

УДК 677.53

Е.Н. Каблов¹, Б.В. Щетанов¹, А.Н. Большакова¹,
И.Ю. Ефимочкин¹, Е.М. Щербаков¹

НИОБИЙ, АРМИРОВАННЫЙ ВОЛОКНАМИ α -Al₂O₃

Часть 1. Двухкомпонентные композиции

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-58-77

Представлены результаты работ по созданию высокотемпературных композитов на основе ниобия и волокон α -Al₂O₃ с барьерными покрытиями TiN, Mo, W, а также контролируемые (Si, Ti) и неконтролируемые (O, C) примесями. Проведен анализ двойных (Nb–Si, Nb–C, Nb–O) и тройных (Nb–Si–Ti, Nb–Fe–Ti) диаграмм испытаний. За основу получения композитов взят порошковый метод механического легирования подготовки шихты с последующим ее горячим прессованием совместно с монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃. Проведен анализ взаимодействия волокон с матрицей, где матрицей являлся Nb или сплав на основе двойных или тройных диаграмм.

Ключевые слова: Nb матрица, монокристаллические волокна α -Al₂O₃, барьерное покрытие TiN, барьерное покрытие Mo, барьерное покрытие W, высокотемпературная прочность при изгибе.

E.N. Kablov¹, B.V. Shchetanov¹, A.N. Bolshakova¹,
I.Yu. Efimochkin¹, E.M. Shcherbakov¹

NIOBIUM REINFORCED BY α -Al₂O₃ FIBERS

Part 1. Two-Component Compositions

The paper reviews the results of development of a new class of high-temperature composites based on niobium and various types of reinforcing continuous monocrySTALLINE fibers (MCF) α -Al₂O₃, with TiN, Mo, W barrier coatings, and with controlled (Si, Ti) and uncontrolled (O, C) impurities. The analysis of Nb–Si, Nb–C, Nb–O binary diagrams and Nb–Si–Ti, Nb–Fe–Ti ternary diagrams was performed, on the basis of which the matrix compositions were selected. The basis for the preparation of composites was the powder method of mechanical alloying of the mixture preparing, followed by its pressing together with α -Al₂O₃ MCF by spark plasma sintering (SPS) and further preparation of experimental samples. An analysis of the interaction of fibers with a matrix was carried out, where the matrix was Nb or system on the basis of the above mentioned binary or ternary diagrams.

Keywords: Nb matrix, α -Al₂O₃ monocrySTALLINE fibers, TiN barrier coating, Mo barrier coating, W barrier coating, high-temperature bending strength.

¹Федеральное 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

Наиболее важным применением композиционных материалов (КМ) с металлической матрицей являются литые лопатки газотурбинных двигателей [1]. Эти детали работают при высоких температурах и уровнях напряжений, близких к предельным для традиционных металлических сплавов, и, следовательно, КМ по своим свойствам должны достичь или превзойти обычные сплавы, чтобы быть конкурентоспособными [2–4].

Жаропрочные никелевые сплавы, включая эвтектические сплавы с направленной структурой, из-за относительно низкой температуры плавления ($\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) в настоящее время не могут рассматриваться в качестве альтернативы высокотемпературным ($>1350\text{ }^{\circ}\text{C}$) конструкционным материалам будущего [5]. Наиболее перспективными в этом направлении являются эвтектики на основе двойных систем Nb–Si и Mo–Si с дисперсионным упрочнением интерметаллидами [6–9]. Кроме дисперсионного механизма упрочнения представляет интерес исследовать и способ армирования КМ высокотемпературными волокнами [10, 11], особенно монокристаллическими волокнами (МКВ) оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с температурой плавления $2053\text{ }^{\circ}\text{C}$ [12–14], которые наиболее эффективны при армировании ниобия, поскольку имеют близкие значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) [15].

В данной статье не рассматриваются материалы, которые представляют собой эвтектические сплавы, получаемые направленной кристаллизацией, с микроструктурой, состоящей из пластинок или стержнеобразных морфологических построений одной фазы внутри другой [16]. Такие материалы относят к КМ, получаемым методом *in situ*. Эвтектические сплавы сочетают многие признаки как обычных традиционных сплавов, так и КМ – например, полученных путем введения дискретных волокон (усов) в матрицу [17, 18]. Подобные сплавы привлекают большое внимание в связи с возможностями высокотемпературного использования благодаря высокой термодинамической стабильности эвтектических систем, поэтому в последнее время предпринимаются попытки проверить эффект дополнительного упрочнения эвтектик системы Nb–Si непрерывными волокнами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые будут рассмотрены во второй части статьи.

Кроме того, система на основе ниобия перспективна для применения, поскольку плотность ниобия (8570 кг/м^3) меньше не только плотности молибдена (10220 кг/м^3), но и никеля (8910 кг/м^3), что существенно для материалов, используемых в авиакосмической отрасли. Однако КМ на основе ниобия (наряду с высокотемпературной ползучестью) склонны к окислению как при рабочих, так и при низких температурах [19, 20]. Несмотря на это разработчики КМ считают систему Nb–МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) наиболее перспективной для создания суперсплавов на рабочие температуры $>1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, а исследования по разработке антиокислительных (для КМ) и диффузионно-барьерных покрытий (для МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)) считаются одними из наиболее важных для данной проблематики [21].

При разработке высокотемпературных КМ помимо расплавной технологии возможно использование более простых и экономичных методов порошковой металлургии, которые позволяют практически без повреждения поверхности волокна обеспечить хороший контакт волокон с порошковой матрицей, а также контролировать фазовый и гранулометрические составы композиционных порошков [22, 23].

Исследования КМ проводили на «непрерывных» композициях двухкомпонентной системы «ниобий–волокно» и многокомпонентных системах с длиной волокна, превышающей длину экспериментального образца [15].

Цель данной работы – исследование влияния барьерных покрытий и термической обработки для непрерывной композиции Nb–МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) на межфазную границу «матрица–волокно», вид межфазной связи, структуру и высокотемпературную ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) прочность КМ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 12.3. «Металлические композиционные материалы (МКМ) на основе Nb, Mo и их интерметаллидов» [5].

Материалы и методы

Композиционные материалы изготавливали порошковым методом: горячим прессованием в графитовой пресс-форме порошка Nb со средним диаметром частиц 250 мкм и МКВ (α -Al₂O₃) как без покрытия, так и с покрытием; содержание в КМ оксида алюминия составляло ~7 % (объемн.). Для изготовления матрицы использовали промышленный порошок ниобия марки НБП-2б (ГОСТ 26252–84) чистотой 99,7; фракционный анализ порошка проводили на установке марки Analyzette 22 MicroTec.

Монокристаллические волокна α -Al₂O₃ выращены из расплава по методу Степанова [14]. Прочность при растяжении исследовали при температуре 20 °С на установке Instron 5965 по методу рамки (база испытаний 25 мм), а при температуре 1300 °С – на установке Instron 1195 (база испытаний 50 см) [24]. В обоих случаях скорость перемещения траверсы составляла 2 мм/мин.

Прочность КМ при трехточечном изгибе при температурах 20 и 1300 °С определяли на разрывной машине Instron 5882, оснащенной печью сопротивления [25]. Размер образцов составлял 60×8×(3–6) мм с базой испытаний 40 мм при скорости перемещения траверсы 2 мм/мин.

Барьерные покрытия на основе TiN, Mo и W (толщина – от 5 до 40 мкм) наносили на волокна ионно-плазменным методом с помощью установки ВУ-1БС при скорости напыления 0,5–1,0 мкм/мин; адгезию покрытия к волокнам α -Al₂O₃ оценивали по ГОСТ 9.302–88 (метод рисок).

Фазовый состав исследовали на массивных образцах с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с использованием K_{α} -излучения.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 18898–89.

Структуру материалов и распределение элементов на межфазных границах изучали на электронном микроскопе JСМА-733 фирмы Jeol с использованием микроанализатора Inca Energy.

Микрорентгеноспектральный анализ проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010 с использованием приставки с твердотельным кремниевым детектором X-max N80. Построение карт распределения элементов, визуализацию энергодисперсионных спектров и расчеты локального состава проводили с использованием программных модулей AzTec.

Результаты

На рис. 1 представлена бимодальная гистограмма распределения порошков ниобия по размеру частиц.

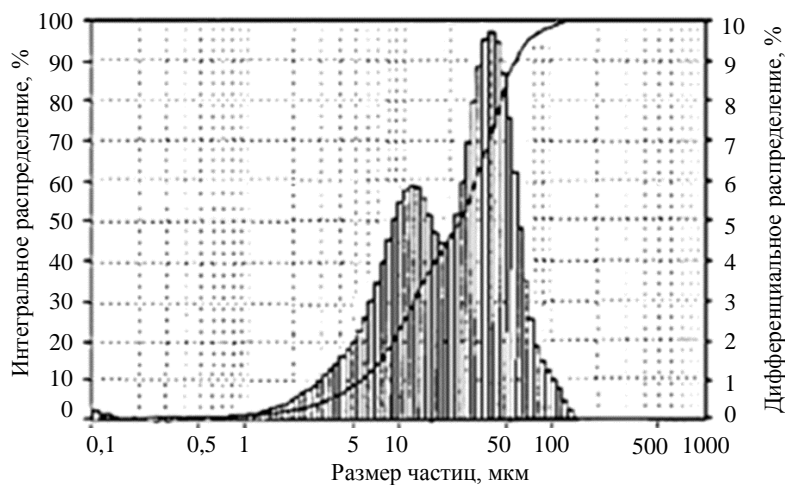


Рис. 1. Гистограмма распределения порошка Nb по размеру частиц

Видно, что порошок ниобия состоит из двух фракций: мелкой с пиком гистограммы ~12 мкм и более крупной с пиком ~40 мкм. Результаты рентгенофазового анализа, проведенного для проверки чистоты ниобия, представлены в табл. 1, где показаны экспериментальные значения межплоскостных расстояний и табличные данные (PDF2002) для ниобия.

Таблица 1

Экспериментальные и табличные значения межплоскостных расстояний (d_{hkl}) для ниобия

Экспериментальные значения		Табличные значения	
$d(d_{hkl})$, нм	I/I_0^*	$D(d_{hkl})$, нм	I/I_0 , отн. ед.
0,2336	Сильная связь	0,2338	100
0,1653	Слабая связь	0,1653	16
0,1350	Средняя связь	0,1350	20

* Отношение интенсивностей.

Согласно данным, представленным в табл. 1, отклонение экспериментальных численных значений межплоскостных расстояний для ниобия относительно табличных значений составляет не более 0,0002 нм, что свидетельствует о его достаточно высокой чистоте.

На рис. 2 представлены графики прочности при комнатной температуре и высокотемпературной (1400 °С) прочности волокон α -Al₂O₃ при растяжении в зависимости от их диаметра.

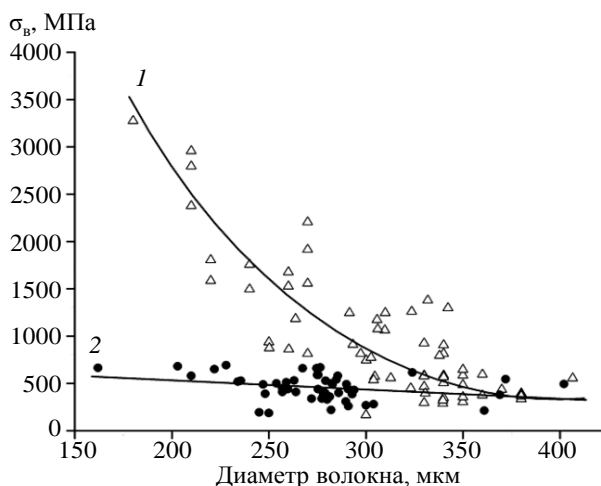


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении σ_v от диаметра монокристаллического волокна при температурах 20 (1) и 1400 °С (2)

Прочность сцепления покрытий TiN [26], Mo [27] и W [28] с МКВ (α -Al₂O₃) оценивали по методу рисок. На фотографиях покрытий с надрезами, представленных на рис. 3, видно отсутствие отслоения покрытий как в местах пересечения надрезов, так и вблизи надрезов.

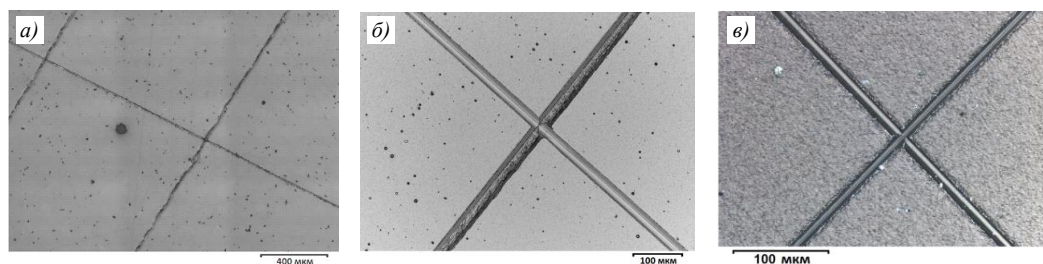


Рис. 3. Барьерные покрытия из нитрида титана (а), молибдена (б) и вольфрама (в) на корундовых подложках (темные пересекающиеся линии – следы надрезов алмазным инструментом)

При выборе материалов для покрытий учитывали их свойства:

Нитрид титана

- является высокожаропрочным материалом [29];
- температура плавления по разным источникам составляет от 2930 до 3205 °С;
- плотность покрытия TiN (5440 кг/м^3) существенно меньше плотности ниобия (8570 кг/м^3), что снижает массу КМ;
- для покрытия TiN значение ТКЛР ($\alpha = 9,35 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) достаточно близко к значению для ниобия ($\alpha = 7,31 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$).

Молибден

- является тугоплавким металлом [15];
- температура плавления составляет 2610 °С;
- плотность 1020 кг/м^3 ;
- ТКЛР равен $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$;
- не взаимодействует с оксидом алюминия при 1900 °С;
- образует с Nb непрерывный ряд твердых растворов [19].

Вольфрам

- обладает самой высокой из всех тугоплавких металлов [15] температурой плавления 3422 °С;
- плотность 1925 кг/м^3 ;
- ТКЛР равен $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$;
- образует с Nb непрерывный ряд твердых растворов [19].

Для изучения границы «волоконно–матрица» при помощи растрового электронного микроскопа получены фотографии шлифов с торцевой поверхности КМ с ниобиевой матрицей, армированной МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) без покрытия и с барьерными покрытиями TiN, Mo и W. Основное, на что следует обратить внимание при анализе полученных изображений, – это отсутствие химического взаимодействия как практически по всем границам «матрица–волоконно» (рис. 4, а), так и по границам «волоконно–покрытие–матрица» со всеми исследуемыми покрытиями (рис. 4, б–з). Следует отметить, что затемненная зона между барьерным покрытием и волокном на рис. 4, б не является зоной взаимодействия, поскольку снимок получен во вторичных электронах (SEI).

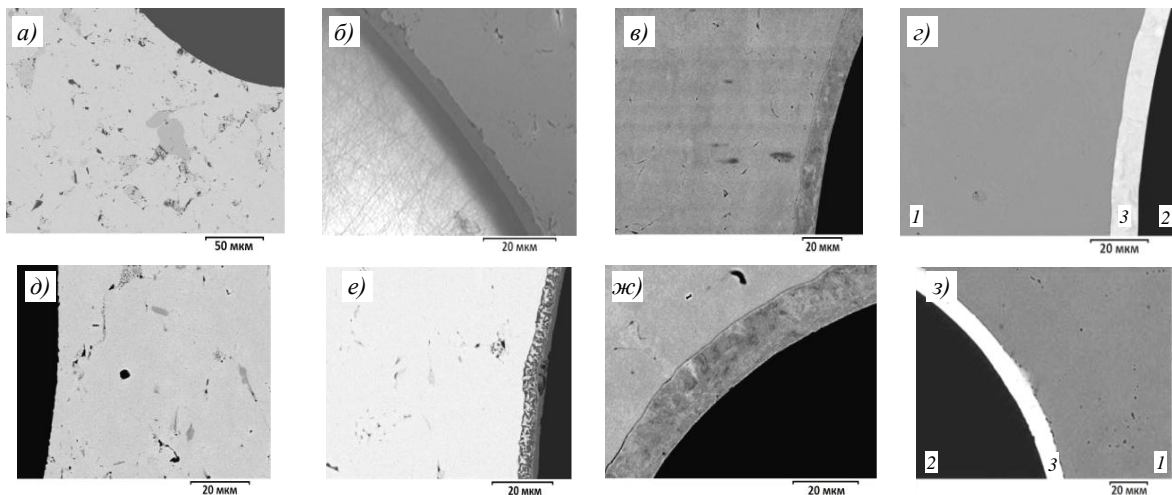


Рис. 4. Микроструктуры торцевых поверхностей композиционного материала (КМ), армированного монокристаллическими волокнами ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), после горячего прессования (а–г) и после термической обработки (д–з): без покрытия (а, д) и с барьерными покрытиями TiN (б, е), Mo (в, ж), W (г, з). Цифрами на рис. 4, г, з обозначены компоненты КМ: 1 – матрица; 2 – волокно; 3 – покрытие

Термическая обработка при температуре 1300 °С в случае волокна без покрытия также не привела к взаимодействию на границе «матрица–волокно» (рис. 4, *д*), то же самое наблюдается и после термической обработки волокон с покрытием, за исключением случая с покрытием TiN (рис. 4, *е*), где на границе «покрытие–матрица» виден специфический контраст.

Таким образом, в КМ, армированном МКВ (α -Al₂O₃) с барьерными покрытиями на основе нитрида титана, молибдена или вольфрама, контраст обнаружен только в одном случае – на межфазной границе «покрытие–матрица» с покрытием на основе нитрида титана после 100-часового воздействия при температуре 1300 °С.

Обсуждение и заключения

Основываясь на представленных ранее результатах, достаточно сложно сделать даже предварительный вывод о механизме упрочнения КМ, не вводя понятия о «сильной» и «слабой» межфазной связи, как это сделано в работе [30]. Поэтому введены следующие понятия о межфазных связях: «сильная» связь обусловлена химическим взаимодействием между граничащими фазами, в результате чего образуется химический продукт реакции; «слабая» межфазная связь является механической (фрикционной), поскольку обусловлена в основном трением. Для композитов на основе интерметаллида никеля определены численные значения связей: для «сильной» связи ~280 МПа, для «слабой» ~100 МПа [30].

В соответствии с предложенными понятиями о связях можно предварительно заключить, что во всех исходных образцах без термической обработки, армированных МКВ (α -Al₂O₃) (рис. 4, *а–г*), по границам «матрица–покрытие–волокно» образовалась слабая межфазная связь. После термической обработки, только на границе «матрица–покрытие» в образце с барьерным покрытием TiN (рис. 4, *е*) визуально обнаружено изменение Z-контраста, который пропорционален плотности фазовых составляющих.

Покрытие на основе нитрида титана. Для того чтобы установить факт наличия или отсутствия химического взаимодействия проведено изучение элементного состава (основных элементов – Nb, Ti, Al, O и др.) методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), результаты которого представлены на рис. 5. Из анализа полученных результатов (рис. 4 и 5, табл. 2) можно сделать вывод, что после 100-часовой термической обработки на границе «покрытие–матрица» имеет место взаимная диффузия приграничных элементов матрицы (Nb) и покрытия (Ti, N): содержание ниобия в покрытии составляет 0,43 % (атомн.) в спектре 82, а содержание Ti и N в приграничном слое матрицы соответственно 17,23 и 4,37 % (атомн.) в спектре 81. Этот факт дает основание предположить, что на границе «покрытие–матрица» с большой долей вероятности прошла химическая реакция с образованием соединения нитрида титана, что свидетельствует о возможности создания сильной связи.

На рис. 5, *б–г* приведены спектрограммы для наиболее значимых участков зон взаимодействия на границе «матрица–покрытие» и вблизи границы «покрытие–волокно» (спектры 81–83).

Визуально химического взаимодействия на участке вблизи границы «волокно–покрытие» (спектр 83) не обнаружено. Однако наблюдается диффузия Ti (5,23 % (атомн.)) и N (10,23 % (атомн.)) из покрытия в волокно (спектр 83, табл. 2). Это заключение не противоречит результатам исследования, представленным на рис. 4, но дополняет их.

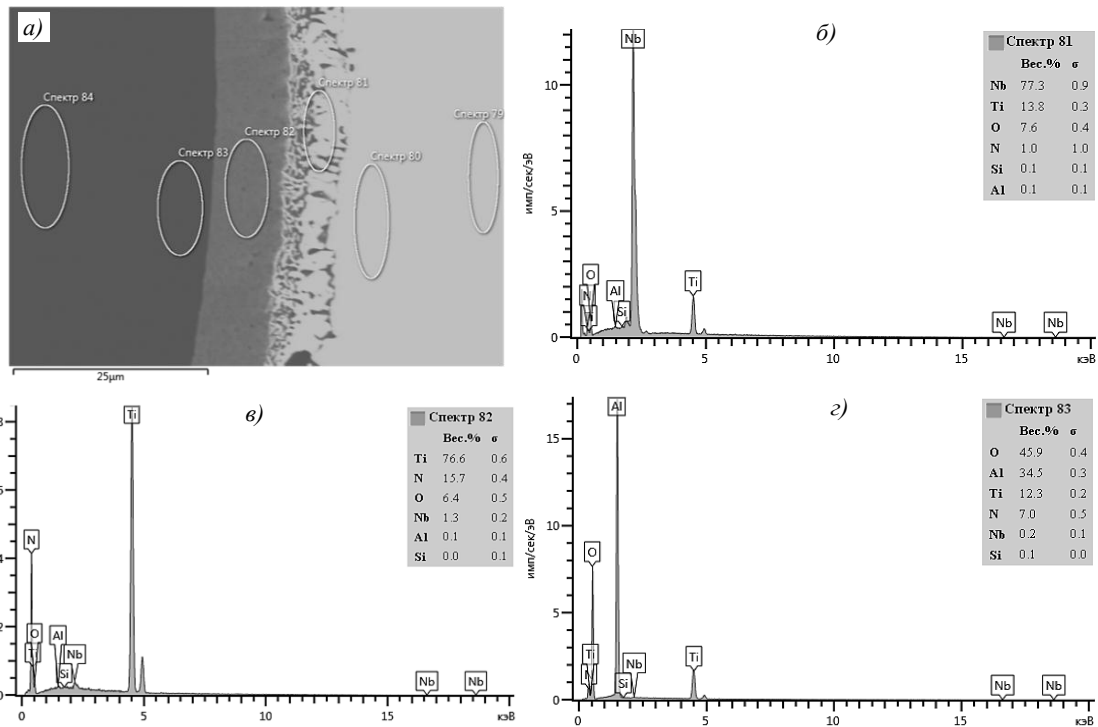


Рис. 5. Карта проведения микрорентгеноспектрального анализа элементов в композиционном материале после теплового старения (а) и спектрограммы в зоне взаимодействия матрицы и покрытия (б), в покрытии (в) и в волокне вблизи границы с покрытием (г). Микрорентгено-спектральный анализ проведен Ф.Н. Карачевцевым [11]

Таблица 2

Содержание элементов в спектрах 79–84, согласно карте проведения микрорентгеноспектрального анализа в композиционном материале после теплового старения (рис. 4, а)

Условный номер спектра	Содержание элементов											
	% (по массе)						% (атомн.)					
	N	O	Al	Si	Ti	Nb	N	O	Al	Si	Ti	Nb
79	0,54	3,52	0,01	0,22	0	95,70	2,95	16,97	0	0,61	0	79,20
80	0	4,12	0,04	0,17	0	95,67	0	19,88	0,12	0,47	0	79,53
81	1,03	7,57	0,09	0,14	13,83	77,34	4,70	28,23	0,11	0,30	1,23	49,60
82	1,71	6,30	0,08	0,03	6,70	1,25	35,77	12,67	0,10	0,04	50,99	0,43
83	0,03	45,91	34,47	0,80	12,31	0,19	10,23	58,3	26,01	0,06	5,23	0,04
84	0	46,83	52,91	0	0	0,21	0	59,84	40,09	0	0,03	0,05

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что диффузионно-барьерное покрытие из нитрида титана выполняет свои функции по защите МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) от коррозионного воздействия Nb вполне удовлетворительно (табл. 2, спектр 83). Вместе с тем диффузия элементов покрытия (Ti, N) в волокно вносит в межфазную связь определенную долю сильной связи, из-за чего связь становится смешанной. Вопрос количественного определения доли вклада каждого вида связи является достаточно сложным, поэтому далее будем также предварительно оценивать вид связи в обозначениях, введенных в работе [30]. В данном случае при помощи результатов дополнительных исследований КМ после термической обработки с использованием МРСА подтвержден вывод, сделанный ранее на основании изучения

микроструктуры шлифов волокон с покрытием TiN: на границе «волокно–покрытие» образуется слабая связь, а на границе «покрытие–матрица» – сильная связь или усиленная слабая.

Для установления влияния барьерного покрытия на основе нитрида титана на прочность КМ в зависимости от вида связи проведены высокотемпературные испытания на изгиб при температуре 1300 °С исходных КМ (после горячего прессования) и КМ после термической обработки. Полученные результаты испытаний показали, что при температуре 1300 °С прочность исходного КМ, армированного волокнами без покрытия, больше значения прочности матрицы в 2,2 раза, в то время как прочность КМ, упрочненного волокнами с покрытием, больше в 1,8 раза. Прочность же материала, армированного волокнами с покрытием, после термической обработки увеличивается и превышает прочность матрицы в 2,4 раза.

Полученные результаты определения прочности КМ согласуются с установленными видами связи в работе [30]. Наиболее высокую прочность показал КМ, у которого связь «матрица–волокно» после термической обработки изменилась со слабой на сильную (или слабая связь усилилась за счет взаимной диффузии титана с азотом) – по механизму встречной диффузии алюминия с кислородом.

Таким образом, эффективность армирования КМ при использовании порошкового метода можно повысить не только при помощи увеличения коэффициента наполнения армирующего компонента, но и за счет установления видов связи и их численных значений, чего можно достичь путем применения соответствующей технологии. При этом следует иметь в виду, что диффузия химических элементов на границе «матрица–покрытие» при большой продолжительности термической обработки может привести к изменению структуры матрицы и фазового состава в приграничном слое. Это в конечном итоге приведет к разупрочнению КМ, а чрезмерное химическое взаимодействие на границе «волокно–покрытие» – к коррозии поверхности волокна.

По результатам исследований данного раздела установлено:

– диффузионно-барьерное покрытие TiN удовлетворительно защищает МКВ (α -Al₂O₃) от коррозионного воздействия Nb;

– предложенная в работе [30] качественная оценка видов связи по микроструктуре межфазных границ хорошо согласуется с результатами микроструктурных исследований.

Покрытие на основе молибдена. Для идентифицирования видов связи с молибденовым покрытием проведен анализ микроструктуры торцевых поверхностей шлифов волокон в КМ (рис. 4, в, ж). На фотографиях как исходного КМ, так и КМ после термической обработки видно отсутствие химического взаимодействия по границам «волокно–покрытие–матрица». Следовательно, в первом приближении можно заключить, что все межфазные связи являются слабыми. Для проверки данного вывода проведен предварительный МРСА элементного состава вблизи межфазных границ исходного КМ (рис. 6, табл. 3, спектры 16–19) и КМ после термической обработки (рис. 7, табл. 4, спектры 35–38).

Как видно из данных табл. 3 и 4, ниобий не обнаружен ни в спектрах 17 и 18 (табл. 3), ни в спектрах 36 и 37 (табл. 4). Следовательно, Nb проник в покрытие из Mo не более чем на 1 мкм как в исходном КМ (рис. 6, спектр 17), так и в КМ после термической обработки (рис. 7, спектр 36), что значительно отличается от картины активности, наблюдаемой в случае использования покрытия из нитрида титана (рис. 7, спектр 36).

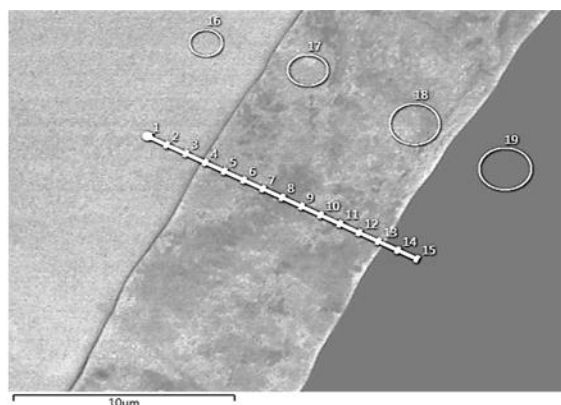


Рис. 6. Карта микрорентгеноспектрального анализа элементов в исходном композиционном материале: предварительный анализ – спектры 16–19, линейный микроанализ – спектры 1–15

Таблица 3

Содержание элементов в спектрах, полученных при предварительном анализе, согласно карте проведения микрорентгеноспектрального анализа в исходном композиционном материале (рис. 6)

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (атомн.)			
	Nb	Mo	Al	O
16	88,7	0	0	11,3
17	0	95,1	0	4,9
18	0	86,9	0	13,1
19	0	0	40,1	59,9

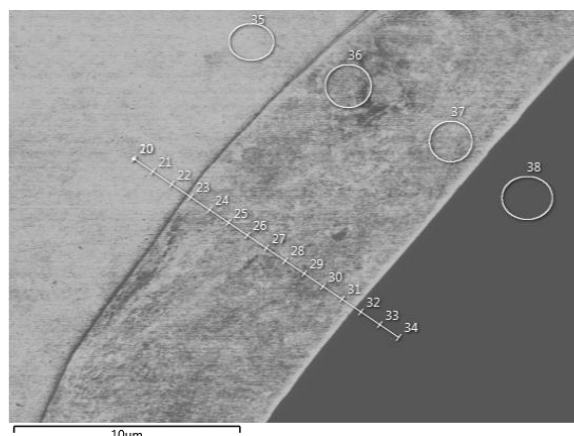


Рис. 7. Карта микрорентгеноспектрального анализа элементов в композиционном материале после термической обработки: предварительный анализ – спектры 35–38; линейный микроанализ – спектры 20–34

Таблица 4

Содержание элементов в спектрах, согласно карте проведения микрорентгеноспектрального анализа в композиционном материале после термической обработки (рис. 7)

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (атомн.)			
	Nb	Mo	Al	O
35	88,6	0	0	11,4
36	0	95,8	0	4,2
37	0	94,0	0	6,0
38	0	0	39,7	60,3

С целью уточнения полученных результатов проведены дополнительные исследования с применением приема элементного линейного микроанализа (со шкалой ~ 1 мкм). Установлено, что в исходном КМ количество Nb на границе с Mo (спектр 4) составляет 6,3 % (атомн.), на расстоянии ~ 1 мкм от указанной границы (спектр 5): 1,6 % (атомн.), а в спектре 6 на расстоянии ~ 2 мкм Nb не обнаруживается. В КМ после термической обработки количество Nb на границе с Mo (спектр 23) несколько больше, чем в исходном КМ, и составляет 9,2 % (атомн.), а на расстоянии ~ 1 мкм от указанной границы (спектр 24) Nb отсутствует. Следовательно, Nb проникает в диффузионно-барьерное покрытие из Mo на расстояние ~ 1 мкм.

Таким образом, можно сделать вывод, что по сравнению с покрытием из нитрида титана диффузионно-барьерное покрытие МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) из Mo обладает значительно лучшими защитными свойствами. Отметим, что после термической обработки связи остаются слабыми. Это связано, по-видимому, с тем, что Nb образует с Mo непрерывный ряд твердых растворов при высоких температурах (2300°C) и довольно слабо взаимодействует с покрытием из Mo в условиях испытаний и изготовления КМ. Взаимодействие между Nb и Mo, по-видимому, происходит, но по диффузионному механизму, что не противоречит установленным в работе [30] видам связи. В соответствии с результатами испытаний значения высокотемпературной (1300°C) прочности для исходного КМ и КМ после термической обработки приблизительно одинаковы и на 35 % превосходят прочность матрицы.

Покрытие на основе вольфрама. Рассмотрим структуру межфазных границ КМ, армированного МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с вольфрамовым покрытием. Микроструктуры шлифов КМ с ниобиевой матрицей, снятые с помощью растрового электронного микроскопа, представлены на рис. 8, при этом шлифы вырезали так, чтобы волокна были видны с торцов. На снимке исходного образца (рис. 8, а) межфазные границы «матрица–покрытие» и «покрытие–волокно» отчетливо видны по границе их непосредственного контакта, т. е. по разделительной линии, однако структура линии не видна. Не видна структура межфазной разделительной линии и по границе «покрытие–волокно», т. е. линии их непосредственного контакта (рис. 8, б).

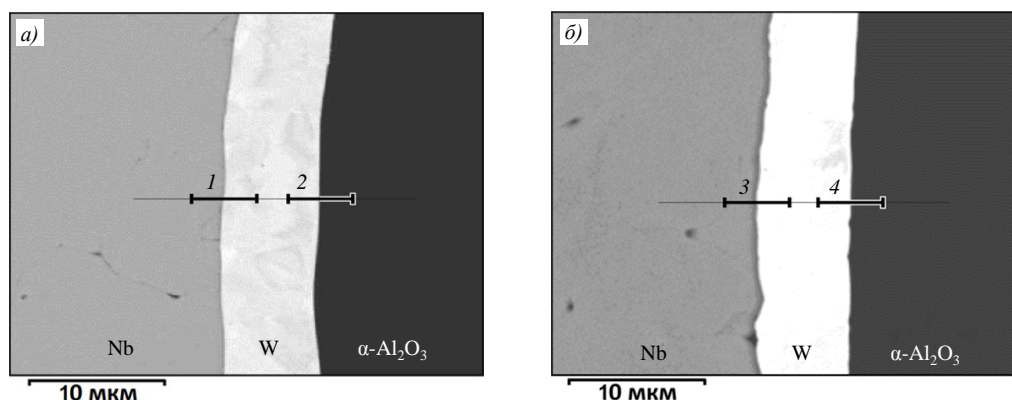


Рис. 8. Микроструктуры торцевых поверхностей композиционного материала: а – после горячего прессования (исходное состояние); б – после термической обработки. Жирные линии, обозначенные цифрами 1–4, являются картами для микрокартирования соответствующих границ, где численные значения карт представлены в виде оси абсцисс

Таким образом, химического взаимодействия в исходном КМ, армированном волокнами с вольфрамовым покрытием, не наблюдается ни на границе «матрица–волокно», ни на границе «волокно–покрытие» (рис. 8, а). После термической обработки

КМ при температуре 1300 °С химического взаимодействия также визуально не обнаружено. Что касается W, то в соответствии с принятыми понятиями о межфазных связях можно заключить, что в исследуемом исходном КМ, армированном МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с вольфрамовым покрытием, произошло образование слабых межфазных связей по границам «матрица–покрытие–волокно» (рис. 8, а, линии 1 и 2), так же как и после термической обработки на аналогичных границах (рис. 8, б линии 3 и 4). Некоторое сомнение вносит наличие тени или полутени на разделительной линии межфазной границы (линия 3).

Следовательно, можно сделать вывод, что как в исходных образцах, так и после температурного старения межфазные связи являются слабыми. Этот факт представляет интерес, поскольку после термической обработки при температуре 1300 °С в межфазных границах происходят различного рода изменения их структуры. Результаты предварительных исследований межфазных границ «матрица–покрытие–волокно» с использованием МРСА, включая локальные и линейные (дискретные – с шагом 0,5–1,0 мкм) методы картирования, показали, что ширина границ весьма небольшая (~1 мкм) и, следовательно, изучать динамику диффузии отдельных элементов в таком слое достаточно затруднительно. Поэтому проведены индивидуальные исследования каждой границы при помощи микрокартирования с шагом 0,1 мкм и сглаживающего метода МРСА на участках протяженностью 5–6 мкм (рис. 9).

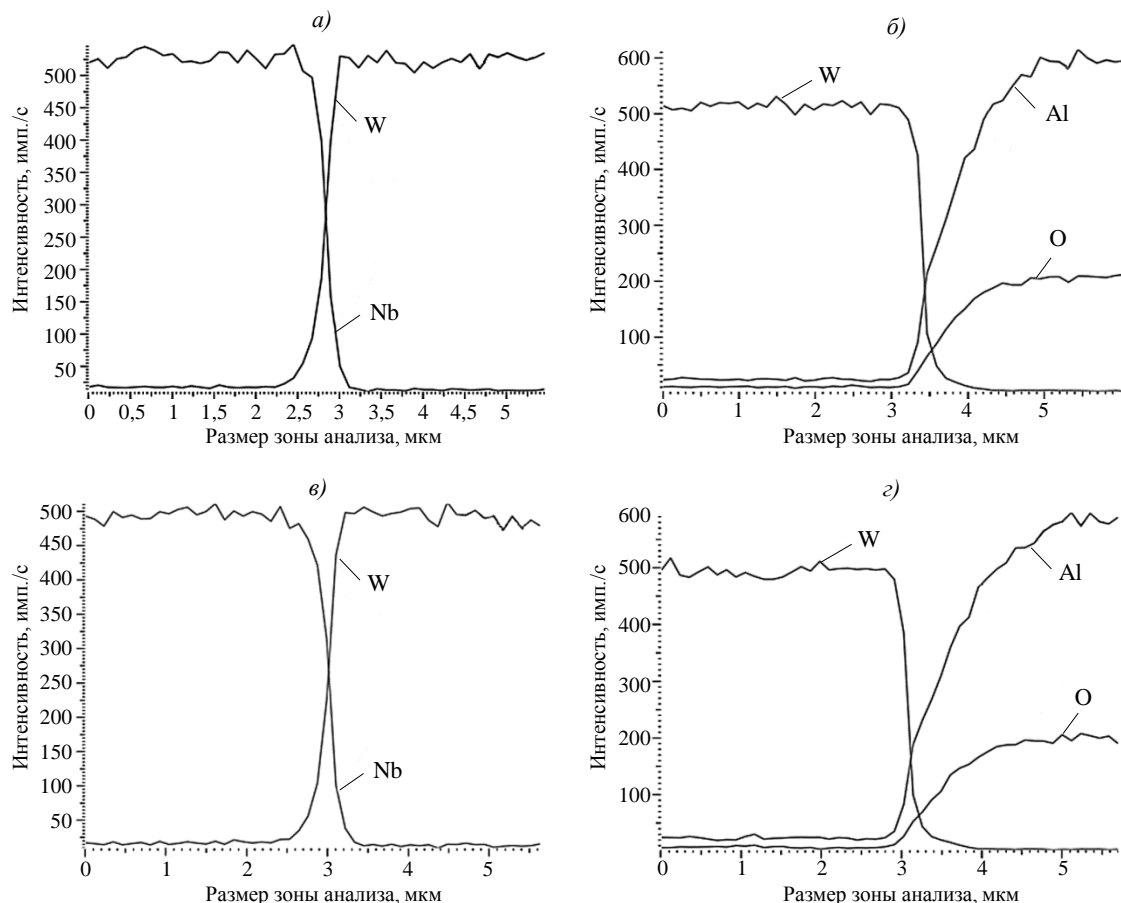


Рис. 9. Динамика изменения содержания элементов на границах «матрица–покрытие–волокно» композиционного материала с ниобиевой матрицей, армированной монокристаллическими волокнами ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с вольфрамовым покрытием в исходном состоянии (а, б) и после термической обработки при температуре 1300 °С (в, з)

Видно, что ширина межфазных границ крайне небольшая и находится в пределах 1 мкм. После такого тщательного исследования самым неожиданным оказалось то, что изменения на границах в исходном КМ и КМ после термической обработки настолько незначительные, что правильнее сказать – изменений не наблюдается, т. е. отсутствует химическое взаимодействие, которое не обнаружено и на границе «покрытие–волокон».

Таким образом, результаты исследований межфазных границ «матрица–покрытие–волокон» показали, что вольфрамовые покрытия весьма эффективно работают по защите ниобиевой матрицы от окисления и являются диффузионно-барьерной преградой.

На основании приведенных исследований следует, что вольфрамовое барьерное покрытие для МКВ (α -Al₂O₃) обладает значительно лучшими защитными свойствами по сравнению с покрытием из нитрида титана. Отмечено также, что после термической обработки связи остаются слабыми, так как вольфрам, так же как и молибден, образует непрерывный ряд твердых растворов с ниобием при весьма высоких температурах (2400 °С и более) [19] и слабо взаимодействует с ниобием при тестируемой температуре. Взаимодействие между ниобием и вольфрамом происходит также по диффузионному механизму, что не противоречит установленным в работе [30] видам связи. Как показали испытания, значения высокотемпературной (1300 °С) прочности для исходного КМ и КМ после термической обработки приблизительно одинаковы и превосходят значения прочности для матрицы и КМ с молибденовым покрытием волокон – на 35 %.

Анализ результатов данной работы на начальном этапе свидетельствует о том, что прочность при изгибе при температуре 1300 °С исходного КМ с ниобиевой матрицей, упрочненной МКВ (α -Al₂O₃) без покрытия, в 2,2 раза больше, чем у матрицы, а КМ, упрочненного волокнами с покрытием, – в 1,8 раза; после термической обработки при температуре 1300 °С прочность композиции, армированной волокнами с покрытием TiN, увеличивается и превышает прочность матрицы в 2,4 раза. Предположительно механизм упрочнения заключается в образовании в композиции «ниобий–покрытие–волокон» сильной связи на границе «ниобий–покрытие» за счет взаимодиффузии Nb и Ti [26]. По-видимому, для длительного использования КМ необходимо более тугоплавкое покрытие на волокнах – например, на основе Mo или W. Аналогичные исследования проведены и показано, что прочность композиции даже после термической обработки при температуре 1300 °С в обоих случаях из-за образования слабой связи превысила прочность матрицы на 35 %.

В связи с этим представляло интерес опробовать волокна без барьерного покрытия при армировании композиции Nb–МКВ (α -Al₂O₃) путем дополнительной длительной (100 ч) высокотемпературной (1350 °С) термической обработки с целью выяснения механизмов спекания и/или старения, а также влияния неконтролируемых примесей на упрочнение композиции [31, 32].

На рис. 10 представлены полученные на растровом электронном микроскопе Hitachi SU8010 фотографии торцевых поверхностей образцов композиции Nb–МКВ (α -Al₂O₃) после горячего прессования, а также с последующей высокотемпературной обработкой при температуре 1350 °С с выдержками от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч.

Как и следовало ожидать, химического взаимодействия в образцах на межфазных границах «матрица–волокон» визуально не обнаружено как в исходном состоянии, так и после старения.

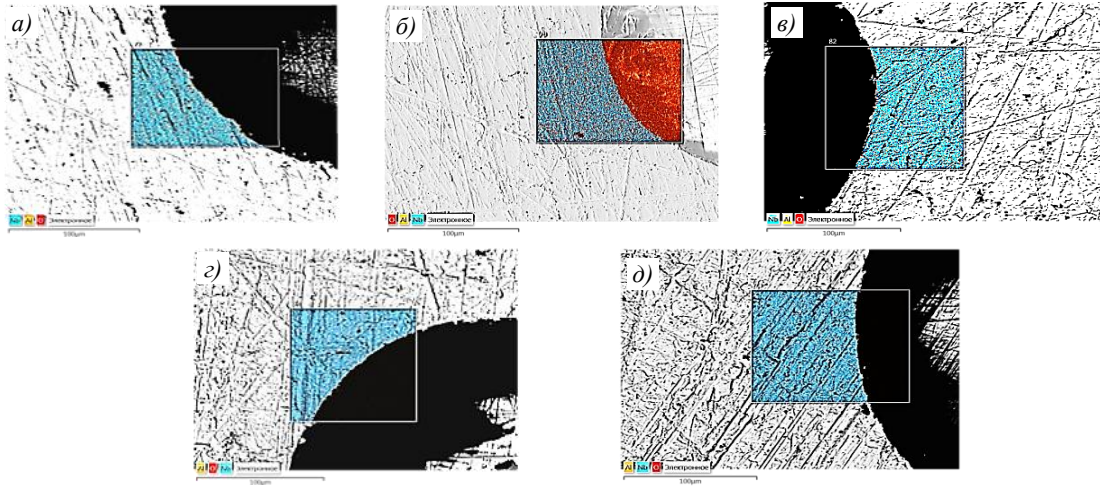


Рис. 10. Торцевые поверхности образцов из непрерывной композиции Nb–МКВ (α -Al₂O₃) в исходном состоянии (а) и после термической обработки при температуре 1350 °С с выдержками от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч (б–д)

Проведены также исследования по изучению распределения интенсивностей основных элементов (Nb, Al и O) путем сканирования межфазной границы Nb–МКВ (α -Al₂O₃) на всех образцах в областях, обозначенных квадратами (рис. 10). Результаты исследований образцов в исходном состоянии и после 100-часового старения представлены на рис. 11.

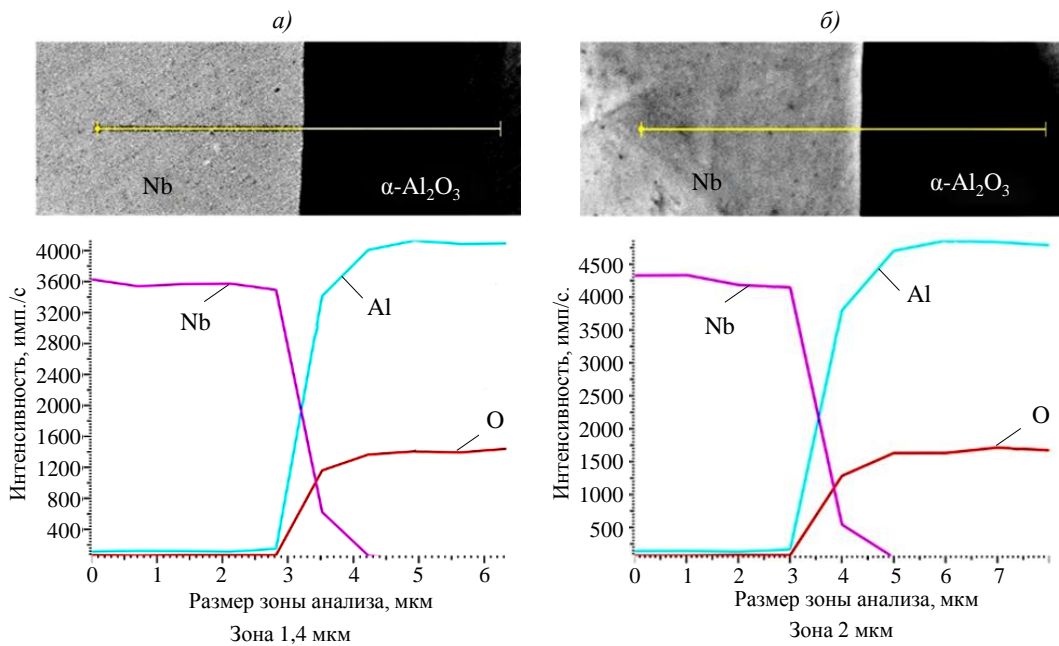


Рис. 11. Динамика изменения интенсивностей элементов при сканировании межфазной границы в образцах из непрерывной композиции в исходном состоянии после горячего прессования (а) и после термической обработки при температуре 1350 °С в течение 100 ч (б)

Видно, что после горячего прессования зона взаимодействия элементов Nb, Al и O между ниобиевой матрицей и МКВ (α -Al₂O₃) составляет 1,4 мкм, а после 100-часового старения при температуре 1350 °С она увеличилась до 2 мкм. Результаты исследований представлены на рис. 12 и в табл. 5.

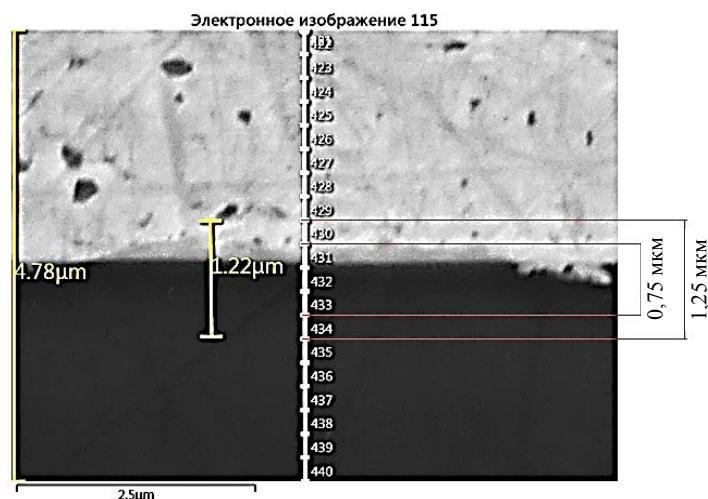


Рис. 12. Микроструктура торцевой поверхности непрерывной композиции Nb–МКВ (α -Al₂O₃) после старения при температуре 1350 °С в течение 100 ч

Таблица 5

Результаты ЭДС-анализа содержания химических элементов на межфазной границе образца непрерывной композиции после термического старения при температуре 1350 °С в течение 100 ч

Условный номер спектра	Содержание элементов, % (по массе)		
	Nb	Al	O
425	71,3	0	28,7
426	100,0	0	0
427	75,9	0	24,1
428	100,0	0	0
429	100,0	0	0
430	46,7	6,9	46,4
431	14,5	20,4	65,2
432	4,7	27,4	67,9
433	1,9	31,2	67,0
434	0	35,0	65,0
435	0	33,0	67,0
436	0	34,8	65,2

Шаг сканирования на рис. 12 равен 0,25 мкм. Зона взаимодействия сравнительно невелика и составляет 0,75–1,22 мкм, при этом следует учитывать, что минимально локальное линейное разрешение рентгеновского зонда составляет 1 мкм в диаметре. При шаге сканирования 0,25 мкм необходимо прибавить с каждой стороны по 0,5 мкм, что достаточно близко к результатам (2,22 мкм), полученным методом построения интенсивностей элементов при сканировании межфазной границы, где ширина зоны составила 2 мкм (рис. 11), поэтому анализу подвергаются существенные площади – как по ширине, так и по глубине. Так, в спектрах 425 и 427 обнаружен кислород на более значительном расстоянии от межфазной границы, чем ожидалось. Что касается растворимости кислорода в ниобии, то ниобий начинает окисляться при температурах >200 °С. В интервале температур 200–400 °С образуются низшие оксиды ниобия – оксид NbO и диоксид NbO₂. При нагреве ниобия >400 °С образуется высший оксид –

пентаоксид Nb_2O_5 , который имеет три модификации (L, M и H) с ограниченными областями гомогенности [19]. Поэтому присутствие оксидов ниобия в матрице с большой вероятностью может повлиять на упрочнение матрицы – например, по дислокационному механизму, сопровождаемому эффектом Портевена–Ле Шателье [33].

На рис. 13 представлены структуры образцов композиции Nb–МКВ ($\alpha-Al_2O_3$) в исходном состоянии и прошедшие термическую обработку при температуре 1350 °С. Анализ структур показывает, что зерна образца матрицы, прошедшего 100-часовую термическую обработку, приблизительно в 2–3 раза крупнее, чем зерна у исходного образца, в то же время толщина межзеренных границ уменьшается по мере продолжительности термической обработки. Многочисленные черные «точки» с большой вероятностью представляют собой поры. По-видимому, большая часть пористости закрытая, что приводит к снижению плотности образцов. Однако это не исключает их значения в образовании фаз с участием неконтролируемых примесей кислорода, углерода и др.

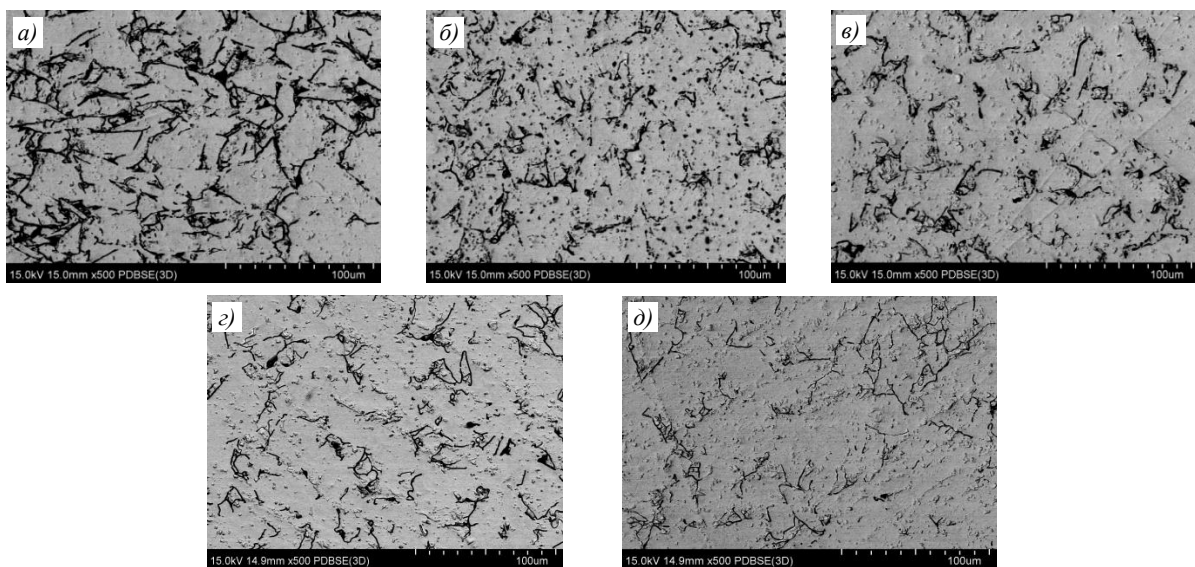


Рис. 13. Микроструктуры ($\times 500$) матриц из непрерывной композиции Nb–МКВ ($\alpha-Al_2O_3$) в исходном состоянии (a) и после термической обработки при температуре 1350 °С с выдержкой от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч (б–д)

Таким образом, полученные результаты исследований не вызывают сомнений в том, что оксиды ниобия присутствуют в матрице, как минимум, после горячего прессования (1400 °С). На рис. 14 и 15 представлены качественные результаты исследований боковых поверхностей ниобиевой матрицы для определения кислорода и углерода. Причиной присутствия последнего в матрице может быть применение углеродной пресс-формы. Исследования проведены на образцах в исходном состоянии и после 100-часовой термической обработки.

Установлено, что во всех образцах – от исходного до прошедшего 100-часовую термообработку – обнаружены как кислород, так и углерод. Явное отличие наблюдается по морфологической составляющей: углерод присутствует в сфероидальной форме в диапазоне от нескольких (3–5) до сотых долей микрометра и, как правило, находится на поверхности зерен. Кислород, по-видимому, сразу же вступает во взаимодействие с ниобием и фаза морфологически не видна, однако Z-контраст кислорода наиболее ярко наблюдается по границам зерен и существенно слабее, но равномерно – по всей поверхности волокна.

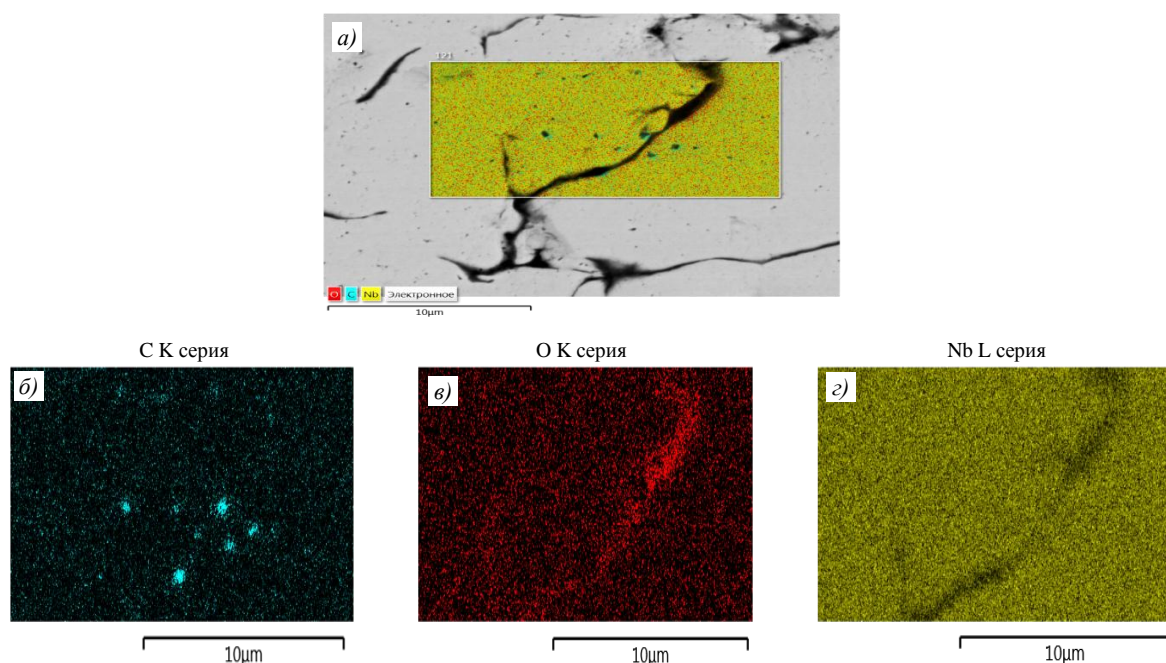


Рис. 14. Образец после горячего прессования при температуре 1400 °С в исходном состоянии: *a* – многослойная карта; *б* – в лучах С; *в* – в лучах О; *г* – в лучах Nb

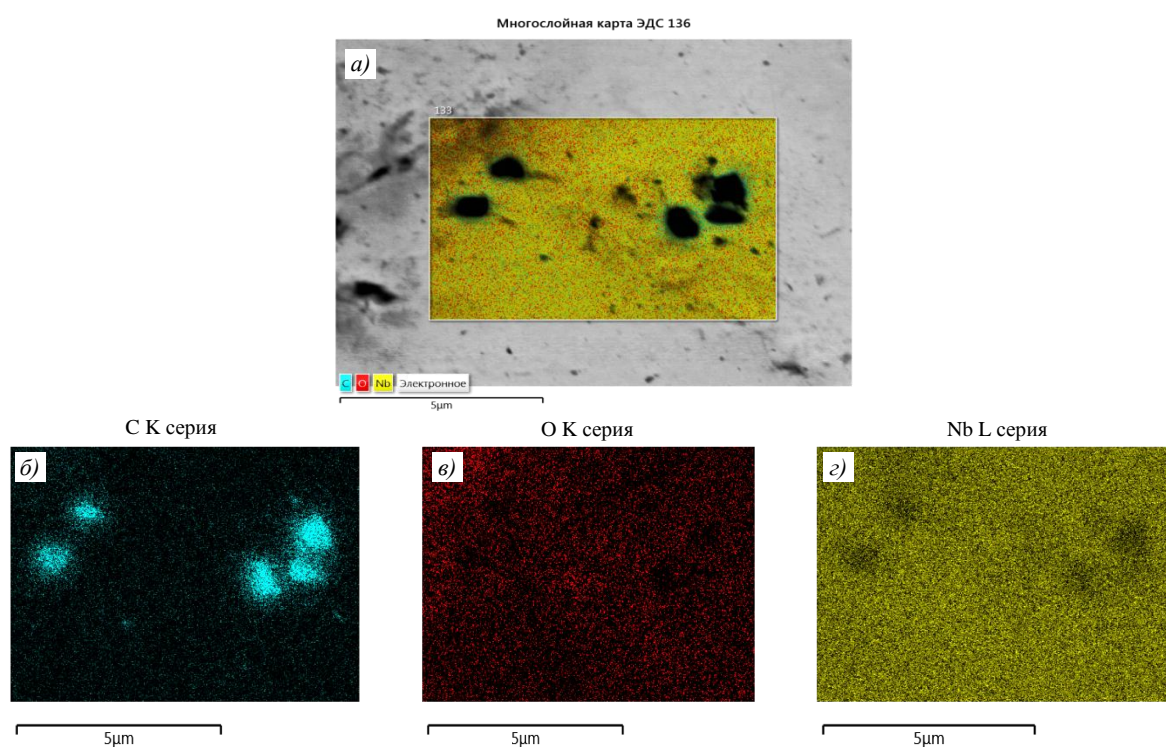


Рис. 15. Образец после горячего прессования при температуре 1400 °С с последующей 100-часовой высокотемпературной обработкой при температуре 1350 °С: *a* – многослойная карта; *б* – в лучах С; *в* – в лучах О; *г* – в лучах Nb

В табл. 6 представлены наиболее важные результаты исследований: высокотемпературной прочности (1300 °С), плотности и твердости образцов непрерывной композиции Nb–МКВ (α -Al₂O₃) – исходного образца (горячее прессование при температуре 1400 °С) и образцов, прошедших термическую обработку при температуре 1350 °С с выдержкой от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч.

Прочность при изгибе при температуре 1300 °С, твердость и плотность при температуре 20 °С образцов непрерывной композиции Nb–МКВ (α -Al₂O₃) в исходном состоянии и после термической обработки при температуре 1350 °С с выдержкой от 25 до 100 ч с интервалом 25 ч

Свойства	Значения свойств				
	в исходном состоянии	после термической обработки при температуре 1350 °С в течение, ч			
		25	50	75	100
$\sigma_{изг}^*$, отн. ед.	1	1,1	1,7	2,0	1,9
Твердость HV 0,5	73	65	286	233	472
Плотность, кг/м ³	5680	5730	5780	6880	7040
* За единицу принята прочность исходного образца при изгибе при температуре 1300 °С.					

Видно, что прочность образцов достаточно хорошо коррелирует с их плотностью и твердостью, что предполагает либо усиление механической связи «волокно–матрица», либо образование смешанной связи, включающей как механическую связь, так и связь, обусловленную образованием диффузионного слоя на межфазной границе. Для уточнения существования первого процесса исследована зависимость твердости матрицы от продолжительности старения (табл. 6). Подтверждением наличия второго процесса по усилению механической связи служат результаты исследований межфазной границы. На рис. 11 представлены межфазные границы «матрица–волокно» непрерывной композиции после горячего прессования, т. е. материала в исходном состоянии (рис. 11, а), а также после 100-часовой термической обработки при температуре 1350 °С (рис. 11, б). Видно, что в процессе горячего прессования зона взаимодействия между ниобиевой матрицей и МКВ (α -Al₂O₃) составляет 1,4 мкм, а после 100-часовой термической обработки при температуре 1350 °С: 2 мкм, при этом скорость взаимной диффузии Nb и Al₂O₃ приблизительно одинакова. Эти данные также подтверждены результатами, полученными по программе картирования с применением сглаживающей функции, которые представлены на рис. 12 и в табл. 5. Очевидно, что между матрицей и волокном образуется межфазная граница, состоящая из взаимно продиффундировавших элементов (Nb, O и Al).

В работе [17] показано, что химическая связь, возникающая на границе «матрица–волокно», приводит к коррозии волокон и, как следствие, к потере их прочности. В данном случае химического взаимодействия на границе не обнаружено – связь на межфазной границе Nb–МКВ (α -Al₂O₃) механическая.

В заключение следует обратить внимание на вероятность существования двух независимых или слабо зависимых друг от друга процессов – спекания и старения. Первый процесс относится непосредственно к зернам матрицы, которые спекаются между собой во время высокотемпературной термообработки (при 1350 °С). При этом межзеренные границы утоняются с одновременным увеличением самих зерен, что хорошо видно на рис. 13. При старении внутри зерен образуются новые зоны, которые возникают в процессе высокотемпературных механических испытаний при температуре 1300 °С, т. е. наблюдается эффект Портевена–Ле Шателье – в результате образуются зоны с участками новой фазы, которые и упрочняют сами зерна.

Микроползучесть и эффект Портевена–Ле Шателье. Помимо переползания дислокаций высокотемпературная ползучесть твердых растворов при небольших напряжениях может вызываться другим механизмом, связанным с вязким скольжением дислокации совместно с «атмосферой» растворенных атомов, которую она увлекает вслед за собой [33].

На рис. 16 представлены диаграммы высокотемпературных испытаний ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) при трехточечном изгибе образцов непрерывной композиции Nb–МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с различной продолжительностью предшествующего старения (от 25 до 100 ч) при температуре $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Видно, что в первом приближении формы кривых после 25 и 50 ч термической обработки отличаются от кривых после 75 и 100 ч термической обработки, на которых уже на первом этапе (ось абсцисс – от начальной точки до 0,2 мм) на этом участке графики деформации образцов после 75 и 100 ч термической обработки прямолинейные, что указывает на наличие упругой деформации, в отличие от кривых для образцов после 25 и 50 ч термической обработки, у которых наблюдается и упругая, и пластическая составляющая. При продолжении испытаний с той же скоростью деформации, нагрузка для всех образцов, кроме образца после 25 ч термической обработки, увеличилась приблизительно до 50 Н с последующим небольшим снижением. Следует отметить, что на всех графиках после достижения удлинения $\sim 0,2$ мм происходит периодическое увеличение значений нагрузки с последующим их снижением, связанным, по-видимому, с эффектом Портевена–Ле Шателье.

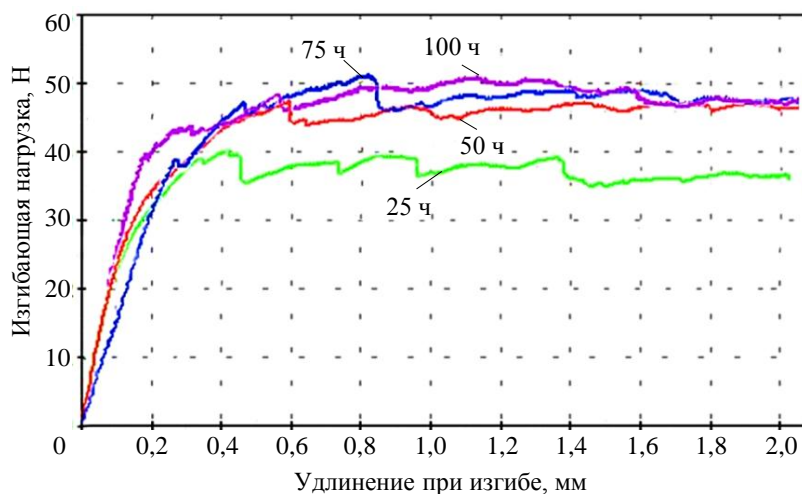


Рис. 16. Диаграммы высокотемпературных испытаний ($1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) при трехточечном изгибе образцов непрерывной композиции Nb–МКВ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с различной продолжительностью предшествующего старения (от 25 до 100 ч)

Никель до настоящего времени остается основой для большинства матриц КМ, разработанных для деталей газовых турбин. Легирующие добавки в высокотемпературных сплавах могут вызывать интенсивное взаимодействие на поверхности раздела «волокон–матрица», они также повышают прочность матрицы, что затрудняет изготовление материалов с помощью диффузионной сварки. Следует отметить, что поскольку в КМ основную приложенную нагрузку воспринимают упрочняющие волокна, задача упрочнения матрицы стоит не особенно остро. Следовательно, свойства матрицы КМ должны быть оптимизированы так, чтобы она обеспечивала защиту упрочнителя, обладала пластичностью и вязкостью, сопротивлялась окислению; вклад же ее в прочность системы может быть незначительным [17].

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Каблов Е.Н., Демонис И.М. Перспективные технологические процессы литья лопаток ГТД // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: ВИАМ, 2002. С. 58–70.

3. 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.
4. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты // *Материаловедение*. 2010. № 9. С. 29–38.
5. 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.
6. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Карпов М.И. и др. Высокотемпературные композиты на основе системы Nb–Si, армированные силицидами ниобия // *Материаловедение*. 2017. № 2. С. 24–32.
7. Ефимочкин И.Ю., Щетанов Б.В., Паэгле С.В., Дворецков Р.М. Исследование особенностей механического легирования при синтезе *in-situ* композитов на основе тугоплавких металлов // *Труды ВИАМ*. 2018. № 4 (64). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-38-50.
8. Ефимочкин И.Ю., Кузьмина Н.А., Гращенков Д.В., Светлов И.Л., Бобровский А.П. Синтез силицида ниобия методом гибридного электроискрового плазменного спекания порошков // *Труды ВИАМ*. 2018. № 11 (71). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-54-63.
9. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В., Карачевцев Ф.Н. Исследование высокотемпературной прочности *in-situ*-композитов на основе Nb, армированных монокристаллическими волокнами α -Al₂O₃ // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № 3 (42). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-53-59.
10. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А. Получение, структура и прочность волокон Al₂O₃ // *Тр. Междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)»* (Москва, 27–30 авг. 2003 г.). М., 2003. С. 258–260.
11. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Труды ВИАМ*. 2013. № 2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.03.2021).
12. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В. Методы получения монокристаллических волокон оксида алюминия для композиционных материалов // *Материалы Двадцать девятой ежегодной международной конференции и семинара «Композиционные материалы в промышленности»* (Ялта, 1–5 июня 2009 г.). Ялта, 2009. С. 150–155.
13. Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Щеглова Т.М. Монокристаллические волокна оксида алюминия для высокотемпературных (до 1400 °С) композиционных материалов // *Технология машиностроения*. 2014. № 10 (148). С. 5–9.
14. Щетанов Б.В., Стрюков Д.О., Кольшев С.Г., Мурашева В.В. Монокристаллические волокна оксида алюминия: получение, структура, свойства // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2014. № 4. С. 14–18.
15. Мармер Э.Н., Гурвич О.С., Мальцева Л.Ф. *Высокотемпературные материалы*. М.: Металлургия, 1967. 214 с.
16. 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.
17. *Композиционные материалы* / под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Машиностроение, 1978. Т. 4: *Композиционные материалы с металлической матрицей* / под ред. К.Г. Крейдера. 503 с.
18. Грибков В.Н., Портной К.И., Силаев В.А., Щетанов Б.В., Исайкин А.С. Методы получения нитевидных кристаллов тугоплавких соединений // *Тр. науч.-техн. конф. «Композиционные металлические материалы»* (Москва, 1–6 июня 1971 г.). М.: ОНТИ, 1972. С. 159–176.
19. Захарова Г.В., Попов И.А., Жорова Л.П., Федин Б.В. *Ниобий и его сплавы*. М.: Металлургиздат, 1961. 368 с.

20. Menon E.S.K., Mendiratta M.G., Dimiduk D.M. Oxidation of complex niobium based alloys // Proceedings of the International Symposium Niobium (Orlando, Florida, Dec. 2–5, 2001). Bridgeville, 2002. P. 121–145.
21. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 60–70.
22. Гращенко Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 5. С. 13–26.
23. Гращенко Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 6. С. 10–22.
24. Басаргин О.В., Щеглова Т.М., Никитина В.Ю., Свистунов В.И. Способ определения прочности при растяжении монокристаллических волокон Al_2O_3 при температуре 1400 °С // Труды ВИАМ. 2014. № 4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-3-3.
25. Басаргин О.В., Кольшев С.Г., Щетанов Б.В., Щеглова Т.М. Особенности высокотемпературных испытаний при изгибе образцов из композиционного материала с матрицей на основе Nb // Труды ВИАМ. 2015. № 5. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-11-11.
26. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Купцов Р.С., Свистунов В.И. Исследование композиционного материала на основе Nb, армированного монокристаллическими волокнами $\alpha-Al_2O_3$ с барьерным покрытием TiN // Технология машиностроения. 2015. № 9 (159). С. 5–9.
27. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В. Исследование взаимодействия на межфазных границах в композиционном материале с Nb матрицей, армированной монокристаллическими волокнами $\alpha-Al_2O_3$ // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-6-6.
28. Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю., Купцов Р.С., Дворецков Р.М. Исследование межфазных границ в КМ с Nb матрицей, армированной монокристаллическими волокнами $\alpha-Al_2O_3$ с W защитным покрытием // Технология машиностроения. 2017. № 4. С. 5–10.
29. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969. 380 с.
30. Bowman R.R., Misra A.K., Arnold S.M. Processing and Mechanical Properties of Al_2O_3 Fiber-Reinforced NiAl Composites // Metallurgical and Materials Transactions. 1995. Vol. 26. No. 3. P. 615–628. DOI: 10.1007/BF02663910.
31. Блантер М.Е., Иванов И.И., Блантер М.С. Закрепление дислокаций и упрочнение металлов Va группы кислородом и азотом // Известия АН СССР. Сер.: Металлы. 1980. № 3. С. 201–206.
32. Щетанов Б.В., Гращенко Д.В., Ефимочкин И.Ю., Паэгле С.В., Дворецков Р.М. Исследование высокотемпературного композиционного материала на основе Nb, механически легированного Si // Перспективные материалы. 2019. № 2. С. 5–13. DOI: 10.30791/1028-978X-2019-2-5-13.
33. Физическое материаловедение / под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968. Т. 3: Дефекты кристаллического строения. Механические свойства металлов и сплавов / под ред. В.М. Розенберга. 484 с.