

УДК 544.3.03:669.018.95

Ю.В. Лоцинин<sup>1</sup>, В.В. Дмитриева<sup>1</sup>, С.И. Пахомкин<sup>1</sup>, М.Г. Размахов<sup>1</sup>**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КОМПАКТИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Nb–Si  
В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР от 20 до 1400°C**

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-41-49

Определены теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность и температурный коэффициент линейного расширения в диапазоне температур от 20 до 1400°C и проведен ДСК-анализ композитов системы Nb–Si с содержанием кремния от 12 до 20% (атомн.), полученных методом гибридного искрового плазменного спекания, и композитов с 14 и 20% (атомн.) Si, полученных методом горячего прессования. Данные по теплоемкости описаны с использованием уравнения Майера–Келли. Установлено влияние окисления композитов на характеристики теплофизических свойств в нейтральной среде измерения за счет остаточного содержания кислорода воздуха. Проведена оценка влияния состава, структуры, среды и температуры испытания на теплофизические свойства.

**Ключевые слова:** горячее прессование, гибридное искровое плазменное спекание, температуропроводность, теплопроводность, удельная теплоемкость, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), метод лазерной вспышки, относительный dilatометр с толкателем, адиабатический калориметр, дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК).

Heat capacity, thermal diffusivity, thermal conductivity, thermal liner expansion coefficient are defined with the temperature range from 20 to 1400°C and DSC-analysis of Nb–Si system composites with the silicon content from 12 up to 20 per cent, received by the method of hybrid spark plasma sintering and compositions with the Si content of 14 and 20 per cent, received by the method of hot pressing is carried out.. Data on heat capacity are described with the use of the equation of Mayer–Kelly. Influence of oxygen of composites on characteristics of thermophysical properties in neutral environment of measurement due to residual content of atmospheric oxygen is established. Impact assessment of composition, structure, temperature and environment of testing on thermophysical properties is carried out.

**Keywords:** hot pressing, hybrid spark plasma sintering (SPS), thermal diffusivity, thermal conductivity, specific heat capacity, thermal liner expansion coefficient (TLEC), method of laser flash, the relative dilatometer with a pusher, adiabatic calorimeter, differential scanning calorimeter.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Работа выполнена в рамках реализации научного направления 12.3. «Металлические композиционные материалы (МКМ) на основе Nb, Mo и их интерметаллидов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Одним из перспективных направлений разработки материалов для рабочих и сопловых лопаток газовых турбин, способных значительно повысить мощность газотурбинных авиационных двигателей, энергетических и газоперекачивающих установок, помимо совершенствования жаропрочных сложнолегированных никелевых сплавов с традиционным упрочнением [2–6], является разработка материалов на основе тугоплавкой матрицы в виде естественных композитов, состоящих, например, из ниобиевой матрицы, упрочненной интерметаллидами силицида ниобия [7–10].

Подобные материалы имеют температуру плавления на уровне 1750°C при плотности 6,6–7,4 г/см<sup>3</sup>.

Наряду с применением литейной технологии для получения готовых изделий газотурбинного двигателя из естественных композитов на основе системы Nb–Si, которое сопряжено со значительными трудностями из-за высокой активности и температуры плавления подобных композитов, рассматриваются возможности технологии порошковой металлургии. Для получения легированных порошков перед спеканием может быть использован метод механического низкотемпературного синтеза (механическое легирование), основой которого является механическая обработка твердых смесей [11, 12]. Получение высококачественных заготовок обеспечивается технологией горячего прессования (HP) или высокотехнологичным методом гибридного искрового плазменного спекания (HSPS).

Использование технологии спекания порошков в искровой плазме является принципиально новым подходом при создании высокоплотных с мелким зерном композиционных материалов (КМ). Технология HSPS основана на пропускании мощных прямоугольных импульсов постоянного тока через спекаемый материал [13]. При этом, помимо джоулевого нагрева, происходит активация поверхности порошка возникающей в зазорах искровой плазмой с температурой 5000–10000 К и длительностью ~3 мс, что приводит к активизации диффузионных процессов и снижению температуры и продолжительности процесса спекания [14, 15].

Получение однородных по объему наноструктурированных материалов в процессе спекания возможно при оптимальных температурных режимах. Решение этой задачи осуществляется путем моделирования процесса спекания КМ с учетом их теплофизических свойств, а также свойств материалов оснастки рабочей установки для HSPS [15].

Сведения о теплофизических характеристиках композитов системы Nb–Si в широком диапазоне температур могут быть использованы также в тепловых расчетах конструкций ГТД, а также позволяют оценить совместимость таких материалов с защитными термобарьерными покрытиями от их окисления [16–18].

#### Материалы и методы

Исходными материалами для получения КМ служили промышленный порошок ниобия (ГОСТ 26252–84) с размером частиц от 10 до 60 мкм и порошок кремния с размером частиц от 3 до 5 мкм, полученный размолотом металлического кремния в шаровой мельнице – намол железа не превышал 0,3% (по массе).

Подготовленные порошки в количествах, соответствующих химическому составу выбранных систем (в % (атомн.): Nb–12Si, Nb–14Si, Nb–16Si, Nb–18Si и Nb–20Si), смешивали на валковой мельнице.

Консолидацию смешанных порошков проводили по технологии HSPS на установке Н-НР 25-SD FAST/SPS (фирма FCT, Германия) с индукционным нагревом в среде аргона в графитовой пресс-форме  $\varnothing 100$  мм, при давлении от 25 до 30 МПа с временем выдержки 6 мин при температуре 1410°C. Скорость нагрева составляла 100 К/мин до температуры 1200°C и 50 К/мин в диапазоне температур от 1200 до 1410°C [19]. Часть заготовок КМ с 14 и 20% (атомн.) Si – для оценки влияния технологии компактирования на структуру и свойства – получали способом НР на вертикальном гидравлическом полуавтоматическом прессе колонного типа марки НР W 100/150-2200-50/LA с прямым омическим нагревом в графитовой пресс-форме при температуре 1400°C в среде аргона [19].

После спекания заготовки в виде дисков  $\varnothing 100$  мм и толщиной 8 мм подвергали шлифовке. Из шлифованных заготовок электроэрозионной резкой изготавливали образцы для исследований.

Определение плотности КМ выполнено методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 20018–74) с использованием весов марки GR-200 (AND).

Теплопроводность КМ определяли по данным измерений температуропроводности, удельной теплоемкости и плотности с использованием термодинамического выражения

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot d, \quad (1)$$

где  $a$  – температуропроводность,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $c_p$  – удельная теплоемкость,  $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;  $d$  – плотность,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Измерения температуропроводности КМ выполнены методом лазерной вспышки [20, 21] на образцах  $\varnothing 10$  мм и толщиной 1 мм в диапазоне температур от 20 до 1400°C в среде аргона. Материалы композиций с содержанием от 12 до 18% (атомн.) Si измерены на приборе TC-3000H/L SINKU-RIKO, оснащенный селитовой печью для предварительного нагрева образца до температуры испытания и импульсным рубиновым лазером с энергией излучения 2 Дж, длиной волны 1,064 мкм и длительностью теплового импульса 300 мкс. Измерение подъема температуры задней поверхности образца после облучения передней поверхности тепловым импульсом лазера осуществляли термопарным платинородиевым преобразователем ПР13 (S) с термоэлектродами толщиной 0,1 мм [21]. Температуропроводность композитов с содержанием 20% (атомн.) Si измерена на приборе лазерной вспышки LFA 427 NETZSCH с использованием ИК датчика на основе антимонида индия (InSb), охлаждаемого жидким азотом, для регистрации подъема температуры на задней поверхности образца.

Высокая способность ниобиевых композитов к окислению вызвала необходимость оценки стабильности структуры на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404F1 NETZSCH при нагревании со скоростью 20 К/мин в диапазоне температур от 20 до 1400°C в среде потока гелия 50 мл/мин.

Измерения теплоемкости для получения надежных результатов выполнены двумя методами: на адиабатическом сканирующем калориметре SH-3000M SINKU-RIKO в диапазоне температур от 20 до 850°C в среде аргона и на калориметре DSC с использованием платиновых тиглей с корундовой вставкой на образцах  $\varnothing 5$  мм и высотой 1 мм при нагревании со скоростью 10 К/мин в среде потока гелия 100 мл/мин. Измерения теплоемкости на адиабатическом калориметре выполнены при непрерывном нагреве со скоростью 3 К/мин. Образцами служил набор отдельных

кусочков композитов размером от  $7 \times 7 \times 5$  до  $1 \times 1 \times 1$  мм общей массой  $\sim 40$  г, плотно размещаемых в платиновом стаканчике-держателе образца согласно методике измерения [22]. Измерения выполнены с погрешностью не более 4%.

Калибровка теплового потока в калориметре DSC 404F1 NETZSCH выполнена с использованием стандартного образца с известной теплоемкостью из монокристаллического оксида алюминия ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – сапфир).

Характеристики теплового расширения – относительное удлинение  $\Delta L/L_0$  и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) – образцов КМ с размерами  $5 \times 4 \times 20$  мм измерены в диапазоне температур от 20 до  $1400^\circ\text{C}$  при нагревании образцов со скоростью 5 К/мин в среде аргона на относительном dilatометре DIL 402 C NETZSCH с толкателем и опорой из оксида алюминия.

### Результаты и обсуждение

Из анализа результатов определения плотности следует отсутствие явной зависимости уменьшения плотности полученных КМ на основе Nb с увеличением содержания кремния, в отличие от результатов расчета теоретической плотности

(табл. 1) [23]. По мнению авторов, это связано с рядом причин – в частности с отклонениями в режимах компактирования материалов, которые оказывают влияние на пористость получаемого материала, а также с влиянием фазообразования в процессе получения КМ на основе Nb. Однако наблюдаются согласованные с использованной технологией компактирования значения плотности полученных композитов систем (в % (атомн.)) Nb–14Si и Nb–20Si: соответственно по технологии HSPS – более плотная структура с плотностью 7,35 и 7,46 г/см<sup>3</sup> по сравнению с 6,85 и 7,01 г/см<sup>3</sup> по технологии HP.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) [19], фазовый состав полученных композитов представлен твердым раствором на основе Nb и упрочняющими частицами силицида ниобия  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ , а также возможно присутствие силицида  $\text{Nb}_3\text{Si}$  (исходя из пиков малой интенсивности, совпадающих большей частью с пиками от фазы  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ). Пики, соответствующие несвязанному Si, не обнаружены. Явного отличия в фазовом составе для композита системы Nb–14% (атомн.) Si, полученного способами HSPS и HP, не наблюдается.

Таблица 1

Результаты определения плотности материалов композиций системы Nb–Si

Условный номер образца	Содержание кремния в композициях системы Nb–Si, % (атомн.)	Технология получения*	Экспериментальная плотность	Теоретическая плотность	Относительная плотность, %
			г/см <sup>3</sup>		
1	12	HSPS	7,21	8,152	88,4
2.1	14	HSPS	7,35	8,080	91,0
2.2	14	HP	6,85	8,080	84,8
3	16	HSPS	6,92	8,007	86,4
4	18	HSPS	7,26	7,932	91,5
5	20	HSPS	7,46	7,860	94,9
6	20	HP	7,01	7,860	89,2

\* HSPS – гибридное искровое плазменное спекание; HP – горячее прессование.

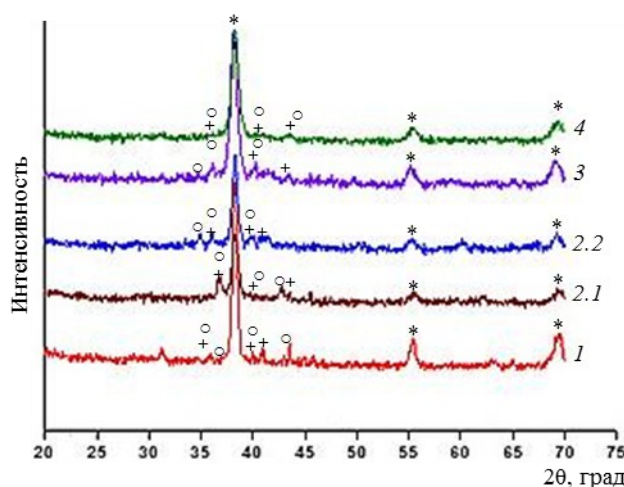


Рис. 1. Дифрактограммы образцов (см. табл. 1) композиционного материала [19] системы Nb–Si с содержанием кремния, % (атомн.):

12 (1), 14 (2.1 – HSPS), 14 (2.2 – HP), 16 (3) и 18 (4); фазы: Nb (\*);  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  (+);  $\text{Nb}_3\text{Si}$  (o)

Микроструктура полученных КМ характеризуется неоднородным распределением фазовых составляющих (рис. 2) [19] – наблюдаются вкрапления темных по контрасту фаз, а также хорошо видны поры в структуре полученных материалов.

В материале композиции системы Nb–14% (атомн.) Si, полученного способами HSPS и HP, по результатам микрорентгеноспектрального анализа установлено [19], что светло-серая фаза (рис. 3) идентифицируется как Nb-твердый раствор, темно-серые участки на изображениях можно отнести к смеси фаз на основе Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Nb<sub>3</sub>Si.

Из анализа кривых ДСК при нагревании образцов (рис. 4) следует отметить одинаковый характер процессов, происходящих в материалах всех составов. Наблюдаются приблизительно одинаковые температуры превращений с экзотермическими эффектами, сопровождающие процессы окисления: первый – с началом при ~300°C и максимумом при ~650°C; второй – с началом при ~1100°C. Присутствие оксидов NbO и NbO<sub>2</sub> в образцах после нагревания в калориметре DSC 404F1 NETZSCH в инертной среде гелия подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 4, б). Малокремнистый силицид Nb<sub>3</sub>Si обладает меньшей стойкостью к окислению [24] по сравнению с Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Nb. В связи с этим наблюдаемый процесс окисления КМ системы «Nb–силицид Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (Nb<sub>3</sub>Si)» носит избирательный характер: первый экзотермический эффект связан в основном с окислением силицида Nb<sub>3</sub>Si, второй – с окислением силицида Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Nb-твердого раствора.

Необходимо отметить, что наблюдаемые свидетельства окисления испытуемых образцов КМ в калориметре DSC 404F1 NETZSCH связаны как с низким сопротивлением окислению КМ, так и с присутствием остаточного кислорода воздуха в защитной среде гелия после предварительного вакуумирования. Эффекты окисления образцов

КМ проявляются при измерениях ТКЛР, теплоемкости и температуропроводности, проведенных в среде инертного газа.

Из результатов измерений удельной теплоемкости образцов ниобиевых композитов (технология HSPS) с содержанием кремния 14 и 20% (атомн.), полученных на адиабатическом калориметре и калориметре ДСК соответственно (рис. 5), в пределах погрешности измерений (≤4%) не обнаружено заметного влияния содержания кремния на теплоемкость. Следует отметить хорошую воспроизводимость результатов измерений, полученных на калориметре DSC 404F1 NETZSCH и на адиабатическом калориметре SH-3000M SINKU-RIKO.

Для описания температурной зависимости истинной теплоемкости ниобийкремниевых композитов использовано известное уравнение Майера–Келли:

$$c_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – коэффициенты;  $T$  – температура.

Коэффициенты уравнения (2) найдены методом наименьших квадратов с использованием массива экспериментальных данных, полученных на ДСК и адиабатическом калориметрах при температурах стабильного фазового состояния.

$$c_p(T) = 289,3 + 0,07104 \cdot (T + 273,15) - 2,186 \cdot 10^{-6} / (T + 273,15)^2, \quad (3)$$

где истинная теплоемкость  $c_p$  в Дж/(кг·К) в интервале температур  $20 \leq T \leq 1400$ .

Отклонения измеренных значений удельной теплоемкости изученных материалов от значений, рассчитанных по выражению (3) в диапазонах температуры стабильного фазового состояния, не превышают погрешности измерений.

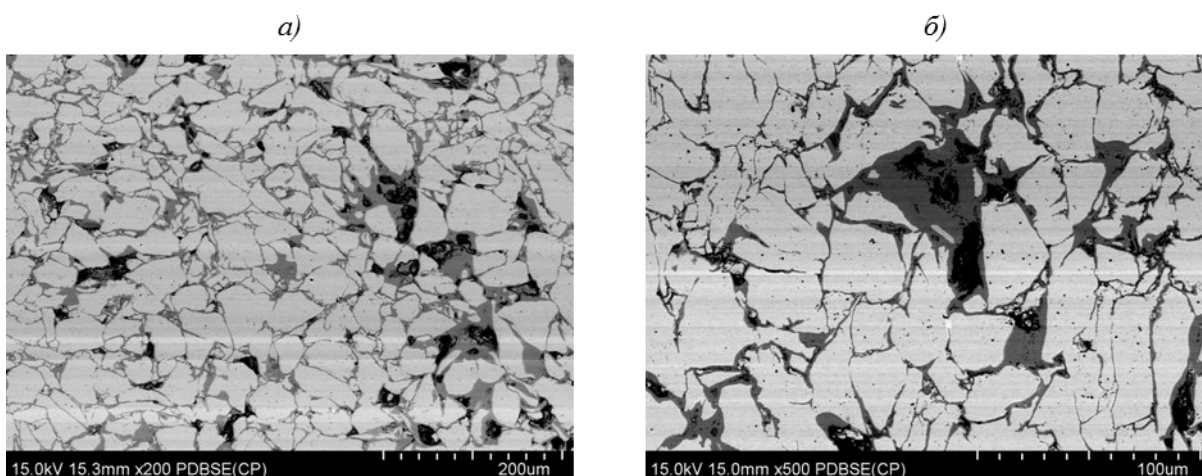


Рис. 2. Микроструктура образцов композиционного материала системы Nb–Si с содержанием кремния, % (атомн.) [19]:  
12 (а) и 14 (б – HSPS)

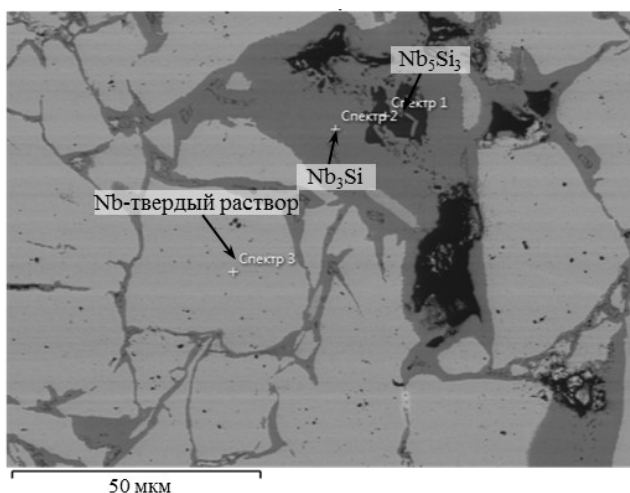


Рис. 3. Микрорентгеноспектральный анализ образца композиционного материала [19] системы Nb–14% (атомн.) Si (HSPS) – количественный микроанализ в точках 1–3

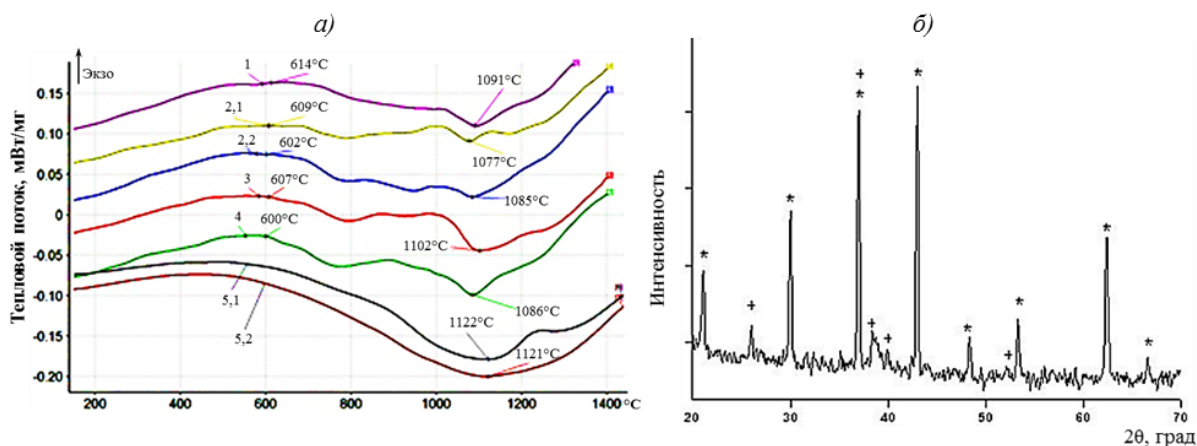


Рис. 4. Кривые ДСК-анализа при нагревании со скоростью 20 К/мин в среде потока гелия 50 (1–4) и 100 мл/мин (5) образцов композиционных материалов системы Nb–Si (а) и дифрактограмма образца (\* – NbO; + – NbO<sub>2</sub>) системы Nb–16% (атомн.) Si после нагревания до 1350°C в среде аргона (б).

Содержание кремния в системе Nb–Si, % (атомн.): 12 (1), 14 (2.1 – HSPS), 14 (2.2 – HP), 16 (3), 18 (4), 20 (5.1 – HSPS) и 20 (5.2 – HP)

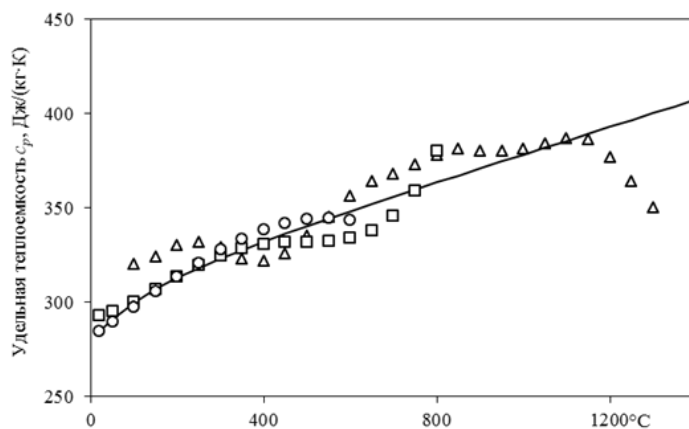


Рис. 5. Удельная теплоемкость композитов (технология HSPS) системы Nb–Si, измеренная на дифференциальном сканирующем (Δ) и адиабатическом калориметрах (□, ○); — истинная теплоемкость, рассчитанная по уравнению (3)

Содержание кремния в системе Nb–Si, % (атомн.): 20 (Δ, ○) и 14 (□)

Наблюдаемое уменьшение теплоемкости при нагреве образцов в адиабатическом калориметре – максимальное при температуре ~650°C, что совпадает с данными ДСК-анализа (рис. 5), является следствием экзотермического процесса окисления композитов. Для оценки влияния среды измерения на результаты измерений характеристик теплофизических свойств, проведены измерения теплоемкости образцов композита системы Nb–20% (атомн.) Si в адиабатическом калориметре в среде аргона (при давлении 120 кПа) с остаточным содержанием кислорода воздуха после откачки форвакуумным (~1 Па) или диффузионным насосом (~0,01 Па). Из сравнения результатов измерений видно (рис. 6), что кривая температурной зависимости удельной теплоемкости, построенная по результатам измерений в среде с остаточным содержанием кислорода воздуха ~1 Па, размещается ниже кривой температурной зависимости удельной теплоемкости, полученной в среде с остаточным содержанием кислорода воздуха ~0,01 Па, что указывает на более значительную величину экзотермического теплового эффекта и, соответственно, на более сильную окисляемость. Согла-

сованные результаты получены при исследовании окисления сплава системы Nb–18,7% (атомн.) Si методом термогравиметрического анализа [25].

Следует отметить справедливость выполнения правила аддитивного сложения теплоемкостей Неймана–Коппа для измеренных композиционных материалов. Отклонение аппроксимированных экспериментальных значений истинной теплоемкости от рассчитанных по правилу Неймана–Коппа не превышает 8%.

Истинная теплоемкость (3) исследованных композитов используется для расчета теплопроводности (1).

При анализе результатов измерения температуропроводности обращает на себя внимание зависимость величины температуропроводности от технологии компактирования композитов (рис. 7 и 8). Температуропроводность композитов с содержанием 14 и 20% (атомн.) Si, изготовленных по технологии HSPS, заметно выше температуропроводности композитов того же состава, компактированных по технологии HP. По мере увеличения температуры рост температуропроводности КМ снижается с ростом окисляемости

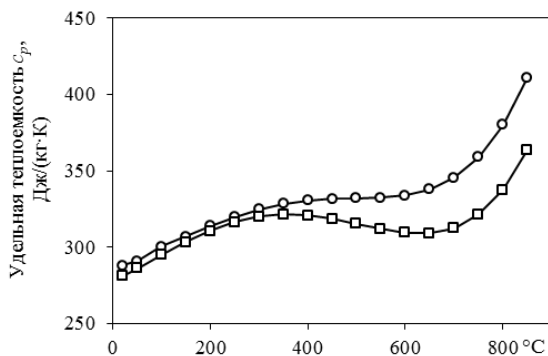


Рис. 6. Удельная теплоемкость композитов (технология HSPS) системы Nb–20% (атомн.) Si, измеренная на адиабатическом калориметре в среде аргона с остаточным содержанием кислорода воздуха после откачки форвакуумным (~1 Па) и диффузионным (~0,01 Па) насосом (□) и (○)

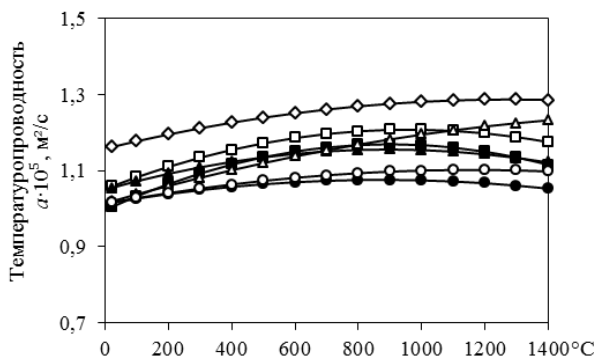


Рис. 7. Изменение температуропроводности композитов системы Nb–Si при нагревании в среде аргона с содержанием кремния, % (атомн.): 12 (■), 14 (□ – HSPS), 14 (▲ – HP), 16 (△), 18 (●), 20 (◇ – HSPS) и 20 (○ – HP)

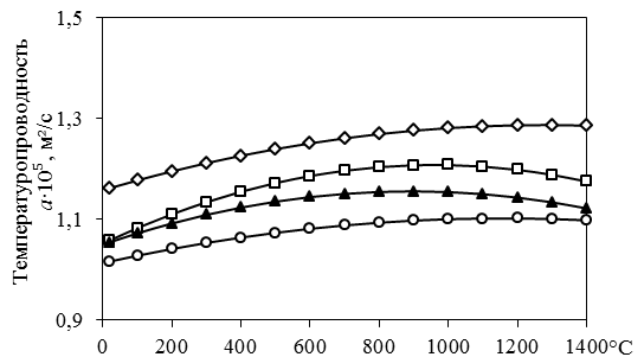


Рис. 8. Температуропроводность композитов системы Nb–Si с содержанием кремния 14 (□ – HSPS, ▲ – HP) и 20% (атомн.) (◇ – HSPS, ○ – HP)

композиатов. Температурная зависимость температуропроводности хорошо описывается полиномом второй степени.

Используя полученные данные по температуропроводности, истинной удельной теплоемкости и объемной плотности определили теплопроводность композиатов системы Nb–Si по выражению (1).

Из результатов определения теплопроводности композиатов системы Nb–Si (табл. 2, рис. 9) следует, что в результате фазообразования силицидов ниобия Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Nb<sub>3</sub>Si теплопроводность композиатов снижается в 2 раза по сравнению с чистым ниобием [26]. При этом наблюдается следующая тенденция – с увеличением содержания кремния теплопроводность композиатов увеличивается при прочих равных условиях, а именно: при одинаковой технологии и соблюдении одинаковых режимов получения композиатов. Однако в данном случае, как было отмечено ранее, из сравнения значений плотности следует несоблюдение режимов спекания и получение композиатов со структурой,

менее плотной и не отвечающей заданным параметрам. Превалирующим фактором, влияющим на величину теплопроводности, является объемное содержание пор. Композит с содержанием 18% (атомн.) Si, из-за менее плотной структуры вместо ожидаемой, имеет меньшую теплопроводность, чем композит с содержанием 12 и 14% (атомн.) Si.

Как следует из результатов измерения ТКЛР образцов композиатов в диапазоне температур от 20 до 1400°C (табл. 3, рис. 10) и сопоставления их с результатами измерения теплоемкости (рис. 7 и 8), нелинейная зависимость ТКЛР с замедлением роста значений при температуре >400°C связана с количественным увеличением оксида NbO<sub>2</sub>, имеющего меньшие значения ТКЛР по сравнению с Nb-фазой [27].

Наблюдаемое уменьшение значений ТКЛР с увеличением содержания кремния от 12 до 20% (атомн.) подтверждает аддитивный характер изменения ТКЛР гетерогенных систем с изменением фазового состава.

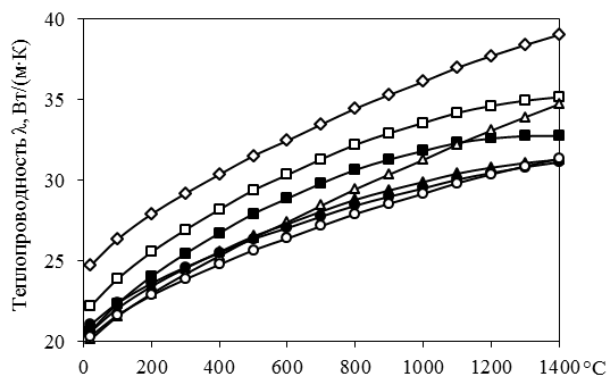


Рис. 9. Изменение теплопроводности композиатов системы Nb–Si при нагревании в среде аргона с содержанием кремния, % (атомн.): 12 (■ – HSPS), 14 (□ – HSPS), 14 (▲ – HP), 16 (△ – HSPS), 18 (● – HSPS), 20 (◇ – HSPS) и 20 (○ – HP)

Таблица 2

Теплопроводность композиционных материалов системы Nb–Si

Температура испытания, °C	Теплопроводность λ, Вт/(м·К), композиатов системы Nb–Si с содержанием кремния, % (атомн.)							
	12 (HSPS)	14 (HSPS)	14 (HP)	16 (HSPS)	18 (HSPS)	20 (HSPS)	20 (HP)	Nb (99,95%) [26]
20	21	22	21	20	21	25	20	58
100	22	24	22	22	22	26	22	61
200	24	26	23	23	24	28	23	64
300	25	27	25	24	25	29	24	66
400	27	28	26	25	25	30	25	68
500	28	29	27	26	26	32	26	70
600	29	30	27	27	27	32	26	72
700	30	31	28	28	28	33	27	74
800	31	32	29	29	28	34	28	76
900	31	33	29	30	29	35	29	78
1000	32	34	30	31	29	36	29	80
1100	32	34	30	32	30	37	30	82
1200	33	35	31	33	30	38	30	84
1300	33	35	31	34	31	38	31	86
1400	33	35	31	35	31	39	31	87

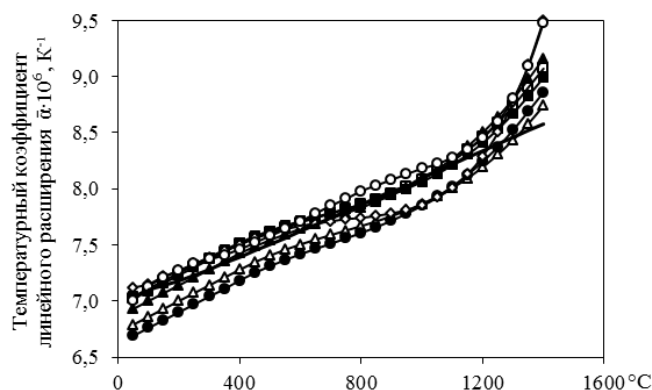


Рис. 10. Температурная зависимость температурного коэффициента линейного расширения композитов системы Nb-Si при нагревании со скоростью 5 К/мин в среде аргона при содержании кремния, % (атомн.): 12 (■ – HSPS), 14 (□ – HSPS), 14 (▲ – HP), 16 (△ – HSPS), 18 (● – HSPS), 20 (◇ – HSPS), 20 (○ – HP) и Nb (—) [27]

Таблица 3

Температурный коэффициент линейного расширения композиционных материалов системы Nb-Si

Температура $T_i$ , °C	Температурный коэффициент линейного расширения $\bar{\alpha} \cdot 10^6$ , K <sup>-1</sup> , в диапазоне температур от 20 до $T_i$ композитов системы Nb-Si с содержанием кремния, % (атомн.)							
	12 (HSPS)	14 (HSPS)	14 (HP)	16 (HSPS)	18 (HSPS)	20 (HSPS)	20 (HP)	Nb (99,90%) [27]
50	7,0	7,0	6,9	6,8	6,7	7,1	7,0	—
100	7,1	7,1	7,0	6,9	6,8	7,2	7,1	7,1
200	7,3	7,2	7,1	7,0	6,9	7,3	7,3	7,2
300	7,4	7,4	7,3	7,1	7,0	7,4	7,4	7,3
400	7,5	7,5	7,4	7,3	7,2	7,5	7,5	7,4
500	7,6	7,6	7,5	7,4	7,3	7,6	7,6	7,5
600	7,7	7,7	7,6	7,5	7,4	7,7	7,7	7,6
700	7,8	7,8	7,7	7,6	7,5	7,7	7,9	7,7
800	7,9	7,9	7,8	7,7	7,6	7,7	8,0	7,9
900	7,9	8,0	7,9	7,8	7,7	7,8	8,1	8,0
1000	8,1	8,1	8,1	7,9	7,8	7,9	8,2	8,1
1100	8,2	8,2	8,3	8,0	8,0	8,0	8,3	8,2
1200	8,4	8,5	8,5	8,2	8,2	8,3	8,5	8,3
1300	8,7	8,7	8,8	8,4	8,5	8,8	8,8	8,5
1400	9,0	9,1	9,2	8,7	8,9	9,5	9,5	8,6

### Заключения

В результате проведенных исследований установлен двухстадийный процесс окисления: первый – с началом при ~300°C и максимумом при ~650°C – связан в основном с окислением силицида Nb<sub>3</sub>Si, второй – с началом при ~1100°C – с окислением силицида Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Nb-твердого раствора.

Установлено уменьшение значений ТКЛР композитов системы Nb-Si с увеличением содержания кремния, что согласуется с аддитивным характером изменения ТКЛР гетерогенных систем.

Результаты измерений и оценки истинной удельной теплоемкости композитов в диапазоне температур от 20 до 1400°C описаны с использованием уравнения Майера-Келли.

Характер изменения температурных зависимостей ТКЛР и удельной теплоемкости композитов системы Nb-Si свидетельствует о влиянии окисле-

ния с образованием оксида Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в процессе их измерения – из-за наличия в среде защитного газа аргона остаточного кислорода воздуха после предварительного вакуумирования. Полученные величины ТКЛР и удельной теплоемкости в диапазоне температур от 300 до 800°C имеют более низкие значения по сравнению с истинными значениями.

Установлено уменьшение теплопроводности композитов системы Nb-Si более чем в 2 раза по сравнению с чистым Nb с увеличением содержания кремния в пределах легирования, вследствие как увеличения количества силицидов Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и Nb<sub>3</sub>Si, так и увеличения объемного содержания пор. Последний фактор является преобладающим – композит с содержанием 18% (атомн.) Si имеет меньшую теплопроводность, чем композит с содержанием 12 и 14% (атомн.) Si. Заметное влияние на температурные зависимости теплопроводности и



теплоемкости оказывает окисление, сдерживающее рост значений теплопроводности при температуре  $>600^{\circ}\text{C}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №13-08-12126).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 36–52.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высокотемпературных деталей газотурбинных двигателей // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана*. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 13–19.
4. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Высокотемпературные интерметаллидные сплавы для деталей ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 26–31.
5. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2016).
6. Ломберг Б.С., Овсеян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 52–57.
7. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // *Материаловедение*. 2010. №10. С. 18–37.
8. Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П. и др. Структура и механические свойства жаропрочного сплава системы Nb–Si эвтектического состава, полученного методами направленной кристаллизации // *Деформация и разрушение материалов*. 2012. №12. С. 2–8.
9. Тимофеева О.Б., Колодочкина В.Г., Шванова Н.Ф., Нейман А.В. Исследование микроструктуры высокотемпературного естественно композиционного материала на основе ниобия, упрочненного интерметаллидами силицида ниобия // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 60–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-60-64.
10. Нейман А.В., Лощинин Ю.В., Тимофеева О.Б., Колодочкина В.Г. Микроструктура и фазовый состав высокотемпературного композиционного материала системы Nb–Si–Al–Ti–Cr–Hf–W // *Металлургия машиностроения*. 2015. №2. С. 17–20.
11. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов. Ч. 1 // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2011. №5. С. 13–26.
12. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов. Ч. 2 // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2011. №6. С. 10–22.
13. Kessel H.U. Sintered Materials on the Way to Production by Means of Modern SPS Technologies // *Beichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*. 2009. Vol. 86. No. 10. P. 164–166.
14. Булат Л.П., Пшенай-Северин Д.А., Нефедова И.А., Новотельнова А.В., Гуревич Ю.Г. Тепловые и электрические поля при искровом плазменном спекании термоэлектрических материалов // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2014. №5 (93). С. 38–45.
15. Тарасов Б.А., Шорников Д.П., Юрлов М.С. Закономерности плазменно-искрового спекания высокодисперсных порошков нитрида титана // *Вектор науки ТГУ*. 2013. №3. С. 91–94.
16. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В. Исследование взаимодействия на межфазных границах в композиционном материале с Nb матрицей, армированной монокристаллическими волокнами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-6-6.
17. Басаргин О.В., Колышев С.Г., Щетанов Б.В., Щеглова Т.М. Особенности высокотемпературных испытаний при изгибе образцов из композиционного материала с матрицей на основе Nb // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №5. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.03.2015). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-11-11.
18. Кашин Д.С., Стехов П.А. Защитные покрытия для жаропрочных сплавов на основе ниобия // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №6. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-1-1.
19. Мурашова В.В., Лощинин Ю.В., Щеглова Т.М. и др. Исследование влияния состава тугоплавких систем на основе ниобия на микроструктуру и теплофизические свойства // *Материаловедение*. 2015. №9. С. 7–14.
20. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity // *Journal of Applied Physics*. 1961. No. 32. P. 1679–1684.
21. ASTM E 1461-92: Определение температуропроводности твердых веществ методом «лазерной вспышки» LFA (01.09.2006).
22. Гурвич М.Е., Ларионов Л.Н., Нозар А.И. Оптимизация метода сканирующего адиабатического калориметра // *Инженерно-физический журнал*. 1981. Т. 41. №7. С. 129–135.
23. Rathore V.C., Bharati P. Theoretical Optimization of constitution of alloys by decoding their densities // *Mater. Lett.* 2007. No. 61. P. 2956–2960.
24. Прокошкин Д.А., Васильева Е.В. Сплавы ниобия. М.: Наука, 1964. 332 с.
25. Уполовникова А.Г., Жидовинова С.В., Ларионов А.В. Окисление эвтектических сплавов Nb–Si, легированных бором // *Приволжский научный вестник*. 2015. №10 (50). С. 33–36.
26. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
27. Петухов В.А., Чеховской В.Я., Мозговой А.Т. Экспериментальные исследования теплового расширения ниобия при высоких температурах // *Теплофизика высоких температур*. 1978. Т. 16. №2. С. 221–226.