

УДК 620.186;620.177;539.376

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НИОБИЙ–КРЕМНИЙ

© 2019 г. М. И. Карпов<sup>1,3</sup>, В. И. Внуков<sup>1</sup>, Т. С. Строганова<sup>1, \*</sup>, Д. В. Прохоров<sup>1</sup>, И. С. Желтякова<sup>1</sup>, Б. А. Гнесин<sup>1</sup>, В. М. Кийко<sup>1</sup>, И. Л. Светлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие “Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

\*E-mail: stroganova@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2019 г.

Работа посвящена исследованию микроструктуры и высокотемпературных механических свойств образцов сплавов состава  $(1-x)(\text{Nb}-9\text{Mo}-13\text{Ti}-4\text{Hf}-4\text{Zr}-4\text{Al}-4\text{Cr})-x\text{Si}$ , где  $x = 5, 10, 15$  и  $20$  ат. % Si. Наиболее высокие прочностные характеристики – предел прочности и коэффициент концентрации напряжений при изгибе при комнатной температуре, предел прочности на изгиб при температуре  $1300^\circ\text{C}$  продемонстрировал сплав с 15 ат. % Si. Образцы сплава с 15 ат. % Si показали также самый высокий 100-часовой предел ползучести при испытании в режиме ползучести при температурах  $1200$  и  $1300^\circ\text{C}$ . Предложены механизмы деформации исследованных сплавов.

DOI: 10.1134/S0367676519100156

### ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий задача создания новых более тугоплавких жаропрочных материалов для применения в газотурбинных двигателях приобрела особую важность. В качестве высокотемпературных материалов нового поколения рассматриваются эвтектические сплавы на основе системы Nb–Si, в которых роль основной упрочняющей фазы играют силициды ниобия. Легированные сплавы такого типа имеют температуру плавления  $\sim 1750^\circ\text{C}$  при плотности  $6.6-7.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Эти сплавы часто упоминаются как естественные композиционные материалы или *in situ* композиты. Большинство исследователей считают, что на основе этой системы могут быть созданы сплавы, способные работать при температурах  $1350^\circ\text{C}$ , т.е. на  $200^\circ\text{C}$  более высоких, чем сплавы на никелевой основе [1–3].

Сплав MASC (Metal and Silicide Composite), разработанный фирмой General Electric Company [4], стал основным сплавом для исследований во многих странах, включая Россию. Сплав имеет следующий состав в атомных процентах Nb–25Ti–2Cr–8Hf–16Si–2Al. Согласно опубликованным данным, направленно закристаллизо-

ванный MASC при испытаниях на сжатие и температуре  $1200^\circ\text{C}$  демонстрирует 100-часовую прочность 50 МПа. С целью улучшения прочностных свойств дальнейшие исследования велись в направлениях изучения влияния легирующих элементов [5–12], включая редкоземельные элементы [12], а также влияние технологических параметров на микроструктуру и свойства сплавов [13].

Одним из главных факторов, определяющих жаропрочность высокотемпературных конструкционных материалов, является сопротивление ползучести. Основную цель, которую преследуют материаловеды, состоит в том, чтобы получить материал, деформация которого составляет менее 1% за 100 ч при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и давлении 170 МПа. Этим условиям соответствует значение скорости деформации ползучести  $2.78 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$  [14].

В литературе очень мало данных о влиянии состава сплава на механизмы высокотемпературной деформации и упрочнения сплавов ниобий-кремний при температурах выше  $1200^\circ\text{C}$ . Для выявления действующих механизмов рассматривают энергию активации ползучести  $Q$ , а также показатель степени  $n$ , характеризующий чувстви-

тельность скорости ползучести к увеличению напряжения.

В Японии, в работах [15–18] представлены результаты исследований для сплавов с добавлением тугоплавких элементов (Mo, W, Hf) с общим содержанием до 25 ат. % и углерода. Образцы были получены дуговой плавкой в атмосфере аргона без дальнейшей направленной кристаллизации. Наилучшие результаты продемонстрировал сплав следующего состава: Nb–16Si–5Mo–15W–5Hf–5C ат. %. Измеренные скорости ползучести при испытаниях на растяжение при 140 и 100 МПа и 1500°C соответствовали  $1.6 \cdot 10^{-7}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  с<sup>-1</sup>. Из этих данных можно оценить 100-часовую прочность на разрыв. Полученное значение составляло 25–30 МПа при 1500°C, что является хорошим показателем. Однако полученный сплав обладал низкой вязкостью разрушения 8.1 МПа · м<sup>1/2</sup> и высокой плотностью. Она составляла 9 г · см<sup>-3</sup>, в то время как сплав MASC имел плотность 7 г · см<sup>-3</sup>.

В работе [19] экспериментально определены значения  $n$  и  $Q$  уравнения ползучести для литого сплава Nb–18%Si–1.5%Zr (ат. %) при испытаниях на сжатие и температурах до 1400°C. Полученные значения составили соответственно 4.8 и 350 кДж · моль. В работе [20] эти же характеристики были измерены для образцов силицида Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, изготовленных методом порошковой металлургии, испытанных на сжатие в интервале температур 1200–1400°C. Полученные значения  $n = 0.8 \pm 0.2$  и  $Q = 234$  кДж · моль. Однако при температуре 1400°C и напряжении выше 174 МПа показатель  $n$  вырос до 2.2.

В работе [21] исследовали механизмы деформации ползучести сплава Nb–18 ат. % Si, изготовленного методом порошковой металлургии и методом направленной кристаллизации. Микроструктура сплавов представляла собой ниобиевую матрицу, армированную силицидом Nb<sub>3</sub>Si. Значения характеристик ползучести для образцов, изготовленных методом направленной кристаллизации, составили  $n = 1.8$  и  $Q = 565$  кДж · моль в диапазоне 1200–1400°C. Для образцов, изготовленных методом порошковой металлургии, соответственно 1.4 и 358 кДж · моль в диапазоне 1200–1400°C. Авторы предположили, что механизмом высокотемпературной ползучести является диффузионная ползучесть, причем высокое значение  $Q$  связано с одновременной деформацией обеих фаз.

Авторы работы [22] исследовали деформационное поведение сплава Nb–15Si–22Ti–5Cr–2.5Hf–3Al, полученного дуговой плавкой. Фазовый состав состоял из трех фаз: твердого раствора на основе ниобия и силицидов  $\alpha$ -Nb<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Энергия активации ползучести составила 366 кДж · моль при 1200–1300°C, что соответствовало энергии активации самодиффузии в ниобии 350–450 кДж · моль.

Приведенные выше данные свидетельствуют о малом количестве экспериментальных данных о характеристиках ползучести и их связи с составом и структурой исследованных сплавов системы Nb–Si. Это затрудняет определение присущих им механизмов высокотемпературной деформации, имеющей важное значение для практического применения таких материалов. Цель настоящей работы – получение новых данных для решения этой задачи.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах сплавов состава  $(1-x)(\text{Nb}-9\text{Mo}-13\text{Ti}-4\text{Hf}-4\text{Zr}-4\text{Al}-4\text{Cr})-x\text{Si}$ , где  $x = 5, 10, 15$  и  $20$  ат. % Si (далее сплавы 5Si, 10Si, 15Si и 20Si). Слитки сплавов получали методом бестигельной индукционной плавки во взвешенном состоянии (левитационная плавка) с последующим индукционным переплавом методом Бриджмена при скорости кристаллизации 5 мм/мин в атмосфере высокочистого аргона.

Микроструктура сплавов была исследована на шлифах, вырезанных в плоскости, перпендикулярной оси роста, и плоскости, параллельной оси роста слитка, с использованием цифровых электронных сканирующих микроскопов Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230. На этих же приборах исследовали поверхности разрушения образцов после кратковременных испытаний. Расчет объемных долей фаз был проведен с помощью программы обработки изображений Atlas. Для применения методов рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа были проведены съемки образцов как в виде порошков, так и в виде отполированных до зеркального блеска шлифов. Результаты были полученными на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном характеристическом  $K\alpha$ -излучении молибдена.

Оценка трещиностойкости при комнатной температуре проводилась на образцах прямоугольного сечения с размерами  $6 \times 3 \times 30$  мм с боковым надрезом путем испытаний на трехточечный изгиб в условиях плоской деформации. Критический коэффициент интенсивности напряжений  $K^*$  вычислялся по максимальной нагрузке с использованием формулы (1) в обозначениях источника [23]:

$$K^* = PSf(a/W) / (BW^{3/2}), \quad (1)$$

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

Здесь  $P^*$  – максимальная нагрузка,  $S$  – расстояние между крайними опорами,  $B$  – толщина образца,  $W$  – высота образца,  $a$  – длина надреза.

Кратковременные механические испытания проводили по схеме трех-точечного изгиба при

Таблица 1. Распределение элементов в сплаве с 15 ат. % Si (см. рис. 2)

Номер спектра	Содержание элементов, ат. %									Фаза
	O	Al	Si	Ti	Cr	Zr	Nb	Mo	Hf	
1	64.0	0.0	1.1	0.3	0.0	7.8	0.7	0.0	26.1	(Hf,X)O <sub>2</sub>
2	62.6	0.2	1.4	0.2	0.1	8.0	1.4	0.5	25.7	
3	65.4	0.0	1.8	0,1	0.0	7.0	0.3	0.0	25.1	
4	61.9	0.1	2.4	1.6	0.8	4.8	3.4	0.7	24.4	
5	11.4	3.8	0.8	14.1	5.1	0.0	51.9	11.6	1.4	(Nb,X) <sub>ТВ,Р-Р</sub>
6	9.0	3.4	0.8	13.6	5.1	0.0	54.3	12.3	1.5	
7	7.9	3.9	1.5	12.8	4.9	0.0	54.0	13.1	1.9	
8	3.7	2.2	35.8	12.5	0.4	7.5	30.3	0.6	7.0	(Nb,X) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
9	8.2	2.0	33.8	12.0	0.3	7.2	29.2	0.6	6.6	
10	10.9	2.2	33.2	12.9	0.2	7.6	25.1	0.7	7.2	
11 (380 × 380) мкм	7.0	3.8	15.8	12.8	2.9	1.9	43.6	7.6	4.3	

комнатной температуре и 1300°C в вакуумной камере установки INSTRON-1195 со скоростью нагружения 0.5 мм/мин. Образцы для проведения испытаний с размерами 3 × 2 × 20 мм вырезали из слитка вдоль его направления роста электроэрозийным способом. Предел прочности  $\sigma$  определяли при максимальной нагрузке  $P$  по известной формуле:

$$\sigma = 3PL / (2bh^2), \quad (2)$$

где  $P$  – нагрузка,  $L$  – расстояние между опорами,  $b$  и  $h$  – ширина и высота образца.

Ползучесть сплавов исследовали на образцах с размерами 2 × 3 × 20 мм в температурном интервале 1200–1300°C в атмосфере аргона.

Для определения характеристик ползучести использовали следующий вид зависимости скорости ползучести от напряжения и температуры:

$$\dot{\epsilon} = K\sigma^n e^{-Q/kT}, \quad (3)$$

где  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации ползучести,  $K$  – константа,  $\sigma$  – напряжение,  $n$  – показатель чувствительности скорости деформации к напряжению,  $Q$  – энергия активации,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура. Исходными для расчета параметров уравнения (3) являлись экспериментально измеренные для каждого образца зависимости величины прогиба от времени на стадии установившейся ползучести при трех приложенных напряжениях и двух температурах. Из полученных данных определяли скорость прогиба  $f$ .

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

$$\dot{\epsilon} = 4hf / l^2, \quad (4)$$

где  $\dot{\epsilon}$  – скорость деформации (с<sup>-1</sup>),  $f$  – скорость прогиба (мм · с<sup>-1</sup>),  $h$  – высота образца (мм),  $l$  – расстояние между опорами, мм.

Для дальнейших расчетов уравнение (3) представлено в следующем виде:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 (s_0 / \sigma_0)^n (\sigma / s_0)^n e^{-Q/kT}, \quad (5)$$

где  $\dot{\epsilon}_0$  (с<sup>-1</sup>),  $\sigma_0$  (МПа),  $s_0 = 1$  МПа – константы. При постоянной температуре выражение (5) представляли в виде:

$$\dot{\epsilon} = N (\sigma / s_0)^n \quad (6)$$

где

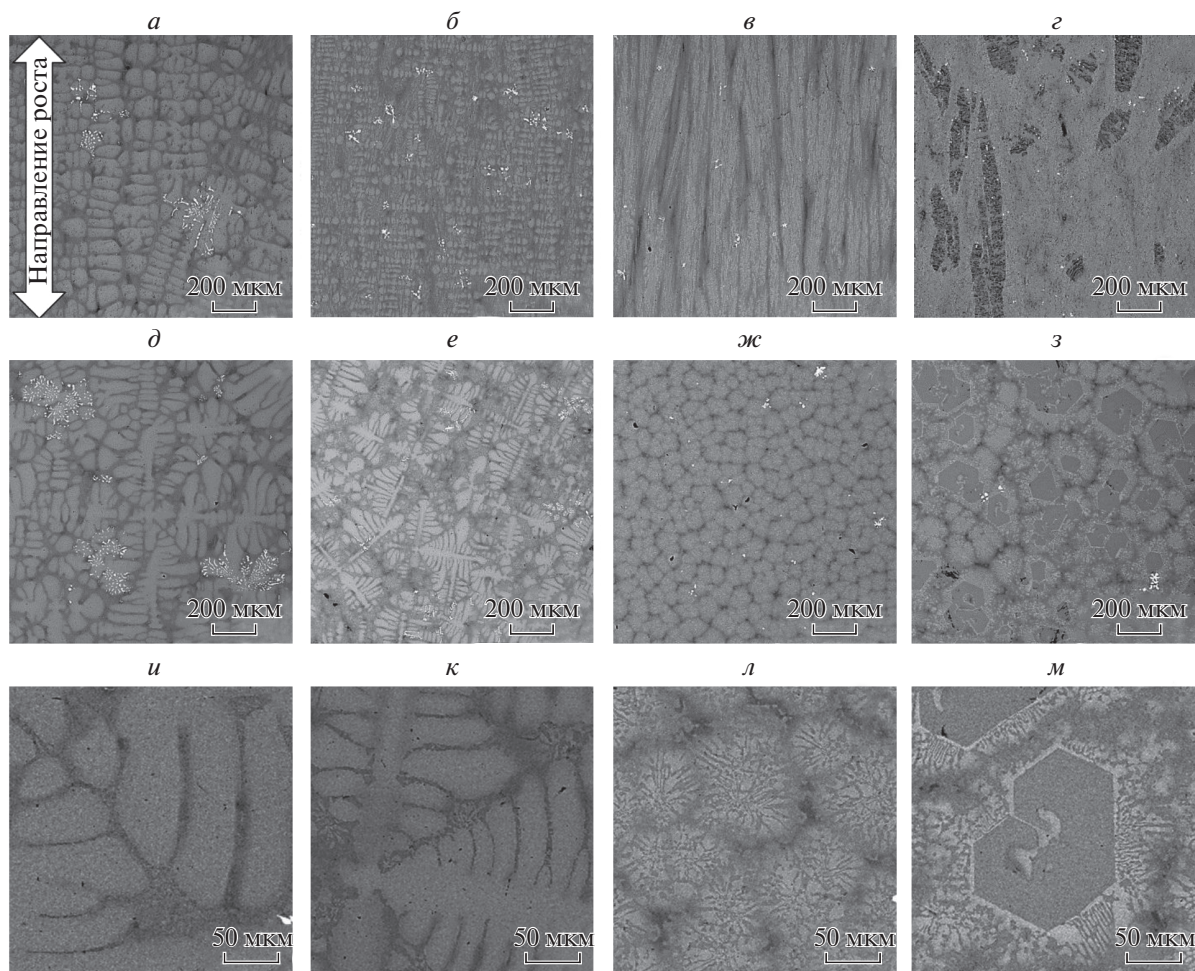
$$N = \dot{\epsilon}_0 (s_0 / \sigma_0)^n e^{-Q/kT}. \quad (7)$$

Параметры  $N$  и  $n$  определяли из графика  $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$ , представленного в логарифмических координатах, при каждой температуре испытания. Константа  $M = \dot{\epsilon}_0 (s_0 / \sigma_0)^n$  и  $Q$  были определены из двух уравнений (7) для двух разных температур.

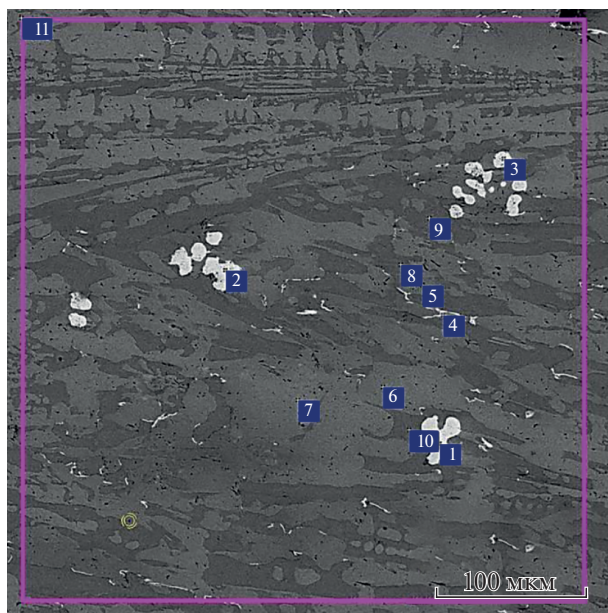
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Микроструктуры сплавов

На рис. 1 представлены микроструктуры продольных и поперечных сечений слитков с концентрацией 5, 10, 15 и 20 ат. % Si в сплаве системы Nb–Si–X (где X – набор легирующих элементов). Сплавы состоят из матрицы твердого раствора на основе ниобия (Nb,X)<sub>ТВ,Р-Р</sub> (область светло-серого контраста), упрочняющей фазы силицида ниобия (Nb, X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (область серого контраста) и частиц оксида (Hf,X)O<sub>2</sub> (область белого контраста) (см. рис. 2, табл. 1). Структуры образцов доэвтектических сплавов 5 и 10Si подобны и имеют крупные первичные выделения ниобиевого твердого раствора с толщиной дендритных ветвей 30–150 и 15–70 мкм соответственно. Междендритное пространство представлено эвтектоидной смесью (Nb,X)<sub>ТВ,Р-Р</sub> и (Nb,X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с шириной пластин до 5 мкм. Сплав 15Si вблизи эвтектики отличается



**Рис. 1.** Микроструктуры продольных (верхний ряд) и поперечных (средний и нижний ряды) сечений слитков с содержанием кремния 5 (*а, д, и*), 10 (*б, е, к*), 15 (*в, ж, л*) и 20 (*г, з, м*) ат. %. Стрелкой указано направление роста.



**Рис. 2.** Микроструктура сплава с 15 ат. % кремния с указанием точек рентгеноспектрального микроанализа.

характерным для эвтектических сплавов строением и более мелкими структурными составляющими. Его структура представлена колониями, в которых в веерообразной форме чередуются пластины  $(\text{Nb}, \text{X})_{\text{ТВ.Р-Р}}$  и  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  с толщинами до 6 мкм. Образец сплава 20Si имеет грубую структуру, что обусловлено наличием крупных выделений силицида  $(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$ , располагающихся в центре колоний и имеющих иглообразную форму в продольном сечении. Наличие таких выделений указывает на то, что состав находится в заэвтектической области. Соотношения объемных долей  $(\text{Nb}, \text{X})_{\text{ТВ.Р-Р}}/(\text{Nb}, \text{X})_5\text{Si}_3$  в зависимости от увеличения содержания кремния в сплавах составили 80/20, 65/35, 55/45 и 25/75 мас. % соответственно.

При сравнении дифрактограмм (см. рис. 3) не наблюдали существенных различий между фазовыми составами сплавов, полученных с различным содержанием кремния. При расшифровке не удалось получить сильных линий отдельных фаз.



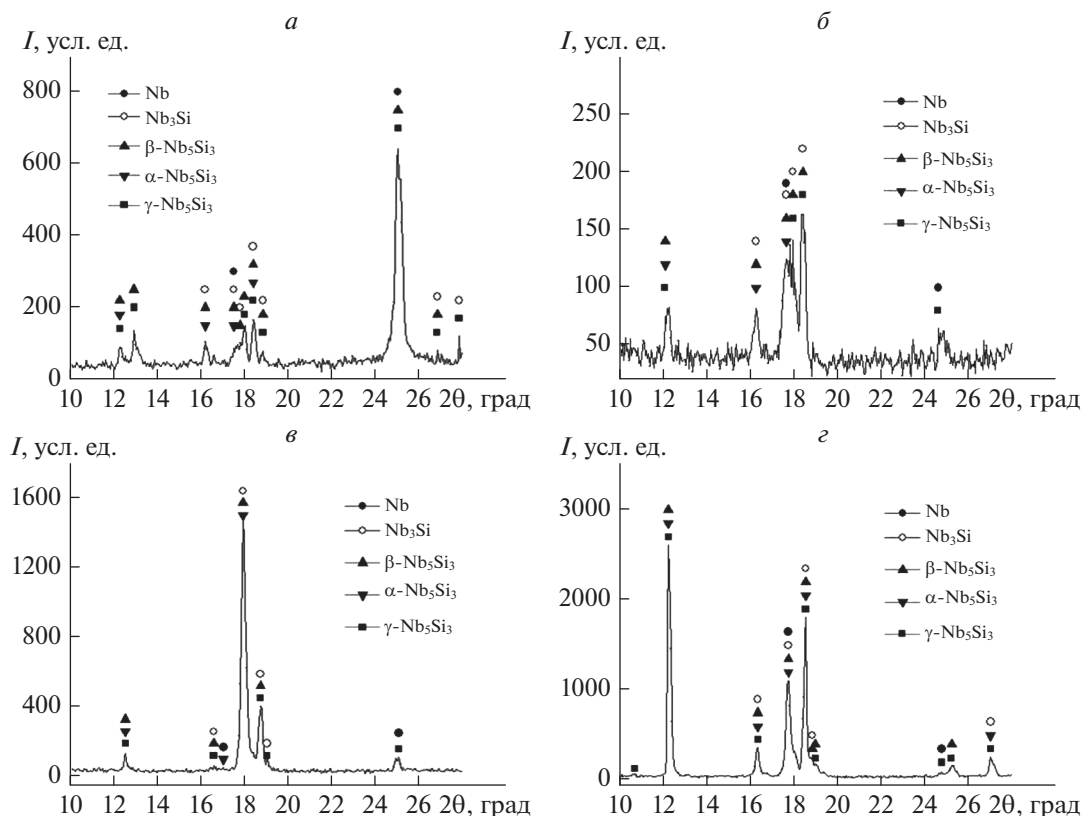


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов с содержанием кремния 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) ат. %.

#### Механические свойства сплавов

Зависимости величины трещиностойкости и предела прочности на изгиб от содержания кремния в образцах сплава имеют нелинейный характер. Максимальные значения данных характеристик были достигнуты на образце сплава 15Si. Среднее значение его критического коэффициента интенсивности напряжений  $K^*$  составляет  $11 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (см. рис. 4а). Полученные результаты указывают на то, что испытанные материалы по трещиностойкости занимают промежуточное положение между обычными керамиками и высокопрочными конструкционными металлическими сплавами. Средние значения предела прочности на изгиб  $\sigma$  составили 356, 362, 457 и 244 МПа при  $20^\circ\text{C}$  и 588, 757, 822 и 504 МПа при  $1300^\circ\text{C}$  для сплавов 5, 10, 15 и 20Si, соответственно (см. рис. 4б). Разрушение всех образцов при комнатной температуре было хрупким.

На рис. 6 представлены поверхности разрушения образцов после испытаний на трещиностойкость. Для сплавов 5 и 10Si характерно хрупкое разрушение, которое происходило по механизму скола. При более высоком увеличении можно идентифицировать детали, типичные для скола. Например, появление ручьистого узора в ниобиевом твердом растворе, начинающегося на границе с силицидом. Ручьистые узоры представляют

собой ступеньки, которые расположены в направлении движения трещины (см. рис. 6а). В дополнение к этому присутствуют микротрещины не только на границах между двумя фазами, но и внутри ниобиевого зерна, что говорит о транскристаллитном и интеркристаллитном разрушениях. Сплавы 15 и 20Si имеют более сложную по-

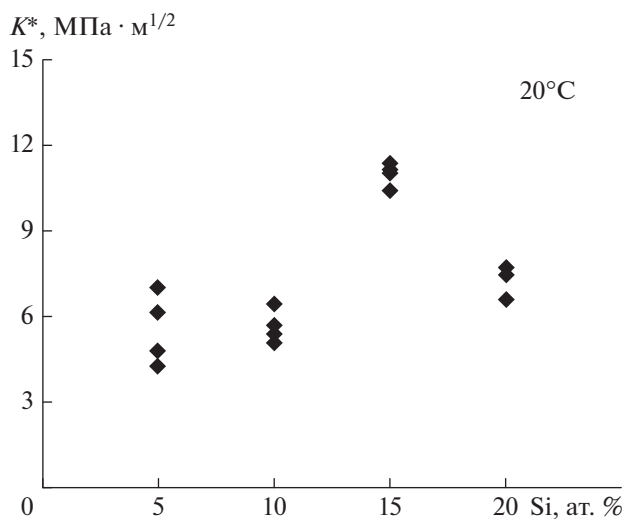
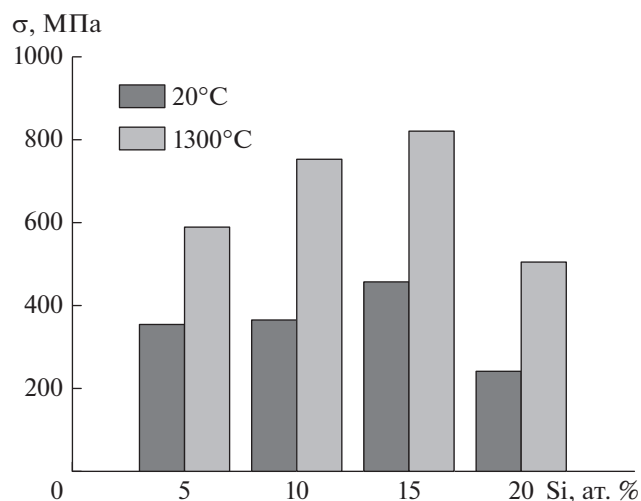


Рис. 4. Трещиностойкость при комнатной температуре для сплавов с различным содержанием кремния.

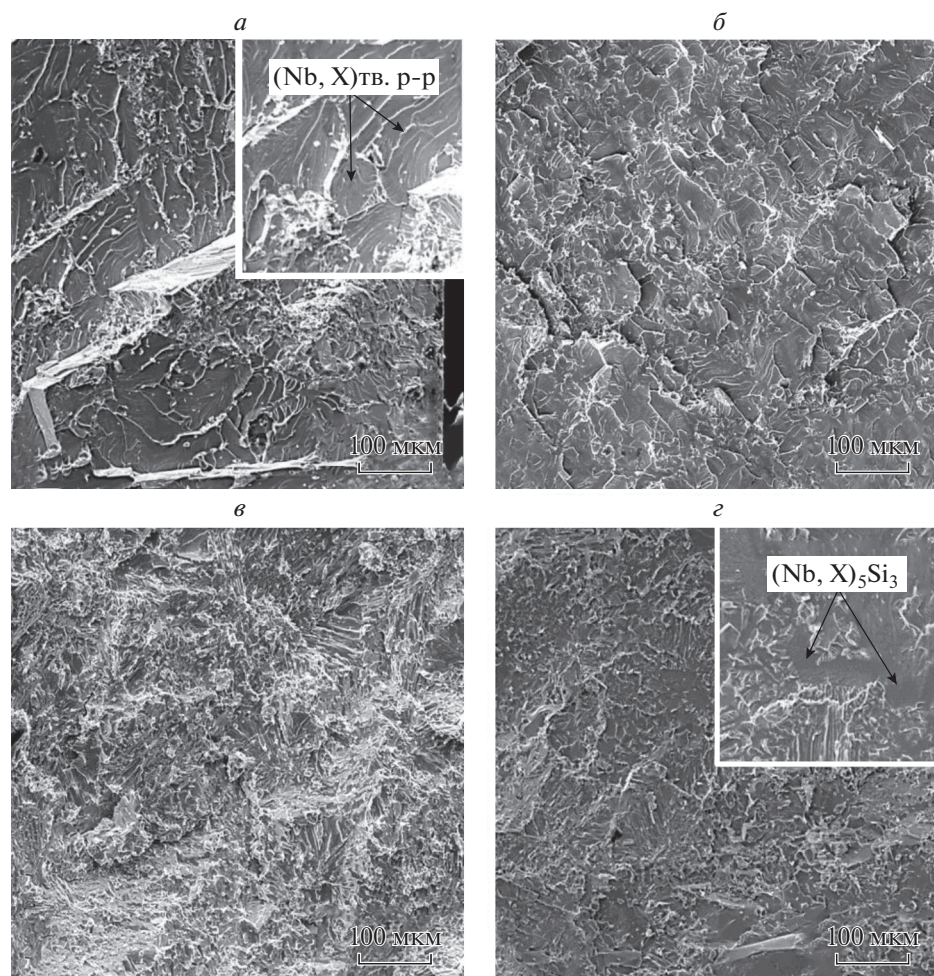


**Рис. 5.** Кратковременная прочность на трехточечный изгиб при комнатной температуре и 1300°C для сплавов с различным содержанием кремния.

верхность разрушения. Ниобиевый твердый раствор претерпевает квазивязкое разрушение, тогда как силицид разрушается хрупко, образуя гладкие поверхности (см. рис. 6з).

На графиках зависимости скорости деформации ползучести от напряжения (см. рис. 7) и в табл. 2 приведены результаты длительных испытаний на изгиб сплавов при температурах 1200 и 1300°C. Наименьшие значения скорости ползучести при 1200°C в диапазоне напряжений от 110 до 170 МПа были получены для сплава 15Si. При повышении температуры до 1300°C скорость ползучести данного сплава становилась более чувствительной к увеличению напряжения, что подтверждалось повышением значения показателя степени  $n$  с 1.6 до 2.8. Сплав 5Si имел близкие значения скорости и характеристики ползучести при 1200°C.

Значения энергии активации  $Q$  в диапазоне 1200–1300°C удалось определить только для двух сплавов 10 и 20Si из-за требования постоянства значений показателя  $n$  в измеренном интервале



**Рис. 6.** Поверхность разрушения после испытаний на трещиностойкость для сплавов с содержанием кремния 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 (г) ат. %.

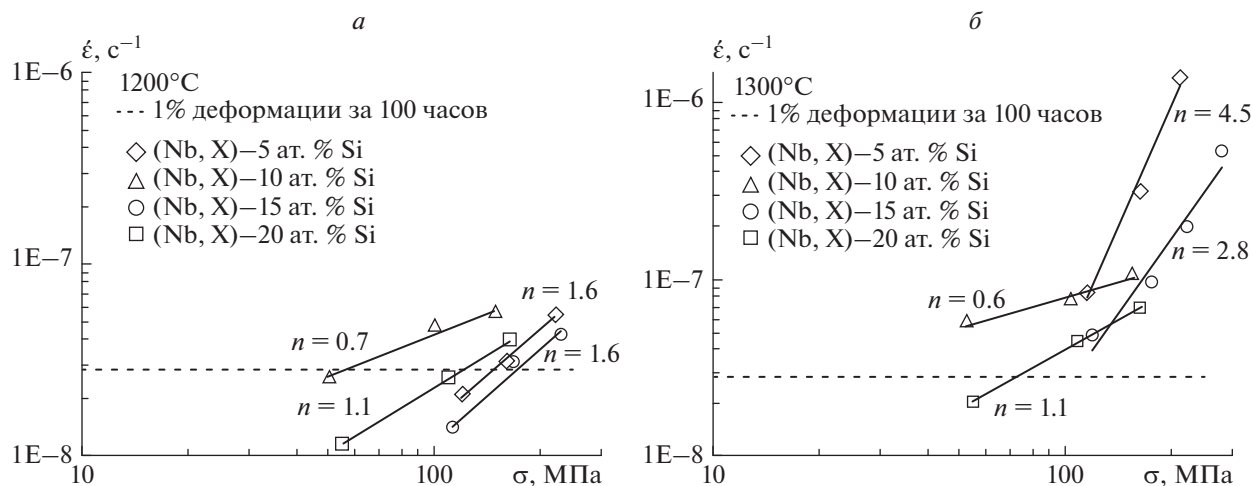


Рис. 7. Зависимость скорости деформации ползучести от напряжения для сплавов с различным содержанием кремния при 1200 (а) и 1300°C (б).

температур. Полученные значения составили соответственно 266 и 110 кДж · моль.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Структурные изменения

Из данных рис. 1 хорошо видна тенденция изменения структуры с ростом содержания кремния. В доэвтектической области (5–10 ат. % Si) первичные зерна твердого раствора имеют форму овальных дендритов. В продольном направлении они расположены перпендикулярно направлению роста и образуют “лестничную” структуру, вытянутую вдоль оси роста. В поперечном сечении образца видно, что эта структура не имеет осевой симметрии. Междендритное пространство представляет собой эвтектику из ниобиевого твердого раствора и силицида ниобия. С увеличением содержания кремния до 10 ат. % уменьшается размер дендритов с 30–100 до 20–50 мкм, а также их объемная доля. При содержании кремния 15% первичные дендриты твердого раствора отсутствуют, образуется классическая для направленной кристаллизации структура, состоящая из осесимметричных эвтектических колонн диаметром 80–100 мкм, вытянутых вдоль направления кристаллизации. В заэвтектической области осесимметричные колонны имеют в два раза больший диаметр и

содержат в центре осевой стержень в форме пяти- или шестигранника, представляющий, вероятно, первичный силицид. Такое развитие структуры с ростом содержания кремния характерно для диаграммы состояния Nb–Si.

Однако фазовый состав образцов не в полной мере соответствует этой диаграмме. Данные рентгеноструктурного анализа (см. рис. 3) не позволяют различить, какой из силицидов  $\text{Nb}_3\text{Si}$ , высокотемпературный  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , низкотемпературные  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  или  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  представлены в структуре из-за наложения спектральных линий. Из данных рис. 1, полученных методом электронной сканирующей микроскопии, по цветовому контрасту видно, что во всех случаях это один силицид. По данным рентгеноспектрального микроанализа его стехиометрия соответствует формуле  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (см. рис. 2, табл. 1). Если исключить также возможность существования при комнатной температуре силицида  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , то остаются только тетрагональный  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , который существует только в нелегированной системе Nb–Si, и гексагональный  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , который может образоваться при легировании этой системы [24]. Таким образом, основное отличие диаграммы состояния этих сплавов от системы Nb–Si состоит в отсутствии перитектической реакции образования силицида  $\text{Nb}_3\text{Si}$  в заэвтектической области и, соответствен-

Таблица 2. Результаты испытаний на ползучесть при 1200 и 1300°C

Содержание Si в сплаве, ат. %	Показатель степени $n$		Энергия активации $Q$ , кДж · моль <sup>-1</sup>	100-часовой предел ползучести $\sigma_{100}$ , МПа	
	1200°C	1300°C		1200°C	1300°C
5	1.6	4.5	—	146	90
10	0.7	0.6	266	54	11
15	1.6	2.8	—	174	105
20	1.1	1.1	110	121	74

но, его последующего эвтектоидного распада. Вторым отличием является возможность образования гексагонального силицида  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ .

#### *Трещиностойкость, кратковременная прочность и характер разрушения*

Наличие максимумов на зависимостях трещиностойкости (см. рис. 4) и предела прочности (см. рис. 5) от концентрации кремния характерно для сплавов, построенных по принципу вязкая матрица—твердая упрочняющая фаза (в данном случае силицид  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ). Типичным для таких сплавов, которые в настоящее время принято называть “естественными композиционными материалами”, является также и повышение прочности с повышением температуры. С повышением температуры испытания растет и релаксационная способность матрицы, что позволяет композиту выдерживать большие деформации до разрушения. Рост содержания кремния приводит к увеличению объемного содержания силицида, что до определенной его величины способствует росту прочности. При этом одновременно с ростом объемной доли силицида уменьшается объемная доля матрицы и, следовательно, уменьшается ее релаксационная способность. После достижения оптимального содержания кремния деформация до разрушения и прочность начинают падать. В исследованных в настоящей работе сплавах оптимум достигается при содержании кремния 15 ат. %, что приблизительно соответствует эвтектике в этой системе. Другим фактором, влияющим на механические свойства, является размер зерна упрочняющей фазы: чем они больше, тем больше вероятность возникновения мощных концентраторов напряжения и тем меньше шансов затормозить развивающуюся трещину. Из данных рис. 1 видно, что при содержании кремния 15 ат. % структура наиболее однородна, а размеры элементов эвтектики находятся в субмикронной и микронной областях. Данные о поверхности разрушения на рис. 6 подтверждают изложенное выше.

#### *Высокотемпературная ползучесть*

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

Из данных табл. 2 видно, что в интервале температур 1200–1300°C неизменные механизмы деформации характерны для сплавов 10 и 20Si. Величина  $n$  у них различается не сильно, но  $Q$  у первого сплава почти в 2.5 раза больше. Из большого числа работ, приведенных в [25], видно, что при температуре 1200°C у различных сплавов системы Nb—Si  $n$  изменяется от 0.8 у поликристаллического  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  до 11 у легированного сплава эвтектического состава. Значение параметра  $n = 1$  физически может быть объяснено на основе бездвиговой чисто диффузионной модели деформации Набарро—Херринга [26]. В рамках этой модели деформация осуществляется за счет потока вакансий из сжатых областей образца в растянутые и обратного потока атомов. В этом случае энергия активации процесса является энергией активации самодиффузии, которая для ниобия имеет величину порядка 350–450 кДж·моль. Больше значение  $n$  и меньшее значение  $Q$  означает, что в деформации участвуют и сдвиговые механизмы. Чем ниже  $Q$ , тем больший вклад они вносят в общую деформацию.

Для объяснения полученных нами результатов можно предположить, что деформация образцов всех сплавов в температурном диапазоне 1200–1300°C осуществляется по дислокационному механизму за счет термически активируемого перемещения дислокаций в твердорастворной матрице и консервативного скольжения дислокаций в силициде. Вклад в общую деформацию зависит от количественного соотношения этих фаз в сплаве. При взаимодействии дислокаций, движущихся в твердом растворе на основе ниобия, с поверхностью твердого силицида релаксация упругих напряжений частично происходит за счет диффузионного переползания дислокаций в параллельную плоскость вдоль границы с силицидом. Для этого требуется энергия активации, близкая к энергии активации самодиффузии в твердом растворе. Вторым механизмом релаксации является зарождение и сдвиг дислокаций в твердом силициде. В силициде  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  дислокации могут двигаться в плоскости (001), имея вектор Бюргерса [100] или [110]. В первом случае это простой сдвиг на параметр решетки (термической активации не требуется), во втором случае — это комбинация переноса части атомов сдвигом, а части — за счет диффузии (требуется энергия активации самодиффузии). В случае гексагонального силицида  $\gamma\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  найти подходящие системы скольжения сложнее. Но такой силицид в сплавах Nb—Si образуется, если в сплаве присутствует углерод [27, 28]. В исследуемых в данной работе сплавах углерода нет, поэтому силицид вероятнее всего имеет структуру  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ . На основании вышеизложенного можно считать, что уменьшение энергии активации ползучести и рост 100-часового предела ползучести у сплава 20Si по сравнению со сплавом 10Si обусловлен увеличением доли фазы силицида  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  в структуре и доли релаксации напряжений



за счет скольжения дислокаций в силициде. В сплаве 15Si действует тот же механизм релаксации напряжений, но дополнительный рост 100-часового предела ползучести может быть связан с существенным уменьшением размера зерен силицида, что увеличивает сопротивление движущимся в нем дислокациям. Предложенные механизмы релаксации напряжений и деформации ползучести действуют и в сплаве 5Si. Но объемная доля силицида в нем очень мала, и ее вклад в релаксацию напряжений так же мал. Остается неясным причина высокого 100-часового предела ползучести таких образцов. Возможно это связано с неоднородностью структуры в крупных первичных зернах твердого раствора на основе ниобия, в которых может происходить локальное расслоение на несколько упорядоченных, близких по составу областей.

### ВЫВОДЫ

В работе исследованы микроструктура, кратковременная прочность и характеристики ползучести при испытаниях на изгиб сплава  $(1-x)(\text{Nb}-9\text{Mo}-13\text{Ti}-4\text{Hf}-4\text{Zr}-4\text{Al}-4\text{Cr})-x\text{Si}$ , где  $x = 5, 10, 15$  и  $20$  ат. % Si, после направленной кристаллизации.

1. Основными фазами сплавов являются твердый раствор на основе ниобия с ОЦК-решеткой и тетрагональный силицид  $\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ .

2. Наиболее высокую прочность 457 МПа и трещиностойкость  $K^* = 11$  МПа  $\cdot$  м<sup>1/2</sup> при комнатной температуре при кратковременных испытаниях на изгиб имеют образцы сплава с 15 ат. % кремния. Эти же образцы имеют наиболее высокую кратковременную прочность – 822 МПа при 1300°C.

3. Образцы сплава с 15 ат. % Si имеют наиболее высокие значения 100-часового предела ползучести 174 МПа при температуре испытания на ползучесть при 1200°C и 105 МПа при 1300°C.

4. Определены параметры  $n$  уравнения ползучести для образцов всех сплавов при температурах 1200 и 1300°C и  $Q$  для образцов сплавов с 10 и 20 ат. % кремния.

5. На основании анализа полученных результатов сделано предположение о том, что деформация образцов всех сплавов в температурном диапазоне 1200–1300°C осуществляется по дислокационному механизму за счет термически активируемого перемещения дислокаций в твердорастворной матрице и консервативного скольжения дислокаций в силициде  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта 16-02-00384.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balsone S.J., Bewlay B.P., Jackson M.R. et al.* // Minerals Metals Mater. Soc. AIME. Struct. Intermetal. USA. 2001. P. 99.

2. *Karpov M.I., Vnukov V.I., Korzhov V.P. et al.* // Russ. Metallurgy. Metally. 2014. № 4. С. 267.

3. *Каблов Е.Н., Карпов М.И., Светлов И.Л. и др.* Композиционный материал на основе ниобия, упрочненный силицидами ниобия, и изделие, выполненное из него. Пат. РФ № 2557117, кл. С22С 27/02, С22С 30/00. 2015.

4. *Bewlay B.P., Jackson M.R.* Nb-base composites. US Patent № 5833773, cl. С22С 27/02. 1995.

5. *Zhang S., Guo X.* // Mater. Rev. 2012. V. 26. P. 95.

6. *Ligang W.A.N.G., Lina J.I.A. Renjie C.U.I. et al.* // Chinese J. Aeronautics. 2012. V. 25. № 2. P. 292.

7. *Mao W., Guo X.* // Progr. Nat. Sci. Mater. Int. 2012. V. 22. № 2. P. 139.

8. *Su L., Jia L., Feng Y. et al.* // Mater. Sci. Engin. A. 2013. V. 560. P. 672.

9. *Yan Y., Ding H., Kang Y., Song J.* // Mater. Design. 2014. V. 55. P. 450.

10. *Haisheng G., Xiping G., Honglei Z.* // Rare Metal. Mater. Engin. 2014. V. 43. № 4. P. 1019.

11. *Строганова Т.С., Карпов М.И., Коржов В.П. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 9. С. 1300; *Stroganova T.S., Karpov M.I., Korzhov V.P. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 9. P. 1151.

12. *Feng-wei G.U.O., Yong-wang K., Cheng-bo X.* // J. Mater. Engin. 2016. V. 44. № 10. P. 8.

13. *Светлов И.Л., Кузьмина Н.А., Нейман А.В. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 9. С. 1294; *Svetlov I.L., Kuzmina N.A., Neiman A.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 9. P. 1146.

14. *Bewlay B.P., Jackson M.R., Subramanian P.R., Zhao J.C.* // Metallurg. Mater. Transact. A. 2003. V. 34. № 10. P. 2043.

15. *Kim W.Y., Tanaka H., Hanada S.* // Mater. Transact. 2002. V. 43. № 6. P. 1415.

16. *Tanaka R., Kasama A., Fujikura M. et al.* // Proc. Int. Gas Turbine Congress. (Tokyo, 2003). P. 2.

17. *Fujikura M., Kasama A., Tanaka R., Hanada S.* // Mater. Transact. 2004. V. 45. № 2. V. 493.

18. *Li Y., Ma C., Zhang H., Miura S.* // Mater. Sci. Engin. A. 2011. V. 528. № 18. P. 5772.

19. *Miura S., Murasato Y., Sekito Y. et al.* // Mater. Sci. Engin. A. 2009. V. 510. P. 317.

20. *Subramanian P.R., Parthasarathy T.A., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M.* // Scr. Metallurg. Mater. 1995. V. 32. № 8. P. 1227.

21. *Gang F., Heilmaier M.* // JOM. 2014. V. 66. № 9. P. 1908.

22. *Tang Y., Guo X.* // Scr. Mater. 2016. V. 116. P. 16.

23. *Броек Д.* Основы механики разрушения. М.: Высшая школа, 1980. С. 368.

24. *Knittel S., Mathieu S., Vilasi M.* // Intermetallics. 2014. V. 47. P. 36.

25. *Soboyejo W.O., Srivatsan T.S.* Advanced structural materials: properties, design optimization, and applications. Boca Raton: CRC Press, 2006.

26. *Courtney T.H.* Mechanical behavior of materials. Long Grove: Waveland Press, 2005.

27. *Кузьмина Н.А., Марченко Е.И., Еремин Н.Н.* // Матер. Всерос. науч.-тех. конф. ФГУП “ВИАМ”. (Москва, 2017). С. 343.

28. *Kim J.H., Tabaru T., Hirai H. et al.* // Scr. Mater. 2003. V. 48. № 10. P. 1439.