

## **АННОТАЦИЯ**

диссертационной работы на тему:

### **«МНОГОСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИДОВ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ТИТАНА»**,

представленной на соискание степени доктора философии PhD  
по специальности 6D071000 – Материаловедение и технология новых  
материалов

### **ИБРАЕВОЙ ГУЛЬЗИРЫ МУРАТБЕКОВНЫ**

**Оценка современного состояния решаемой научной проблемы.** В настоящее время среди актуальных задач материаловедения выделяется задача по разработке материалов с особыми свойствами. В связи с этим для решения такого рода задач проявляется постоянный интерес к интерметаллидам. Они обеспечивают высокую прочность дисперсионно-твердеющим сплавам на основе Al, Cu или Fe, входят в состав высокопрочных конструкционных материалов. Также они успешно используются для упрочнения в виде вторых фаз в обычных сплавах при высоких температурах. Постепенно интерметаллиды стали признаваться перспективными как конструкционные материалы для высоких температур благодаря их высокой твердости и стабильности. В пятидесятых годах прошлого века начались многочисленные исследования с целью уточнения потенциала структур интерметаллидов. Были определены их различные свойства, среди которых хрупкость считалась непреодолимой проблемой, препятствующей их практическому применению. Тем не менее, эту проблему пытаются обойти за счет различных приемов, где ключевой задачей является модификация микроструктуры. Ставят и другие задачи улучшения механических свойств, в том числе упрочнение и подавление трещинообразования.

Структурным и микроструктурным исследованиям отводится особая роль в деле разработок и модификации алюминидных интерметаллидов. Сведения о составе фаз, границах между фазами, свойствах и распределении элементов и особенностях микроструктуры приносят ценный вклад, как в определение направлений модификации, так и в понимание деталей поведения интерметаллидных систем в условиях эксплуатации. Доступность многофазного пространства позволяет ставить задачи сравнения взаимодействия, стабильности и совместимости между фазами. Изучение микроструктуры многофазового пространства в поперечном сечении особенно эффективно благодаря методу диффузионных пар. Поскольку последовательность фазовых превращений в целом совпадают с ходом диаграмм состояния, возникает уникальная возможность исследовать интерметаллидные фазы различными методами.

В связи с тем, что интерметаллидные соединения алюминидов, представляющие практический интерес, являются недешевыми материалами, они становятся первоочередными кандидатами для применения в

аддитивных технологиях. В связи с этим актуализируется постановка вопроса о сопоставимости микроструктуры, полученных методом диффузионных пар, с картиной фазообразования в случае применения аддитивных технологий.

**Основание и исходные данные для разработки темы.** Для исследования многослойных структур диффузионной зоны и зоны реакции были выбраны бинарные системы Co-Al, Ni-Al, Ti-Al в которых образуются ряд интерметаллидных соединений. Сплавы на основе упорядоченных интерметаллидных соединений этих систем являются важным классом конструкционных материалов с уникальным набором физических и механических свойств. Они характеризуются повышенной жаропрочностью, низкой плотностью, высоким модулем упругости и хорошим сопротивлением окислению в интервале температур 550...850°C, поэтому являются перспективными жаропрочными материалами для применения в аэрокосмической технике и энергетическом машиностроении. Диаграммы состояния бинарных систем, структура и фазовый состав соответствующих сплавов исследованы благодаря практическому интересу к таким сплавам. Однако в литературе еще недостаточно сведений по микроструктуре указанных систем.

**Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.** В бинарных системах, где формируются интерметаллидные соединения, недостаточно изучены закономерности формирования диффузионной зоны и зоны реакции, как при температурах выше точки плавления одного из компонентов системы, так и при температурах разрыва растворимости и образования промежуточных фаз. Различие в свойствах таких систем позволяет выявлять ряд особенностей формирования диффузионной зоны и зоны реакции в системах с неограниченной растворимостью, что обеспечит соответствующую базу структурных данных интерметаллидных соединений.

Дальнейшее развитие разработок интерметаллидов таких систем требует сравнительного изучения структур, сформированных методами диффузионных пар и аддитивных технологий. Эффективность таких сравнительных исследований возрастает в случае их микроструктурного подобия.

**Актуальность исследования** обоснована необходимостью экспериментального исследования интерметаллидных соединений, образование которых составляет последовательную и единую систему. Это связано с ростом применения интерметаллидов в аддитивных технологиях. Научные результаты, полученные в работе, позволяют управлять структурой и свойствами интерметаллидных соединений алюминидов выбранных систем.

**Целью диссертационной работы** является изучение особенностей формирования структуры диффузионной зоны и зоны реакции в бинарных системах Al-Co, Al-Ni и Al-Ti и выявление интерметаллидных соединений алюминидов с помощью структурных исследований.

### **Задачи исследования:**

- проверить эффективность применения методики диффузионных пар в выбранных системах;
- оценить влияние температуры и времени выдержки на формирование интерметаллидных соединений в диффузионной зоны и зоны реакции;
- провести сравнительное изучение особенностей микроструктуры ДЗиЗР в выбранных системах;
- выявить и сравнить подобные микроструктуры, сформированные с помощью методов аддитивной технологии и методом диффузионных пар.

**Объект исследования** – диффузионная зона и зона реакции, формирующаяся между элементами систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti в условиях высокотемпературной выдержки.

**Предмет исследования** – Структура многослойной диффузионной зоны и зоны реакции систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti.

**Методологическая база исследований.** К числу основных исследований и анализов, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся:

- термодинамические расчеты состояния выбранных систем с использованием программного комплекса Thermo-Calc (база TTA17);
- микроструктурные исследования многослойных диффузионных зон и зон реакции с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа на приборе JXA-8230 фирмы JEOL;
- определение микротвердости интерметаллидных соединений в слоях диффузионной зоны и зоны реакции на приборах ПМТ-3М и DuraScan G5;
- качественное и количественное определение фазового состава интерметаллидных соединений в слоях диффузионной зоны и зоны реакции с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance.

Вышеперечисленные приборы отвечают требованиям государственной метрологической поверки (Аттестат аккредитации № KZ-И.02.1138 от 23 февраля 2016 г.).

### **Научная новизна работы.**

- проведено комплексное исследование микроструктуры многослойной диффузионной зоны и зоны реакции систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti, полученных методом диффузионных пар;

- впервые выявлены новые стехиометрические соотношения между компонентами фазы CoAl и фазы NiAl в метастабильных условиях высокотемпературной выдержки;

- выявлены температурные сдвиги существования интерметаллидных соединений алюминидов в системах Al-Co, Al-Ni и Al-Ti на 163-446 °С по сравнению с равновесными диаграммами состояния.

- впервые обнаружено, что формирование в глобулярных частицах интерметаллидов системы Al-Ti (полученных методом диффузионных пар при 1150°С) структурно совпадает с интерметаллидами (полученными методом аддитивной технологии при 1000°С);

- разработана методика линейного волнодисперсионного микроанализа профилей компонентов интерметаллических соединений алюминидов.

**Практическая ценность работы** заключается в том, что структуры, полученные методом диффузионных пар и методом аддитивных технологий, обладают качественным и количественным подобием. Поэтому данные по структуре слоев интерметаллидов в условиях диффузионных пар должны быть учтены в направлениях исследования аддитивных технологий для многофазных изделий. Практическая ценность подтверждается соответствующим актом внедрения в научно-методической работе исследовательского процесса лабораторий физических методов анализа АО «Института металлургии и обогащения». Благодаря применению стандартизированного измерения интерметаллидных соединений алюминидов происходит экономия рабочего времени выставлении условий съемки ВДС профилей на приборе JXA-8230 в 10-15 раз.

#### **Научные положения, выносимые на защиту**

- выявленный методами рентгеноспектрального микроанализа фазовый состав диффузионной зоны и зоны реакции в системах Al-Co, Al-Ni и Al-Ti, состоящие из интерметаллидных соединений алюминидов, которые формируются в интервале температур от 700 до 1375°C;
- выявленные области существования интерметаллидных соединений алюминидов систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti, полученных методом диффузионных пар, проявляющие температурный сдвиг на 163-446°C по сравнению с их существующими диаграммами состояния.
- обнаруженные методами энергодисперсионной и волнодисперсионной спектроскопии интерметаллидные соединения алюминидов в системах Al-Co и Al-Ni, имеющие новые стехиометрические соотношения и представляющие собой бертоллиды  $Co_{79}Al_{21}$ ,  $Co_{56}Al_{44}$ ,  $Co_{80}Al_{20}$ ,  $Ni_{49}Al_{51}$  и другие;
- сведения об элементах управления структурно-фазовым состоянием диффузионной зоны и зоны реакции в выбранных системах, включающие в себя ширину слоев, последовательность расположения фаз, а также структуру слоев.

#### **Основные научно-практические результаты:**

1. С использованием Thermo-Calc (база TTA17) рассчитаны и построены фрагменты диаграмм системы Al-Co, Al-Ni, Al-Ti в области концентраций 0-100% Co, 0-100% Ni, 0-100% Ti. В процессе кристаллизации и последующего охлаждения исследованных систем в твердом состоянии, кроме твердого раствора на основе алюминия образуются известные фазы,

в системе Al-Co:  $Co_2Al_9$ ,  $Co_4Al_{13}$ ,  $CoAl_3$ ,  $Co_2Al_5$ ,  $CoAl$ ;

в системе Al-Ni:  $NiAl_3$ ,  $Ni_2Al_3$ ,  $Ni_3Al_4$ ,  $NiAl$  ( $\beta$ ),  $Ni_5Al_3$ ,  $Ni_3Al$  ( $\gamma'$ );

в системе Al-Ti:  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $Ti_5Al_3$ ,  $TiAl_2$ ,  $Ti_5Al_{11}$  и  $Ti_9Al_{23}$ .

2. Получены показания микротвердости для ряда алюминидов, в том числе для тонких слоев порядка 10 мкм. Все измеренные величины удовлетворительно согласуются с литературными источниками. Так, микротвердость в системе Al-Ti находилась в интервале 3998-8334 МПа;

в системе Al-Ni находилась в интервале 5600-6200 МПа;

в системе Al-Co находилась в интервале 3708-4659 МПа.

3. В результате изучения условий обработки средняя ширина диффузионной зоны и зоны реакции составила

для системы Al-Co:  $365,5 \pm 50$  мкм;

для системы Al-Ni:  $370 \pm 10$  мкм;

для системы Al-Ti:  $38,05$  мкм.

4. В системах Al-Co и Al-Ni впервые обнаружены новые стехиометрические соотношения между компонентами фазы CoAl и фазы NiAl, которые отвечают соединениям следующего состава:

- Для фазы CoAl:  $Co_{79}Al_{21}$  (78,02-78,72% Co),  $Co_{56}Al_{44}$  (55,50-55,69% Co),  $Co_{80}Al_{20}$  (79,39-79,55% Co) и  $Co_{73}Al_{27}$  (72,70-73,29% Co);

- Для фазы NiAl:  $Ni_{49}Al_{51}$  (48,67-49,07% Ni),  $Ni_{64}Al_{36}$  (63,80-64,06% Ni),  $Ni_{70}Al_{30}$  (69,50-69,62% Ni) и  $Ni_{68}Al_{32}$  (67,50-67,86% Ni).

5. Обнаружены температурные сдвиги существования интерметаллидных соединений алюминидов к более высоким температурам на 163-446 °С по сравнению с соответствующими диаграммами состояния. В частности,

- в системе Al-Co для интерметаллидного соединения  $CoAl_3$  выявлен температурный сдвиг 165 градусов, а для  $Co_4Al_{13}$  сдвиг составил 207 градусов.

- в системе Al-Ni температурный сдвиг для интерметаллидного соединения  $NiAl_3$  составил 446 градусов, а для  $Ni_2Al_3$  этот сдвиг составил 163 градуса.

- в системе Al-Ti при 1300°С для интерметаллидного соединения  $Ti_9Al_{23}$  также обнаружен температурный сдвиг, т.е. согласно фазовой диаграмме состояния, эта фаза должна была исчезнуть начиная с 780°С.

6. Установлены особенности микроструктуры общие для диффузионных зон и зон реакции бинарных систем: многослойность, участки с твердым раствором одного компонента в другом, пористость, трещины, границы разделов.

**Связь диссертационной работы с научными исследовательскими программами.** Работа выполнена в соответствии с планом Программы Фундаментальных Исследований Института металлургии и обогащения Министерства образования и науки Республики Казахстан «Создание основ технологии производства высокопрочных и жаростойких интерметаллических суперсплавов на базе алюминидов методом порошковой металлургии» Договор 203/1. Грантовое финансирование научных исследований на 2015-2017 гг.

По количеству и видам публикаций диссертация соответствует требованиям Комитета по контролю в сфере образования и науки МОН РК.

**Личный вклад диссертанта.** Диссертанту принадлежит основная роль в постановке задач исследований, в осуществлении экспериментальных работ: пробоподготовки, наблюдений и измерений, в обработке данных и обобщении полученных результатов.

**Апробация практических результатов.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на семинарах Института металлургии и обогащения.

Основные положения и результаты докладывались на международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов» (Алматы, 2015), на V Международной студенческой научно-практической конференций «Техника и технология машиностроения» (Омск, 2016), на IX -Международной научно-практической конференции «European scientific conference» (Пенза, 2018), на III Международной научной конференции "Innovations and development patterns in Technical and Natural Sciences (Berlin, 2018).

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в 9 научных работах, 1 из которых опубликована в издании, индексируемом в базе Scopus; 4 статьи опубликованы в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; 4 работы опубликованы в материалах международных конференций.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из содержания, списка обозначений и сокращений, введения, шести глав, заключения, списка использованных источников из 110 наименований. Работа изложена на 82 страницах машинописного текста, включая 28 рисунка и 9 таблиц, с 9 приложениями.