

УДК 669.018.45

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Nb–Si–Al, ПОЛУЧЕННЫХ АЛЮМИНОТЕРМИЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2021 г. И. В. Сапегина<sup>а</sup>, \*, Б. Е. Пушкарёв<sup>а</sup>, С. А. Терешкина<sup>а</sup>, В. И. Ладьянов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, Ижевск, 426067 Россия

\*e-mail: sairvl@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2021 г.

После доработки 11.06.2021 г.

Принята к публикации 28.06.2021 г.

Методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализа исследовано влияние скорости охлаждения на структуру и свойства доэвтектических сплавов Nb–Si–Al, полученных алюминотермическим методом в атмосфере аргона. Методом индентирования измерены механические свойства полученных сплавов: вязкость разрушения и твердость. Скорость охлаждения сплава регулировали путем замены материала тигля – скорости охлаждения сплава различались почти на порядок. Разница в скоростях охлаждения не повлияла на фазовый состав полученных сплавов: во всех случаях образуется твердый раствор кремния и алюминия в ниобии (Nb<sub>ss</sub>) и силицид β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Микроструктуры полученных сплавов схожи, но различаются дисперсностью. Формирование более мелкой структуры привело к возрастанию механических свойств сплава по сравнению со сплавом с меньшей дисперсностью структуры.

**Ключевые слова:** ниобий-кремниевые сплавы, алюминотермия, силициды ниобия, микроструктура, твердость, вязкость разрушения.

DOI: 10.31857/S1028096021120189

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно фазовой диаграмме Nb–Si, в обогащенной ниобием части системы в зависимости от состава и условий получения сплавов возможно образование структур как Nb<sub>ss</sub>–Nb<sub>3</sub>Si, так и Nb<sub>ss</sub>–Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [1]. Механические свойства сплавов Nb–Si с содержанием кремния 16–22 ат. % были экспериментально изучены в [2–6]. Эти сплавы обычно хрупкие, в основном из-за присутствия силицидных фаз. Высокая прочность подобных сплавов в сочетании с достаточной пластичностью при низких температурах достигается только в случае, когда прочная силицидная фаза с низкой пластичностью обволакивается пластичной матрицей. Имеются сообщения о попытках улучшить пластичность эвтектических сплавов системы Nb–Si при комнатной температуре [5–9, 12, 13] за счет изменения их микроструктуры, которую можно модифицировать путем изменения состава сплава, скорости охлаждения или направления кристаллизации. В [7] наблюдали, что в условиях быстрой закалки происходит кристаллизация фазы β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> из жидкости и подавляется образование фазы Nb<sub>3</sub>Si. При кристаллизации сплава Nb–Si–Ge в медной изложнице с водяным охла-

ждением в области наибольшего охлаждения наблюдали формирование эвтектики аномального вида [8]. В [13] сообщается о значительном улучшении механических свойств эвтектических сплавов на основе Nb–Si за счет формирования структуры с ультратонкой эвтектикой. В [9] показали, что легирование сплавов Nb–Si титаном и гафнием, как правило, стабилизирует фазу Nb<sub>3</sub>Si, тогда как добавление Cr и Al способствуют образованию фазы β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Cr и Al добавляют в ниобий-кремниевые сплавы для повышения их жаростойкости, но легирование хромом понижает пластичность сплава из-за формирования фазы Лависа NbCr<sub>2</sub> [10]. Легирование ванадием стабилизирует α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в сплавах эвтектического состава [6]. Однако пластичность силицида β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> при комнатной температуре превосходит пластичность силицида α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [11]. Добавление Mo и W приводит к формированию эвтектики Nb<sub>ss</sub> + β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, что улучшает пластичность сплава [5]. Подавление фазы Nb<sub>3</sub>Si и образование Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> при легировании молибденом было подтверждено в [12]. Сплавы, легированные молибденом, также показывают более высокую вязкость разрушения из-

**Таблица 1.** Состав, характеристики структуры и свойства полученных сплавов

Сплав	Материал тигля	Состав, ат. %	Параметр решетки Nb <sub>ss</sub> , <i>a</i> , нм	Межламелльное расстояние, нм	Твердость эвтектики, <i>Hv</i> , МПа	Вязкость разрушения <i>K<sub>I</sub></i> , МПа · м <sup>1/2</sup>
С	Графит	Nb–(13.7 ± 0.3)Si–(2.6 ± 0.4)Al	0.3323 ± 0.0002	150–200	720 ± 20	15.0 ± 0.8
М	Оксид магния	Nb–(14.0 ± 0.3)Si–(2.9 ± 0.4)Al	0.3325 ± 0.0002	450–500	635 ± 20	12.6 ± 0.8

за увеличения объемной доли фазы Nb<sub>ss</sub>. Таким образом, ожидается, что легирование сплавов Nb–Si алюминием должно приводить к улучшению пластичности сплава, однако свойства ниобий-кремниевых сплавов с единственной добавкой алюминия недостаточно изучены [14]. В настоящей работе исследовано влияние легирования алюминия и скорости охлаждения на структуру и свойства доэвтектических сплавов Nb–Si, полученных алюминотермией.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве реагентов при синтезе сплава Nb–Si–Al использовали следующие материалы: оксид Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99.5%), кремний марки КР-00 (99.0%) и порошок алюминиевый марки АСД-1 (99.7%). Взвешенные компоненты шихты смешивали в смесителе. Синтез проводили в реакторе закрытого типа в атмосфере аргона при давлении 8 МПа в тиглях из графита и оксида магния (диаметр 50 мм, высота 150 мм). Продуктом синтеза были металлические слитки массой 0.5 кг. После выплавки слитки разрезали электроискровым методом, для эксперимента брали среднюю часть слитка. Структуру исследовали методами рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-6, CuK<sub>α</sub>-излучение) и растровой электронной микроскопии (микроскоп Philips SEM 515). Фазовый состав образцов определяли с применением пакета программ [15]. Механические свойства (твердость и вязкость разрушения) измеряли методом Виккерса на установках ИТВРВ-АМ и ИТВ-1-а. Измерения микротвердости эвтектики и твердости сплава проводили при нагрузке 0.98 и 294 Н соответственно, продолжительность нагрузки 10 с, вязкость разрушения измеряли при нагрузке 9.8 Н в течение 10 с. Химический состав полученных сплавов определяли методом энергодисперсионного микроанализа (EDAX Genesis 2000XMS) в нескольких областях слитков (табл. 1).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### *Скорость охлаждения*

Регулировать скорость охлаждения сплава, получаемого при алюминотермии, можно путем за-

мены материала тигля. Вследствие кондуктивного способа теплопередачи через теплоотводящий слой скорость охлаждения будет зависеть от теплопроводности материала тигля [16]. Если пренебречь теплопередачей в направлении торцов отливки подобно охлаждению “бесконечного цилиндра”, то при использовании тиглей одинаковых размеров, но изготовленных из разных материалов, соотношение скоростей охлаждения отливки будет прямо пропорционально теплопроводности тигля:  $V_1/V_2 \sim \lambda_1/\lambda_2$ .

В настоящей работе для получения материалов на основе Nb–Si методом СВС-металлургии (СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез) использовали цилиндрические тигли из графита и оксида магния одинакового размера. Значения теплопроводности графита и оксида магния с увеличением температуры уменьшаются [17], их соотношение в диапазоне температур 700–1600 К будет равно:  $\lambda_C/\lambda_{MgO} = 9.3–13.5$ . Таким образом, можно оценить, что различие в скоростях охлаждения сплава при использовании тиглей из графита и оксида магния будет составлять примерно порядок.

##### *Структура сплавов Nb–Si–Al*

Разница в скоростях охлаждения не повлияла на фазовый состав полученных сплавов. Основными фазами в сплавах являются твердый раствор на основе ниобия (Nb<sub>ss</sub>) и фаза β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (рис. 1). Параметр решетки Nb<sub>ss</sub> (табл. 1) больше по сравнению с чистой фазой ниобия ( $a = 0.3306$  нм). Легирование ниобиевого сплава различными элементами может сопровождаться изменением периода кристаллической решетки. Введение вольфрама, титана или алюминия приводит к уменьшению параметра решетки Nb<sub>ss</sub>, а кремния и гафния, наоборот, к его увеличению [18], поэтому можно полагать, что наблюдаемое увеличение параметра решетки Nb<sub>ss</sub> связано с растворением кремния в ниобии. В системе Nb–Si–Al согласно [19, 20] равновесными фазами в области малых концентраций алюминия (до 8 ат. %) будет Nb<sub>ss</sub> и низкотемпературный силицид α-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Таким образом, при кристаллизации сплава, полученно-

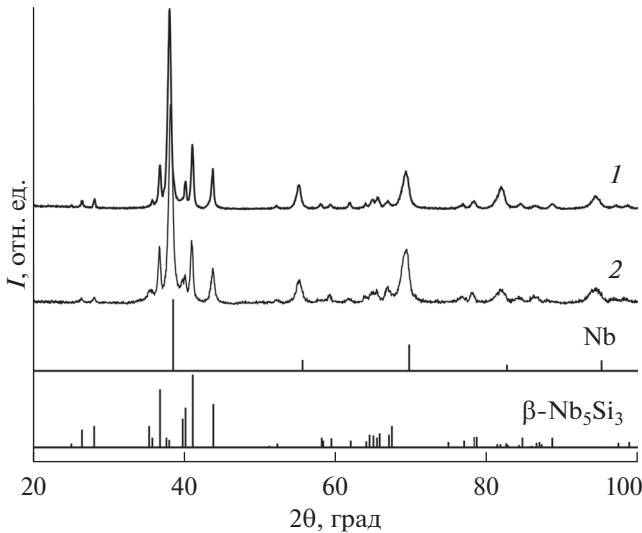


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы сплавов: М (1); С (2).

го алюминотермическим методом, происходит формирование неравновесной структуры, представляющей собой твердый раствор ниобия и высокотемпературного силицида  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ . Образование подобной структуры наблюдалось в сплавах Nb–16 ат. % Si–6 ат. % Al и Nb–12 ат. % Si–10 ат. % Al [9, 14]. Авторы пришли к заключению, что легирование сплавов системы Nb–Si алюминием стабилизирует фазу  $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ , в которой часть атомов кремния замещена атомами алюминия.

Микроструктуры полученных сплавов представлены на рис. 2. Они соответствуют микроструктуре доэвтектического состава – наблюдаются дендриты первичной фазы  $\text{Nb}_{\text{ss}}$  и колонии эвтектики  $\text{Nb}_{\text{ss}} + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ . Согласно энергодис-

персионному анализу дендриты представляют собой твердый раствор на основе ниобия с содержанием кремния 1.1–1.6 ат. % и алюминия 1.5–1.7 ат. %. Состав эвтектической области: Nb–15.5–16.8 ат. % Si–(2.6 ± 2.9) ат. % Al. Микроструктура сплава С характеризуется большей дисперсностью по сравнению со сплавом М, что связано с разной скоростью охлаждения сплавов, поскольку с ростом скорости затвердевания растет скорость образования центров зарождения кристаллов, но уменьшается время их роста. Межламельное расстояние в сплаве С, определенное по изображениям РЭМ, находится в диапазоне 150–200 нм, что почти в три раза меньше, чем в сплаве М (450–500 нм). Наблюдаемый пластинчатый характер эвтектики сплавов Nb–Si–Al отличается от стержневой эвтектики, наблюдаемой в бинарных сплавах Nb–Si [21], тогда как добавление Mo, V также способствуют формированию пластинчатой эвтектики [5, 22].

#### Механические свойства

Значения микротвердости эвтектики зависит как от фазового состава, так и от морфологии структуры. Легированная Ge эвтектика  $\text{Nb}_{\text{ss}} + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$  в зависимости от состава сплава дает значения микротвердости в диапазоне  $(520\text{--}852) \pm \pm 30$  МПа [8]. Твердость ультрадисперсной эвтектики (межламельное расстояние 50–100 нм) состава Nb–16.7 ат. % Si–2.4 ат. % Ga равна  $1048 \pm \pm 15$  МПа, а состава Nb–12.7 ат. % Si–10 ат. % Al –  $1140 \pm 30$  МПа [13, 14]. Результаты измерений микротвердости эвтектики представлены в табл. 1. Видно, что наблюдается обратная зависимость микротвердости от межламельного расстояния. Возрастание твердости при уменьшении морфологии структуры соответствует закону Холла–Петча и объясняет более высокое значение мик-

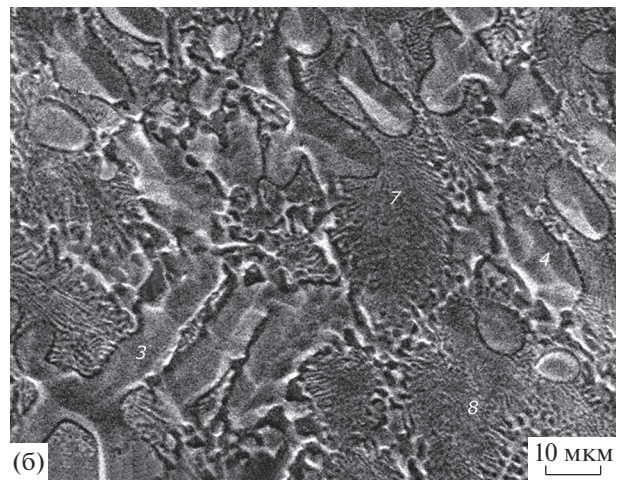
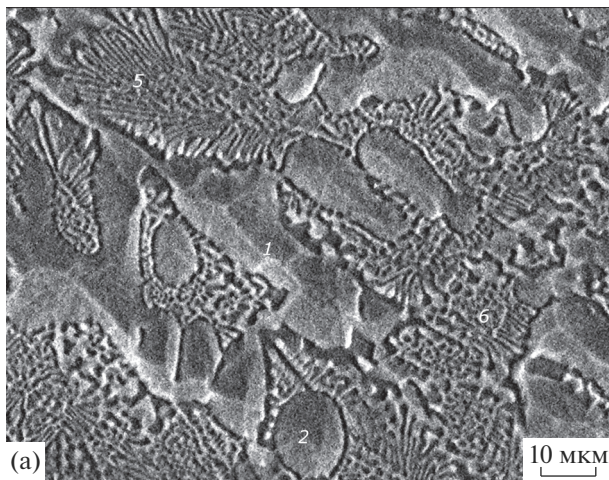


Рис. 2. Микроструктура сплавов М (а) и С (б): 1–4 – первичная фаза  $\text{Nb}_{\text{ss}}$ ; 5–8 – эвтектика  $\text{Nb}_{\text{ss}} + \beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ .

ротвердости эвтектики, полученной в [14], по сравнению со значениями, полученными в настоящей работе.

Одним из важнейших показателей механических свойств, характеризующих конструкционную прочность, является вязкость разрушения. В качестве критерия вязкости разрушения используют критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_I$  – одну из характеристик трещиностойкости материалов. Математическая модель для расчета вязкости разрушения с учетом длины радиальных трещин, получаемых при микроиндентировании поверхности материала алмазной четырехгранной пирамидой, была предложена в [23]. Критерий вязкости разрушения (с размерностью МПа · м<sup>1/2</sup>) может быть рассчитан по формуле:

$$K_I = kE^{0.4}Hv^{0.1}(P/l)^{0.5}, \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности,  $E$  – модуль упругости материала [МПа],  $Hv$  – твердость материала по Виккерсу [МПа],  $P$  – нагрузка на индентор [Н],  $l$  – длина радиальной трещины [м]. Коэффициент  $k = 0.0123$  для сплавов на основе ниобия,  $E = 152.7$  ГПа для доэвтектических сплавов Nb<sub>ss</sub>–Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [4]. Твердость сплава измеряли при нагрузке 294 Н, она составила 688 ± 20 и 629 ± 20 МПа для сплава С и М соответственно. Полученные значения вязкости разрушения представлены в табл. 1. Для литого бинарного сплава Nb–14 ат. % Si вязкость разрушения равна 9.1 ± 0.5 МПа · м<sup>1/2</sup> [24], в сплаве М – 12.6 ± 0.8 МПа · м<sup>1/2</sup>, т.е. легирование алюминием приводит к возрастанию трещиностойкости сплава. С увеличением дисперсности структуры вязкость разрушения возрастает до 15.0 ± 0.8 МПа · м<sup>1/2</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разница в скоростях охлаждения не повлияла на фазовый состав полученных сплавов. Основными фазами в сплавах являются твердый раствор на основе ниобия (Nb<sub>ss</sub>) и фаза β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Микроструктуры полученных сплавов соответствуют доэвтектическому составу – дендритам первичной фазы Nb<sub>ss</sub> и колониям эвтектики Nb<sub>ss</sub> + Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Согласно энергодисперсионному анализу дендриты представляют собой твердый раствор кремния и алюминия в ниобии. Микроструктура сплава, полученного в тигле из графита, характеризуется большей дисперсностью по сравнению со сплавом, полученным в тигле из оксида магния, что привело к увеличению твердости и вязкости разрушения данного сплава. Легирование алюминием приводит к возрастанию трещиностойкости сплава.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Кареву В.А. за получение литых сплавов Nb–Si–Al. Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0035).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kocherzhinsky Yu.A., Yupko L.M. Shishkin E.A. // Russ. Metall. 1980. № 1. P. 206.
2. Kim W.Y., Tanaka H., Kasama A., Hanada S. // Intermetallics. 2001. V. 9. № 9. P. 827. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00072-3)
3. Sha J., Hirai H., Tatsuo T., Kitahara A., Ueno H., Hanada S. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 364. № 1–2. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.014>
4. Chattopadhyay K., Balachandran G., Mitra R., Ray K.K. // Intermetallics. 2006. V. 14. № 12. P. 1452. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.054>
5. Ma C.L., Li J.G., Tan Y., Tanaka R., Hanada S. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 386. № 1–2. P. 375. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.004>
6. Kim W.Y., Yeo I.D., Ra T.Y., Cho G.S., Kim M.S. // J. Alloys Compds. 2004. V. 364. № 1–2. P. 186. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00495-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00495-X)
7. Bendersky L., Biancaniello F., Boettinger W.J., Perepezko J.H. // Mater. Sci. Eng. 1987. V. 89. P. 151. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90258-8](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90258-8)
8. Zifu L., Tsakirooulos P. // Intermetallics. 2010. V. 18. № 5. P. 1072. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.02.012>
9. Qu S., Han Y., Sang L. // Intermetallics. 2007. V. 15. № 5–6. P. 810. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.10.044>
10. Chan K.S. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 409. № 1–2. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.077>
11. Papadimitriou I., Uttonet C., Scott A., Tsakirooulos P. // Intermetallics. 2014. V. 54. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.05.020>
12. Kim W., Tanaka H., Kasama A., Hanada S. // Intermetallics. 2002. V. 10. № 5. P. 625. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00041-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00041-9)
13. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. // Intermetallics. 2011. V. 19. № 12. P. 1943. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.05.018>
14. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 559. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.027>
15. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. // Metal Sci. Heat Treatment. 2000. V. 42. № 8. P. 309. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>

16. Дорошенко В.С., Шинский О.И., Кравченко В.П. // Процессы литья. 2009. № 5. С. 74.
17. Физические величины. Справ. / Ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
18. Кузьмина Н.А., Бондаренко Ю.А. // Тр. ВИАМ. 2016. V. 41. № 5. С. 19.  
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-5-3-3>
19. Zhao J.C., Peluso L.A., Jackson M.R., Tan L. // J. Alloys Compds. 2003. № 4. P. 183.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00524-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00524-3)
20. Shao G. // Intermetallics. 2004. V. 12. № 6. P. 655.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.03.011>
21. Kashyap S., Tiwary C.S., Chattopadhyay K. // Mater. Sci. Eng. A. 2013. V. 583. № 10. P. 188.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.045>
22. Kim W.Y., Yeo I.D., Ra T.Y., Cho G.S., Kim M.S. // J. Alloys Compds. 2004. V. 364. № 1–2. P. 186.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00495-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00495-X)
23. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. // Fracture Mechanics of Ceramics (5th vol.) / Ed. Bradt R.C. et al. N.Y.: Plenum Press, 1983. P. 97.
24. Bewlay B.P., Lipsitt H.A., Jackson M.R., Reeder W.J., Sutliff J.A. // Metall. Mater. Trans. A. 1995. V. 192–193. P. 534.  
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)03299-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)03299-1)

## Structure and Properties of Nb–Si–Al Hypoeutectic Alloys Obtained by Aluminothermy at Different Cooling Rates

I. V. Sapagina<sup>1,\*</sup>, B. E. Pushkarev<sup>1</sup>, S. A. Tereshkina<sup>1</sup>, V. I. Ladyanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch RAS, Izhevsk, 426067 Russia

\*e-mail: [sairvl@mail.ru](mailto:sairvl@mail.ru)

The effect of the cooling rate on the structure and properties of hypoeutectic Nb–Si–Al alloys obtained by aluminothermy in an argon atmosphere has been studied by scanning electron microscopy, X-ray phase analysis and energy dispersive analysis. The indentation method was used to measure the mechanical properties of the obtained alloys: fracture toughness and hardness. The cooling rate of the alloy was regulated by replacing the crucible material – the cooling rates of the alloy differed by almost an order of magnitude. The difference in cooling rates did not affect the phase composition of the obtained alloys: in all cases, a solid solution of silicon and aluminum in niobium (Nb<sub>ss</sub>) and silicide β-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> are formed. The microstructures of the obtained alloys are similar, but differ in dispersion. The formation of a finer structure led to an increase in the mechanical properties of the alloy compared to an alloy with lower structure dispersion.

**Keywords:** niobium–silicon alloys, aluminothermy, niobium silicides, microstructure, hardness, fracture toughness.