

Глава 22. СТРУКТУРА И ЖАРОПРОЧНОСТЬ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДОФАЗНОГО СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Коржов В.П., Кийко В.М., Прохоров Д.В.

*Институт физики твердого тела РАН,
г. Черноголовка, Россия, E-mail: korzhov@issp.ac.ru*

Введение

Исследования жаропрочности металлов и сплавов начались в 1970-х годах со времени регулярного проведения конференций в СССР и странах запада [1]. К сожалению, в Советском Союзе конца 80-х годов они сошли до минимума, традиционно сконцентрировавшись в ВИАМе, и стали возрождаться только в последние 10–15 лет.

Используемые в настоящее время жаропрочные направленно кристаллизованные сплавы на основе системы Ni–Al с основной упрочняющей фазой Ni_3Al уже не отвечают современным растущим требованиям к жаропрочности. К настоящему времени они достигли своего потолка рабочих температур, равных 1100–1150°C. Последняя попытка повысить их жаропрочные характеристики была связана с упрочнением направленных эвтектик сплава Ni–Al нитевидными кристаллами монокарбида NbC, которые имели теоретическую прочность [2, 3]. Полученный материал обладал рекордной жаропрочностью, но очень низкие скорости роста кристаллов NbC сделали такую технологию экономически нерентабельной. Поэтому, а также из-за относительно низкой температуры плавления Ni-матрицы, эти сплавы не рассматриваются как конструкционный материал.

В настоящее время основная масса исследований в области жаропрочности приходится на сплавы Nb–Si и, на 2-м месте, Mo–Si с интерметаллическим упрочнением. В существенно меньшей степени – на сплавы Nb–Al. Что касается сплавов для работы при умеренных, 700–900°C, температурах, то здесь бесспорное доминирование было и остается за сплавами на основе системы Ti–Al.

Поток информации о жаропрочных материалах, получаемых различными плавильными методами настолько велик, что в ограниченном объеме введения их мы оставим без обсуждения. Скажем лишь о том, что разработанным плавильным методом для изготовления изделий из сплавов на основе системы Ni–Al, в частности лопаток газотурбинных двигателей, является прецизионное литье по выплавляемым моделям. Но для высокотемпературных Nb- и Mo-сплавов практическая реализация такого литья сопряжена с разработкой инертных по отношению к расплаву и огнеупорных керамических материалов для тиглей. По-видимому, эта проблема была каким-то образом решена, так как в сети Интернет (www.ULTMAT.onera.fr) были опубликованы фотографии не охлаждаемых лопаток из сплавов Nb–Si, полученных этим методом в рамках европейского проекта ULTMAT (Ultra-high temperature materials for turbines) [3].

В последние 10 лет стали появляться публикации по исследованию слоистых композитов, как жаропрочных материалов. Жаропрочные композиты и жаропрочные сплавы плавильных технологий похожи тем, что их структуры характеризуются чередованием фазовых составляющих, одна из которых должна быть прочной при высоких температурах, а другая вязко-пластичной или трещиностойкой в нормальных условиях. Таковыми выступают соответственно интерметаллические фазы и твердые растворы Si или Al в основном металле.

В сплавах, приготовленных плавильными и некоторыми другими методами, например, порошковой металлургией, структуры с чередующимися прочными и вязко-пластичными фазами образуются в большей степени естественным образом. Предлагаемая технология имеет дело с задаваемой многослойной структурой уже на начальном этапе формирования заготовки. В качестве неё используется пакет, искусственно собранный из фольг тугоплавкого металла или сплава, перемежающегося фольгами легкоплавкого металла, например, алюминия или покрытия, например, из кремния. Слоистая структура из упрочняющих соединений и металлического твердого раствора формировалась при твердофазном взаимодействии

химических элементов, образующих интерметаллические соединения ниобия и алюминия или ниобия и кремния.

Надо отметить, что работ по исследованию композитов в литературе достаточно много. Но большинство из них по методу приготовления или форме образцов далеки от того, что можно было бы рассматривать в качестве прототипа, например, турбинной лопатки, и технологии ее получения. Нам интересны работы, близкие пакетному методу сборки, который, как мы считаем, при благоприятном стечении многих факторов может быть развит в реальное производство.

Актуальность предлагаемых исследований в том, что в них исследуются жаропрочные материалы, способные работать при значительно более высоких температурах, чем не только сплавы на основе Ni–Al и Ti–Al, но и сплавы системы Nb–Si с интерметаллическим упрочнением. Как следует из наших исследований [5–7], сплавы ниобия с направленно выращенной эвтектикой (Nb)–Nb₅Si₃ при температурах выше 1300°C начинают интенсивно деградировать. При этом сплавы Nb–Si исследуются и находятся в разработке. Если и встречаются сведения об их практическом применении, то, по-видимому, это единичные случаи их испытаний в «экспериментальном» режиме.

Для достижения более высокого температурного уровня жаропрочности, чем у сплавов Nb–Si, предлагается проверить потенциальные возможности легирования сплавов Nb–Si и Mo–Si углеродом и бором. Эти элементы образуют с ниобием и молибденом металлические фазы с температурами плавления, превышающими 3000°C. Известно [8], что сплавы тройной системы Mo–Si–B обладали хорошими жаропрочными свойствами при высоких температурах. Нами уже имеется опыт в получении направленной слоистой структуры из Nb-твердого раствора, упрочнённого прослойками карбида ниобия [9].

Для получения плоских изделий используется разрабатываемый нами «не плавильный» способ, свободный от проблем совместимости расплавов с тиглем и гарантирующий материалу направленность слоистой структуры. Для её формирования предлагается использовать диффузионный способ, заключающийся в твердофазном взаимодействии двух или нескольких компонентов, составляющих единое плоское изделие. Направленность структуры и взаимодействие компонентов реализуется в многослойных пакетах, искусственно собираемых из Nb- и Mo-фольг с (Si–B)- или (Si–C)-покрытиями, в процессе их диффузионной сварки под давлением.

Работа имеет как фундаментальное, так и прикладное значение, что сочетается с важнейшей задачей современного материаловедения по разработке жаропрочных материалов нового поколения.

Методика микроструктурных исследований и испытаний

Микроструктурные исследования

Исследования микроструктуры композитов проводились методами растровой электронной микроскопии и рентгеновского спектрального анализа с использованием цифровых электронных сканирующих микроскопов Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230. В исследуемых объектах присутствовал легкий элемент углерод, который при установлении химического состава не определялся. Оригинальность используемой методики расчета спектров состоит в заложенном в нее алгоритме внесения матричных поправок PAP [10], позволяющем рассчитывать углерод «по разнице». В таких случаях для контроля величины тока зонда использовали эталонный шлиф Mo или Nb, находящийся в одной оправке с исследуемым шлифом. Тем не менее, к анализу с участием легких элементов мы относимся с долей осторожности. Более надёжно его можно использовать при относительном сравнении концентраций элементов в различных фазах.

Прочность при 3-точечном изгибе

Испытания образцов при высоких температурах проводились в вакуумной водоохлаждаемой камере, заполняемой Ar, совмещённой с испытательной машиной

«Инстрон». Нагреватель изготовлен из пакета Nb-фольг толщиной 0,3 мм и окружен Mo-экраном.

Прочность образцов σ_B вычислялась по известным [11] соотношениям сопротивления материалов.

Трещиностойкость

Оценка трещиностойкости материалов проводилась на образцах с боковым надрезом (рис. 1), а для вычисления критического коэффициента интенсивности напряжений K^* в условиях плоской деформации использовалась формула, приведенная в работе [12]:

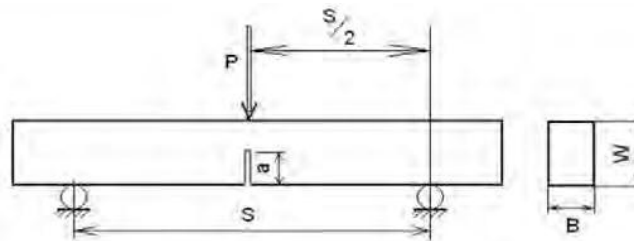


Рисунок 1 – Схема нагружения образца при испытании

$$K^* = \frac{PS}{BW^{3/2}} f(a/W),$$

$$f(a/W) = 2.9 \left(\frac{a}{W} \right)^{1/2} - 4.6 \left(\frac{a}{W} \right)^{3/2} + 21.8 \left(\frac{a}{W} \right)^{5/2} - 37.6 \left(\frac{a}{W} \right)^{7/2} + 38.7 \left(\frac{a}{W} \right)^{9/2},$$

где P – максимальная нагрузка, S – расстояние между крайними опорами, B и W – толщина и высота образца, a – величина бокового надреза по вертикали на расстоянии $S/2$ в горизонтальном направлении от крайней опоры.

Получение композитов, диффузионная сварка пакетов

Формирование слоистой структуры осуществлялось в процессе диффузионной сварки под давлением многослойных пакетов, собранных из нескольких десятков чередующихся тонких фольг различных металлов и сплавов или металлических фольг с покрытиями из недеформируемых элементов, нанесенными различными способами. Сварка осуществлялась в вакуумной установке с камерой, имеющей водоохлаждаемый корпус и нагреватель из высокопрочного графита, рассчитанный на температуру до 1700°C, которая контролировалась (W–Re)-термопарой. Пакет толщиной от 1,5 до 3-3,5 мм помещался между подвижным и неподвижным пуансоном. Максимальная нагрузка – 10 Т (рис. 2).

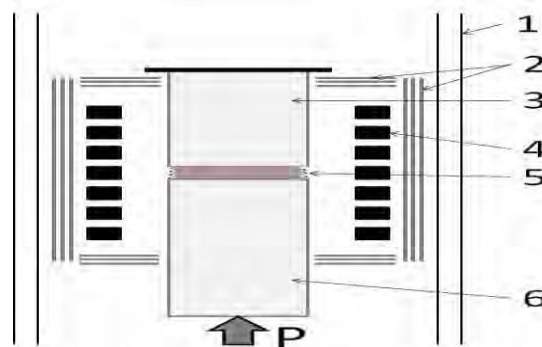


Рисунок 2 – Основные узлы установки для диффузионной сварки: 1 – корпус, охлаждаемый водой, 2 – система тепловых экранов из графитовой прессованной ваты, 3 – неподвижный пуансон, 4 – нагреватель из высокопрочного графита, 5 – многослойный пакет, 6 – подвижный пуансон

Структура и свойства слоистых (Ni–Al)-композитов

Разработка более жаропрочных материалов, чем современные (Ni–Al)-структуры, даёт возможность повысить рабочие температуры силовых установок, увеличивая их коэффициент полезного действия, и при этом уменьшить экологические нагрузки за счет сокращения вредных выбросов. Продвинуться в решении этой проблемы, оставаясь на “никелевом пути”, можно попытаться за счет организации новых структур, введения более тугоплавкого, чем Ni_3Al , соединения NiAl , увеличения совокупной объемной доли последнего и других интерметаллидов (Ni_3Al , Ni_2Al_3), имеющих к тому же более низкую плотность. В итоге это должно привести к повышению: удельных механических характеристик, таких как отношение прочности к плотности и модуль упругости, которые медленно уменьшаются с ростом температуры, сопротивления ползучести, определяемого низкими коэффициентами диффузии, а также стойкости к окислению.

Однако, значительная объемная доля хрупких компонентов, какими являются интерметаллиды, в разрабатываемых структурах может привести к понижению трещиностойкости материала. Отсюда возникает задача организации нехрупкой структуры, содержащей хрупкие структурные составляющие. Такой структурой может быть композитная слоистая структура.

Известные разработки композитных материалов с жаропрочными оксидными волокнами и матрицей на основе никеля [13], решая многие проблемы, порождают вопросы взаимодействия волокон и матрицы, а также ставят задачи получения изделий заданной формы. Описываемый в данной работе способ получения композитных материалов открывает возможности управления структурой на стадии ее формирования, а предлагаемая технологическая схема формирования композита служит эффективным инструментом для достижения необходимого баланса механических характеристик материалов, прежде всего прочности и трещиностойкости. Кроме того, способ позволяет формировать изделия нужной формы из достаточно пластичных компонентов на ранних стадиях получения материала еще до образования в структуре хрупких соединений, возникающих уже при последующей высокотемпературной обработке. Прочность обеспечивается высокопрочными интерметаллическими соединениями, а трещиностойкость – организацией в структуре слоистого композита чередования слоев хрупких интерметаллидов и достаточно пластичного твердого раствора Al в Ni.

Отметим, что приводимые здесь данные по системе Ni–Al являются продолжением экспериментальных исследований таких материалов. Во-первых, в части технологии, направленной на оптимизацию режимов получения по формированию слоистых структур [14–16], и, во-вторых, по механике разрушения, нацеленной на использование неоднородностей в таких структурах, в частности, границ раздела между компонентами для торможения трещин [17–19]. Кроме того, полученные при разработке и исследовании слоистых композитов на основе системы Ni–Al результаты, носят достаточно общий характер и могут быть перенесены на другие системы новых жаропрочных материалов.

Сборка и режимы диффузионной сварки под давлением пакетов Ni/Al

Многослойные пакеты Ni/Al размерами $\sim 2 \times 30 \times 45 \text{ мм}^3$ собирали из чередующихся фольг технически чистого никеля толщиной 85 мкм и Al-фольг с толщинами 30, 40, 60 мкм, благодаря чему отношение $t_{\text{Ni}}/t_{\text{Al}}$, где t_{Ni} и t_{Al} – толщина Ni- и Al-фольги, менялось соответственно, как $2,8 \rightarrow 2,1 \rightarrow 1,4$.

Чтобы исключить из структуры чистый алюминий, имеющий температуру плавления 660°C , его переводили в быстро образующиеся химические соединения с большим содержанием алюминия Ni_2Al_3 и NiAl_3 и с более высокой температурой плавления – 1130 и 855°C соответственно. Это происходило на 1-м этапе сварки в процессе выдержки при 550°C и последующего нагрева пакета до 1100°C : (550°C , 1 ч, 15 МПа) + (1100°C , 1 ч, 20 МПа). Затем давление снималось, установка со спеченным пакетом охлаждалась, образец контролировался и применялся 2-й этап диффузионной сварки: 1150°C , 1 ч, 20 МПа.

Схематично можно считать, что первая ступень 1-го этапа и относительно медленный нагрев до 1100°C выполняли роль перевода алюминия в связанные состояния, препятствующие плавлению формирующихся фаз. При следующей 1100°C -градусной выдержке реактивная диффузия интенсифицируется, и образуются следующие за Ni_2Al_3 интерметаллические соединения Ni_3Al , Ni_5Al_3 и NiAl . После завершения 1-го этапа из полученного композитного материала могли изготавливаться образцы для изучения микроструктуры и механических испытаний. Материал мог быть также обработан для дальнейших исследований в итоговом режиме: «1-й плюс 2-й этапы».

Следует отметить, что приведенные режимы были выбраны на основе серии предшествующих экспериментов, включавших и иные комбинации температура – время – давление [14, 15]. Так, на рис. 2а показана макро- и микроструктура (на вставке), образованная в результате термообработки: (600°C , 1 ч) + (950°C , 5 ч) под давлением 0,7 МПа [14]. Давление обеспечивало не только механический контакт между фольгами, необходимый для реактивной диффузии, но и нивелирование пор, образующихся в результате образования новых соединений, имеющих меньший объем, чем суммарный объем исходных фаз (эффект Киркендала).

Выбранные итоговые режимы: давление, скорость нагрева, выдержка и температура в значительной степени обеспечили процессы целенаправленного формирования структур, получение которых исследовалось ранее в многоступенчатых режимах, занимавших значительное время.

Структура композитов

Диаграмма состояния системы Ni–Al указывает на возможность существования пяти стабильных фаз Ni_3Al , Ni_5Al_3 , NiAl , Ni_2Al_3 и NiAl_3 , из которых особый интерес для жаропрочности представляют наиболее тугоплавкие NiAl и Ni_3Al . Кроме того, система характеризуется наличием большой области твердого раствора алюминия в никеле.

В работе [14] было показано, что формирование структуры в пакете из фольг никеля и алюминия начиналось уже на первоначальном этапе диффузионной сварки, то есть при 600°C с образования между слоями Ni и Al прослойки NiAl_3 толщиной ~ 2 мкм. А после 5-часовой выдержки при 950°C слои соединения NiAl_3 полностью расходовались и в структуре сечения, перпендикулярного слоям композита, содержались уже другие соединения – Ni_3Al , Ni_5Al_3 , NiAl (см. вставку на рис. 3а).

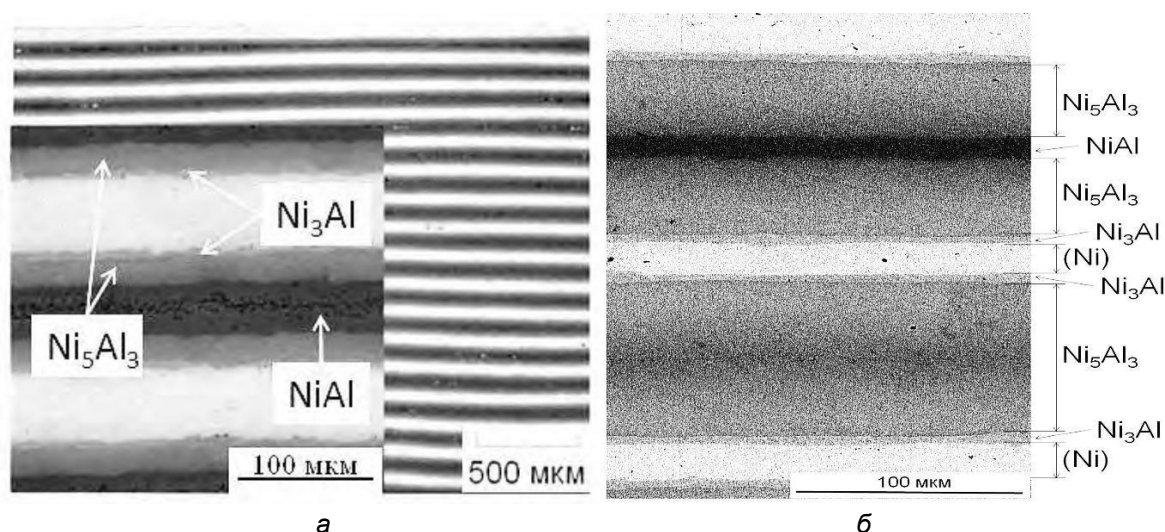


Рисунок 3 – Структуры поперечного сечения композитов Ni/Al с $t_{\text{Ni}}/t_{\text{Al}} = 1,4$: а – 950°C , 5 ч под давлением 0,7 МПа [14]; б – [(550°C , 1 ч, 15 МПа) + (1100°C , 1 ч, 20 МПа)] + (1150°C , 1 ч, 20 МПа) [18]; светлые прослойки и (Ni) – твердый раствор Al и Ni

Задачами последующих этапов сварки под давлением были увеличение в структуре композитов доли интерметаллических соединений, как высокопрочных фаз, и определение границ технологических режимов сварки, за которыми возможно ухудшение механических характеристик материала. После обработки Ni/Al-композита

по итоговому режиму «1-й плюс 2-й этапы» в нём формировались слоистые структуры со значительно увеличенной толщиной слоев соединения Ni_5Al_3 . Типичный пример одной из таких структур представлен на рис. 3б. Согласно законам реактивной диффузии с ограниченным источником одного из компонентов, которым здесь является Al, в исходной заготовке по мере продвижения от положения Al-фольг к фольгам никеля образовывались $NiAl$, Ni_5Al_3 , Ni_3Al и (Ni) – твердый раствор Al в Ni. Эти данные были получены на основе рентгеновского спектрального микроанализа с последующей идентификацией соединений.

В структуре со слоями из хрупких и пластичных фазовых составляющих твердый раствор может служить не только пластичной фазой, но и потенциальным источником новых соединений при дальнейшей термической обработке полученных плоских композитных образцов. Пример структуры, сформированной последующей термообработкой такого композита по режиму «1-й плюс 2-й этапы» показан на рис. 4, на котором представлены данные, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (слоистая структура – верхний рисунок) и локального рентгеноспектрального анализа (концентрационные профили Ni и Al – нижний рисунок).

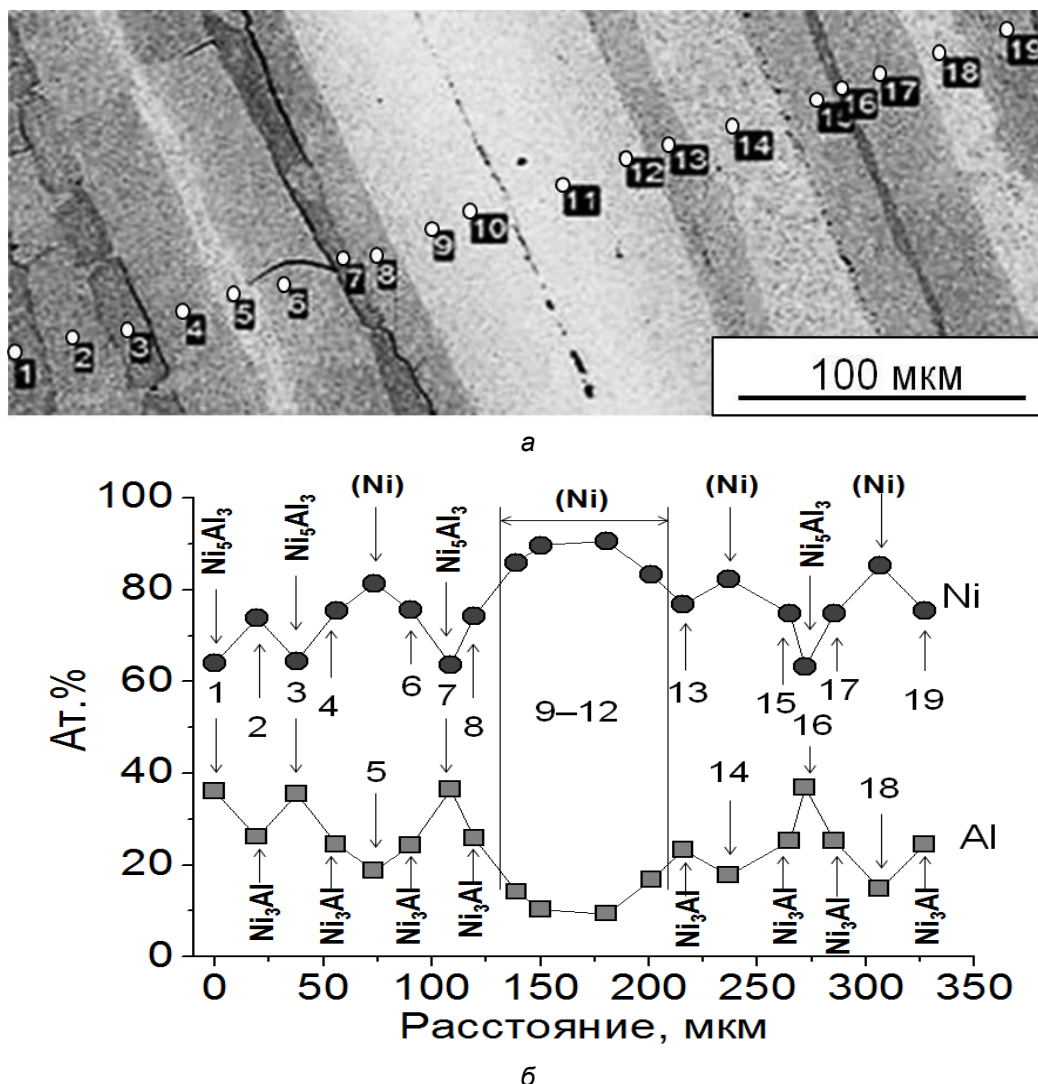


Рисунок 4 – Микроструктура (а) и концентрационные зависимости Ni и Al (б) в поперечном сечении композита Ni/Al с отношением $t_{Ni}/t_{Al} = 2,1$ после диффузионной сварки по режиму: $[(550^{\circ}C, 1 \text{ ч}, 15 \text{ МПа}) + (1100^{\circ}C, 1 \text{ ч}, 20 \text{ МПа})] + (1150^{\circ}C, 1 \text{ ч}, 20 \text{ МПа})$; 1–19 – номера спектров

Уменьшение толщины Al-фольги до отношения $t_{Ni}/t_{Al}=2,1$ по сравнению с композитом Ni/Al с $t_{Ni}/t_{Al}=1,4$ (см. рис. 3б) при одинаковых режимах сварки выразилось в значительном увеличении толщины слоя Ni_3Al .

Но такая структура может иметь повышенную хрупкость, что и подтвердилось при механических испытаниях. Таким образом, при поэтапной диффузионной сварке под давлением кратко прослежена эволюция формирования структуры композитного материала.

Механические испытания, прочность и трещиностойкость

Из плоских композитных образцов, полученных по итоговому режиму, были изготовлены и испытаны образцы на прочность при комнатной температуре и в интервале 1000–1150°C и трещиностойкость. Образцы для испытаний вырезались на электроэрозионном станке вдоль направления прокатки исходных Ni- и Al-фольг, что изначально задавало в используемых образцах направление возможной текстуры.

Образцы имели размеры $2 \times 2 \times 20$ мм³ или $2 \times 2 \times 10$ мм³. В образцах, предназначенных для испытаний на трещиностойкость, делались боковые надрезы с размерами, близкими к половине высоты образца. Все образцы испытывались на трехточечный изгиб до разрушения на универсальных испытательных машинах с регистрацией нагрузки, а при испытаниях при комнатной температуре в процессе испытаний записывался также и прогиб образца (перемещение точки приложения нагрузки к образцу), что позволяло качественно характеризовать деформационное поведение материалов, а также оценивать работу разрушения.

Испытания показали, что при приложении нагрузки параллельно слоям образцы разрушаются с образованием макроскопической трещины, приводящей к разделению образца на две части. В области макротрещины, прежде всего перед ее кончиком в зоне концентрации напряжений, возникают различные виды микроразрушений, которые по совокупности, несмотря на значительную долю в структуре композита хрупких интерметаллидов, обеспечивают в целом нехрупкий характер разрушения композитного материала. Это проявляется как в нелинейных участках зависимостей нагрузка-прогиб образцов, (см., например, работы [17, 20]), так и в характере разрушения композитной структуры (рис. 5 и 6).

В соответствии с предсказанными здесь механизмами разрушения слабых границ раздела, в описываемых материалах перед кончиком макротрещины между слоистыми компонентами неоднородной структуры возникают расслоения в направлении перпендикулярном направлению ее распространения. Это отчетливо видно на рис. 5и 6. Кроме того, здесь же наблюдается множественное растрескивание хрупких интерметаллических компонентов структуры (относительно темных по цвету) с «вытягиванием» их из примыкающего объема, не лежащего в плоскости продвижения макротрещины.

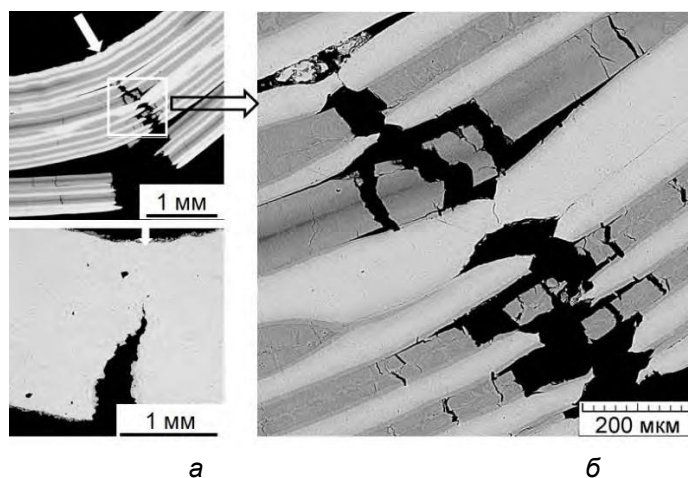
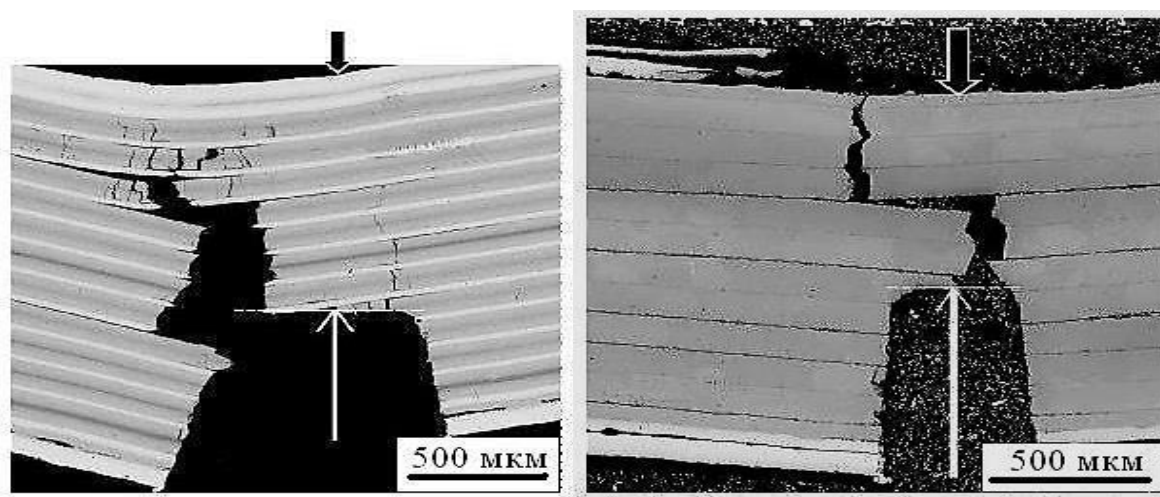


Рисунок 5 – Макроструктура композитных образцов после испытаний на изгиб до разрушения.

Белыми стрелками показаны направления приложения нагрузок перпендикулярно слоям (а – верхний рисунок и б) в композите с $t_{Ni}/t_{Al} = 2,1$ и параллельно слоям (а – нижний рисунок) в композите с $t_{Ni}/t_{Al} = 2,8$. Диффузионная сварка: (550°C, 1 ч, 15 МПа) + (1100°C, 1 ч, 20 МПа)

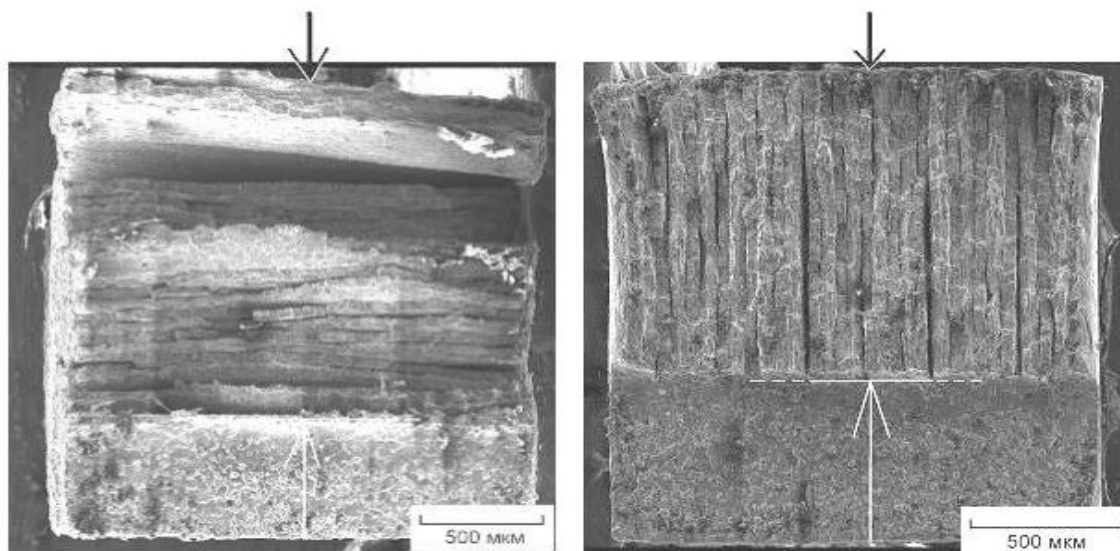
Это происходит наряду с другими видами микроразрушения и существенно увеличивает эффективный радиус кончика макротрещины, уменьшая концентрацию напряжений. При разрушении же пластичных слоев твердого раствора Al в Ni (на микрофотографиях они выглядят наиболее светлыми) наблюдается шейкообразование, что приводит к развитым поверхностям разрушения, характерным для нехрупких неоднородных материалов. Примеры фрактограмм представлены на рисунке 7.

Таким образом, микроразрушения вносят существенный вклад в общий процесс разрушения материала и увеличивают трещиностойкость композитов.



а б

Рисунок 6 – Макроструктура поперечного сечения композитных образцов с $t_{Ni}/t_{Al} = 1,4$ и боковыми надрезами после испытаний до разрушения на трещиностойкость при направлении приложения нагрузки перпендикулярно слоям. Стрелки вверх показывают направления приложения нагрузок, стрелки вниз – глубину надрезов. Диффузионная сварка: а – (550°C , 1 ч, 15 МПа) + (1100°C , 1 ч, 20 МПа); б – то же + (1150°C , 1 ч, 20 МПа)



а б

Рисунок 7 – Поверхности разрушения образцов после испытаний. Стрелки сверху показывают направления приложения нагрузок, стрелки снизу – глубину надрезов: а – нагрузка перпендикулярна, б – параллельна слоям: (550°C , 1 ч, 15 МПа) + (1100°C , 1 ч, 20 МПа); $t_{Ni}/t_{Al} = 2,8$

Разницу в характере разрушения образцов, изготовленных в различных режимах, отражает различие их структур. Микроразрушение образца (см. рис 6а), изготовленного по первому режиму (550°C , 1 ч, 15 МПа) + (1100°C , 1 ч, 20 МПа), происходит множественным образом в соответствии с характеристиками каждого слоя и границами

раздела между ними (дроблением, пластической деформацией, расслоением). Микроразрушение образца, изготовленного в итоговом режиме «1-й плюс 2-й этапы», в котором процессы диффузии и образования интерметаллидных соединений были более длительными и интенсивными, приведшими к большей однородности в слоях и ослабленности границы раздела за счет ее большей пористости, заметно иное (рис. 6б). В пределах практически однородного слоя макротрещина распространялась прямолинейно, хотя могла резко изменить направление траектории от слоя к слою, расслоив слабую границу раздела.

Слоистый композитный материал является анизотропным. Поэтому испытания образцов были проведены при нагрузках, приложенных и перпендикулярно, и параллельно слоям структуры. Нагрузка, приложенная перпендикулярно слоям, вызывала разрушение структуры, описанное выше. При приложении нагрузки параллельно слоям зависимости нагрузка-прогиб образцов, изготовленных в режиме (550°C, 1 ч, 15 МПа) + (1100°C, 1 ч, 20 МПа), указывали на их более высокую жесткость, меньшую предельную деформацию при примерно одинаковой прочности [18]. Характер разрушения структуры имеет свои отличия. На нижнем снимке рис. 5а, показан шлиф, сделанный в плоскости слоя, включающего макротрещину образца, испытанного под нагрузкой, приложенной параллельно слоям. Видно, что в плоскости слоя микроразрушений практически нет. Они появляются между слоями, что можно хорошо видеть на фрактограммах (см. рис. 7а и б соответственно), внося свой вклад в диссипацию энергии.

Результаты испытаний на прочность и трещиностойкость показаны на рисунке 8.

Прочность образцов при комнатной температуре (рис. 8а) достаточно велика и изменялась также в достаточно широком интервале – от 250–800 до более, чем ~1600 МПа, при изменении t_{Ni}/t_{Al} от 1,4 до 2,8 соответственно.

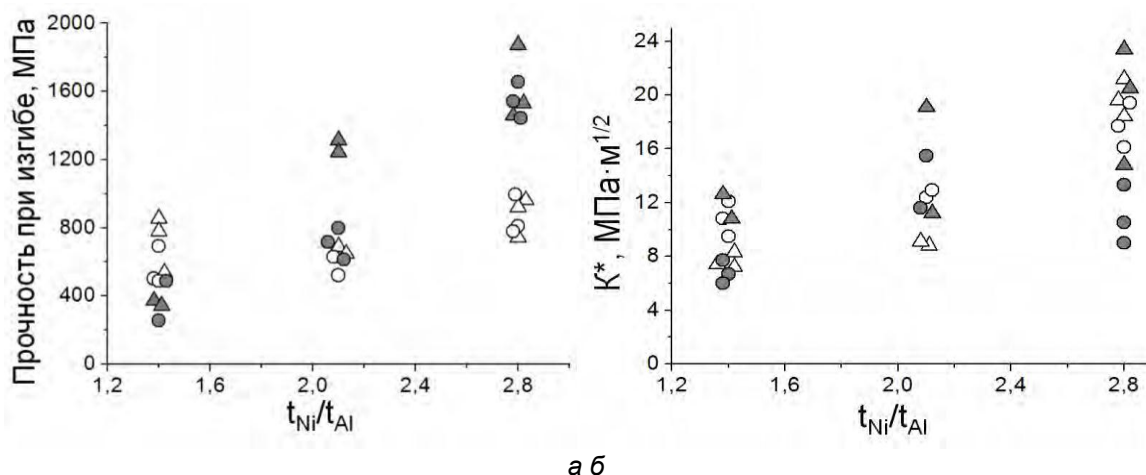


Рисунок 8 – Зависимости прочности σ_B (а) и трещиностойкости K^* (б) при комнатной температуре Ni/Al-композитов от отношения исходных толщин фольг Ni и Al t_{Ni}/t_{Al} при перпендикулярном [P] (а) – $\triangle$ и $\blacktriangle$] и параллельном [P||] (а) – $\circ$ и $\bullet$] направлении приложения нагрузки P по отношению к поверхности слоев (а) после диффузионной сварки по двум режимам: $\triangle$ и $\circ$ – (550°C, 1 ч, 15 МПа) + (1100°C, 1 ч, 20 МПа); $\blacktriangle$ и $\bullet$ – то же + (1150°C, 1 ч, 20 МПа)

Анизотропии прочности с учетом разброса нет для образцов с $t_{Ni}/t_{Al} = 1,4$ и 2,8. Анизотропию $\sigma_{B\perp}/\sigma_{B\parallel} = 1,8$ можно было наблюдать лишь для композита с $t_{Ni}/t_{Al} = 2,1$ после сварки по режиму «1-й плюс 2-й этапы». Причем, заметим, что вопреки ожиданиям $\sigma_{B\perp} > \sigma_{B\parallel}$.

Для образцов, приготовленных по первому режиму ($\triangle$ и $\circ$), прочность почти не изменяется с ростом отношения t_{Ni}/t_{Al} : 300–800 при $t_{Ni}/t_{Al} = 1,4$ и 500–900 МПа при $t_{Ni}/t_{Al} = 2,8$. Но для композита, прошедшего через две диффузионные сварки, σ_B и $\sigma_{B\parallel}$ с увеличением t_{Ni}/t_{Al} с 1,4 до 2,8 повышались от 250–450 до максимальных значений прочности – 1400–1800 МПа соответственно.

Наибольшие величины трещиностойкости – значения критических коэффициентов интенсивности напряжений K^* – испытанных композитных образцов (см. рис. 8б) приближаются к соответствующим значениям высокопрочных металлических сплавов. Для образцов, изготовленных в одинаковых режимах, значения K^* увеличиваются с ростом отношения t_{Ni}/t_{Al} .

Определенно можно отметить, что зависимости трещиностойкости от t_{Ni}/t_{Al} , изготовленных в режиме «1-й плюс 2-й этапы», характеризуются увеличенным разбросом величин K^* в сравнении с соответствующими величинами образцов, изготовленных по первому режиму. Это свидетельствует об охрупчивании композитов. Кроме того при $t_{Ni}/t_{Al} = 2,8$ резко возрастает анизотропия трещиностойкости $\sigma_{B\parallel}/\sigma_{B\perp}$ – до 1,75–1,92. Здесь, в отличие от прочности, $\sigma_{B\parallel} > \sigma_{B\perp}$.

Как уже указывалось, более интенсивное образование интерметаллидов в процессе диффузионной сварки по первому режиму привело к относительному увеличению хрупкой интерметаллической фазы в структуре и уменьшению пластичной фазы – твердого раствора алюминия в никеле.

Достижение некоторой критической объемной доли хрупкой фазы в структуре композита объективно приводит к недопустимому для конструкционных материалов разбросу характеристик разрушения. Кроме того, следует отметить появление достаточно слабых границ раздела (см. рис. 6б), вызванных образованием пор. Анизотропия, разброс значений трещиностойкости и понижение средних ее значений в ряде случаев указывает на достижение в композитных образцах, изготовленных по итоговому режиму [(550°C, 1 ч, 15 МПа) + (1100°C, 1 ч, 20 МПа)] + (1150°C, 1 ч, 20 МПа) их допустимого предела для композитов с выбранными исходными составами.

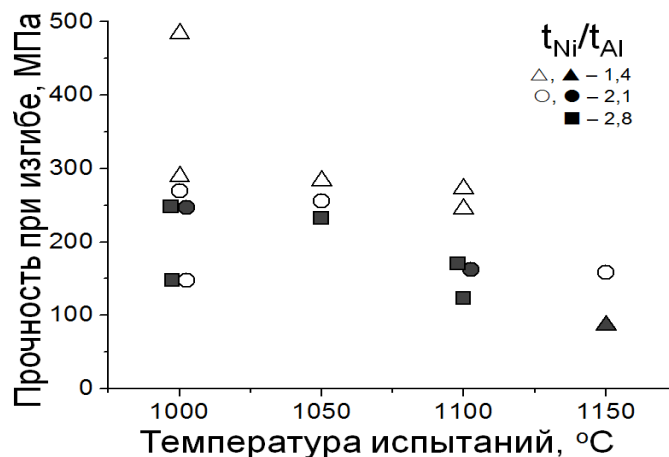


Рисунок 9 – Зависимости прочности σ_B композитных образцов с различными значениями t_{Ni}/t_{Al} от температуры испытаний [18]: РЛ (аб); диффузионная сварка – [(550°C, 1 ч, 15 МПа) + (1100°C, 1 ч, 20 МПа)] + (1150°C, 1 ч, 20 МПа)

Испытания образцов при высоких температурах проводились в вакуумной водоохлаждаемой камере, заполняемой чистым аргоном, совмещенной с испытательной машиной «Инстрон». Нагреватель исполнялся из набора Nb-фольг толщиной 0,3 мм и был окружен Мо-экраном. Нагрузка прикладывалась перпендикулярно плоскости слоев. Прочность Ni/Al-композитных образцов, равная 150–290 МПа, для температур 1000–1100°C оказывается достаточно высокой со спадом при температуре 1150°C (рис. 9), как для образцов, изготовленных по первому [18], так и по итоговому режиму.

Одной из причин полученной зависимости, учитывая неоднородный состав материала и сложное напряженно-деформированное состояние при изгибе, могут являться температурные аномалии предела текучести некоторых интерметаллидов: его повышение с увеличением температуры, достижение максимума в диапазоне 650–1250°C в зависимости от разного рода факторов и последующее достаточно резкое снижение [21].

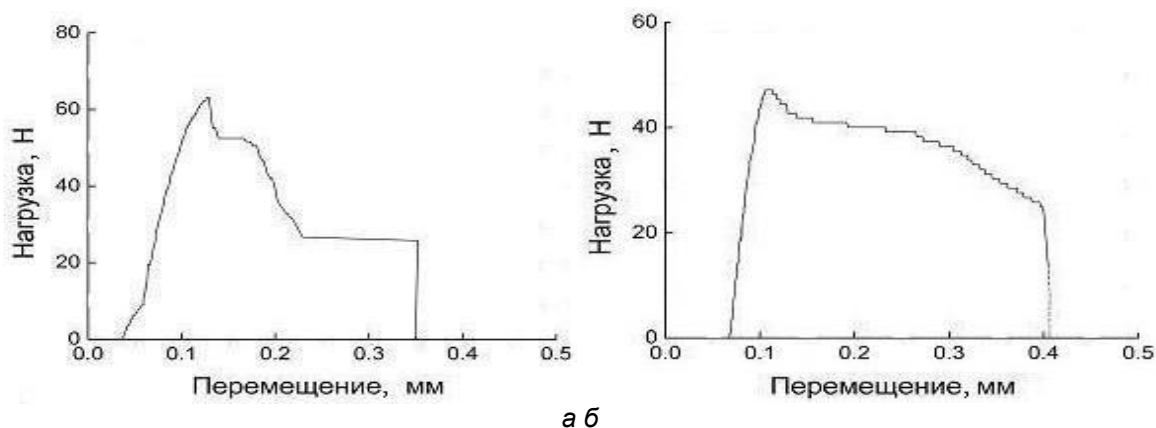
Эффективность поверхностной энергии испытываемого композита

Оценки эффективной поверхностной энергии γ материалов, образцы которых разрушаются макротрещинами, проводилась следующим образом. Результаты испытаний регистрировались в форме, которая в качестве примера показана на рис. 10. Далее вычислялась работа разрушения образца

$$A = \int_x F(x) dx,$$

где F – нагрузка, прикладываемая к образцу, X – перемещение точки приложения нагрузки к образцу при испытаниях. Тогда величина γ определится как $\gamma = A/2S$, где S – площадь поперечного сечения образца.

Значения поверхностной энергии γ , определенной таким образом, для образца с зависимостями нагрузка-перемещение на рис. 10а и б, составит соответственно $3,5 \times 10^3$ и $3,2 \times 10^3$ Дж/м². То есть, для образца, испытанного под нагрузкой, перпендикулярной к плоскости слоев эффективная поверхностная энергия выше, чем для образца, испытанного нагрузкой, параллельной плоскости слоев, что качественно согласуется с аналогичными соотношениями величин, полученными для прочности и трещиностойкости (см. рис. 8), а также особенностями разрушения, показанными на рис. 5–7.



а б

Рисунок 10 – Зависимости нагрузка-прогиб (перемещение точки приложения нагрузки) образцов с надрезом при $P \perp (ab)$ (а) и $P \parallel (ab)$ (б): $t_{Ni}/t_{Al} = 1,4$; режим «1-й плюс 2-й этапы»

Выводы по разделу

1. Определены технологические, в том числе предельно допустимые, параметры получения слоистых композитов из Ni- и Al-фольг. Продемонстрирована возможность целенаправленного управления их структурой и механическими свойствами.

2. Разумный выбор объемного соотношения исходных Al- и Ni-фольг t_{Ni}/t_{Al} и режима диффузионной сварки Ni/Al-пакетов под давлением дает возможность получать слоистые структуры, состоящие из вязко-пластичных слоев твердого раствора Al в Ni и чередующихся с ними слоев хрупких по природе, но прочных и потенциально крипоустойких (Ni–Al)-интерметаллических соединений. Слои формировались в результате твердофазного взаимодействия Al и Ni. При выбранных режимах в композитах практически отсутствовала пористость, вызываемая эффектом Киркендала.

3. При исследовании структуры искомого композита обнаружено возрастание объемной доли хрупких (Ni–Al)-интерметаллидов с увеличением температуры и времени сварки, что по достижении некоторых установленных их значений приводило к охрупчиванию образца. Изучение структуры материала после разрушения выявило механизмы, обеспечивающие под нагрузкой нехрупкое поведение композитов, содержащих хрупкие компоненты. Это – ветвление трещин и изменение их траекторий, расслоение по границам раздела фаз, множественное дробление хрупких интерметаллидов и вытягивание их фрагментов из примыкающих объемов образца, локальная пластическая деформация слоев твердого раствора Al в Ni.

4. При комнатной температуре получены высокие значения прочности и приемлемые значения трещиностойкости слоистых композитов. Но при достижении предельного технологического режима трещиностойкость имела значительный разброс и понижение средних величин. Однако испытания полученных композитов при температурах 1000–1150°C показали достаточно высокую прочность.

5. Научные данные о влиянии технологических режимов диффузионной сварки многослойных Ni/Al-пакетов на свойства и структуру полученных из них композитов до и после разрушения, а также данные механических испытаний имеют достаточно общий характер и могут быть использованы при изучении других металлических систем.

Слоистый композит из Nb-сплава с упрочняющими карбидными фазами

В этом разделе будет продемонстрирована возможность твердофазной технологии получать многокомпонентные сплавы со слоистыми структурами из пакетов, собираемых из фольг чистых металлов и более простых сплавов. При такой технологии используются циклические повторения сборки пакетов и пакетной прокатки. В данном случае композит получали всего лишь за два цикла.

В 1-м цикле пакет собирался из тонких фольг двух сплавов ниобия – Nb-2 мас.%Zr и Nb-0,1мас.%C, молибденовой фольги и фольги из сплава на основе титана. Последовательность расположения слоёв и конструкцию пакета можно записать как

$$\text{NbZr} / [\Sigma] / \text{NbC} / \text{NbZr} / [\Sigma] / \text{NbC} / \text{NbZr} \dots / [\Sigma] / \text{NbC}, \quad (1)$$

где: $[\Sigma]$ – [Ti-сплав/NbC/Mo/NbZr/Ti-сплав] (Ti-сплав: 10,0%Cr-7,3%Mo-2,6 мас.%Al, остальное или 80,1 мас.% – титан). Количество составляющих в пакете: $[\Sigma]$ – 5, NbZr – 5, NbC – 5 шт. Размеры пакета: 1,9×25×40 мм³. Если предположить, что все слои в результате диффузии в твёрдой фазе равномерно перемешаются, то получится сплав такого состава: 66,23%Nb-17,92 %Mo-13,06 %Ti-1,63 %Cr-0,68 %Zr-0,42 %Al-0,03 мас.%C.

Пакет подвергался диффузионной сварке при 1350°C в течение 1 ч. Нагрев, выдержка и охлаждение происходили при нагрузке, равной 1,5 Т, что соответствовало давлению 14,7 МПа. Структура поперечного сечения пакета показана на рисунке 11а.

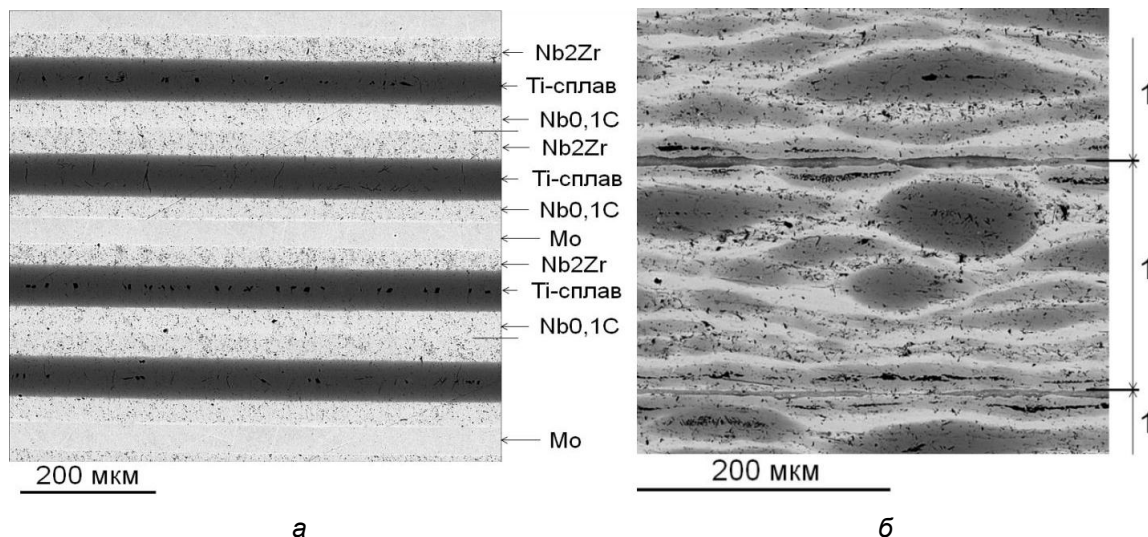


Рисунок 11 – Структура поперечного сечения пакета после диффузионной сварки после 1-го цикла (а) и микроструктура поперечного сечения пакета после диффузионной сварки во 2-цикле (б)

Легкий Ti-сплав представлен слоями темного цвета, тяжёлый Mo – светлыми слоями. Другие слои определялись с помощью вышеприведенного выражения (1). После сварки пакет прокатывался при комнатной температуре до толщины 0,2 мм и разрезался на отрезки установленной длины, используемые для сборки пакетов во 2-м цикле.

На одну из наружных поверхностей ленточных отрезков наносился слой суспензии Si-порошка в поливинилбутирале. После высыхания из них собирался пакет, в конечном итоге представлявший собой многослойные слои после 1-го цикла, перемежавшиеся слоями Si-порошка. Во 2-м цикле режим диффузионной сварки практически совпадал с первым. Отличие заключалось в более медленном нагреве (6,5-7 град./мин) на отрезке от комнатной температуры до -600°C , чтобы клей успевал испаряться.

Микроструктура пакета разительно отличалась от той, что была после 1-й сварки (рис. 11б). Во-первых, существенно нарушилась регулярность расположения слоёв вследствие прокатки. Во-вторых, уменьшилось различие слоёв по световому контрасту в результате их диффузионного взаимодействия. Но, несмотря на это в направлении перпендикулярном поверхности слоев хорошо просматриваются многослойные прослойки «после первого цикла» 1, разделённые тонкими диффузионными слоями, образовавшимися в результате сварки во 2-м цикле. Внутри каждой такой прослойки визуально можно выделить, как минимум, три структурные области, различающиеся друг от друга световыми контрастами.

В увеличенном масштабе тонкие слои между прослойками, образовавшиеся в процессе сварки на месте кремниевых покрытий, показаны на рисунке 12. Здесь же хорошо видны выделения чёрного цвета, консолидирующиеся посередине слоёв Ti-сплава в виде протяженных скоплений. Состав выявленных структурных объектов будет определен с помощью локального рентгеноспектрального (РС) анализа.

Результаты РС-анализа и их обсуждение

В помощь к обсуждению результатов РС-анализа представлен рисунок 12. В структуре композита можно было выделить, как минимум, 7 структурных составляющих, отличающихся содержанием элементов и контрастом.

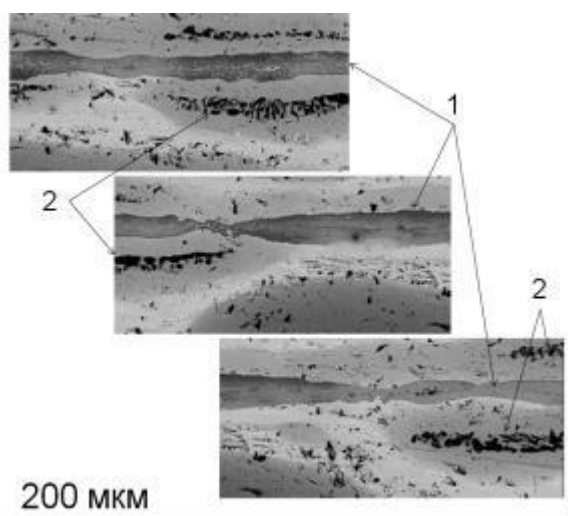


Рисунок 12 – Микроструктура зоны между прослойками «после первого цикла»: 1 – слои, образовавшиеся на месте Si-покрытия; 2 – протяженные скопления карбидных выделений

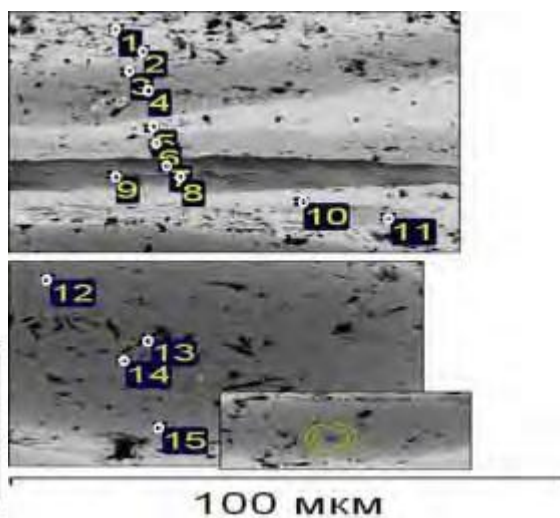


Рисунок 13. – К результатам РС-анализа: 1-15 – номера спектров; вставка внизу справа – зона влияния характеристического рентгеновского излучения

1. Области серого цвета овальной формы с заостренными концами большой оси и прерывистые слои серого цвета представляют собой структурные составляющие (Nb-Ti)-сплава. Они сформировались на месте слоев Ti-сплава (спектры 12 и 14). После 2-го цикла основным компонентом в них стал ниобий. Кроме того, если в исходном состоянии Ti-сплав не содержал углерод, то по окончании 2-го цикла в них находилось от 1,5 до 3,5 мас.%C. К этому же типу структурной составляющей относятся прерывистые слои серого цвета толщиной ± 10 мкм (спектры 3 и 4). По элементному составу они идентичны первым, но отличаются концентрациями Nb и C:

$68,56 \pm 4,39$ и $1,47 \pm 1,03$ мас.% соответственно. Концентрации ниобия и углерода в

середине овальной области составляли $51,24 \pm 2,50$ мас.%Nb и $3,56 \pm 0,66$ мас.%C (спектры 12 и 14), а на ее периферии (спектр 15) были сопоставимы с данными для прерывающихся слоев.

2. *Прерывающиеся слои светло-серого цвета* (спектры 6 и 11). Они содержат большое количество углерода, равное $6,63 \pm 0,53$ мас.% или от 30 до 34 ат.%. Согласно диаграмме состояний Nb-C, а ниобий в слое содержится в количестве $75,54 \pm 0,36$ мас.%, это соответствует карбиду Me_2C , где Me – Nb, Ti ($12,54 \pm 0,14$), Cr ($1,82 \pm 0,33$) и Mo ($1,70 \pm 0,10$ мас.%).

3. *Светло-серые слои с выделениями второй фазы, образовавшиеся на местесплавах Nb-Zr и Nb-C* (спектр 2). Это остатки от одинарных и спаренных слоёв ниобиевых сплавов Nb-2Zr и Nb-0,1C. Они на 95,6 мас.% состоят из ниобия. Кроме него в них присутствуют углерод в количестве до 2,6 мас.% и титан на уровне 1 мас.%. Цирконий в семействе с Nb и Mo из-за близости характерных спектральных линий является трудно определяемым элементом, тем более, что здесь его содержание мало.

4. *Светлые слои, свободные от выделений второй фазы с большим содержанием молибдена* – от 96,5 до 73 мас.% (спектры 5 и 10). Из других металлов в них содержатся ниобий – от 0 до 15,7 и титан – от 0,5 до 2,5 мас.%. Концентрация углерода в Mo-слое изменяется от 2,6 до 8,4 мас.%. Если нижняя граница концентрационного диапазона согласно диаграмме состояний Mo-C находится ближе к твердому раствору углерода в Mo, то верхняя соответствует карбидной фазе на основе молибдена. Поэтому нельзя отрицать образования и этой фазы.

5. *Монокарбидные включения NbC_{1-x}* (спектр 1) находились в пределах «светлых слоёв с выделениями второй фазы» и содержат 33,4 ат.%Nb и 65,7 ат.%C. Кроме ниобия и углерода в них растворено около 0,5 ат.% кремния. На это стоило обратить внимание, так как в самом слое его содержание было в 5 раз меньше, что ниже погрешности анализа по кремнию.

6. *Включения титан-ниобиевого карбида MeC* , где Me – Ti и Nb, находились либо в середине структурных образований овальной формы в виде отдельных выделений, как на рис. 13 (спектр 13), либо в виде протяжённых скоплений из частиц темного цвета в средней части структурных образований такого же состава (см. рис. 12, обозначение 2). Эти структурные образования располагались вблизи поверхности раздела двух прослоек «после 1-го цикла». Состав титан-ниобиевого карбида: ~45 Ti, 6,5 Nb и 47 ат.%C. В нем растворены небольшие количества Cr, Mo и Al.

7. *Диффузионный слой, образовавшийся на месте Si-покрытия между прослойками «после 1-го цикла»* (см. рис. 13, спектры 7, 9 и 8). Состав образовавшегося слоя: 41,5 Nb-15,5 Ti-28,4 Si-20,5 ат.%C. Это соответствует химическому соединению MeX , где Me – Nb и Ti, X – Si и C. Кроме этих элементов в слое присутствуют хром и алюминий в количествах ~0,9 и ~0,4 ат.% соответственно.

Выводы по разделу

Проанализировав результаты РС-анализа можно сделать следующие выводы. Тот факт, что после 2-го цикла структура многослойного композита существенно изменилась по сравнению с той, которая наблюдалась в результате диффузионной сварки после 1-го цикла, свидетельствует в пользу использования пакетной прокатки.

В процессе прокатки внутри слоистого композита, который вытягивается в длину в несколько раз, высвобождаются атомно чистые, так называемые, ювенильные поверхности соприкасающихся разнородных металлов и сплавов [22]. При прокатке поверхности сближаются на расстояния действия межатомных сил, и в результате образования металлических связей происходит их сцепление. При пластических деформациях это явление называется «схватыванием». Способность металлов к схватыванию является физическим свойством ювенильных поверхностей. В идеальных условиях схватывание является термодинамически выгодным и должно происходить самопроизвольно, так как энергия системы из соединенных металлов становится меньше за счёт ликвидации свободных поверхностей. Под идеальными

условиями понимается сближение поверхностей, свободных от окисных и адсорбированных плёнок, на расстояние, равное сумме радиусов атомов соседних поверхностей. Прокатка является одним из способов получения ювенильных поверхностей.

В нашем случае образование ювенильных поверхностей полезно ещё и тем, что через них более беспрепятственно осуществлялась взаимная диффузия разнородных атомов по сравнению с тем, если бы прокатка не предпринималась.

По результатам РС-анализа можно заключить, что титан практически не участвует во взаимной диффузии между слоями. Пассивную роль в диффузии проявляет молибден. Об этом свидетельствует присутствие структурных составляющих, богатых ниобием, а также то, что в Мо-слоях содержится до 15,7 мас.% ниобия. И это при том, что в ещё оставшихся участках структуры, которые раньше были слоями Nb-сплавов с цирконием и углеродом, ниобия содержалось до 96 мас.%. Это, во-первых.

Во-вторых, углерод, содержащийся лишь в фольгах сплава с ниобием, за счёт своей атомной подвижности сумел проникнуть во все структурные составляющие. С его участием образовались упрочняющие фазы в виде выделений титан-ниобиевого карбида и слоёв кремниево-углеродного соединения MeX , где Me – Nb и Ti, X – Si и C. Включения монокарбида NbC_{1-x} , присутствовавшие в первоначальных фольгах сплава Nb-C, сохранились до конца технологического процесса, претерпев лишь некоторое удлинение при прокатке. Кроме этого не исключается возможность образования карбида Me_2C , где Me – Nb, Ti, Cr и Mo (спектры 6 и 11) и карбидной фазы с Mo (спектр 10).

Жаропрочность композита будут обеспечивать карбидные фазы ниобия, титана и молибдена в виде выделений и слоистых образований и слои химического соединения Si и C с Nb и Ti, образовавшиеся на месте Si-покрытия. За трещиностойкость отвечают слои ниобиевого сплава с Ti, Cr и Mo (спектры 2–4, 12, 14 и 15).

Слоистые композиты Mo–Si–B и Nb–Si–B

Получение композитов

Все конструктивные параметры свариваемых пакетов представлены в табл. 1.

Пакеты Mo/(Si–B) и Nb/(Si–B) собирали из фольг Mo и Nb с (Si–B)-покрытием. Суспензии из смеси порошков кремния и бора с соотношением Si/B = 3 в полиэтилен гликоле наносили на фольги методом «окрашивания». Ширина и длина пакета – 35 и 40 мм соответственно. Направление прокатки фольг – вдоль длины пакета.

Сварку пакетов проводили в вакууме не ниже 10^{-4} мм рт. ст. при 1500°C . Полиэтилен гликоль полностью испарялся, начиная с $\sim 200^\circ\text{C}$, в процессе нагрева пакета.

Исследования слоистой структуры композитов

Композит Mo/(Si–B)-1. Макроструктура поперечного сечения композита Mo/(Si–B)-1 (рис. 14) после диффузионной сварки состояла из чередующихся слоёв светлого фона и диффузионных слоёв, образовавшихся вместо (Si–B)-покрытий. Диффузионные слои очень неравномерны по толщине – от полного их отсутствия до ~ 70 мкм. Первое, чем можно объяснить такую нерегулярность структуры диффузионных слоёв, как между собой, так и вдоль одного диффузионного слоя – неравномерностью толщины на-несенных покрытий. По всей вероятности, в этом и заключалась бы основная причина значительного различия структуры диффузионных слоёв в зависимости от их толщины.

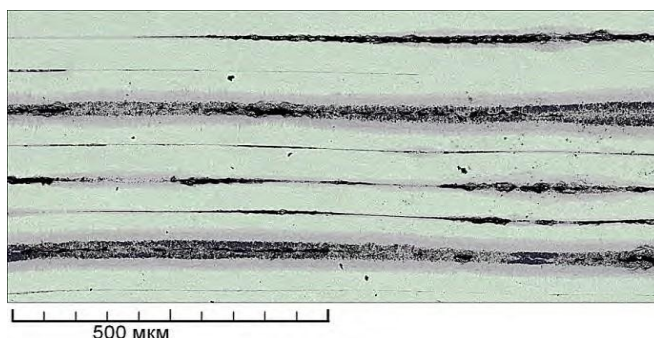


Рисунок 14 – Макроструктура поперечного сечения композита Mo/(Si–B)-1 после ДС под давлением при 1500°C в плоскости, параллельной направлению прокатки Мо-фольг

Однако совсем неочевидно, что структура слоя коррелирует с его же толщиной. При 40–70 мкм диффузионные слои имели структуру с внутренней прослойкой, характеризующейся большим количеством пор Киркендала. В слоях же толщиной 20–30 мкм поры содержались в незначительном количестве, что могло свидетельствовать о возможной зависимости структуры от толщины слоя и толщины нанесённого на их поверхность покрытия. Тогда бы при ещё меньшей толщине диффузионных слоёв количество пор должно было уменьшиться или почти совсем отсутствовать. Но, начиная с толщины ~20 микрон и меньше, наблюдалось как отсутствие пор, так и существование пустот протяженностью до нескольких сотен микрон (см. рис. 14). И так вплоть до полного отсутствия диффузионного слоя. Объяснением неоднозначности изменения структуры слоя при малых толщинах может быть непредсказуемое выпадение хрупкой промежуточной фазы, «раскрошившейся» в процессе приготовления шлифа. Тогда на её месте могут возникать пустоты.

Таблица 1 – Конструкция и режимы диффузионной сварки (ДС) пакетов

Описание конструкции и режимы ДС пакетов	Количество, шт.
Пакет Mo/(Si–B)-1	
Мо-фольга толщиной 50 мкм с 2-сторонним (Si–B)-покрытием	
Мо-фольга толщиной 50 мкм с 1-сторонним (Si–B)-покрытием	
Общее число Мо-фольг	15
Общее число сдвоенных (Si–B)-покрытий	2
Вес всех Мо-фольг без покрытия – 10,370 г	17
Вес пакета после ДС – 10,880 г	16
Вес всех (Si–B)-покрытий – 0,510 г или 4,7 мас.%	
Толщина пакета после ДС – 1,10 мм	
Пакет Mo/(Si–B)-2	
Мо-фольга толщиной 50 мкм с 1-сторонним (Si–B)-покрытием	
Мо-фольга толщиной 50 мкм без (Si–B)-покрытия	
Общее число Мо-фольг	15
Общее число (Si–B)-покрытий	1
Вес всех Мо-фольг без покрытия – 9,760 г	16
Вес пакета после ДС – 10,195 г	15
Вес всех (Si–B)-покрытий – 0,435 г или 4,25 мас.%	
Толщина пакета после ДС – 0,95 мм	
ДС: 1500°C, 30 мин при 10,5 МПа (1,5 Т) + 30 мин при 14,0 МПа (2 Т)	
Пакет Nb/(Si–B)	
Nb-фольга толщиной 60 мкм с 1-сторонним (Si–B)-покрытием	
Nb-фольга толщиной 60 мкм без (Si–B)-покрытия	21
Общее число Nb-фольг	1
Общее число (Si–B)-покрытий	22
Вес пакета после ДС – 17,315 г	21
Толщина пакета после ДС – 1,7 мм	
ДС: 1500°C, 1 ч при 14,0 МПа (2 Т)	

На рисунке 15 и 16, наряду с микроструктурой двух типов наблюдавшихся диффузионных слоёв, показаны также и результаты локального рентгеноспектрального анализа этих слоёв и слоёв молибдена. После ДС в Мо-слоях на расстоянии от границы с диффузионным слоем 20–35 мкм наблюдалось до ~28 ат.% бора и почти не было кремния, хотя при 1500°C, согласно их диаграммам состояния с молибденом, растворимость бора в Мо практически отсутствует, а кремний может растворяться до ~2 ат.%. В Мо-слоях, граничащих с диффузионным слоем, в котором середина имела значительное количество пор (см. рис. 15; спектры 1, 2, 14 и 15), содержание кремния изменялось от 17,3 ат.% близко от границы слоёв, до нуля, на удалении от границы

20–25 мкм. Такие составы соответствуют до эвтектической области $\text{Mo(B)} + \text{Mo}_2\text{B}$ диаграммы состояний Mo-B , где Mo(B) – твёрдый раствор бора в молибдене.

Концентрация бора в Mo -слое на рис. 16 (спектры 16–18, 23 и 24) изменялась от 5,5 ат.%, в непосредственной близости к границе с диффузионным слоем, до 28,3 ат.% на удалении 30–35 мкм от неё, что распространялось уже и на часть заэвтектической области $\text{Mo(B)} + \text{Mo}_2\text{B}$ диаграммы состояния Mo-B .

Фазовая структура диффузионных слоёв. Крайние протяжённые зоны диффузионных слоёв толщиной ~10 мкм, граничащие со слоями $\text{Mo(B)} + \text{Mo}_2\text{B}$, состояли из борида молибдена с растворённым в нём кремнием $\text{Mo}_2(\text{B,Si})$. Усреднённые содержания молибдена, бора и кремния в них для слоёв на рисунках 15 и 16 соответственно таковы – $\text{Mo}_{1,87}(\text{B}_{0,99}\text{Si}_{0,14})_{1,13}$ и $\text{Mo}_{1,74}(\text{B}_{1,22}\text{Si}_{0,04})_{1,26}$. То есть в бориде Mo_2B , находящемся в диффузионном слое с малым количеством пор, кремний растворён в значительно меньшем количестве.

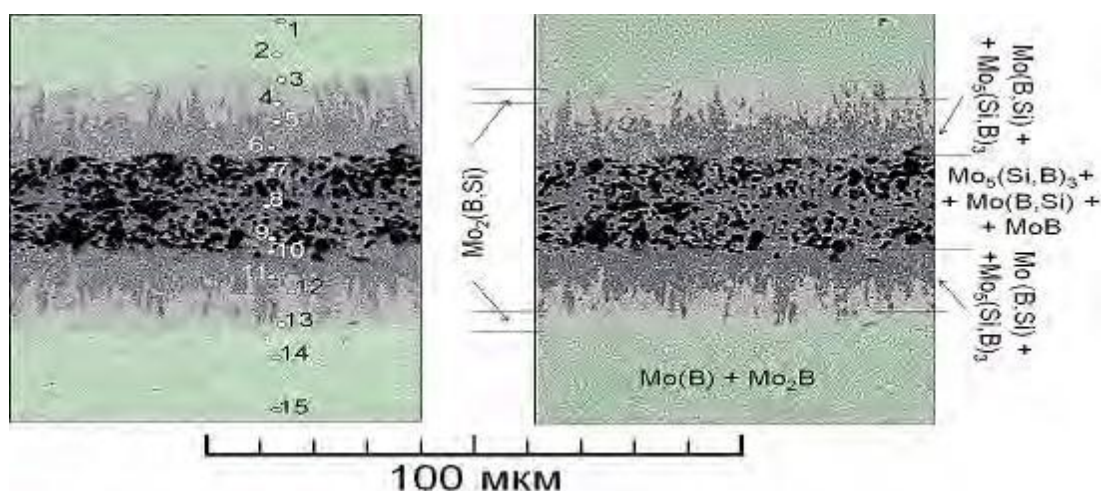


Рисунок 15 – Композит $\text{Mo}/(\text{Si-B})$ -1. Микроструктура и результаты рентгеноспектрального анализа диффузионного слоя с пористой серединой: 1–15 – номера спектров

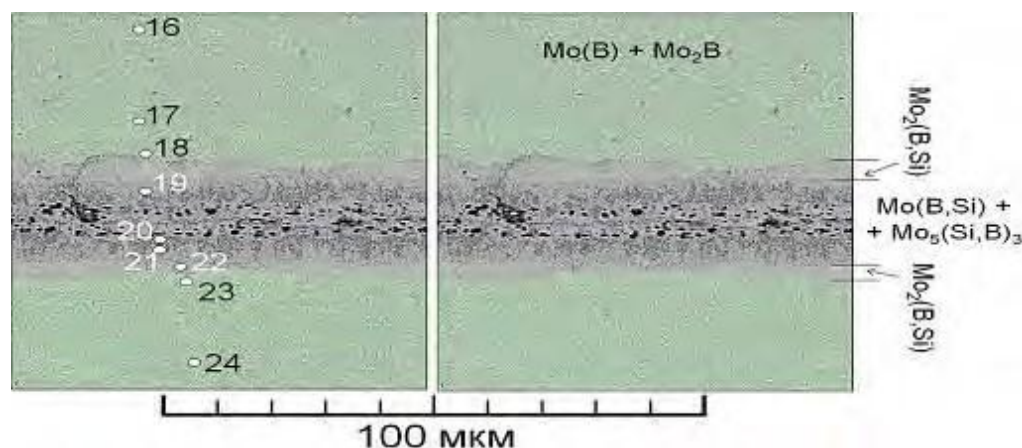
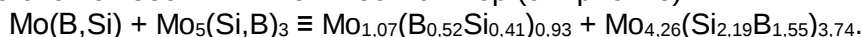


Рисунок 16 – Композит $\text{Mo}/(\text{Si-B})$ -1. Микроструктура и результаты рентгеноспектрального анализа диффузионного слоя с небольшим количеством пор: 16–24 – номера спектров

Далее в слое с пористой серединой между ней и $\text{Mo}_2(\text{B,Si})$ находились 2-фазные прослойки толщиной 20–25 мкм (см. рис. 15), состоявшие из интерметаллических соединений $\text{Mo(B,Si)} \equiv \text{Mo}_{1,06}(\text{B}_{0,63}\text{Si}_{0,31})_{0,94}$ и $\text{Mo}_5(\text{Si,B})_3 \equiv \text{Mo}_{4,29}(\text{Si}_{2,42}\text{B}_{1,29})_{3,71}$, которые были соответственно твёрдыми растворами кремния в бориде αMoB и бора в силициде Mo_5Si_3 . Аналогичный фазовый состав имела также средняя зона диффузионного слоя с небольшим количеством пор (см. рис. 16):



О двухфазной структуре зон $\text{Mo}(\text{B}, \text{Si}) + \text{Mo}_5(\text{Si}, \text{B})_3$ свидетельствует их двойной световой контраст. Темно-серый цвет соответствует более легкому соединению $\text{Mo}(\text{B}, \text{Si})$, более светлый серый цвет – $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{B})_3$.

Средняя зона с большим количеством пор состояла, в основном, из двух фаз – $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{B})_3$ и $\text{Mo}(\text{B}, \text{Si})$. Но концентрации кремния и бора в интерметаллическом соединении $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{B})_3$ изменялись в достаточно большом интервале, чтобы определять их средние значения, – от 35,0 Si и 3,4 ат. % В до 23,1 Si и 14,4 ат. % В (остальное – молибден). Перераспределение концентраций происходило только между Si и В в пользу бора:

от $\text{Mo}_{4,93}(\text{Si}_{2,80}\text{B}_{0,27})_{3,07}$ до $\text{Mo}_{5,00}(\text{Si}_{1,85}\text{B}_{1,15})_{3,00}$.

Аналогичное перераспределение состава наблюдалось в бориде $\text{Mo}(\text{B}, \text{Si})$ – от 37,9 В и 19,2 ат. % Si (остальное – Mo) до 42,0 Mo + 57,8 ат. % В (практически свободного от Si) или от $\text{Mo}_{0,86}(\text{B}_{0,76}\text{Si}_{0,38})_{1,14}$ до $\text{Mo}_{0,84}\text{B}_{1,16}$ (+ 0,13 ат. % Si). Последнему соответствует спектр номер 8 (см. рис. 15).

Композит $\text{Mo}(\text{Si-B})$ -2. Композит отличался от предыдущего композита тем, что его пакет собирался из Mo-фольг с односторонним покрытием. Поэтому, если металлические фольги в первом композите перемежались сдвоенными слоями Si-B, то во втором – одинарными. Весовое содержание покрытия в пакете, хотя и не на много, но было меньше, чем в предыдущем пакете – 4,25 против 4,7 масс. % соответственно (см. табл. 1).

Состав Mo-слоёв, как и в композите $\text{Mo}(\text{Si-B})$ -1, приходился на доэвтектическую область диаграммы Mo-B: от 5 до 11 ат. % В и не более 0,2 ат. % Si

Но в диффузионном слое, образовавшемся при сварке в процессе твердофазного взаимодействия молибдена с (Si-B)-покрытием, концентрация кремния была больше, чем бора. Слой имел однофазные составляющие на основе интерметаллических соединений Nb и Si (рис. 17): среднюю зону твердого раствора бора в Mo_5Si_3 – $\text{Mo}_{4,32}(\text{Si}_{2,47}\text{B}_{1,21})_{3,68}$ и две прослойки твердого раствора бора в Mo_3Si – $\text{Mo}_{2,77}(\text{Si}_{0,82}\text{B}_{0,41})_{1,23}$.

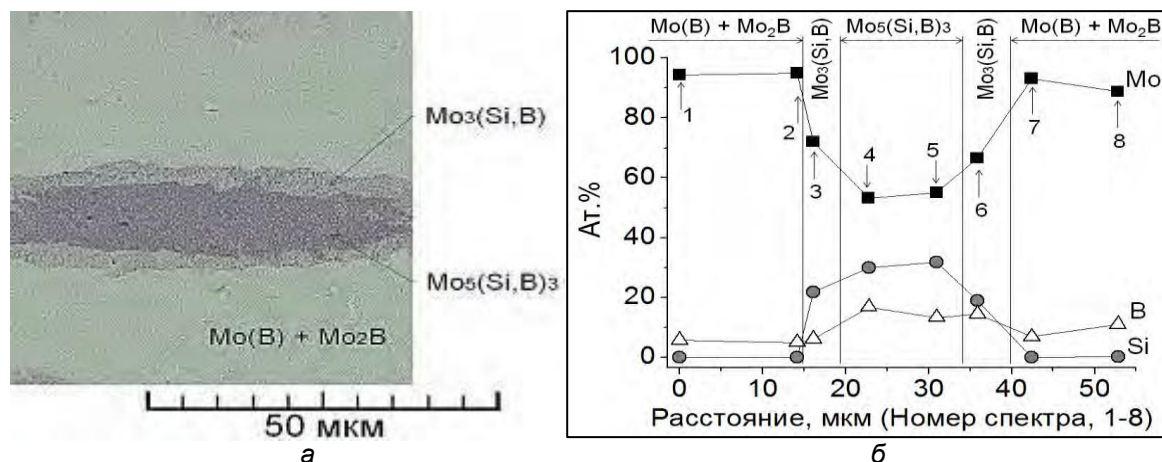


Рисунок 17 – Композит $\text{Mo}(\text{Si-B})$ -2. Микроструктура диффузионного слоя (а) и её концентрационные зависимости обнаруженных элементов по данным рентгеноспектрального анализа (б)

Композит $\text{Nb}(\text{Si-B})$. В отличие от $\text{Mo}(\text{Si-B})$ структура поперечного сечения композита с ниобием более регулярная. Слои диффузионных зон, образовавшихся на месте (Si-B)-покрытий, занимая ~40% всей площади сечения шлифа, чередовались со светлыми слоями из твердого раствора бора в ниобии $\text{Nb}(\text{B})$ (рис. 18). По данным рентгеновского спектрального анализа в Nb было растворено от ~0 до 3,85 ат. % бора.

В результате твердофазного взаимодействия Nb-фольг и (Si-B)-покрытий наблюдались два типа микроструктуры образовавшихся диффузионных слоёв. Чаще обнаруживалась более завершённая их структура с однофазными средней и промежуточными зонами (рис. 19, а). Значительно реже встречалась незавершённая структура слоя с двух- и трёхфазными диффузионными зонами (рис. 19, б).

Фазовый состав диффузионных слоёв и концентрации ниобия, кремния и бора в идентифицированных фазах приведены в таблице 2.

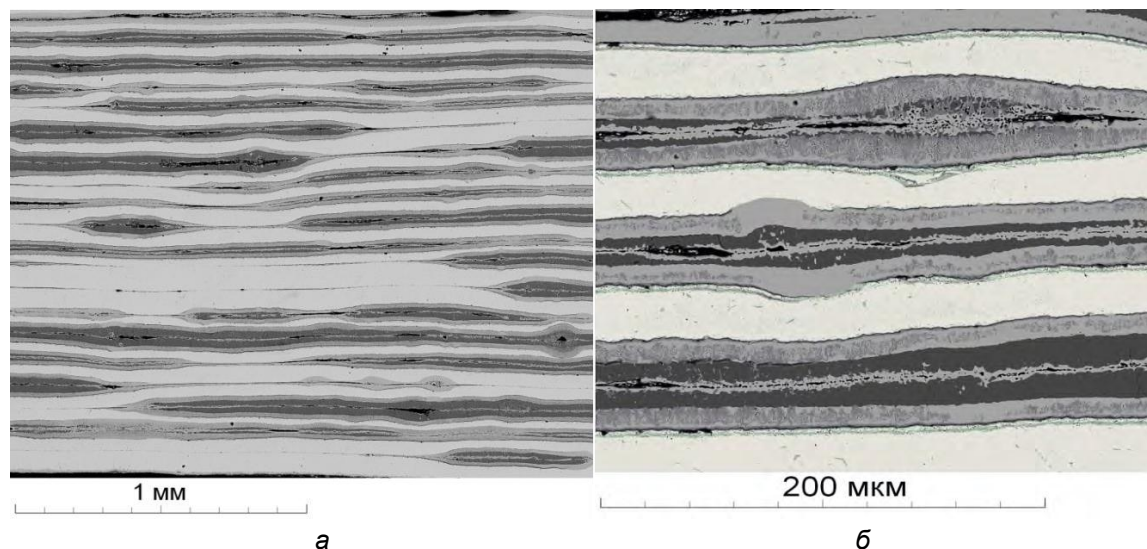


Рисунок – 18. Макро- (а) и микроструктура (б) поперечного сечения композита Nb/(Si-B) после ДС под давлением при 1500°C в плоскости, параллельной направлению прокатки Nb-фольг

Таблица 2 – Фазовый состав зон для диффузионных слоёв с завершённой и незавершённой микроструктурами и элементный состав фаз в композитах на основе ниобия (см. рис.17)

Наименование зон	Диффузионный слой с завершённой микроструктурой	Диффузионный слой с незавершённой микроструктурой
Наружные	Общее для обоих типов диффузионных слоёв: в матричной фазе $Nb_5(Si,B)_3$ состав изменялся от $Nb_{68,6}-Si_{31,4}$ (здесь и далее ат.%) $\equiv Nb_{5,49}Si_{2,51}$ до $Nb_{65,5}-Si_{22,0}-B_{12,5} \equiv Nb_{5,24}(Si_{1,76}B_{1,00})_{2,76}$	
	<u>Области 1: $Nb_5(Si,B)_3$ и $Nb(B,Si)$.</u> $Nb(B,Si): Nb_{51,5}-B_{36,9}-Si_{11,6} \equiv Nb_{1,03}(B_{0,74}Si_{0,23})_{0,97}$.	<u>1: $Nb_5(Si,B)_3$, $Nb_3(B,Si)_4$ и $Nb(B,Si)$.</u> $Nb_3(B,Si)_4: Nb_{42,8}-B_{54,7}-Si_{2,5} \equiv Nb_{3,00}(B_{3,83}Si_{0,17})_{4,00}$. $Nb(B,Si): Nb_{52,2}-B_{47,4}-Si_{0,4} \equiv Nb_{1,04}(B_{0,95}Si_{0,01})_{0,96}$.
Промежуточные	<u>$Nb(Si,B)_2$:</u> $Nb_{30,5}-Si_{53,0}-B_{16,5} \equiv Nb_{0,92}(Si_{1,59}B_{0,49})_{2,08}$.	<u>2: $Nb_3(B,Si)_4$, $Nb(Si,B)_2$ и $Nb_5(Si,B)_3$.</u> $Nb_3(B,Si)_4: Nb_{42,8}-B_{54,7}-Si_{2,5} \equiv Nb_{3,00}(B_{3,83}Si_{0,17})_{4,00}$. $Nb(Si,B)_2: Nb_{34,2}-Si_{54,5}-B_{11,3} \equiv Nb_{1,03}(Si_{1,64}B_{0,33})_{1,97}$. $Nb_5(Si,B)_3$: в малом количестве.
Средняя	<u>$Nb(Si,B)$:</u> $Nb_{50,5}-Si_{29,3}-B_{20,2} \equiv Nb_{1,01}(Si_{0,59}B_{0,40})_{0,99}$.	<u>$Nb_5(Si,B)_3$ и $Nb(B,Si)_2$.</u> $Nb_5(Si,B)_3: Nb_{55,0}-Si_{36,0}-B_{9,0} \equiv Nb_{4,40}(Si_{2,88}B_{0,72})_{3,60}$. $Nb(B,Si)_2$: от $Nb_{36,4}-B_{63,1}-Si_{0,5} \equiv Nb_{1,09}(B_{1,89}Si_{0,02})_{1,91}$ до $Nb_{33,7}-B_{47,4}-Si_{18,9} \equiv Nb_{1,01}(B_{1,42}Si_{0,57})_{1,99}$.

Общим для обоих типов диффузионных слоёв является присутствие в наружных зонах интерметаллического соединения $Nb_5(Si,B)_3$ в качестве матричной фазы. Её состав мог меняться от силицида Nb_5Si_3 , не содержащего бор, до твердого раствора бора в нём – $Nb_{5,24}(Si_{1,76}B_{1,00})_{2,76}$ с 12,5 ат. % В. Отличие заключалось в том, что в зонах диффузионного слоя с незавершённой структурой, кроме соединения $Nb(B,Si)$, обнаруживалось интерметаллическое соединение $Nb_3(B,Si)_4$ (твёрдый раствор кремния в бориде Nb_3B_4), более богатое бором и кремнием, что бывает характерно для незавершённых структур.

В слое с завершённой структурой 2-фазные области 1 состояли из $Nb_5(Si,B)_3$ и $Nb(B,Si)$. Кроме областей 1, в наружных зонах диффузионного слоя наблюдались

обширные поля соединения $Nb_5(Si,B)_3$, свободные от включений второй фазы (см. рис. 19,а). Тонкая внутренняя прослойка и промежуточные слои этой зоны были однофазными и состояли из тройных интерметаллидов $Nb(Si,B) \equiv Nb_{1,01}(Si_{0,59}B_{0,40})_{0,99}$ и $Nb(Si,B)_2 \equiv Nb_{0,92}(Si_{1,59}B_{0,49})_{2,08}$ соответственно. Последняя промежуточная фаза с такой стехиометрией присутствует в обеих диаграммах состояния Nb–Si и Nb–B.

Наиболее сложными для идентификации были внутренние зоны диффузионного слоя с незавершенной структурой «2» и « $Nb_5(Si,B)_3 + Nb(B,Si)_2$ » (см. рис. 19,б). Зоны 2 содержали:

- твёрдый раствор бора в интерметаллическом соединении $NbSi_2$ тёмного цвета $Nb_{1,03}(Si_{1,64}B_{0,33})_{1,97}$,

- тройную интерметаллическую фазу серого цвета на основе борида Nb_3B_4 , которая была «продолжением» второй фазы из наружных зон диффузионного слоя и имела состав, близкий к $Nb_{3,00}(B_{3,83}Si_{0,17})_{4,00}$, и

- в минимальном количестве матричную фазу $Nb_5(Si,B)_3$ светлого контраста. Предполагается, что в завершённом состоянии зоны 2 должны состоять только из соединения $Nb(Si,B)_2$.

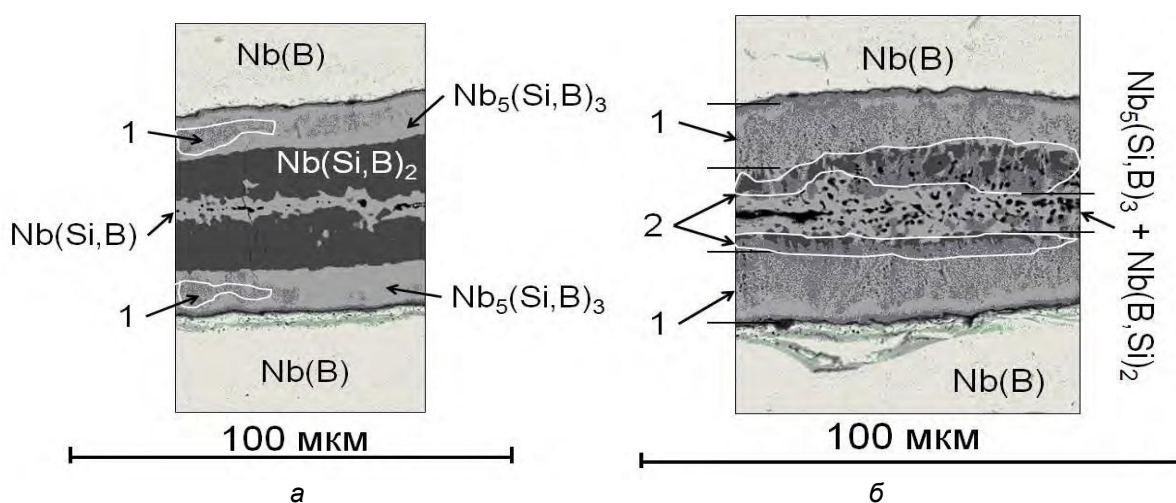


Рисунок 19 – Два типа (а и б) микроструктуры диффузионных слоёв, образовавшихся в композите Nb/(Si–B) после ДС

Внутренняя зона незавершённого диффузионного слоя после взаимодействия Nb-фольг и покрытий состояла из двух фаз: $Nb_5(Si,B)_3$, представлявшего собой твёрдый раствор бора в силициде Nb_5Si_3 с усреднённой концентрацией бора 9,0 ат.%, и $Nb(B,Si)_2$ – но уже твёрдого раствора кремния в бориде NbB_2 . Концентрация кремния в $Nb(B,Si)_2$ изменялась в широком интервале от 0,5 до 18,9 ат.%.

Характеристики жаропрочности композитов

Испытания композитов Nb/(Si–B) на трещиностойкость и прочность при комнатной температуре проводили при перпендикулярном и параллельном приложении нагрузки по отношению к поверхности слоев.

Особенности разрушения, вследствие анизотропии структуры материала, привели к различию значений величин K^* , а также дисперсии их значений. В результате обработки зависимостей нагрузка-прогиб образцов с надрезами получены следующие значения трещиностойкости: $K_{\perp}^* = (13,0 \pm 1,3)$ и $K_{\parallel}^* = (12,0 \pm 0,5)$ МПа·м^{1/2}. Результаты испытаний показали, что величина трещиностойкости материала в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, выше, чем в параллельном направлении относительно слоёв. Сами же значения K^* указывают, что испытанный материал по трещиностойкости занимает промежуточное положение между обычными керамиками и высокопрочными конструкционными металлическими сплавами.

Прочности σ_B при приложении нагрузки в направлениях перпендикулярно и параллельно плоскости слоев равны $\sigma_{B\perp} = (600 \pm 180)$ МПа и $\sigma_{B\parallel} = (790 \pm 48)$ МПа

соответственно. Более высокую прочность при нагрузке, параллельной слоям можно объяснить более высоким моментом сопротивления при изгибе высоко-модульных и высокопрочных «боридосилицидных» слоев по сравнению с теми же слоями, но находящимися перпендикулярно направлению нагрузки.

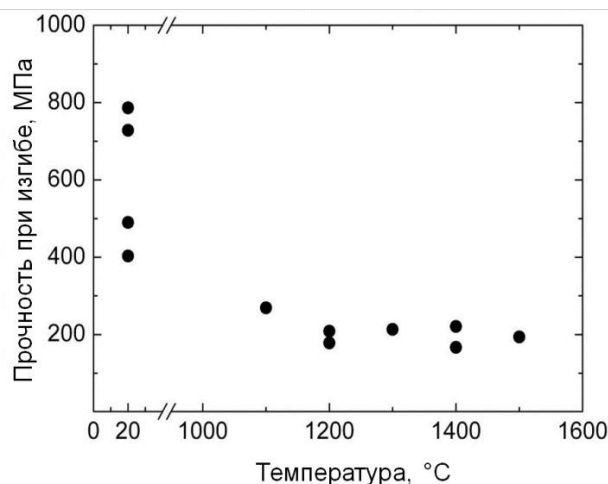


Рисунок 20 – Зависимость прочности σ_B композитных образцов Nb/(Si–B) от температуры испытания при перпендикулярном приложении нагрузки по отношению к поверхности слоёв

Испытания композитов Nb/(Si–B) проводились и при высоких температурах в интервале 1100–1500°C. (рис. 20). Зависимость $\sigma_B(T)$ обращает на себя внимание тем, что удовлетворительные для таких температур значения прочности порядка 200 МПа сохраняются во всём температурном интервале.

Обсуждение и выводы по разделу

Исследуемые жаропрочные материалы с упрочнением боридо-силицидными соединениями с температурами плавления, превышающими 2000°C, предназначены для работы в интервале температур 1450–1500°C, а может быть и выше. В связи с этим, по сравнению с более «продвинутыми» Nb-сплавами и по аналогии с этапами совершенствования сплавов системы Ni–Al, их было бы правильнее называть материалами «второго нового поколения». Отметим, что повышение рабочей температуры используемых жаропрочных материалов в предшествующие два десятилетия составляло не более нескольких градусов в год.

Слоистая структура композитов с упрочнением слоями из боридо-силицидных соединений MoI и Nb формировалась в результате твердофазного взаимодействия между фольгами этих металлов и покрытиями из порошковых смесей кремния с бором в соотношении Si/B=3 в процессе диффузионной сварки пакетов Mo/(Si–B) и Nb/(Si–B). Уже после диффузионной сварки при 1500°C в образовавшихся диффузионных слоях исследуемых композитов наблюдалось образование сплошных зон с тройными соединениями Mo(B,Si) и Nb(B,Si)₂, которые являлись производными от боридов MoB и NbB₂ с температурами плавления соответственно 2600°C и ~3000°C. В отличие от боридов силицид Nb₅Si₃ имеет температуру плавления, равную 2520°C, а самый тугоплавкий силицид молибдена Mo₅Si₃ – температуру плавления, равную всего 2180°C.

В связи с жаропрочностью важно отметить значимое для этого различие диаграмм состояний Nb–Si и Nb–B, которого нет в диаграммах молибдена с кремнием и бором. В Nb–Si наиболее тугоплавкий интерметаллид Nb₅Si₃ имеет меньшую концентрацию кремния, чем NbSi₂ со значительно меньшей температурой плавления. Поэтому для достижения высокой прочности при высоких температурах используется первое из химических соединений Nb₅Si₃ с минимальной для системы Nb–Si концентрацией кремния. Корреляция – чем выше температура плавления упрочняющей фазы, тем лучше жаропрочность – давала соотношение: интерметаллиду с минималь-

ной концентрацией Si соответствовала более высокая прочность (кстати, не только при высокой температуре, но и при комнатной).

В диаграмме состояний Nb–В имеем обратное соотношение температуры плавления боридов и содержания в них бора. Борид NbB_2 с наибольшей концентрацией бора плавится при $\sim 3000^\circ\text{C}$, NbB – при $\sim 2300^\circ\text{C}$ и Nb_3B_2 – при $\sim 1900^\circ\text{C}$.

По нашим экспериментальным данным известно, что интерметаллические соединения A_nB_m с большим содержанием элемента В неустойчивы в диффузионных процессах и стремятся преобразоваться в соединения с меньшей концентрацией В-элемента. Каким образом это скажется на характеристиках прочности композита, предстоит определить экспериментальным путём.

И основные выводы по разделу.

1. Впервые методом твердофазного взаимодействия в процессе диффузионной сварки многослойных пакетов, составленных из тонких фольг молибдена и ниобия с (Si–В)-покрытием получены композиты со слоистой структурой, содержащей в качестве потенциальных упрочняющих фаз интерметаллические соединения тугоплавких металлов ниобия и молибдена с бором и кремнием.

2. Исследования носят «пилотный» характер. Оба композита имеют резервы в части повышения трещиностойкости. Необходимы также исследования по сопротивлению ползучести при высоких температурах и оптимизация исходного состава и режимов диффузионной сварки, которые определяют направления дальнейших исследований.

Плотность и модуль упругости композитов

Плотности материалов определялись гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде.

Определение модуля упругости проводилось путем измерения резонансных частот поперечных колебаний образцов в форме балок постоянного по длине прямоугольного поперечного сечения [23]. Измерения проводились на установке, собранной на базе промышленного вибрационного электродинамического стенда ВЭДС-10А [24] с добавлением оснастки для закрепления образцов и частотомера. Модуль упругости E вычислялся по формуле [25]:

$$E = \frac{48\pi^2 f^2 l^4 \rho}{3.52h^2},$$

где f – частота резонанса поперечных колебаний образца, l – длина образца, h – высота образца, ρ – плотность материала.

В табл. 3 приведены результаты измерений плотности и модулей упругости трех испытываемых здесь композитных материалов.

Таблица 3 – Плотности и модули упругости композитных материалов

Материал	Ni–Al	Nb–Si–B	Mo–Si–B
Плотность, кг/м^3	7460	7220	8570
Модуль упругости, ГПа	223	127	272

Наличие в структуре композитов интерметаллидов приводит к понижению их плотности в сравнении с базовыми металлами – никелем (плотность 8900 кг/м^3), ниобием (8570 кг/м^3) и молибденом (10200 кг/м^3), а также к повышению модуля упругости Ni–Al (модуль упругости никеля 202 ГПа) и Nb–Si–B (модуль упругости ниобия 106 ГПа).

Заключение

В представленном обзоре на примере получения жаропрочных композиционных слоистых материалов с высокими характеристиками, не уступающими композитам и сплавам, полученным другими способами, в том числе и плавильными методами, продемонстрирована лишь малая часть «жаропрочных» примеров твердофазной технологии. Предлагаемый метод был успешно опробован на жаропрочных композитах из Nb/(Al и Al-сплавы), Nb/Si, Ti/(Al и Al-сплавы), слоистых Nb-композитах с

упрочняющими слоями из карбидов ниобия, а также жаропрочных композитах из высокоэнтропийных сплавов с интерметаллическим упрочнением слоями алюминидов.

В активе научного коллектива, который представляют авторы этой главы, есть и другие успешные примеры применения развиваемой технологии – это многослойные сверхпроводящие композиты на основе интерметаллического соединения Nb_3Sn , стабилизированные медью, с закреплением сверхпроводящих вихрей на наноразмерных слоях меди с небольшим содержанием олова. А также сверхпроводящие композиционные материалы с наноразмерными слоями из сплава $Nb_{50}Ti$ и Nb , изготовленные сваркой и последующей пакетной прокаткой многослойных заготовок $Nb_{50}Ti/Nb$. Последнее достижение твердофазной технологии – это получение многослойной сверхпроводящей ленты со структурой чередующихся слоев сплава $Nb_{50}Ti$ и ниобия. Ленты имели наружную и внутреннюю Cu -стабилизацию, защищенную от взаимодействия с титаном ниобиевыми экранами. Научная и технологическая новизна проекта заключалась в том, что исходным композитом на первом этапе диффузионной сварки был композит из фольг чистых Nb и Ti – Nb/Ti .

Список литературы:

1. Колобов, Ю.Р. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением / Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов, Н.А. Конева, К.Б. Поварова, Г.П. Грабовецкая, В.П. Бунтушкин, О.А. Базылева, С.А. Мубояджян, С.А. Будиновский. Под научной редакцией Е.Н. Каблова и Ю.Р. Колобова – М.: Издательский Дом МИСиС, 2008. – 328 с.
2. Светлов И.Л., Епишин А.И., Пирогов Е.Н. Влияние остаточных напряжений на ползучесть эвтектических композитов // Механика композитных материалов, 1985, №4, с. 624–632.
3. Светлов И.Л. Высокотемпературные $Nb-Si$ -композиты // Материаловедение, 2010, №9, с. 29–38.
4. Akio Nishimoto, Katsuya Akamatsu. Preparation of homogeneous $Nb-Al$ intermetallic compound sheet by multi-layered rolling and subsequent heat treatment // Materials Science Forum, 2010, v. 634–642, p. 1390–1393.
5. Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П., Строганова Т.С., Желтякова И.С., Прохоров Д.В., Гнесин И.Б., Кийко В.М., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Некрасов А.Н. Структура и механические свойства жаропрочного сплава системы $Nb-Si$ эвтектического состава, полученного методами направленной кристаллизации // Деформация и разрушение материалов. 2012, № 12, с. 2–8.
6. Строганова Т.С., Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Прохоров Д.В., Желтякова И.С., Гнесин И.Б., Светлов И.Л. Влияние титана и молибдена на структуру и механические свойства *in-situ* композита на основе системы ниобий-кремний // Известия РАН. Серия физическая, т. 80, №9, 2015, с. 1302–1306.
7. Светлов И.Л., Кузьмина Н.А., Нейман А.В., Исходжанова И.В., Карпов М.И., Строганова Т.С., Коржов В.П., Внуков В.И. Влияние скорости кристаллизации на микроструктуру, фазовый состав и прочность *in-situ* композита Nb/Nb_5Si_3 // Известия РАН. Серия физическая, т. 80, №9, 2015, с. 1296–1301.
8. Jain P., Kumar K.S. Tensile Creep of $Mo-Si-B$ Alloys // Acta Mater., 2010, v. 58, N 6, p. 2124–2142.
9. Коржов В.П., Ершов А.Е., Строганова Т.С., Прохоров Д.В. Структура и механические свойства многослойного композита из ниобия с карбидным упрочнением, полученного диффузионной сваркой // Деформация и разрушение материалов. 2015, № 7, с. 22–29.
10. Pouchou J.L., Pichoir F. A new model for quantitative X-ray microanalysis. I. Application to the analysis of homogeneous samples // Recherche Aerospatiale, 1984, v. 3, p. 13–38.
11. Рудицин, М.Н. Справочное пособие по сопротивлению материалов / М.Н. Рудицин, П.Я. Артемов, М.И. Любошиц – Минск: Вышэйшая школа, 1970. – 628 с.
12. Броек, Д. Основы механики разрушения / Д. Броек – М.: Высшая школа, 1980. – 368 с.

13. Mileiko S.T., Kiiko V.M., Kolchin A.A., Korzhov V.P., Prokopenko V.M. Oxide-fibre/Ni-based matrix composites – II: mechanical behavior // Composites Science and Technology, 2002, т. 62, с. 181–193.
14. Коржов В.П., Карпов М.И., Кийко В.М. Многослойный композит на основе никеля, армированный интерметаллидными слоями // Физика и техника высоких давлений, 2010, т. 20, №4, с. 101–108.
15. Коржов В.П., Кийко В.М., Карпов М.И. Структура многослойного Ni/Al-композита, полученного диффузионной сваркой // Материаловедение, 2011, №12, с. 34–37.
16. Карпов М.И., Коржов В.П., Кийко В.М., Прохоров Д.В., Толстун А.Н. Влияние термообработки под давлением на структуру слоистых композитов Ni/Al // Перспективные материалы, 2011, спец. вып. №13, с. 704–711.
17. Кийко В.М., Коржов В.П. Трещиностойкость слоистых Ni–Al композитов // The sixth International conference «Deformation & fracture of materials and nanomaterials». Conference proceedings. VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 10–13 ноября 2015 г. Сборник материалов. DFMN-2015. М.: ИМЕТ РАН, 2015, с. 585–587.
18. Коржов В.П., Кийко В.М. Структура и механические свойства слоистых композитов Ni/Al с упрочнением интерметаллидами // Деформация и разрушение материалов, 2015, №6, с. 6–11.
19. Иванов, Д.А. Дисперсноупрочненные слоистые неорганические композиционные материалы: учебное пособие / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин – М.: МГИУ, 2010. – 230 с.
20. Кийко В.М., Коржов В.П. Механические свойства слоистых композитов на основе Ni–Al / Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва, 10–13 ноября 2015 г. Сборник материалов. DFMN-2015. М.: ИМЕТ РАН, 2015, с. 583–585.
21. Гринберг, Б.А. Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение / Б.А. Гринберг, М.А. Иванов – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 360 с.
22. Засуха, П.Ф. Биметаллический прокат / П.Ф. Засуха, В.Д. Корщиков, О.Б. Бухвалов, А.А. Ершов – М.: Изд-во «Металлургия», 1971. – 264 с.
23. Кийко В.М., Спиридонов Л.С. Экспериментальное определение упругих характеристик волокнистых композитов // Механика композитных материалов, 1986, № 3, с. 531–536.
24. Вибрационный электродинамический стенд ВЭДС-10А – М.: Союзточмашприбор, 1973.
25. Феодосьев, В.И. Соппротивление материалов / В.И. Феодосьев – М.: «Наука», 1979. – 560 с.