6.

**Таблица 6 – Сводные данные по свойствам интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al**

Свойство	Значение	Ссылка
Кристаллографические свойства		
Период решётки	0,5187 нм	[169]
Объём кристаллической решётки	0,1396 нм <sup>3</sup>	-
Количество атомов в решётке	8	[153]
Термодинамические свойства		
Теплота образования	-19,0 кДж/моль	[170]
Температурная зависимость свободной энергии образования	$\Delta G^{\circ}_{298} = -19,0 + 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot T$ , кДж/моль	
Молярная теплоёмкость (расчёт)	$C_p = 22,64 + 3,64 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,608 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$ (298 – 2233 К)	[171]
Диффузионные свойства		
Коэффициент гетеродиффузии	$D = 2,5 \cdot e^{-87,5/RT}$ (энергия активации в ккал/моль)	[72]
Стойкость к окислению		
Окисление Nb <sub>3</sub> Al на воздухе	900 °С – температура начала окисления; 1400 °С – ускорение скорости окисления; к 1500 °С полное окисление Nb <sub>3</sub> Al, возможно его оплавление	[172]
Физические свойства		
Температурный коэффициент линейного расширения	$9,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[30]
Коэффициент теплопроводности	12,6 Вт/м·К	
Упругие константы		
Модуль Юнга (расчёт)	193,54 ГПа	[173]
	164 ГПа	[174]
Модуль сдвига (расчёт)	74,15 ГПа	[173]
	61,6 ГПа	[174]
Коэффициент Пуассона (расчёт)	0,27	[173]
	0,331	[174]
Механические свойства		
Коэффициент трещиностойкости $K_{Ic}$	1,1 МПа·√м	[175]
Твёрдость (HRC)	68	[71]
Микротвёрдость (HV, 10 кг)	822	

## 1.6 Постановка задач исследования

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

- изучить закономерности процесса восстановления и механизмы взаимодействия компонентов, происходящие в системе  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaH}_2$  при термической обработке, для получения порошка интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$ ;
- разработать феноменологическую модель синтеза интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , учитывающую основные процессы, идущие в смеси  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaH}_2$  в ходе её термической обработки;
- определить оптимальные условия консолидации порошка  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , методом искрового плазменного спекания или прессования с последующим спеканием, для получения компактного сплава заданного состава;
- разработать способ получения компактного интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$  по технологии: гидридно-кальциевый синтез соединения + консолидация методами прессования и спекания;
- изучить механические свойства порошкового интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , и определить возможности его использования в качестве основы жаропрочных сплавов.

### Выводы по главе

Анализ научно-технической информации, относящейся к теме диссертационного исследования, позволил сделать следующие основные выводы:

1. Начиная с 90-х годов XX века, наблюдается всё возрастающий интерес к тугоплавкому алюминиду  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , как основе новых жаропрочных сплавов, имеющих рабочую температуру выше 1200 °С.

2. Для изготовления соединения  $\text{Nb}_3\text{Al}$  в основном использовались такие методы, как классическая металлургия (плавление компонентов + кристаллизация), самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическое легирование, реакционное спекание, алюмо- и натриетермическое восстановление. Однако все перечисленные способы имеют ряд существенных недостатков, главный из которых – формирование неоднородного конечного

продукта. Как правило, получаемый интерметаллид содержит посторонние фазы, ухудшающие его свойства.

3. Для синтеза гомогенного по химическому и фазовому составу алюминида  $Nb_3Al$  в порошковом виде целесообразно использовать метод совместного восстановления исходного оксидного сырья ( $Nb_2O_5$  и  $Al_2O_3$ ) гидридом кальция (гидридно-кальциевый метод). В литературном обзоре отмечается, что указанным способом удалось получить гомогенные порошки практически важных алюминидов:  $TiAl$ ,  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$  и  $Zr_3Al_2$  на промышленном оборудовании массой до 150 кг.

4. Показано, что соединение  $Nb_3Al$  отличается высокими прочностными свойствами и сопротивлением ползучести при повышенных температурах. Алюминид  $Nb_3Al$  по своим характеристикам (прочность, твёрдость, сопротивление ползучести, температура плавления) превосходит нелегированные алюминиды никеля ( $Ni_3Al$ ,  $NiAl$ ), на базе которых разработаны и эксплуатируются никелевые сплавы – основной жаропрочный материал на сегодняшний день [176].

## Глава 2. Материалы и методики исследования

Для установления особенностей фазообразования в процессе гидридно-кальциевого синтеза порошка  $Nb_3Al$  и влияния консолидации на структуру компактного  $Nb_3Al$  использовали следующие методы исследований: световая (оптическая) и сканирующая микроскопии, рентгенофазовый, химический анализ, дилатометрия. Высокотемпературные механические свойства компактных образцов интерметаллида  $Nb_3Al$  и сплавов на его основе определяли на многофункциональном комплексе «Gleeble System 3800» (Dynamic Systems, Inc., США).

### 2.1 Гидридно-кальциевый синтез

Гидридно-кальциевый метод относится к металлотермическому способу получения порошков металлов или сплавов, где в качестве восстановителя используется  $CaH_2$ .

Основным сырьём для получения порошкового интерметаллида  $Nb_3Al$  выступают оксиды:  $Nb_2O_5$  и  $Al_2O_3$ . В качестве восстановителя применяли гидрид кальция, получаемый гидрированием металлического кальция. В таблице 7 приведены марки и составы используемого сырья в соответствии с требованиями ГОСТов и технических условий. В качестве вспомогательного материала при гидридно-кальциевом синтезе выступал аргон газообразный, следующего качества: высший сорт, точка росы не выше  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , содержание кислорода не более 0,0003 % об., азота не более 0,004 % об.

Методика гидридно-кальциевого синтеза  $Nb_3Al$  заключается в следующем. Шихту, состоящую из порошков оксидов  $Nb_2O_5$ ,  $Al_2O_3$  и измельчённого гидрида кальция, перемешивали в барабанном смесителе до получения однородного состояния  $Nb_2O_5+Al_2O_3+CaH_2$ . Время смешивания составляло не менее 20 минут. Для синтеза порошка алюминида  $Nb_3Al$  (7,6 % масс. Al) использовали следующий состав шихты: 45,04 % масс.  $Nb_2O_5$  + 4,89 % масс.

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 50,07\% \text{ масс. CaH}_2$ . Регулирование алюминия в сплаве осуществляли изменение количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной шихте.

**Таблица 7 – Характеристика исходного сырья для синтеза  $\text{Nb}_3\text{Al}$  и его сплавов**

Наименование материала	Содержание основного компонента (не менее) и примесей (не более), % масс.				
	Пентаоксид ниобия $\text{Nb}_2\text{O}_5$ Марка ТС, ТУ 1763-017-00545484-97	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Si	Ti	Σ др. металлов
99,5		0,03	0,05	0,21	
Глинозём $\text{Al}_2\text{O}_3$ Марка Г-1, ГОСТ 30558	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Σ др. оксидов	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
	98,2	0,05	0,04	0,052	0,4
Гидрид кальция $\text{CaH}_2$ ТУ 14-1-1737-76	$\text{CaH}_2$	$\text{SiO}_2$	CaO	хлориды	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ +MnO
	93,0	0,2	5,5	0,5	0,4

Смешанную шихту загружали в контейнер Ø0,11 м из жаростойкой стали 20Х23Н18 и уплотняли. Затем контейнер закрывали крышкой и создавали вакуум до уровня остаточного давления газов 1,33 Па. После чего подавали аргон до избыточного давления  $1,22 \cdot 10^5$  Па. Операцию восстановления проводили в шахтной печи сопротивления с силитовыми ( $\text{SiC}$ ) нагревателями.

Удаление оксида кальция из продуктов реакции восстановления ( $\text{Nb}_3\text{Al} + \text{CaO}$ ) осуществляли при помощи гидрометаллургической обработки. Для этого полученный спёк измельчали и загружали в ёмкость с водой. После завершения гашения в раствор добавляли соляную кислоту. Кислотную обработку проводили до pH не более 2 – 3. Далее отмытый от оксида кальция продукт промывали водой до pH = 7 (нейтральная среда). Затем порошок центрифугировали и сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С и остаточном давлении 0,01 МПа (по мановакууметру). Более детально технология гидридно-кальциевого синтеза описана в [126, 141].

На рисунке 17 показана технологическая схема гидридно-кальциевого синтеза тугоплавкого интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$ .

## **2.2 Технология консолидации**

В работе были использованы две технологические схемы консолидации: искровое плазменное спекание и прессование порошка + вакуумное спекание.

### **2.2.1 Искровое плазменное спекание**

Искровое плазменное спекание относится к такому методу консолидации, при котором спекание происходит под внешним сжимающим давлением. Данная технология спекания стала наиболее активно использоваться с 2000 года [177 – 181]. Теория искрового плазменного спекания (ИПС) основана на явлении электрического искрового разряда, когда импульс тока высокой энергии мгновенно порождает искровую плазму при высоких локальных температурах между частицами. Температура плазмы может достигать порядка 10000 К [182]. Энергия искры испаряет загрязняющие вещества и оксиды на поверхности частиц до образования перемычки. Джоулево тепло концентрируется на поверхности частиц, вызывая пластическую деформацию, которая способствует достижения высокой плотности.

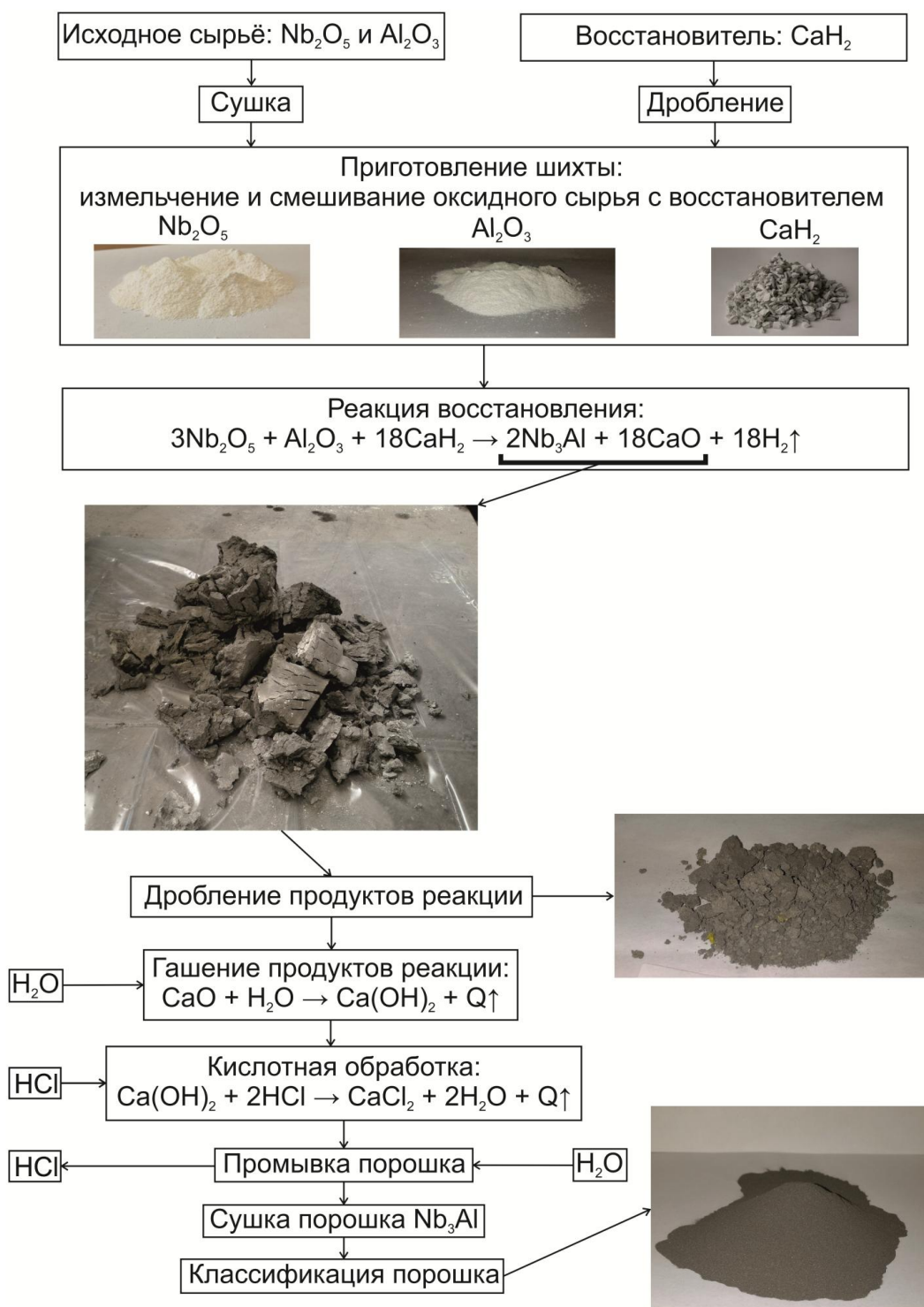


Рисунок 17 – Технологическая схема получения интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al гидридно-кальциевым методом

В настоящей работе компактные образцы получали на установке искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650, SinterLand, Япония (рисунок 18).

Для проведения ИПС порошок засыпали в цилиндрическую графитовую пресс-форму (внутренний диаметр 21,8 мм, внешний диаметр 70 мм, высота 80 мм), между образцом и пресс-формой помещали графитовую бумагу толщиной 0,4 мм. Давление прессования составляло 50 МПа. Через образец и пресс-форму импульсами прямоугольного типа (40:7 (вкл:выкл)) пропускали постоянный ток (500 – 2500 А). Температуру контролировали пирометром, сфокусированным на отверстие в пресс-форме. Спекание проводили под вакуумом 20 – 40 Па.



Рисунок 18 – Установка ИПС Labox 650

### 2.2.2 Прессование и вакуумное спекание

Данная технология осуществляется за счёт сочетания двух основных операций: прессование порошка, как правило, при комнатной температуре в специальных прессах с последующей термической обработкой, то есть спекания.

Существует несколько технологических схем прессования порошков, например, одностороннее, двустороннее, гидростатическое прессование и др. [124]. Исходя из анализа научно-технической литературы [183 – 185], в качестве основной схемы выбрано холодное гидростатическое прессование (ХГП). При формовании данным методом, достигается более высокая плотность и прочность, а также повышенная равноплотность прессовки, по срав-



нению с другими способами прессования металлических порошков, например, односторонним прессованием.

Прессование осуществляли на гидростатическом прессе холодного прессования (гидростате) CIP 62330 фирмы Avure Technologies (США). Для этого навеска порошка определённой массы засыпалась в оснастку, представляющую собой металлическую трубу с перфорированным дном и вставленной внутрь неё эластичной оболочкой, и утрамбовывалась. Сверху подготовленная оснастка закрывалась беретом и фиксировалась хомутом. Давление прессования составляло 200 МПа, время прессования – 3 минуты. Рабочей жидкостью, передающей давление, была вода.

После прессования проводили операцию вакуумного спекания. Спекание является одной из основных технологических этапов, в процессе которого происходит превращение непрочного прессованного порошкового брикета в спечённое тело со свойствами, приближающимися к свойствам компактного материала. В данном случае спекание осуществляли в вакуумной шахтной электропечи СШВЭ-1,25/25-И2 (рисунок 19). Температуру спекания варьировали от 1290 до 1900 °С. Скорость нагрева была 10 °С/мин. Вакуум составлял 0,13 – 0,013 Па.

### **2.3 Методы исследования**

На основании поставленных целей и задач применяли различные современные методики для определения химического состава, физических, технологических и механических свойств порошковых и консолидированных материалов.

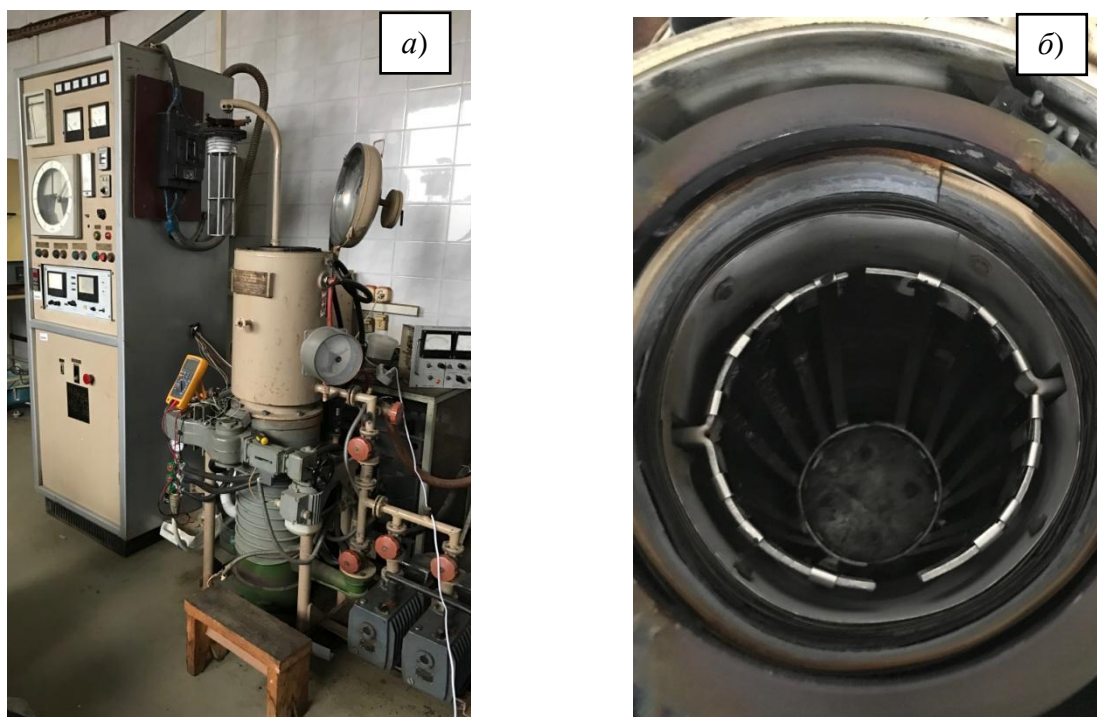


Рисунок 19 – Вакуумная печь СШВЭ-1,25/25-И2: а) общий вид; б) рабочая камера печи

### 2.3.1 Химический анализ

Для определения химического состава сплавов Nb-Al использовали спектральный атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой с применением спектрометра «Optima 4200DV» по специально разработанным методикам.

### 2.3.2 Газовый анализ

Методом горячей экстракции в несущем газе (методом сжигания), определяли общие (интегральные) значения содержания газообразующих примесей в порошках и компактных образцах. Измерения проводили на оборудовании фирмы «Лесо», США.

Определение кислорода и азота осуществляли на приборе ТС-600 по методике: восстановительное плавление в графитовом тигле в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа (гелий). Детектирование кислорода по количеству выделившегося газообразного  $\text{CO}_2$  методом инфракрасной абсорбции, детектирование азота по теплопроводности. Определение углерода проводили на приборе CS-400 по методике: окислительное плавление в кера-

мическом тигле в индукционной печи с плавнем. Детектирование углерода по количеству выделившихся газообразного  $\text{CO}_2$  методом инфракрасной абсорбции соответственно. Определение водорода осуществляли на приборе RHEN-602 по методике: восстановительное плавление в графитовом тигле в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа (аргон). Детектирование водорода по теплопроводности.

### 2.3.3 Фракционный газовый анализ

Для анализа форм присутствия кислорода в порошковом гидридно-кальциевом интерметаллиде  $\text{Nb}_3\text{Al}$  проводили фракционный газовый анализ (ФГА), который представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева ( $2 - 5$  °C/мин) образца [186]. Метод анализа основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. Анализ выполняли на установке TC-600 фирмы «LECO» (США).

### 2.3.4 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с длиной волны  $\lambda = 1,54178$  Å. Для монохроматизации излучения использовали графитовый монохроматор. Съёмку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов  $2\theta = 10 \dots 100^\circ$ , шаг съёмки составлял  $0,1^\circ$ , экспозиция (выдержка) на точку съёмки – 3 с. Обработку результатов проводили в автоматическом режиме с использованием картотеки JCPDS специального пакета прикладных программ, разработанного на кафедре физического металловедения «МИСиС» [187]. Относительная погрешность определения массовых долей фаз составляла 3 – 5 %. Периоды решеток измеряли с относительной ошибкой  $\Delta a/a = 0,001$ , что в абсолютном выражении означает ошибку в  $0,0003 - 0,0004$  нм.

### 2.3.5 Микроскопия

Микроскопические исследования проводили на шлифах порошкового и компактного материала. Приготовление шлифов включало в себя следующие основные операции: шлифование, полирование и химическое травление. Шлифование и полирование проводили на шлифовально-полировальном двухшпиндельном станке фирмы «Neris» (марка Нерис - 3882). Шлифование осуществляли в 8 проходов от наждачной шкурки с крупным зерном к шкурке с мелким зерном (P180 → P400 → P600 → P800 → P1000 → P1200 → P1500 → P2000 → P2500). Абразивом был корунд ( $Al_2O_3$ ). Для предотвращения нагрева шлифуемого материала осуществляли его охлаждение водой. Полирование выполняли на ткани (фетр) с добавлением водной суспензии из оксида хрома ( $Cr_2O_3$ ) для ускорения съёма материала. Для выявления микроструктуры использовали травитель следующего состава: 3 части HF + 2 части  $HNO_3$  + 4 части  $H_2O$  (по объёму).

#### **Оптическая микроскопия**

Исследование структуры проводили на оптическом микроскопе «Axio Observer. D1m» фирмы Zeiss при увеличениях  $500\times$  и  $1000\times$  в светлом поле.

#### **Сканирующая электронная микроскопия**

Структуру сплавов изучали на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH с катодом  $LaB_6$  (СЭМ). Использовались режимы отраженных электронов и вторичных электронов. В первом случае достигается максимальный фазовый контраст, зависящий от атомного номера зондируемого вещества. Чем больше электронов содержат атомы, тем интенсивнее обратное рассеяние быстрых электронов и тем светлее будут выглядеть эти участки. Во втором случае можно добиться гораздо лучшего разрешения изображения, чем при использовании режима отраженных электронов (с увеличением до 100000 крат)

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH с приставкой для проведения анализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy (включая INCA Energy

350)/X-max 50 – система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с беззотным детектором X-max 50 Standard (кремний-дрейфовый детектирующий элемент активной площадью 50 мм<sup>2</sup>; разрешение на линии Mn K<sub>α</sub> – 127 эВ). Метод микрорентгеноспектрального анализа использует возбуждение характеристического рентгеновского излучения пучком электронов – «электронный зонд». Этот зонд может быть сфокусирован с помощью электронных линз, что позволяет анализировать состав микроучастков или элементов микроструктуры сплава.

Качественный элементный состав микрообъемов определяется сравнением наблюдаемых и заложенных в анализатор длин волн характеристического излучения. Количественный анализ проводили на основе разностей интенсивности излучения наиболее сильной линии K- или L-серии характеристического излучения определяемого элемента.

### **2.3.6. Определение физических и технологических свойств порошков**

В рамках настоящего исследования были определены следующие физические и технологические свойства синтезированных порошков Nb<sub>3</sub>Al: размер частиц и их морфология, насыпная плотность, плотность после утряски, текучесть и уплотняемость.

**Определение размера частиц.** Исследование выполнялось на основе микроскопического анализа на световом микроскопе «Неофот-21» при увеличении ×1000 по методике, представленной в ГОСТ 23402. Гранулометрический состав порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц ANALYSETTE 22 MicroTec фирмы *Fritsch*.

**Определение морфологии частиц.** Строение частиц синтезированных порошков оценивали на электронном микроскопе «TESCAN VEGA LMH» посредством визуального наблюдения частиц порошка.

**Определение насыпной плотности порошка.** Данную характеристику полученных порошков определяли в соответствии с ГОСТ 19440. Объем ёмкости составлял  $35 \text{ см}^3$ , за результат принимали среднее из 3 измерений.

**Определение плотности порошка после утряски.** Испытания проводили согласно ГОСТ 25279. За результат принимали среднее из 3 измерений.

**Определение текучести порошка.** Текучесть порошка, т.е. его способность перемещаться под действием силы тяжести, оценивали согласно ГОСТ 20899 временем истечения порошка навески порошка массой 50 г через калиброванное отверстие диаметром 2,5 мм.

**Определение уплотняемости порошка.** Характеристику уплотняемости определяли по ГОСТ 25280 посредством построения диаграммы плотность спрессованных брикетов – давление прессования.

### 2.3.7 Дилатометрия

Дилатометрические исследования проводили с целью определения линейной усадки спрессованного гидридно-кальциевого порошка Nb-Al в ходе его нагрева и температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) компактных образцов в широком температурном интервале.

Линейную усадку изучали на образцах  $5 \times 5 \times 15$  мм, получаемых односторонним прессованием порошка под давлением 200 МПа. Температурный интервал испытаний  $t_{ком}$  – 1850 °С. Опыт считался достоверным, если три образца демонстрировали идентичное изменение длины в процессе нагрева. ТКЛР определяли на компактных цилиндрической формы  $\varnothing 6$  и  $l = 9$  мм для диапазона температур  $t_{ком}$  – 1550 °С. За результат принимали среднее из двух измерений.

Исследования выполняли на дилатометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия). Изучаемый образец помещался в горизонтальный корундовый, в случае испытания до температуры 1550 °С, или графитовый, в случае испытания до температуры 1850 °С, держатель, оснащенный корундовым/графитовым толкателем с высокоточным преобразователем смещения.

Чувствительность индукционного преобразователя смещения высокого разрешения dilatометра составляла 1,25 и 0,125 нм/град., диапазон измерений соответственно 5000/500 мкм. Термопара (платиновая Тип В) находилась в непосредственной близости от образца и точно регистрировала его температуру, вторая термопара (вольфрам-рениевый сплав) находится в камере с нагревателем. Эта камера имеет независимую от рабочей камеры аргоновую атмосферу. Поток аргона, вводимый в печь, составлял 75 мл/мин, скорость нагрева – 10 °С/мин. Предварительную калибровку прибора осуществляли с использованием сапфирового эталона.

### **2.3.8 Механические испытания**

Для получения полной и достоверной информации об упругих, пластических и вязкопластических свойствах компактных образцов материалов, используя многофункциональный испытательный комплекс Gleeble System 3800, был проведён широкий ряд термомеханических воздействий включающий в себя:

1. определение температурной зависимости скоростей ползучести на установившейся стадии при различных уровнях внешней нагрузки;
2. проведение контролируемой осадки в упругой + частично пластичной области с целью определения упругих констант (модуль Юнга,  $E$ ), условного предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) в широком диапазоне температур;
3. установление влияния температуры на прочностные характеристики материала при испытаниях на растяжение.

На рисунке 20 демонстрируется внешний вид установки Gleeble System 3800.

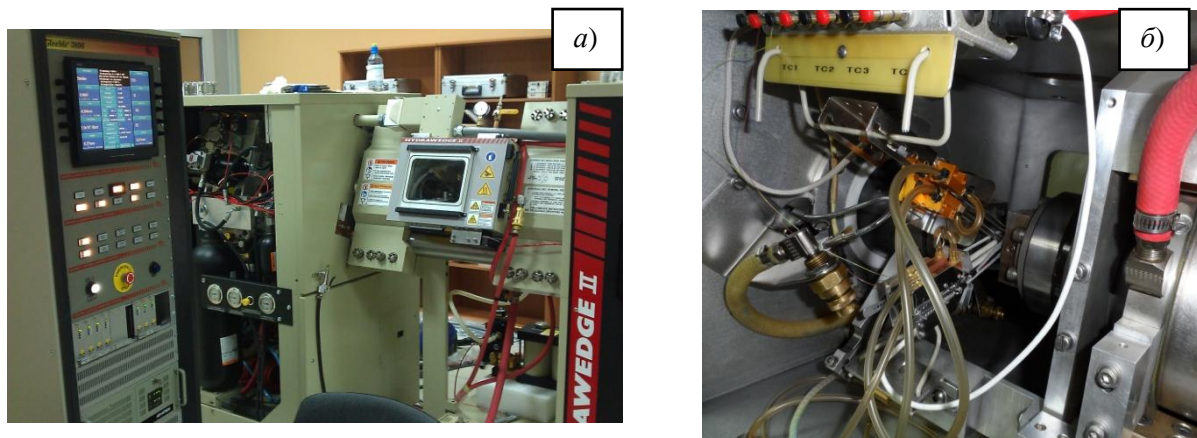


Рисунок 20 – Установка Gleeble System 3800:  
 а) внешний вид; б) внутренний вид камеры комплекса

Для прецизионной и одновременной регистрации изменений размеров использовались внешние навесные датчики (рисунок 20, б). Нагрев образцов осуществляли прямым пропусканием электрического тока. Для контроля температуры непосредственно к поверхности образца приваривались термопары. Испытания проводили в вакууме глубиной порядка 0,009 Па. Ниже показана геометрия исходных компактных образцов для испытаний (таблица 8).

Образцы, описанные в таблице 8, получали из спечённых заготовок электроэрозионной резкой с последующим шлифованием поверхности. В качестве абразива при шлифовании использовали корунд.

Для оценки вязкопластического течения под внешним силовым воздействием, использовали испытания на высокотемпературную ползучесть, которые проводили при фиксированной нагрузке, записывая диаграмму ползучести при нескольких значениях температур, лежащих выше  $0,5 \cdot T_{пл} Nb_3Al$ .



**Таблица 8 – Геометрия образцов для термомеханических испытаний**

Определяемая величина	Схема напряженного состояния	Размеры образца
Скорость ползучести	одноосное сжатие	цилиндр Ø6, $l = 9$ мм
Температурная зависимость $\sigma_{0,2}$ и $E$		
Прочность на растяжение	одноосное растяжение	чертёж

образец на растяжение (размеры указаны в мм)

Для получения температурной зависимости скорости ползучести на установившейся стадии, наводимую деформацию ограничивали накоплением суммарной пластической деформации в пределах 0,5 % при каждой температуре испытания и фиксированной нагрузке. На рисунке 21 проиллюстрирован пример экспериментальной диаграммы ползучести и соответствующая ей зависимость скорости ползучести от длительности испытания, полученная графическим дифференцированием первичной кривой ползучести.

Для каждой температуры испытания определяли значение скорости ползучести на установившейся стадии. Температурную зависимость скорости ползучести аппроксимировали следующим выражением [10]:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/R \cdot T), \quad (5)$$

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

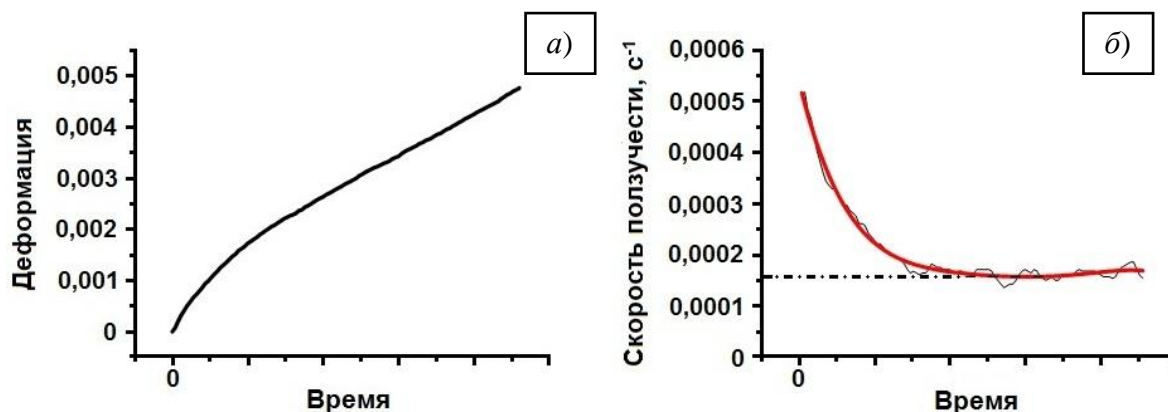


Рисунок 21 – Ползучесть материала при заданных термо-силовых условиях:  
 а) первичная кривая ползучести; б) скорость ползучести  
 Схема

Перестраивая уравнение (5) в координатах  $\ln \dot{\epsilon} - 1/T$ , должна получиться прямая линия для конкретного уровня внешнего напряжения. Тогда значение  $Q$  легко рассчитать, как тангенс угла наклона, по следующей формуле:  

$$Q = -R \left[ \frac{d(\ln \dot{\epsilon})}{d(1/T)} \right]_{\sigma}$$
 Аналогично решается задача для отыскания значения показателя степени ( $n$ ), стоящего при напряжении в уравнении, описывающем функциональную зависимость скорости ползучести (5). Только для этого уравнение (5) перестраивают в координатах  $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$ . В результате,  $n$  можно оценить по формуле  $n = \left[ \frac{d(\ln \dot{\epsilon})}{d(\sigma)} \right]_T$  при постоянной температуре.

Также были получены диаграммы деформации в координатах «истинная деформация – истинное напряжение» при одноосном сжатии, в широком диапазоне температур, а на их основе выявлены температурные зависимости условного предела текучести и модуля Юнга образцов сплава. При испытаниях на растяжение оценивали предел упругости материала в зависимости от температуры. Эксперименты в условиях одноосного сжатия или растяжения проводили, задавая скорость деформирования  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

### **2.3.9 Измерение твёрдости**

#### **Твёрдость**

Твёрдость измеряли на приборе ТК-2 (алмазный наконечник) в соответствии с ГОСТ 9013-59 (СТ СЭВ 469-77). В качестве оценки HRC принимали среднее арифметическое из серии 3...5 измерений.

#### **Микротвёрдость**

Измерение микротвёрдости производили на микротвердомере ПМТ-3 по ГОСТ 9450-76. В качестве образцов использовали металлографические шлифы. За результат измерения на каждом образце принимали среднее из 20 измерений, распределённых случайным образом по поверхности шлифа. Уколы наносили на расстоянии не менее двух диагоналей отпечатка во избежание влияния наклепа на последующие измерения.

Все экспериментальные данные, полученные в настоящем исследовании, были подвергнуты статистической и графической обработке с помощью пакета прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, MS Excel 2007 и Origin v. 7.0.

#### **Выводы по главе**

В рамках поставленной цели и задач диссертационного исследования по главе 2 можно сделать следующие выводы:

1. Представлена методика и материалы для получения интерметаллида  $Nb_3Al$  в виде порошка гидридно-кальциевым методом.

2. Выбраны и обоснованы методы исследования структурного и фазового состояния, а также методы изучения физических и механических свойств материалов. Показана эффективность испытательного комплекса Gleeble System 3800, как средства определения механических свойств хрупких материалов.

### **Глава 3. Основные закономерности гидридно-кальциевого процесса получения и свойства порошкового интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al**

Анализ научно-технической литературы показал, что получение гомогенного интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al является сложной и комплексной задачей. Ниобий и алюминий имеют крайне различные физико-химические свойства, что накладывает ограничения на разрабатываемые технологии. В настоящей работе рассматривается новый способ получения интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al и сплавов на его основе, включающий металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошкового интерметаллида и его консолидацию методами порошковой металлургии.

В данной главе представлены результаты исследования металлотермического (гидридно-кальциевого) процесса получения и свойств порошкового интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al. В открытой литературе данный вопрос широко не освещён. В работе [117], опубликованной в 1992 году, предпринята попытка получения алюминидов системы Nb-Al кальциетермическим способом. Ниобий брался в форме Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Источником алюминия для образования сплавов Nb-Al служил либо чистый алюминий, либо сплав Ca-Al. В качестве восстановителя использовали или пар кальция, или расплав Ca-Al. Синтез осуществляли при температуре 1000 °C с выдержкой от 12,5 до 33,3 часов. Показано, что данным способом возможно получить интерметаллиды Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al и NbAl<sub>3</sub>. Однако авторы не определяли физико-химические и технологические свойства этих соединений, не исследовали кинетические параметры сплавобразования и влияние различных технологических факторов (в особенности температуры и времени) на химический и фазовый состав конечного продукта, что является крайне важной технической и научной задачей.

В рассматриваемой работе представлены результаты изучения гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al, где в качестве исходных компонентов использовали оксиды Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а в качестве восстановителя применяли гидрид кальция CaH<sub>2</sub>.

### 3.1 Механизм и кинетика синтеза интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al из оксидов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидридно-кальциевым методом

Гидридно-кальциевую реакцию синтеза интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al в общем виде можно представить следующим образом:

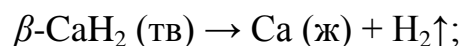


Практика применения гидридно-кальциевого метода предполагает проведение восстановления оксидного сырья гидридом кальция при температурах 1100 – 1200 °С [126, 141]. Соединение Nb<sub>3</sub>Al имеет температуру плавления 2060 °С. Таким образом, синтез осуществляется при температуре  $(0,59 \div 0,63)$  от  $T_{\text{пл}}$  интерметаллида. Чтобы понять процессы, протекающие при относительно низкой гомологической температуре и ведущие к формированию требуемого тугоплавкого соединения, необходимо более детально рассмотреть общую реакцию синтеза Nb<sub>3</sub>Al, вскрыть её основные этапы, то есть описать механизм получения тугоплавкого вещества Nb<sub>3</sub>Al в условиях гидридно-кальциевого метода.

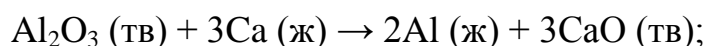
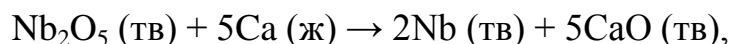
Анализируя результаты работ по получению интерметаллидов гидридно-кальциевым методом [137, 138, 140 – 142], процесс синтеза, происходящий при нагреве и изотермической выдержки шихты (оксиды + CaH<sub>2</sub>), можно представить в виде протекания следующих основных стадий. Вначале происходит термическое разложение гидрида кальция на водород и кальций, с последующим его плавлением. Этот процесс начинается ориентировочно с температуры 345 °С и заканчивается при 850 – 900 °С [141, 189]. С появлением жидкого кальция резко активизируется следующая стадия – реакция восстановления исходного оксидного сырья до чистых металлов. Далее восстановленные металлы растворяются в жидком кальции и, взаимодействуя друг с другом, формируют требуемый сплав. Жидкий кальций играет особую роль в этом способе получения, поскольку именно он является как восстановителем, так и средой, через которую осуществляется синтез требуемого соединения за счёт реакционной диффузии [190].

Руководствуясь вышеописанными положениями, был предложен следующий механизм синтеза  $Nb_3Al$  в условиях гидридно-кальциевого процесса [191, 192]:

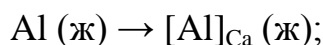
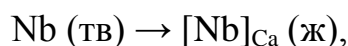
1 этап – разложение гидрида кальция на жидкий кальций и газообразный водород:



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  $Ca \text{ (ж)} - CaO \text{ (тв)} - Nb_3Al \text{ (тв)}$  в ходе изотермической выдержки, и формирование продукта в соответствии с соотношением компонентов сплава в исходной шихте и диаграммой состояния Nb-Al.

Похожий механизм синтеза  $Nb_3Al$ , включающий в качестве основных стадий, стадии восстановления, растворения и синтеза, был предложен в работе [113], но для случая натриетермического получения интерметаллида из безводных хлоридов ниобия и алюминия.

Предложенная феноменологическая модель позволяет выявить основные факторы, влияющие на гидридно-кальциевый процесс: реакция восстановления, растворимость компонентов сплава в жидком кальции, температура процесса и время изотермической выдержки.

Проанализируем основные этапы механизма синтеза алюминида  $Nb_3Al$ . Согласно данным [193 – 195], кальций обладает большим сродством к кисло-

роду, нежели алюминий и тем более ниобий, что должно гарантировать глубокое восстановление Nb и Al из их оксидов.

Термодинамический анализ показал, что гидридно-кальциевый синтез Nb<sub>3</sub>Al по реакции (6) возможен, так как она сопровождается убылью свободной энергии Гиббса:  $\Delta G^{\circ}_p = -1451$  кДж. Расчёт свободной энергии Гиббса и теплового эффекта реакции проводил по методике [196] с использованием данных [171, 194]. Реакция носит экзотермический характер ( $\Delta H^{\circ}_p = -825$  кДж), но протекает в спокойном, контролируемом режиме, так как её термичность ( $q = 498$  кДж/кг шихты) попадает в оптимальный диапазон. Согласно [126], оптимальная величина удельного теплового эффекта (термичность) экзотермической реакции восстановления должна быть в пределах 209,3 – 502,4 кДж на 1 кг шихты. При более высоком тепловом эффекте реакция становится неуправляемой и возможен взрыв; при меньшем тепловом эффекте она протекает вяло, в результате чего полученный порошок содержит повышенное количество кислорода. В таком случае требуется интенсивный внешний обогрев контейнера с шихтой.

Растворимость компонентов сплава в жидком кальции является одним из ключевых факторов, влияющих на скорость образования той или иной фазы в гидридно-кальциевом методе [141]. Алюминий при температурах 900 – 1200 °С отличается значительной растворимостью в жидком кальции (рисунок 22, а. При 900 °С в жидком кальции растворяется около 43 % масс. Al, с ростом температуры растворимость растёт и после 1079 °С становится неограниченной [197]. О растворимости ниобия в кальции фактически нет никакой информации. Например, в работе [117] просто отмечается, что ниобий в кальции практически не растворим. Диаграмма состояния Nb-Ca не построена [56]. Однако есть некоторые данные о взаимодействии ванадия с кальцием [198]. Поскольку ванадий является химическим аналогом ниобия, то растворимость ниобия в кальции в первом приближении можно принять такую же, как в системе Ca-V. На рисунке 22, б представлена диаграмма состояния Ca-V, рассчитанная по модели регулярных растворов. Откуда видно, что раство-

римность ванадия в жидком кальции при 900 – 1200 °С очень мала, и составляет не более 0,01 % ат.

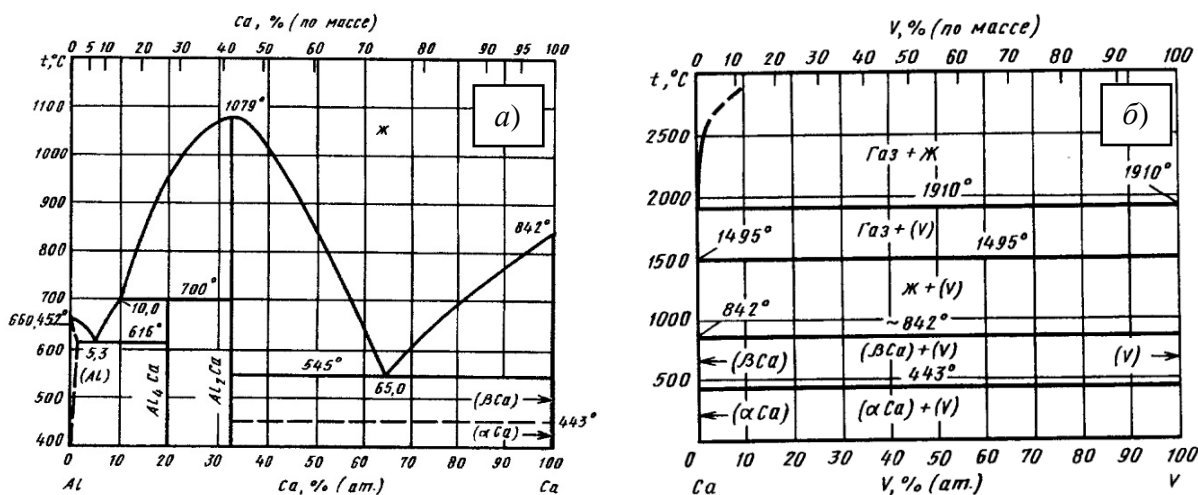


Рисунок 22 – Диаграмма состояния а) Al-Ca [56, 197] и б) Ca-V [198]

На рисунке 23 представлен изотермический разрез тройной диаграммы состояния Nb-Al-Ca при 1000 °С. Знаком (?) отмечена концентрация Al в расплаве Ca, которая неточно установлена. Видно, что в процессе синтеза Nb<sub>3</sub>Al данный алюминид будет находиться в термодинамическом равновесии с расплавом Ca-Al, содержащим около 9 – 18 % ат. Al (6,2 – 12,9 % масс. Al).

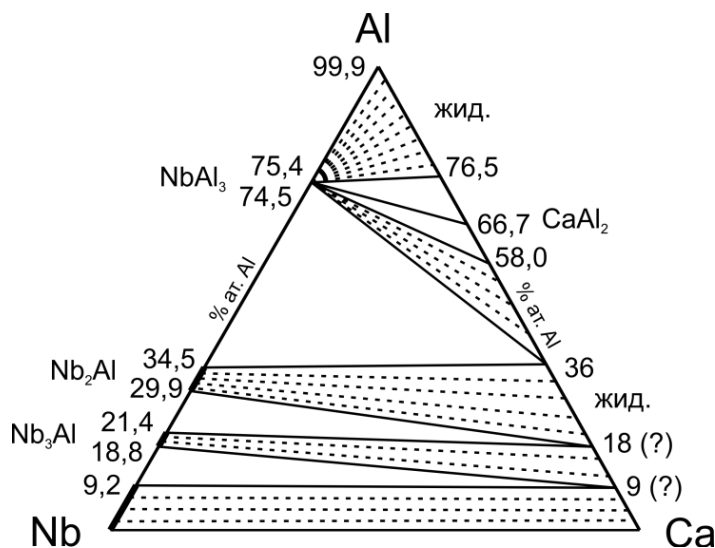


Рисунок 23 – Изотермический разрез тройной диаграммы состояния Nb-Al-Ca при 1000 °С [117]



С учётом полученных данных можно утверждать, что после синтеза во время изотермической выдержки при температуре восстановления будет устанавливаться равновесие не просто между Ca (ж), CaO (тв) и Nb<sub>3</sub>Al (тв), а между жидким расплавом Ca-Al-Nb с определённой концентрацией алюминия и ниобия и твёрдыми фазами CaO и Nb<sub>3</sub>Al.

Для установления влияния температуры восстановления и времени выдержки при этой температуре были проведены эксперименты по получению Nb<sub>3</sub>Al, где в широких пределах варьировали температуру процесса и время выдержки. В таблице 9 представлены опытные режимы получения интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al гидридно-кальциевым методом.

**Таблица 9 – Режимы синтеза интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al (контейнер Ø0,11 м)**

$T_{в}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{в}, \text{ч}$	Среда восстановления	Состав шихты для восстановления
800	1	Аргон  Давление: $1,22 \cdot 10^5 \text{ Па}$	Состав шихты рассчитывали на получение сплава Nb + 7,6 % масс. Al (фаза Nb <sub>3</sub> Al на верхнем пределе содержания алюминия в области гомогенности)
900			
1000	0,5		
	1		
	6		
	8		
1100	0,5		
	1		
	6		
	8		
1200	0,5		
	1		
	3		
	8		

В гидридно-кальциевом способе основными технологическими параметрами являются температура восстановления,  $T_{в}$ , и время выдержки при этой температуре,  $\tau_{в}$ . Варьируя эти параметры, можно изменять фазовый состав конечного продукта. В таблице 10 показано влияние этих факторов на содержание алюминия в готовом порошке и его фазовый состав.

При восстановлении при температуре 800 °C в течение 1 часа, по данным рентгенофазового анализа, нет никакого взаимодействия между ниобием и алюминием. Микрорентгеноспектральный анализ (рисунок 24) частиц дан-

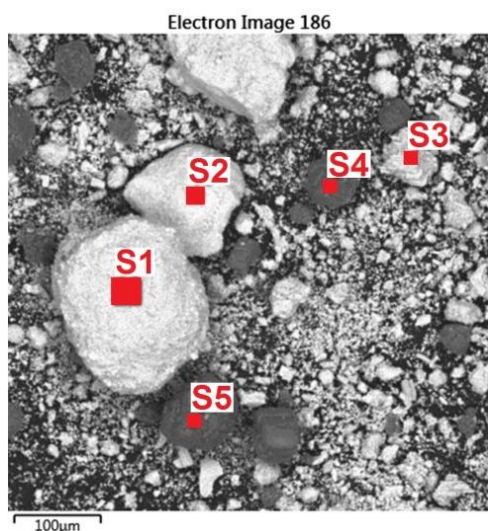
ного порошка показал, что он, в основном, состоит из фаз, химический состав которых отвечает оксидам Nb и Al: NbO, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Соответственно, при этой температуре развивается только процесс восстановления исходного оксидного сырья без взаимодействия компонентов сплава.

**Таблица 10 – Влияние технологических параметров на содержание алюминия и фазовый состав получаемого порошкового продукта**

T <sub>в</sub> , °C	τ <sub>в</sub> , ч	% масс. Al	Тип кристаллической решётки				Примечание
			A2 (Nb+NbH <sub>x</sub> )	A15 (Nb <sub>3</sub> Al)	D8 <sub>b</sub> (Nb <sub>2</sub> Al)	DO <sub>22</sub> (NbAl <sub>3</sub> )	
			Количество фазы данного типа решётки, % масс.				
800	1	--	36	0	0	0	+ 55 % масс. NbO + 9 % масс. NbO <sub>2</sub> + следы Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900	1	5,22	95	0	0	5	следы NbO
1000	0,5	7,20	68	11	11	10	одна фаза типа A15: Nb <sub>3</sub> Al(H)
	1	6,78	47	14	34	5	
	6	7,30	20	50	30	0	
	8	7,20	9	61	30	0	
1100	0,5	7,10	14	68	18	0	две фазы типа A15: Nb <sub>3</sub> Al(H) + Nb <sub>3</sub> AlH <sub>x</sub>
	1	6,68	12	88	0	0	
	6	7,20	6	94	0	0	
	8	7,10	3	97	0	0	
1200	0,5	6,56	следы	~100	0	0	
	1	6,35					
	3	6,22					
	8	6,52					

Увеличение температуры восстановления до 900 °C способствует фактически полному исчезновению оксидов (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub>, NbO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также началу реагирования ниобия с алюминием, выражающееся в появлении интерметаллидной фазы NbAl<sub>3</sub> богатой алюминием. Это хорошо объясняется с точки зрения присутствия жидкой фазы. Кальций технической чистоты плавится при температурах от 810 до 851 °C в зависимости от содержания примесей [199]. Таким образом, при данной температуре процесса происходит плавление расплава кальция. Это значительно интенсифицирует реакции

восстановления:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NbO}_2 \rightarrow \text{NbO} \rightarrow \text{Nb}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}$ , и способствует диффузионному взаимодействию восстановленных Nb и Al.



Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный				Фаза
	O	Al	Ca	Nb	
S 1	62,5	0,69	0,95	35,89	NbO <sub>2</sub>
S 2	45,0	2,19	2,42	50,37	NbO
S 3	71,5	0,5	--	28,04	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
S 4	59,4	39,6	0,09	0,95	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S 5	51,4	47,6	0,31	0,62	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Рисунок 24 – Микрорентгеноспектральный анализ порошка, синтезированного при 800 °С

В виду того, что наибольшей диффузионной подвижностью при температурах процесса отличается алюминий из-за его низкой температуры плавления (661 °С), по сравнению с ниобием, то вполне можно ожидать, что сплавообразование будет начинаться именно с алюминиевой стороны диаграммы состояния Nb-Al. Более того, по данным [200] интерметаллиды системы Nb-Al по мере повышения энергии активации образования можно расположить в следующий ряд  $\text{NbAl}_3 \rightarrow \text{Nb}_2\text{Al} \rightarrow \text{Nb}_3\text{Al}$ . Это согласуется с результатами рентгенофазового анализа готовых порошков (таблица 10): сначала реакционное взаимодействие Nb с Al в расплаве кальция сопровождается более активным образованием интерметаллидов, богатых алюминием (NbAl<sub>3</sub> и Nb<sub>2</sub>Al), что хорошо видно при температурах синтеза до 1100 °С.

Обобщение результатов рентгенофазового анализа синтезированных порошков (таблица 10) позволяет констатировать, что формирование интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al в условиях гидридно-кальциевого синтеза происходит за счёт образования и исчезновения промежуточных фаз (Nb, Nb<sub>2</sub>Al и NbAl<sub>3</sub>) и зависит от температуры и времени процесса. Наглядно результаты экспериментов

представлены на рисунке 25, где показано влияние температуры и времени на прирост фазы типа A15 ( $Nb_3Al$ ).

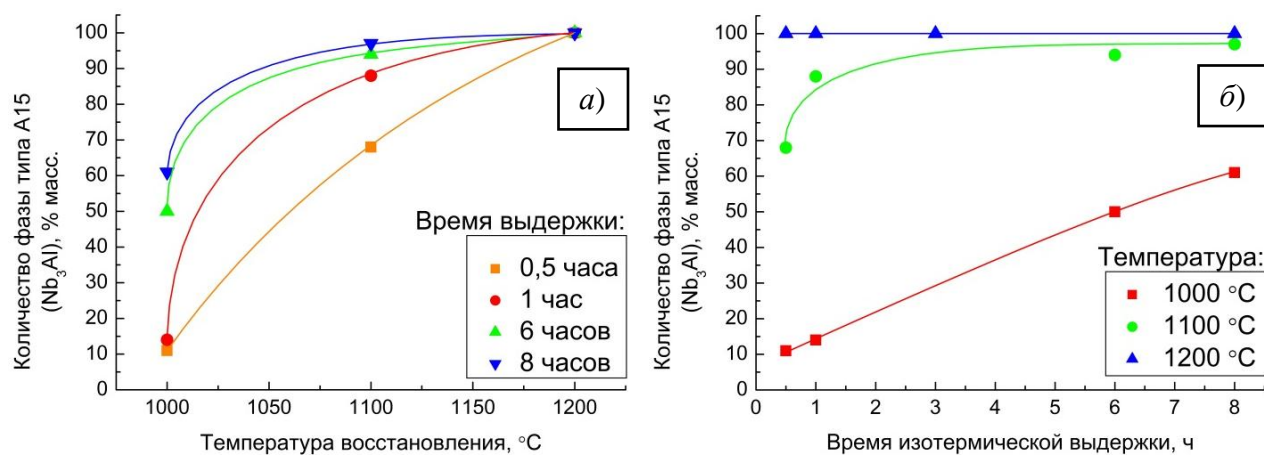


Рисунок 25 – Прирост фазы типа A15 ( $Nb_3Al$ ) в процессе гидридно-кальциевого синтеза: а) температурная зависимость и б) кинетическая зависимость

Анализируя рисунок 25, можно заключить, что для синтеза порошка со 100 % содержанием фазы типа A15 ( $Nb_3Al$ ) температура должна быть не менее 1100 °C и время выдержки при этой температуре не менее 6 часов. Такая относительно высокая скорость образования соединения  $Nb_3Al$  не характерна для механизма реакционного взаимодействия в твердой фазе. Например, в работе [102] исследовали возможность синтеза  $Nb_3Al$  посредством прямого спекания чистых порошков Nb и Al. Для этого порошки в требуемом соотношении прессовали до достижения относительной плотности 85 – 95 %. Полученное компактное тело нагревали со скоростью 15 °C/мин до температуры 1000 °C, после чего оценили фазовый состав полученного продукта. В структуре присутствовали: чистый Nb + некоторое количество  $NbAl_3$  и  $Nb_2Al$ , следов  $Nb_3Al$  обнаружено не было. В нашем случае, фазовый состав порошка, синтезированного при температуре 1000 °C с выдержкой 0,5 ч (таблица 10), также неравновесный, но уже фиксируется появление интерметаллида  $Nb_3Al$  в количестве ~11 % масс. Для дальнейшего повышения однородности полученного компактного тела ( $Nb+NbAl_3+Nb_2Al$ ) авторы [102] его ещё раз нагрели, но уже до температуры 1400 °C с выдержкой 1 час. В ре-

зультате произошло формирование фазы  $Nb_3Al$ , она стала в структуре основной, но также в значительных количествах присутствовали твёрдый раствор  $Al$  в  $Nb$  и  $Nb_2Al$ . Следов фазы  $NbAl_3$  не было. По нашим данным совместное восстановление  $Nb_2O_5$  и  $Al_2O_3$  гидридом кальция при температуре  $1200\text{ }^\circ C$  в течение  $0,5$  ч уже достаточно для полного формирования фазы типа  $Al_5 Nb_3Al$ .

Согласно принятому механизму синтеза, столь быстрое образование алюминида  $Nb_3Al$ , имеющего температуру плавления  $2060\text{ }^\circ C$ , при температуре восстановления свыше  $1100 - 1200\text{ }^\circ C$  объясняется наличием жидкой фазы – расплава кальция. Благодаря высокой растворимости и диффузионной подвижности алюминия и некоторой растворимости ниобия в указанном расплаве, возникают благоприятные условия для реакционного взаимодействия ниобия и алюминия через жидкую фазу (кальций).

Проанализируем влияние времени выдержки на количество алюминия (таблица 10) в готовых порошках  $Nb-Al$ , синтезированных при температурах  $1000 - 1200\text{ }^\circ C$  (рисунок 26). Видно, что концентрация алюминия не зависит от времени восстановления. Уже после получасовой выдержки устанавливается стационарный уровень содержания  $Al$  в сплаве, зависящий только от температуры синтеза. Так, после совместного восстановления  $Nb_2O_5$  и  $Al_2O_3$  гидридом кальция при температуре  $1000\text{ }^\circ C$  образуется порошок, содержащий в среднем  $7,12\text{ }\%$  масс., при температуре  $1100\text{ }^\circ C - 7,02\text{ }\%$  масс., при температуре  $1200\text{ }^\circ C - 6,41\text{ }\%$  масс. алюминия. Стоит ещё раз отметить, что во всех случаях использовали шихту, рассчитанную на получение бинарного сплава  $Nb - 7,6\text{ }\%$  масс.  $Al$  (таблица 9).

Отсутствие зависимости концентрации  $Al$  в порошке  $Nb-Al$  от времени выдержки (рисунок 26) позволяет оценить влияние температуры восстановления на количество не вошедшего в сплав алюминия. На рисунке 27 показано это влияние, где потеря алюминия выражена в процентах от его номинального количества в сплаве ( $7,6\text{ }\%$  масс.).

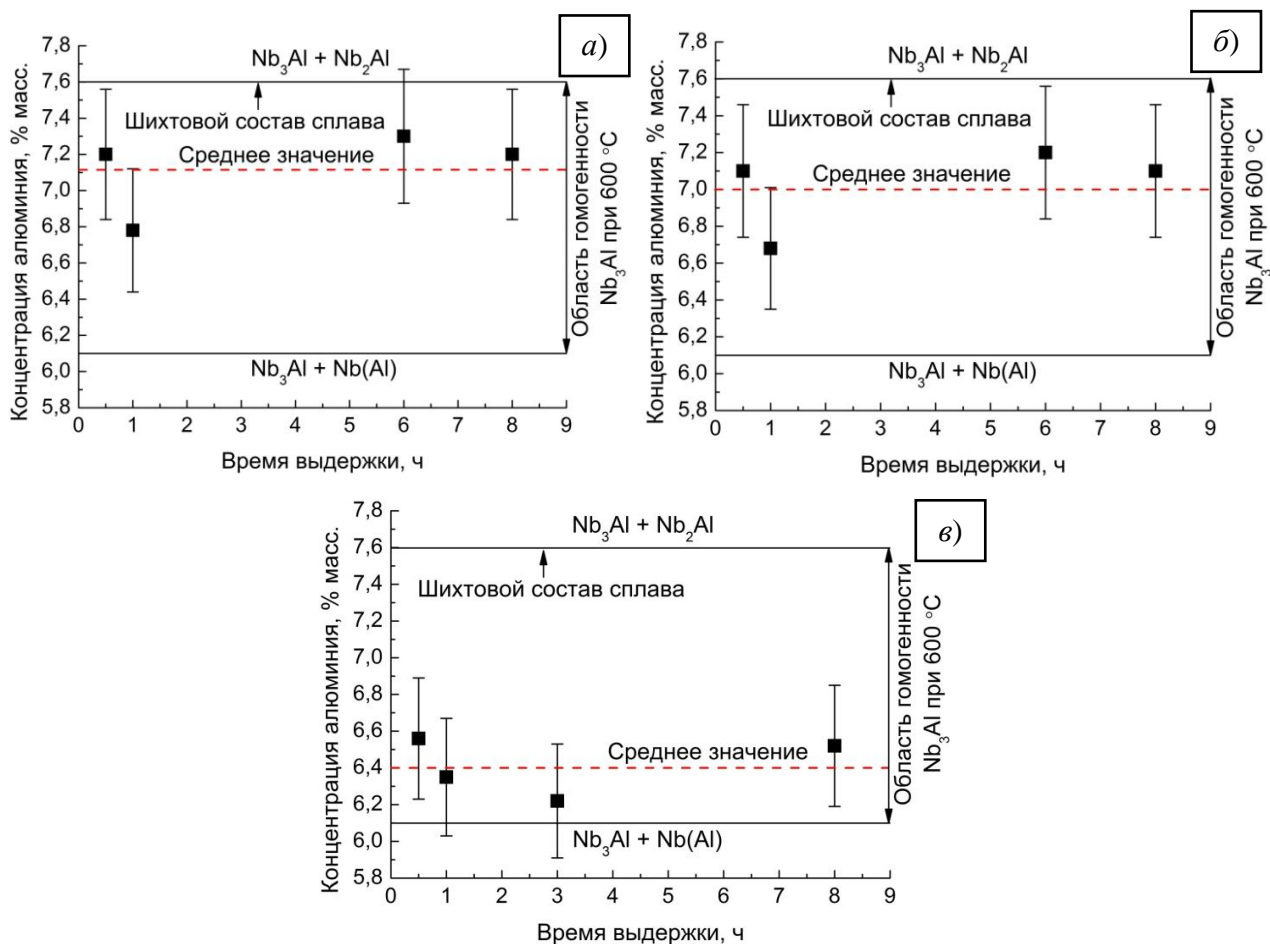


Рисунок 26 – Влияние времени выдержки на фактическую концентрацию Al в готовом порошке Nb-Al, синтезированном при температуре: а) 1000 °С; б) 1100 °С; в) 1200 °С

Из рисунка 27 отчётливо видно, что с ростом температуры восстановления значительно увеличивается количество Al, не попадающего в сплав.

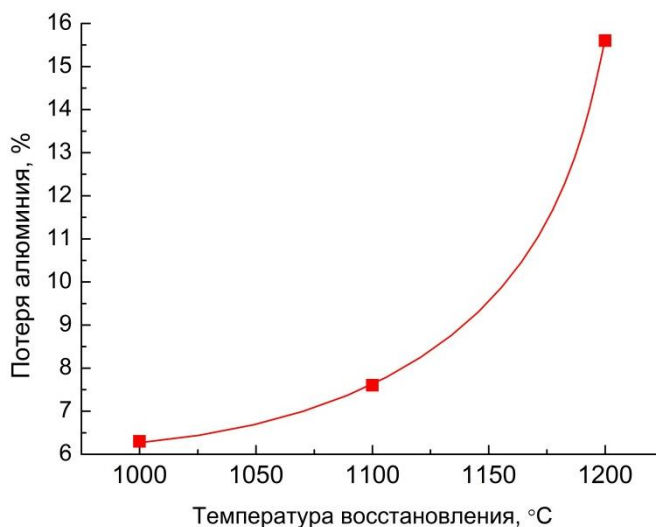


Рисунок 27 – Влияние температуры восстановления на потери алюминия при синтезе Nb<sub>3</sub>Al гидридно-кальциевым методом

Таким образом, особенностью гидридно-кальциевого синтеза  $Nb_3Al$  является некоторая потеря алюминия (рисунки 26, 27). Дальнейшая разработка гидридно-кальциевой технологии получения порошковых сплавов Nb-Al с регулируемым химическим составом требует оценки влияния шихтового состава сплава на концентрацию алюминия в конечном продукте. Для этого провели ряд экспериментов по получению сплавов с различным номинальным содержанием алюминия: 7,6 ( $Nb_3Al$ ); 8 ( $Nb_3Al + Nb_2Al$ ); 13,3 ( $Nb_2Al$ ) и 46,8 ( $NbAl_3$ ) % масс. Температура восстановления была 1200 °С. Результаты экспериментов представлены на рисунке 28.

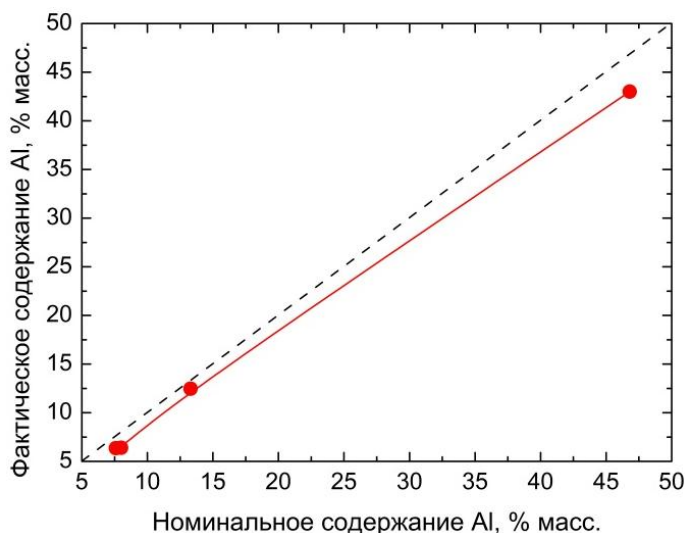


Рисунок 28 – Влияние номинального химического состава на фактическое содержание Al в сплавах Nb-Al, получаемых гидридно-кальциевым методом

Из рисунка 28 следует, что в интервале номинального содержания алюминия 7,6 – 15 % масс. абсолютная величина потери Al при получении сплавов Nb-Al одинакова и составляет ~1,2 % масс. Далее наблюдается рост разницы между номинальной и фактической концентрацией алюминия в сплаве, например, при попытке синтеза сплава Nb с 46,8 % масс. Al, формируется материал, имеющий ~43 % масс. Al.

Наиболее вероятно, указанные потери алюминия происходят по причине взаимодействия данного металла с жидким кальцием, и формированием расплава Ca-Al, имеющего определённую равновесную концентрацию алюминия (рисунок 23). Зависимость фактического количества алюминия в сплаве

Nb-Al от температуры (рисунок 26), должно быть, связано с различной растворимостью указанного металла в жидком кальции. Подобная ситуация наблюдается при кальциетермическом синтезе сплавов системы Ti-Al [201, 202].

Обобщая полученные экспериментальные результаты, можно дать следующую динамическую картину реализации на практике предложенной модели синтеза Nb<sub>3</sub>Al: при невысоких температурах и непродолжительных временах выдержки превалирует процесс восстановления исходных оксидов Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается наличием оксидных фаз (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub>, NbO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и чистого Nb в структуре готовых порошков. С ростом температуры и увеличением выдержки преобладает процесс формирования фазы Nb<sub>3</sub>Al и повышения однородности частиц по химическому и фазовому составу. Изотермическая выдержка позволяет гомогенизировать состав сплава в соответствии с соотношением компонентов в исходной шихте и диаграммой состояния элементов сплава.

Практика получения гидридно-кальциевых материалов показала [126, 141], что в конечном продукте всегда присутствует остаточный водород из-за неполного его удаления в ходе процесса. Это имеет существенное влияние на качество получаемого продукта, так как известно, что ниобий активно растворяет в себе этот газ [203, 204]. Анализ литературы показал, что в системе Nb-Al фазы на основе ниобия (твёрдый раствор алюминия в ниобии Nb(Al) и интерметаллиды Nb<sub>3</sub>Al и Nb<sub>2</sub>Al) являются сорбентами водорода [205]. Отмечается [206 – 208], что соединения A<sub>3</sub>B с кристаллической решёткой типа A15 (см. рисунок 13) активно взаимодействуют с водородом, образуя сначала твёрдый раствор A<sub>3</sub>B(H), а затем, когда концентрация водорода доходит до насыщения, формируется гидрид с формулой типа A<sub>3</sub>BH<sub>x</sub>, в определённом концентрационном интервале сосуществуют две эти фазы.

С учётом активного реагирования фаз Nb(Al), Nb<sub>3</sub>Al и Nb<sub>2</sub>Al с водородом и образования твёрдых растворов и гидридов, для удобства анализа рентгенографических данных готовых порошков, приведённых в таблице 10,



фазы систематизировали по типу кристаллической решётки: A2 (ОЦК) у Nb восстановленного и гидрида  $NbH_x$ ; A15 у раствора  $Nb_3Al(H)$  и гидрида  $Nb_3AlH_x$ ; D8<sub>b</sub> у раствора водорода в интерметаллиде  $Nb_2Al$ . В тех случаях, где указаны две фазы типа A15 – это означает, что в структуре фиксируются отражения от  $Nb_3Al(H)$  и  $Nb_3AlH_x$ , если одна фаза – значит, зафиксировали отражение только от твёрдого раствора водорода в  $Nb_3Al$ .

Газовым анализом установлено, что в порошках, синтезированных при 1000 – 1200 °С, содержится от 0,15 до 0,89 % масс. водорода. Растворение данного металлоида в интерметаллиде  $Nb_3Al$  существенно влияет на дифракционную картину рассеяния рентгеновских лучей и период решётки. На рисунке 29, а показано влияние количества растворённого водорода на профиль линии (210) гомогенного с точки зрения типа решётки (A15) образца  $Nb_3Al$ . Гистограмма (рисунк 29, б) демонстрирует результаты оценки периодов решётки двух фаз на основе  $Nb_3Al$  (таблица 10) в готовых порошках, полученных при 1200 °С. Из рисунка 29, а отчётливо видно, что с увеличением концентрации водорода угол дифракции смещается в сторону малых значений  $2\theta$  и растёт асимметрия линий, что хорошо согласуется с литературными данными [209 – 211].

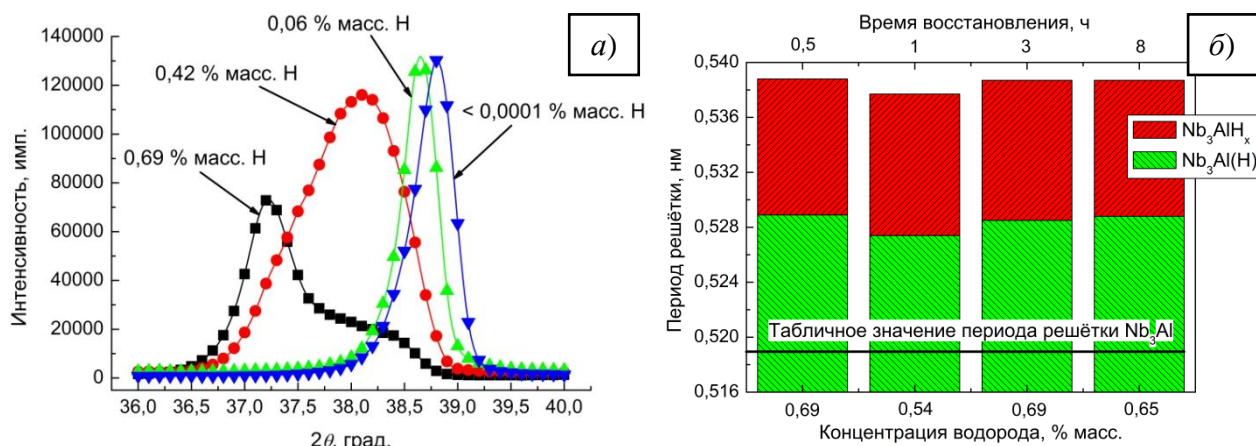


Рисунок 29 – Влияние растворённого водорода на:  
а) профиль линии (210) фазы  $Nb_3Al$ ; б) период решётки фазы типа A15

Порошки, синтезированные при 1200 °С, состояли из двух фаз типа A15, представляющие собой твёрдый раствор водорода в интерметаллиде и его

гидрид. Параметры решётки данных веществ были закономерно больше, чем табличное значение для  $Nb_3Al$  (рисунок 29, б). В среднем твёрдый раствор  $Nb_3Al(H)$  имел период решётки около 0,5284 нм, тогда как гидрид  $Nb_3AlH_x$  приблизительно 0,5385 нм.

Формирование в условиях гидридно-кальциевого метода интерметаллида  $Nb_3Al$ , содержащего водород, имеет некоторые технологические преимущества, которые можно использовать при разработке технологии консолидации порошка. Во-первых, в исследовании [212] и патенте РФ [213] сообщается, что в ходе спекания порошков гидридов металлов наблюдается уменьшение концентрации кислорода в материале за счёт восстановления поверхностных оксидных плёнок растворённым (внутренним) водородом. Во-вторых, по данным работ [214, 215] можно заключить, что при прочих равных условиях порошки гидридов металлов спекаются до большей плотности (меньшей пористости), по сравнению с аналогичными порошками чистых металлов. Как показано в [209, 210] в условиях вакуума при температуре выше 800 °С можно полностью удалить водород из  $Nb_3Al$ .

Возможности метода были проверены на примере синтеза порошков  $Nb_3Al$ , а также двухфазного сплава  $Nb_3Al+Nb_2Al$  в количестве около 10 кг каждый. Для этого использовали контейнер Ø0,325 м. Во всех случаях режим восстановления был следующий:  $T_v = 1200$  °С, время изотермической выдержки при 1200 °С – 12 часов. Время выдержки увеличили до 12 часов для обеспечения равномерного прогрева шихты. В таблице 11 представлен химический и фазовый составы синтезированных порошков.

Согласно данным таблицы 11 и рисунка 6, а, для всех порошков концентрация алюминия попала в область гомогенности фазы  $Nb_3Al$  при 600 °С. Однако для сплава Nb-7,4Al фиксируется фаза  $Nb_2Al$ , наиболее вероятно, это связано с некоторым сужением области существования фазы при комнатной температуре. Са, Fe, Ni, Cr являются основными технологическими примесями. Концентрация кальция, в основном, задаётся качеством гидрометаллургической обработки и, как правило, не превышает 0,2 – 0,3 % масс. Fe, Ni и

Cr – это примеси, попадающие в порошковый сплав из материала контейнера (сталь 20Х23Н18).

**Таблица 11 – Химический и фазовый составы порошков Nb-Al**

Сплав	Химический состав, % масс.					
	основные элементы		примеси			
	Nb	Al	Ca	Fe	Ni	Cr
Nb-6,45Al	основа	6,45	0,10	0,08	0,15	0,10
	Фазовый состав					
	Фаза		% масс.		Периоды, нм	
	Nb <sub>3</sub> Al(H) (тип A15)		40		a = 0,5238	
	Nb <sub>3</sub> AlH <sub>x</sub> (тип A15)		60		a = 0,5312	
Сплав	Химический состав, % масс.					
	основные элементы		примеси			
	Nb	Al	Ca	Fe	Ni	Cr
Nb-7,4Al	основа	7,40	0,20	0,09	0,22	0,12
	Фазовый состав					
	Фаза		% масс.		Периоды, нм	
	Nb <sub>3</sub> Al(H) (тип A15)		50		a = 0,5210	
	Nb <sub>3</sub> AlH <sub>x</sub> (тип A15)		40		a = 0,5256	
Nb <sub>2</sub> Al(H) (тип D8 <sub>b</sub> )		10		-		

Шихтовой состав при получении порошка Nb-6,45Al, рассчитывался на формирование сплава Nb + 7,6 % масс. Al, аналогично тому как это было в вышеописанных экспериментах (таблица 9). Соответственно, можно утверждать, что увеличение выдержки до 12 часов при температуре восстановления 1200 °C не приводит к изменению концентрации алюминия в готовом порошке: она также находится на уровне 6,41 % масс. Al (рисунок 26, в). При получении порошка Nb-7,4Al шихтовой состав сплава отвечал Nb + 8,5 % масс. Al.

Особое внимание следует уделить содержанию газообразующих примесей в синтезированных порошках. Анализ концентрации газообразующих примесей проводился в два этапа. Первый раз – сразу после синтеза (обозначение Синтез), второй – после хранения порошка в течение нескольких месяцев в плотноупакованной таре, но которая не имела герметичности (обозначение Хранение). Относительная влажность воздуха при хранении порошков была 40 – 60 %. Результаты приведены в таблице 12. Заметно, что концен-

трации кислорода и водорода, определённые в разный период времени, имеет некоторые отличия. Наиболее вероятно, это связано с условиями хранения, так как порошки не были достаточно защищены от контакта с воздухом, в результате чего они могли окислиться или на их поверхности могла адсорбироваться влага. Концентрации азота и углерода оказались фактически одинаковыми.

**Таблица 12 – Результаты газового анализа порошковых сплавов Nb-6,45Al и Nb-7,4Al**

Сплав	Содержание, % масс.					
	кислород		азот	углерод	водород	
	Синтез	Хранение			Синтез	Хранение
Nb-6,45Al	0,26	0,45	0,028	0,067	0,38	0,42
Nb-7,4Al	0,35	0,56	0,040	0,062	0,34	0,22

Для сравнения качества полученных порошков, в первом приближении, можно использовать требования, предъявляемые к титану и деформируемым титановым сплавам, поскольку на данный момент не разработана нормативная документация (ГОСТы, ТУ) на порошковые сплавы ниобия с алюминием. Согласно ГОСТ 19807, титан и деформируемые титановые сплавы могут содержать примеси (не более, % масс.): кислорода – 0,10 – 0,20, азота – 0,04 – 0,05, углерода – 0,05 – 0,10, водорода, 0,006 – 0,015. Сравнивая требования ГОСТ 19807 с данными таблицы 12, заметно приближение концентрации газообразующих примесей в синтезированных порошках к требованиям, предъявляемым к титану и деформируемым титановым сплавам, что является хорошим результатом для экспериментальных партий.

### **3.2 Идентификация форм присутствия кислорода в порошковом интерметаллиде Nb<sub>3</sub>Al**

Важным показателем качества готового порошкового интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al является содержание кислорода. Таблица 12 наглядно показывает, что синтезированные порошки имеют концентрацию кислорода, значительно превосходящую сумму содержаний азота и углерода, и соизмеримую с кон-

центрацией водорода. Более того, с ростом времени вылёживания порошков в негерметичных условиях доля кислорода увеличивается. Фракционный газовый анализ позволит определить, в каких формах присутствует кислород в синтезированных порошках.

Метод ФГА основан на различии температурной зависимости термодинамической прочности оксидов, в которых присутствует основная часть связанного в металле кислорода [186]. В процессе анализа при неизотермическом восстановлении оксидов углеродом, реализуемом в ФГА, формируется монооксид углерода CO, который уносится несущим газом (гелий), и проходит через газоанализатор, оснащённый инфракрасными ячейками. Последовательность восстановления различных оксидов углеродом задаётся величиной свободной энергии образования оксида  $\Delta G^{\circ}_{f(\text{MeO})} = f(T)$  [186].

Порошковые материалы неизбежно содержат адсорбированную воду. В работе [216] показано, что в случае линейного нагрева до температуры 1400 К (1127 °С) образующиеся пары воды не взаимодействуют с углеродом графитового тигля с формированием CO/CO<sub>2</sub>. Таким образом, при ФГА не детектируется кислород, входящий в состав H<sub>2</sub>O. Это даёт возможность оценить количество кислорода, находящегося в составе воды в исходном порошке, как разницу между содержанием кислорода, измеренным в режиме общего газового анализа, и общим содержанием кислорода, полученным в режиме ФГА.

Карботермическое восстановление оксидов, которое реализуется в режиме ФГА, носит сложный характер. До температуры 1320 °С реакции восстановления углеродом не протекает, так как отсутствует межфазный контакт исследуемый порошок / углерод графитового тигля, поскольку образец по условиям эксперимента находится в никелевой капсуле. При температуре 1320 °С в системе Ni-C [56, 217] наблюдается эвтектическая реакция. В результате контактного плавления появляется насыщенный углеродом расплав никеля, и создаются условия для взаимодействия поверхности образца и углерода. После этого начинается процесс восстановления оксидов в расплаве с

образованием CO. Наконец, осуществляется массоперенос CO к поверхности расплава и его последующая экстракция и детектирование на инфракрасных ячейках.

На рисунке 30 демонстрируются эвалограммы экстракции кислорода в составе CO из образцов порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al. На данном рисунке условно можно выделить три области. Первый пик выделения CO наблюдается при относительно низкой температуре равной 820 °C, который достигает максимума при 840 – 850 °C и уже к ~1000 °C полностью заканчивается. При этих температурах карботермическое восстановление оксидов невозможно, так как отсутствует контакт углерода тигля с соответствующим порошком. То есть, можно считать, что этот пик обусловлен удалением адсорбированного кислорода, входящего в состав соединений, попавших на поверхность частиц из-за загрязнения порошка.

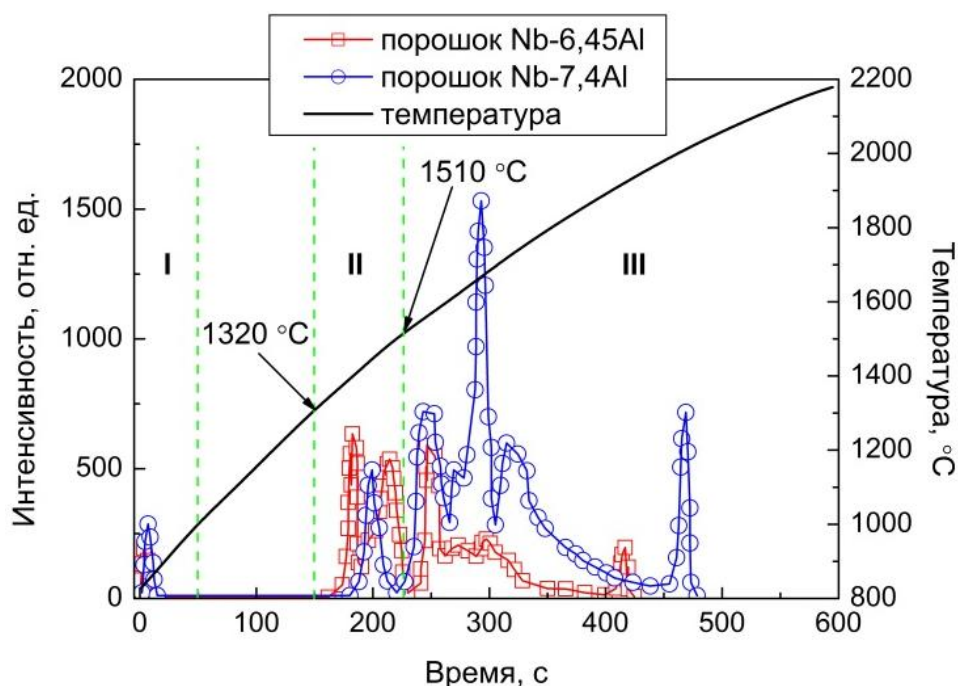


Рисунок 30 – Эвалограммы выделения кислорода из порошков на основе соединения Nb<sub>3</sub>Al

Далее, как видно из рисунка 30, в температурном интервале 1000 – 1320 °C экстракции кислорода в форме CO не наблюдается. Как было описано выше, это связано с отсутствием контакта порошка с углеродом. При тем-

пературе 1320 °С происходит плавление никелевой капсулы, и возникают условия для восстановления оксидов в насыщенном углеродом расплаве.

Кислород в исследуемых порошках может присутствовать в составе оксидов, в первую очередь ниобия (NbO, NbO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Диаграмма состояния Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> изучена в работе [218]. Между оксидом алюминия и пентаоксидом ниобия формируется ряд соединений: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·25Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и AlNbO<sub>4</sub>. Однако для данных оксидов нет термодинамических данных, поэтому примем, что окисленная поверхность состоит или из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, или из оксидов ниобия (NbO, NbO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), или из смеси всех этих оксидов. Термодинамическими расчётами установлено, что температура начала восстановления оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет около 1510 °С. Аналогично для NbO  $T_{нач} \approx 855$  °С, NbO<sub>2</sub> – 1080 °С и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 1055 °С [219]. Таким образом, до температуры 1510 °С восстановление оксида алюминия термодинамически невозможно.

Вторая и третья область газовыделения (рисунок 30) относится к гетерофазному восстановлению оксидов ниобия и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. Сложный профиль пиков в области III и растянутость процесса во времени согласуется с результатами работы [220], где также изучали процесс восстановления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> углеродом по схожей методике на приборе LECO TC-436 в никелевой капсуле.

В таблице 13 представлены сводные данные о содержании кислорода в различных формах в исследованных порошковых образцах.

**Таблица 13 – Распределение кислорода по различным формам в порошках Nb-6,45Al и Nb-7,4Al**

Сплав	Содержание кислорода, % масс. (% отн.)					
	общее	в режиме ФГА	адсорбированный кислород	в форме Nb <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	в форме Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	в форме H <sub>2</sub> O
Nb-6,45Al	0,45	0,36	0,009 (2)	0,134 (29,8)	0,221 (49,1)	0,086 (19,1)
Nb-7,4Al	0,56	0,48	0,011 (2)	0,042 (7,5)	0,429 (76,6)	0,078 (13,9)

ФГА показал, что в основном кислород сосредоточен в форме оксидов ниобия и алюминия, что определяет содержание кислорода в порошке на уровне 0,35 – 0,45 % масс. Данные оксиды могут формироваться в процессе окисления частиц порошка на воздухе или же в результате неполного протекания реакции восстановления  $Nb_2O_5$  и  $Al_2O_3$  в процессе синтеза соединения  $Nb_3Al$ . Поэтому в настоящей работе предприняли попытку расчёта равновесной растворимости кислорода в интерметаллиде  $Nb_3Al$ , полученном в условиях гидридно-кальциевого синтеза. Для этого было рассмотрено равновесие, которое должно устанавливаться в ходе изотермической выдержки при температуре восстановления. Согласно принятой модели синтеза  $Nb_3Al$ , равновесие наступает между твёрдыми фазами  $Nb_3Al$  и  $CaO$  в жидком расплаве  $Ca$  (в качестве допущения растворимость алюминия в нём не учитываем), при этом над этим расплавом формируется определённое парциальное давление кислорода, которое численно равно парциальному давлению кислорода над оксидом  $CaO$ .

Используя закон Сиверта (константу Сиверта приняли равной 1) и не учитывая влияния растворенных атомов ниобия и алюминия в кальции на парциальное давление кислорода, можно определить давление кислорода над расплавом кальция и, соответственно, над  $Nb$  и  $Al$ , а затем растворимость кислорода отдельно в ниобии и алюминии. Тогда, с учётом мольных долей  $Nb$  и  $Al$  растворимость кислорода в соединении  $Nb_3Al$  можно оценить по следующей формуле:

$$[O]_{Nb_3Al} = 0,75[O]_{Nb} + 0,25[O]_{Al} \quad (7)$$

где  $[O]_{Nb_3Al}$  – растворимость кислорода в  $Nb_3Al$ ;  $[O]_{Nb}$  и  $[O]_{Al}$  – растворимость кислорода в ниобии и алюминии, соответственно, при парциальном давлении кислорода, которое устанавливается над расплавом кальция; 0,75 и 0,25 – мольные доли ниобия и алюминия в соединении  $Nb_3Al$ .



Такая методика носит приблизительный характер, но, вероятно, допустима, так как отсутствуют какие-либо термодинамические данные по системе Nb-Al-Ca-O ввиду сложности их экспериментального определения.

Для оценки парциального давления кислорода над Nb(O)<sub>тв.р.</sub> и Al(O)<sub>тв.р.</sub> рассмотрели равновесие между насыщенным раствором кислорода в металле и его низшим оксидом: Nb(O)<sub>нас</sub> – NbO и Al(O)<sub>нас</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поскольку над этим насыщенным раствором парциальное давление кислорода будет равно тому, которое устанавливается над соответствующим оксидом. Далее, используя закон Сивертса, можно оценить растворимость кислорода в ниобии и алюминии при парциальном давлении кислорода, которое устанавливается над сплавом Ca.

Парциальное давление кислорода над NbO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO можно рассчитать, записав константу равновесия реакции разложения соответствующего оксида (таблица 14). Термодинамические данные для расчёта взяты из [221].

**Таблица 14 – Реакции разложения оксидов, соответствующая этому константа равновесия и изменение свободной энергии Гиббса этого процесса**

Реакция	$K_p$	$\Delta G^\circ_p$ , Дж/моль	Температурная зависимость $\lg K_p$
		$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_p)$	
$\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_2$	$K_p = \frac{a_{\text{Ca}_{\text{ж}}} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{CaO}}}$	644700-107,52·T (1124 – 1763 К)	10,6-33715,1/T
$\text{NbO} \rightarrow \text{Nb} + 1/2\text{O}_2$	$K_p = \frac{a_{\text{Nb}} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{NbO}}}$	420000-90,3·T (973 – 1973 К)	9,7-21964,2/T
$1/3\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2/3\text{Al}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_2$	$K_p = \frac{a_{\text{Al}_{\text{ж}}}^{2/3} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3}}$	565169-110,46·T (933 – 1773 К)	10,8-29556/T

За стандартное состояние приняли чистый газообразный кислород при давлении 1 атм, тогда его активность равна парциальному давлению. Если допустить, что активность металла равна его концентрации (мольной доли), то с учётом того, что при диссоциации оксида она стремится к 1, то активность металла также будет равна 1. Активности твёрдых оксидов Ca, Nb и Al

равны 1. С учётом всех преобразований константу фазового равновесия при диссоциации данных оксидов можно записать как:  $K_p = p_{O_2}^{1/2}$ . С учётом данных таблицы 14 и выражения  $K_p = p_{O_2}^{1/2}$ , рассчитали парциальное давление кислорода над насыщенным твёрдым раствором кислорода в ниобии и алюминии, а также давление кислорода, которое устанавливается над расплавом Ca (таблица 15).

**Таблица 15 – Парциальное давление кислорода над  $Nb(O)_{нас}$ ,  $Al(O)_{нас}$  и расплавом Ca**

Равновесие	$T, K$	$p_{O_2}^{1/2}, Pa^{1/2}$	$p_{O_2}, Pa$
расплав Ca – CaO	1173	$10^{-18}$	$10^{-36}$
	1273	$10^{-16}$	$10^{-32}$
	1373	$10^{-14}$	$10^{-28}$
	1473	$10^{-12}$	$10^{-24}$
$Nb(O)_{нас} - NbO$	1173	$10^{-9}$	$10^{-18}$
	1273	$10^{-8}$	$10^{-16}$
	1373	$10^{-6}$	$10^{-12}$
	1473	$10^{-5}$	$10^{-10}$
$Al(O)_{нас} - Al_2O_3$	1173	$10^{-14}$	$10^{-28}$
	1273	$10^{-12}$	$10^{-24}$
	1373	$10^{-11}$	$10^{-22}$
	1473	$10^{-9}$	$10^{-18}$

С учётом данных таблицы 15, растворимости кислорода в ниобии [222] и алюминии [223] и формулы (7), растворимость кислорода в  $Nb_3Al$  будет незначительной (рисунок 31). Расчёты показывают, что гидридно-кальциевый метод даёт возможность получать конечный продукт ( $Nb_3Al$ ) с очень низким содержанием кислорода ( $10^{-7} - 10^{-6}$  % масс.), при условии достижения равновесия в системе.

Результаты оценки равновесной растворимости кислорода в интерметаллиде  $Nb_3Al$ , а также данные ФГА хорошо согласуются с литературными данными [224, 225], согласно которым легирование ниобия алюминием приводит к значительному уменьшению растворимости кислорода, при этом кислород сверх предела растворимости связывается с алюминием и образует оксид  $Al_2O_3$ . Кроме того, в работах [153, 154] указывается, что плотноупако-

ванная структура типа A15, которой обладает  $Nb_3Al$ , из-за особого расположения атомов ниобия (рисунок 13) не имеет октаэдрических пустот, присутствуют только более мелкие тетраэдрические поры. Поскольку примеси внедрения (O, N, C) как раз занимают места в междоузлиях, то отсутствие крупных октаэдрических пор должно привести к уменьшению растворимости кислорода в интерметаллиде  $Nb_3Al$ .

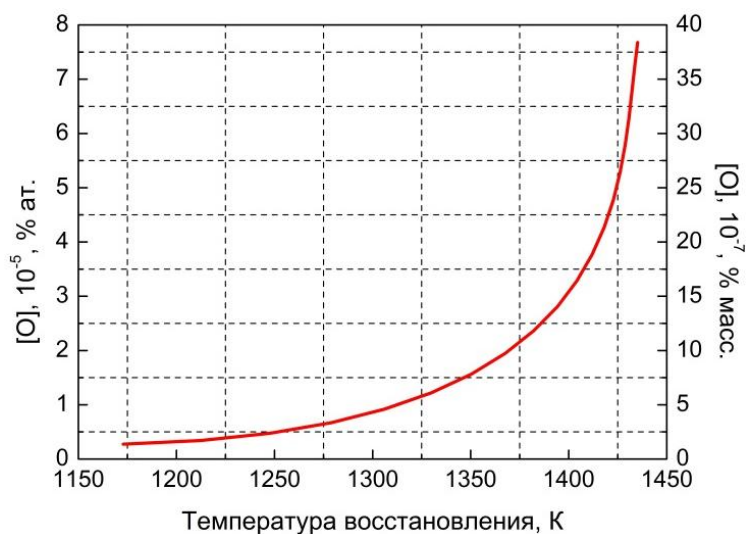


Рисунок 31 – Растворимость кислорода [O] в соединении  $Nb_3Al$  в зависимости от температуры гидридно-кальциевого синтеза

Сравнение расчётных данных растворимости кислорода в  $Nb_3Al$  (рисунок 31) и фактического его содержания в синтезированных порошках (таблица 12) показало, что концентрация кислорода в порошках интерметаллида  $Nb_3Al$  определяется вторичным окислением на определённых стадиях гидридно-кальциевого получения, например, гидрометаллургической обработки, сушки, хранения. Это имеет большое значение с практической точки зрения, так как позволяет разработать меры по снижению концентрации кислорода в готовом порошке.

### 3.3 Свойства гидридно-кальциевого порошка интерметаллида $Nb_3Al$

В настоящей работе были изучены следующие свойства порошков: морфология, размер частиц и химический состав (физико-химические свойства); насыпная плотность и плотность после утряски, текучесть, уплотняемость (технологические свойства).

*Физико-химические свойства синтезированного порошка.* Исследование физико-химических свойств представлено для порошков, синтезированных при температурах 1000, 1100 и 1200 °С. По данным рентгенофазового анализа при этих температурах восстановления исходного оксидного сырья гидридом кальция наблюдается формирование требуемого соединения  $Nb_3Al$ . На рисунке 32 показана морфология готовых порошков Nb-Al, полученных при 1000 °С.

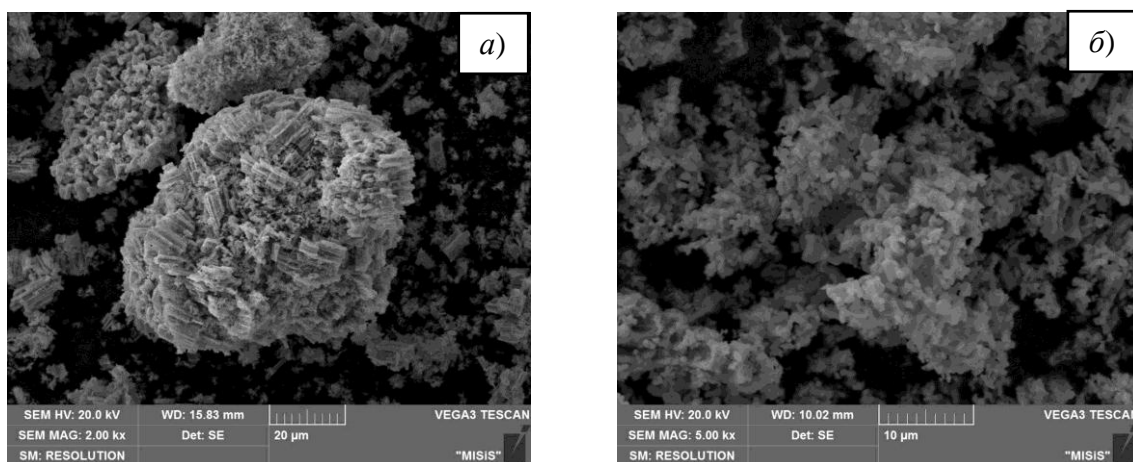
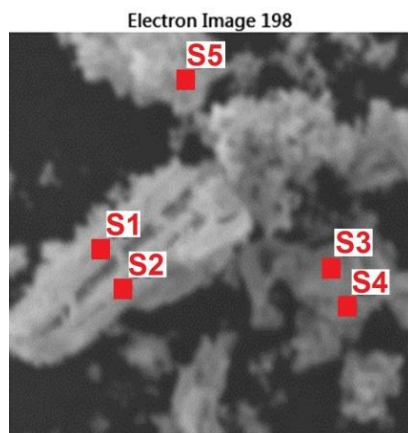


Рисунок 32 – Морфология частиц порошков Nb-Al, синтезированных при 1000 °С в течение: а) 0,5 ч; б) 6 ч

Из рисунка 32 видно, что время выдержки при 1000 °С оказывает существенное влияние на морфологию получаемого порошка. В случае восстановления в течение 0,5 часов частицы (рисунок 32, а), как правило, характеризуются речным (пластинчатым) строением, собранным в крупный пакет. После выдержки в течение 6 часов порошинки приобретают сложный губчатый вид. При выдержке 1 час наблюдается промежуточное состояние. На рисунке 33 демонстрируются результаты спектрального анализа порошков Nb-

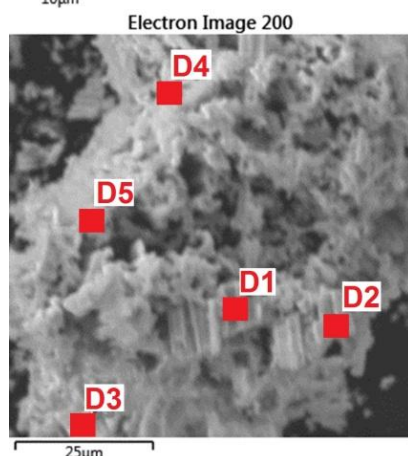
Al, полученных при температуре 1000 °С. Данные микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) полностью сходятся с фазовым составом порошков (таблица 10).



a)

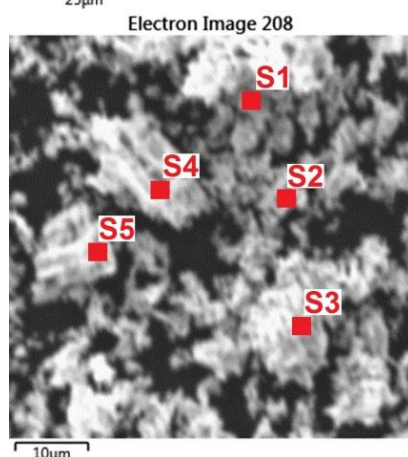
Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный		Фаза
	Al	Nb	
S 1	24,82	75,18	Nb <sub>3</sub> Al+Nb <sub>2</sub> Al
S 2	29,62	70,38	Nb <sub>2</sub> Al
S 3	50,82	49,18	Nb <sub>2</sub> Al+NbAl <sub>3</sub>
S 4	69,45	30,55	NbAl <sub>3</sub> +Nb <sub>2</sub> Al
S 5	32,54	67,46	Nb <sub>2</sub> Al



Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный		Фаза
	Al	Nb	
D 1	0,96	99,04	Nb(Al)
D 2	1,09	98,91	Nb(Al)
D 3	5,3	94,7	Nb(Al)+Nb <sub>3</sub> Al
D 4	10,74	89,26	Nb(Al)+Nb <sub>3</sub> Al
D 5	21,43	78,57	Nb <sub>3</sub> Al



b)

Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный		Фаза
	Al	Nb	
S 1	19,37	80,63	Nb <sub>3</sub> Al
S 2	30,83	69,17	Nb <sub>2</sub> Al
S 3	14,01	85,99	Nb(Al)+Nb <sub>3</sub> Al
S 4	8,89	91,11	Nb(Al)+Nb <sub>3</sub> Al
S 5	20,82	79,18	Nb <sub>3</sub> Al

Рисунок 33 – Электронно-микроскопическое исследование порошков Nb-Al, синтезированных при 1000 °С в течение: а) 0,5 ч; б) 6 ч

Морфология частиц порошков Nb-Al, синтезированных при температуре 1100 °С и различных временах выдержки, как правило, характеризуется губ-

чатый строением с большой развитой поверхностью (рисунок 34). Только при восстановлении в течение 0,5 часа в структуре присутствуют довольно крупные (до 10 мкм) порошинки пластинчатой формы.

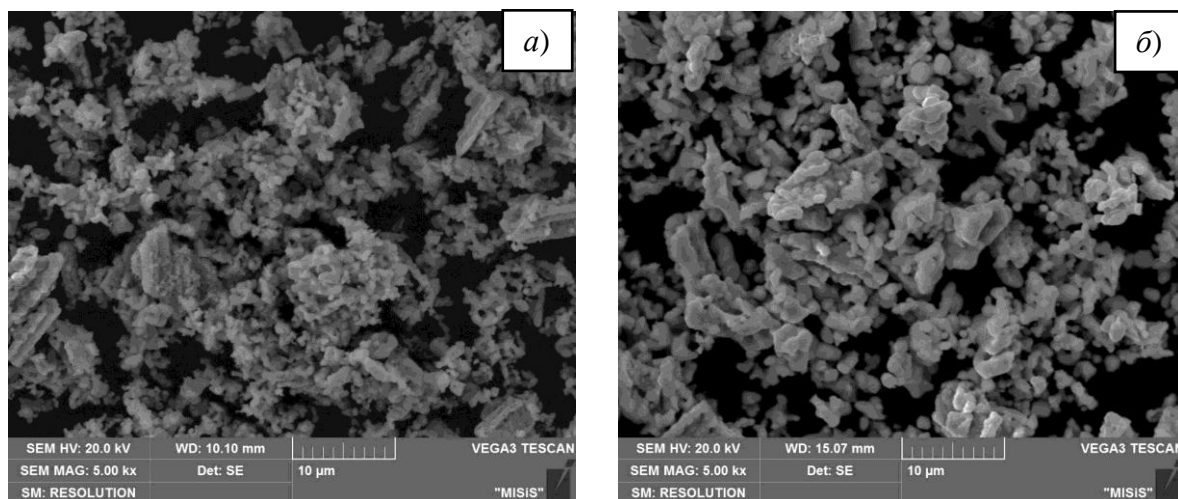
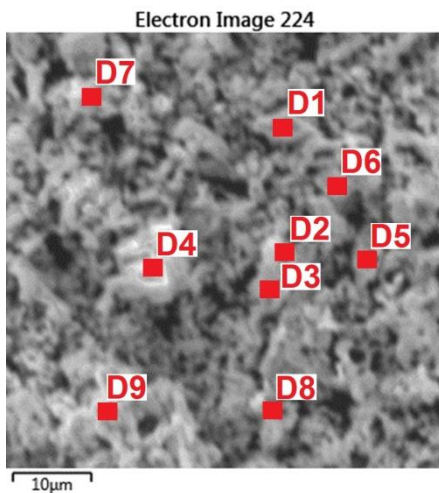


Рисунок 34 – Морфология частиц порошков Nb-Al, синтезированных при 1100 °С в течение: а) 0,5 ч; б) 6 ч

Микрорентгеноспектральный анализ готового порошка Nb-Al, полученного при 1100 °С с выдержкой при этой температуре, равной 6 ч, показал, что абсолютное большинство частиц имеет химический состав, отвечающей фазе Nb<sub>3</sub>Al (рисунок 35). Состав основной фазы (Nb<sub>3</sub>Al), усреднённый по восьми частицам, составляет 21,62 ± 0,88 % ат. Al, Nb – остальное. В незначительных количествах встречаются двухфазные порошинки: Nb<sub>3</sub>Al + твёрдый раствор Nb(Al), что находится в полном согласии с результатами рентгенофазового анализа данного порошка (таблица 10).

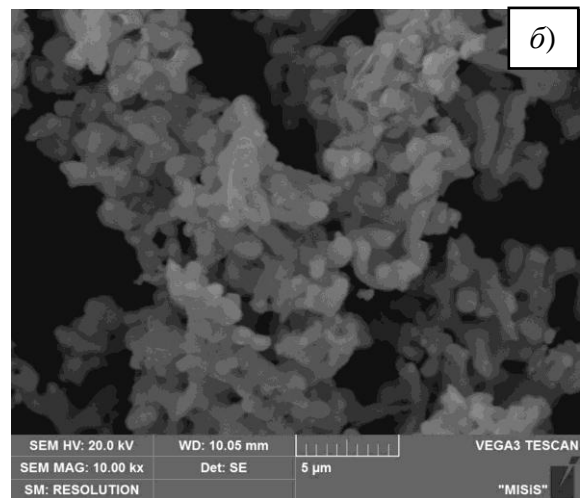
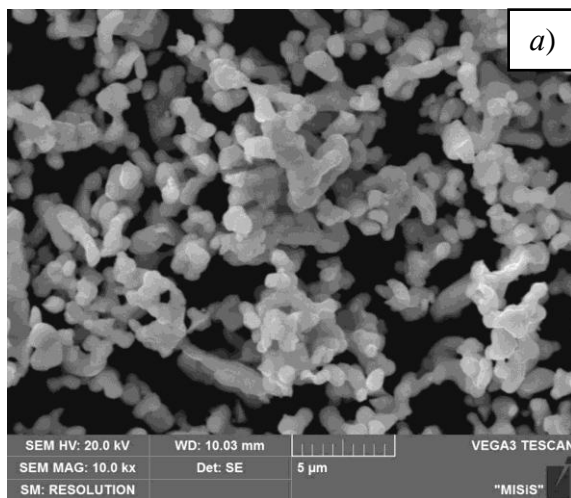


### Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный		Фаза
	Al	Nb	
D 1	22,24	77,76	Nb <sub>3</sub> Al
D 2	19,96	80,04	
D 3	21,99	78,01	
D 4	20,1	79,9	
D 5	21,38	78,62	
D 6	22,36	77,64	
D 7	22,17	77,83	
D 8	16,54	83,46	Nb <sub>3</sub> Al+Nb(Al)
D 9	22,76	77,24	Nb <sub>3</sub> Al

Рисунок 35 – Электронно-микроскопическое исследование порошка Nb-Al, синтезированного при 1100 °С в течение 6 часов

Строение порошка Nb-Al, полученного совместным восстановлением Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидридом кальция при 1200 °С, независимо от времени выдержки отличается губчатой морфологией (рисунок 36).



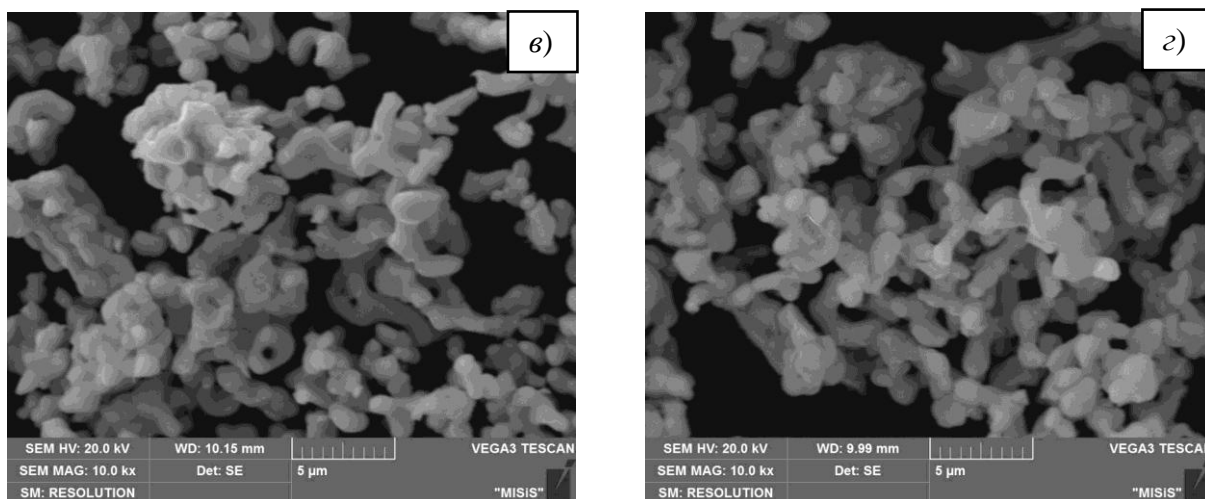
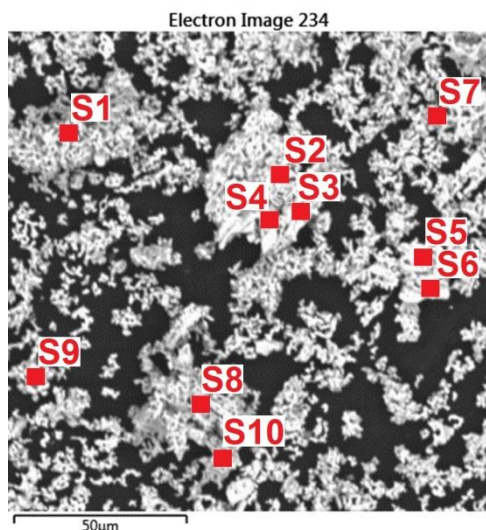


Рисунок 36 – Морфология частиц порошков Nb-Al, синтезированных при 1200 °С в течение: а) 0,5 ч; б) 1 ч; в) 3 ч; г) 8 ч

С точки зрения химического состава (рисунок 26, в) все порошки, синтезированные при 1200 °С, однородны и соответствуют фазе  $Nb_3Al$ . Однако микрорентгеноспектральным анализом установлено, что в малых количествах присутствуют двухфазные частицы:  $Nb_3Al + Nb(Al)$  (рисунок 37, а). При этом на дифрактограмме соответствующего порошка в области больших значений угла  $2\theta (> 90^\circ)$  наблюдаются небольшие рефлексии от ниобия и его гидрида  $NbH_x$  (рисунок 37, б).

Таким образом, на основании трёх различных анализов: химический, рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный, надёжно установлено, что гидридно-кальциевым методом возможно получать гомогенный порошковый интерметаллид  $Nb_3Al$ . Для этого температура восстановления исходного оксидного сырья ( $Nb_2O_5$  и  $Al_2O_3$ ) должна быть не менее 1100 °С, а время выдержки при этой температуре не менее 6 ч. При температуре 1200 °С сплавобразование идёт ещё более активно. В незначительных количествах в структуре синтезированного порошка может присутствовать твёрдый раствор алюминия в ниобии  $Nb(Al)$ . Гидридно-кальциевый порошок соединения  $Nb_3Al$  характеризуется сложным разветвлённым строением частиц (губчатая форма).

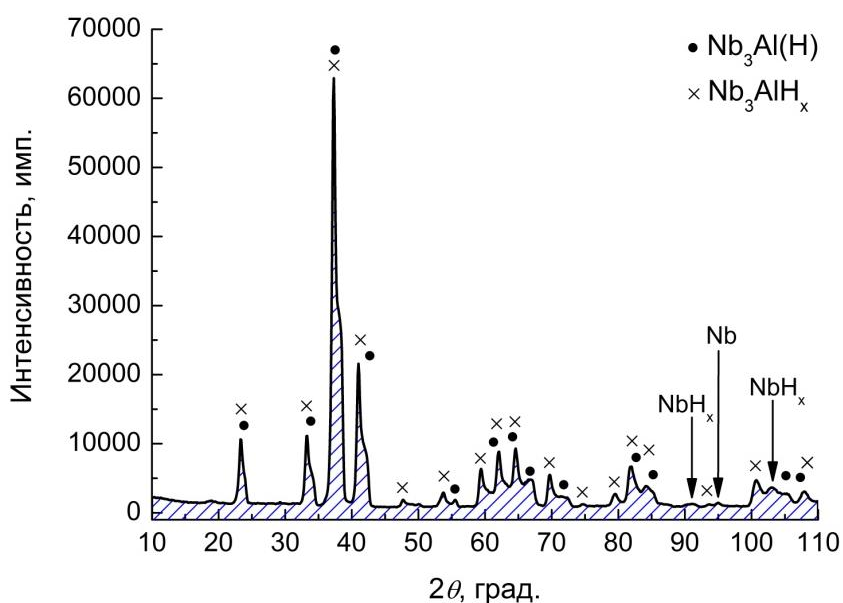




Микрорентгеноспектральный анализ

a)

Спектр №	% атомный		Фаза
	Al	Nb	
S 1	19,1	80,9	Nb <sub>3</sub> Al
S 2	22,08	77,92	
S 3	17,79	82,21	
S 4	18,89	81,11	
S 5	13,8	86,2	Nb(Al)+Nb <sub>3</sub> Al
S 6	21,11	78,89	Nb <sub>3</sub> Al
S 7	18,86	81,14	
S 8	10,63	89,37	Nb(Al)+Nb <sub>3</sub> Al
S 9	19,2	80,8	Nb <sub>3</sub> Al
S 10	10,63	89,37	Nb(Al)+Nb <sub>3</sub> Al



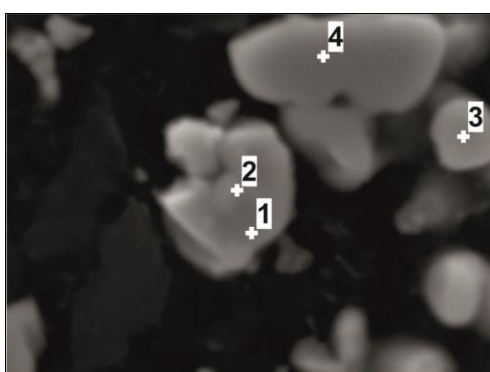
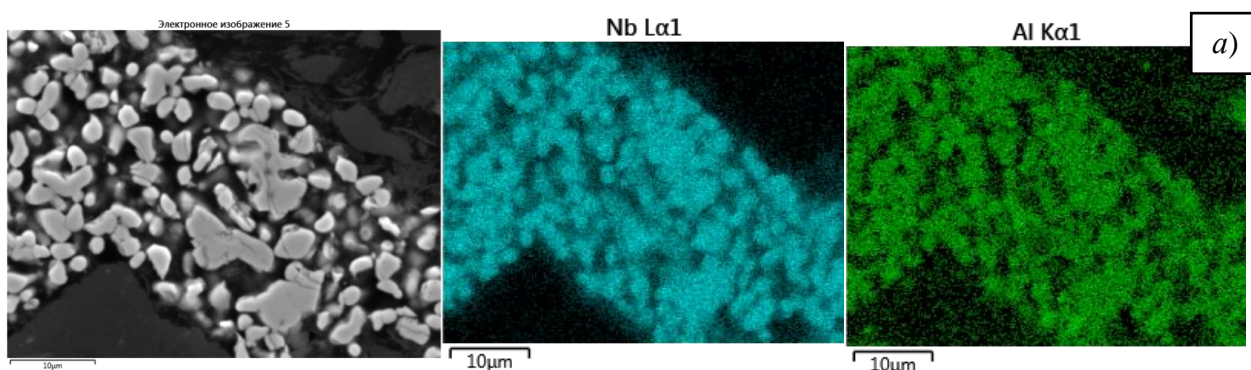
b)

Рисунок 37 – Исследование порошка Nb-Al, синтезированного при 1200 °С в течение 8 часов методом: а) микрорентгеноспектрального и б) рентгенофазового анализов. Порошок содержал 0,65 % масс. водорода.

Далее представлены результаты исследования экспериментальных порошковых сплавов Nb-6,45Al и Nb-7,4Al (таблиц 11).

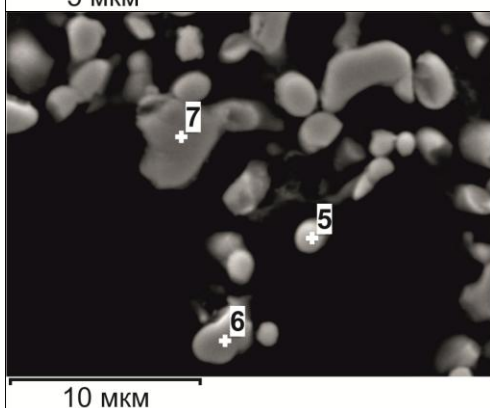
Качество порошкового сплава Nb-6,45Al оценили на более тонком уровне, в пределах отдельно взятой частицы. Для этого порошок запрессовали в токопроводящий клей, и приготовили микрошлиф. Затем провели электронно-микроскопические исследования. На рисунке 38, а демонстрируется карта распределения элементов (Nb, Al) в порошке Nb-6,45Al. На основании равной интенсивности цвета для Nb и Al можно заключить, что частицы отличаются довольно высокой однородностью химического состава. Кроме то-

го, микрорентгеноспектральным анализом частиц порошка (рисунок 38, б) также показана его высокая гомогенность: средняя концентрация алюминия составляет  $19,61 \pm 0,55$  % ат. В незначительных количествах в структуре присутствовали включения твёрдого раствора на основе ниобия, содержащего в разных долях Ta, Al, Cr, Ni. Путь попадания Cr и Ni в сплав был описан выше. Наиболее вероятно, тантал попадает в порошковый сплав Nb-Al из исходной ниобиевой руды ( $Nb_2O_5$ ), в которой он может содержаться, как сопутствующая примесь [226].



Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный			Фаза
	Al	Nb	Ta	
1	19,75	80,25	--	$Nb_3Al$
2	--	72,12	27,88	$Nb(Ta)$
3	19,81	80,19	--	$Nb_3Al$
4	19,50	80,50	--	



Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный				Фаза
	Al	Nb	Cr	Ni	
5	19,80	80,20	--	--	$Nb_3Al$
6	19,72	80,28	--	--	
7	4,68	93,92	0,62	0,78	$Nb(Al,Ni,Cr)$

Рисунок 38 – Электронно-микроскопическое исследование порошка Nb-6,45Al: а) карта распределения элементов (Nb, Al); б) микрорентгеноспектральный анализ

На рисунке 39 показана морфология частиц. Видно, что порошки характеризуются губчатым строением. Наряду с очень мелкими, почти равноосными, частицами присутствуют довольно крупные агломераты, образованные несколькими порошинками.

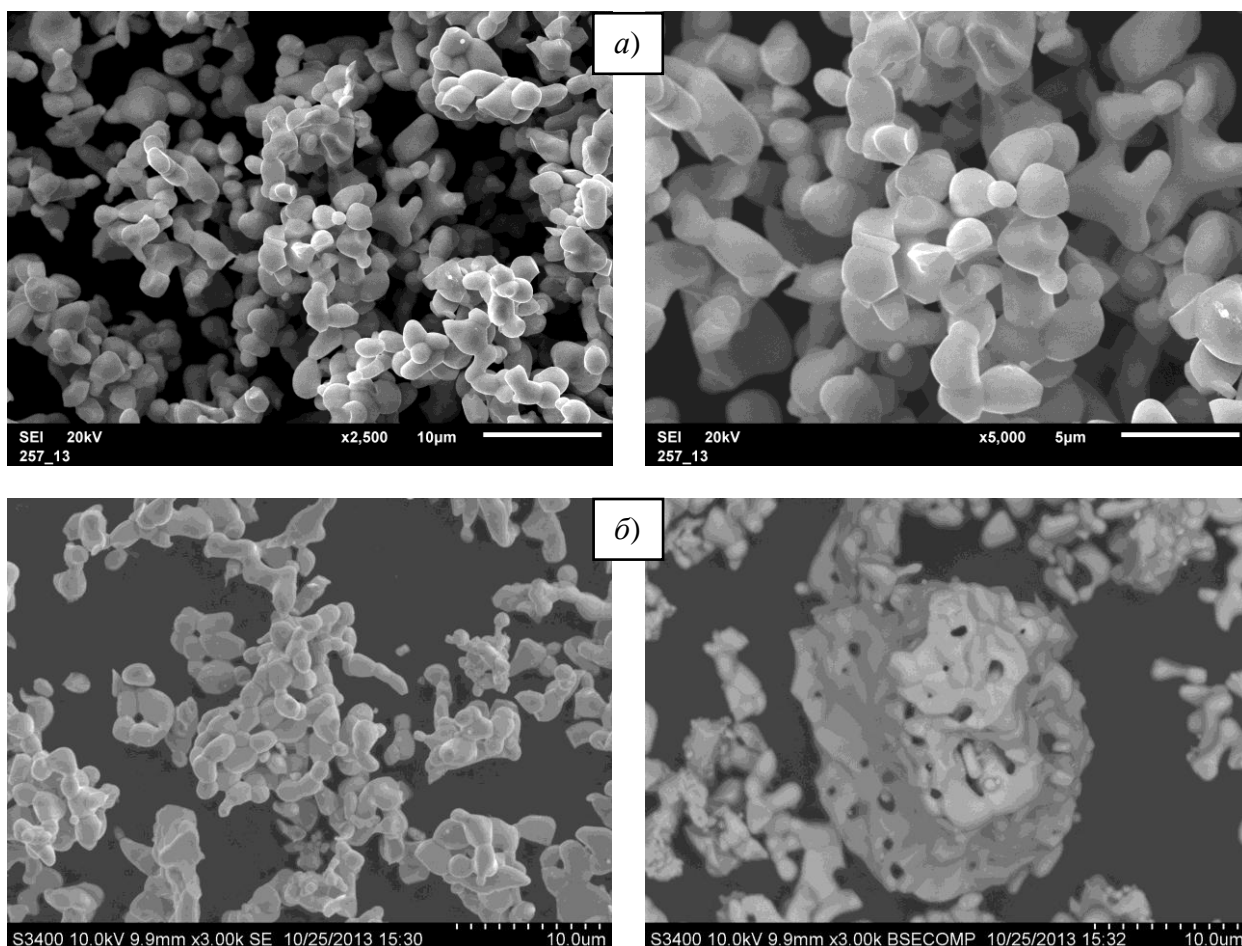


Рисунок 39 – Строение частиц порошковых сплавов: а) Nb-6,45Al; б) Nb-7,4Al

По данным ситового анализа (ГОСТ 18318), 100 % соответствующего порошка имеет размер менее 40 мкм. Тогда для количественной оценки размера частиц привлекли метод лазерной дифракции (рисунок 40). Рисунок 40 отчётливо показывает, что порошок Nb-Al с большим содержанием алюминия (7,4 % масс.) чуть крупнее порошка Nb-6,45Al: 100 % порошка Nb-7,4Al имеет размер менее 23 мкм (мода 9,35 мкм), тогда для Nb-6,45Al – менее 18 мкм (мода 7,21 мкм).

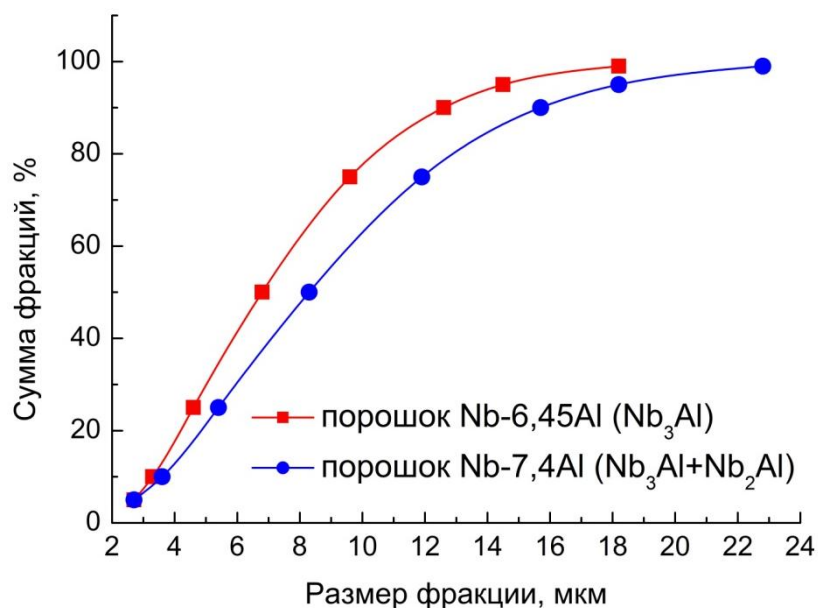


Рисунок 40 – Кумулятивная (суммарная) кривая фракционного состава порошков Nb-Al

На рисунке 41 изображена гистограмма распределения частиц, образующих агломерат (рисунок 39), по размерам. Для этого микрошлифы конкретного порошка подвергли металлографическому анализу. Установлено, что независимо от химического состава порошка средний размер крупинки, формирующей агломерат, составляет около 2,5 мкм.

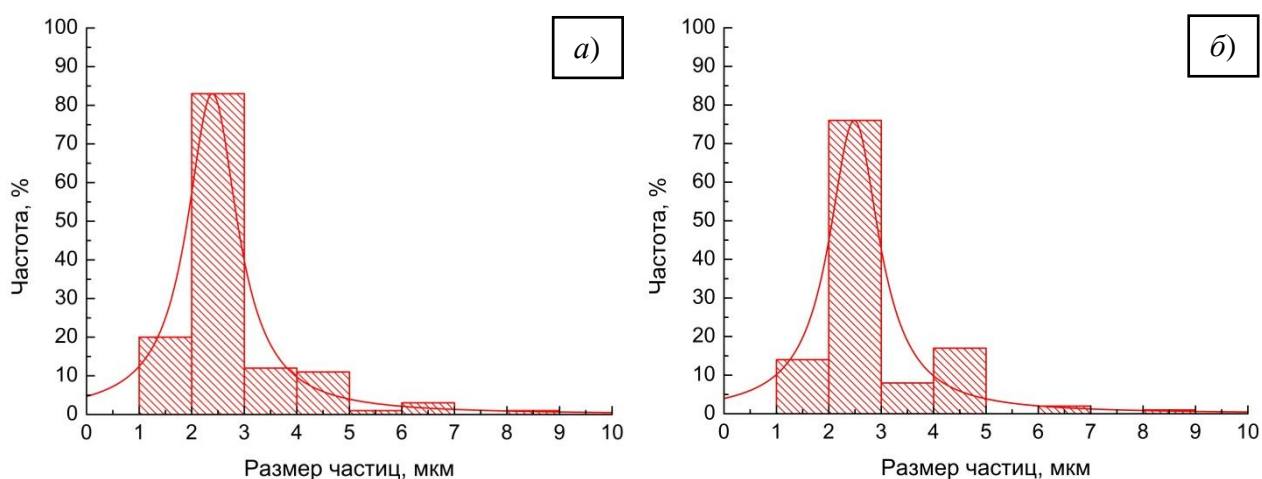


Рисунок 41 – Распределение частиц, образующих агломерат, по размерам в порошке: а) Nb-6,45Al; б) Nb-7,4Al

*Технологические свойства порошков на основе интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al. В таблице 16 представлены результаты определения некоторых технологиче-*

ских свойств гидридно-кальциевых порошков на основе интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al.

**Таблица 16 – Технологические свойства гидридно-кальциевых порошков Nb-Al**

Сплав	Фаза (% масс.)	Плотность, г/см <sup>3</sup>		Текучесть (50 г, Ø2,5 мм), с
		насыпная	после утряски	
Nb-6,45Al	100 % Nb <sub>3</sub> Al	2,04	2,57	порошки не текут
Nb-7,4Al	Nb <sub>3</sub> Al + 10 % Nb <sub>2</sub> Al	1,59	2,11	

Порошковый сплав Nb-6,45Al имеет насыпную плотность около 2,04 г/см<sup>3</sup>, что составляет 28 % от теоретической плотности. Двухфазный же порошок Nb<sub>3</sub>Al+Nb<sub>2</sub>Al характеризуется ещё меньшей насыпной плотностью – 22 % от теоретической. Если сравнивать порошки между собой, то насыпная плотность порошка Nb-6,45Al несколько больше, насыпной плотности порошка Nb-7,4Al. Все эти особенности хорошо объясняются морфологией и размером частиц (см. рисунки 39, 40). Частицы порошка интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al (Nb-6,45Al) немного меньше, чем у двухфазного образца. Это способствует достижению большей насыпной плотности друг относительно друга. Сложная и разветвлённая поверхность агломератов (см. рисунок 39) уменьшает общую величину насыпной плотности, относительно, например, порошков с округлой формой частиц, из-за сложности подстройки частиц друг к другу. В результате уменьшается общая величина насыпной плотности, относительно теоретической плотности сплава. При приложении механических колебаний плотность насыпки возрастает на 26 и 33 % для порошка Nb-6,45Al и Nb-7,4Al, соответственно. Также из-за неправильной формы частиц порошки не обладают текучестью.

На рисунке 42 демонстрируется зависимость относительной плотности порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al от внешнего давления одностороннего прессования.

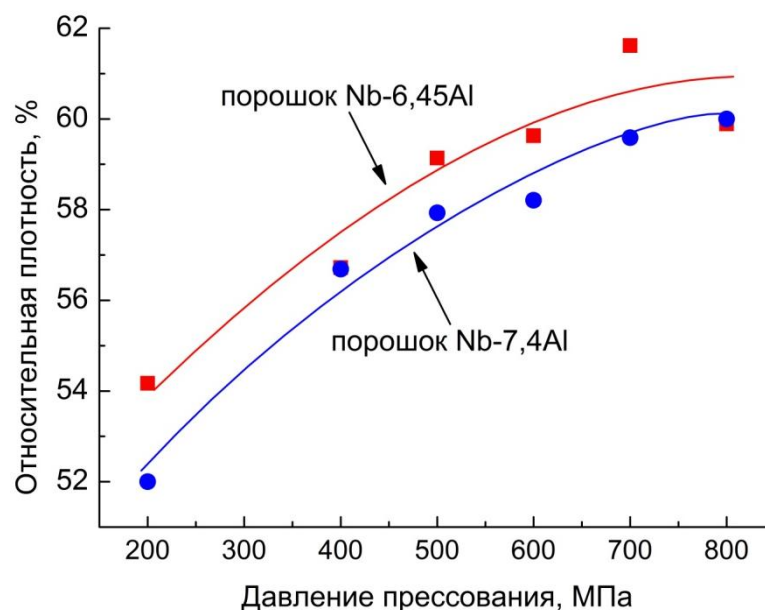


Рисунок 42 – Кривая уплотняемости гидридно-кальциевых порошков Nb-Al

Из рисунка 42 видно, что порошки характеризуются хорошей уплотняемостью, уже при довольно низком давлении одностороннего прессования (200 МПа) формируются прессовки с относительной плотностью выше 50 %. Во всём диапазоне нагрузок плотность прессованного порошка, отвечающего интерметаллиду  $Nb_3Al$  (Nb-6,45Al), была несколько выше, чем для двухфазного порошкового материала, содержащего  $Nb_2Al$  (Nb-7,4Al).

При всех использованных нагрузках получались прочные образцы, которые держали форму, осыпания кромок не происходило. Прессование в интервале 200 – 400 МПа позволяло получить прессовки с матовым цветом поверхности, в диапазоне 500 – 800 МПа образцы уже имели металлический блеск, однако они покрывались поперечными трещинами (относительно направления прессования), вероятно, из-за упругого последействия при их извлечении из матрицы. Таким образом, гидридно-кальциевые порошки Nb-Al имеют достаточную технологическую прочность после прессования для проведения последующих технологических операций, например, спекания.

По результатам исследования опубликованы следующие работы [191, 192, 219, 227, 228].

## Выводы по главе

1. Установлена принципиальная возможность синтеза тугоплавкого интерметаллида  $Nb_3Al$  в условиях гидридно-кальциевого процесса с контролируемым химическим и фазовым составом.

2. Предложена феноменологическая модель гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида  $Nb_3Al$ , состоящая из следующих основных этапов: стадия восстановления кальцием исходного оксидного сырья ( $Nb_2O_5$  и  $Al_2O_3$ ) до металлов, стадия растворения восстановленных металлов ( $Nb$  и  $Al$ ) в жидком расплаве кальция, заключительной стадией является непосредственно синтез соединения  $Nb_3Al$  в среде жидкого кальция. Модель синтеза адекватна экспериментальным данным и позволяет оценить влияние технологических факторов на качество готового продукта.

3. Показано, что с ростом температуры восстановления значительно интенсифицируется процесс формирования тугоплавкого интерметаллида  $Nb_3Al$ . Проведённые экспериментальные исследования позволили разработать оптимальный технологический режим получения порошкового интерметаллида  $Nb_3Al$  со 100 % содержанием фазы типа A15: температура восстановления должна быть не менее  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , изотермическая выдержка при температуре восстановления не менее 6 часов.

4. Показано, что в условиях гидридно-кальциевого синтеза происходит некоторая потеря алюминия по причине его взаимодействия с жидким кальцием. В ходе экспериментальных исследований было установлено влияние номинального (шихтового) состава сплава  $Nb-Al$  (до  $\sim 50\%$  масс.  $Al$ ) на конечное содержание алюминия в материале. Например, для случая синтеза сплава номинально отвечающего составу  $Nb + 7,6\%$  масс.  $Al$  ( $Nb_3Al$ ) абсолютная величина потери алюминия составляет около  $1,2\%$  масс.

5. Установлено, что водород является сопутствующей технологической примесью. В условиях гидридно-кальциевого синтеза, как правило, формируются две изоморфные фазы типа A15: твёрдый раствор водорода в  $Nb_3Al$  и гидрид  $Nb_3Al$ .

6. Изучен комплекс физико-химических и технологических свойств гидридно-кальциевых порошков на основе интерметаллида  $Nb_3Al$ . Установлено, что полученные порошки имеют относительно низкий уровень газообразующих примесей (O, N, C) и характеризуются губчатым строением частиц с размером не более 23 мкм.



#### Глава 4. Консолидация гидридно-кальциевого порошка на основе интерметаллида $Nb_3Al$

В третьей главе было показано, что гидридно-кальциевым методом возможно получить гомогенный порошок  $Nb_3Al$  с содержанием фазы типа A15 около 100 %. Следующим закономерным шагом является консолидация порошкового материала и получение плотного беспористого тела. В порошковой технологии получения интерметаллидов в компактном состоянии операция спекания осуществляется, как правило, в твёрдой фазе [229]. На практике атмосфера при спекании может быть, как инертная (Ar) или восстановительная ( $H_2$ , CO), так и вакуумная. Хорошо известно [124, 188], что среда спекания оказывает влияние на конечную пористость. При спекании в восстановительной атмосфере достигаемая плотность компактного образца больше, чем при использовании инертной среды. Однако газ, оставшийся в порах, препятствует их залечиванию на заключительных стадиях спекания [230 – 232]. В результате в материале формируется газовая пористость. Довольно быстро и полно спекание происходит в вакууме, которое, как правило, начинается при более низкой температуре и даёт повышенную плотность получаемого изделия по сравнению со спеканием в нейтральной среде. Это особенно актуально для соединения  $Nb_3Al$ , имеющего температуру плавления  $2060\text{ }^\circ\text{C}$ .

Установлено, что гидридно-кальциевые порошки интерметаллида  $Nb_3Al$  содержат довольно большое количество водорода (до 0,9 % масс.). Очевидно, что для его наиболее полного удаления необходимо применять вакуумное спекание. В виду того, что в вакууме снижается сродство металла к кислороду [233], создаются предпосылки для восстановления поверхностных оксидных плёнок (таблица 13) внутренним водородом, выделяющимся из порошкового материала.

Для получения компактных заготовок интерметаллида  $Nb_3Al$  использовали две технологические схемы: искровое плазменное спекание (ИПС) и прессование порошка с последующим его спеканием (П+С). В каждом из представленных процессов спекание осуществлялось под вакуумом.

Таким образом, в данной главе изложены результаты исследования процесса консолидации гидридно-кальциевых порошков на основе интерметаллида  $Nb_3Al$ .

#### 4.1 Консолидация гидридно-кальциевого порошка $Nb_3Al$ методом искрового плазменного спекания

Для получения компактных образцов методом искрового плазменного спекания (ИПС) был использован порошок Nb-6,45Al (таблица 11). На рисунке 43 показана фотография указанного порошка в состоянии свободной насыпки. Порошок Nb-7,4Al выглядит аналогичным образом.



Рисунок 43 – Свободно насыпанный порошок Nb-6,45Al, полученный гидридно-кальциевым методом

В таблице 17 представлены использованные режимы консолидации. В первом эксперименте температура спекания составляла величину  $\sim 0,89$  от  $T_{пл}$  интерметаллида  $Nb_3Al$ , поскольку известно, что уплотнение при твёрдофазном спекании наиболее полно протекает при температуре, близкой к линии солидус [124, 188].

Таблица 17 – Режимы искрового плазменного спекания порошка Nb-6,45Al

№ опыта/образца	$T_c, ^\circ C$	$T_c/T_{пл}$	$\tau_c, \text{мин.}$	Внешнее давление, МПа	$V_{наг}, ^\circ C/\text{мин}$	Вакуум в камере, Па
1	1800	0,89	30	50	200	20 – 40
2	1550	0,78	10		50	
3	1550		10		10	

На рисунке 44 представлен типичный внешний вид заготовок Nb<sub>3</sub>Al сразу после спекания, ручной зачистки поверхности алмазным инструментом и электроэрозионной резки на опытные образцы. В среднем заготовки имели массу 30 – 33 грамма, Ø20 – 21 и высоту 13 – 14 мм.

#### Графитовая бумага

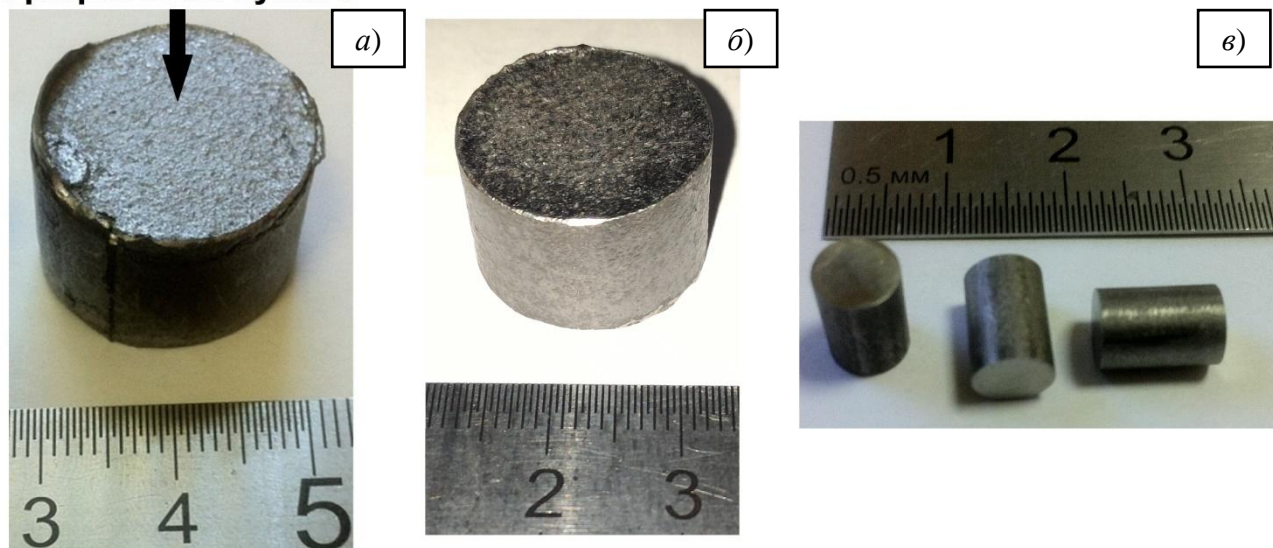
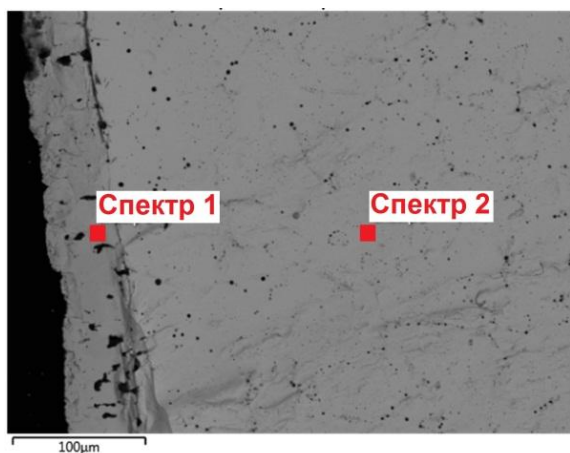


Рисунок 44 – Внешний вид компактных образцов из порошка Nb-6,45Al после:  
а) ИПС; б) зачистки поверхности; в) электроискровой резки

Технологической особенностью искрового плазменного спекания является то, что пресс-форма и пуансоны выполнены из графита. Это может оказать влияние на фазовый состав получаемого продукта, так как ниобий является сильным карбидообразующим элементом [34, 234]. Взаимодействуя с углеродом, ниобий формирует два тугоплавких карбида: Nb<sub>2</sub>C ( $T_{пл} = 2538$  °С) и NbC ( $T_{пл} = 3614$  °С) [56, 235]. В работах [236, 237] сообщается, что компактный ниобий начинает непосредственно взаимодействовать с углеродом при температуре выше 1200 °С, активное формирование монокарбида NbC происходит при очень высоких температурах 1800 – 2400 °С. Соответственно, можно ожидать, что ниобий, входящий в состав Nb<sub>3</sub>Al (сплав Nb-6,45Al), начнёт реагировать с углеродом матрицы.

Для установления факта карбидизации поверхности сплава Nb-6,45Al в ходе ИПС и изучения микроструктуры, исходную заготовку №1 разрезали на

две части по диаметру. На одной из поверхностей реза приготовили микрошлиф для электронно-микроскопических исследований (рисунок 45).



Микрорентгеноспектральный анализ кромки

Спектр №	% атомный			Фаза
	Al	Nb	C	
1	--	48,9	51,1	NbC
2	18,6	81,4	--	Nb <sub>3</sub> Al

Рисунок 45 – Электронно-микроскопические исследования кромки компактной заготовки №1

Рисунок 45 даёт ясно понять, что поверхностный слой на глубину 50 – 100 мкм насыщается углеродом с образованием карбида NbC. В остальном объёме следов карбидной фазы обнаружено не было.

Для уменьшения процесса карбидизации поверхности заготовок приняли решение понизить температуру спекания с 1800 до 1550 °С и время выдержки с 30 до 10 минут.

В таблице 18 представлены результаты рентгенофазового анализа зачищенной поверхности заготовки №2. Как видно из таблицы 18, уменьшение температуры и времени спекания не привело к подавлению процесса насыщения поверхности углеродом. Отчётливо идентифицируется присутствие карбидов Nb<sub>2</sub>C и NbC.

Таблица 18 – Рентгенофазовый анализ зачищенной поверхности образца №2

№ заготовки	Фаза	Тип решётки	% масс.	Периоды, нм
2	Nb <sub>3</sub> Al	A15	80	$a = 0,5213$
	Nb	A2	10	$a = 0,3292$
	Nb <sub>2</sub> C	L'3	5	$a = 0,3128;$ $c = 0,4979$
	NbC	B1	5	$a = 0,4464$

Для компактной заготовки №3 провели измерение микротвёрдости от поверхности вглубь образца (заготовку также разрезали на две части и приготовили микрошлиф). Результаты представлены на рисунке 46. Поскольку карбиды ниобия характеризуются высокой микротвёрдостью [75, 238], то их появление в структуре отразится в повышении общей твёрдости сплава, что и наблюдается на рисунке 46. Микротвёрдость поверхностного слоя составляет величину порядка 1500 – 1550 МПа и довольно интенсивно падает с удалением от поверхности. На расстоянии более 150 – 200 мкм от кромки заготовки №3 микротвёрдость выходит на установившийся уровень  $818 \pm 34$  МПа.

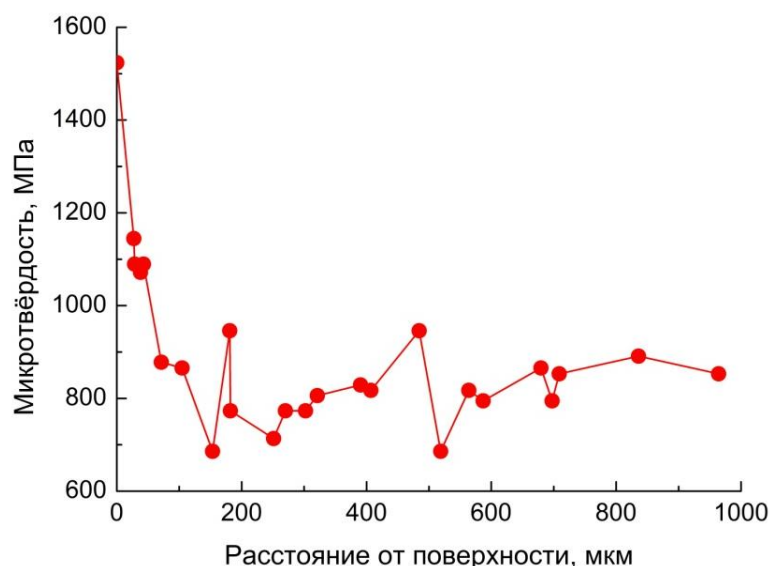


Рисунок 46 – Изменение микротвёрдости заготовки №3 по длине

Таким образом, независимо от режима консолидации (таблица 17) в условиях искрового плазменного спекания порошка сплава Nb-6,45Al происходит карбидизация поверхности компактной заготовки на глубину до 200 мкм с формированием карбидов Nb<sub>2</sub>C и NbC. Отсутствие эффекта сокращения науглероживания от уменьшения температуры и времени спекания, наиболее вероятно, связано с тем, что в опытах №№2 и 3 (таблица 17) была снижена скорость нагрева, относительно режима №1, а также с высокой реакционной способностью ниобия.

Для изучения физико-химических и механических свойств компактных заготовок были вырезаны соответствующие образцы с отступом от поверхности около 1000 мкм (1 мм).

На рисунке 47 изображены рентгенограммы компактных образцов №№2 и 3 в сравнении с порошковым состоянием. Исходный порошок состоял только из двух изоморфных фаз типа A15:  $Nb_3Al(H)$  и  $Nb_3AlH_x$  с периодами решётки  $a = 0,5238$  и  $a = 0,5312$  нм, соответственно (таблица 11). Видно, что после спекания существенно уменьшается размытость линий, дифракционный максимум смещается в сторону большего угла  $2\theta$ . Всё это описывает состояние, при котором исчезают водородсодержащие фазы на основе  $Nb_3Al$ , увеличивающие параметр решётки. Однако заметно появление отражений от ОЦК фазы ниобия.

В таблице 19 демонстрируются результаты расшифровки рентгенограмм заготовок №№1 – 3. Там же представлены данные газового анализа. Как видно из таблицы 19, после спекания образцы становятся двухфазными. Доминантной фазой в структуре является интерметаллид  $Nb_3Al$  с параметром решётки фактически равным табличному значению [169]. Вторая фаза представлена ниобием. Ниобий имеет период решётки значительно меньший, чем его табличное значение ( $a = 0,33063$  нм [239]). Согласно литературными данными [205], это обусловлено формированием твёрдого раствора Al в Nb, так как растворение алюминия в ниобии ведёт к уменьшению периода решётки последнего. Очевидно, что появление твёрдого раствора Nb(Al) связано с испарением алюминия в ходе ИПС.

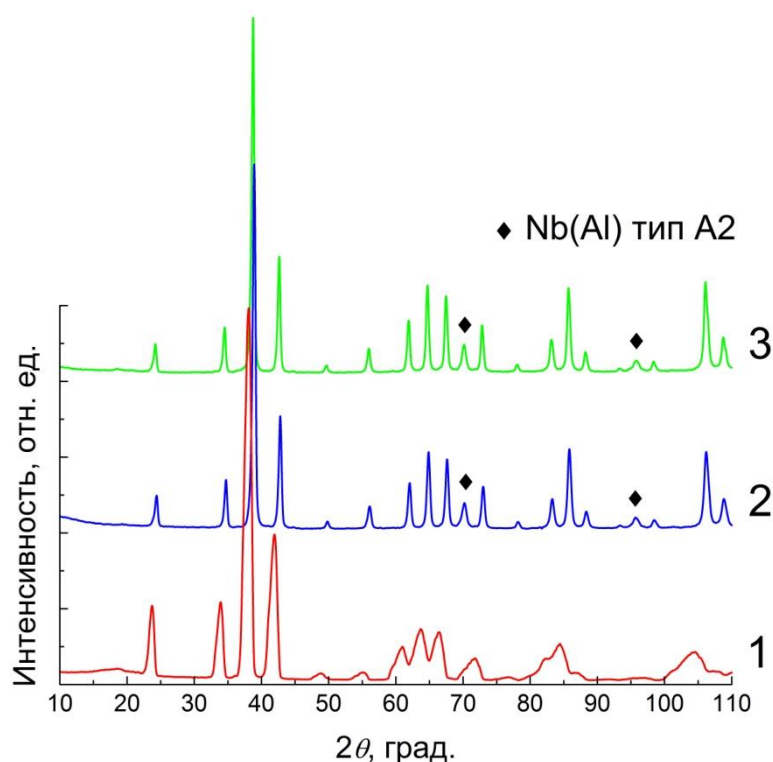


Рисунок 47 – Рентгенограммы:  
**1** – исходный порошок Nb-6,45Al; **2** – компактный образец №2;  
**3** – компактный образец №3

**Таблица 19 – Фазовый и газовый составы компактных образцов, полученных ИПС**

№ образца	Фазовый состав							
	Фаза		% масс.		Периоды, нм			
1	Nb <sub>3</sub> Al (тип A15)		95		a = 0,5190			
	Nb (тип A2)		5		a = 0,3288			
2	Nb <sub>3</sub> Al (тип A15)		90		a = 0,5190			
	Nb (тип A2)		10		a = 0,3286			
3	Nb <sub>3</sub> Al (тип A15)		85		a = 0,5191			
	Nb (тип A2)		15		a = 0,3286			
№ образца	Газовый состав, % масс.							
	кислород		азот		углерод		водород	
	до ИПС	после	до ИПС	после	до ИПС	после	до ИПС	после
1		0,412		0,092		0,092		0,0008
2	0,260	0,395	0,028	0,016	0,067	0,069	0,38	0,0005
3		0,317		0,015		0,049		0,0017

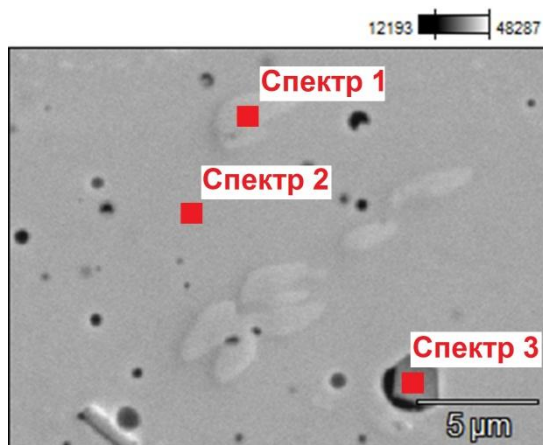
После спекания концентрация водорода снизилась на несколько порядков, относительно порошкового состояния. Содержание азота и углерода практически не изменилось. Однако происходит небольшое окисление, что связано с относительно низким вакуумом в камере (таблица 17).

На рисунке 48 представлены результаты электронно-микроскопического исследования компактных образцов №№1 – 3.

Изучение микроструктуры образцов №№1 и 3 в режиме отраженных электронов, то есть когда реализуется максимальный фазовый контраст, выявило, что она состоит трёх основных составляющих: светло-серого (твёрдый раствор Al в Nb), тёмно-серого (интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al) и чёрного (оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) цвета. Пластинчатые выделения твёрдого раствора Nb(Al) и глобулярные включения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равномерно распределены в матрице из Nb<sub>3</sub>Al. В некоторых случаях чёрные включения – это поры. Для образца №2 (рисунок 48, б) построили карту распределения элементов (Nb, Al, O), которая наглядно показала, что наблюдается полное совпадение зон локального обогащения по алюминию и кислороду. Состав данных включений также отвечал оксиду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работах [69, 104, 240, 241] сообщается, что при получении компактного Nb<sub>3</sub>Al различными методами порошковой металлургии очень сложно избавиться от присутствия включений оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это происходит по причине низкой растворимости кислорода в соединении Nb<sub>3</sub>Al [224] и высокой термодинамической стабильности фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [240]. Подобная картина наблюдается и в нашем случае, и согласуется с результатами фракционного газового анализа исходного порошка, показавшими, что основная часть от общего содержания кислорода находится в форме оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.





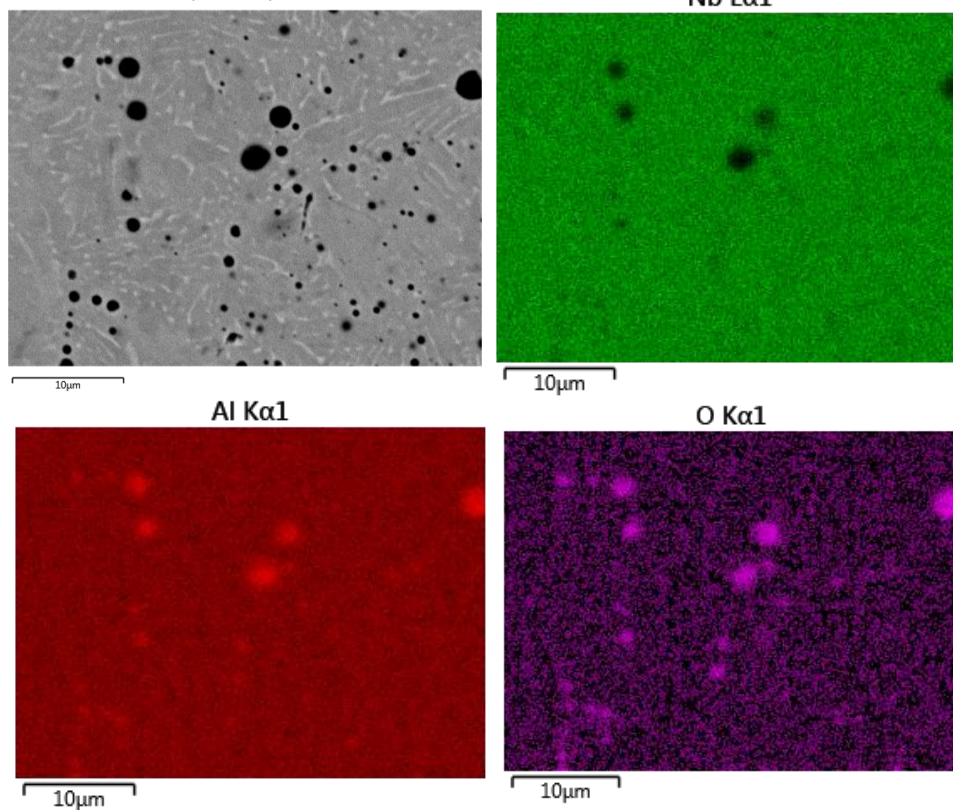
a)

Микрорентгеноспектральный анализ

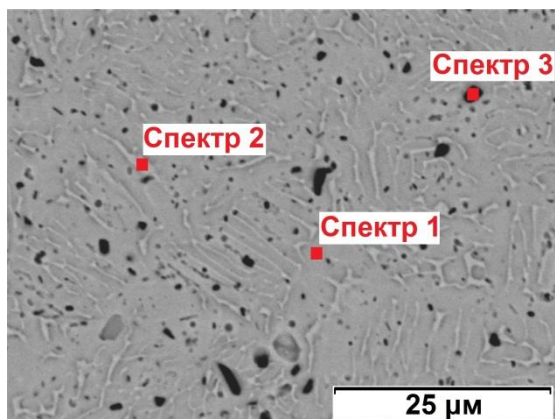
Спектр №	% атомный			Фаза
	Al	Nb	O	
1	2,4	97,6	--	Nb(Al)
2	20,7	79,3	--	Nb <sub>3</sub> Al
3	39,0	0,4	60,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Карта распределения элементов (Nb, Al, O)

Электронное изображение 1



б)



в)

Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный			Фаза
	Al	Nb	O	
1	19,52	80,48	--	Nb <sub>3</sub> Al
2	15,39	84,61	--	Nb <sub>3</sub> Al+Nb(Al)
3	37,3	0,7	61,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Рисунок 48 – Электронно-микроскопические исследования образцов: а) №1; б) №2; в) №3

Рисунок 49 иллюстрирует микроструктуру образцов, которая формируется в ходе искрового плазменного спекания порошка Nb-6,45Al, на примере образца №3. Видно, что материал характеризуется высокодисперсной пластинчатой микроструктурой.

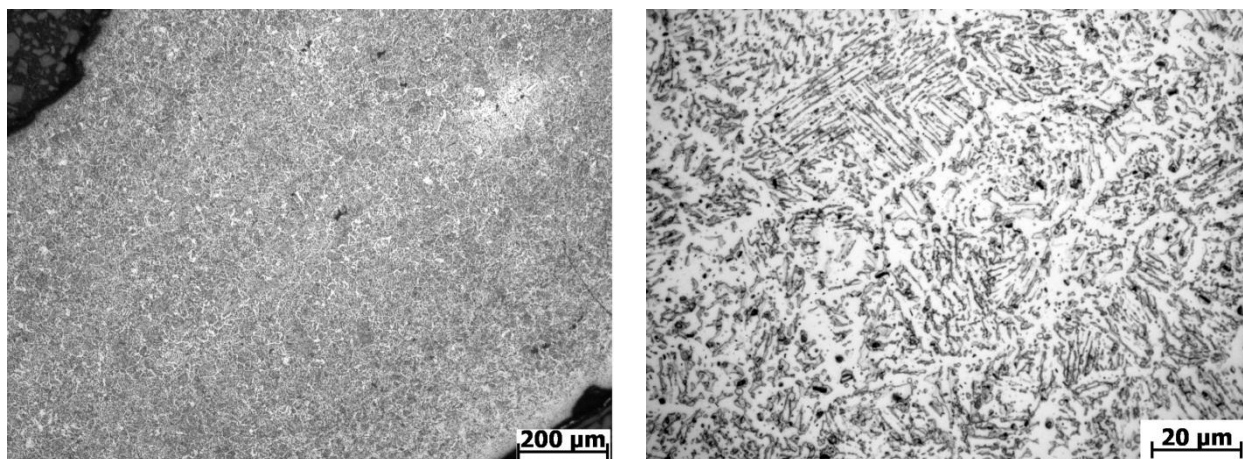


Рисунок 49 – Травлёная микроструктура образца №3, полученного ИПС

Фактическую плотность полученных образцов определяли гидростатическим методом по ГОСТ 18898. Для расчёта пористости сплава необходимо знать его теоретическую плотность. Согласно таблице 19, изготовленные образцы являются двухфазными: Nb<sub>3</sub>Al + Nb(Al). Анализ научно-технической литературы показал, что отсутствуют данные о плотности сплавов Nb<sub>3</sub>Al + Nb(Al). Считая плотность двухфазного сплава аддитивной величиной, можно легко оценить его плотность, зная удельный вес каждой из составляющих. Плотность Nb<sub>3</sub>Al известна и составляет 7,29 г/см<sup>3</sup> [65]. Плотность твёрдого раствора Nb(Al) можно рассчитать через его химический состав [242]. Согласно новым данным [243 – 245], максимальная растворимость алюминия в твёрдом растворе на основе ниобия составляет около 3 % ат. Тогда плотность твёрдого раствора Nb, содержащего 3 % ат. Al составит 8,39 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, есть все слагаемые для оценки пористости соответствующего двухфазного сплава Nb<sub>3</sub>Al + Nb(Al) (таблица 19).

В таблице 20 сведены данные об измеренной плотности образцов, рассчитанной теоретической плотности (с учётом погрешности определения фа-

зового состава) сплава и пористости. Долю открытой пористости определяли по ГОСТ 26450.1. Видно, что независимо от режима спекания образцы получились фактически беспористыми. Наиболее вероятно, такой результат обусловлен наличием внешнего давления (50 МПа) при спекании, которое повышает скорость уплотнения [246]. В работах [180, 181] также отмечается, что в условиях искрового плазменного спекания, когда температура спекания выше 1500 °С, возможно получить практически беспористый Nb<sub>3</sub>Al. В первом случае исходный порошок Nb<sub>3</sub>Al получали механическим легированием [180], во втором – методом гидрирования-дегидрирования литой заготовки [181].

**Таблица 20 – Оценка пористости компактных образцов, полученных ИПС**

№ образца	Измеренная плотность, г/см <sup>3</sup>	Рассчитанная плотность, г/см <sup>3</sup>	Общая пористость, %	Открытая пористость, %
1	7,38 ± 0,03	7,34 ± 0,14	<2	0
2	7,47 ± 0,03	7,43 ± 0,14		
3	7,52 ± 0,03	7,46 ± 0,14		

Обобщая накопленный материал, можно заключить, что гидридно-кальциевый порошок Nb-6,45Al поддается консолидации в условиях искрового плазменного спекания (ИПС). Достигается уровень плотности не менее 98 %. В ходе спекания полностью разлагаются гидридные фазы на основе Nb<sub>3</sub>Al, концентрация водорода падает на несколько порядков, относительно исходного порошкового состояния.

Установлено, что в процессе спекания порошка Nb-6,45Al в графитовой матрице происходит науглероживание поверхности компактной заготовки на глубину, не превышающую 200 мкм, что необходимо учитывать при подготовке образцов для испытаний.

Главной особенностью вакуумного спекания порошка Nb-6,45Al является процесс испарения алюминия, сопровождающийся появлением твёрдого раствора на основе Nb. Электронно-микроскопическим исследованием компактных образцов установлено, что твёрдый раствор Nb(Al) имеет пластин-

чатую морфологию и распределён однородно в матрице из  $Nb_3Al$ . Литературный поиск по данной проблеме показал, что действительно в сплавах Nb-Al в процессе вакуумного спекания получает развитие процесс испарения Al [247, 248].

Показано, что в ходе спекания формируется оксид  $Al_2O_3$ , что является распространённым явлением при получении компактного  $Nb_3Al$  методами порошковой металлургии. Электронно-микроскопическим исследованием определено, что включения  $Al_2O_3$  имеют, как правило, глобулярную форму со средним размером до 5 мкм и равномерно распределены в металлической матрице.

#### **4.2 Консолидация гидридно-кальциевого порошка на основе интерметаллида $Nb_3Al$ методом прессования и спекания**

В данном разделе представлены результаты исследования физико-химических свойств компактных образцов, полученных посредством прессования гидридно-кальциевого порошка сплава Nb-Al с последующим вакуумным спеканием (П+С).

Для исследования процесса спекания микронного порошка Nb-6,45Al *in situ* (рисунок 39, а) провели нагрев прессовки ( $5 \times 5 \times 15$  мм) с начальной плотностью 0,54 отн. ед. в дилатометре в токе аргона. Прессовку получали при помощи одностороннего прессования под нагрузкой 200 МПа. Данный эксперимент был необходим для того, чтобы оценить температуру, при которой тугоплавкие частицы  $Nb_3Al$  начнут спекаться. На рисунке 50 проиллюстрированы полученные данные.

Установлено, что в процессе нагрева со скоростью 10 °С/мин до температуры 1235 °С происходит физическое расширение прессованной заготовки (рисунок 50, а). Однако в интервале 450 – 650 °С наблюдается некоторое уменьшение длины прессовки, после чего опять возобновляется её рост.

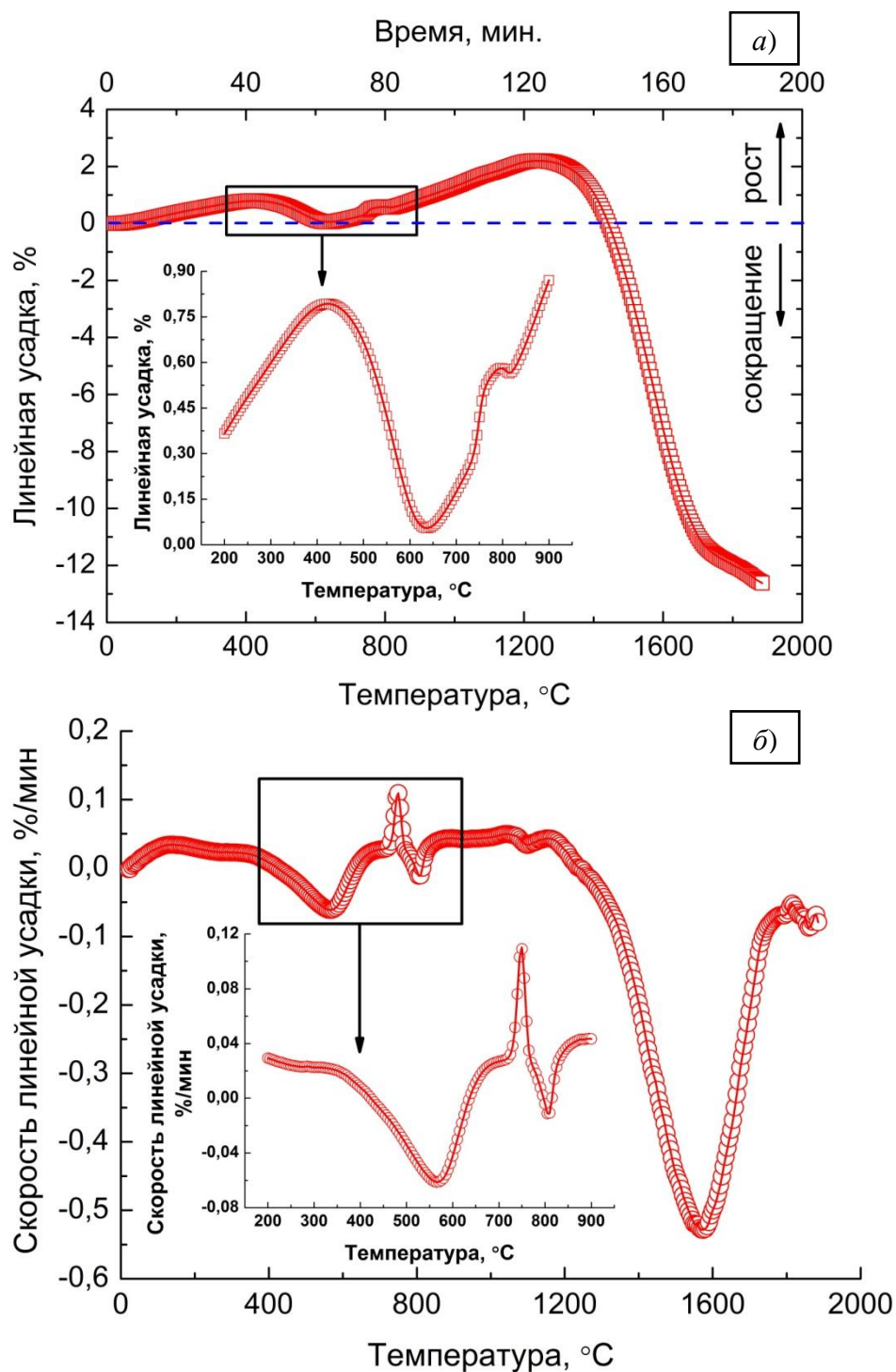


Рисунок 50 – Дилатометрическое исследование спекания порошка Nb-6,45Al *in situ*: а) линейная усадка; б) скорость линейной усадки

При этом максимальная скорость сокращения длины соответствует температуре 565 °С (рисунок 50, б). Наиболее вероятно, этот эффект обусловлен разложением фаз, содержащих водород:  $Nb_3Al(H)$  и  $Nb_3AlH_x$  (таблица 11), так как в работах [209, 210] показано, что разложение гидроксида на основе  $Nb_3Al$  происходит в диапазоне 510 – 700 °С с максимальной скоростью десорбции

водорода около 555 °С (по данным дифференциальной сканирующей калориметрии). Начиная с 1235 до 1850 °С, фиксируется существенное сокращение длины образца, то есть обнаруживается усадка прессованного порошка Nb-6,45Al. Наибольшая скорость линейной усадки происходит при температуре 1575 °С (рисунок 50, б).

Таким образом, прессованный при 200 МПа порошок Nb-6,45Al с начальной плотностью 0,54 отн. ед. даёт усадку при гомологической температуре  $0,65 \cdot T_{пл}$ , максимальная скорость усадки наблюдается при 0,79 от  $T_{пл}$  Nb<sub>3</sub>Al. Общая величина достигнутой линейной усадки составляет 12,6 %.

Опыт по искровому плазменному спеканию в вакууме порошка Nb-6,45Al, который отвечает 100 % фазы типа A15 Nb<sub>3</sub>Al, показал, что происходит испарение алюминия. В результате в структуре формируется твёрдый раствор Nb(Al). Очевидно, что для получения гомогенных компактных образцов Nb<sub>3</sub>Al необходимо использовать порошок с бóльшим содержанием алюминия. Этому требованию отвечает синтезированный порошковый сплав Nb-7,4Al (таблица 11).

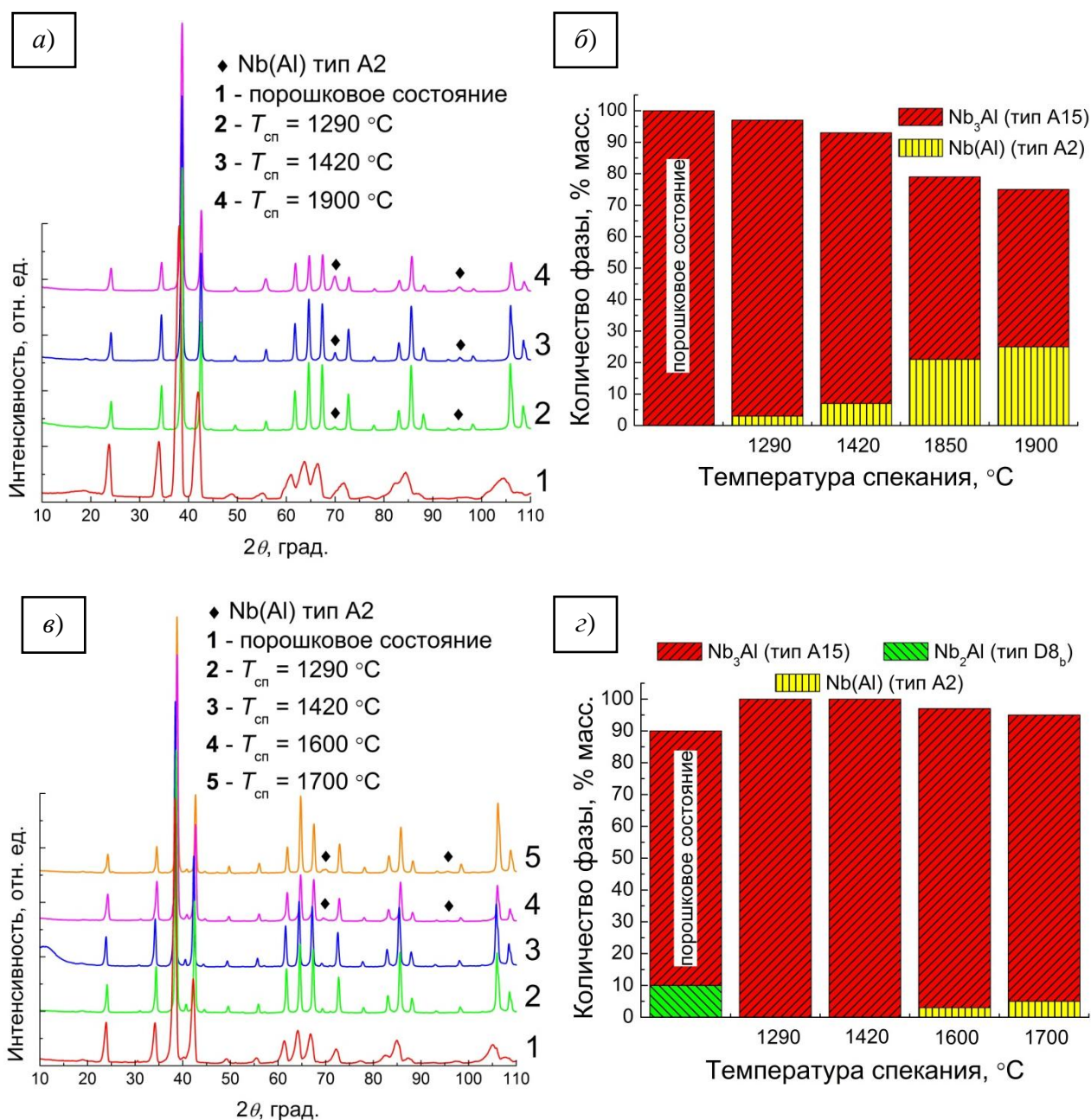
Для определения оптимальных условий консолидации повели вакуумное спекание гидридно-кальциевых порошков (таблица 11) при различных температурах (время спекания – 3 ч, вакуум 0,13 – 0,013 Па). Навеска порошка для холодного гидростатического прессования составляла ~ 900 г. После спекания получали заготовки  $\varnothing \approx 33$  и  $l \approx 150$  мм. Химический и фазовый составы в верхней, нижней и серединной частях соответствующего компактного материала статистически не отличался.

В таблице 21 и на рисунке 51 представлены результаты определения химического и фазового составов компактных образцов.

Как видно из таблицы 21, с ростом температуры спекания фактическое содержание алюминия падает, в результате в структуре образцов начинает появляться твёрдый раствор Nb(Al) (рисунок 51).

**Таблица 21 – Химический состав компактных образцов Nb-Al, полученных по технологии прессования и вакуумного спекания**

% масс. Al в исходном порошке	$T_c, ^\circ\text{C}$	% масс. Al в компактном образце
6,45	1290	$5,88 \pm 0,33$
	1420	$5,62 \pm 0,33$
	1850	$4,96 \pm 0,33$
	1900	$4,74 \pm 0,33$
7,40	1290	$6,56 \pm 0,33$
	1420	$6,40 \pm 0,33$
	1600	$5,86 \pm 0,33$
	1700	$5,77 \pm 0,33$



**Рисунок 51 – Влияние температуры спекания на фазовый состав компактных образцов:**  
 а), в) – рентгенограммы; б), г) – фазовый состав  
 а), б) – исходный порошок Nb-6,45Al; в), г) – исходный порошок Nb-7,4Al

При вакуумном спекании порошка Nb-6,45Al фиксируется появление твёрдого раствора Nb(Al) при любой из выбранных температур спекания. Это ясно видно из рентгенограмм компактных образцов (рисунок 51, а) – по мере повышения температуры спекания интенсивность отражений от ОЦК ниобия растёт и, соответственно, растёт и его количество в структуре. Во всех случаях, фазы Nb<sub>3</sub>Al и Nb(Al) имели период решётки 0,5192 и 0,3294 нм, соответственно.

Вакуумное спекание порошкового сплава Nb-7,4Al, находящегося в двухфазной области Nb<sub>3</sub>Al + Nb<sub>2</sub>Al, имеет полезное с технологической точки зрения свойство. В результате испарения алюминия происходит его перераспределение в материале, приводящее к исчезновению фазы Nb<sub>2</sub>Al, и формирование структуры, представленной интерметаллидом Nb<sub>3</sub>Al (рисунок 51, в и г). При температурах спекания 1290 – 1420 °С наличествует только одна фаза – Nb<sub>3</sub>Al типа A15. С повышением температуры до 1600 – 1700 °С в структуре обнаруживается твёрдый раствор Nb(Al). Однако его количество находится на пределе чувствительности метода, и детектирование обусловлено лишь очевидным присутствием слабых отражений от ОЦК фазы ниобия на рентгенограммах компактных образцов (рисунок 51, в). Интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al имел параметр решётки 0,5192 нм (для всех режимов консолидации). Очевидно, что при вакуумном спекании порошка Nb-7,4Al формируется продукт с содержанием основной фазы Nb<sub>3</sub>Al не менее 95 % масс.

Для оценки спекаемости порошка Nb-7,4Al построили кривую изотермической усадки при спекании. Результаты проиллюстрированы на рисунке 52. Как видно из рисунка, при относительно низких температурах спекания (до 1290 °С) образцы обнаруживают незначительную усадку около 4 % как в радиальном (поперёк оси цилиндра), так и линейном направлениях (вдоль оси цилиндра). С ростом температуры до 1600 – 1800 °С усадка увеличивается приблизительно в 5 раз до 18 – 23 %. Таким образом, оптимальным температурным интервалом спекания прессованного гидридно-кальциевого порошка Nb-7,4Al является диапазон от 1600 °С и выше.



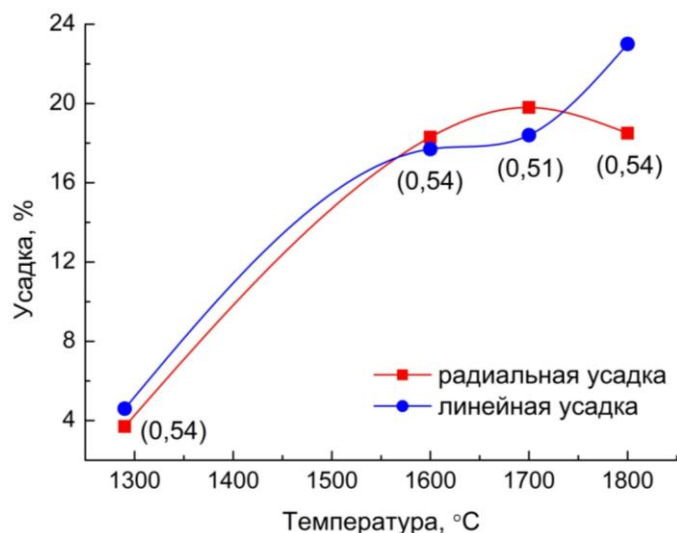


Рисунок 52 – Изотермическая усадка при спекании прессованных образцов из порошка Nb-7,4Al (в скобочках указана начальная плотность прессовки в отн. ед.).

Для компактных образцов также произвели измерение плотности гидростатическим взвешиванием (ГОСТ 18898). На рисунке 53 показано влияние температуры спекания на плотность образцов.

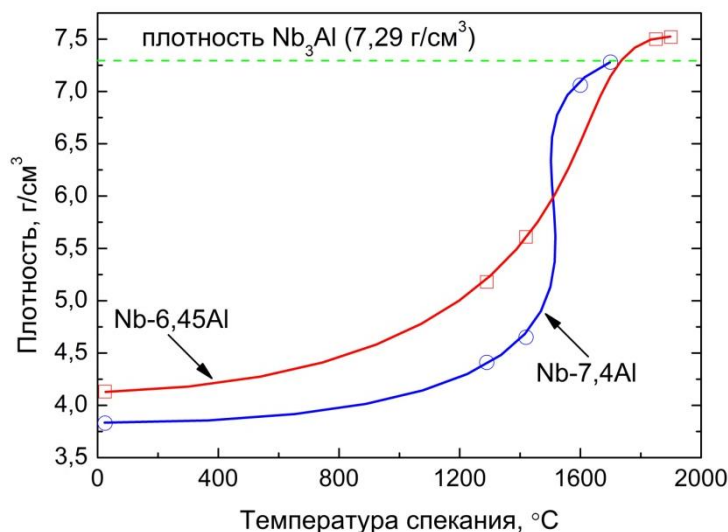


Рисунок 53 – Кривая спекания прессованных гидридно-кальциевых порошков Nb-Al (стрелкой отмечен исходный порошок)

Кривая спекания прессованных брикетов из порошков Nb-Al имеет сигмоидальный вид. Активное уплотнение начинается с температуры ~ 1300 °C, плотность компактных образцов из порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al, спечённых при максимальной температуре, составляет 7,52 и 7,28 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Очевидно, что вклад в значение конечной плотности материала, по-

мимо собственно процесса спекания (исчезновение пористости, сближение центров частиц), вносит также появление в структуре более тяжёлой фазы – твёрдый раствор Nb(Al) из-за испарения алюминия в вакууме. Кривая спекания порошков Nb-Al не выходит на постоянный уровень плотности, что обусловлено явлением угара алюминия. С дальнейшим повышением температуры при прочих равных условиях (время выдержки, степень вакуума) доля испарившегося алюминия будет только увеличиться [247, 248].

В таблице 22 представлены результаты оценки пористости компактных заготовок из порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al. Расчёт проводили, исходя из результатов рентгенофазового анализа и гидростатического взвешивания (рисунки 51 и 55). Подобно тому, как это было выполнено при расчёте пористости компактных образцов, полученных искровым плазменным спеканием (таблица 20).

**Таблица 22 – Оценка плотности компактных заготовок из порошков Nb-Al**

$T_c, ^\circ\text{C}$	Общая пористость, %	Закрытая пористость, %	Открытая пористость, %
<b>Исходный порошок: Nb-6,45Al</b>			
1290	29	20	9
1420	24	19	5
1850	3	3	0
1900	2	2	0
<b>Исходный порошок: Nb-7,4Al</b>			
1290	40	24	16
1420	36	24	12
1600	4	4	0
1700	2	2	0

Как видно из таблицы 22, до температур спекания 1420 °С, когда структура образцов представлена в основном только интерметаллидом Nb<sub>3</sub>Al типа A15, образцы имеют довольно высокую пористость. С дальнейшим ростом температуры спекания пористость значительно падает и где-то с 1600 °С становится меньше 5 %, при этом полностью исчезает открытая пористость. Таким образом, по технологии прессование + спекание (П+С) возможно получать компактные заготовки с относительной плотностью не менее 95 %.

В таблице 23 демонстрируется газовый анализ изготовленных компактных материалов из порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al. Относительно исходного порошкового состояния (таблица 12) концентрация азота и углерода в компактном теле осталась на том же уровне. Произошло сильное рафинирование материала по водороду, доля которого упала на два порядка. Содержание кислорода несколько увеличилось.

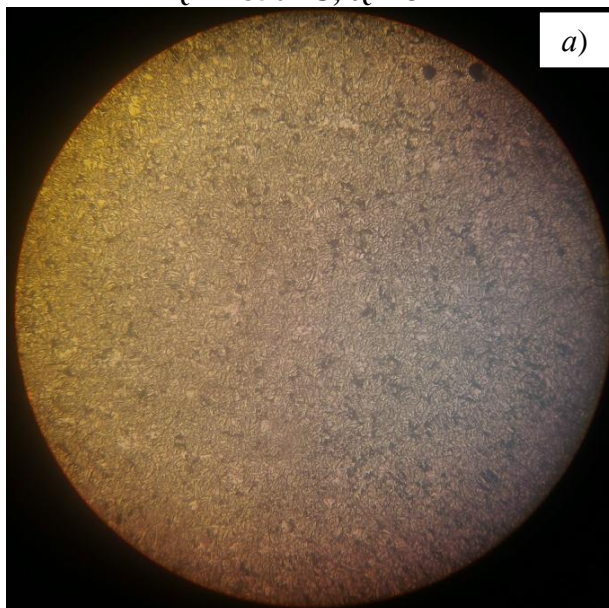
**Таблица 23 – Концентрация газообразующих примесей в компактных образцах из порошков Nb-6,45Al и Nb-7,4Al, полученных по технологии П+С**

% массовый, не более			
кислород	азот	углерод	водород
0,45	0,04	0,08	0,005

На рисунке 54 представлены микроструктуры материала, полученного из порошка Nb-6,45Al после спекания 1850 °С и порошка Nb-7,4Al после спекания 1700 °С. Рисунок даёт понять, что после спекания формируется мелкодисперсное состояние. Микроструктура имеет явно двухфазное строение с равномерным распределением второй фазы в матрице. Как правило, по границам одной составляющей располагаются выделения второй. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что пограничные выделения второй фазы представляют собой твёрдый раствор на основе ниобия (рисунок 55). В некоторых случаях в твёрдом растворе Nb(Al) присутствуют следы никеля, являющегося технологической примесью. Также в структуре присутствуют микронные включения оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 1 – 2 мкм, равномерно распределённые по всей поверхности шлифа, в количестве 2 % об.

Исходный порошок: Nb-6,45Al

$T_c = 1850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_c = 3\text{ ч}$



Исходный порошок: Nb-7,4Al

$T_c = 1700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_c = 3\text{ ч}$

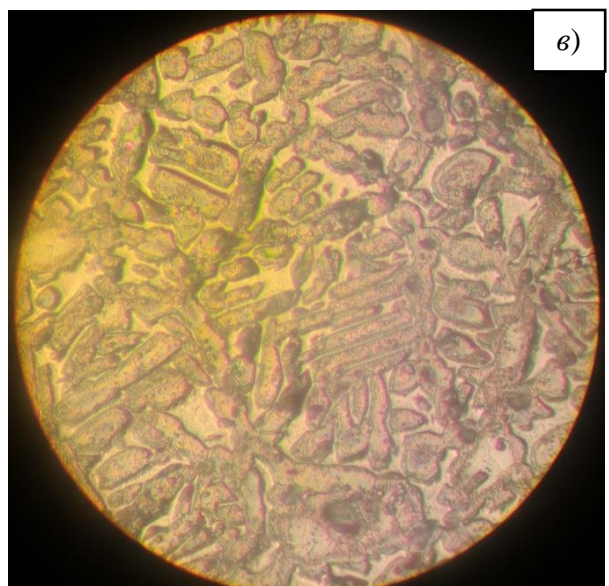
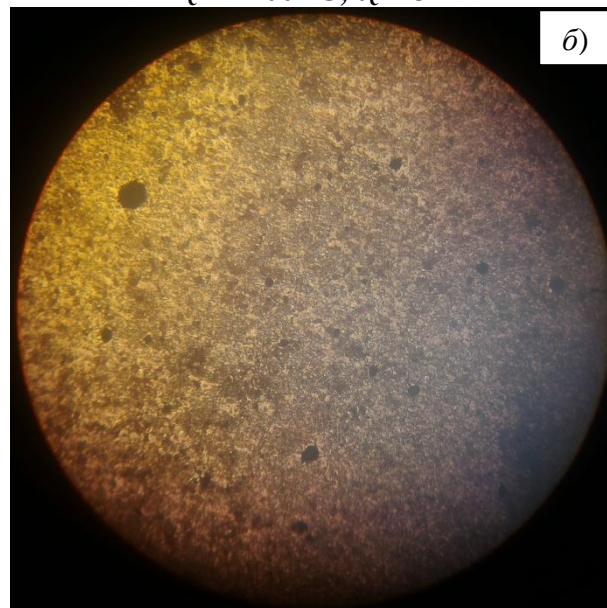
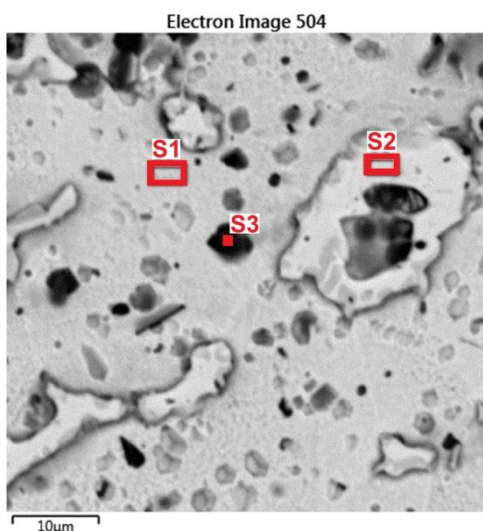


Рисунок 54 – Микроструктура компактных образцов сплавов Nb-Al после травления:

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

а), б) – увеличение  $\times 100$ ; в), з) – увеличение  $\times 1000$

Методом количественной стереографии (метод случайных секущих) произвели оценку параметров микроструктуры компактных образцов, проиллюстрированной на рисунке 54. Данные получали при анализе 205 секущих при увеличении  $\times 1000$ . В таблице 24 сведены полученные результаты. Статистическую обработку проводили с помощью пакета прикладных программ StatGraphics Centurion XV.



Микрорентгеноспектральный анализ

Спектр №	% атомный				Фаза
	Al	Nb	Ni	O	
S 1	21,18	78,82	--	--	Nb <sub>3</sub> Al
S 2	8,15	91,2	0,64	--	Nb(Al,Ni)
S 3	33,09	2,24	--	64,67	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Рисунок 55 – Микрорентгеноспектральный анализ образца, структура которого показана на рисунке 54, б и г

**Таблица 24 – Оценка параметров структуры компактных образцов Nb-Al, полученных прессованием и вакуумным спеканием порошка Nb-6,45Al и Nb-7,4Al**

Параметр	Величина
<b>Исходный порошок: Nb-6,45Al</b>	
<b>Режим консолидации: гидростатическое прессование + спекание 1850 °С, 3 часа</b>	
Средний размер зерна Nb <sub>3</sub> Al	15 ± 1 мкм
Средний геометрический размер зёрен Nb <sub>3</sub> Al	14 мкм
Минимальный размер зерна Nb <sub>3</sub> Al	2 мкм
Максимальный размер зерна Nb <sub>3</sub> Al	48 мкм
Коэффициент вариации	46,52 %
Средний размер выделений Nb(Al)	8 ± 1 мкм
Средний геометрический размер выделений Nb(Al)	6 мкм
Коэффициент вариации	85,92 %
Доля фазы Nb(Al) по данным металлографического анализа	17 % об. или 19 % масс.
Доля фазы Nb(Al) по данным рентгенофазового анализа	21 % масс.
<b>Исходный порошок: Nb-7,4Al</b>	
<b>Режим консолидации: гидростатическое прессование + спекание 1700 °С, 3 часа</b>	
Средний размер зерна Nb <sub>3</sub> Al	27 ± 1 мкм
Средний геометрический размер зёрен Nb <sub>3</sub> Al	25 мкм
Минимальный размер зерна Nb <sub>3</sub> Al	7 мкм
Максимальный размер зерна Nb <sub>3</sub> Al	64 мкм
Коэффициент вариации	35,23 %
Средний размер выделений Nb(Al)	6 ± 1
Средний геометрический размер выделений Nb(Al)	5 мкм
Коэффициент вариации	80,43 %
Доля фазы Nb(Al) по данным металлографического анализа	5 % об. или 6 % масс.
Доля фазы Nb(Al) по данным рентгенофазового анализа	5 % масс.

Из таблицы 24 ясно следует, что компактный материал, полученный как из первого, так и из второго порошка Nb-Al, отличается малым размером зерна Nb<sub>3</sub>Al с коэффициентом вариации измерений около 40 %. Согласно работе [249], такой коэффициент вариации, для случая определения размеров зёрен методом случайных секущих, говорит об однородности зёрненного строения. Фаза Nb(Al) довольно дисперсная, и отличается очень высоким коэффициентом вариации, что указывает на существенную неравноосность. Это видно из фотографий (рисунок 54). Включения Nb(Al) имеют, как правило, вытянутое строение, когда в одном измерении размер заметно больше, чем в другом. Наблюдается хорошее соответствие между количеством фазы Nb(Al), определённым металлографическим методом и рентгенофазовым анализом.

Применение порошка Nb-Al с завышенным содержанием алюминия, относительно области существования Nb<sub>3</sub>Al, является верным технологическим решением при получении образцов из Nb<sub>3</sub>Al, поскольку это смещает температуру появления твёрдого раствора алюминия в ниобии в сторону бóльших значений. Спекание порошка Nb-7,4Al при 1700 °С оптимально с точки зрения сохранения фазового состава (количество основной фазы не менее 95 % масс.) и получения продукта с остаточной пористостью на уровне 2 %.

По данной технологии (холодное гидростатическое прессование порошка Nb-7,4Al + вакуумное спекание 1700 °С) получили ряд заготовок следующих размеров: диаметр от 30 до 43 мм, высота от 80 до 200 мм. Общая масса компактного материала достигала 6 кг и в отдельности для каждой заготовки – до 2 кг. На рисунке 56 показан внешний вид спечённых заготовок. Фазовый состав компактных образцов отвечает интерметаллиду Nb<sub>3</sub>Al, количество которого не менее 95 % масс.



Рисунок 56 – Внешний вид компактных заготовок  $Nb_3Al$ , получаемых вакуумным спеканием  $1700\text{ }^{\circ}C$  прессовок из порошка  $Nb-7,4Al$ :  
а)  $\varnothing 43$ ,  $l = 204$  мм,  $m = 2,2$  кг; б)  $\varnothing 37$ ,  $l = 200$  мм,  $m = 1,5$  кг; в)  $\varnothing 30$ ,  $l = 87$  мм,  $m = 0,45$  кг

Компактный материал подвергается электроэрозионной резке и шлифованию поверхности. На рисунке 57 изображены фотографии некоторых изделий, вырезанных из исходных заготовок.

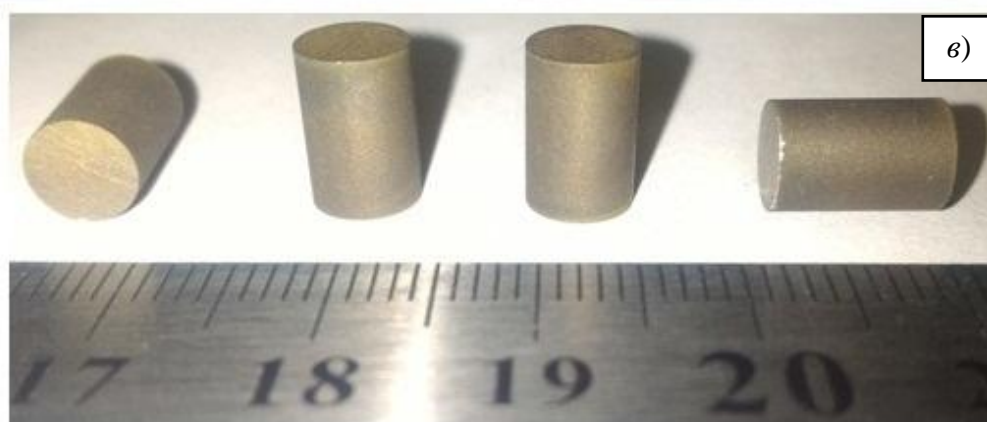


Рисунок 57 – Образцы, вырезанные из исходной заготовки  $Nb_3Al$ :  
а) электроэрозионная резка + шлифование поверхности; б) и в) электроэрозионная резка

Таким образом, по технологии прессования и вакуумного спекания возможно получить заготовки интерметаллида  $Nb_3Al$ , количество которого в структуре превышает 95 % масс. Показано, что для этого следует использовать гидридно-кальциевый порошок Nb-Al, фазовый состав которого отвечает двухфазной области  $Nb_3Al + Nb_2Al$ . В результате контролируемого испа-



рения алюминия структура компактного материала доводится до однофазного состояния ( $Nb_3Al$ ) при спекании.

Спекание гидридно-кальциевых порошков Nb-Al при температурах выше 1600 °C приводит к формированию компактного материала с пористостью не более 5 %. В структуре образцов также присутствуют включения оксида алюминия размером до 2 мкм и равномерно распределённые в объёме материала.

### **Выводы по главе**

1. Показано, что консолидация гидридно-кальциевых порошков на основе соединения  $Nb_3Al$  как по технологии искрового плазменного спекания, так и по технологии прессования порошка с последующим его спеканием позволяет получать компактные образцы с относительной плотностью не менее 95 – 98 %.

2. Показано, что при спекании под вакуумом порошков на основе интерметаллида  $Nb_3Al$  наблюдается процесс испарения алюминия, причём количество потерянного алюминия существенно зависит от температуры. Сделан важный с практической точки зрения вывод, что для получения компактной заготовки с фазовым составом, отвечающим соединению  $Nb_3Al$ , следует использовать порошок с увеличенной концентрацией алюминия относительно фазы  $Nb_3Al$ . Это позволяет контролировать химический и фазовый составы сплава на стадии консолидации.

3. Установлено, что в процессе вакуумного спекания происходит полное разложение водородсодержащих фаз:  $Nb_3Al(H)$  и  $Nb_3AlH_x$ , присутствующих в исходном порошке. Концентрация водорода в спечённом материале составляет величину не более 0,005 % масс. Также происходит некоторое рафинирование по азоту и углероду.

4. В структуре компактных заготовок, как правило, содержатся включения оксида  $Al_2O_3$  равномерно распределённые в металлической матрице. Для уменьшения количества оксидных включений необходимо использовать бо-

лее чистый по кислороду исходный порошок и оптимизировать технологию спекания.

5. Систематизируя результаты, представленные в главах 3 и 4, можно заключить, что по разработанной опытной технологии, включающей гидридно-кальциевый синтез сплава Nb-Al и консолидацию порошка (искровое плазменное спекание, прессование + вакуумное спекание), удаётся изготовить компактные заготовки Nb<sub>3</sub>Al с контролируемым химическим и фазовым составом, и плотностью не менее 98 %. Стабильность фазового состава наблюдается и при получении довольно крупных образцов массой не менее 2 кг.

## Глава 5. Свойства порошковых сплавов на основе Nb<sub>3</sub>Al

В настоящей главе показаны результаты оценки некоторых механических и физических свойств компактных образцов на основе интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al.

### 5.1 Высокотемпературные механические свойства

В качестве объекта исследования высокотемпературных механических свойств использовали образец, полученный по технологии прессования и вакуумного спекания ( $T_c = 1700$  °C,  $\tau_c = 3$  часа, вакуум 0,13 – 0,013 Па). По данным рентгенофазового анализа (рисунок 53, з) доминантной фазой в компактном материале является интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al (> 95 % масс.). Далее этот сплав будет называть Nb<sub>3</sub>Al. Микроструктура Nb<sub>3</sub>Al после спекания представлена на рисунке 56, з. В таблице 25 сведена краткая характеристика компактного образца в состоянии после спекания.

**Таблица 25 – Свойства компактного Nb<sub>3</sub>Al для высокотемпературных испытаний**

Пористость, %	Фазовый состав, % масс.	Микроструктура	Размер зерна Nb <sub>3</sub> Al, мкм
<2	Nb <sub>3</sub> Al + < 5 % Nb(Al)	равноосные зёрна Nb <sub>3</sub> Al + выделения Nb(Al) + 2 % об. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27 ± 1

Высокотемпературные механические свойства определяли на универсальном испытательном комплексе Gleeble System 3800 [250]. Эксперименты проводили под руководством и методикам, разработанным с. н. с. НИТУ «МИСиС», канд. физ.-мат. наук Коротичким Андреем Викторовичем.

На рисунке 58 демонстрируется внешний вид образцов до, после и в момент испытаний по схеме одноосного сжатия.

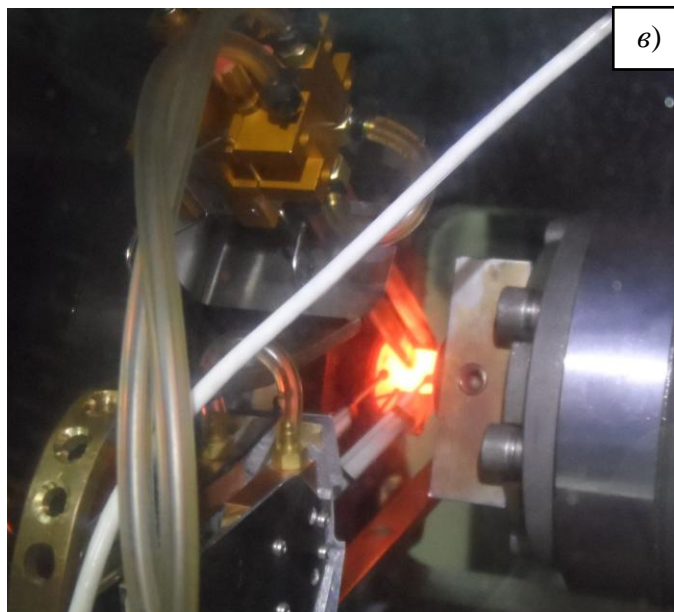
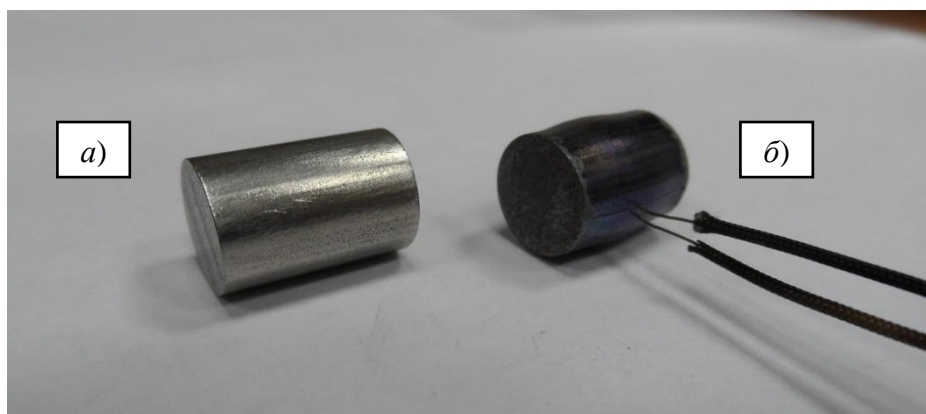


Рисунок 58 – Внешний вид компактных образцов  $Nb_3Al$ :  
а) до; б) после; в) в момент испытаний

Ползучесть сплавов, наблюдаемая при технической эксплуатации материалов, под действием определённых температурно-силовых воздействий, является одним из самых распространённых видов деформации. В настоящей работе определяли влияние температуры и внешнего усилия сжатия на скорость ползучести ( $\dot{\epsilon}$ )  $Nb_3Al$  на установившейся стадии. В таблице 26 представлены полученные экспериментальные данные.

**Таблица 26 – Влияние температуры и напряжения на скорость установившейся ползучести гидридно-кальциевого интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al**

<i>T</i> , К	$\sigma$ , МПа	$\dot{\epsilon}$ , с <sup>-1</sup>	Абсолютная ошибка, с <sup>-1</sup>
1427	150	$6,00 \cdot 10^{-7}$	$2,35 \cdot 10^{-7}$
1477		$2,62 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^{-7}$
1528		$7,93 \cdot 10^{-6}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$
1579		$3,16 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-7}$
1630		$1,11 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-7}$
1407	200	$6,45 \cdot 10^{-7}$	$3,18 \cdot 10^{-7}$
1458		$2,57 \cdot 10^{-6}$	$4,11 \cdot 10^{-7}$
1508		$7,99 \cdot 10^{-6}$	$2,13 \cdot 10^{-7}$
1559		$3,02 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-7}$
1611		$9,59 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$
1377	250	$6,25 \cdot 10^{-7}$	$2,29 \cdot 10^{-7}$
1429		$2,39 \cdot 10^{-6}$	$3,97 \cdot 10^{-7}$
1482		$9,10 \cdot 10^{-6}$	$3,16 \cdot 10^{-7}$
1535		$2,81 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-7}$
1589		$9,13 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-7}$
1352	350	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$
1397		$3,32 \cdot 10^{-6}$	$3,32 \cdot 10^{-7}$
1442		$9,41 \cdot 10^{-6}$	$4,83 \cdot 10^{-7}$
1486		$2,38 \cdot 10^{-5}$	$3,33 \cdot 10^{-7}$
1533		$6,77 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$

Для наглядности данные таблицы представили в виде рисунка 59. Величину  $\dot{\epsilon}$  откладывали в логарифмических координатах. Экспериментальные зависимости в координатах  $\lg \dot{\epsilon} - \sigma$  или  $\lg \dot{\epsilon} - T$  имеют характер, близкий к линейному. Как видно из рисунка 59, скорость ползучести довольно сильно чувствительна к температуре испытания нежели, чем к внешнему напряжению, что согласуется с видом функциональной зависимости  $\dot{\epsilon} = f(T, \sigma)$  [251].

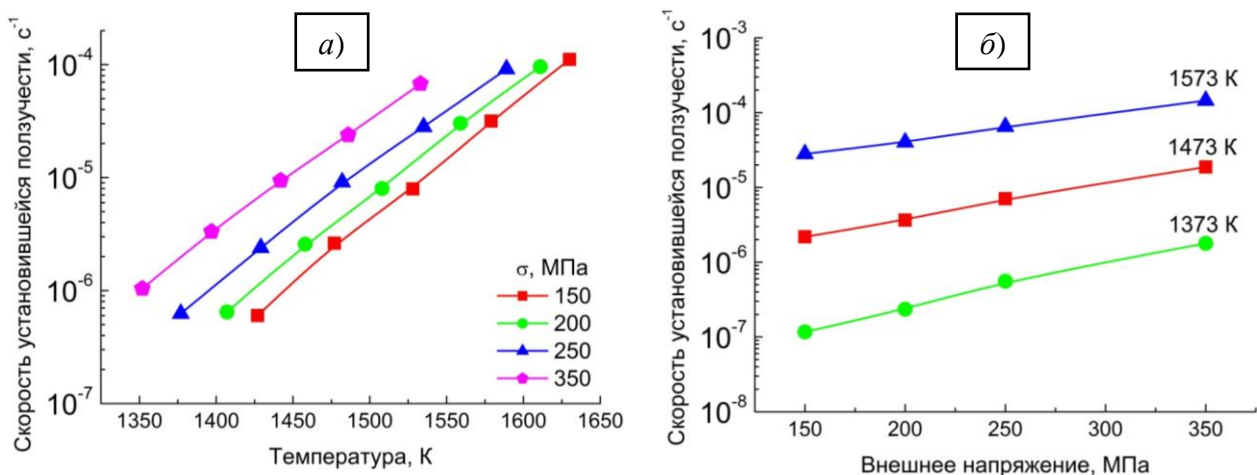


Рисунок 59 – Зависимость скорости ползучести компактного интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al от: а) температуры; б) напряжения

Данные рисунка 59 сравнили с результатами испытаний на ползучесть (в условиях сжатия) аналогичного по фазовому составу сплава (Nb<sub>3</sub>Al + Nb(Al)), а также других материалов, имеющих кристаллическую структуру типа A15 [152, 154]. Авторы работ [152, 154] сообщают, что интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al, содержащий несколько массовых процентов твёрдого раствора Nb(Al), изготавливали дуговой плавкой (сплав Nb-18Al). Фаза Nb(Al) в структуре литого и отожжённого Nb<sub>3</sub>Al, как и в нашем случае, присутствует в виде тонких прослоек по границам зёрен. Поры отсутствовали. На рисунке 60, а показано влияние напряжения и температуры на скорость установившейся ползучести широкого круга веществ с решёткой типа A15, в том числе и сплава Nb-18Al.

В работах [152, 154] отмечается, что Nb<sub>3</sub>Al имеет довольно высокое сопротивление ползучести при температурах 1000 – 1200 °С и напряжениях 130 – 220 МПа (рисунок 60, а). По нашим данным (рисунок 59, а), гидридно-кальциевый интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al в похожих температурно-силовых условиях характеризуется меньшей скоростью ползучести на установившейся стадии. Однако для более точного сравнения, экспериментальные данные, полученные при температуре 1473 К, построили в одном масштабе с литературными (рисунок 60, б). Наглядно видно, что по сопротивлению ползучести интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al, изготовленный по опытной порошковой технологии

(гидридно-кальциевый синтез порошка Nb-Al + прессование и вакуумное спекание), не уступает литому соединению Nb<sub>3</sub>Al.

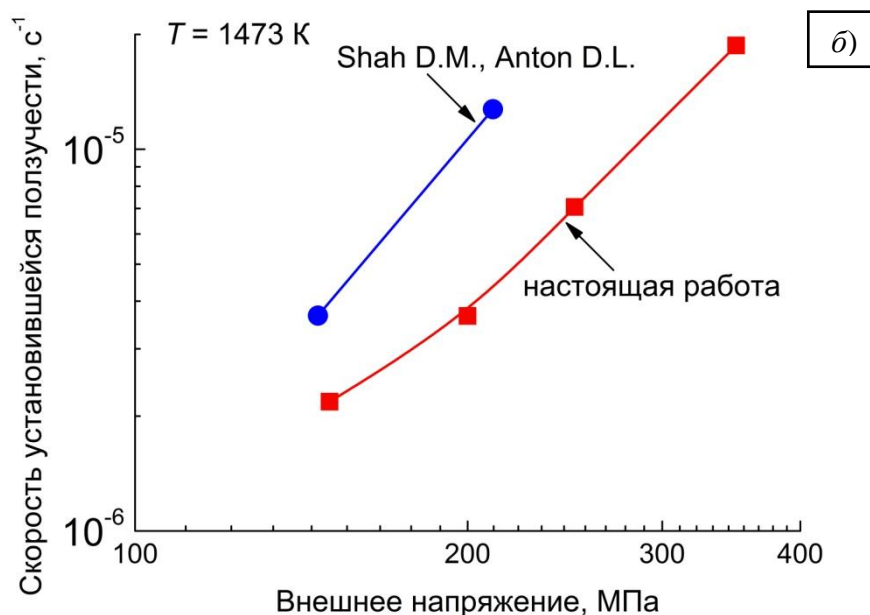
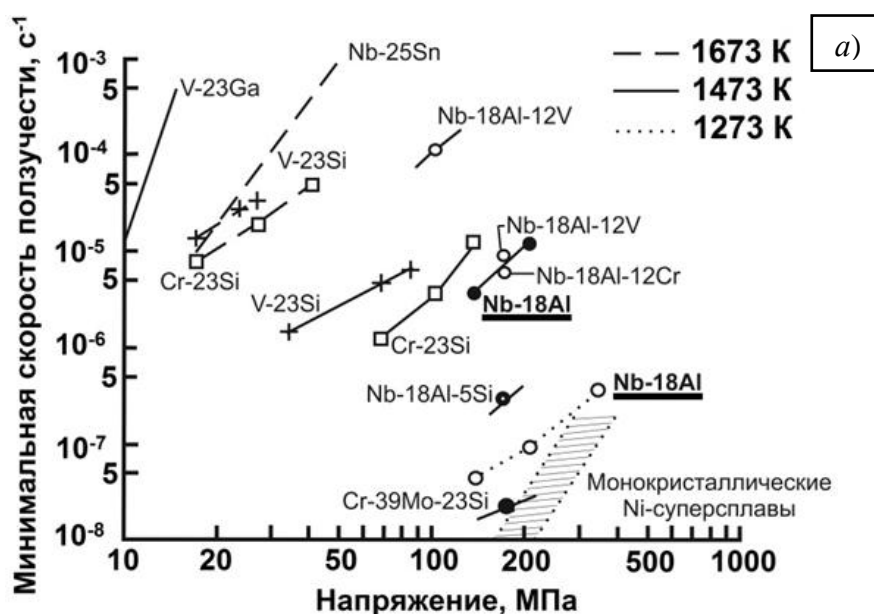


Рисунок 60 – Ползучесть:

- а) сплавов с кристаллической решёткой типа A15 по данным [152, 154];
- б) интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al, полученного по опытной порошковой технологии и литъём

Важной характеристикой процесса ползучести на установившейся стадии является энергия активации,  $Q$ . Считается [251, 252], что, для заданного уровня внешнего напряжения, между  $\ln \dot{\epsilon}$  и обратной температурой,  $1/T$ , реализуется линейная зависимость. Тогда энергию активации можно рассчитать по углу наклона прямой, построенной в координатах  $\ln \dot{\epsilon} - 1/T$ , по формуле

$Q = -R \cdot \text{tg}\alpha$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная. Рисунок 61 иллюстрирует зависимости  $\ln \dot{\epsilon} = f(1/T)_\sigma$ , построенные по экспериментальным данным (таблица 26).

Очевидно, что для каждого уровня внешнего напряжения получился свой угол наклона линии (рисунок 61). Расчёт показал, что при увеличении напряжения со 150 до 350 МПа кажущаяся энергия активации падает с  $492 \pm 28$  до  $395 \pm 39$  кДж/моль. Таким образом, на величину  $Q$  оказывает влияние, как температура, так и напряжение.

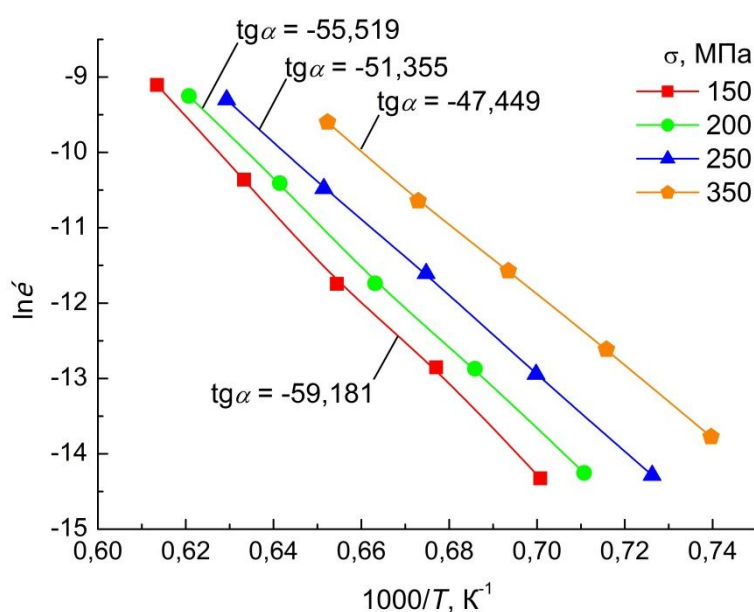


Рисунок 61 – Зависимость логарифма скорости установившейся ползучести  $\dot{\epsilon}$  гидридно-кальциевого интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$  от обратной температуры для разных напряжений  $\sigma$

Для составления модели ползучести, адекватно описывающей экспериментальные данные, необходимо отыскать оптимальное значение кажущейся энергии активации. Решение уравнения ползучести искали в виде [10, 251]:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/R \cdot T), \quad (\text{формула 5})$$

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



Оптимизацию уравнения (5), заключающуюся в отыскании коэффициентов  $A$ ,  $n$  и  $Q$ , проводили методом покоординатного спуска, находя минимум функции:

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

где  $\dot{\epsilon}_i^{\text{эксп}}$  – экспериментальное значение скорости ползучести при данных  $T$  и  $\sigma$  (таблица 26);  $\dot{\epsilon}_j^{\text{расч}}$  – расчётное значение скорости ползучести при тех же  $T$  и  $\sigma$ .

Параметры  $n$  и  $Q$  варьировали в пределах  $1 \div 3$  и  $300 \div 500$  единиц, соответственно. В таблице 27 сведены рассчитанные значения параметров  $A$ ,  $n$  и  $Q$  уравнения (5) для гидридно-кальциевого интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$ .

**Таблица 27 – Значения коэффициентов  $A$ ,  $n$  и  $Q$  в уравнении ползучести**

$A, \text{МПа}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$n$	$Q, \text{кДж/моль}$
уравнение ползучести: $\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/R \cdot T)$		
$9,6 \cdot 10^5$	1,95	445

Вычисленные значения скорости установившейся ползучести по модели (таблица 27) адекватны экспериментальным данным (таблица 26), как это видно из рисунка 62. Соответственно, в диапазоне температур  $1373 - 1613 \text{ К}$  и напряжений  $150 - 350 \text{ МПа}$ , формула корректно согласуется с экспериментальными результатами.

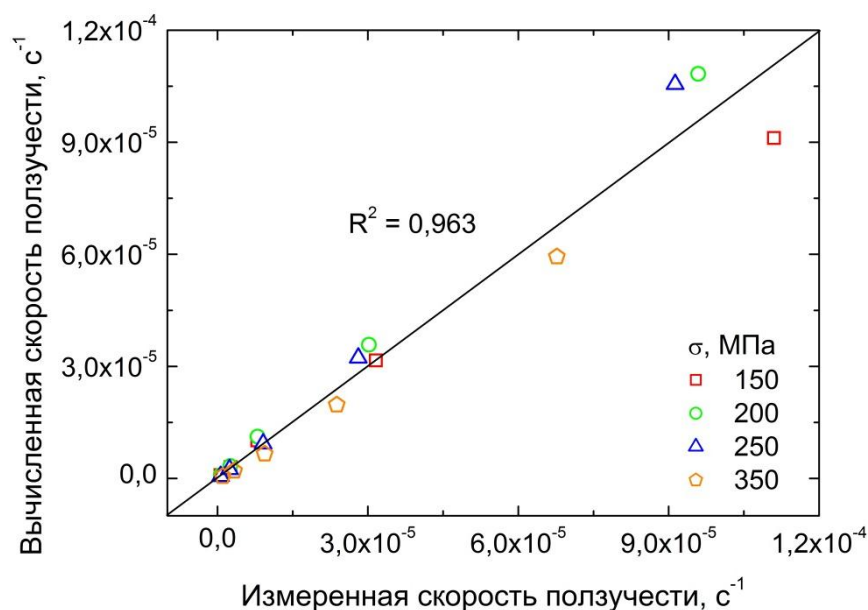


Рисунок 62 – Соотношение между теоретическими значениями скорости установившейся ползучести и экспериментально определёнными

В работах [253, 254] указывается, что довольно часто при высоких температурах наблюдается совпадение величин энергии активации ползучести на установившей стадии и самодиффузии – для металлов и гетеродиффузии – для сплавов. В работе [72] приводится оценка параметров гетеродиффузии в  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , выполненная Агафоновым В.Н. По его данным энергия активации гетеродиффузии  $\text{Nb}_3\text{Al}$  составляет 366 кДж/моль. Полученное значение кажущейся энергии активации ползучести (445 кДж/моль) превышает 366 кДж/моль, следовательно, нельзя однозначно утверждать, что деформирование образцов при ползучести определяется только диффузионной природой. Действует ещё какой-то процесс, замедляющий ползучесть. Наиболее вероятно, это связано с дисперсным упрочнением матрицы тугоплавким оксидом алюминия, который равномерно распределен в структуре материала (рисунок 63). Доля оксида алюминия по данным металлографического исследования составляет 2 % об.

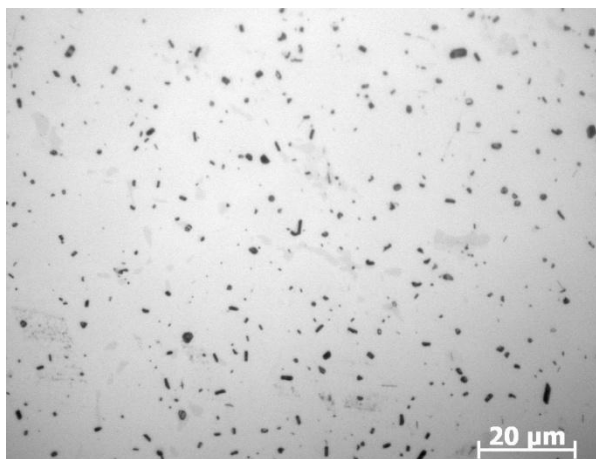


Рисунок 63 – Включения оксида  $Al_2O_3$  в интерметаллиде  $Nb_3Al$ , полученном прессованием порошка  $Nb-7,4Al$  с последующим вакуумным спеканием  $1700\text{ }^\circ C$  в течение 3 часов. Концентрация кислорода  $0,45\%$  масс.

По значению показателя степени  $n$  можно сделать вывод о возможных механизмах ползучести. Разные механизмы обеспечивают свой показатель степени  $n$ . По данным [92, 253] при  $n = 1$  протекает диффузионная ползучесть, когда  $n > 2$  – это указывает на механизмы деформирования, связанные с дислокационным движением. Например, если  $n = 2$ , то ползучесть контролируется скольжением винтовых дислокаций, если  $n = 5$  – ползучесть связана с переползанием дислокаций. В нашем случае, показатель степени  $n$  близок к 2, следовательно, деформация при ползучести в большей степени должна определяться скольжением винтовых дислокаций.

Величина силового воздействия при записи диаграммы ползучести фактически задаёт уровень внутреннего механического напряжения в сечении материала, под действием которого в образце осуществляется процесс накопления пластической деформации. Если процесс носит стационарный характер (что соответствует второй стадии ползучести), то скорость накопления пластической деформации имеет линейный характер, и осуществляется при этом с некоторой вполне конкретной скоростью. Это позволяет взглянуть на данный процесс с иной стороны, а именно, расценивать скорость накопления пластической деформации в ходе записи диаграммы ползучести при заданных температурно-силовых параметрах, как температурно-скоростные условия обычного пластического течения. Другими словами, заданное силовое

воздействие есть не что иное, как напряжение течения или установившееся сопротивление деформации материала в данных температурно-скоростных условиях деформирования.

Поясним сказанное выше таблицей 28. Используя температурную зависимость скорости ползучести при заданном уровне напряжения (рисунок 59, а), и, зная, что ползучесть на установившейся стадии есть не что иное, как равновесие процессов деформационного упрочнения и возврата [10], можно утверждать, что при данной скорости деформирования, напряжение течения будет таким, как указано в таблице 28.

**Таблица 28 – Влияние скорости деформирования на величину сопротивления деформации гидридно-кальциевого интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al**

$\dot{\epsilon}, \text{c}^{-1}$	$\sigma, \text{МПа}$
$T = 1473 \text{ К}$	
$2,08 \cdot 10^{-6}$	около 150
$3,45 \cdot 10^{-6}$	около 200
$6,50 \cdot 10^{-6}$	около 250
$1,79 \cdot 10^{-5}$	около 350
$T = 1573 \text{ К}$	
$2,65 \cdot 10^{-5}$	около 150
$4,00 \cdot 10^{-5}$	около 200
$6,78 \cdot 10^{-5}$	около 250
$1,76 \cdot 10^{-4}$	около 350

Подобное рассмотрение процесса стационарной ползучести вполне уместно, так как сходится с литературными данными (рисунок 64) [255]. Авторы указанной работы образцы для исследований получали дуговой плавкой с последующим размолом слитков. Далее порошок сплава фракцией менее 74 мкм (200 меш) подвергали горячему изостатическому прессованию. Структура компактного материала состояла из 90,3 / 90,1 % Nb<sub>3</sub>Al + 7,7 / 8,8 % Nb(Al) + 2 / 1,1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% об. / % масс.). Размер структурных составляющих: Nb<sub>3</sub>Al, Nb(Al) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составлял 11, 2 и 1 мкм, соответственно.

Как видно из рисунка 64, при температуре 1573 К текучесть материала, обусловленная равновесием между процессами деформационного упрочнения и возврата, начинается при напряжении ~150 МПа, когда скорость де-

формирования равна  $3,34 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и  $\sim 320 \text{ МПа}$ , при  $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Это качественно сходится с нашими расчётами: при близких скоростях деформирования  $2,65 \cdot 10^{-5}$  и  $1,76 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , сопротивление деформации должно составлять приблизительно 150 и 350 МПа (таблица 28).

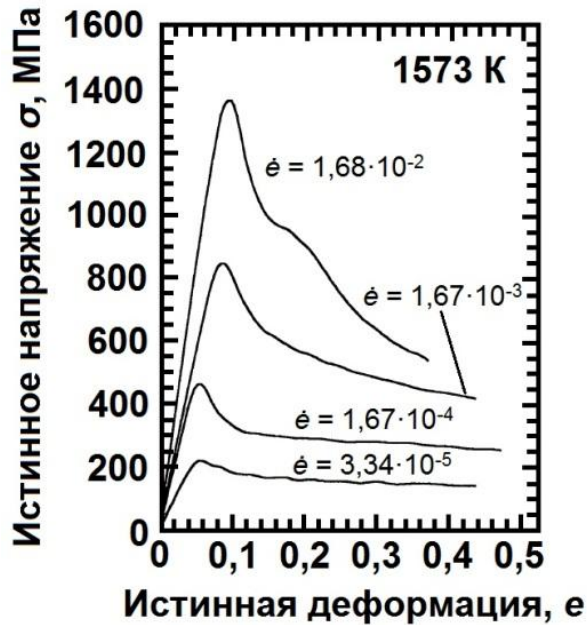


Рисунок 64 – Диаграмма деформации при осадке образца на основе  $\text{Nb}_3\text{Al}$  [255]

Такого рода рассмотрение даёт возможность рассчитать изотермические изменения логарифмов скорости ползучести при изменении уровня внешнего силового воздействия, и, соответственно, оценить значение коэффициента скоростной чувствительности. Коэффициент скоростной чувствительности,  $m$ , определяется как тангенс угла наклона прямой в координатах  $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$ . На рисунке 65 демонстрируются результаты расчётов.

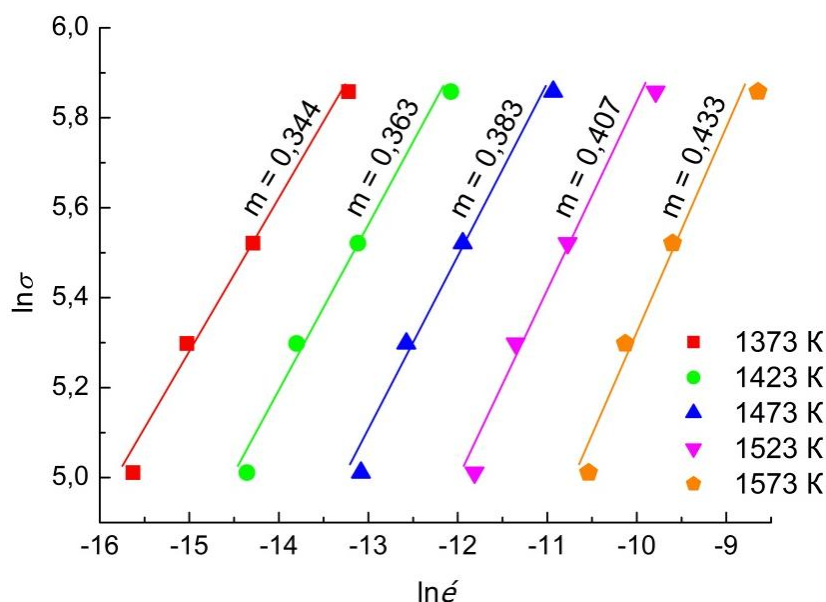


Рисунок 65 – Влияние изменения скорости деформации на напряжение течения гидридно-кальциевого интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al

Рисунок 65 наглядно показывает, что интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al отличается довольно высокой чувствительностью к скорости нагружения, при этом чувствительность возрастает с ростом температуры ( $m = 0,004 \cdot T - 0,1463$ ), что согласуется с литературными данными [255].

На рисунке 66 представлены первичные диаграммы деформации в истинных координатах образцов Nb<sub>3</sub>Al при осадке. Из представленных данных (рисунок 66) оценили температурные зависимости модуля Юнга и условного предела текучести сплава, где допуск на остаточную деформацию составляет 0,2 %. Программно скорость деформирования задавалась на уровне  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , но как видно из рисунка 66, реальная скорость отличалась от заданного значения. Это произошло в виду того, что образцы имели малый размер ( $\varnothing 6$ ,  $l = 9$  мм), а также из-за конечной жёсткости испытательной машины и применяемых оснасток.

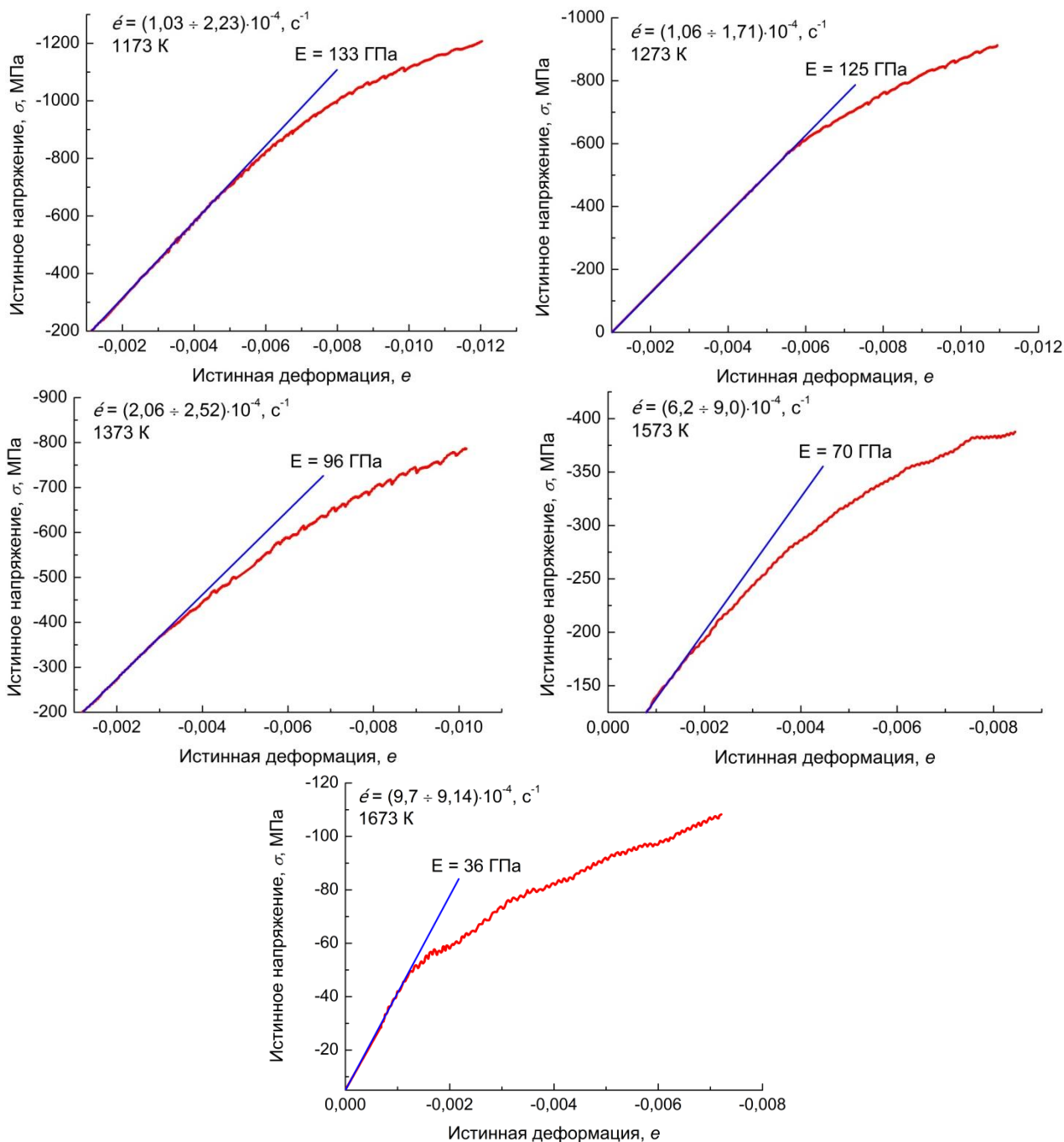


Рисунок 66 – Диаграммы деформации Nb<sub>3</sub>Al при осадке при различных температурах

Влияние температуры на модуль Юнга и условный предел текучести гидридно-кальциевого интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al показано на рисунке 67. Величина  $\sigma_{0,2}$  приведена к единой истинной скорости деформирования  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

Как видно из рисунка 67, а, с ростом температуры довольно интенсивно уменьшается модуль Юнга, например, при температурах 1173 и 1673 К он составляет 133 и 36 ГПа, соответственно. Согласно расчётам из первых

принципов, выполненным в работе [174], при комнатной температуре модуль Юнга  $\text{Nb}_3\text{Al}$  равен 164 ГПа.

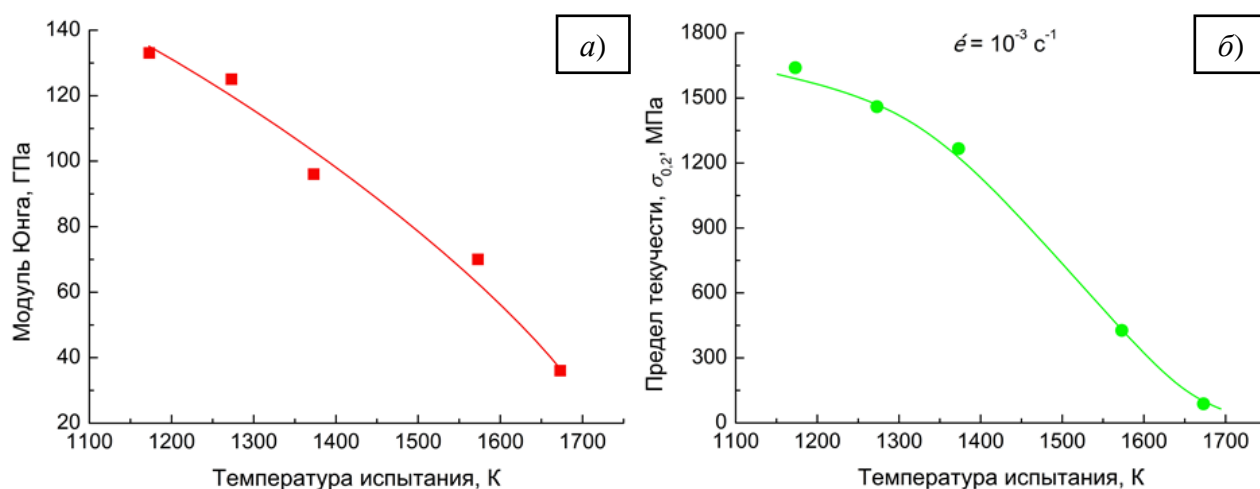


Рисунок 67 – Влияние температуры на а) модуль Юнга и б) условный предел текучести гидридно-кальциевого интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$

Рисунок 67, б иллюстрирует, что до температуры около 1273 К материал довольно хорошо сопротивляется деформированию. Дальнейший рост температуры ведёт к сильному разупрочнению. Используя зависимость  $\sigma_{0,2} = f(T)$  (рисунок 67, б) и коэффициент скоростной чувствительности сплава (рисунок 65), рассчитали температурные зависимости условного предела текучести исследуемого материала при разных скоростях деформирования (рисунок 68). Отчётливо видно, что величина измеряемых прочностных свойств сильно зависит от скорости деформирования.

Также в работе попытались оценить поведение материала при одноосном растяжении. На рисунке 69 показан внешний вид образцов до испытаний, в момент установки в захваты машины и в ходе испытаний. Эксперимент осуществляли при скорости деформирования  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , и, по имеющимся данным о скоростной чувствительности (рисунок 65), пересчитывали прочностные характеристики на скорости деформирования  $10^{-4}$  и  $3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .



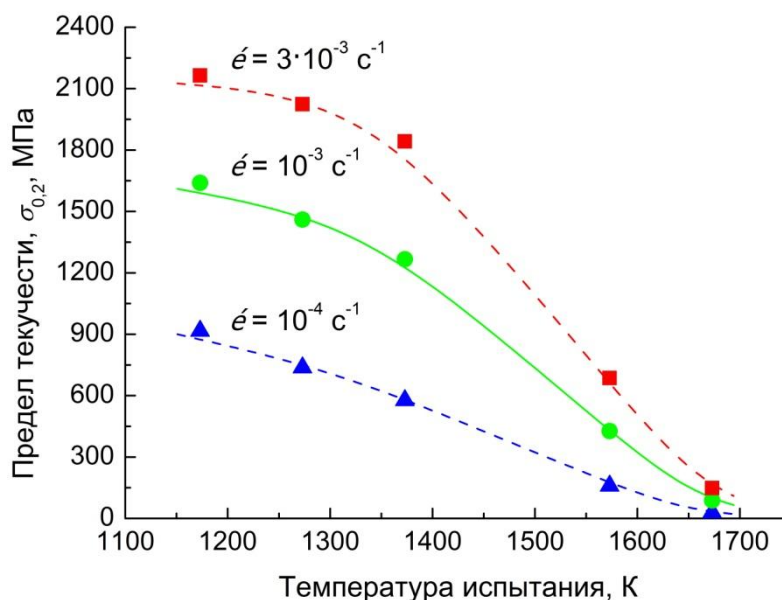


Рисунок 68 – Температурная зависимость предела условного текучести гидридно-кальциевого интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al при разных скоростях деформирования

(сплошная линия – экспериментальные данные; штриховая линия – гипотетические значения, вычисленные из предположения о применимости скоростной чувствительности)

Ввиду того, что исследуемый материал имеет катастрофически малый запас пластичности, проведение непосредственных испытаний на растяжение для определения условного предела текучести представляло собой весьма сложную и даже невыполнимую в полном объёме задачу. Материал при растяжении разрушался в тот момент, когда точно оценить величину накопленной пластической деформации было затруднительно ввиду того, что она была как минимум на порядок меньше даже той, что требуется для стандартного определения предела упругости ( $\sigma_{0,05}$ ), где допуск на пластическую деформацию составляет 0,05 %. По всей видимости, образцы разрушались уже в самом начале развития микропластической деформации.

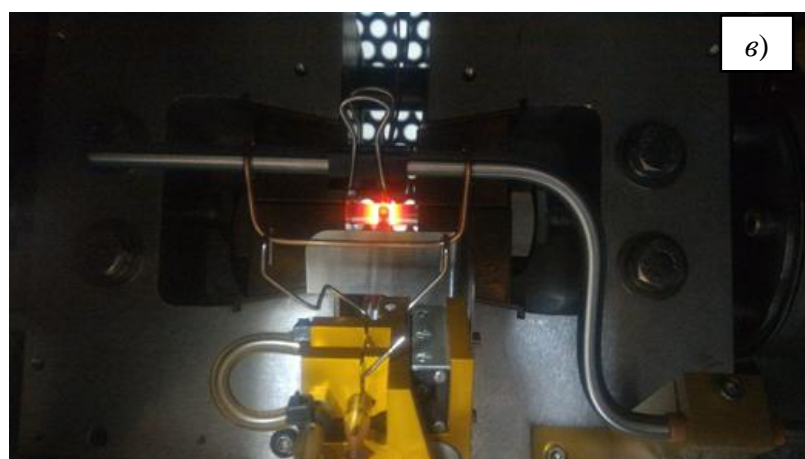


Рисунок 69 – Внешний вид образцов интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al для растяжения:  
а) до испытаний; б) после установки в захваты машины;  
в) в момент проведения эксперимента

Таким образом, практически реализуемый предел прочности при растяжении исследуемого материала лежит в диапазоне между пределом абсолютной упругости и пределом пропорциональности, то есть не превышает теоретически ожидаемых значений его предела упругости и тем более условного предела текучести. На рисунке 70 демонстрируются результаты экспериментов по определению температурной зависимости предела прочности (упругости) при растяжении.

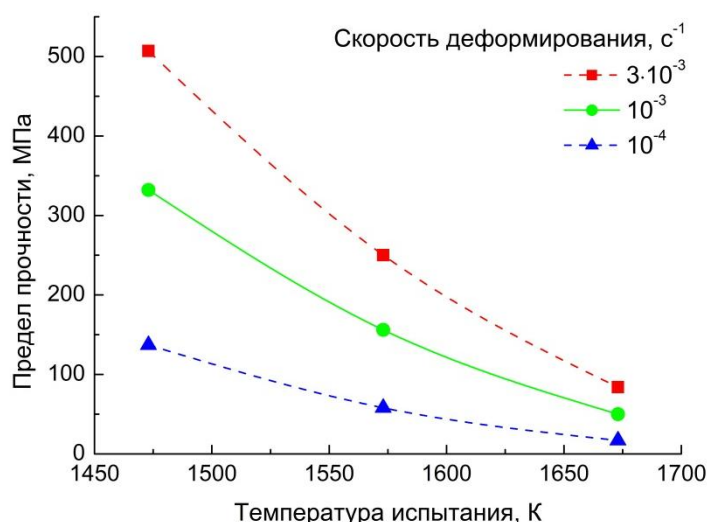


Рисунок 70 – Влияние температуры испытания на предел прочности при растяжении гидридно-кальциевого интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al (сплошная линия – экспериментальные данные; штриховая линия – гипотетические значения, вычисленные из предположения о применимости скоростной чувствительности)

Из рисунка 70 видно, что интерметаллид Nb<sub>3</sub>Al, полученный по опытной порошковой технологии, и, находящийся в спечённом состоянии без какой-либо термической обработки (в работе [167] показано повышение высокотемпературной прочности после термической обработки), демонстрирует довольно большую прочность при высокотемпературном одноосном растяжении. Значение каждой экспериментальной точки (рисунок 70) определяли как среднее арифметическое из результатов трёх последовательных механических испытаний.

Известный ниобиевый сплав ВН-4 при температуре 1473 К (1200 °С) показывает предел текучести, как критерий конструкционной прочности, на уровне 45 – 50 МПа [2], в то время как Nb<sub>3</sub>Al, изготовленный по предлагаемой технологии, при этой же температуре имеет предел прочности около 330 МПа, что превышает предел текучести сплава ВН-4 более чем в 6 раз.

Таким образом, установлено, что материал на основе интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al, получаемый по опытной технологии прессования и вакуумного спекания гидридно-кальциевого порошка сплава Nb-Al, по сопротивлению ползучести не уступает (даже несколько превосходит) литому и гомогенизированному соединению Nb<sub>3</sub>Al, а также отличается довольно высоким прочно-

стными свойствами на сжатие и растяжение. Технология обеспечивает стабильность свойств при получении крупных заготовок (в настоящей работе изготавливали образцы массой до 2 кг).

Для оценки прочностных свойств консолидированных заготовок сплавов Nb-Al, полученных искровым плазменным спеканием (ИПС), определили температурную зависимость условного предела текучести при сжатии. Эксперименты проводили на образцах №№2 и 3, спечённых при температуре 1550 °С в течение 10 мин., скорость нагрева была 50 и 10 °С/мин., соответственно. На рисунке 71 показаны результаты.

Образцы, изготовленные ИПС, также отличаются довольно высокими прочностными свойствами. Явно проявляется тенденция к уменьшению высокотемпературной прочности с ростом количества мягкой составляющей – твёрдый раствор алюминия в ниобии Nb(Al). Сравнить зависимости  $\sigma_{0,2} = f(T)$  для заготовок, полученных методами ИПС и прессования + вакуумного спекания (П+С), некорректно, так как они имеют совершенно различную микроструктуру. В первом случае она пластинчатая, во втором – равноосная.

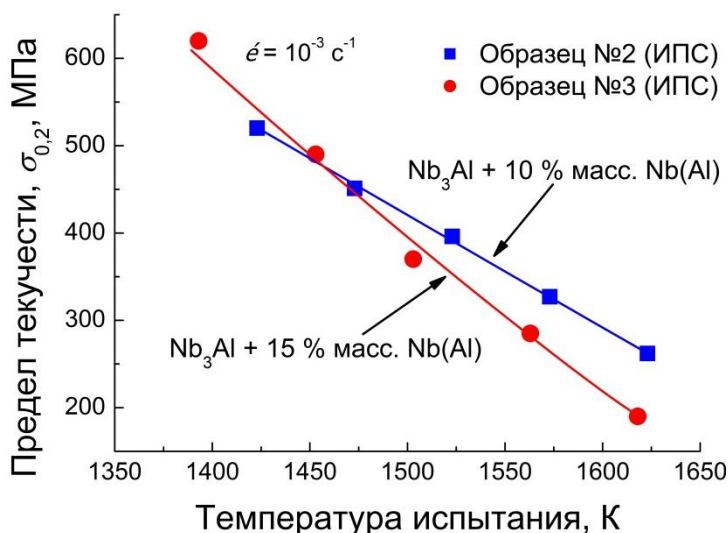


Рисунок 71 – Влияние температуры испытания на условный предел текучести при сжатии образцов №№2 и 3, полученных ИПС

Далее сведены результаты определения других физико-механических свойств. В таблице 29 представлены данные измерения твёрдости компакт-

ных образцов сплавов на основе Nb<sub>3</sub>Al. Пористость материала во всех случаях составляла не более 2 %. Основные физико-химические свойства представленных заготовок описаны в 4 главе настоящей работы.

**Таблица 29 – Результаты измерения твёрдости материалов на приборе ТК-2**

Фазовый состав, % масс.	Технология получения*	HRC
Nb <sub>3</sub> Al + 10 % Nb(Al)	ИПС: образец №2	58 ± 1
Nb <sub>3</sub> Al + 15 % Nb(Al)	ИПС: образец №3	59 ± 1
Nb <sub>3</sub> Al + 25 % Nb(Al)	П+С: порошок Nb-6,45Al, T <sub>c</sub> = 1900 °C, τ <sub>c</sub> = 3 ч	52 ± 1
Nb <sub>3</sub> Al (<5 % Nb(Al))	П+С: порошок Nb-7,4Al, T <sub>c</sub> = 1700 °C, τ <sub>c</sub> = 3 ч	56 ± 1

Примечание: \*ИПС – искровое плазменное спекание;

П+С – прессование и вакуумное спекание

Следует отметить, при измерении твёрдости образца Nb<sub>3</sub>Al от вершин отпечатков расходились трещины и, в некоторых случаях, происходили сколы, в результате чего само значение твёрдости несколько занижалось. Для образцов, в структуре которых присутствовало большее количество твёрдого раствора на основе ниобия, явление растрескивания при измерении твёрдости не наблюдалось. Микротвёрдость материала Nb<sub>3</sub>Al, определённая на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 2 Н (200 г) с выдержкой 30 секунд, составила 954 ± 21 МПа.

Для двух сплавов, изготовленных методами ИПС и П+С, определили температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в интервале температур 373 – 1823 К (100 – 1550 °C). В таблице 30 представлены результаты.

**Таблица 30 – ТКЛР компактных образцов сплавов на основе интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al**

Фазовый состав, % масс.	Технология получения	α, 10 <sup>-6</sup> , град <sup>-1</sup>
Nb <sub>3</sub> Al + 15 % Nb(Al)	ИПС: образец №3	12,48
Nb <sub>3</sub> Al (<5 % Nb(Al))	П+С: порошок Nb-7,4Al, T <sub>c</sub> = 1700 °C, τ <sub>c</sub> = 3 ч	13,57

Для сравнения чистый ниобий в интервале температур 293 – 1773 К (20 – 1500 °С) имеет ТКЛР равный  $10 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, алюминий в интервале 373 – 873 К (100 – 600 °С) –  $26,04 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> [7]. Очевидно, что полученные значения коэффициента  $\alpha$  (таблица 30) занимают промежуточное положение между ТКЛР чистых компонентов, образующих сплав, что является вполне закономерно [242].

### Выводы по главе

1. В результате проделанных экспериментов были определены некоторые механические и физические свойства интерметаллида Nb<sub>3</sub>Al (+ <5 % масс. Nb(Al)). По схеме сжатия на универсальном испытательном комплексе Gleeble System 3800 измерена скорость установившейся ползучести для различных термо-силовых условий, высокотемпературные механические и упругие свойства. По схеме одноосного растяжения установлено влияние температуры испытания на предел прочности.

2. Испытания на ползучесть показали, что Nb<sub>3</sub>Al, полученный по опытной порошковой технологии прессования порошка Nb-Al с последующим вакуумным спеканием, по свойствам не уступает (несколько превосходит) литому и отожжённому интерметаллиду Nb<sub>3</sub>Al. Показано, что при температуре 1533 К и внешнем напряжении 350 МПа скорость установившейся ползучести составляет  $6,77 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>.

3. Нелегированный Nb<sub>3</sub>Al с размером зерна  $27 \pm 1$  мкм, находящийся в состоянии после спекания без каких-либо термических обработок, демонстрирует довольно высокие прочностные свойства. Установлено, что при температуре 1573 К ( $0,67 \cdot T_{пл}$ ) и скорости деформирования  $10^{-3}$  с<sup>-1</sup> условный предел текучести на сжатие составляет ~430 МПа, а предел прочности на растяжение ~160 МПа. Для сравнения чистый интерметаллид NiAl, являющийся основой для создания никелевых жаропрочных сплавов, с размером зерна 50 мкм при такой же гомологической температуре имеет условный предел

текучности на сжатие менее 50 МПа (скорость деформирования  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ) [21].

4. На примере сплавов  $\text{Nb}_3\text{Al}$  с различным содержанием твёрдого раствора  $\text{Nb}(\text{Al})$ , изготовленных искровым плазменным спеканием, показано, что увеличение доли фазы  $\text{Nb}(\text{Al})$  приводит к существенному уменьшению высокотемпературных прочностных свойств.

5. Интерметаллид  $\text{Nb}_3\text{Al}$  в спечённом состоянии характеризуется довольно высокой твёрдостью (более 56 HRC) и микротвёрдостью ( $954 \pm 21$  МПа). Определён температурный коэффициент линейного расширения, который в интервале 373 – 1823 К составил  $13,57 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

## Общие выводы

В настоящей работе проведено комплексное исследование гидридно-кальциевого процесса получения, структуры и свойств порошкового интерметаллида  $Nb_3Al$ . Составлена модель синтеза, которую 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 гомогенный 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 аналогич-



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

### Список использованных источников

1. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / Под ред. Симса Ч.Т., Столоффа Н.С., Хагеля У.К.: Пер. с англ. В 2-х книгах. Кн. 1 / Под ред. Шалина Р.Е. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
2. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
3. Симс Ч., Хагель В. Жаропрочные сплавы. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1976. – 568 с.
4. Захаров М.В., Захаров А.М. Жаропрочные сплавы. – М.: Металлургия, 1972. – 384 с.
5. Келли А. Высокопрочные материалы. – М.: Мир, 1976. – 261 с.
6. Трефилов В.И., Моисеев В.Ф. Дисперсные частицы в тугоплавких металлах. – К.: Наукова думка, 1978. – 240 с.
7. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. Кикоина И.К. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
8. Fleischer R.L. High-Temperature, High-Strength Materials – An Overview // Journal of metals. – 1985. – №12. – PP. 16 – 20.
9. Briant C.L. The properties and uses of refractory metals and their alloys // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1994. – Vol. 322. – PP. 305 – 314.
10. Механические свойства материалов при повышенных температурах. Перевод с английского. Под ред. Герцова Л.Б. – М.: Металлургия, 1965. – 295 с.
11. Бобылёв А.В. Механические и технологические свойства металлов. Справочник. – М.: Металлургия, 1980. – 296 с.
12. Клячкин А.Л. Теория воздушно-реактивных двигателей. – М.: Машиностроение, 1969. – 512 с.
13. Perepezko J.H. The hotter the engine, the better // Science. – 2009. – Vol. 326. – PP. 1068 – 1069.

14. Иноземцев А.А. Проблемы развития дисковых гранулируемых сплавов для перспективных авиационных двигателей // Технология лёгких сплавов. – 2013. - №4. – С. 13 – 19.
15. Задерей А.Г. О новациях ОАО «ВИЛС» в производстве новых материалов // Технология лёгких сплавов. – 2016. - №1. – С. 7 – 42.
16. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. – М.: Машиностроение, 1998. – 464 с.
17. Морозова Г.И. Феномен  $\gamma'$ -фазы в жаропрочных никелевых сплавах // Доклады академии наук. – 1992. – Т. 325. - №6. – С. 1193 – 1197.
18. Development of next-generation Ni-base single crystal superalloys / Koizumi Y., Kobayashi T., Yokokawa T., and et al. // Superalloys – TMS (The Minerals, Metals & Material Society. – 2004. – PP. 35 – 43.
19. Гессингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов. Пер. с англ. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1988. – 320 с.
20. Brammer T.M. Improving the phase stability and oxidation resistance of  $\beta$ -NiAl // Graduate Theses and Dissertations. – Iowa State University, 2011. – PP. 2 – 16.
21. Noebe R.D., Bowman R.R., and Nathal M.V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl // International Materials Reviews. – 1993. – Vol. 38. - №4. – PP. 193 – 232.
22. Конструкционные жаропрочные сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al: получение, структура и свойства / Поварова К.Б., Базылёва О.А., Дроздов А.А. и др. // Материаловедение. – 2011. - №4. – С. 39 – 48.
23. Скачков О.А., Дзнеладзе Ж.И. Новые порошковые материалы для авиационно-космической техники, металлургического оборудования и энергетического машиностроения // Металлург. – 2000. - №3. – С. 40 – 42.
24. Скачков О.А. Перспективные жаростойкие и жаропрочные сплавы на основе интерметаллидов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al // Сталь. – 2002. - №2. – С. 74 – 77.
25. Stephens J.J. Recent Advances in High-Temperature Niobium Alloys // Journal of metals. – 1990. – August. – PP. 22 – 23.

26. Шефтель Е.Н., Банных О.А. Физико-химические и структурные подходы к созданию конструкционных сплавов на основе ниобия // *Металлы*. – 2001. - №5. – С. 97 – 110.
27. Ghosh G., Olson G.B. Integrated design of Nb-based superalloys: Ab initio calculations, computational thermodynamics and kinetics, and experimental results // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – PP. 3281–3303.
28. Dispersion strengthening of high temperature niobium alloys. Final report / Anton D.L., Snow D.B., Favrow L.H., Giamei A.F. // United Technologies research center East Hartford, Connecticut. – 1989. – PP. 86.
29. Sheftel E.N., Bannykh O.A. Niobium – Base Alloys // *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*. – 1993 – 1994. - №12. – PP. 303 – 314.
30. Tanaka R. Research and development of ultra-high temperature materials in Japan // *Materials at high temperatures*. – 2000. – Vol. 17. - №4. – PP. 457 – 464.
31. Прохоров Д.В. Структура и механические свойства жаропрочных композиционных материалов на основе системы Nb-Al: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.01. – Черноголовка, 2016. – 190 с.
32. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. Перевод с англ. – М.: Атомиздат, 1978. – 280 с.
33. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. – М.: Наука, 1971. – 356 с.
34. Тугоплавкие металлы и сплавы / Савицкий Е.М., Бурханов Г.С., Поварова К.Б., Йенн Г. и др. – М.: Metallurgia, 1986. – 352 с.
35. Ниобий и тантал / Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. – М.: Metallurgia, 1990. – 296 с.
36. Коттрелл А.Х. Строение металлов и сплавов. Перевод с англ. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 288 с.
37. Левинский Ю.В. *p-T-x*-Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. изд. в 2-х книгах. Кн. 2. – М.: Metallurgia, 1990. – 400 с.

38. Loria E.A. Niobium-Base Superalloys via Powder Metallurgy Technology // Journal of metals. – 1987. – July. – PP. 22 – 26.
39. Perkins R.A. and Meier G.H. The Oxidation Behavior and Protection of Niobium // Journal of metals. – 1990. – August. – PP. 17 – 21.
40. Subramanian P.R., Mendiratta M.G., and Dimiduk D.M. The Development of Nb-Based Advanced Intermetallic Alloys for Structural Applications // Journal of metals. – 1996. – January. – PP. 33 – 38.
41. Применение микроструктурированных интерметаллидов в турбостроении. Часть 1: Современное состояние и перспективы (обзор) / Картавых А.В., Калошкин С.Д., Чердынцев В.В. и др. // Метариаловедение. – 2012. - №5. – С. 3 – 11.
42. Yamaguchi M., Inui H. and Ito K. High-temperature structural intermetallics // Acta materialia. – 2000. – Vol. 48. – PP. 307 – 322.
43. Dimiduk D.M., Miracle D.B., and Ward C. H. Overview. Development of intermetallic materials for aerospace systems // Materials Science and Technology. – 1992. – Vol. 8. – PP. 367 – 375.
44. Поворова К.Б. Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов // Материаловедение. – 2007. - №12. – С. 20 – 27.
45. Поворова К.Б. Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов (окончание) // Материаловедение. – 2008. - №1. – С. 29 – 27.
46. Fleischer R.L. High-strength, high-temperature intermetallic compounds // Journal of materials science. – 1987. – Vol. 22. – PP. 2281 – 2288.
47. Банных О.А., Поварова К.Б. Интерметаллиды – новый класс лёгких жаропрочных и жаростойких материалов // Технология лёгких сплавов. – 1992. - №5. С. 26 – 32.
48. Pope D.P. and Darolia R. High-temperature applications of intermetallic compounds // MRS BULLETIN. – 1999. – May. – PP. 30 – 36.

49. Полькин И.С., Гребнюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана // Технология лёгких сплавов. – 2010. - №2. – С. 5 – 15.
50. Anton D.L., Shah D.M. High temperature properties of refractory intermetallics // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1991. – Vol. 213. – PP. 733 – 738.
51. Selecting high-temperature structural intermetallic compounds: The engineering approach / Anton D.L., Shah D.M., Duhl D.N. and Giamei A.F. // Journal of metals. – 1989. – September. – PP. 12 – 17.
52. Anton D.L. and Shah D.M. Prospects, Promises and Properties of Refractory Intermetallics // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1993. – Vol. 288. – PP. 141 – 150.
53. Chan K.S. The Fracture Toughness of Niobium-Based, In Situ Composites // Metallurgical and materials transactions A. – 1996. – Vol. 27A. – PP. 2518 – 2531.
54. Сплавы молибдена / Моргунов Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. – М.: Металлургия, 1975. – 392 с.
55. Порошковые сплавы NiAl. II. Компактирование порошков NiAl, полученных разными методами / Скачков О.А., Поварова К.Б., Дроздов А.А. и др. // Металлы. – 2012. - №3. – С. 88 – 92.
56. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.: ил.
57. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. I / Под общ. ред. Лякишева Н.П.. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.: ил.
58. Карпов М.И., Коржов В.П., Прохоров Д.В. Естественные и искусственные композиты – жаропрочные сплавы на основе ниобия // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18. – Вып. 4. – С. 1805 – 1806.
59. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Nb-Si-композиты // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2011. – Серия «Машиностроение». – С. 164 – 173.

60. Коржов В.П., Карпов М.И. Структура жаропрочных сплавов системы Nb-Si с 3 и 6 % (мас.) Si, полученных зонной плавкой // *Материаловедение*. – 2009. - №11. – С. 39 – 43.
61. Perepezko J.H., Nuñez C.A., Yi S.-H. and Thoma D.J. Phase stability in processing of high temperature intermetallic alloys // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – Vol. 460. – PP. 3 – 14.
62. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb-Si-композиты // *Материаловедение*. – 2010. - №9. – С. 29 – 38.
63. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb-Si-композиты (окончание) // *Материаловедение*. – 2010. - №10. – С. 18 – 27.
64. Оспенникова О.Г. Стратегические направления создания новых жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения // *Цветная металлургия*. – 2013. - №1. – С. 31 – 34.
65. *Intermetallic compounds. Structural applications of intermetallic compounds / edited by Westbrook J.H. and Fleischer R.L.* – New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2000. – V. 3. – 346 P.
66. A Review of Very-High-Temperature Nb-Silicide-Based Composites / Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.-C., and Subramanian P.R. // *Metallurgical and materials transactions A*. – 2003. – October. – PP. 2043 – 2052.
67. Окунев Ю.К., Рыбин В.В., Слепнев В.Н. Перспективы развития производства литых заготовок из сплавов титана и его интерметаллидов // *Вопросы материаловедения*. – 2005. – Т. 44. - №4. – С. 22 – 36.
68. Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? // *Intermetallics*. – 2066. - №14. – PP. 1123 – 1129.
69. Hanada S., Tabaru T. and Gnanamoorthy R. Processing and properties of Nb<sub>3</sub>Al alloys // *Acta metallurgica sinica (English letters)*. – 1995. – Vol. 8. - №4-6. – PP. 477 – 487.
70. Голиков И.Н., Масленков С.Б. Дендритная ликвация в сталях и сплавах. – М.: Металлургия, 1977. – 224 с.

71. Muruges L., Venkateswara Rao K.T. and Ritchie R.O. Powder processing of ductile-phase-toughened Nb-Nb<sub>3</sub>Al *in situ* composites // Materials Science and Engineering: A. – 1994. – Vol. A189. – PP. 201 – 208.
72. Ruiz-Aparicio J.G.L. and Ebrahimi F. Diffusivity in the Nb-Al binary solid solution // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – Vol. 202. – PP. 117 – 123.
73. Физические величины: Справочник / Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
74. Бочвар Г.А. Структура гранул титановых сплавов // Технология лёгких сплавов. – 2016. - №2. – С. 66 – 70.
75. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Metallurgia, 1986. – 928 с.
76. Алюмотермия / Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. – М.: Metallurgia, 1978. – 424 с.
77. J. Hlaváč Melting temperatures of refractory oxides: part I // Pure & Appl. Chem. – 1982. – Vol. 54. - №3. – PP. 681 – 688.
78. Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R. Some Properties of Hafnium Oxide, Hafnium Silicate, Calcium Hafnate, and Hafnium Carbide // Journal of the American Ceramic Society. – 1954. – Vol. 37. – PP. 458 – 456.
79. Смитлз К.Дж. Металлы: Справ. изд. Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1980. – 447 с.
80. Jorda J.L., Flükiger R. and Muller J. A New Metallurgical Investigation of The Niobium-Aluminium System // Journal of the Less-Common Metals. – 1980. – Vol. 75. – PP. 227 – 239.
81. Wright R.N. The Deformation of A15 Compounds // Metallurgical Transactions A. – 1977. – Vol. 8A. – December. – PP. 2024 – 2025.
82. Маслов В.М., Боровинская И.П., Зиатдинов М.Х. Горение систем ниобий – алюминий, ниобий германий // Физика горения и взрыва. – 1979. – Т. 15. - №1. – С. 49 – 57.



83. Ignition and reaction mechanism of Co-Al and Nb-Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis / Milanese C., Maglia F., Tacca A., Anselmi-Tamburini U., and et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 421. – PP. 156 – 162.
84. Макрокинетическа теплового взрыва в системе ниобий – алюминий. I. Основные макрокинетические стадии / Письменская Е.Б., Рогачёв А.С., Бахтамов С.Г. и др. // *Физика горения и взрыва*. – 2000. – Т. 36. - №2. – С. 40 – 44.
85. Макрокинетическа теплового взрыва в системе ниобий – алюминий. II. Динамика фазообразования / Письменская Е.Б., Рогачёв А.С., Бахтамов С.Г. и др. // *Физика горения и взрыва*. – 2000. – Т. 36. - №2. – С. 45 – 50.
86. Yeh C.L., Wang H.J. Effects of sample stoichiometry of thermite-based SHS reactions on formation of Nb-Al intermetallics // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 485. – PP. 280 – 284.
87. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process / Gauthier V., Josse C., Bernard F., and et al. // *Materials Science and Engineering A*. – 1990. – Vol. 265. – PP. 117 – 128.
88. Hafs A., Benaldjia A., and Hafs T. Superconducting Nb<sub>3</sub>Al by Combustion Synthesis: Structural Characterization // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2016. – Vol. 25. - №3. – PP. 159 – 165.
89. Kim H.-S., Kum D. Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25at%Al alloy // *Journal of Materials Science*. – 2000. – Vol. 35. – PP. 235 – 239.
90. Peng Z., Suryanarayana C., and Froes F.H. (Sam) Mechanical Alloying of Nb-Al Powders // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1996. – Vol. 27A. – January. – PP. 41 – 48.

91. Dymek S., Dollar M., Leonard K. Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb<sub>3</sub>Al-base alloys // *Materials Science and Engineering A*. – 1997. – Vol. 239-240. – PP. 507 – 514.
92. Dollára A., Dymek S. Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb<sub>3</sub>Al-based materials // *Intermetallics*. – 2003. – Vol. 11. – PP. 341 – 349.
93. Rock C. and Okazaki K. Detailed Phase Analysis of a 77 at.%Nb-Al System Prepared by Low-Energy Ball Milling // *NanoStructured Materials*. – 1995. – Vol. 5. - №6. – PP. 643 – 656.
94. Метод механохимического синтеза для создания нанокристаллических Nb-Al сплавов / Портной В.К., Третьяков К.В., Логачёва А.И. и др. // *Физика металлов и металловедение*. – 2004. – Т. 97. - №2. – С. 79 – 84.
95. Tracy M.J. and Groza J.R. Nanophase Structure in Nb Rich- Nb<sub>3</sub>Al Alloy by Mechanical Alloying // *NanoStructured Materials*. – 1992. – Vol. 1. – PP. 369 – 378.
96. Preparation of Nb<sub>3</sub>Al by high-energy ball milling and superconductivity / Chen Y., Liu Z., Li P., Zhang X., and et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – Vol. 507. – PP. 1 – 4.
97. Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders / Hellstern E., Schultz L., Bormann R., and et al. // *Applied Physics Letters*. – 1988. – Vol. 53. – PP. 1399 – 1401.
98. Structure and Properties of Nb-Al Alloys Prepared by Powder Metallurgy / Karpov M.I., Korzhov V.P., Prokhorov D.V., and et al. // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2013. – Vol. 2013. - №4. – PP. 251 – 255.
99. Effect of Mechanochemical Processing on the Oxidation of 3Nb + Al Mixtures / Radishevskaya N.I., Egorova L.A., Naiborodenko Yu.S. // *Inorganic Materials*. – 2003. – Vol. 39. - №12. – PP. 1288 – 1291.
100. Yoo D.-J., Hwang S.-M., Lee S.-M. Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders / *Journal of Materials Science Letters*. – 2000. – Vol. 19. – PP. 1327 – 1329.

101. High Temperature Deformation of Nb<sub>3</sub>Al/Nb Alloys / Wada E., Hongo K., Kim W.-Y. and Hanada S. // Materials Science Forum. – 1997. – Vols. 233-234. – PP. 311 – 320.
102. Sina H., Iyengar S. Studies on the formation of aluminides in heated Nb-Al powder mixtures // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 628. – PP. 9 – 19.
103. Phase formation sequence for the reaction of multilayer thin films of Nb/Al / Barmak K., Coffey K.R., Rudman D.A., and Foner S. // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67. – PP. 7313 – 7332.
104. Abe Y., Saito S., and Hanada S. Fabrication and High Temperature Strength of Nb<sub>3</sub>Al by a Modified Reactive Sintering Process // Materials and Manufacturing Process. – 1995. – Vol. 10. - №6. – PP. 1153 – 1167.
105. Nishimoto A. and Akamatsu K. Preparation of Homogeneous Nb-Al Intermetallic Compound Sheet by Multi-Layered Rolling and Subsequent Heat Treatment // Materials Science Forum. – 2010. – Vols. 638-642. – PP. 1390 – 1393.
106. Coffey K.R., Barmak K., and Rudman D.A. Reaction Kinetics of Phase Formation in Nb-Al Powder Metallurgy Processed Wire // IEEE Transactions on Magnetics. – 1989. – Vol. 25. - №2. – PP. 2093 – 2096.
107. Formation of the A15 phase in thin-film Nb-Al diffusion couples / Gavaler J.R., Braginski A.I., Gregg J., and Schulze K. // Journal of Applied Physics. – 1987. – Vol. 61. – PP. 659 – 669.
108. Коржов В.П. Сверхпроводящие свойства Nb<sub>3</sub>Al, полученного в широком температурном интервале в многослойной композитной Nb/Al-ленте // Материаловедение. – 2011. - №11. – С. 28 – 34.
109. Ramos A.S. and Nunes C.A. The Effect of Excess Aluminum on the Composition and Microstructure of Nb-Al Alloys Produced by Aluminothermic Reduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 1999. – Vol. 7. - №5. – PP. 297 – 301.

110. Juneja J.M. Preparation of Niobium-Aluminium Alloys by Aluminothermic Reduction of  $Nb_2O_5$  // High Temperature Materials and Processes. – 2005. – Vol. 24. - №1. – PP. 1 – 6.
111. Фазовые превращения при взаимодействии  $Nb_2O_5$  и  $FeNb_2O_6$  с алюминием / Мансурова А.Н., Чумарёв В.М., Леонтьев Л.И. и др. // Металлы. – 2012. - №6. – С. 15 – 21.
112. De Lazzari C.P., Cintho O.M. and Capocchi J.D.T. Kinetics of the Non-Isothermal Reduction of  $Nb_2O_5$  with Aluminium // ISIJ International. – 2005. – Vol. 45. - №1. – PP. 19 – 22.
113. Direct synthesis of Nb-Al intermetallic nanoparticles by sodiothermic homogeneous reduction in molten salts / Wang N., Du C., Hou J., Zhang Y., Huang K., and et al. // Intermetallics. – 2013. – Vol. 43. – PP. 45 – 52.
114. Production of intermetallic compound powders through hydrogen and sodium reduction of chlorides / Du C., Wang N., Zhu J., Jiao S., and et al. // Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C). – 2013. – Vol. 122. - №4. – PP. 219 – 222.
115. Preparation of  $Nb_3Al$  powder by chemical reaction in molten salts / Wang N., Huang C.-Y., Zhang Y., and et al. // Rare Metals. – Published online: 17 June 2015.
116. Facile synthesis of Nb-Al alloy powders via sodiothermic reduction in molten salts / Du C., Wang N., Hou J., Jiao S., and et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 555. – PP. 405 – 411.
117. A Fundamental Study on the Preparation of Niobium Aluminide Powders by Calciothermic Reduction/ Okabe T.H., Fujiwara K., Oishi T., and Ono K. // Metallurgical Transactions B. – 1992. – Vol. 23B. – August. – PP. 415 – 421.
118. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / под ред. Мержанова А.Г. – Черногоровка: Территория, 2003. – 368 с.

119. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications / Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., and et al. // *Advances in Chemical Engineering*. – 1998. – Vol. 24. – PP. 79 – 226.
120. Koch C.C. Materials synthesis by mechanical alloying // *Annual Review of Materials Science* – 1989. – Vol. 19. – PP. 121 – 143.
121. Механическое легирование / Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г. и др.; под ред. Поляков Е.Г.. – М.: Наука, 2005. – 213 с.
122. Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. - №1. – С. 52 – 71.
123. Шульце Г. *Металлофизика*. Перевод с немецкого. – М.: Мир, 1971. – 503 с.
124. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. *Порошковая металлургия*. – М.: Металлургия, 1971. – 528 с.
125. Подергин В.А. *Металлотермические системы*. – М.: Металлургия, 1992. – 271 с.
126. *Порошковая металлургия сталей и сплавов* / Дзনেладзе Ж.И., Щеголева Р.П., Голубева Л.С. и др. – М.: Металлургия, 1978. – 264 с.
127. Paayaraja M., Berchmans L.J., Sankaranarayanan S.R. Synthesis of Y-Ni Alloy by Calciothermic Reduction Diffusion Process // *Metall. Mater. Eng.* – 2015. – Vol. 21. - №2. – PP. 65 – 72.
128. Production of scandium and Al-Sc alloy by metallothermic reduction / Harata M., Nakamura T., Yakushiji H. and Okabe T.H. // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)*. – 2008. – Vol. 117. - №2. – PP. 95 – 99.
129. Bayat O., Khavandi A.R., Ghasemzadeh R. Investigation of various reactions for the direct synthesis of TiCr<sub>2</sub> intermetallic compound from the TiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 520. – PP. 164 – 169.

130. Gorkunov V. and Munter R. Calcium-aluminothermal production of niobium and mineral composition of the slag // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. – 2007. – Vol. 56. - №3. – PP. 142 – 156.
131. FactSage thermochemical software and databases – recent developments / Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterova S.A., Eriksson G., and et al. // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2009. – Vol. 33. – PP. 295 – 311.
132. Preparation of niobium nanoparticles by sodiothermic reduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in molten salts / Na W., Kai H., Jungang H., and Hongmin Z. // Rare Metals. – 2012. – Vol. 31. - №6. – PP. 621 – 626.
133. Liu S., Suzuki R.O., Ono K. Solid state deoxidation of niobium by calcium and magnesium // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – Vol. 266. – PP. 247 – 254.
134. Deoxidation equilibrium of solid titanium, zirconium and niobium with calcium / Niiyama H., Tajima Y., Tsukihashi F. and Sano N. // Journal of the Less-Common Metals. – 1991. – Vol. 169. – PP. 209 – 216.
135. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl<sub>2</sub> // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – Vol. 66. – PP. 466 – 470.
136. Меерсон Г.А., Колчин О.П. О механизме восстановления окислов циркония и титана гидридом кальция // Атомная энергия. – 1957. – Т. 2. – Вып. 3. – С. 253 – 259.
137. Касимцев А.В. Физико-химия и технология получения порошков интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов гидридно-кальциевым методом: автореф. дис. ...д-ра техн. наук: 05.16.06. – М., 2010. – 44 с.
138. Жигунов В.В., Касимцев А.В. Структурный фактор в процессах получения порошков интерметаллидов // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2005. - №4. – С. 63 – 66.

139. Жигунов В.В., Касимцев А.В., Козина Е.В. Физико-химические и технологические свойства порошков на основе кобальта // Новые материалы и технологии в машиностроении. – 2006. - №5. – С. 40 – 43.
140. Касимцев А.В., Жигунов В.В. Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2009. - №3. – С. 5 – 12.
141. Касимцев А.В., Левинский Ю.В. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. – М.: Издательство МИТХТ, 2012. – 247 с.
142. Каимцев А.В., Свиридова Т.А. Особенности кристаллического строения интерметаллидов, полученных гидридно-кальциевым методом // Металлы. – 2012. - №3. – С. 93 – 104.
143. Касимцев А.В., Жигунов В.В. Механизм и кинетика получения монокристаллических порошков карбида титана гидридно-кальциевым методом // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2008. - №6. – С. 42 – 48.
144. Касимцев А.В., Жигунов В.В., Табачкова Н.Ю. Состав, структура и свойства гидридно-кальциевого порошка карбида титана // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. - №4. – С. 15 – 18.
145. Касимцев А.В., Левинский Ю.В., Жигунов В.В. Получение композиционного порошка Ni-TiN азотированием никелида титана // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. - №2. – С. 3 – 8.
146. Касимцев А.В., Левинский Ю.В., Жигунов В.В. Получение композиционного порошка Ni-TiC карбидизацией никелида титана // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. - №4. – С. 9 – 14.

147. Hartsough L.D. Stability of A15 Type Phases // J. Phys. Chem. Solids. – 1974. – Vol. 35. – PP. 1691 – 1701.
148. Frank F.C., Kasper J.S. Complex Alloy Structures Regarded as Sphere Packings. I. Definitions and Basic Principles // Acta Cryst. – 1958. – Vol. 11. – PP. 184 – 190.
149. Joubert J.-M. and Crivello J.-C. Non-Stoichiometry and Calphad Modeling of Frank-Kasper Phases // Applied Sciences. – 2012. – Vol. 2. – PP. 669 – 681.
150. Dimensional Crystal Geometry of Binary Intermetallic Alloys / Kozlov É.V., Klopotov A.A., Solonitsina N.O., and Tailashev A.S. // Russian Physics Journal. – 2006. – Vol. 49. - №1. – PP. 35 – 46.
151. Godeke A. A review of the properties of Nb<sub>3</sub>Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state // Supercond. Sci. Technol. – 2006. – Vol. 19. – PP. R68 – R80.
152. Anton D.L. and Shah D.M. High Temperature Ordered Compounds for Advanced Aero-Propulsion Applications // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1989. – Vol. 133. – PP. 361 – 371.
153. Khantha M., Vitek V. and Pope D.P. Twinning in A-15 Compounds // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1989. – Vol. 133. – PP. 99 – 104.
154. Shah D.M., Anton D.L. Evaluation of refractory intermetallics with A15 structure for high temperature structural applications // Materials Science and Engineering. – 1992. – Vol. A153. – PP. 402 – 409.
155. Soscia G.B. and Wright R.N. High Temperature Plastic Deformation of Two V-Ga Alloys with A15 Structure // Metallurgical Transactions A. – 1986. – Vol. 17A. - №3 – PP. 519 – 525.
156. Hanada S., Murayama Y. and Abe Y. High-temperature deformation of Nb<sub>3</sub>Al alloys // Intermetallics. – 1994. – Vol. 2. – PP. 155 – 165.
157. Dissociated dislocations in deformed Nb<sub>3</sub>Al produced from alloy powder / Murayama Y., Hanada S., Obara K. and Hiraga K. // Philosophical Magazine A. – 1993. – Vol. 67. - № 1. PP. 251 – 260.



158. Murayama Y., Hanada S. and Obara K. Dynamic recrystallization of Nb<sub>3</sub>Al produced from alloy powder // Materials Science and Engineering. – 1992. – A159. – PP. 173 – 180.
159. High-Temperature Deformation of Nb-18Al / Marieb T.N., Kaiser A.D., Nutt S.R., Anton D.L. and Shah D.M. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1991. – Vol. 213. – PP. 329 – 336.
160. Murayama Y., Kumagai T. and Hanada S. Processing and High Temperature Deformation of Nb<sub>3</sub>Al // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1993. – Vol. 288. – PP. 95 – 106.
161. Mises R.V. Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen // Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. – 1928. – Vol. 8. - №3. – PP. 161 – 185.
162. Yang S.-S. and Vasudevan V.K. Transformations, Microstructure and Properties of Nb-(10-16) At.% Al Alloys // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1993. – Vol. 288. – PP. 731 – 736.
163. Hanada S. and Fang W. Superplasticity in Nb<sub>3</sub>Al/Nb *IN-SITU* Composites // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2000. – Vol. 601. – PP. 15 – 24.
164. Murayama Y. and Wei F. Dynamic Phase Transformation during Superplastic Deformation of Nb/Nb<sub>3</sub>Al *In-Situ* Composite // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – Vol. 35A. - №2. – PP. 503 – 511.
165. Sharma R.G. Review on the fabrication techniques of A-15 superconductors // Cryogenics. – 1987. – Vol. 27. - №7. PP. 361 – 378.
166. Niobium based intermetallics as a source of high-current/high magnetic field superconductors / Glowacki B.A., Yan X.-Y., Fray D., Chen G., Majoros M., Shi Y. // Physica C. – 2002. – Vol. 372 – 376. – PP. 1315 – 1320.
167. Kusaka K., Fujine M. and Endo H. Ceramic Mold-HIP Processing of Nb-Al Intermetallic Powder // Materials Transactions, JIM. – 1996. – Vol. 37. - №4. – PP. 828 – 834.

168. Murahashi N., Kohmoto H. and Kohno T. New Gas Atomizing Technique for Nb<sub>3</sub>Al Intermetallic Alloy // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1995. – Vol. 364. – PP. 1365 – 1370.
169. Tarutani Y. and Kudo M. Atomic Radii and Lattice Parameters of the A15 Crystal Structure // Journal of the Less-Common Metals. – 1977. – Vol. 55. – PP. 221 – 229.
170. Phase-stability study of the Al-Nb system / Colinet C., Pasturel A., Nguyen Manh D., Pettifor D.G. and Miodownik P. // Physical Review B. – 1997. – Vol. 56. - №2. – PP. 552 – 556.
171. Gelashvili G.A., Dzneladze Zh.I. Thermodynamic calculation of the reactions occurring in the preparation of the intermetallic compound Nb<sub>3</sub>Al by the method of simultaneous reduction of niobium and aluminum oxides with calcium hydride // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1979. – Vol. 18. - №8. – PP. 523 – 525.
172. Fujiwara T., Yasuda K. and Kodama H. High-Temperature Oxidation Behavior of Nb<sub>3</sub>Al Based Alloys // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1993. – Vol. 288. – PP. 959 – 964.
173. Sundareswari M., Ramasubramanian S., Rajagopalan M. Elastic and thermodynamical properties of A15 Nb<sub>3</sub>X (X = Al, Ga, In, Sn and Sb) compounds – First principles DFT study // Solid State Communications. – 2010. – Vol. 150. – PP. 2057 – 2060.
174. Papadimitriou I., Utton C., Tsakiroopoulos P. Ab initio investigation of the Nb–Al system // Computational Materials Science. – 2015. – Vol. 107. – PP. 116 – 121.
175. Muruges L., Venkateswara Rao K.T. and Ritchie R.O. Crack Growth in a Ductile-Phase-Toughened Nb/Nb<sub>3</sub>Al *IN SITU* Intermetallic Composite under Monotonic and Cyclic Loading // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1993. – Vol. 29. – PP. 1107 – 1112.
176. Ordered Intermetallics / George E.P., Yamaguchi M., Kumar K.S., Liu C.T. // Annual Review of Materials Science. – 1994. – Vol. 24. – PP. 409 – 451.

177. Парыгин М.А., Андраковская К.Э., Каченюк М.Н. Плазменно-искровое спекание как перспективный метод консолидации нитридокремниевых материалов // *Master's Journal*. – 2013. - №2. – С. 34 – 39.
178. Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method // *Powder Metallurgy*. – 2002. – Vol. 45. - №4. – PP. 322 – 328.
179. Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review / Saheb N., Iqbal Z., Khalil A., Hakeem A.S., and et al. // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 2012. – PP. 1 – 13.
180. Microstructure of Nb-Al powders consolidated by spark plasma sintering process / Murakami T., Kitahara A., Koga Y., Kawahara M., Inui H., Yamaguchi M. // *Materials Science and Engineering: A*. – 1997. – Vol. 239–240. – PP. 672 – 679.
181. Li X., Chiba A., Sato M., Takashash S. Strength and superconductivity of Nb<sub>3</sub>Al prepared by spark plasma sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 336. – P. 232 – 236.
182. Акарачкин С.А. Свойства корундо-циркониевой нанокерамики, полученной из плазмохимических порошков методами радиального прессования и искрового плазменного спекания: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.09.02. – Томск, 2013. – 22 с.
183. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. В 2-х томах. Т. 2. Формование и спекание. – М.: МИСИС, 2002. – 320 с.
184. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. и др. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
185. Штерн М.Б. О зависимости плотность-давление и распределении плотности при прессовании порошков // *Порошковая металлургия*. – 2014. - № 3/4. – С. 19 – 29.
186. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов // *Аналитика и контроль*. – 2000. – Т. 4. - №3. – С. 244 – 251.

187. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2000. – №8. – С. 16 – 19.
188. Либенсон Г.А. Основы порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1975. – 200 с.
189. Curtisa R.W. and Chiotti P. Thermodynamic Properties of Calcium Hydride // *J. Phys. Chem.* – 1963 – Vol. 67. – PP. 1061 – 1065.
190. Роль жидкой фазы в процессе синтеза никелида титана / Жигунов В.В., Жигунов К.В., Касимцев А.В., Лавит А.И. // *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки.* – 2009. – Вып. 3. – С. 189 – 197.
191. Физико-химические и технологические характеристики порошка интерметаллида  $Nb_3Al$ , полученного гидридно-кальциевым методом / Касимцев А.В, Юдин С.Н., Маркова Г.В., Свиридова Т.А., Шуйцев А.В. // *Известия ТулГУ. Технические науки,* - 2014. - Вып. 3. - Ч. 2, С. 139-150.
192. 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.
193. Dean J.A. *Lange's Handbook of Chemistry.* Fifteenth edition. – New York: McGraw-Hill, INC., 1999. – 1424 p.
194. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др.; под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
195. Wriedt H.A. The Ca-O (Calcium-Oxygen) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* – 1985. – Vol. 6. - №4. – PP. 337 – 342.
196. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термохимия / Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с. с ил.
197. The Al-Ca (Aluminum-Calcium) System / Itkin V.P., Alcock C.B., van Ekeren P.J., Oonk H.A.J. // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* – 1988. – Vol. 9. - №6. – PP. 652 – 657.

198. Smith J.F. and Lee K.J. The Ca-V (Calcium-Vanadium), Sr-V (Strontium-Vandadium), and Ba-V (Barium-Vanadium) Systems // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1988. – Vol. 9. - № 4. – PP. 466 – 469.
199. Доронин Н.А. Кальций. – М.: Госатомиздат, 1962. – 192 с.
200. Priyanka Brahmhatt, Subrat Kumar Das, Subrata Pradhan Kinetic Analysis of Calorimetric Measurements of Niobium-Aluminum Nb/Al Multifilament Strands // International Journal of Chemical Kinetics. – 2014. – Vol. 46. - №12. – PP. 1 – 9.
201. Preparation of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al Powders by Calciothermic Reduction of Oxides / Suzuki R.O., Ikezawa M., Okabe T.H., Oishi T. and Ono K. // Materials Transactions, JIM. – 1990. – Vol. 31. - №1. – PP. 61 – 68.
202. A Fundamental Study on Preparation of Al<sub>3</sub>Ti Powders by Calciothermic Reduction of Oxides / Suzuki R.O., Ueki T., Ikezawa M., Okabe T.H., Oishi T. and Ono K. // Materials Transactions, JIM. – 1991. – Vol. 32. - №3. – PP. 272 – 277.
203. Schober T., Wenzl H. The systems NbH(D), TaH(D), VH(D): Structures, phase diagrams, morphologies, methods of preparation // Topics in Applied Physics. Chapter: Hydrogen in Metals II / ed. by Professor Dr. Georg Alefeld, Dr. Johann Völkl. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1978. – Vol. 29. – PP. 11 – 71.
204. Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М. Водород в металлах и интерметаллидах. Термодинамические, кинетические и технологические характеристики металл-водородных систем: Справочник. Под ред. Левинского Ю.В. – М.: Научный мир, 2017. – 546 с.: илл.
205. Hydrogen absorption of Nb-Al alloy bulk specimens / Hosoda H., Tabaru T., Semboshi S., Hanada S. // Journal of Alloys and Compounds. – 1998. – Vol. 281. – PP. 268 – 274.
206. В.Ф. Шамрай, Л.Н. Падурец Сверхпроводимость соединений Nb<sub>3</sub>X (X – Al, Sn, Ge) содержащих водород // Доклады АН СССР. – 1979. – Т 246. - №5. – С. 1182 – 1184.

207. Hydrogen Solubility in Alloys of A15 Structure / Matysina Z.A., Zaginai-chenko S.Yu., Seryi D.V. and Schur D.V. // Int. J. Hydrogen Energy. – 1996. - №11/12. – Vol. 21. – PP. 1065 – 1071.
208. Nuclear magnetic resonance study of hydrogen diffusion in A15-type  $Nb_3AlH_x$  / Skripov A.V., Soloninin A.V., Stepanov A.P. and Kozhanov V.N. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12. – PP. 9607 – 9616.
209. Preparation of fine  $Nb_3Al$  powder by hydriding and dehydriding in an arc-melting chamber / Li X.G., Chiba A., Ohsaki K., Morita Y., Uda M. // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – Vol. 238. – PP. 202 – 209.
210. Preparation of fine  $Nb_3Al$  powder by hydriding and dehydriding of bulk material / Li X.G., Ohsaki K., Morita Y., Uda M. // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 227. – PP. 141 – 144.
211. Рентгенографическое исследование магнетермических танталовых порошков / Орлов В.М., Осауленко Р.Н., Крыжанов М.В., Лобов Д.В. // Неорганические материалы. – 20017. – Т. 53. - №4. – С. 368 – 391.
212. XPS study of the deoxidization behavior of hydrogen in  $TiH_2$  powders / Wang C., Zhang Y., Wei Y., Mei L., Xiao S., Chen Y. // Powder Technology. – 2016. – Vol. 302. – PP. 423 – 425.
213. Способ очистки порошка титана от примеси кислорода: пат. 2494837 Рос. Федерация: МПК<sup>51</sup> B22F 9/00 (2006.01) / Постников А.Ю., Бережко П.Г., Потехин А.А., Тарасова А.И.; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом», ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». - №201203160/02; заявл. 30.01.2012; опубл. 10.10.2013, Бюл. №28. – 6 с.
214. Sintering of Titanium Hydride Powder Compaction / Lee D.-W., Lee H.-S., Park J.-H., Shin S.-M., and Wang J.-P. // Procedia Manufacturing. – 2105. – Vol. 2. – PP. 550 – 557.
215. Robertson I.M. and Schaffer G.B. Comparison of sintering of titanium and titanium hydride powders // Powder Metallurgy. – 2010. – Vol. 53. - №1. – PP. 12 – 19.

216. Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В. Определение содержания кислорода в нанопорошках системы W-C-Co // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. - №9. – С. 1074 – 1079.
217. Singleton M. and Nash P. The C-Ni (Carbon-Nickel) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1989. – Vol. 10. - №3. – PP. 121 – 126.
218. Layden G.K. The System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  // Journal of The American Ceramic Society – Discussions and Notes. – 1963. – Vol. 46. - №10. – P. 506.
219. Исследование форм присутствия и содержания лёгких элементов в мелкодисперсных порошках интерметаллида  $\text{Nb}_3\text{Al}$  / 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.
220. Gruner W. Determination of oxygen in oxides by carrier gas hot extraction analysis with simultaneous  $\text{CO}_x$  detection // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1999. – Vol. 365. – PP. 597 – 603.
221. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Metallurgy, 1975. – 504 с.
222. Taylor A., Doyle N.J. The Solid-Solubility of Oxygen in Nb and Nb-Rich Nb-Hf, Nb-Mo and Nb-W Alloys. Part I: The Nb-O System // Journal of The Less-Common Metals. – 1967. – Vol. 13. – PP. 313 – 330.
223. Wriedt H.A. The Al-O (Aluminum-Oxygen) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1985. – Vol. 6. - №4. – PP. 548 – 553.
224. Schulze K., Rickes B. and Petzow G. Reactions of Nb-Al Powder Mixtures during Sintering // Journal of the Less-Common Metals. – 1984. – Vol. 100. – PP. 429 – 441.
225. Zhang M.-X. and Chang Y.A. Phase Diagrams of Ti-Al-C, Ti-Y-O, Nb-Y-O, and Nb-Al-O at 1100 °C // Journal of Phase Equilibria. – 1994. – Vol. 15. - №5. – PP. 470 – 472.
226. Aral H. and Bruckard W.J. Characterisation of the Mt Weld (Western Australia) niobium ore // Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C). – 2008. – Vol. 117. - №4. – PP. 193 – 204.

227. Properties of the Intermetallic Phase Nb<sub>3</sub>Al 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.
228. Forms of Presence and Contents of Light Elements in Finely Divided Nb<sub>3</sub>Al Powders / Grigorovich K.V., Alpatov A.V., Rummyantsev 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.
229. Stoloff N.S. and Alman D.E. Powder processing of intermetallic alloys and intermetallic matrix composites // *Materials Science and Engineering A*. – 1991. – Vol. 144. – PP. 51 – 62.
230. Пинес Б.Я. Спекание, крип, отдых, рекристаллизация и другие явления, обусловленные самодиффузией в кристаллических телах // *Успехи физических наук*. – 1954. – Т. LII. – вып. 4. – С. 501 – 559.
231. Левинский Ю.В. Теория поведения газонаполненных пор в кристаллических и аморфных телах // *Вестник МИТХТ*. – 2010. – Т. 5. – №1. – С. 17 – 42.
232. Левинский Ю.В., Лебедев М.П. Теоретические основы процессов спекания металлических порошков. – М.: Научный мир, 2014. – 372 с.: илл.
233. Кулифеев В.К., Кропачёв А.Н., Тарасов В.П. Термодинамические расчёты вакуумных окислительно-восстановительных процессов // *Технология металлов*. – 2013. - №10. – С. 3 – 10.
234. Стормс Э. Тугоплавкие карбид. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.
235. Huang W. Thermodynamic evaluation of Nb-C system // *Materials Science and Technology*. – 1990. – Vol. 6. - №8. – PP. 687 – 694.
236. Гемпел К.А. Справочник по редким металлам; пер. с англ. под ред. В.Е. Плющева. – М.: Мир, 1965. – 946 с.
237. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. Изд. 2-е, пер. и доп. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
238. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. Перевод с англ. под ред. Гельда. П.В. – М.: Мир, 1974. – 294 с.



239. Roberge R. Lattice parameter of niobium between 4.2 and 300 K // Journal of the Less-Common Metals. – 1975. – Vol. 40. – PP. 161 – 164.
240. The effect of oxygen on phase formation in Al/Nb diffusion couples / Barmak K., Coffey K.R., Rudman D.A., and Foner S. // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67. – PP. 3780 – 3784.
241. Gnanamoorthy R., Hanada S. Microstructure and strength of binary and tantalum alloyed two-phase Nb<sub>ss</sub>/Nb<sub>3</sub>Al base alloys // Materials Science and Engineering A. – 1996. – Vol. 207. – PP. 129 – 134.
242. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
243. George P., Parida S.C., and Reddy R.G. Thermodynamic Studies on the System Nb-Al // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2007. – Vol. 38B. – PP. 85 – 91.
244. Experimental identification of the degenerated equilibrium and thermodynamic modeling in the Al-Nb system // Zhu Z., Du Y., Zhang L., Chen H., Xu H., Tang C. // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 460. – PP. 632 – 638.
245. Tabaru T., Hanada S. Microstructure control and compressive strength of 10 mol% Ti-bearing Nb<sub>3</sub>Al/Nb<sub>ss</sub> in-situ composites // Intermetallics. – 1999. – Vol. 7. – PP. 807 – 819.
246. Kang S.J.L. Sintering: densification, grain growth and microstructure. – Butterworth-Heinemann, 2004. – 265 p.
247. Wilhelm H.A., Schmidt F.A., and Ellis T.G. Columbium Metal by the Aluminothermic Reduction of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Journal of Metals. – 1966. - №12. – PP. 1303 – 1307.
248. Kamat G.R. and Gupta C.K. Open Aluminothermic Reduction of Columbium (Nb) Pentoxide and Purification of the Reduced Metal // Metallurgical Transactions. – 1971. – Vol. 2. - №10. – PP. 2817 – 2823.
249. Об оценке разнотерности однофазных сплавов и чистых металлов / Архангельский С.И., Гринберг Е.М., Тихонова И.В., Родионова Ю.Е. //

- Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1999. - №6. – С. 27 – 32.
250. A promising microstructure/deformability adjustment of  $\beta$ -stabilized  $\gamma$ -TiAl intermetallics / Kartavykh A.V., Asnis E.A., Piskun N.V., Statkevich I.I., Gorshenkov M.V., Korotitskiy A.V. // Materials Letters. – 2016. – Vol. 162. – PP. 180 – 184.
251. Чадек Й. Ползучесть металлических материалов. Пер. с чешского. – М.: Мир, 1987. – 302 с.
252. Мак Лин Д. Механические свойства металлов. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1965. – 431 с.
253. Kassner M.E., Pérez-Prado M.-T. Fundamentals of creep in metals and alloys. – Elsevier: Butterworth-Heinemann, 2015. – 272 p.
254. Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. – М.: Металлургия, 1971. – 498 с.
255. Murayama Y., Hanada S. and Obara K. Effect of Strain Rate on the High-Temperature Deformation Behavior of Nb<sub>3</sub>Al Hipped from Prealloyed Powder // Materials Transactions, JIM. – 1996. – Vol. 37. - №7. – PP. 1388 – 1396.