

DOI: 10.20310/1810-0198-2018-23-123p-427-431  
УДК 669.293;018.44

## РАЗРАБОТКА (Nb-Al)-КОМПОЗИТА С ОКСИДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

© В.П. Коржов, В.Н. Курлов, Д.О. Стрюков, В.М. Кийко  
Институт физики твердого тела Российской академии наук, г. Черноголовка,  
Московская обл., Российская Федерация, e-mail: korzhov@issp.ac.ru

Твердофазный способ используется для получения слоистых композитов с оксидными волокнами. Исследуется жаропрочный композит с многослойной структурой, в котором упрочняющим является интерметаллический слой из соединений ниобия и алюминия с внедренными в нем оксидными волокнами из сапфира. Функция вязкопластичной составляющей отводилась слоям твердого раствора алюминия в ниобии. Сапфировые волокна получали методом Степанова. Композит нужной конфигурации формировался в процессе диффузионной сварки многослойного пакета, собранного из U-образных Nb-элементов и таких же элементов из алюминия с сапфировыми волокнами внутри.

*Ключевые слова:* слоистый композит; сапфировые волокна; жаропрочность; многослойная структура; диффузионная сварка; интерметаллическое соединение

Эксплуатация конструктивных элементов при повышенных температурах ограничивается их удельной прочностью. Это обусловлено тем, что повышение рабочей температуры при одновременном увеличении механических характеристик приводит к быстрому расходованию прочностных возможностей таких элементов. Жаропрочные композиты с металлической матрицей и упрочняющими оксидными волокнами могут решить возникшую проблему. В композитах можно использовать матрицу из сплава с высокой температурой плавления и удовлетворительной трещиностойкостью и оксидные волокна с высокой прочностью и сопротивлением ползучести [1].

Эффективным упрочняющим средством для жаропрочных композитов с металлической матрицей могут быть монокристаллические сапфировые волокна, получаемые из расплава методом Степанова. Создание композита с этими волокнами подразумевает получение отливок, как минимум, на два вопроса, касающихся, во-первых, волокна и матрицы с их взаимодействием в процессе получения и эксплуатации изделия, и, во-вторых, свойств композита. Например, большое различие в коэффициентах термического расширения матрицы и волокна может привести к дроблению волокон на длины, которые не позволяют реализовать их прочность в композите. Взаимодействие между волокнами и матрицей формирует границу раздела между ними, которая во многом определяет прочность и сопротивление ползучести композита [2–7].

Работа посвящена разработке и исследованию композита с (Nb-Al)-матрицей и сапфировыми волокнами, полученного твердофазным способом. В известных композитах метода внутренней кристаллизации [8] матрица формировалась из расплава определенного состава. При этом температура плавления сплава матрицы должна быть ниже температуры плавления волокон. Но температура плавления матрицы тоже может быть достаточно высокой, например, как в данной ра-

боте сплавов ниобия и, тем более, сплавов молибдена. Это представляет существенные проблемы для совместности расплава матрицы с материалом тигля, а также с упрочняющими волокнами. Твердо-фазный способ свободен от этих ограничений, так как не имеет дела с расплавлением матрицы. Консолидация составных элементов исходного пакета происходит при температурах ниже, чем температуры плавления и матрицы, и, тем более, волокон.

В работе методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского спектрального анализа исследовалась микроструктура композита с (Nb-Al)-матрицей и сапфировыми волокнами.

### КОНСТРУКЦИЯ И СБОРКА ПАКЕТА Nb/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Композит получали с использованием диффузионной сварки пакета, который собирали в определенном порядке из Nb- и Al-элементов и волокон диаметром ~0,25 мм, полученных по методу Степанова. Отдельные элементы U-образной или «книжной» формы изго-

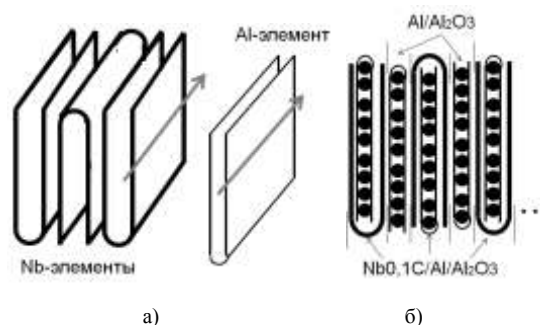


Рис. 1. Nb- и Al-элементы U-образной или «книжной» формы (а) и схема сборки пакета (б). Стрелками показано направление прокатки фольг из сплава Nb-C и алюминия

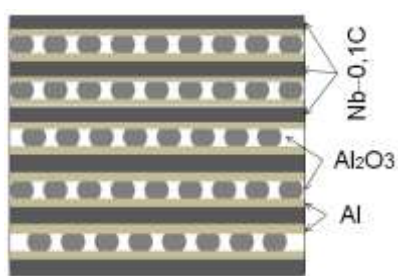


Рис. 2. Схематическое изображение собранного пакета до диффузионной сварки

тавливали заранее из фольг сплава Nb-0,1 мас.%C и Al-фольг толщиной соответственно 50 и 10 мкм (рис. 1а). Фольги ориентировались так, чтобы перегиб элементов совпадал с их направлениями прокатки.

Волокна  $Al_2O_3$  укладывали на одну из внутренних поверхностей Al-фольги. Торцы волокон попадали на нанесенные тонкие полоски органического клея, сохнувшего на воздухе при комнатной температуре. Чем и достигалась фиксация волокон на поверхности Al-фольг. Волокна были ориентированы вдоль направления прокатки как Al-фольг, так и фольг из Nb-C.

Алюминиевый элемент с сапфировыми волокнами внутри помещался внутрь Nb-элемента, образуя уже спаренный элемент конфигурации Nb|(Al| $Al_2O_3$ |Al)|Nb. Из таких элементов и тех же Al-элементов с волокнами Al| $Al_2O_3$ |Al, но уже прокладываемых между ними, собирался пакет для получения композита. Такая схема сборки предполагала, что один ряд волокон всегда будет находиться между Al-фольгами (рис. 2).

Один пакет содержал 5 спаренных элементов и 5 Al-элементов с рядом из 20 штук сапфировых волокон на длине 40 мм, последний из которых накрывался фольгой из сплава Nb-0,1 мас.% углерода. Так как пакет содержал 10 слоев из волокон длиной 35 мм (такова ширина пакета), то суммарная длина волокон в пакете равнялась 7 м.

Диффузионная сварка пакета проводилась по режиму: 600 °C, 3 ч при давлении 5,6 МПа + 1400 °C в течение 30 мин под давлением 10,5 МПа.

#### МИКРОСТРУКТУРА ПАКЕТА

Слоистая структура пакета после сварки представлена на рис. 3.

На снимках в обратно-рассеянных электронах хорошо видны пустоты треугольной формы, расположенные по обе стороны от каждого волокна. Это дефект был ожидаемый. Для его устранения нужно увидеть, как он проявляется в эксперименте.

На рис. 4 представлены практически все характерные структурные составляющие композита, проявившиеся при твердофазном взаимодействии фольг сплава Nb-0,1C и алюминия в процессе сварки.

На границе между волокном и матрицей образовался 2-фазный слой толщиной 2,5–7,5 мкм. Светлая его прослойка, обращенная к волокну, представляет собой карбид  $(Nb,Me)C_{1-3}$ , где Me – Al и Fe (железо в количестве нескольких десятых процента обнаруживается в спектрах как примесь в алюминии). Темная прослойка (спектр 11), а также слой под спектром 2 имеют состав с преобладающей концентрацией алюминия

$(Al_{57,2}Nb_{20,4}Fe_{0,2})_{77,8}C_{22,2}$  (ат.%), который не идентифицируется ни с одним из известных Al- или Nb-карбидов. Обращаясь к двойным диаграммам Nb и Al с углеродом, можно предполагать тройные карбиды между  $(Al,Nb)_4C_3$  и  $(Nb,Al)_2C$ .

Аналогичные предположения можно сделать и относительно светлых включений, отмеченных спектром 1, но с преобладающей концентрацией ниобия:  $(Nb_{45,8}Al_{34,2}Fe_{6,6})_{86,6}C_{13,4}$  (ат.%).

Слой, ассоциируемый с фольгой из сплава Nb0,1C, после диффузионной сварки при 1400 °C стал иметь три явно выраженных слоя. Два из них толщиной ~13 мкм – карбид на основе ниобия  $(Nb_{1,35}Al_{0,74})_{2,09}C_{0,91}$  =

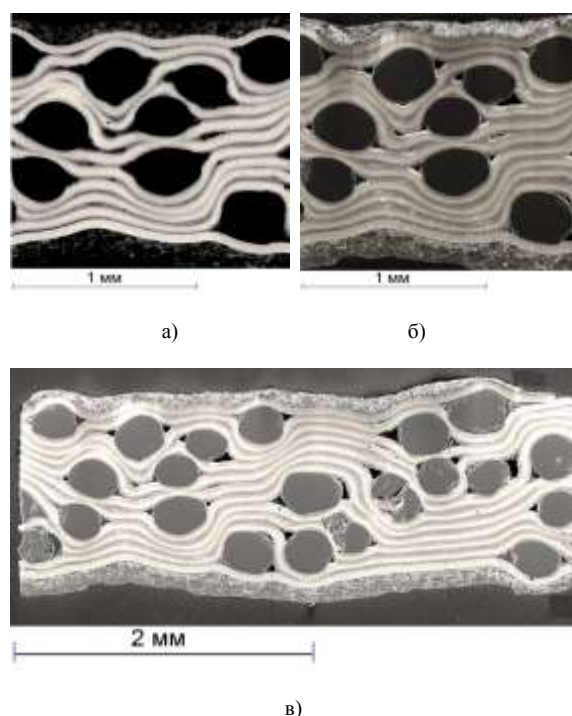


Рис. 3. Макроструктура поперечного сечения композита во вторичных (а) и обратно-рассеянных (б и в) электронах

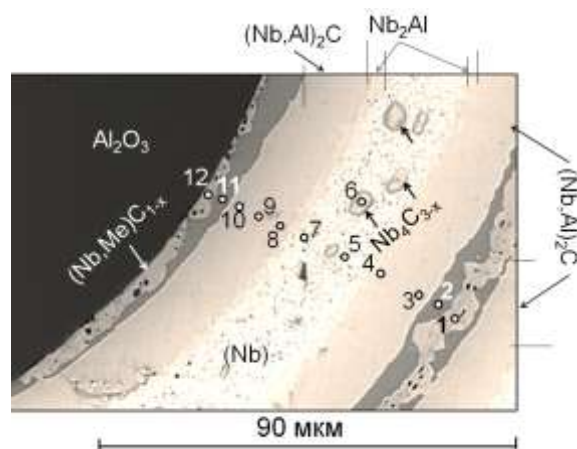


Рис. 4. Фрагмент микроструктуры вблизи волокна  $Al_2O_3$ : 1–12 – номера спектров локального рентгено-спектрального анализа, (Nb) – Nb-твердый раствор

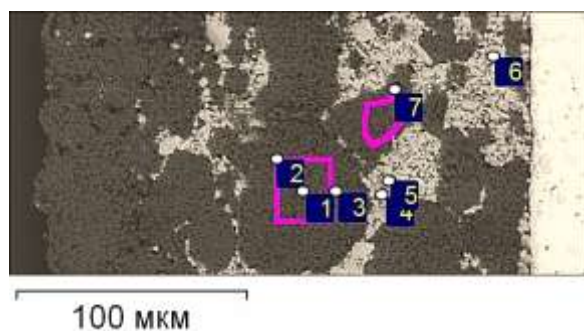


Рис. 5. Микроструктура покрытия на поверхности (Nb-Al)-композита с сапфировыми волокнами

= (Nb,Al)<sub>2</sub>C. Светлый слой посередине имел переменный состав – от Nb-твердого раствора с 2 ат.%Al в центре до заэвтектического состава (Nb,Me)<sub>74,3</sub>C<sub>25,7</sub> (ат.%), где Me – Al и Fe. В этом слое наблюдались выделения карбида (Nb,Al)<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub> = (Nb,Al)<sub>4,31</sub>C<sub>2,69</sub>.

Исследуемый композит имеет на наружных поверхностях оксидное покрытие (см. рис. 3). На рис. 5 приведена его микроструктура, состоящая из темных и светлых «полей», состав которых определяли с помощью рентгеновского спектрального анализа.

С большой вероятностью можно полагать, что темные «поля», имея состав Al<sub>31,4</sub>O<sub>53,0</sub>C<sub>15,6</sub> (ат.%), были смесью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Светлые «поля» представлены окисью циркония Zr<sub>1,10</sub>O<sub>1,90</sub> = ZrO<sub>2</sub> с небольшими примесями углерода, ниобия и алюминия.

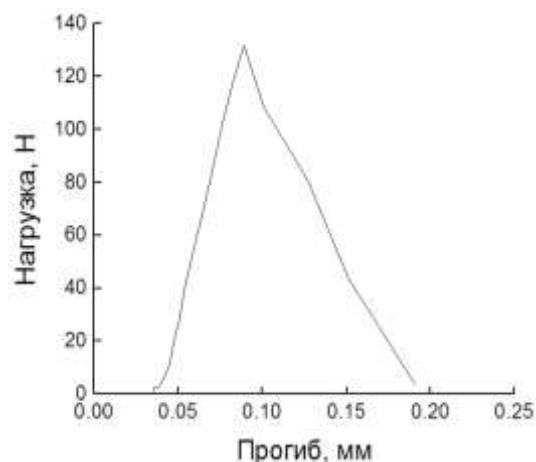
#### РЕЗУЛЬТАТЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Образцы испытывались на прочность при комнатной температуре на трехточечный изгиб. Образец был прямоугольного сечения с волокнами, расположенными вдоль его оси. Объемное содержание волокон в композите с толщиной после сварки, равной 1,6 мм, составило 79 %. Рассчитанная площадь поперечного сечения, занимаемая волокнами, равнялась 19,5 %. Площадь, занимаемая волокнами, рассчитанная по экспериментальным поперечным сечениям (см. рис. 3), получилась равной ~25 %.

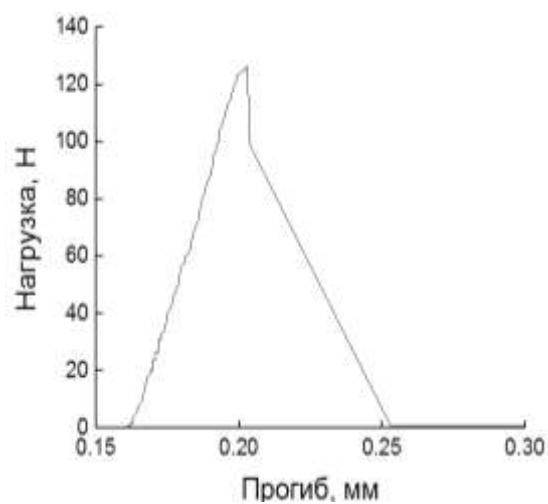
Прочность  $\sigma$  вычислялась по экспериментальным диаграммам нагрузка-перемещение точки ее приложения или прогиб образца с использованием известных формул сопротивления материалов (табл. 1). Примеры диаграмм представлены на рис. 6.

Наряду с прочностью, определялась эффективная поверхностная энергия, характеризующая трещиностойкость конструкционных материалов, в особенности непластичных, разрушающихся с образованием трещин. Наиболее известный метод оценки эффективной поверхностной энергии  $g$ , как отношения работы внешней нагрузки к величине поверхности разрушения, проводимый при растяжении образца до разрушения, требует подготовки специальных оснасток и образца, работы во многих случаях трудоемкой для целого ряда керамических, композитных и других материалов. В настоящей работе представлены оценки «сверху» величины  $g$  по более простой методике – испытаниям образцов-стержней на «трехточечный изгиб». Показанные на рис. 6 диаграммы нагрузка-перемещение позволяют сделать такую оценку. Эффективная

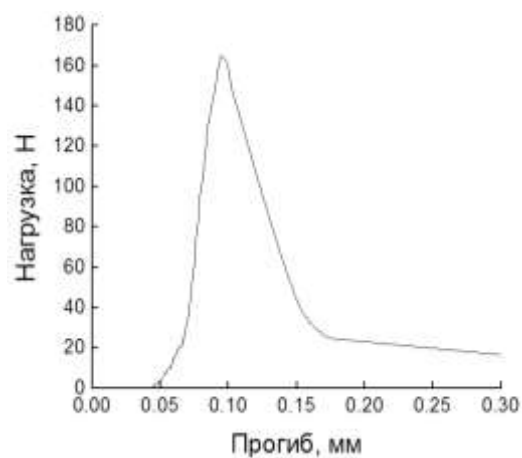
поверхностная энергия материала определялась по данным, регистрируемому в процессе эксперимента, вычислением:



а)



б)



в)

Рис. 6. Зависимость нагрузка-прогиб при испытаниях на трехточечный изгиб композитных образцов из Nb<sub>0,1</sub>C/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 1

Прочность при испытаниях на трехточечный изгиб  $\sigma$  и эффективная поверхностная энергия  $g$  композитных образцов с сапфировыми волокнами, полученными методом Степанова, и матрицей на основе ниобия

Номер образца	$\sigma$ , МПа	$g$ , Дж/м <sup>2</sup>
1	184	633
2	169	334
3	147	912

$$g = (1/2S) \int_y P(y) dy ,$$

где  $P$  – нагрузка на образец;  $y$  – перемещение точки приложения нагрузки к образцу;  $S$  – площадь поперечного сечения образца [9].

Сами волокна, используемые в работе для приготовления композитов, имеют высокую прочность [10]. Относительно невысокая прочность образцов композитного материала, содержащего эти волокна, указывает на то, что прочность волокон не реализована в полной мере. Диаграммы разрушения, показанные на рис. 6, свидетельствуют о том, что материал разрушается в значительной степени хрупким образом. Однако правые ниспадающие ветви экспериментальных кривых предполагают наличие в образцах также и вязко-пластичной структурной составляющей с не вполне хрупким механизмом разрушения. В особенности это касается образца на рис. 3в. Такая структурная составляющая в образцах композита наблюдалась при исследовании их слоистой микроструктуры – это светлая середина слоя, ассоциируемого с фольгами сплава NbO<sub>1</sub>C (см. рис. 4).

#### ВЫВОДЫ

Показана принципиальная возможность получить способом твердофазного взаимодействия жаропрочный композитный материал с высокотемпературной матрицей на основе ниобия с упрочняющими волокнами, выращенными методом Степанова.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований, направленных на оптимизацию структуры композита за счет изменения объемной доли волокон, соотношения исходных компонентов матрицы и, возможно, режимов ее формирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Келли А.* Композитные материалы // Наука – производству. 2007. № 2 (95). С. 1-9.
2. *Mileiko S.T., Sarkissyan N.S., Kolchin A.A., Kiiko V.M.* Oxide fibers in a nickel-base matrix – do they degrade or become stronger? // J. Materials: Design and Application. 2004. Vol. 218. P. 193-200.
3. *Mileiko S.T., Kiiko V.M., Kolchin A.A., Serebryakov A.V., Korzhov V.P., Starostin M.Yu., Sarkissyan N.S.* Oxide-fiber/Ni-based matrix composites – part I: fabrication and microstructure // Composites Science and Technology. 2002. Vol. 62. № 2. P. 167-179.
4. *Mileiko S.T., Povarova K.B., Korzhov V.P., Serebryakov A.V., Kolchin A.A., Kiiko V.M., Starostin M.Yu., Sarkissyan N.S., Antonova A.V.* High-temperature creep of sapphire-fibers-titanium-aluminide-matrix composites // Scripta Materialia. 2001. Vol. 44. № 10. P. 2463-2469.
5. *Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Антонова Ф.В.* Жаропрочные композиты с интерметаллидной матрицей // Наука – производству. 2007. № 2 (95). С. 36-52.
6. *Милейко С.Т., Кийко В.М.* Высокотемпературная ползучесть волоконистых композитов с металлической матрицей при переменных напряжениях // Механика композитных материалов. 2004. Т. 40. № 4. С. 523-534.
7. *Mileiko S.T., Kiiko V.M., Khvostunkov K.A.* Creep of composites with porous/matrix interface under variable loading // Theoretical and Applied Mechanics. 2006. Vol. 45. P. 41-45.
8. *Милейко С.Т., Казьмин В.И.* Получение композитов методом внутренней кристаллизации // Механика композитных материалов. 1991. Т. 27. № 5. С. 898-908.
9. *Кийко В.М.* Оценка эффективной поверхностной энергии материалов в условиях изгиба // Фазовые превращения и прочность кристаллов: материалы 9 Междунар. конф. Черногловка, 2016. С. 156.
10. *Кийко В.М., Стрюков Д.О., Коржов В.П., Курлов В.Н.* Прочность монокристаллических волокон сапфира, полученных методом Степанова // 23 Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию ФТИ им. А.Ф. Иоффе и 110-летию чл.-корр. АН СССР А.В. Степанова: сборник материалов. СПб., 2018. С. 17.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00687 А).

Поступила в редакцию 20 апреля 2018 г.

DOI: 10.20310/1810-0198-2018-23-123p-427-431

## (Nb-Al)-COMPOSITES WITH OXID FIBERS DEVELOPMENT

**V.P. Korzhov, V.N. Kurlov, D.O. Stryukov, V.M. Kiiko**

Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,  
Moscow Region, Russian Federation, e-mail: korzhov@issp.ac.ru

The solid-phase process is used to produce layered composites with oxide fibers. A heat-resistant composite with a multilayer structure is studied, in which the intermetallic layer of niobium and aluminum compounds with embedded oxide fibers of sapphire is reinforcing. The function of the viscous-plastic component was diverted to layers of a solid solution of aluminum in niobium. Sapphire fibers are obtained by the Stepanov method. A composite of the desired configuration is formed during the diffusion welding of a multilayer package assembled from *U*-shaped Nb-elements and the same elements of aluminum with sapphire fibers inside.

*Keywords:* layered composite; sapphire fibers; heat resistance; multilayer structure; diffusion welding; intermetallic compound

**ACKNOWLEDGEMENTS:** The work is fulfilled under financial support of Russian Foundation for Basic Research (grant no. 17-03-00687 A).

Received 20 April 2018

Коржов Валерий Поликарпович, Институт физики твердого тела Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории материаловедения, e-mail: korzhov@issp.ac.ru

Korzhov Valery Polikarpovich, Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Candidate of Technics, Senior Research Worker of Materials Science Laboratory, e-mail: korzhov@issp.ac.ru

Курлов Владимир Николаевич, Институт физики твердого тела Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, доктор технических наук, заведующий лабораторией профилированных кристаллов, e-mail: kurlov@issp.ac.ru

Kurlov Vladimir Nikolaevich, Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Doctor of Technics, Head of Profiled Crystals Laboratory, e-mail: kurlov@issp.ac.ru

Стрюков Дмитрий Олегович, Институт физики твердого тела Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, младший научный сотрудник лаборатории профилированных кристаллов, e-mail: stryukov@issp.ac.ru

Stryukov Dmitry Olegovich, Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Junior Research Worker of Profiled Crystals Laboratory, e-mail: stryukov@issp.ac.ru

Киико Вячеслав Михайлович, Институт физики твердого тела Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, кандидат технических наук, заведующий лабораторией армированных систем, e-mail: kiiko@issp.ac.ru

Kiiko Vyacheslav Mikhailovich, Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Candidate of Technics, Head of Reinforced Systems Laboratory, e-mail: kiiko@issp.ac.ru