

УДК 669.018.4

ТУГОПЛАВКИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ МОЛИБДЕНА, НИОБИЯ, ХРОМА — ОСНОВА НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ (ОБЗОР)

©2024 г. А.В. Касимцев, С.Н. Юдин, С.С. Володько

ООО «Метсинтез»,
E-mail: Sergey-USN@mail.ru

Поступила в редакцию 25 декабря 2023 г.

После доработки 5 марта 2024 г. принята к публикации 11 марта 2024 г.

Эффективность газотурбинных двигателей (ГТД) напрямую связана с повышением температуры рабочего газа и, следовательно, рабочих температур во всех контурах установки. Интенсивное развитие инженерии ГТД требует разработки жаропрочных конструкционных материалов нового поколения, способных превзойти по жаропрочности современные никелевые суперсплавы. В качестве потенциальных кандидатов рассмотрены современные тугоплавкие интерметаллиды, такие как Nb_3Al , Mo_3Si , Mo_3Al , Nb_5Si_3 , Cr_2Ta и др. Несмотря на высокую жаростойкость и жаропрочность, данные фазы обладают низкой трещиностойкостью даже при высоких температурах, в свете чего возникает необходимость в создании композитных структур, таких как интерметаллид + твердый раствор. Проведен сравнительный анализ механических свойств и жаростойкости композиционных структур интерметаллид + металлическая матрица. Более подробно рассмотрена система $Cr-Cr_2Ta$, которая обладает высокой жаростойкостью, что дает предпосылки для создания жаропрочных сплавов нового поколения для замены существующих никелевых суперсплавов. Отмечено, что порошковая металлургия представляет собой конкурентоспособную технологию по сравнению с методами литья. В частности, представлены данные о современном состоянии в области металлотермического синтеза тугоплавких интерметаллидов.

Ключевые слова: интерметаллид; порошковая металлургия; жаропрочность; жаростойкость; свойства; обзор.

Одна из фундаментальных задач современного материаловедения — создание жаропрочных конструкционных материалов нового поколения, способных обеспечить повышение ресурса работы действующих и создание новых высокоэффективных газотурбинных двигателей (ГТД), стационарных энергетических установок (ЭУ), теплотехнического оборудования, реактивных и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных (ГПВРД) и жидкостных ракетных (ЖРД) двигателей. Эффективность двигателей и установок возрастает с повышением температуры рабочего газа, а следовательно, и рабочих температур ($t_{\text{раб}}$) наиболее теплонагруженных деталей.

Тема разработки новых жаропрочных материалов является весьма актуальной и достаточно широко представлена в зарубежной научно-технической литературе. В России наиболее важные моменты современных

разработок представлены в статьях и обзорах российских специалистов, в основном из ВИАМ и ИФТТ РАН [1—7].

Ведущую роль в создании новых высокотемпературных ГТД и ЭУ играют наиболее передовые двигателестроительные компании в мире — General Electric и Pratt & Whitney (США), Rolls-Royce (Великобритания), Snecma (Франция), а также двигателестроительные компании России. Следует отметить дальнейшее повышение достигнутой температуры газа на входе в турбину 1770 К.

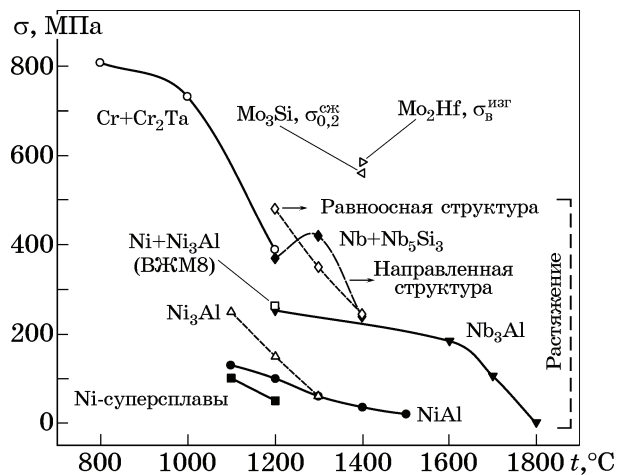
Современные жаропрочные сплавы на основе никеля [8] обладают высокими прочностными характеристиками, стойкостью к ползучести и к окислению при максимальных температурах 1000—1100 °С. При изготовлении лопаток и других компонентов горячего тракта ГТД широко применяется технология точного литья и направленной кристаллизации с получением монокристалли-

ческой структуры. В России, США, Японии активно ведутся работы по повышению уровня свойств монокристаллических сплавов при дополнительном легировании тугоплавкими металлами (W, Mo, Ta, Re, Ru, Ir), однако при этом растут плотность сплавов и их стоимость. Исходя из особенностей твердорастворного и дисперсионного упрочнения γ' -фазами (на основе интерметаллида Ni_3Al), никелевые жаропрочные сплавы становятся неэффективными при более высоких температурах, в частности из-за относительно низкой температуры плавления $\sim 1300^\circ C$ и, следовательно, низкой температуры сольвуса для интерметаллида Ni_3Al . Необходимы новые жаропрочные сплавы, способные работать при температурах выше $1200^\circ C$ и заменить традиционные никелевые суперсплавы. Анализ научно-технической информации, в основном зарубежной, показал, что наиболее перспективными и востребованными являются материалы на основе таких тугоплавких интерметаллидов, как Nb_3Al , Mo_3Si , Mo_3Al , Nb_5Si_3 , Cr_2Ta и др. Считается, что одним из главных критериев, определяющих жаропрочные свойства материала, является его температура плавления. В связи с этим перечисленные соединения, имеющие высокие температуры плавления (более $2000^\circ C$, табл. 1), представляют интерес в качестве основы материалов, которые, очевидно, будут обладать высокой жаропрочностью.

Применение указанных интерметаллидов в чистом виде в качестве конструкционных материалов проблематично из-за их высокой хрупкости, которая сохраняется вплоть до температур $1100\text{--}1200^\circ C$. Однако тугоплавкие интерметаллиды представляют интерес

в качестве основы композиционных сплавов (композиатов) типа интерметаллид (упрочняющая фаза) + твердый раствор (пластифицирующая фаза), в которых пластифицирующая фаза должна повышать надежность композиции в целом. Возможности создания таких композиатов определяются согласно диаграммам состояния соответствующих систем наличием равновесия между твердым раствором на основе переходного металла и интерметаллидом. Достоинством систем Nb-Al, Mo-Al, Mo-Si, Mo-Hf, Cr-Ta является то, что прочные и тугоплавкие интерметаллиды (Nb_3Al , Mo_3Al , Mo_3Si — структурный тип A15 и Cr_2Ta , Mo_2Hf — фаза Лавеса) граничат с твердым раствором на основе ниобия, молибдена и хрома. Соответственно имеется реальная возможность создания оптимальной микроструктуры сплава, прочность которого обеспечивается в основном интерметаллидом, а твердый раствор гарантирует повышение пластичности материала.

Некоторые высокотемпературные свойства тугоплавких интерметаллидов и жаропрочных композиатов в сравнении со свойствами существующих никелевых суперсплавов представлены на фиг. 1 и в табл. 2.



Фиг. 1. Высокотемпературные свойства тугоплавких интерметаллидов, жаропрочных композиатов и существующих никелевых жаропрочных сплавов

Таблица 1
Температура плавления $t_{пл}$, $^\circ C$, тугоплавких интерметаллидов на основе ниобия, молибдена, хрома

Nb_3Al	Nb_5Si_3	Mo_3Al	Mo_3Si	Mo_2Hf	Cr_2Ta
~ 2060	~ 2520	~ 2150	~ 2025	~ 2165	~ 2020

Таблица 2

Рабочие температуры современных никелевых жаропрочных сплавов и новых перспективных материалов [4—7, 9]

Основа	Сплав, система	Предельная $t_{раб}$, $^\circ C$	Структура
Ni	$Ni+Ni_3Al$ (+W, Mo, Ta, Re, Ru, Ir)	1150	35% γ (легированный Ni) + 60% γ' (легированный Ni_3Al) + 5% MeC (TaC и NbC)
Nb	Nb-24, 7Ti-8, 2Hf-2, 0Cr-1, 9Al-16, 0Si	До 1400	Легированный Nb + интерметаллид Nb_5Si_3
Mo	Mo-Si-B-Cr-TiC	>1400	Легированный Mo + Mo_3Si + Mo_5SiB_2 + Ti_5Si_3 + TiC

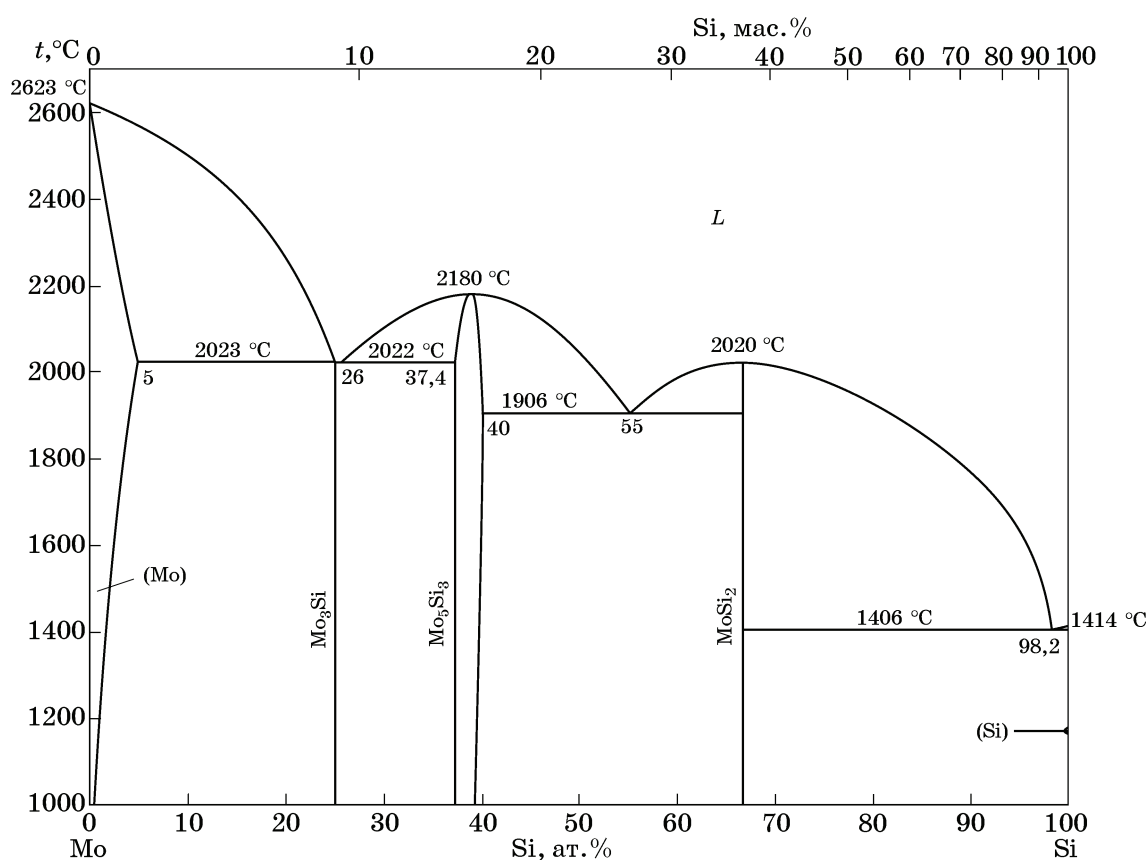
Анализ данных показывает, что прочностные свойства как самих тугоплавких интерметаллидов (Mo_3Si , Nb_5Si_3 , Nb_3Al , Cr_2Ta , Mo_3Al , Mo_2Hf), так и композитов с их участием ($\text{Nb-Nb}_5\text{Si}_3$, $\text{Mo-Mo}_3\text{Si}$, $\text{Cr-Cr}_2\text{Ta}$) существенно превосходят свойства никелевых жаропрочных сплавов при температурах 1200 °С и более. В настоящее время наибольшая публикационная активность связана с разработкой сплавов на основе силицидов молибдена и ниобия.

Далее будут рассмотрены некоторые перспективные системы жаропрочных интерметаллидов и сплавов на их основе и приведены их физические и механические свойства.

Система Mo-Si. Данная система — перспективный кандидат на замену никелевых жаропрочных сплавов с дисперсионным упрочнением благодаря тому, что в ней возможно получение композитных структур твердый раствор на основе молибдена + упрочняющая фаза Mo_3Si (фиг. 2), которая имеет высокую температуру плавления на уровне 2025 °С.

Пластичность самого интерметаллида Mo_3Si очень низкая из-за наличия одной системы скольжения $\langle 100 \rangle \{001\}$ в низкосимметричной структуре A15. По этой причине

трещиностойкость Mo_3Si находится на уровне 2—4 МПа·м^{1/2} [11], однако это также определяет его высокое сопротивление ползучести из-за ограничения движения дислокаций. Примерно аналогичная ситуация наблюдается для остальных промежуточных соединений в данной системе: Mo_5Si_3 и MoSi_2 (структурный тип D8_m и C11_b соответственно). Интерметаллид Mo_3Si имеет достаточно выраженную анизотропию температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), что приводит к образованию трещин при нагревании. Исходя из этого в работе [11] показано, что предел текучести в гетерогенной структуре возрастает при наличии выделений твердого раствора молибдена по границам фазы Mo_3Si с заведомо меньшим пределом текучести, т.е. нарушается закон аддитивности за счет аккомодации напряжений пластичной фазой в виде твердого раствора молибдена. То же касается и остальных промежуточных соединений в системе Mo-Si. В связи с этим большую популярность получили именно композиты, состоящие из твердого раствора на основе молибдена и упрочняющей фазы, в том числе легированные бором.



Фиг. 2. Фазовая диаграмма Mo-Si [10]

Известно, что молибден и сплавы на его основе нуждаются в наличии защитных покрытий, предотвращающих окисление молибдена с образованием летучего MoO_3 . Наиболее высокой жаростойкостью обладает соединение MoSi_2 , однако оно имеет худшее сопротивление высокотемпературной ползучести среди других интерметаллидов системы Mo-Si. Согласно литературным данным наилучшим сопротивлением ползучести отличается интерметаллид Mo_5Si_3 , однако, несмотря на высокое соотношение кремния к молибдену, скорость его окисления довольно высока, а процесс окисления описывается линейным законом и константа скорости окисления составляет порядка $100 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ при 1200°C [12]. В патенте США 1997 г. был предложен метод повышения жаростойкости композитов Mo-Si путем легирования их бором (0—39,4 ат.%) [13]. Легирование бором приводит к образованию на поверхности композита пленки борсиликатного стекла ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$), при этом окисление контролируется диффузией кислорода через пленку, вязкость которой зависит от содержания в ней оксида бора, что определяет скорость ее эрозии при воздействии потоков газа, в том числе летучего MoO_3 на начальных этапах окисления, и, следовательно, определяет жаростойкость всего композита [14,15]. При этом чем выше вязкость пленки, тем больше сопротивление высокотемпературному окислению. Бор также приводит к образованию фазы Mo_5SiB_2 (фаза T2), сопротивление ползучести которой лучше, чем у Mo_3Si , Mo_5Si_3 и MoSi_2 [16—21]. К тому же фаза Mo_5SiB_2 имеет менее выраженную анизотропию ТКЛР ($\alpha_c/\alpha_a = 1,4$, что меньше, чем у Mo_5Si_3 и Mo_3Si (~2,2) [22].

Трещиностойкость соединений Mo_5Si_3 , MoSi_2 и Mo_5SiB_2 , как и Mo_3Si , находится на уровне $2\text{—}5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [11, 23, 24], поэтому композиты на основе интерметаллидной матрицы с низким содержанием фазы твердого раствора (Мо) практически неприменимы [25]. В случае композитов Mo- Mo_3Si - Mo_5SiB_2 , в которых количество твердого раствора (Мо) составляет существенную часть, трещиностойкость при комнатной температуре может колебаться от $7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для Mo-12Si-8,5В до $21 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ для Mo-20Si-10В (ат.%), что приближается к показателям для никелевых жаропрочных сплавов [26—28]. Наибольшие значения трещиностойкости достигаются в

композитах с сообщающейся молибденовой матрицей, в которой работа распространения трещины возрастает.

Композиты системы Mo-Si получают как порошковой металлургией [28—30], так и методом дуговой плавки в вакууме с нерасходуемым электродом [26, 27, 31]. Преимущества порошковой металлургии в основном состоят в том, что удается регулировать размеры зерен, применяя такие технологии, как механическая активация порошков и дальнейшее горячее одностороннее прессование или горячее изостатическое прессование. Кроме того, можно достаточно точно формировать необходимое соотношение фаз в сплаве (твердого раствора молибдена (Мо) и интерметаллидной составляющей) с получением однородной структуры композита.

Прочностные свойства жаропрочных сплавов Mo-Si превосходят таковые для сплавов Ni-Al с дисперсионным упрочнением. Предел прочности сплава Mo-12Si-8,5В на изгиб при 1200°C составляет 553 МПа, трещиностойкость — $18,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [27]. В сплаве Mo-9,4Si-13,8В с содержанием твердого раствора молибдена на уровне 40—50 об.% удается достичь предел текучести ~550 МПа при растяжении, температуре 1400°C и скорости деформации 10^{-3} с^{-1} . Однако все интерметаллиды и сплавы системы Mo-Si имеют высокий показатель скоростной чувствительности и, например, для сплава Mo-9,4Si-13,8В предел текучести при скорости деформации 10^{-4} с^{-1} снижается до 138 МПа. При этом относительное удлинение возрастает от 15 до 88 %, а энергия активации деформации была определена, в свою очередь, как 740 кДж/моль [29]. Легирование ниобием в количестве 19,5 ат.% сплава Mo-12Si-8,5В позволяет повысить энергию активации деформации с 295 до 489 кДж/моль, а напряжения течения на установившейся стадии деформации при высокотемпературных испытаниях возрастают с ~220 до 420 МПа [31]. Предположительно, такой эффект вызван твердорастворным упрочнением, а именно снижением коэффициентов диффузии и увеличением напряжений Пайерлса—Набарро. По данным [30] сплавы Mo-10Si-14В-3Hf и Mo-9Si-8В-3Hf (ат.%), полученные методом порошковой металлургии, демонстрируют напряжения течения соответственно 560 и 280 МПа при температуре 1400°C и скорости деформации $2\cdot 10^{-2}$ и $5\cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. При скорости

деформации 10^{-4} с^{-1} напряжение течения для сплава Mo-10Si-14B-3Hf составило 276 МПа и удлинение 106%, а для сплава Mo-9Si-8B-3Hf эти показатели 60 МПа и 410% при 1560 °С и скорости деформации $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, т.е. наблюдается эффект сверхпластичности.

В трехфазных сплавах Mo-Si-B+ЛЭ (легирующий элемент) с количеством молибденовой матрицы от ~30 об.% энергия активации ползучести составляет 300—500 кДж/моль и показатель степени n варьируется от 2 до 5, что совпадает с энергией активации самодиффузии молибдена (~405 кДж/моль) и говорит о таких механизмах ползучести, как скольжение и переползание дислокаций. Следовательно, процессы ползучести во многом контролируются диффузией атомов молибдена в молибденовой матрице.

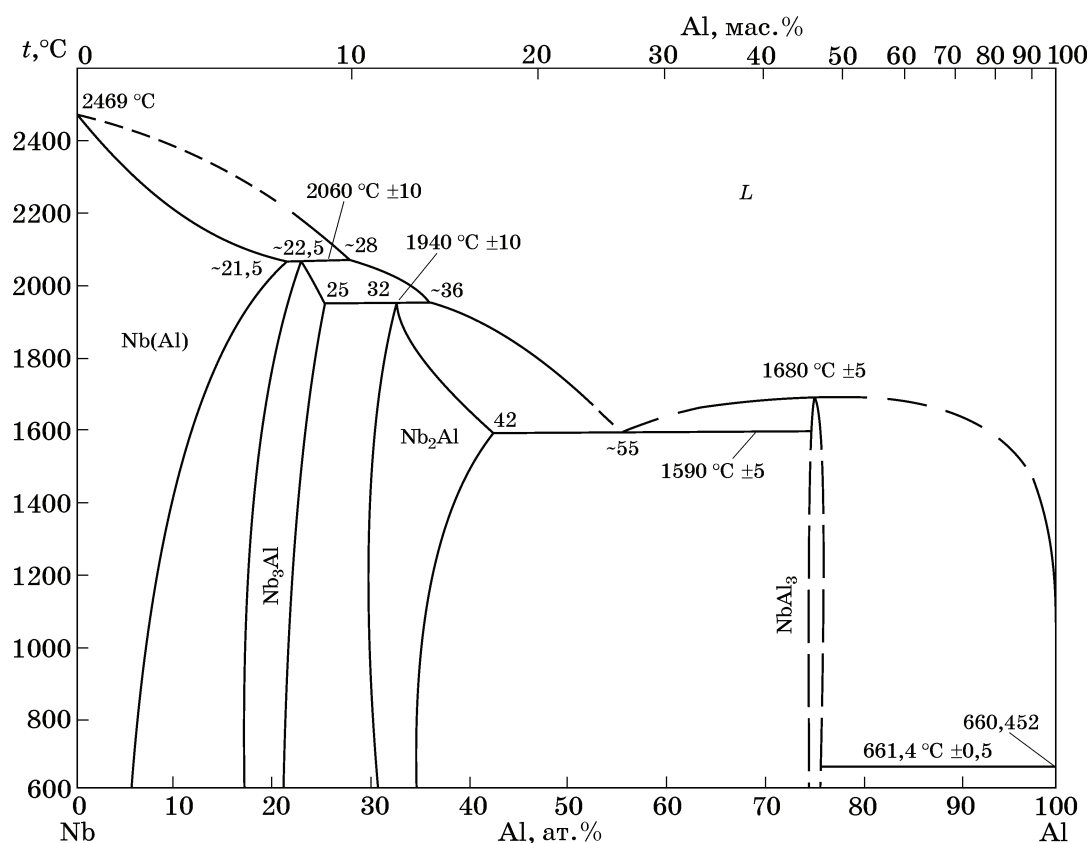
Таким образом, для композитов системы Mo-Si можно констатировать, что, с одной стороны, для достижения высокого сопротивления ползучести необходимо иметь в структуре изолированные интерметаллидной фазой зерна фазы твердого раствора (Mo), однако, с другой стороны, это приводит к низким пластичности и надежности при комнатной температуре. Следовательно, необходима структурная оптимизация для получения наиболее желаемого сочетания надежности и высокотемпературной длительной прочности. В связи с этим наиболее перспективными являются трехфазные композиты ((Mo)+Mo₃Si+Mo₅SiB₂), обеспечивающие сочетание высокотемпературной прочности и приемлемой надежности при низких температурах.

Система Mo-Al. Согласно фазовой диаграмме в системе Mo-Al интерес представляет тугоплавкий интерметаллид Mo₃Al, область существования которого граничит с двухфазной областью твердый раствор (Mo) + Mo₃Al в широком температурном интервале вплоть до температуры плавления Mo₃Al ~2150 °С. При обзоре научно-технической информации найдено лишь несколько работ, в которых приведены некоторые механические свойства алюминида Mo₃Al. Информации о прочностных свойствах чистого интерметаллида Mo₃Al не найдено. В работе [32] с привлечением метода из первых принципов (first-principles calculations) рассчитано, что модуль сдвига для Mo₃Al равен 123,5 ГПа, а модуль упругости — 312,3 ГПа. Для сравнения, модуль нормальной упругости чистого молибдена равен 329 ГПа. В экспериментальной работе [33] мето-

дом наноиндентирования определен уровень механических свойств наноструктурированного композита Mo₃Al + 15 об.% Al₂O₃: твердость по Виккерсу 18,4 ГПа; модуль упругости 227 ГПа; предел текучести 620 МПа. Данный композит получали методом механического легирования с последующим вакуумным отжигом при 900 °С. Косвенно о высоких упругих константах, твердости и прочности Mo₃Al можно судить по данным статьи [34], поскольку выделения фазы Mo₃Al вызывали заметное упрочнение сплавов на основе FeAl и Fe₃Al. Недостаточность информации по технологиям синтеза и свойствам интерметаллида Mo₃Al связаны, очевидно, со сложностями получения этого соединения.

Система Nb-Al. Данная система перспективна для разработки высокотемпературных жаропрочных сплавов. Растворение алюминия в ниобии вызывает образование тугоплавких и весьма прочных интерметаллидов: Nb₃Al и Nb₂Al, которые при температуре 1200 °С обладают пределом прочности 250—300 МПа [35]. Согласно диаграмме состояния Nb-Al (фиг. 3) [40] интерметаллид Nb₃Al имеет температуру плавления 2060 °С и граничит через двухфазную область с твердым раствором Nb(Al). Такое удачное положение интерметаллида на диаграмме состояния открывает возможность создания двухфазных сплавов, где твердый раствор Nb(Al) играет роль пластификатора, а соединение Nb₃Al — упрочняющей составляющей [36]. Если учесть данные [35] по прочности Nb₃Al и его плотности, которая составляет 7,29 г/см³ [37], то данный интерметаллид обладает удельной прочностью ~37 МПа·см³·г⁻¹, что позволяет считать его весьма конкурентным материалом при разработке новых жаропрочных сплавов. По порядку величины такая удельная прочность соответствует современным высокоэнтропийным сплавам типа AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr, MoNbTaW, HfMoTaTiZr [38] или AlNbTiVZr_{0,5}, CrNbTiVZr, AlNbTiV [39], которые обладают большими значениями кратковременной прочности при высоких температурах, хотя перспективы применения их в качестве жаропрочных материалов еще не определены.

Интерметаллид Nb₃Al, как и Mo₃Si, имеет кристаллическую решетку типа A15 и отличается высоким сопротивлением ползучести (скорость установившейся ползучести на сжатие при 1200 °С и нагрузке 100 МПа рав-



Фиг. 3. Фазовая диаграмма Nb-Al [40]

на $\sim 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) [35, 41, 42]. Существенной проблемой применения Nb_3Al в качестве самостоятельного материала является очень низкий ресурс пластичности соединения. В работах [43—45] показано, что дислокационное скольжение в кристаллах Nb_3Al осуществляется только по одной активной системе скольжения: $\langle 001 \rangle \{100\}$. Это приводит к тому, что данный интерметаллид приобретает пластичность при температурах $> 1200^\circ\text{C}$, но ее уровень составляет всего $\sim 1,5\%$ (при температуре $< 800^\circ\text{C}$ пластичность Nb_3Al не превышает $0,3\%$) [46].

Другая сложность применения чистого Nb_3Al заключается в его низкой жаростойкости. Интерметаллид начинает окисляться на воздухе с 900°C , с температуры 1400°C происходит значительное увеличение скорости окисления. По достижении температуры 1500°C процесс окисления Nb_3Al становится катастрофическим, возможно даже его плавление [47].

В работах [48, 49] показано, что композиты Nb- Nb_3Al , содержащие до 35 об.% твердого раствора, демонстрируют пластичность (на сжатие) при температурах $> 1200^\circ\text{C}$ на уровне 20—30%, а при определенной скорости деформации ($< 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) — эффект сверх-

пластичности. Однако с увеличением доли твердого раствора в двухфазных сплавах прочностные характеристики снижаются. Например, для композита Nb- Nb_3Al при увеличении содержания ниобия с 0 до 35 об.% при 1200°C отмечается снижение значения $\sigma_{0,2}$ на сжатие с ~ 1000 до ~ 400 МПа.

С уменьшением сопротивления деформации при увеличении доли твердого раствора в двухфазных сплавах Nb- Nb_3Al обусловлена задача балансировки их механических свойств с целью сохранения высокой прочности при приемлемой пластичности (надежности). По данным [50—52] молибден и вольфрам, в меньшей степени тантал и титан при легировании Nb_3Al и композитов Nb- Nb_3Al повышают их высокотемпературную прочность при сохранении пластичности твердого раствора Nb(Al+ЛЭ) [53]. Особенно позитивно на твердорастворное упрочнение ниобия влияет гафний [53]. В то же время легирование сплавов Nb-Al рением, молибденом, танталом, железом и ванадием повышает жаростойкость Nb_3Al [47].

Традиционный подход к получению Nb_3Al , который сложился в конце XX в., заключается в дуговой или индукционной плавке ниобия и алюминия. Однако классичес-

кая металлургия (плавление + кристаллизация) Nb_3Al и сплавов на его основе имеет существенные недостатки [51, 54, 55]. Во-первых, из-за ликвационных процессов при кристаллизации формируются слитки с неоднородным химическим и фазовым составами. В таких неравновесных условиях в литой структуре может сохраняться большое количество примесной σ -фазы Nb_2Al (до 40 об.%) [56]. Соединение Nb_2Al дополнительно охрупчивает и без того хрупкий алюминид Nb_3Al . В результате из-за термических напряжений, возникающих при охлаждении (после кристаллизации), слитки часто покрываются трещинами и разваливаются. Во-вторых, даже в условиях плавки под давлением аргона наблюдается испарение алюминия, что усложняет процесс шихтования исходных компонентов и делает плавку несколько непредсказуемой без дополнительных отработок режимов литья. В-третьих, ниобий и алюминий отличаются высокой реакционной способностью по отношению к газообразующим примесям (O, N, C для Nb и O для Al). В результате не каждый тигель пригоден для плавки сплавов Nb-Al (вплоть до фазы Nb_3Al). В работе [54] установлено, что качественные слитки Nb-Al получаются только в тиглях из дорогих оксидов Y_2O_3 , HfO_2 и нетехнологичного CaO .

Для преодоления недостатков литья разрабатываются разные порошковые методы получения Nb_3Al : самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [57—63], механическое легирование [64—75], реакционное спекание [76—81] и металлотермия [47, 82—89].

В работах [57—60] показано, что метод СВС Nb_3Al из порошков ниобия и алюминия не позволяет получить искомую фазу, основная доля продукта приходится на соединение Nb_2Al и NbAl_3 .

При механическом легировании в режиме высоко- и низкоэнергетического размолва прямой синтез Nb_3Al (в процессе размолва) невозможен [64, 65, 68—70]. Среди прочего при механическом легировании происходят загрязнение синтезируемого порошка материалом мелющих тел [62, 73, 74], его окисление [66, 75], образование карбидов Nb_2C и NbC [67, 72, 74], если используют органический агент для предотвращения слипания частиц порошка.

При реакционном спекании для получения Nb_3Al могут использоваться либо чис-

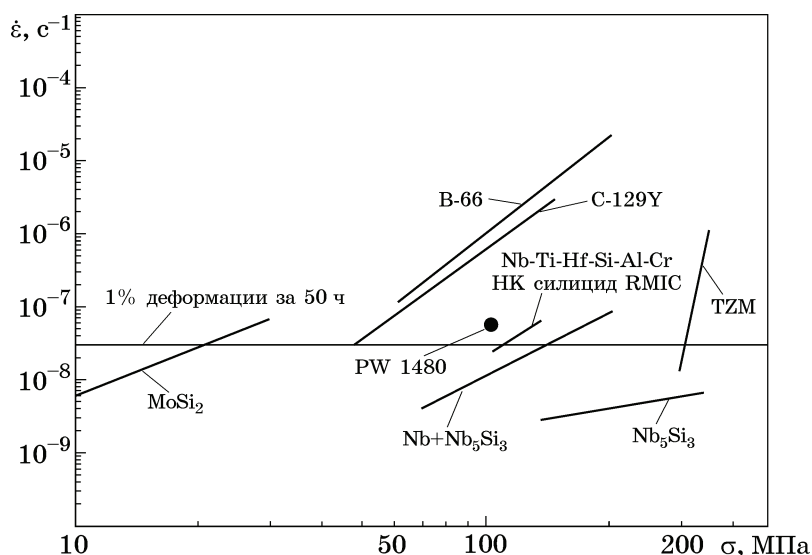
тые порошки ниобия и алюминия, либо их ленты. После прессования порошков и спекания их при 1400 °С в течение 1 ч формировался неоднородный продукт состава $\text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_2\text{Al} + \text{Nb}(\text{Al})$ [76]. В условиях реакционного спекания гомогенный Nb_3Al получается при использовании наноразмерных лент ниобия и алюминия, толщина которых не превышает соответственно 109 и 34 нм (общая толщина пакета 1 мкм) [77]. Многократная экструзия [78] или прокатка [79] фольг ниобия и алюминия с последующим отжигом при 1400—1800 °С также позволяет получать соединение Nb_3Al .

При реализации алюмотермических методов [82—85] хотя и формируются слитки Nb_3Al , но они содержат достаточно большое количество включений Al_2O_3 , что требует последующей сепарации Nb_3Al от этого оксида. Натриетермический способ [86—88], несмотря на то, что позволяет синтезировать гомогенный Nb_3Al , связан с использованием токсичных и летучих хлоридов NbCl_5 и AlCl_3 . Это существенно усложняет производственную цепочку получения этого соединения. По данным [47] все однофазные алюминиды ниобия с кислородом (<0,2 мас.%) можно получать кальциетермическим восстановлением Nb_2O_5 в присутствии Al.

В Японии в 1996 г. представили технологию изготовления лопаток турбин из порошка нелегированного соединения Nb_3Al [90]. В 1999 г. порошковым методом горячего изостатического прессования (ГИП) сферического порошка сплава, полученного га-



Фиг. 4. Лопатка турбины, полученная методом ГИП сферического порошка Nb_3Al , легированного молибденом [91]



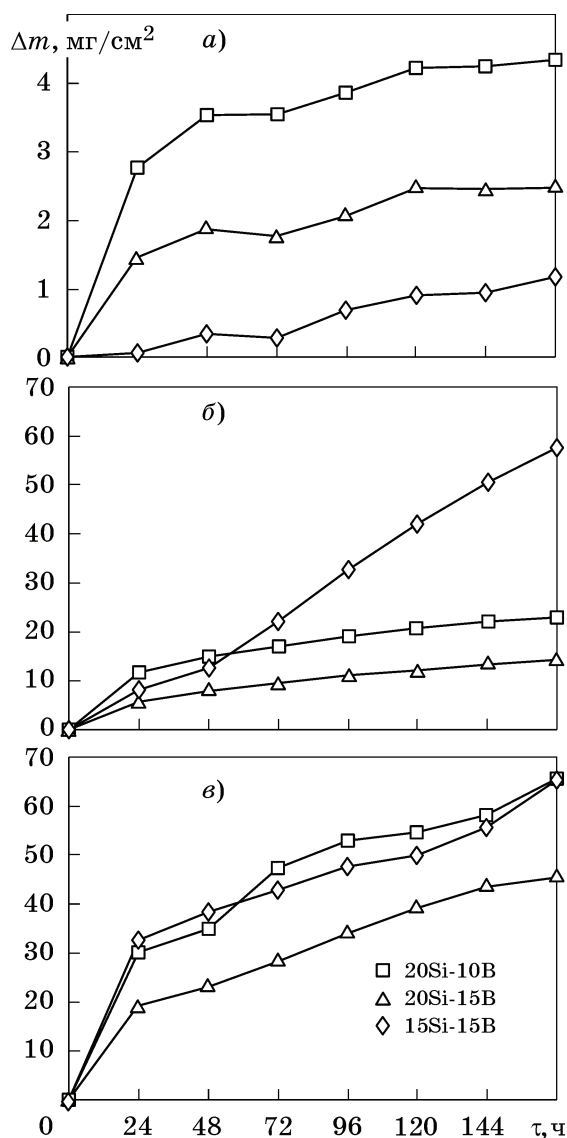
Фиг. 5. Скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ в условиях растяжения при температуре 1100 °C силицидного композита Nb-Ti-Hf-Si-Al-Cr, полученного методом направленной кристаллизации (НК), в сравнении с ползучестью при сжатии однофазного силицида Nb₅Si₃ и двухфазного композита Nb-Nb₅Si₃. Приведены также данные о ползучести при сжатии других коммерческих сплавов

зовой атомизацией расплава получена лопатка турбины из сплава (Nb,Mo)₃Al состава Nb-20Al-25Mo (ат.%) (фиг. 4) [91].

Система Nb-Si. Микроструктура жаропрочных сплавов системы Nb-Si представляет собой композит, состоящий из твердого раствора ниобия и интерметаллида Nb₅Si₃. Как и в остальных похожих системах ниобий выполняет роль пластифицирующего агента, а соединение Nb₅Si₃ — упрочняющей составляющей, обеспечивающей сопротивление ползучести. Информации о свойствах чистого интерметаллида Nb₅Si₃ крайне мало, что связано, очевидно, со сложностью его получения из-за высокой температуры плавления (~2520 °C). В работе [92] приведены данные по сопротивлению ползучести интерметаллида Nb₅Si₃ и композитов Nb-Nb₅Si₃, которые существенно превосходят аналогичные значения для других материалов, например, дисилицида молибдена MoSi₂ (фиг. 5).

Несколько больше информации по свойствам двухфазных композитов системы Nb-Si. Трещиностойкость композитов Nb-Nb₅Si₃ (Nb-16Si (ат.%)) менее 6 МПа·м^{1/2}, заметное увеличение трещиностойкости до 13—16 МПа·м^{1/2} может быть достигнуто путем легирования титаном до 40 ат.% и алюминием до 5 ат.%, а также другими ЛЭ (Cr, Hf, V, Zr) [92—97]. Направленная кристаллизация сплава Nb-22Ti-16Si-6Cr-4Hf-3Al-1,5B-0,06Y (ат.%) позволяет повысить трещиностойкость с 14 до 20—23 МПа·м^{1/2} по сравнению

с классической дуговой плавкой в вакууме [98, 99]. Такой же эффект направленная кристаллизация оказывает на прочностные свойства: предел текучести повышается с 350 до 650 МПа при температуре 1500 °C для сплава Nb-10Mo-15W-10Ti-18Si (мол.%), при этом скорость ползучести находится на уровне $1,4 \cdot 10^{-7}$ с⁻¹ при 200 МПа и 1400 °C [100]. В работе [3] было показано, что композиты Nb-Si, легированные гафнием, алюминием, хромом, превосходят никелевые монокристаллические сплавы по кратковременной и длительной прочности более чем в 2 раза. Структура таких сплавов по-прежнему представлена твердым раствором Nb(Me) + (Nb,Me)₅Si₃. Как и для композитов Mo-Si, легирование бором композитов Nb-Si приводит к повышению их жаростойкости [101, 102]. Например, добавки бора и германия в количестве до 3,7 и 7,0 ат.% уменьшают удельный прирост массы при высокотемпературных испытаниях на окисление при 1250 °C в течение 100 ч с 160 до 30 мг/см², а предел текучести при этом возрастает с 200 до 300 МПа при 1200 °C [101]. Дополнительное легирование бором и хромом сплава Nb-22Ti-16Si-3Al позволяет повысить жаростойкость и уменьшить прирост массы со 157 до 87 мг/см² при 1250 °C в течение 50 ч [103, 104]. В сплавах Nb-Si, легированных бором, удельный прирост массы при температуре 1400 °C может составлять 45 мг/см² при испытаниях до 168 ч (фиг. 6) [105].



Фиг. 6. Окисление сплавов Nb-Si, легированных бором [105], при температурах 900 (а), 1200 (б) и 1400 °C (в); Δm — удельный прирост массы; τ — длительность испытания

Система Cr-Ta. Среди прочих жаропрочных композитов система Cr-Ta, в которой присутствует фаза Лавеса типа Cr_2Ta , считается перспективной по жаропрочным и жаростойким свойствам. Главным достоинством композитов типа Cr-Cr₂Ta является высокая жаростойкость при температурах 1100—1300 °C, что позволяет применять данные материалы в окислительной среде без защитных покрытий. Структура композитов типа Cr-Cr₂Ta, как и рассмотренных выше, двухфазная и представлена твердым раствором (Cr(Me)) + интерметаллидная составляющая Cr₂Ta(Me).

Соединение Cr₂Ta конгруэнтно плавится при 2020 °C и испытывает полиморфное структурное превращение C15 (cF24) $\rightleftharpoons$ C14 (hP12) при 1660—1695 °C [106]. Соединение Cr₂Ta, как и все фазы Лавеса, имеет низкую трещиностойкость ($\sim 1,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) при комнатной температуре и хрупко разрушается [107, 108]. Поэтому в литературе встречаются эвтектические сплавы как с обычной пластинчатой структурой эвтектики, так и со структурой после направленной кристаллизации. Трещиностойкость композиций Cr-Cr₂Ta при комнатной температуре достигает 9—10 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [109]. Легирование кремнием, молибденом, алюминием повышает трещиностойкость до 18 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при комнатной температуре [109, 110], что приемлемо для практического использования ($15\text{—}20 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Для направленно закристаллизованного эвтектического сплава Cr(Ta)-Cr₂Ta (9,25 ат.% Ta) после термообработки (1200 °C, 1 сут + 1100 °C, 1 сут + 900 °C, 2 сут) получено в испытаниях на растяжение при температуре 1000 °C $\sigma_{0,2} = 487 \text{ МПа}$, $\sigma_b = 573 \text{ МПа}$, $\delta = 1,6 \%$ [111]. Условный предел текучести сплава Cr-8Ta-5Mo-0,5Ti по данным [112] равен 593 МПа, удлинение 7,6% при температуре испытаний 1000 °C, а для сплава Cr-30Fe-6,3Ta-4Mo-0,5Ti-0,3Si-0,1La эти показатели: 350 МПа и 4,4% при 1000 °C, а трещиностойкость 20 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при комнатной температуре.

В патенте США [113] представлен ряд сплавов Cr-Cr₂Ta, дополнительно легированных (ЛЭ = Mo, Ti, Si, Mg и Ce). Предел текучести данных сплавов варьируется от 200 до 320 МПа при 1200 °C, а относительное удлинение — от 9,7 до 22%. Наилучшие показатели демонстрирует состав Cr-8Ta-5Mo-0,5Ti-3Si-0,05Mg (ат.%). Также данные сплавы демонстрируют хорошую жаростойкость. При выдержке 120 ч при температуре испытаний 1100 °C удельный прирост массы составляет $\sim 4,5 \text{ мг}/\text{см}^2$ для сплава Cr-8Ta. Данный показатель снижается до $\sim 2 \text{ мг}/\text{см}^2$ для сплава Cr-8Ta-5Mo-0,2La и до $\sim 1 \text{ мг}/\text{см}^2$ для Cr-8Ta-5Mo-3Si-0,25Ge-0,2La.

Согласно работам [110, 114] основными методами производства Cr₂Ta и его сплавов являются дуговая и индукционная плавки в водоохлаждаемом тигле, для которых характерен ряд существенных недостатков. Одна из главных проблем заключается в том, что кристаллизация слитков происходит по ден-

дритному механизму [110, 114], который ведет к химической и фазовой неоднородности сплава Cr-Cr₂Ta, а также из-за высокой упругости пара хрома возможно его активное испарение.

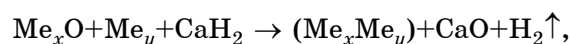
Обобщение данных. Анализ научно-технической информации по свойствам высокотемпературных интерметаллидов позволил выявить два основных момента. Первый заключается в том, что рассмотренные тугоплавкие соединения молибдена, ниобия, хрома имеют необходимый комплекс свойств, позволяющих применять их при соответствующей разработке составов в качестве жаропрочных материалов для эксплуатации при температурах выше 1200 °С. Вторым и, возможно, определяющим моментом является технологический фактор. Только разработка относительно доступной и надежной технологии позволит формировать сплав с заданными структурой и химическим составом, а также стабильно получать требуемый уровень свойств как в лабораторных, так и промышленных масштабах. Сравнение технологий литья с другими методами показывает, что литье позволяет получать композиты, но при этом следует учитывать существенные недостатки данного метода: высокие температуры плавления и реакционная активность элементов к керамическим материалам тиглей; процессы ликвации при кристаллизации, которые приводят к неравномерности состава и сложностям с легированием. Технологии получения «привязаны» к заданному (эвтектическому) составу сплава, что серьезно ограничивает номенклатуру производимых сплавов.

В связи с этим, на наш взгляд, более перспективными являются методы порошковой металлургии, при реализации которых получают тугоплавкие сплавы не «сверху» (через жидкую фазу), а «снизу» (все процессы синтеза компактных композитов заданных структуры и состава происходят в твердой фазе), что позволяет избежать серьезных недостатков литья. Кроме того, порошковые технологии обеспечивают получение сплавов с разным соотношением твердой фазы и пластифицирующей связки.

Одними из возможных вариантов являются технологии, разрабатываемые в ООО «Метсинтез» и включающие следующие основные стадии: металлотермический (гидридно-кальциевый) синтез порошков туго-

плавких интерметаллидов из оксидного сырья и последующую их консолидацию до компактного состояния методами прессования, спекания, горячей деформации, аддитивного синтеза и др.

Получение порошковых сплавов гидридно-кальциевым методом заключается в приготовлении шихты, состоящей из смеси гидроксида кальция, оксидов и порошков металлов, нагреве шихты и ее выдержке при температуре, не превышающей 1200 °С. При этом в шихте протекают процессы, результат действия которых формально можно представить в виде следующей схемы:



где (Me_xMe_y) — интерметаллиды, твердые растворы либо их смеси. Количество оксидов Me_xO и металлов Me_y, участвующих в данной реакции, может быть любым: $x = 1 \div n$, $y = 1 \div m$. Например, если исходная шихта содержит три разных оксида (Me_xO = TiO₂ + Nb₂O₅ + HfO₂) и два разных металла (Me_y = Fe + Co), то левая часть схемы приводится к виду: TiO₂ + Nb₂O₅ + HfO₂ + Fe + Co + CaH₂. Продукты реакции обрабатывают водой и кислотой для удаления оксида кальция, а полученный порошок сплава заданного состава подвергают сушке и рассеиву. В табл. 3 представлены результаты фазового анализа синтезированных в ООО «Метсинтез» гидридно-кальциевых порошков тугоплавких интерметаллидов. Фазовый состав интерметаллидов содержит практически 100% основной фазы, дисперсность порошков не превышает 50 мкм.

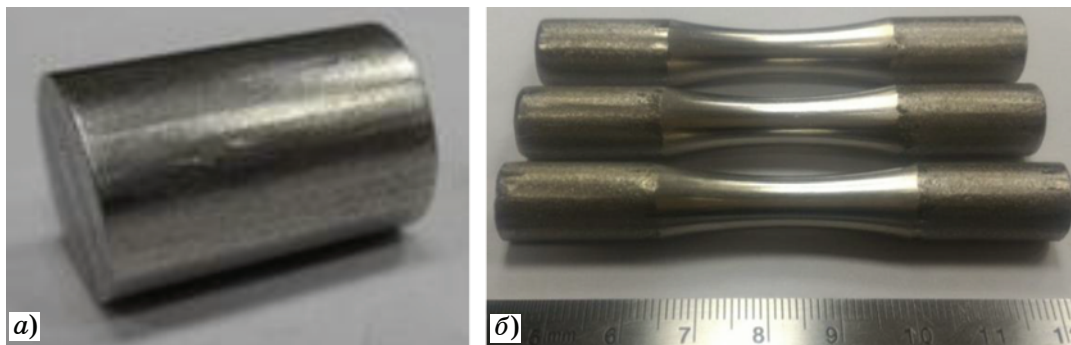
Далее представлены результаты механических испытаний некоторых интерметаллидов и сплавов на их основе.

Интерметаллид Nb₃Al. Компактные образцы Nb₃Al, полученные прессованием и вакуумным спеканием при 1700 °С гидридно-кальциевого порошка, характеризовались полиэдрическим зерненным строением и пористостью не более 2% [115]. Средний размер зерна составлял 27±1 мкм. Согласно данным рентгеновского анализа материал содержал 95 мас.% Nb₃Al, остальное — твердый раствор Nb(Al).

Высокотемпературные механические испытания образцов (фиг. 7) показали, что интерметаллид Nb₃Al в спеченном состоянии (без термомодеформационной обработки) отли-

Фазовый состав гидридно-кальциевых порошков тугоплавких интерметаллидов

Материал	Фаза (пр. гр.)	Содержание, об. %	Период, нм
Cr ₂ Ta	Cr ₂ Ta (<i>Fd$\bar{3}m$</i>)	~95	$a = 0,6962(3)$
	Cr (<i>Im$\bar{3}m$</i>)	<5	$a = 0,2879(2)$
	Ta (<i>Im$\bar{3}m$</i>)	Следы (<1%)	—
	TaC (<i>Fm$\bar{3}m$</i>)	Следы (<1%)	—
Nb ₃ Al	Nb ₃ Al (<i>Pm$\bar{3}n$</i>)	100	—
Mo ₃ Si	Mo ₃ Si (<i>Pm$\bar{3}n$</i>)	95	$a = 4,884(3)$
	Mo (<i>Im$\bar{3}m$</i>)	5	$a = 3,141(5)$
Nb ₅ Si ₃	Nb ₅ Si ₃ (<i>P63/mcm</i>)	10	$a = 7,536(3)$ $c = 5,257(6)$
	Nb ₅ Si ₃ (<i>I4/mcm</i>)	90	$a = 6,569(2)$ $c = 11,889(3)$



Фиг. 7. Образцы для определения высокотемпературной прочности: *a* — на сжатие (цилиндр диаметром 6, длиной 9 мм); *б* — на растяжение

чается повышенным сопротивлением ползучести и относительно высокими прочностными свойствами в интервале температур 1273—1673 К (1000—1400 °С). Определено, что при температуре 1533 К (1260 °С) и внешнем напряжении 350 МПа скорость установившейся ползучести составляет $6,77 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (фиг. 8). При гомологической температуре $0,67T_{\text{пл}}$ (~1300 °С) и скорости деформирования 10^{-3} с^{-1} определены: предел текучести на сжатие 430 МПа [116, 117], предел прочности на растяжение 160 МПа [118]. Из данных на фиг. 8, *б*, *в* следует, что порошковый материал Nb₃Al по уровню прочностных свойств не уступает литературным аналогам, в том числе легированным. Показатель степени в уравнении ползучести $n \approx 2$, а энергия активации ползучести равна 445 кДж/моль. Это свидетельство того, что наиболее вероятный механизм ползучести — скольжение винтовых дислокаций.

Более подробные данные о технологии гидридно-кальциевого синтеза, консолидации

и свойствах интерметаллида Nb₃Al приведены в работе [115].

Система Cr-Ta-W. Гидридно-кальциевым методом получен порошок Cr-Ta-W, содержащий 20 мас.% Ta, 3,90 мас.% W, $\Sigma (\text{O} + \text{N} + \text{C}) < 0,2 \text{ мас.}\%$. Фазовый состав порошка соответствует структуре следующего композита: пластифицирующая фаза на основе хрома + интерметаллид Cr₂Ta (табл. 4).

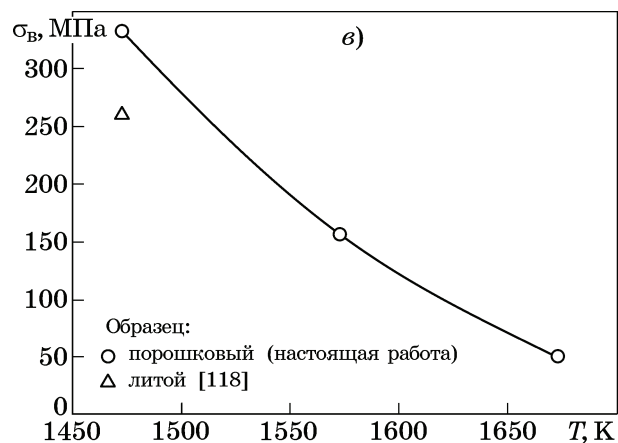
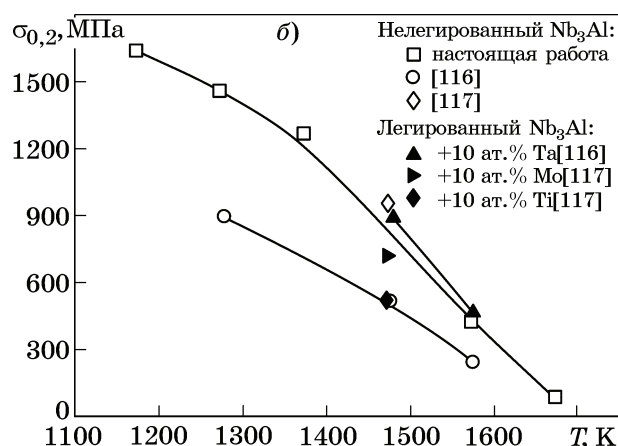
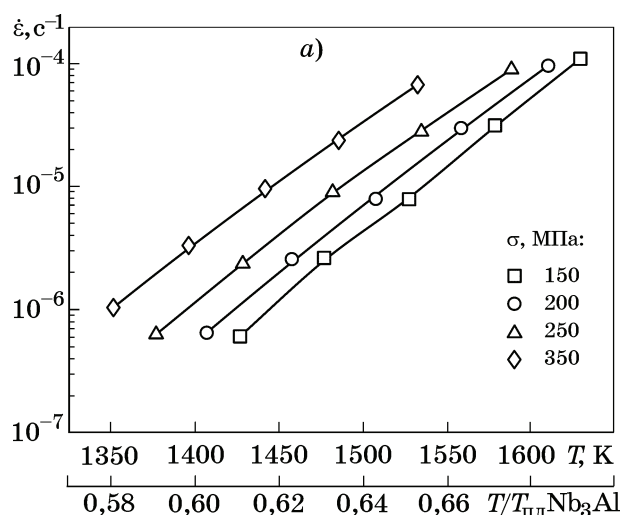
Консолидацию порошка проводили методом прессования и вакуумного спекания при температуре 1740 °С. Фазовый состав компактного образца после спекания не изменился. Микроструктура сплава Cr-Ta-W демонстрируется на фиг. 9. Пористость составляла ~6%.

Испытания сплава Cr-Ta-W на сжатие показали его высокие механические свойства: образцы не удалось довести до разрушения (прочность выше 2000 МПа), при этом пластическая деформация составила 19,5% (фиг. 10).

Таблица 4

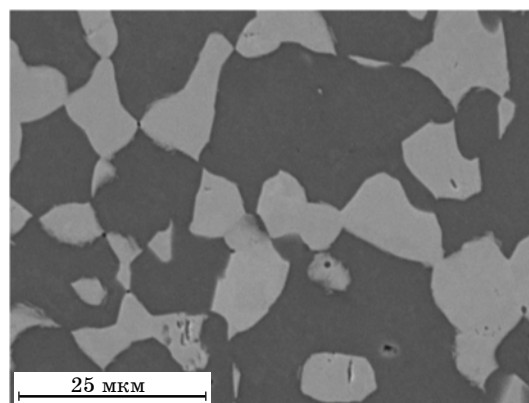
Фазовый состав
гидридно-кальциевого порошка Cr-Ta-W

Фаза	Пр. гр.	Содержание, мас. %	Период, нм
Cr (тип A2)	$Im\bar{3}m$	75	$a = 0,2887$
Cr_2Ta (тип C15)	$Fd\bar{3}m$	25	$a = 0,6960$
Ta_2C (тип L/3)	$P\bar{3}m1$	Следы	—
$W_{1-x}Cr_x$ (тип A2)	$Im\bar{3}m$	»	$a = 0,3131$

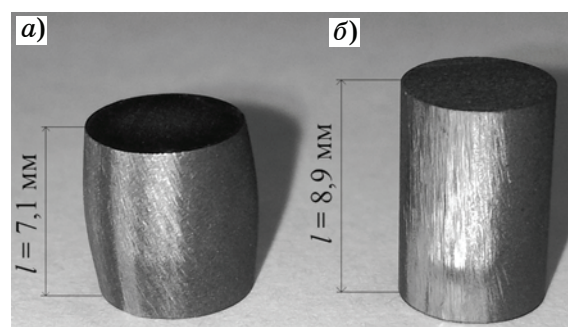


Фиг. 8. Высокотемпературные механические свойства гидридно-кальциевого интерметаллида Nb_3Al : а — скорость установившейся ползучести при сжатии ($\dot{\epsilon}$); б — предел текучести при сжатии ($\sigma_{0,2}$); в — предел прочности при растяжении (σ_B)

Таким образом, можно констатировать, что порошковый сплав Cr-Ta-W обладает высокими механическими свойствами (на сжатие). Технология позволяет получать материал с относительно низкими уровнями содержания примесей внедрения и пористости.



Фиг. 9. Микроструктура (СЭМ) компактного образца Cr-Ta-W после вакуумного спекания при 1740 °C: светлая фаза — $Cr_2(Ta,W)$; темная фаза — твердый раствор $Cr(Ta,W)$



Фиг. 10. Образец сплава Cr-Ta-W после испытания на сжатие (а) и в исходном состоянии до испытания (б)

Выводы. 1. Тугоплавкие интерметаллиды на основе молибдена, ниобия, хрома в первую очередь состава Mo_3Si , Nb_5Si_3 , Nb_3Al , Cr_2Ta обладают необходимым комплексом свойств: высокие температура плавления и прочность, низкая скорость ползучести. Такие свойства позволяют разрабатывать составы, имеющие структуру двухфазных композитов типа пластифицирующая связка на основе твердого раствора + твердая интерметаллидная составляющая (например, системы типа $Nb(Si)-Nb_5Si_3$, $Mo(Si)-Mo_3Si$, $Nb(Al)-$

Nb₃Al и др.), которые пригодны для работы в качестве жаропрочных материалов при температурах выше 1200 °С.

2. Композиты типа Cr-Cr₂Ta обладают необходимой прочностью и особенно высокой жаростойкостью, что обеспечивает их работоспособность при 1100—1300 °С в окислительной среде.

3. Существующие технологии литья позволяют получать композиты эвтектических составов, но связано это с большими сложностями из-за высоких температур плавления тугоплавких интерметаллидов и реакционной активности элементов к керамическим материалам тиглей; процессы ликвации при кристаллизации приводят к неравномерности состава и сложностям с легированием. Требуется разработка новых технологий литья и оборудования.

4. Конкурентным преимуществом обладают технологии порошковой металлургии. Особенно перспективны технологии на основе металлотермического (гидридно-кальциевого) синтеза, позволяющие получать порошки тугоплавких интерметаллидов и затем методами консолидации (прессование, спекание, горячая деформация, аддитивный синтез и др.) изготавливать компактные заготовки и полуфабрикаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // Авиаци. матер. и технол. 2015. №1. С.3—33.
2. Поварова, К.Б. Конструкционные жаропрочные сплавы на основе Nb₃Al : получение, структура и свойства / К.Б. Поварова, О.А. Базылева, А.А. Дроздов, Н.К. Казанская, А.Е. Морозов, М.А. Самсонова // Материаловедение. 2011. №4. С.39—48.
3. Бондаренко, Ю.А. Направленная кристаллизация, структура и свойства естественного композита на основе эвтектики Nb-Si на рабочие температуры до 1350 °С для лопаток ГТД / Ю.А. Бондаренко, М.Ю. Колодяжный, А.Б. Ечин, А.Р. Нарский // Тр. ВИАМ. 2018. №1. С.3—14.
4. Каблов, Е.Н. Высокотемпературные композиты на основе системы Nb-Si, армированные силицидами ниобия / Е.Н. Каблов, И.Л. Светлов, М.И. Карпов, А.В. Нейман, П.Г. Мин, Ф.Н. Карачевцев // Материаловедение. 2017. №2. С.24—32.
5. Светлов, И.Л. Жаропрочные боросиликатные сплавы молибдена, упрочненные карбидами титана. Mo-Si-B-TiC (обзор) / И.Л. Светлов, О.Г. Оспенникова, М.И. Карпов, Ю.В. Артеменко // Материаловедение. 2020. №9. С.16—33.
6. Каблов, Е.Н. Перспективы создания высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких матриц и естественных композитов / Е.Н. Каблов, Ю.А. Бондаренко, М.Ю. Колодяжный, В.А. Сухова, А.Р. Нарский // Вopr. материаловедения. 2020. №4. С.64—78.
7. Бондаренко, Ю.А. Исследования по созданию высокотемпературных жаропрочных сплавов на основе тугоплавких матриц и естественных композитов / Ю.А. Бондаренко, М.Ю. Колодяжный, В.А. Сухова // Персп. матер. 2021. №2. С.5—16.
8. Perepezko, J.H. The hotter the engine, the better / J.H. Perepezko // Science. 2009. V.326. P.1068—1069.
9. Дмитриева, В.В. Исследование микроструктуры и физико-механических свойств порошковых композиционных материалов на основе молибденовой матрицы, полученной методом искрового плазменного спекания (SPS) / В.В. Дмитриева, Н.В. Севостьянов, Н.П. Бурковская, Ф.Н. Карачевцев, Р.М. Назаркин, Н.С. Моисеева, И.Ю. Ефимочкин // Материаловедение. 2020. №10. С.3—10.
10. Okamoto, H. Mo-Si (Molybdenum-Silicon) / H. Okamoto // J. Phase Equilibria Diffus. 2011. V.32. P.176.
11. Rosales, I. Stoichiometry and mechanical properties of Mo₃Si / I. Rosales, J.H. Schneibel // Intermetallics. 2000. V.8. P.885—889.
12. Meyer, M.K. Oxidation behavior of boron-modified Mo₃Si₃ at 800—1300 °C / M.K. Meyer, M. Akinc // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V.79. P.938—944.
13. Patent US5, 595,616A. Method for enhancing the oxidation resistance of a molybdenum alloy, and a method of making a molybdenum alloy / D.M. Berczik, 1997. Jan. 21.
14. Meyer, M.K. Oxide scale formation and isothermal oxidation behavior of Mo-Si-B intermetallics at 600—1000 °C / M.K. Meyer, A.J. Thom, M. Akinc // Intermetallics. 1999. V.7. P.153—162.
15. Yoshimi, K. Oxidation behavior of Mo₃SiB₂-based alloy at elevated temperatures / K. Yoshimi, S. Nakatani, T. Suda, S. Hanada, H. Habazaki // Intermetallics. 2002. V.10. P.407—414.
16. Hayashi, T. Creep of single crystalline and polycrystalline T2 phase in the Mo-Si-B system / T. Hayashi, K. Ito, K. Ihara, M. Fujikura, M. Yamaguchi // Intermetallics. 2004. V.12. P.699—704.
17. Inui, H. Creep deformation of single crystals of binary and some ternary MoSi₂ with the C11b structure / H. Inui, K. Ishikawa, M. Yamaguchi // Intermetallics. 2000. V.8. P.1159—1168.
18. Mason, D.P. On the creep of directionally solidified MoSi₂-Mo₃Si₃ eutectics / D.P. Mason, D.C. Van Aken // Acta Metall. Mater. 1995. V.43. P.1201—1210.
19. Umakoshi, Y. High temperature silicides and refractory alloys / Y. Umakoshi, T. Nakashima, T. Nakano, E. Yanagisawa // MRS (Mater. Rex. Soc.) Symp. Proc. 1994. V.322. P.9.
20. Sadananda, K. Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites / K. Sadananda, C.R. Feng, R. Mitra, S.C. Deevi // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V.261. P.223—238.
21. Kauss, O. Temperature resistance of Mo₃Si : Phase stability, microhardness, and creep properties / O. Kauss, S. Obert, I. Bogomol, T. Wablat, N. Siemensmeyer, K. Naumenko, M. Krüger // Metals (Basel). 2021. V.11. P.564.
22. Chu, F. Synthesis and properties of Mo₃Si₃ single crystals / F. Chu, D.J. Thoma, K. McClellan, P. Peralta, Y. He // Intermetallics. 1999. V.7. P.611—620.

23. *Carter, D.H.* SiC-MoSi₂ composites / D.H. Carter, J.J. Petrovic, R.E. Honneu, W.S. Gibbs // *Ceram. Eng. Sci.* 1989. V.10. P.1121—1129.
24. *Petrovic, J.J.* Partially stabilized ZrO₂ particle-MoSi₂ matrix composites / J.J. Petrovic, R.E. Honnell // *J. Mater. Sci.* 1990. V.25. P.4453—4456.
25. *Misra, A.* Microstructures and mechanical properties of a Mo₃Si-Mo₅Si₃ composite / A. Misra, J.J. Petrovic, T.E. Mitchell // *Scr. Mater.* 1998. V.40. P.191—196.
26. *Choe, H.* Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo-12Si-8,5B (at.%) intermetallic / H. Choe, D. Chen, J.H. Schneibel, R.O. Ritchie // *Intermetallics.* 2001. V.9. P.319—329.
27. *Schneibel, J.H.* Processing and mechanical properties of a molybdenum silicide with the composition Mo-12Si-8,5B (at.%) / J.H. Schneibel, M.J. Kramer, Ö. Ünal, R.N. Wright // *Intermetallics.* 2001. V.9. P.25—31.
28. *Kruzic, J.J.* Fracture and fatigue resistance of Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications / J.J. Kruzic, J.H. Schneibel, R.O. Ritchie // *Scr. Mater.* 2004. V.50. P.459—464.
29. *Nieh, T.G.* Deformation of a multiphase Mo-9,4Si-13,8B alloy at elevated temperatures / T.G. Nieh, J.G. Wang, C.T. Liu // *Intermetallics.* 2001. V.9. P.73—79.
30. *Yu, J.L.* Tensile properties of multiphase Mo-Si-B refractory alloys at elevated temperatures / J.L. Yu, Z.K. Li, X. Zheng, J.J. Zhang, H. Liu, R. Bai, H. Wang // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V.532. P.392—395.
31. *Schneibel, J.H.* High temperature strength of Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ molybdenum silicides / J.H. Schneibel // *Intermetallics.* 2003. V.11. P.625—632.
32. *Pan, Y.* Influence of Mo concentration on the structure, mechanical and thermodynamic properties of Mo-Al compounds from first-principles calculations / Y. Pan, D. Pu, G. Liu // *Vacuum.* 2020. V.175. Art.109291.
33. *Sakly, A.* Nanostructured Mo₃Al-based composites strengthened by Al₂O₃ precipitates / A. Sakly, J. Costa, B. Trindade, J. V. Fernandes, T. Benameur // *J. Alloys Compd.* 2010. V.502. P.480—487.
34. *Eumann, M.* Alloys based on Fe₃Al or FeAl with strengthening Mo₃Al precipitates / M. Eumann, M. Palm, G. Sauthoff // *Intermetallics.* 2004. V.12. P.625—633.
35. *Anton, D.L.* High temperature properties of refractory / D.L. Anton, E. Hartfor, D.M. Shah, E. Hartford // *Intermetallics, MRS Proc.* 1990. V.213. P.733—738.
36. *Gu, Y.* Microstructure and deformation behavior of Ir-Nb two-phase refractory superalloys for various Nb content / Y. Gu, Y. Yamabe-Mitarai, Y. Ro, H. Harada // *Scr. Mater.* 1999. V.40. P.1313—1319.
37. *Intermetallic compounds. Structural applications of intermetallic compounds* / ed. by J.H. Westbrook, R.L. Fleischer. — N.Y. : John Wiley & Sons, 2000. 346 p.
38. *Ouyang, G.* Design of refractory multi-principal-element alloys for high-temperature applications / G. Ouyang, P. Singh, R. Su, D.D. Johnson, J.M. Kramer, J.H. Perepezko, O.N. Senkov, D. Miracle, J. Cui // *J. Comput. Mater.* 2023. V.9. Art.141.
39. *Stepanov, N.D.* An AlNbTiVZr_{0,5} high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility / N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, V.S. Sokolovsky, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev // *Mater. Lett.* 2015. V.161. P.136—139.
40. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. Т.1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1996. 992 с.
41. *Dimiduk, D.M.* Development of intermetallic materials for aerospace systems / D.M. Dimiduk, D.B. Miracle, C.H. Ward // *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom).* 1992. V.8. P.367—375.
42. *Anton, D.L.* High temperature ordered compounds for advanced aero-propulsion applications / D.L. Anton, D.M. Shah // *MRS Proc.* 1988. V.133. P.361—371.
43. *Hanada, S.* High-temperature deformation of Nb₃Al alloys / S. Hanada, Y. Murayama, Y. Abe // *Intermetallics.* 1994. V.2. P.155—165.
44. *Murayama, Y.* Dissociated dislocations in deformed Nb₃Al produced from alloy powder / Y. Murayama, S. Hanada, K. Obara, K. Hiraga // *Philos. Mag. A.* 1993. V.67. P.251—260.
45. *Marieb, T.N.* High-temperature deformation of Nb-18Al / T.N. Marieb, A.D. Kaiser, S.R. Nutt, D.L. Anton, D.M. Shah // *MRS Proc.* 1990. V.213. P.329—336.
46. *Pope, D.P.* High-temperature applications of intermetallic compounds / D.P. Pope, R. Darolia // *MRS Bull.* 1996. V.21. P.30—36.
47. *Okabe, T.H.* A fundamental study on the preparation of niobium aluminide powders by calciothermic reduction / T.H. Okabe, K. Fujiwara, T. Oishi, K. Ono // *Metall. Trans. B.* 1992. V.23. P.415—421.
48. *Murayama, Y.* Processing and high temperature deformation of Nb₃Al / Y. Murayama, T. Kumagai, S. Hanada // *MRS. Proc.* 1993. V.288. P.95—106.
49. *Hanada, S.* Superplasticity in Nb₃Al/Nb in situ composites / S. Hanada, W. Fang // *MRS. Proc.* 1999. V.601. P.15—23.
50. *Murayama, Y.* Solid solution hardening of Nb₃Al alloys containing tungsten, molybdenum and tantalum / Y. Murayama, S. Kanada // *Scr. Mater.* 1997. V.37. P.949—953.
51. *Muruges, L.* Powder processing of ductile-phase-toughened Nb-Nb₃Al in situ composites / L. Muruges, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie // *Mater. Sci. Eng. A.* 1994. V.189. P.201—208.
52. *Hanada, S.* Toughness of Nb₃Al/Nb_{ss} in situ composites / S. Hanada, T. Tabaru, E. Miura, R. Gnanamoorthy, Y. Murayama // *Intern. Conf. Thermomechanical Proces. Steels & Other Mater. (THERMEC97).* 1997. P.1583—1588.
53. *Slining, J.R.* Solid solution strengthening of high purity niobium alloys / J.R. Slining, D.A. Koss // *Metall. Trans.* 1973. V.4. P.1261—1264.
54. *Tabaru, T.* Processing and properties of Nb₃Al alloys / T. Tabaru, R. Gnanamoorthy // *Acta Metall. Sin. Ser. A. Phys. Metall. Mater. Sci.* 1995. V.8. P.477—487.
55. *Jorda, J.L.* New metallurgical investigation of the niobium-aluminium system / J.L. Jorda, R. Flukiger, J. Muller // *J. Less-Common Met.* 1980. V.75. P.227—239.
56. *Kohr, J.G.* Metallurgical considerations for optimizing the superconducting properties of Nb₃Al / J.G. Kohr, T.W. Eagar, R.M. Rose // *Metall. Trans.* 1972. V.3. P.1177—1182.
57. *Маслов, В.М.* Горение систем ниобий-алюминий, ниобий-германий / В.М. Маслов, И.П. Боровинская, М.Х. Зиятдинов // *Физика горения и взрыва.* 1979.

- Т.15. №1. С.49—57.
58. *Milanese, C.* Ignition and reaction mechanism of Co-Al and Nb-Al intermetallic compounds prepared by combustion synthesis / C. Milanese, F. Maglia, A. Tacca, U. Anselmi-Tamburini, C. Zanotti, P. Giuliani // *J. Alloys Compd.* 2006. V.421. P.156—162.
 59. *Письменская, Е.Б.* Макрокинетика теплового взрыва в системе ниобий-алюминий. I. Основные макрокинетические стадии / Е.Б. Письменская, А.С. Рогачёв, С.Г. Бахтамов, Н.В. Сачкова // *Физика горения и взрыва.* 2000. Т.36. №2. С.40—44.
 60. *Письменская, Е.Б.* Макрокинетика теплового взрыва в системе ниобий-алюминий. II. Динамика фазообразования / Е.Б. Письменская, А.С. Рогачёв, В.И. Пономарев // *Физика горения и взрыва.* 2000. Т.36. №2. С.45—50.
 61. *Yeh, C.L.* Effects of sample stoichiometry of thermite-based SHS reactions on formation of Nb-Al intermetallics / C.L. Yeh, H.J. Wang // *J. Alloys Compd.* 2009. V.485. P.280—284.
 62. *Gauthier, V.* Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process / V. Gauthier, C. Josse, F. Bernard, E. Gaffet, J.P. Larpin // *Mater. Sci. Eng. A.* 1999. V.265. P.117—128.
 63. *Hafs, A.* Superconducting Nb₃Al by combustion synthesis : Structural characterization / A. Hafs, A. Benaldjia, T. Hafs // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* 2016. V.25. P.159—165.
 64. *Kim, H.S.* Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25at% Al alloy / H.S. Kim, D. Kum, S. Hanada // *J. Mater. Sci.* 2000. V.35. P.235—239.
 65. *Peng, Z.* Mechanical alloying of Nb-Al powders / Z. Peng, C. Suryanarayana, F.H. (Sam) Froes // *Metall. Mater. Trans. A.* 1996. V.27. P.41—48.
 66. *Radishevskaya, N.I.* Effect of mechanochemical processing on the oxidation of 3Nb + Al mixtures / N.I. Radishevskaya, L.A. Egorova, Y.S. Naiborodenco, N.G. Kasatskii, O.K. Lepakova // *Inorg. Mater.* 2003. V.39. P.1288—1291.
 67. *Wada, T.* High temperature deformation of Nb₃Al/Nb alloys / T. Wada, K. Hongo, W.Y. Kim, D.W. Kum, S. Hanada // *Mater. Sci. Forum.* 1997. V.233—234. P.311—320.
 68. *Dymek, S.* Synthesis and characterization of mechanically alloyed Nb₃Al-base alloys / S. Dymek, M. Dollár, K. Leonard // *Mater. Sci. Eng. A.* 1997. V.239—240. P.507—514.
 69. *Dollár, A.* Microstructure and high temperature mechanical properties of mechanically alloyed Nb₃Al-based materials / A. Dollár, S. Dymek // *Intermetallics.* 2003. V.11 P.341—349.
 70. *Rock, C.* Detailed phase analysis of a 77 at.% Nb-Al system prepared by low-energy ball milling / C. Rock, K. Okazaki // *Nanostructured Mater.* 1995. V.5. P.643—656.
 71. *Логачева, А.И.* Метод механохимического синтеза для создания нанокристаллических Nb-Al сплавов / А.И. Логачева, А.В. Логунов, И.М. Разумовский // *ФММ.* 2004. Т.97. №2. С.79—84.
 72. *Tracy, M.J.* Nanophase structure in Nb rich — Nb₃Al alloy by mechanical alloying / M.J. Tracy, J.R. Groza // *Nanostructured Mater.* 1992. V.1. P.369—378.
 73. *Chen, Y.* Preparation of Nb₃Al by high-energy ball milling and superconductivity / Y. Chen, Z. Liu, P. Li, X. Zhang, S. Yang, D. Yang, L. Du, Y. Cui, X. Pan, G. Yan, Y. Zhao // *J. Phys. Conf. Ser.* 2014. V.507. Art.012006.
 74. *Hellstern, E.* Phase formation in mechanically alloyed Nb-Al powders / E. Hellstern, L. Schultz, R. Bormann, D. Lee // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V.53. P.1399—1401.
 75. *Karpov, M.I.* Structure and properties of Nb-Al alloys prepared by powder metallurgy / M.I. Karpov, V.P. Korzhov, D. V. Prokhorov, V.I. Vnukov, V.M. Kiiko, A.N. Tolstun, Y.R. Kolobov, E.V. Golosov // *Russ. Metall.* 2013. №4. P.251—255.
 76. *Sina, H.* Studies on the formation of aluminides in heated Nb-Al powder mixtures / H. Sina, S. Iyengar // *J. Alloys Compd.* 2015. V.628. P.9—19.
 77. *Barmak, K.* Phase formation sequence for the reaction of multilayer thin films of Nb/Al / K. Barmak, K.R. Coffey, D.A. Rudman, S. Foner // *J. Appl. Phys.* 1990. V.67. P.7313—7322.
 78. *Abe, Y.* Fabrication and high temperature strength of Nb₃Al by a modified reactive sintering process / Y. Abe, S. Saito, S. Hanada // *Mater. Manuf. Process.* 1995. V.10. P.1153—1167.
 79. *Nishimoto, A.* Preparation of homogeneous Nb-Al intermetallic compound sheet by multi-layered rolling and subsequent heat treatment / A. Nishimoto, K. Akamatsu // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V.638—642. P.1390—1393.
 80. *Gavaler, J.R.* Formation of the A15 phase in thin-film Nb-Al diffusion couples / J.R. Gavaler, A.I. Braginski, J. Gregg, K. Schulze // *J. Appl. Phys.* 1987. V.61. P.659—669.
 81. *Коржов, В.П.* Сверхпроводящие свойства Nb₃Al, полученного в широком температурном интервале в многослойной композитной Nb/Al-ленте / В.П. Коржов // *Материаловедение.* 2011. №11. С.28—34.
 82. *Ramos, A.S.* The effect of excess aluminum on the composition and microstructure of Nb-Al alloys produced by aluminothermic reduction of Nb₂O₅ / A.S. Ramos, C.A. Nunes // *J. Mater. Synth. Process.* 1999. V.7. P.297—301.
 83. *Juneja, J.M.* Preparation of niobium-aluminium alloys by aluminothermic reduction of Nb₂O₅ / J.M. Juneja // *High Temp. Mater. Process.* 2005. V.24. P.1—6.
 84. *Мансурова, А.Н.* Фазовые превращения при взаимодействии Nb₂O₅ и FeNb₂O₆ с алюминием / А.Н. Мансурова, В.М. Чумарев, Л.И. Леонтьев, Р.И. Гуляева, Н.И. Сельменских // *Металлы.* 2012. №6. С.15—21.
 85. *De Lazzari, C.P.* Kinetics of the non-isothermal reduction of Nb₂O₅ with aluminium / C.P. De Lazzari, O.M. Cintho, J.D.T. Capocchi // *ISIJ Intern.* 2005. V.45. P.19—22.
 86. *Wang, N.* Direct synthesis of Nb-Al intermetallic nanoparticles by sodiothermic homogeneous reduction in molten salts / N. Wang, C. Du, J. Hou, Y. Zhang, K. Huang, S. Jiao, H. Zhu // *Intermetallics.* 2013. V.43. P.45—52.
 87. *Du, C.* Production of intermetallic compound powders through hydrogen and sodium reduction of chlorides / C. Du, N. Wang, J. Zhu, S. Jiao, H. Zhu // *Mineral Proc. Extractive Metallurgy.* 2013. V.122. P.219—222.
 88. *Wang, N.* Preparation of Nb₃Al powder by chemical reaction in molten salts / N. Wang, C.Y. Huang, Y.

- Zhang, H.M. Zhu // *Rare Met.* 2022. V.41. P.1671—1676.
89. Du, C. Facile synthesis of Nb-Al alloy powders via sodiothermic reduction in molten salts / C. Du, N. Wang, J. Hou, S. Jiao, H. Zhu // *J. Alloys Compd.* 2013. V.555. P.405—411.
90. Kusaka, K. Ceramic mold-hip processing of Nb-Al intermetallic powder / K. Kusaka, M. Fujine, H. Endo // *Mater. Trans. JIM.* 1996. V.37. P.828—834.
91. Kusaka, K. Mechanical properties of Nb₃Al-base intermetallics prepared by a Ceramic Mold-HIP process / K. Kusaka, M. Fujine, M. Okabe, H. Endo // *Mater. Trans. JIM.* 1999. V.40. P.571—577.
92. Jackson, M.R. High-temperature refractory metal-intermetallic composites / M.R. Jackson, B.P. Bewlay, R.G. Rowe, D.W. Skelly, H.A. Lipsitt // *JOM.* 1996. V.48. P.39—44.
93. Qiao, Y. Study of the effects of Zr addition on the microstructure and properties of Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloys / Y. Qiao, X. Guo, Y. Zeng // *Intermetallics.* 2017. V.88. P.19—27.
94. Guo, Y. Simultaneous improvement in fracture toughness and oxidation resistance of Nb-Si based alloys by vanadium addition / Y. Guo, L. Jia, B. Kong, H. Zhang, H. Zhang // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V.701. P.149—157.
95. Kang, Y. Microstructure and mechanical properties of Nb-Ti-Si-Al-Hf-xCr-yV multi-element in situ composite / Y. Kang, S. Qu, J. Song, Q. Huang, Y. Han // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V.534. P.323—328.
96. Tian, Y.X. Microstructure and room temperature fracture toughness of cast Nb_{ss}/silicides composites alloyed with Hf / Y.X. Tian, J.T. Guo, L.Z. Zhou, G.M. Cheng, H.Q. Ye // *Mater. Lett.* 2008. V.62. P.2657—2660.
97. Sekido, N. Fracture toughness and high temperature strength of unidirectionally solidified Nb-Si binary and Nb-Ti-Si ternary alloys / N. Sekido, Y. Kimura, S. Miura, F.G. Wei, Y. Mishima // *J. Alloys Compd.* 2006. V.425. P.223—229.
98. Guo, H. Microstructure evolution and room temperature fracture toughness of an integrally directionally solidified Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy / H. Guo, X. Guo // *Scripta Materialia.* 2011. V.64. P.637—640.
99. Sun, Z. Effects of B and Si on the fracture toughness of the Nb-Si alloys / Z. Sun, X. Guo, X. Tian, L. Zhou // *Intermetallics.* V.54. P.143—147.
100. Sha, J. Mechanical properties of as-cast and directionally solidified Nb-Mo-W-Ti-Si in-situ composites at high temperatures / J. Sha, H. Hirai, T. Tabaru, A. Kitahara, H. Ueno, S. Hanada // *Metall. Mater. Trans. A.* 2003. V.34. P.85—94.
101. Su, L. Improvement in the oxidation resistance of Nb-Ti-Si-Cr-Al-Hf alloys containing alloyed Ge and B / L. Su, L. Jia, J. Weng, Z. Hong, C. Zhou, H. Zhang // *Corros. Sci.* 2014. V.88. P.460—465.
102. Zhang, S. Effects of B addition on the microstructure and properties of Nb silicide based ultrahigh temperature alloys / S. Zhang, X. Guo // *Intermetallics.* 2015. V.57. P.83—92.
103. Zhang, S. Alloying effects on the microstructure and properties of Nb-Si based ultrahigh temperature alloys / S. Zhang, X. Guo // *Intermetallics.* 2016. V.70. P.33—44.
104. Zhang, S. Effects of Cr and Hf additions on the microstructure and properties of Nb silicide based ultrahigh temperature alloys / S. Zhang, X. Guo // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V.638. P.121—131.
105. Shen, F. Microstructure and oxidation behavior of Nb-Si-based alloys for ultrahigh temperature applications : A comprehensive review / F. Shen, Y. Zhang, L. Yu, T. Fu, J. Wang, H. Wang, K. Cui // *Coatings.* 2021. V.11. Art.1373.
106. Venkatraman, M. The Cr-Ta (Chromium-Tantalum) system / M. Venkatraman, J.P. Neumann // *J. Phase Equilibria.* 1987. V.8. P.112—116.
107. Yao, J. Effect of molybdenum on the microstructure and oxidation behavior of hot-pressed TaCr₂ alloys / J. Yao, S. Lu, X. Xiao, L. Deng // *Met. Sci. Heat Treat.* 2019. V.61. P. 249—255.
108. Nie, X.W. First-principles studies on structural and electronic properties of TaCr₂ Laves phase / X.W. Nie, Y. Du, H.H. Xu // *Phys. B Condens. Matter.* 2010. V.405. P.4279—4282.
109. Xue, Y. Strengthening and toughening effects in laves phase Cr₂Ta/Cr in-situ composites by Si additions / Y. Xue, S. Li, Y. Wu, C. Liu, H. Liu, L. // *Vacuum.* 2020. V.174. Art.109202.
110. Bhowmik, A. Effect of Mo, Al and Si on the microstructure and mechanical properties of Cr-Cr₂Ta based alloys / A. Bhowmik, C.N. Jones, I.M. Edmonds, H.J. Stone // *J. Alloys Compd.* 2012. V.530. P. 169—177.
111. He, Y.H. Effects of processing on the microstructure and mechanical behavior of binary Cr-Ta alloys / Y.H. He, P.K. Liaw, Y. Lu, C.T. Liu, L. Heatherly, E.P. George // *Mater. Sci. Eng. A.* 2002. V.329—331. P.696—702.
112. Brady, M.P. Effects of Fe additions on the mechanical properties and oxidation behavior of Cr₂Ta Laves phase reinforced Cr / M.P. Brady, C.T. Liu, J.H. Zhu, P.F. Tortorelli, L.R. Walker // *Scr. Mater.* 2005. V.52. P.815—819.
113. Patent US6, 245,164B1. Dual-phase Cr-Ta alloys for structural applications / C.T. Liu [et al.]. 2001. Jun. 12.
114. Bhowmik, A. Microstructure and mechanical properties of two-phase Cr-Cr₂Ta alloys / A. Bhowmik, H.J. Stone // *Met. Mater. Trans. A.* 2012. V.43. P.3293—3292.
115. Yudin, S.N. Bulk Nb₃Al intermetallic compound: Synthesis and high-temperature properties / S.N. Yudin, A.V. Kasimtsev, A.V. Korotitskiy, T.A. Sviridova, G.V. Markova, S.S. Volodko, A.A. Nepapushev, D.O. Moskovskikh // *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. V.790. Art.139715.
116. Gnanamoorthy, R. Microstructure and strength of binary and tantalum alloyed two-phase Nb_{ss}/Nb₃Al base alloys / R. Gnanamoorthy, S. Hanada // *Mater. Sci. Eng. A.* 1996. V.207. P.129—134.
117. Tabaru, T. High temperature strength of Nb₃Al-base alloys / T. Tabaru, S. Hanada // *Intermetallics.* 1998. V.6. P.735—739.
118. Shah, D.M. Evaluation of refractory intermetallics with A15 structure for high temperature structural applications / D.M. Shah, D.L. Anton // *Mater. Sci. Eng. A.* 1992. V.153. P.402—409.