

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 620.22:54-19

На правах рукописи

ИБРАЕВА ГУЛЬЗИРА МУРАТБЕКОВНА

**Многослойная структура интерметаллидных соединений алюминидов
кобальта, никеля и титана**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
к.тех.н. Сукуров Б.М.,
АО «ИМиО», Республика Казахстан
д. тех. н., профессор академик РАЕ
Мансуров Ю.Н.,
Министерство инновационного
развития, Республика Узбекистан

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИДОВ	11
1.1 Обзор исследований и достижений в мировой практике.....	11
1.2 Оценка современного состояния технологий получения интерметаллидов.....	12
1.2.1 Метод диффузионных пар.....	18
1.3 Бинарные системы алюминия с кобальтом, никелем и титаном...	20
1.3.1 Бинарная система Al-Co.....	20
1.3.2 Бинарная система Al-Ni.....	22
1.3.3 Бинарная система Al-Ti.....	23
1.4 Исследования отечественных ученых в области интерметаллидных соединений алюминидов.....	25
1.5 Аддитивные технологии применительно к интерметаллидным соединениям алюминидов.....	27
Выводы по результатам раздела 1.....	28
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ	30
2.1 Приготовление экспериментальных интерметаллидных соединений алюминидов.....	30
2.2 Пробоподготовка образцов интерметаллидных соединений алюминидов к исследованиям.....	31
2.3 Микроструктурные исследования ДЗиЗР.....	32
2.4 Рентгеновская дифрактометрия.....	33
2.5 Измерение микротвердости.....	33
2.6 Программный комплекс Thermo-Calc.....	35
Выводы по результатам раздела 2.....	36
3 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ Al-Ni, Al- Co И Al-Ti. ФРАГМЕНТЫ ДИАГРАММ, ПОСТРОЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА THERMO- CALC	37
3.1 Фрагменты диаграмм состояния системы Al-Co.....	37
3.2 Фрагменты диаграмм состояния системы Al-Ni.....	39
3.3 Фрагменты диаграмм состояния системы Al-Ti.....	41
Выводы по результатам раздела 3.....	43
4 ВЫЯВЛЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИДОВ С ПОМОЩЬЮ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА	44

4.1	Особенности структуры интерметаллидных соединений алюминидов.....	54
	Выводы по результатам раздела 4.....	62
5	РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЫ И ЗОНЫ РЕАКЦИИ.....	63
	Выводы по результатам раздела 5.. ..	67
6	МИКРОТВЕРДОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИДОВ.....	68
	Выводы по результатам раздела 6.....	70
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	72
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	75
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	83

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.12–93 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.32-2001 – Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования.

ГОСТ 8.417-2002 – Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 11069-2001 – Алюминий первичный. Марки.

ГОСТ 849-97 – Никель первичный. Технические условия.

ГОСТ 17746-96 – Титан губчатый. Технические условия.

ГОСТ 123-2008 – Кобальт. Технические условия.

ГОСТ 22162-76 – Метод определения микротвердости.

ГОСТ 3443-87 – Оптическая металлография.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Алюминиды – соединения, образующиеся при взаимодействии элементов Периодической системы с алюминием.

Бертоллиды – соединения переменного состава, не подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений. Бертоллиды являются нестехиометрическими бинарными соединениями переменного состава, которые зависят от способа получения.

Дальтониды – вещества постоянного качественного и количественного состава, который не зависит от способа получения. Фазы с упорядоченной структурой, в которых определен состав соответствует наибольшей степени дальнего порядка в расположении атомов составляющих компонентов.

Интерметаллидная фаза – соединения или промежуточные твердые растворы, содержащие два или более металла и обычно отличающиеся по составу, характеристическим свойствам и кристаллической структуре от других фаз и чистых компонентов системы.

Кристаллизация – выделение из жидкой фазы при охлаждении твердой кристаллической фазы.

Микротвердость – твердость отдельных участков микроструктуры материала.

Обратно-рассеянные электроны – упруго отраженные первичные электроны, излучаемые обратно образцом при его бомбардировке электронным зондом.

Твердый раствор вычитания – сплавы, известные также под названием растворов с дефектной решеткой, образуются при растворении в химическом соединении двух компонентов избытка одного из компонентов, причем часть узлов решетки освобождается от атомов растворителя и не заполняется атомами другого компонента.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АТ – аддитивные технологии

ГЦК (сF) – гранецентрированная кубическая структура;

ОЦК (сI) – объемно-центрированная кубическая структура;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура;

ДГПУ – двойная гексагональная плотноупакованная структура;

РЭМ – растровый электронный микроскоп;

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;

SEI – изображение образца в режиме вторичных электронов;

СОМРО – изображение образца в режиме обратно-рассеянных электронов;

ЭДС – энергодисперсионный рентгеновский спектрометр;

ВДС – волнодисперсионный спектрометр;

ХРИ – характеристическое рентгеновское излучение;

ДЗиЗР – диффузионная зона и зона реакции;

РД – рентгеновская дифрактометрия;

НV – микротвердость;

% – атомные проценты.

ВВЕДЕНИЕ

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, 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 распределения 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 особенно эффективно благодаря методу диффузионных пар в поперечном сечении. 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 (АТ). В связи с этим актуализируется постановка вопроса о сопоставимости микроструктуры, полученных методом диффузионных пар, с картиной фазообразования в случае применения АТ.

Основание и исходные данные для разработки темы. Для исследования многослойных структур диффузионной зоны и зоны реакции (ДЗиЗР) 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 ДЗиЗР, как при температурах выше точки плавления одного из компонентов системы, так и при температурах разрыва растворимости и образования промежуточных фаз. В связи с этим очевидно, что необходимо исследовать условия формирования ее структуры различными методами. Различие в свойствах таких систем позволяет выявлять ряд особенностей формирования ДЗиЗР 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.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. В процессе выполнения работы проводился анализ литературных данных и патентные исследования по проблеме изучения диффузионного взаимодействия и равновесия как в изучаемых, так и во многих других системах. На основании чего можно заключить, что полученные в диссертационной работе, с помощью новейшего лабораторного оборудования, сведения о формировании диффузионной зоны в системах Co-Al, Ni-Al и Ti-Al являются уникальными в своем роде и соответствуют современному уровню научных исследований.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. При проведении комплекса научно-исследовательских работ метрологическое обеспечение определялось наличием сертифицированной лаборатории физических методов анализа, использующей в работе сертифицированные методики. Метрологические измерения выполнялись на контрольно-измерительных приборах, поверенных в соответствии с нормативными документами.

Работа выполнялась в Национальной научной лаборатории АО «Институт металлургии и обогащения», которая аккредитована на техническую компетентность в Национальном центре аккредитации Комитета технического регулирования и метрологии. Аттестат аккредитации № KZ-И.02.1138 от 23 февраля 2016г. действителен до 23 февраля 2021г., на соответствие

требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

Актуальность темы 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.

Новизна темы состоит в том, что интерметаллидные соединения алюминидов получались не по-отдельности, а одновременно и в совокупности как система взаимодействующих между собой фаз. Поэтому структурные исследования интерметаллидных соединений, получаемых методом диффузионных пар, предоставили возможность не только проследить их поведение, но и сравнить их.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами. Работа выполнена в соответствии с планом Программы Фундаментальных Исследований АО «Институт металлургии и обогащения» Министерства образования и науки Республики Казахстан «Создание основ технологии производства высокопрочных и жаростойких интерметаллидных суперсплавов на базе алюминидов методом порошковой металлургии. Грантовое финансирование научных исследований на 2015-2017 гг.

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

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.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом

- проверить эффективности применения методики диффузионных пар в выбранных системах;
- оценить влияния 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 подобных микроструктур, сформировавшихся с помощью методов аддитивной технологии и методом диффузионных пар.

Поставленные задачи последовательны и логичны, определяют внутреннее единство научно-исследовательской работы в целом.

Предложенный подход определения закономерностей формирования структуры ДЗиЗР в бинарных системах по результатам исследования взаимодействия элементов систем Co-Al, Ni-Al и Ti-Al позволил впервые

выявить влияние на этот процесс таких факторов как: тип физико-химических процессов, развивающихся в твердых растворах (расслоение, упорядочение); температура и время выдержки. Эти исследования позволили также получить новые данные о физико-химических процессах и уточнить отдельные области диаграмм состояния систем Co-Al, Ni-Al и Ti-Al методом диффузионных пар.

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

– термодинамические расчеты выбранных систем с использованием программного комплекса Thermo-Calc (база TTA17);

– микроструктурные исследования многослойных ДЗиЗР с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ-РСМА) на приборе JXA-8230 фирмы JEOL;

– определение микротвердости интерметаллидных соединений в слоях ДЗиЗР на приборе ПМТ-3М и DuraScan G5;

– качественное и количественное определение фазового состава интерметаллидных соединений в слоях ДЗиЗР с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance.

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

Положения, выносимые на защиту

- выявленный методами рентгеноспектрального микроанализа фазовый состав диффузионной зоны и зоны реакции в системах Al-Co, Al-Ni и Al-Ti, состоящий 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.

1. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНИДОВ

1.1 Обзор исследований и достижений в мировой практике

Получение высокопрочных алюминидов позволит решить вопрос выбора новых высокоэффективных материалов, обеспечивающих надежность и работоспособность изделий, работающих в экстремальных отраслях промышленности.

В течение последних 20 лет интерметаллиды вызывают все возрастающий интерес с точки зрения высокотемпературного их применения. Различные новые конструкционные материалы такого рода разрабатываются во всем мире, не только в Соединенных Штатах Америки, Японии и Германии, но и в Китае, России и Индии.

Интерметаллиды с уникальными физическими и механическими свойствами привели к развитию новых функциональных материалов. Результаты многочисленных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по интерметаллидам были обобщены в сборниках-монографиях [1- 5].

Широкомасштабные работы по интерметаллидам были развернуты Г. Тамманом в Геттингене (Германия) и Н.С. Курнаковым в Санкт-Петербурге (Россия) около 1900 года. В первые десятилетия 1900-х годов уже были проведены исследования фазовой устойчивости, фазовых равновесий и фазовых реакций, а также исследования химических, электрохимических и физические свойств, включая магнетизм и механические свойства. Очень своеобразны механические свойства интерметаллидов, весьма чувствительны к воздействию температур. При обычных условиях большинство из них очень тверды и хрупки [2]. При температуре же, составляющей 70-90% от их температуры плавления, интерметаллиды ведут себя как пластичные тела. Основная причина этого — возрастание доли металлической связи при нагревании [6].

Из-за хрупкости интерметаллиды в прошлом не использовались в качестве структурных материалов. Единственным примечательным исключением было использование их амальгам в качестве зубных восстановителей. Интерметаллиды 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 различные свойства, но соответствующие разработки материалов были остановлены из-за нерешенной задачи хрупкости [2, с.19].

На сегодняшний день хрупкость менее распространенных фаз пытаются устранить путем объединения их с более мягкими фазами для формирования многофазных сплавов с соответствующими микроструктурами. Даже усиление жестких фаз может улучшить прочность, препятствуя образованию и росту трещин. Поведение механических свойств может быть оптимизировано за счет

модификации микроструктуры, что требует тщательного контроля над процессами и обработки. Однако следует подчеркнуть, что нельзя ожидать получения новых интерметаллидных соединений со свойствами полностью аналогичными существующим традиционным металлическим сплавам.

Интерметаллидные соединения должны рассматриваться как отдельный класс материалов с собственной структурой, которые значительно отличаются от других материалов и могут варьироваться в широких пределах. Заострение интереса к интерметаллидным соединениям обусловлено их потенциалом в аддитивных технологиях (АТ) [7-8], что более подробно освещено в разделе 1.5.

Интерес к АТ, к так называемому «непосредственному выращиванию» металлических изделий, в качестве альтернативы традиционным технологическим методам для производства товарной продукции возник именно в авиации, космической индустрии и энергетическом машиностроении. При этом мотивацией здесь являлась экономическая целесообразность. АТ при объективных расчетах реальных затрат оказываются менее дорогостоящими, чем традиционные технологии. В связи с тем, что интерметаллидные соединения алюминидов, представляющие практический интерес [9], являются недорогими материалами, они становятся первоочередными кандидатами для применения в аддитивных технологиях (АТ).

Наибольший интерес к алюминидам проявляется в их использовании в качестве лопаток газовых турбин. Для внедрения новых алюминидов интерметаллидных соединений могут быть полезными менее высокие технологии. Примером могут служить автомобильные двигатели, где необходимы прочные, легкие компоненты с достаточной коррозионной стойкостью. Здесь хрупкость не проблема, и конструкторы научились использовать керамические материалы, например для клапанов. Однако новые материалы должны быть совместимы с металлическим двигателем по физическим свойствам, в частности, по тепловому расширению и теплопроводности. Это требование соответствует характеристикам интерметаллидных соединений, которые являются твердыми и хрупкими, за счет металлической атомной связи, то есть, обладают необходимыми, физическими свойствами. Таким образом, ожидается, что новые интерметаллидные соединения, будут играть важную роль в производстве автомобильных двигателей и аналогичных сферах, где от деталей требуется работоспособность в экстремальных условиях.

1.2 Оценка современного состояния технологий получения интерметаллидов

Интерметаллидные соединения могут существовать только в кристаллическом виде, в них нельзя выделить отдельные молекулы, их невозможно без потери индивидуальности расплавить или растворить. Они не существуют в газовой фазе, кроме того, их физико-химические свойства существенно отличаются от свойств составляющих компонентов. По

химическим свойствам интерметаллиды определенного состава отличаются не только от образующих их металлов, но и от интерметаллидов того же элементного состава с иным соотношением компонентов [10].

В настоящее время интерметаллидные соединения получают различными методами [10,с.45;11,12]: выплавкой в дуговых и индукционных печах, алюмотермическим восстановлением кислородных и галоидных соединений, электролитическим выделением кристаллов интерметаллидов из расплавов, гидридно-кальциевым восстановлением и др. (Таблица 1). Наиболее простым и широко используемым методом является синтез интерметаллидных соединений из компонентов, который проводится по схеме:



Синтез проводится двумя основными способами: сплавлением и спеканием. Рассмотрим подробнее эти методы получения.

Спекание. При получении интерметаллидных соединений спеканием [13,14] исходные компоненты берут в виде смеси порошков и нагревают. В данном случае на обычное спекание, приводящее к уплотнению, накладывается химическая реакция синтеза соединения, которая существенно меняет условия процесса. Образование нового соединения может сопровождаться не только уплотнением, но и увеличением объема реакционной системы. В связи с экзотермичностью процесса образования интерметаллидов в ходе спекания наблюдаются значительные разогревы реагирующей массы, которые могут приводить к выбросам тепла. Обычно процесс ведут в режиме твердофазного (низкотемпературного) синтеза, при котором критические условия не достигаются. Его скорость определяется скоростью гетеродиффузии, а фазовый состав продукта – соотношением элементов, диаграммой состояния и близостью системы к равновесию [15]. Достижению равновесия способствует измельчение порошка, его хорошее перемешивание и плотный контакт между отдельными частицами.

Сплавление. Прямое сплавление металлических компонентов осуществляется выплавкой в дуговых или индукционных печах [16,17]. В первом случае при высоких температурах, реакция протекает очень быстро, и возможность загрязнения сводится к минимуму. Главным ограничением применения этого метода является летучесть элементов при температурах плавления. Кроме того, охлаждение создает резкий температурный градиент, что приводит к неравновесным условиям. Поэтому для получения гомогенного слитка заготовку обычно переплавляют несколько раз.

При индукционной плавке нагрев осуществляют токами, циркулирующими под действием переменного магнитного поля. Плавление проводят либо в вакууме, либо в инертном газе в водоохлаждаемом тигле.

Метод диффузионных пар (метод контактного плавления). Принцип метода состоит в том, что диффузионную пару, составленную из двух элементов, выдерживают при соответствующей температуре в течение времени, достаточном для того, чтобы произошло значительное перераспределение

элементов за счет диффузии. В большинстве бинарных и более сложных системах диффузия сопровождается не только формированием неограниченных твердых растворов на основе компонентов диффузионного образца, но и возникновением новых фаз: твердых растворов, существующих в ограниченном интервале концентраций, интерметаллидных фаз [18,19]. Этот метод не является промышленным; он носит экспериментальный характер и предназначен для исследовательских целей, в частности, для детального исследования интерметаллидов.

Все эти методы являются энергоемкими, так как для создания необходимой температуры в них используются печное оборудование. Кроме того, они характеризуются низкой производительностью, обусловленной длительностью синтеза, дорогостоящим оборудованием, недостаточной чистотой продукта.

В группу технологий, основанных на экзотермических реакциях восстановления, следует отнести СВС-технологии, алюмотермию и гидридно-кальциевое восстановление.

СВС-технологии. Большими возможностями для решения выше перечисленных задач обладают методы высокотемпературного синтеза в режиме послойного горения и теплового взрыва (метод СВС). Эти методы, основанные на использовании внутренней химической энергии исходных реагентов, являются примером экономически выгодной организации процесса синтеза с тепловой точки зрения. Результатом многолетних фундаментальных исследований в области СВС стала разработка ряда технологических направлений [20], различающихся структурой шихты и условиями горения: видами внешних воздействий, аппаратурным оформлением, структурой конечных продуктов.

Алюмотермия. В основе этого способа лежат реакции, протекающие между окислами металлов и алюминием, с образованием соответствующего свободного металла и окиси алюминия [21]:



Однако данный способ применим только для получения металлов, теплота образования окислов которых меньше теплоты образования окиси алюминия (железа, хрома, марганца, титана и др.).

Гидридно-кальциевое восстановление. Его используют для получения порошка интерметаллидных соединений [22]. Это сложный многостадийный процесс, включающий следующие операции: гидрирование кальция, смешивание и размол исходных компонентов, восстановление гидридом кальция, гашение, выщелачивание, отмывку и сушку конечного продукта. Он требует больших затрат электроэнергии и сложного аппаратурного оформления. Продукты, полученные данным методом, неизбежно содержат в составе примеси других элементов.

К недостаткам перечисленных методов можно отнести то, что они характеризуются низкой производительностью, обусловленной длительностью

синтеза, дорогостоящим оборудованием и недостаточной чистотой продукта. Большинство этих недостатков лишены методы высокотемпературного синтеза.

При производстве интерметаллидов также применяются специальные методы выплавки (например, с применением плоского фронта кристаллизации) и горячего изотермического прессования. Это позволяет в значительной степени уменьшить пористость, ликвационную неоднородность высоколегированных жаропрочных сплавов и обеспечить однородную мелкозернистую структуру по всему объему изделия, малочувствительную к концентраторам напряжений. Разработана технология на базе вакуумной металлургии, позволяющая путем регулирования концентрацией примесей обеспечить достаточную прочность высоколегированным сплавам. Особо следует упомянуть уникальные технологии производства направленно закристаллизованных и монокристаллических лопаток турбин, которые лишь недавно нашли применение в реальных двигателях. В таких исследованиях были изучены вопросы, использования оксидного дисперсного упрочнения в комбинации с механическим легированием, применение быстрой кристаллизации и др.

Определенные проблемы проявляются в связи с тем, что все перечисленные технологии существенно поднимают стоимость изделий. Здесь дорогими являются сами исходные металлы, а также используемые легирующие элементы для применения в условиях космоса. Тем не менее, при проектировании конструкторы, стремясь снизить конечную стоимость продукции, склоняются к мнению, что намного выгоднее использовать сравнительно безотказные и долговечные коррозионностойкие интерметаллиды вместо того, чтобы сталкиваться с бесконечными ремонтами из-за применения более дешевых, но менее стойких нержавеющей сталей. Поэтому применение интерметаллидов расширяется, несмотря на высокие цены, в этом главная причина разработки и применения интерметаллидов и их постоянного совершенствования.

В последние годы активно развивается метод синтеза интерметаллидных соединений — *механохимический* [23]. Этот метод перспективен для синтеза как равновесных, так и метастабильных фаз, пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз. Он позволяет получать интерметаллиды из компонентов с очень высокими температурами плавления и кипения (например, MoSi_2), а также из компонентов с большой разностью этих температур (например, в системе Mg-Ti температура кипения магния (1090°C) ниже температуры плавления титана (640°C). Используя механохимический метод, можно вводить в бинарную систему третий компонент для придания интерметаллидам особых свойств.

Метод интенсивной пластической деформации нашел свое место при получении компактных интерметаллидных соединений p,d-металлов. Эффективным данный метод является для материалов со средним размером зерен ≤ 100 нм (или субмикроструктурных (СМК) материалов) [24]. В основе этого метода получения СМК материалов лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной

структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов, при этом достигается истинная логарифмическая степень деформации $\epsilon = 4-7$. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удастся достичь компактированием высокодисперсных порошков. Основная особенность структуры СМК материалов, полученных деформационными методами, — наличие неравновесных границ зерен, которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений служат тройные стыки зерен. Свидетельством неравновесности являются диффузный контраст границ и изгибные контуры экстинкции в зернах, наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях таких материалов.

Аддитивные технологии. Под аддитивными технологиями (АТ) понимают процессы выращивания изделий на 3D-принтере. Помимо простого приращения готовых интерметаллидных частиц в литературе накоплен определенный объем данных получения интерметаллидов непосредственно во время сплавления смеси порошков металлов [25]. Так, с использованием электронно-лучевой плавки из чистых металлов получали интерметаллидные γ -TiAl, равноосные, мелкозернистые (~2 мкм) структуры с пластинчатыми колониями γ/α -Ti₃Al [7, с.1889]. В другом случае с использованием смеси титановых и алюминиевых порошков в качестве сырья и двухступенчатой термообработки при 600 и 1000° С была получена интерметаллидная фаза TiAl₃ [26]. Рост слоя TiAl₃ происходил в основном за счет диффузии частиц Al в Ti. В работе [27] непосредственно от порошков Ti-6Al-4V и Al реактивным спеканием получают интерметаллидный сплав TiAl. В аналогичной работе [28] во время высокотемпературного жидкого фазового спекания Al первоначально реагирует с поверхностями частиц Ti-6Al-4V и образует интерметаллид TiAl₃. Микроструктурное исследование и фаза анализ показал эволюцию интерметаллидной фазы TiAl вдоль с различными другими промежуточными фазами. Электронно-лучевая плавка [29] была успешно использована при разработке технологий для изготовления материалов TiAl из элементарных порошков титана и алюминия.

До недавнего времени аддитивные технологии не рассматривались в качестве технологий, где конечным продуктом являются интерметаллиды.

В таблице 1 сведены вышеупомянутые способы и технологии получения интерметаллидов

Таблица 1– Методы получения интерметаллидов

п/п	Методы получения интерметаллидов	Достоинства	Недостатки
1	Спекание	Возможность получения массивных образцов, расплавы могут быть закристаллизованы в слитки или отлиты в форму, отлаженность технологии.	При вторичном использовании интерметаллидов могут происходить необратимые изменения их структуры и свойств. Большая энергоемкость процесса, низкая экологичность, высокая себестоимость.
2	Сплавление	Расплавы могут быть закристаллизованы в слитки.	Для получения гомогенного слитка заготовку обычно переплавляют несколько раз.
3	Алюмотермия	Для равновесных интерметаллидных соединений.	Способ применим только для получения металлов, теплота образования окислов которых меньше теплоты образования окиси алюминия
4	Гидритно-кальциевое восстановление	Для равновесных интерметаллидных соединений.	Сложный многостадийный процесс, большие затраты электроэнергии, недостаточная чистота продукта, низкая производительность.
5	Механохимический	Для синтеза равновесных и метастабильных фаз, пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз	Длительная (многочасовая) механохимическая активация, большая энергоемкость процесса, низкая экологичность, высокая себестоимость.
6	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	Для равновесных интерметаллидных соединений.	Большая энергоемкость процесса, низкая экологичность, высокая себестоимость.
7	Деформационные методы	Для материалов со средним размером зерен ≤ 100 нм. Для получения массивных образцов с практически беспористой структурой материала. Не требует дополнительной механической обработки.	Большая энергоемкость процесса, низкая экологичность, высокая себестоимость, низкий временной показатель, низкая производительность
8	Кристаллизация аморфных сплавов	Получение тонких пленок различных сплавов	Локальность применения, высокая себестоимость, большая энергоемкость процесса, низкая производительность
9	Аддитивная технология	Улучшенные свойства, большая экономия сырья и мобильность	Высокая себестоимость

Логика научного исследования поставленных в данной работе задач заключается в анализе микроструктурных особенностей фазовых соединений. Очевидно, что формирование соединения идет по многим механизмам, каждый из которых превалирует на том или ином этапе процесса. Так, на начальной стадии взаимодействия материала и переходного слоя, основную роль играет диффузия, формирующее «мостики», по которым происходит взаимосвязь между элементами системы. На этом этапе происходит конвективный перенос элементов и образующихся промежуточных химических соединений с одновременным образованием конечных химических соединений или сплавов и их кристаллизацией. Несмотря на то, что кристаллизация дает дополнительное тепло, разогревающее образец, она же замедляет процесс массообмена, и на последующей стадии основную роль начинает играть диффузионный перенос. В ряде случаев стадия конвективного переноса может отсутствовать, и массообмен будет осуществляться только диффузией. Анализ роли стадий формирования, их зависимости от состава и условий температурных выдержек даст возможность сформулировать основные принципы выбора составов и условий проведения реакций и оптимизировать процесс соединения материалов, нанесения покрытий и формирования пористых материалов.

Сравнив все перечисленные методы получения интерметаллидов, для изучения отдельных интерметаллидов, можно сделать выбор в пользу метода диффузионных пар, поскольку только он обеспечивает доступность многофазового пространства, причем в последовательности близкой к диаграмме состояния.

1.2.1 Метод диффузионных пар

Метод диффузионных пар, основанный на исследовании изменения концентрации компонентов по сечению диффузионной зоны, образующейся изотермически между двумя металлами, является ценным и перспективным для выявления закономерностей взаимодействия компонентов и фазообразования в них. Благодаря современным приборам высокого разрешения он во многом превосходит классические методы и, в конечном счёте, позволит уточнить строение диаграмм состояния изучаемых систем.

Диффузионная зона (ДЗ) в классическом понимании, по мнению Я.Е.Гегузина – это область кристаллического тела, в которой имеет место неоднородное распределение компонентов системы, вследствие чего происходит диффузионное перемещение атомов, ведущее к установлению во всем объеме образца фазового состава, определяемого диаграммой равновесия [15, с.10]. Развивая эту теорию А.А. Коденцов с голландскими соавторами, вводят понятие «Зона реакции» [30]. Это понятие «Зона реакции» понадобилось потому, что в ДЗ после накопления определенной концентрации компонентов начинаются фазовые превращения. С физико-химической точки зрения вероятность одновременного образования всех слоев многофазной системы больше не в толстых, а в тонких (порядка 10 нм) пленках. К тому же В.И.

Дыбковым [31] рекомендуется изучать реакционные пары, составленные из простых веществ, их химических соединений во всевозможных сочетаниях.

Метод диффузионных пар основан на высокотемпературной обработке контактирующих металлов за счет диффузионных процессов. В области контакта создается ДЗиЗР, имеющая определенную структуру. За счет структурных особенностей и индивидуальных параметров, как коэффициент взаимной диффузии, концентрация точечных дефектов, каждый раз формируется своя индивидуальная структура. Однако за счет подобия свойств у разных металлов структура может иметь общие признаки: ансамбль частиц второй фазы, и многослойная структура, участки с твердым раствором одного компонента в другом, пористость (по Френкелю и Киркендаллу), трещины, указывающие на хрупкость определенных слоев, границы разделов между фазами поры и трещины считаются границами раздела и ненасыщаемыми стоками как для точечных дефектов, так и примесных элементов [30, с.323]. Именно эти особенности являются главными в структурных исследованиях не только алюминидов, но и для других объектов структурных исследований.

В данной диссертационной работе вышеперечисленные структурные признаки носят название микроструктурных особенностей.

Подобные структуры проявляются в системах Al-Ni и Al-Co за счет того что в этих системах образуются бертоллидные и дальтонидные соединения [32]. Следует заметить, что понятие дальтонид и бертоллид относятся к характеристике фаз, причем фаз переменного состава. Поэтому применение этих терминов не к фазам, а к компонентам будет ошибочным. В этом отношении система Al-Ti не обладает вышеуказанными особенностями, и характеризуется четырьмя основными типами структуры near-gamma, duplex, nearly-lamellar, fully-lamellar [4, с.33]. В русскоязычной литературе пользуются тремя градациями (пластинчатый, глобулярный и смешанный). Именно такие структурные особенности определяют свойства алюминидов.

Система Al-Ti является наиболее изученной и в ней выявлены все промежуточные состояния и микроструктурные особенности, управление которыми превратилось в несколько самостоятельных задач.

В течении многих десятилетий практически единственным справочным материалом по интерметаллидным соединениям была книга Дж. Вестбрука [4, с.57]. Отметим, что свидетельством актуальности проблемы может служить относительно свежие обновления справочных материалов G.Sauthoff в 2007 году [5, с.203]. Благодаря такому обновлению стали доступны структурные и микроструктурные данные в бинарных системах, в том числе ведущих к образованию многослойных структур. Главным предположением и выводом этих основных справочников является то, что метод построения диаграмм состояния, основанный на исследовании изменения концентрации по сечению диффузионной зоны, образующейся изотермически в условиях квазиравновесия между двумя металлами, остается ценным ресурсом в исследованиях и разработках. Однако, периодически встречаются работы, свидетельствующие об отклонении в распределении элементов в диффузионной зоне от равновесной диаграммы состояния. Поэтому исследования микроструктуры,

фазовой структуры, свойств и распределения элементов в диффузионной зоне, формирующейся между компонентами бинарных и многокомпонентных систем с различным химизмом взаимодействия, остаются главным источником уточнения границ между фазами.

Аналогично метод диффузионных пар может быть применен для исследования взаимодействия между разрабатываемым модификатором и модифицируемым сплавом. Исследуя диффузионную зону между ними, можно описать механизм их взаимодействия, и предсказать возможность модифицирования сплава. Эффективность этого метода была показана в случае оценки перспективности использования для модифицирования алюминиевых сплавов, и в исследовании бинарных систем Bi-Sb, Cu-Ni, Mg-Cd [33].

Как показали исследования отечественных авторов [33, с.125; 34, 35] при разработке композиционных материалов и технологии их обработки, целесообразно применение метода диффузионных пар. Изменяя продолжительность и температуру взаимодействия металла с неметаллическим материалом, исследуется процесс формирования диффузионной зоны между ними. Эти данные позволяют судить о закономерностях взаимодействия металлического расплава с неметаллическим материалом, в частности, о растворении его поверхности и формировании новых фаз на границе контакта. Проводимые в этом направлении исследования в АО «Институт металлургии и обогащения», позволили разработать методику рентгенофазового анализа фазового состава диффузионной зоны, описанной в работах [34, с.152; 35]. Таким образом, развитие метода диффузионных пар позволяет не только снизить трудоемкость исследования диаграмм состояния, но и существенно упрощает проведение исследований.

1.3 Бинарные системы алюминия с кобальтом, никелем и титаном

1.3.1 Бинарная система Al-Co

Несмотря на то, что исследования диаграммы состояния системы Al-Co насчитывают почти сто лет, до последнего времени ведутся уточняющие исследования касательно фазовых границ и критических температур [36]. Эта работа сейчас может считаться самой полной по вопросам диаграммы состояния системы Al-Co с ее специфическими особенностями, среди многих исследований [37, 38, 39].

F.Stein с соавторами [36, с.62] исследовали центральную часть фазовой диаграммы Al-Co и пришли к следующим выводам. Температура плавления стехиометрического CoAl должно быть 1673 °С, что на 33 °С выше, чем принято до последнего времени. Замечено, что микроструктура литых сплавов CoAl может колебаться от однородного состояния до неоднородного с преимущественным обогащением границ зерен. Диапазон гомогенности CoAl очень несимметричен в отношении стехиометрического состава. Принимая во внимание, что растворимость для Co известна из литературы для достижения максимальное значение около 30% (при 1400°С), настоящие результаты показывают, что растворимость для Al сравнительно низкая и составляет 1,8%

при 900°C и 3,5% при 1100°C. Касательно растворимости Co в перитектически формирующейся фазе Al_5Co_2 , были получены очень низкие значения 0,1-0,2% при 900 и 1100°C, что указывает на очень узкую однородность для этой фазы. Для перитектических реакций $L + CoAl \rightarrow Al_5Co_2$ и $L + Al_5Co_2 \rightarrow Al_3Co$, температуры 1181 и 1153°C были хорошо согласуются с литературными величинами. Существующий современный вид диаграммы состояния [40] указывает на отсутствие насыщения растворения Al в Co.

Как модельная система для исследований Al-Co представляет определенный интерес, однако до сих пор нет промышленных сплавов на основе алюминидов кобальта. Поэтому можно сказать, для систем Al-Co еще продолжается этап накопления экспериментальных данных.

Применение метода диффузионных пар к системе Co-Al с последующей обработкой приводит к интерметаллидным соединениям алюминидов: CoAl, Al₃Co₃, Al₅Co₂. Проанализировав предыдущие работы, основанные на длительных отжигах, F.Stein и др. [36, с.67] предложили наиболее оптимальную обработку, максимальной гомогенности. В течении одной недели при 1100°C. В работе [36, с.67] гомогенную структуру не удалось получить, а интернациональной команде исследователей из Германии, Китая и Франции [41], в 2013 году для получения отдельных слоев интерметаллидов, с гомогенной структурой F.Stein было предложено образцы выдерживать неделю при 1100°C, или две недели выдержки при 900°C. В работе W.Ekman [42] сплав с 47,3% Co является однофазным CoAl после его термообработки в течение одной недели при 880°C.

Диаграмма состояния системы Al-Co уточняется до последнего времени. Без этих уточнений исследования, применительно к АТ, могут терять достоверность. С практической точки зрения самыми привлекательными являются CoAl и Al₅Co₂. Al₃Co₃ – проявляет нестабильность при повышенных температурах (выше 1150°C).

Особенности структуры в виде многослойных интерметаллидов исследования не рассматривались. Этой системе был посвящен проект АО «ИмиО» с 2015-2017г. В первый год проекта была отработана методика приготовления диффузионных пар и установлены температурно – временные параметры получения интерметаллидных соединений в слоях ДЗиЗР. На второй год были получены моноалюминиды интерметаллидных соединений методом порошковой металлургии. Наконец в третьем году отработаны оптимальные режимы магнетронного напыления алюминидных интерметаллидных соединений на высокопрочные стали [39, Приложения А-1 и А-2].

Бинарная система Al-Co обладает высоким подобием по отношению к системе Al-Ni. Имеются работы, в которых тройная система Al- Co- Ni носит название «псевдобинарного» сплава, тем самым подчеркивает, что атомы Co и Ni в матрице Al практически неотличимы и участвуют в одних и тех же процессах с близкими скоростями реакции [37, с.1497; 43].

1.3.2 Бинарная система Al-Ni

Сплавы на основе NiAl являются перспективными для использования в качестве жаропрочных и жаростойких материалов. Они имеют ряд преимуществ по сравнению с другими Ni-суперсплавами: высокую температуру плавления (1638 °C), достаточный модуль упругости, высокую теплопроводность, относительно низкую плотность (5,9 г/см³) и чрезвычайно высокую коррозионную стойкость при повышенных температурах (1200°C). Это и обуславливает практический интерес к этим сплавам [44].

Согласно диаграмме состояния в системе Al-Ni образуется пять соединений алюминидов: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl (β'), Ni₃Al (γ'), Ni₅Al₃ [45]. Интерметаллиды системы Ni-Al, в частности соединения Ni₃Al и NiAl, являются перспективной основой для создания высокотемпературных конструкционных материалов для авиационной и ракетно-космической отраслей промышленности [45, с.2; 46]. Высокое содержание алюминия в их составе позволяет значительно снизить плотность сплава, а также положительно влияет на жаростойкость и коррозионную стойкость материалов при температурах свыше 1000°C. Упорядоченная кристаллическая структура таких интерметаллидных соединений алюминидов обеспечивает им высокую структурную стабильность из-за значительного торможения диффузионных процессов [47, 48]. Из диаграмм состояния видно, что явления насыщения данной системы не наблюдаются.

При разработке сплавов для монокристаллов используются уникальные свойства системы Ni-Al, в основе которых формирование в ней двухфазной структуры основанной на твдорастворной матрице γ и упрочняющей фазе γ' , которые имеют одинаковую кристаллическую решетку и когерентно связаны между собой. Основные принципы создания жаропрочных сплавов в этой системе заключаются в упрочнении γ -твердого раствора, упрочнении γ' фазы и создании двухфазной структуры обладающей максимальным сопротивлением перемещению дислокаций при высоких температурах (со противлением ползучести). При этом фазовая система сплава должна отличаться максимальной стабильностью, т.к. появление и рост новых фаз и сопровождающие этот процесс диффузионные процессы существенно влияют на весь комплекс механических свойств жаропрочных сплавов [44, с.31].

На сегодняшний день интерметаллид Ni₃Al является наиболее изученным, так как является основной упрочняющей фазой в современных никелевых суперсплавах, которые занимают ведущее положение по объемам производства в авиационной, космической и энергетической промышленности [49]. При этом объемная доля Ni₃Al в качестве упрочняющей фазы в никелевых жаропрочных сплавах варьируется в интервале 25-70 %. Кроме того, в последние десятилетия в результате всесторонних исследований интерметаллид Ni₃Al получил промышленную реализацию в качестве основы жаропрочных сплавов нового поколения [49, с.12]. Так, во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов (ВИАМ) был разработан ряд отечественных сплавов типа ВКНА (ВИАМ-конструкционный никель-алюминиевый), где содержание фазы Ni₃Al может достигать более 90 % [50].

Параметр NiAl стехиометрического состава концентрируется в интервале значений 0,2669-0,2879 нм (по данным различных источников). Структура этого алюминида никеля обладает стабильностью при значительных отклонениях от стехиометрии. При этом отклонения способствуют формированию различных дефектов структуры: при концентрации алюминия меньше стехиометрического состава приводит к замене атомов алюминия на атомы никеля, следовательно, формируется твердый раствор замещения; при избытке алюминия происходит образование вакансий в позициях атомов никеля – формируется твердый раствор вычитания [30, с. 232].

NiAl является самой высокотемпературной фазой в системе Ni-Al. Температура плавления стехиометрического соединения составляет 1638 °С. В соответствии с диаграммой состояния, нестехиометрические составы имеют меньшую температуру плавления. Плотность NiAl изменяется в пределах области гомогенности от 5,35 до 6,5 г/см³ [51]. Плотность стехиометрического соединения составляет 5,86 г/см³, что в среднем на 35% ниже плотности современных никелевых суперсплавов.

Относительно низкая плотность эквиатомного алюминида никеля наряду с высокой температурой плавления делает его одним из самых перспективных кандидатов для создания легковесных высокотемпературных конструкционных материалов для авиа- и ракетостроения. Снижение массы за счет уменьшения плотности материалов конструкций в перспективе ведет к уменьшению напряжений во вращающихся элементах турбины, а также позволяет существенно уменьшить общую массу ступени ротора типичного турбинного двигателя. Высокая теплопроводность NiAl, которая превышает теплопроводность большинства никелевых суперсплавов в 3-8 раз [51], позволит реализовать более эффективное охлаждение элементов двигателя.

Структурная эволюция многослойных алюминидов никеля наблюдалась в работе [52]. В этом исследовании последовательность формирования фазы и микроструктурная эволюция связаны с двустадийным образованием NiAl: сначала образуется NiAl₃ и во-вторых, эта фаза реагирует с непрореагировавшим Ni с образованием Ni₂Al₃ и NiAl.

1.3.3 Бинарная система Al-Ti

В системе Al-Ti существуют четыре стабильных (равновесных) интерметаллидных соединения [53]: Ti₃Al имеет гексагональную структуру типа Ni₃Sn (пр. гр. P6₃/mmc является сверхструктурой α-Ti). Соединение TiAl – тетрагональную структуру типа AuCu (пр. гр. P4/mmm). TiAl₂ обладает объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) структурой типа HfGa₂ (пр. гр. 141/d); TiAl₃ имеет объемно-центрированную тетрагональную структуру собственного типа (пр. гр. P4/mmm) и твердые растворы на основе алюминидов титана. Титан по прочности превосходит многие стали и сохраняет вплоть до 500°С (а при добавке легирующих элементов – до 650 °С). Алюминий имеет температуру плавления значительно ниже, чем титан – 658°С, поэтому его добавки в титановые сплавы способствуют понижению температуры

плавления. Особенность алюминия заключается в его низкой плотности ($2,7 \text{ г/см}^3$) и высокой коррозионной стойкости. Это связано с образованием на его поверхности тонкой прочной пленки Al_2O_3 . Добавки алюминия повышают коррозионную стойкость, и способствует снижению веса конструкций из титановых сплавов.

Твердый раствор на основе титана (ГПУ фаза $\alpha\text{-Ti}$), граничащий с интерметаллидной фазой Ti_3Al (α_2 -фаза), образуется непосредственно из жидкости при $1490\text{-}1500^\circ\text{C}$. Ti_3Al (α_2 -фаза) представляет собой сверхструктуру на основе α -фазы. В нем атомы титана и алюминия расположены упорядоченно. Интерметаллид имеет гексагональную плотноупакованную (ГП) кристаллическую решетку и образуется по реакции $(\beta\text{-Ti}) \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al}$ при температуре 1125°C . Интерметаллидная фаза TiAl_3 образуется по перитектической реакции при 1395°C и практически не имеет области гомогенности [53].

Интерметаллидная фаза TiAl (γ -фаза) возникает по перитектической реакции при 1415°C , Эта фаза имеет широкую область гомогенности (до 66%) и сохраняет упорядоченное состояние вплоть до температуры плавления. Интерметаллидная фаза TiAl_2 образуется также по перитектической реакции при 1216°C [53, с.5].

При отклонении от стехиометрии в алюминиды титана наблюдают образование целого ряда метастабильных длиннопериодических структур [54]. Это явление связывают с эффектом переупорядочения атомов алюминия и титановых (002) слоях исходной матрицы $L1_0$ (TiAl). В работе [54, с.26] исследовали сплавы с наличием химического градиента концентраций алюминия. В диапазоне концентраций алюминия от 55 до 75% обнаружено несколько длиннопериодических структур. Обнаруженная равновесная $h\text{-Al}_2\text{Ti}$ структура может быть описана как периодическое упорядочение атомов, состоящее из первичных ячеек $L1_2 - \text{Al}_3\text{Ti}$ в матрице $L1_0 - \text{TiAl}$; похожее описание подходит и для Al_5Ti_3 - и для Al_5Ti_2 - структур. А вот метастабильная $g\text{-Al}_2\text{Ti}$ фаза не состоит из чередующихся антифазных дефектных слоев (002) Al и (002) Ti-Al и имеет другой механизм упорядочения [55]. Из экспериментов посвященных изучению диаграммы состояния системы Al-Ti [53, с.5] видно что, взаимное растворение компонентов происходит без насыщения.

Система Al-Ti является одной из перспективных в области создания новых конструкционных материалов, в первую очередь, благодаря низкой плотности исходных материалов и широкому их использованию в аэрокосмической технике. Применение литых интерметаллидных титановых сплавов для узлов и лопаток газотурбинных двигателей с облегченными высокопрочными конструкциями для авиационных двигателей нового поколения уже успешно решено [56]. Легкие сплавы на основе алюминидов титана $\gamma\text{-TiAl} + \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, в настоящее время рассматриваются как потенциальные конструкционные материалы для использования в области температур $600 - 900^\circ\text{C}$.

Другим примером могут служить сплавы на основе алюминиды титана (Ti_3Al) для изготовления уплотнений сопел форсажной камеры двигателя (авиационного), сотовых конструкций сверхзвуковых самолетов, а также

других деталей [57]. Интерметаллидные сплавы на основе $TiAl(\gamma)$ пока наиболее привлекательны для применения при изготовлении компонентов авиационных двигателей, в частности лопаток турбины низкого давления с рабочей температурой до $730^{\circ}C$. Интерметаллиды $TiAl_3$ характеризуются наибольшей стойкостью к окислению и представляют интерес в качестве основы при разработке новых классов конструкционных материалов.

1.4 Исследования отечественных ученых в области интерметаллидных соединений алюминидов

Фазовые диаграммы играют важную роль в понимании многих научно-технических дисциплин и являются важными ориентирами в производстве, обработке и применении материалов. Поэтому неудивительно, что были предприняты значительные усилия для разработки экспериментальных и теоретических методов установления фазовых отношений в многокомпонентных системах. Фазовые равновесия в довольно сложных системах могут теперь рассчитываться с определенной степенью уверенности. Однако в ближайшем будущем теоретические оценки, скорее всего, останутся дополнительным инструментом, а не заменой эксперимента.

В настоящей работе мы будем иметь дело с одной из экспериментальных методик, которые часто используются в исследованиях фазовой диаграммы, а именно метода диффузионной пары. Эффективное использование метода диффузионных пар для построения бинарных диаграмм состояния и перспективный принцип его применения для решения практических задач, подтверждается научными исследованиями ИмиО [39, с.95, 58].

Учеными Института металлургии и обогащения методика отработана под руководством Р.К. Аубакировой и А.В. Паничкина и опубликованы множество научных работ.

Казахстанские ученые института металлургии и обогащения осуществляли системные исследования по созданию интерметаллидных соединений на основе метода диффузионных пар. Выявлено большое число интерметаллидных соединений в бинарных системах Al-Zn, Ni-Cu, Zn-Bi, Ga-Bi Al-Ni, Al-Cu и Cu-Zn [33, с.98, 35, с.88]. Была также предпринята энергичная попытка получения интерметаллидных соединений методом порошковой металлургии.

Группа отечественных ученых под руководством А.А.Преснякова, Р.К.Аубакировой, В.Н.Володина, А.В.Паничкина, А.Ж.Тулешева имеют ряд достижений в этом направлении. В частности был обнаружен редкий интерметаллид Co_3Al , сформировавшегося в фазовой области $AlCo$, что указывает на разрыв растворимости в этой зоне [39, с.89], запатентовано получение моноалюминид никеля $NiAl$ (2011 г) [58, с.2].

В Национальном центре космических исследований и технологий была исследована система Ni-Al методом диффузионных пар. Было обнаружено что, интерметаллидная фаза $NiAl$, формируется в диффузионной зоне в виде двух слоев $NiAl(1)$ и $NiAl(2)$, которые по составу соответствуют крайним областям этого соединения по диаграмме состояния [59, 60]. Также ими же выявлены

температурно-временные параметры обработки, при которых образуется соединение NiAl максимальной ширины [61, 62].

С появлением новых исследовательских методов (растровый электронный микроскоп и рентгеноспектральный микроанализ) стали доступны решения и к другим задачам в этой области, в первую очередь речь о структурных особенностях интерметаллидных соединений.

Структурные особенности в системе Al-Ti изучалась учеными в институте ядерной физики (ИЯФ) методом термического напыления. В.Н. Володиным и А.Ж. Тулеушевым успешно исследуются фазовые структуры пленочных покрытий в бинарных системах. В зависимости от метода нанесения слоя выявлены: эволюция микроструктуры, температурно-временные интервалы существования фаз, кинетика превращений [63].

В Казахстане учеными Института ядерной физики получены заделы по исследованию интерметаллидов полученными в результате напыления. Многие фундаментальные исследования и научные работы посвящены тематике в этой области. Кроме того, синтез алюминидных фаз на поверхности подложки, основанный на взаимодействии двух металлов может найти широкое применение при разработке новых технологий получения сплавов на основе алюминидов. Существующие экспериментальные данные показывают, что реакции твердофазного взаимодействия между алюминием и другими металлами на границах раздела могут лечь в основу таких технологий как получение многослойных материалов на основе алюминидов. Однако для освоения технологий необходимо решить целый ряд фундаментальных физико-химических задач, в основе которых лежит стабильность формирующих структур и кинетика структурных превращений в тонких слоях. Как известно, тонкие слои подвергаются сильному влиянию внутренних деформационных полей, в результате которых в них могут стабилизироваться метастабильные фазы, не предписываемые равновесной диаграммой состояния. Ни одна из создаваемых таким образом структур не является термодинамически стабильной [63, с.212].

Изучение закономерностей формирования диффузионной зоны и процессов, происходящих в ней, для систем продолжает оставаться важной задачей фундаментального и прикладного значения. Результаты таких исследований служат теоретической основой для разработки принципов управления диффузионными процессами, зоной реакции, образованием и развитием в ней фаз. Это позволит усовершенствовать многие технологии, связанные, например, с гомогенизацией, получением функциональных покрытий, синтезом фаз и др. Ожидается, что благодаря продолжению таких исследований возникнет тесная связь с АТ с применением интерметаллидных соединений алюминидов.

К сожалению, в настоящее время недостаточно проведено систематических исследований свойств интерметаллидов на основе алюминидов в связи с изменением их состава, структурного состояния и температуры, что затрудняет технологические разработки по получению оптимального сочетания свойств, а также более широкого их использования в

производстве. В опубликованных научных работах основное внимание исследователи уделяют созданию новых структур и установлению корреляций с механическими свойствами. Гораздо меньше внимание уделяется изучению природы механизмов фазовых превращений и их роли в формировании и устойчивости структуры.

1.5 Аддитивные технологии применительно к интерметаллидным соединениям алюминидов

Все интерметаллидные соединения алюминидов, представляющие практический интерес, являются недешевыми материалами. По этой причине эти интерметаллидные соединения начинают служить в качестве порошков для аддитивных технологий (АТ), которые сводят технологические потери материалов практически к нулю. С другой стороны продолжается поиск методов получения интерметаллидных соединений. С этой точки зрения метод диффузионных пар также следует рассмотреть под углом производства, хотя до сих пор он является чисто исследовательским методом [7, с.1892].

Более подробно об АТ применительно к интерметаллидным соединениям можно сказать следующее: самые сложные конструкции, доказавшие свою работоспособность, создаются с помощью АТ. При этом сравнительно легко получать монофазные изделия, от которых ожидают стабильность и стойкость.

На сегодняшний день существует довольно много разновидностей АТ, которые позволяют работать с широким спектром материалов от полимеров до металлов и сплавов [64].

Сырьем для АТ служат в основном порошки. Применительно к металлическим порошкам используют два вида АТ. Power Bed Fusion (PBF), селективное лазерное сплавление – в него входят такие методы, как DMLS – Direct Metal Laser Sintering (компания EOS, Германия), EBM – Electron Beam Melting (компания Arcam, Швеция), SLM – Selective Laser Melting (компания SLM Solutions, Германия), Laser Cusing (компания Concept Laser, Германия), SPLS – Solid Phase Laser Sintering (компания Phenix Systems, Франция, в настоящее время приобретена компанией 3D Systems), Ink-Jet или Binder Jetting (компании ExOne, 3D Systems, США) и др. [65, 66]. Каждая разновидность АТ представляет собой группу технологий, объединенных на основе принципиально разных технологических подходов. Первая группа представляет собой послойное выращивание деталей на подложке (слой за слоем) с выборочным спеканием слоев порошков лазером, вторая непосредственную подачу порошков в определенное место с практически одновременным их спеканием лазером.

Вместо лазера может быть использован электронный луч, имеющий большее пятно сканирования для увеличения области едино моментного спекания [49, с.8, 67, 68]. Более 90% всех порошков, применяемых в АТ, получают методами диспергирования расплава.

Основными технологиями получения порошков для АТ являются: газовая атомизация; вакуумная атомизация; центробежная атомизация [69, 70].

Особое внимание уделяется развитию технологий DMF – Direct Metal Fabrication непосредственного «выращивания» из металла. Этот метод рассматривают в качестве одного из стратегических для освоения в первую очередь в аэрокосмической и оборонной отраслях.

В профессиональном языке авиастроителей есть фразеологизм “buy-to-fly ratio”, который можно перевести как «отношение того, что купил, к тому, что полетело», т.е. сколько материала было куплено и сколько реально «полетело» в качестве детали в составе самолёта. По разным данным, это отношение составляет 15:1 или даже 20:1 для сложных деталей. Использование АТ позволяет свести этот показатель до 1,5 – 2,0:1. Машины, строящие детали из металла – поистине верх инженерного искусства. Здесь сконцентрированы самые передовые знания по металлургии, лазерной технике, оптике, электронике, системам управления, измерительным устройствам, механике, вакуумной технике и т.д.

АТ охватывают все новые сферы деятельности человека. И есть все основания полагать, что АТ уже в самое ближайшее время приобретут статус стратегически важных, приоритетных технологий машиностроения [71].

Развитию АТ в авиационной промышленности способствовало существенное расширение номенклатуры металлопорошковых материалов. В 2000 г. она составляла не более 5-6 наименований, в 2012 г. – уже десятки видов разнообразных композиций от обычных конструкционных сталей до жаропрочных сплавов и драгоценных металлов. Этот перечень имеет тенденцию стремительно разрастаться [72] и прежде всего потому, что они позволяют кардинально уменьшить отношение массы материала, необходимой для выпуска детали, к массе заменяемой детали. Для большинства деталей, изготавливаемых традиционным способом, оно может достигать 20:1. При использовании АТ этот показатель стремится к единице [73]. В этом плане благодаря своим уникальным свойствам интерметаллиды обязательно найдут свое применение в АТ. Это особенно справедливо с точки зрения высокой цены интерметаллидов, что не позволяет пускать в какие-либо отходы.

До настоящего времени АТ пользовались лишь однофазными материалами. Однако, как программное обеспечение, так и аппаратная часть этих способов вполне могут обеспечивать 3D- печать двух фазных (и более) деталей. Речь идет о том, чтобы такие детали своей конструкцией имели бы прочный каркас из дорогостоящих интерметаллидов с дешевыми наполнителями, представляющим собой родственные материалы с обеспечением стабильных контактов. Такая постановка задачи справедлива с экономической точки зрения, так и с технологической. В связи с этим роль исследований построенных на методе диффузионных пар применительно к интерметаллидным соединениям алюминидов приобретают особое значение.

Выводы по результатам раздела 1

Интерметаллидные соединения алюминидов представляют собой перспективную основу для создания легковесных высокотемпературных конструкционных материалов.

В области получения изделий из труднообрабатываемых сплавов на основе интерметаллидных соединений алюминидов большими перспективами обладают современные АТ благодаря сведению отходов практически к нулю. Однако для промышленной реализации данных технологий требуется создание стабильной технологии получения гомогенной структуры интерметаллидов используемых в качестве прекурсора в передовых АТ.

Исходя из особенностей метода получения интерметаллидных слоев, предложена технологическая рецептура температурно-временные параметры получения интерметаллидных слоев, с целью получения многослойной ДЗиЗР с интерметаллидами.

Главным преимуществом предложенного метода является снижение количество расходуемых материалов, трудовых энергоресурсов, чем используемых в традиционных технологиях. Также важность в получении оперативной информации о взаимодействии в системе, чем превосходит классические методы.

Интерметаллидные соединения и АТ подходят друг к другу. Это связано с тем, что применение недешевых интерметаллидов в АТ становится экономически оправданным. До настоящего времени в АТ использовались лишь однофазные материалы. Однако, как программное обеспечение, так и аппаратная часть этих способов вполне могут обеспечивать 3d-печать двух фазных (и более) деталей. Из этого следует ожидать, что в ближайшем будущем конструкция таких деталей будет состоять из каркаса высокопрочного и дорогостоящего интерметаллида с дешевым наполнителем, представляющим собой родственные в фазовом отношении материалы с обеспечением стабильности контакта. В связи с этим роль исследований построенных на методе диффузионных пар применительно к интерметаллидным соединениям алюминидов приобретают особое значение.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

2.1 Приготовление экспериментальных интерметаллидных соединений алюминидов

Диффузионные пары компонентов получались в режиме «твёрдый металл (Co, Ni, Ti) – жидкий алюминий» при температурах от 700°C до 1375°C и времени выдержки от 1 до 8 часов.

30 экспериментов диффузионного плавления пар алюминий-кобальт, алюминий-никель и алюминий-титан проводились в интервале температур от 700°C до 1375°C со временем выдержки от 1 часов до 8 часов при температурах ниже точки плавления кобальта, никеля и титана, которая являлась средней эмпирически выведенной величиной, необходимой для достижения определенной ширины диффузионной зоны. Ширина диффузионной зоны, состоящей из слоев разной концентрации компонентов, измерялась по снимкам, полученным с помощью растровой электронной микроскопии. На рисунке 2.1 приведен общий вид диффузионных пар. На рисунке 2.1б показан укрупненный вид участка исследуемой зоны; на рисунке 2.1в – микроструктура того же участка при 200-кратном увеличении.



Рисунок 2.1 – Общий вид поперечных сечений диффузионных пар

При подготовке экспериментальных интерметаллидных соединений алюминидов обеспечивался наиболее полный контакт поверхностей металлов. При этом необходимо было обеспечить хороший контакт металлов в процессе отжига без использования каких-либо других дополнительных приспособлений. В алундовый тигель погружается пара слитков из чистых металлов. Далее диффузионная пара металлов помещается в реторту из кварцевого стекла. Реторта герметично закрывается резиновой пробкой с отверстиями, через которые проходит трубка из стекла с краном. Патрубок, выходящий из реторты, соединен с краном вакуумным шлангом. После герметизации реторты кран перекрывают, и через кран вакуумным насосом откачивают воздух. В итоге получается диффузионная пара, находящаяся в запаянной кварцевой ампуле. Затем полученные заготовки помещают в высокотемпературную трубчатую печь RHTV 120-600/C40 и отжигают при заданных значениях температуры и

времени в вакууме. Скорость охлаждения образцов была нерегулируемой и определялась скоростью охлаждения образцов на воздухе.

В работе были использованы металлы в состоянии поставки: алюминий марки А99, кобальт (99,98%) марки-К0, никель (99,8%) марки-Н2 и титан (99,9%) марки-ВТ1-00.

2.2 Пробоподготовка образцов интерметаллидных соединений алюминидов к исследованиям

Для подготовки проб использовали продольные и поперечные шлифы проб, которые готовились на станке STRUERS Secotom-50, с использованием фирменных суспензий и воды для охлаждения образцов при резке [74].



Рисунок 2.2 – STRUERS Tegramin-25

Подготовка проб включала в себя шлифовку и полировку с использованием шлифовально – полировального станка STRUERS Tegramin-25 [75]. Для этой работы использовали алмазные абразивы MD-Piano и бакелитосвязанный алмазный шлифовальный диск для шлифования материалов НВ 150-2000 (рисунок 2.2).

Финишную поверхность проб тщательно очищали проточной водой с последующим притиранием ватным тампоном, смоченным гексаном. Травлению пробы не подвергали.

В конечном виде структура ДЗиЗР получались на поверхности шлифа проб цилиндрической формы. Предельные размеры составляют 14 мм в высоту и 20 мм в диаметре.

2.3 Микроструктурные исследования ДЗиЗР

Микроструктурные исследования выполняли на микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL [76]. Рабочее давление в камере образцов данного прибора составляет $1,9 \cdot 10^{-4}$ Па и обеспечивается безмасляной вакуумной системой (рисунок 2.4). Высокое (ускоряющее) напряжение подавалось при вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-4}$ Па.

Микроструктурный анализ диффузионной зоны проводили на участках предварительно выбранных в отраженном свете на встроенном оптическом микроскопе JXA-8230 (рисунок 2.3)

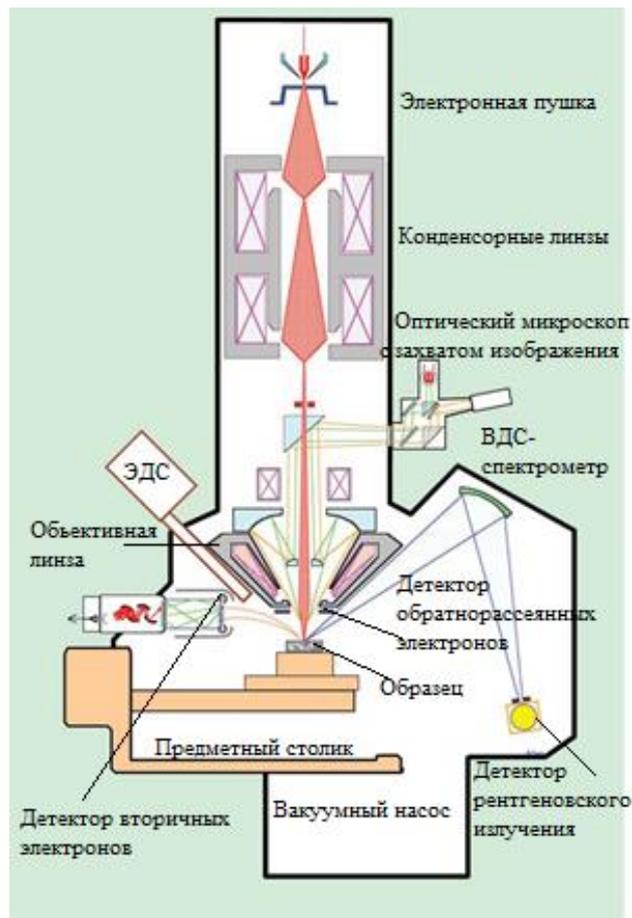


Рисунок 2.3 – JEOL JXA-8230

Все автоматические расчеты в программе «ЕРМА», которые используются в электронном микроанализаторе JXA-8230, выполняются из приближения абсолютно ровной поверхности, расположенной перпендикулярно электронному пучку. Самым важным следствием нарушения требований по соблюдению плоской поверхности является потеря точности для анализа образцов. В работе были использованы методики, используемые в АО «ИмиО».

2.4 Рентгеновская дифрактометрия

С помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance [77] (рисунок 2.4) была выполнена следующая задача: уточнение структур и качественный фазовый анализ.

Принцип действия дифрактометров основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества. Кристалл является естественной трехмерной дифракционной одного порядка с длиной волны рентгеновского излучения. Дифракция рентгеновских лучей обусловлена когерентностью между вторичными волнами, возникшими при упругом рассеянии первичного рентгеновского излучения на электронах различных атомов [78].

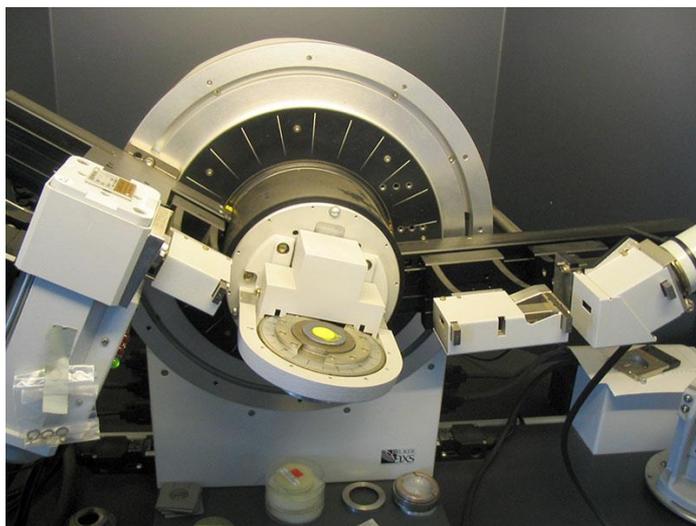


Рисунок 2.4 – Внешний вид рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance

Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance позволяет определять качественный фазовый состав по набору межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей при сравнении с аналогичными данными для чистых веществ (база порошковых стандартов JCPDS), по состоянию на 2012 год.

2.5 Измерение микротвердости

Микротвердость дает возможность определять твердость составляющих фаз сплава и растворимость некоторых элементов в сплавах в твердом состоянии. Этот метод применяется также для определения гомогенности образца, для выявления вторых фаз и для оценки дендритной неоднородности отдельных зёрен в литых сплавах. Метод микротвердости с успехом использовался для исследования процессов диффузии в диффузионных парах [79, 80]. В настоящей работе его применяли как меру прочностных свойств интерметаллидных слоев.

Принцип действия прибора основан на выдавливании алмазной пирамиды в исследуемый материал под определенной нагрузкой и измерения линейной величины диагонали полученного отпечатка. Рассчитывается по формуле (3). Число твердости (Н) определяется как частное от деления нагрузки (в кг) на боковую поверхность S (d мм²) отпечатка в предположении, что углы отпечатка соответствуют углам пирамиды.

$$H = \frac{P}{S}, \text{ где} \quad (3)$$

Н – число твердости;
Р – нагрузка;
S – площадь отпечатка.

Микротвердость структурных составляющих определяли на приборе ПМТ–3М [81] при нагрузке 20 г (рисунок 2.10а). Это испытанный прибор, показавший свою эффективность и достоверность результатов в течение многих лет. Однако, все манипуляции в его управлении производятся вручную, что вызывает высокую чувствительность результатов к действию оператора. В современных же приборах типа DuraScan такая чувствительность исключается благодаря автоматизации процессов нагружения [82]. Благодаря способу прицеливания и современному методу оптического контроля прибор DuraScan G 5 (рисунок 2.5б) обеспечивает повышение точности и достоверности результатов по измеренным данным.



Рисунок 2.5 – Твердомеры ПМТ-3М (а) и DuraScan G5 (б).

На калибровочных измерениях DuraScan были перепроверены данные микротвердости, полученные ранее на ПМТ–3М. Для получения базы данных по микротвердости с помощью DuraScan была выбрана нагрузка 1 гр.

Данная величина была выбрана из ожидания получать сведения о микротвердости для каждого слоя ДЗиЗР (ширина слоя от 5 мкм).

2.6 Программный комплекс Thermo-Calc

Для моделирования и построения фрагментов диаграммы данных систем в работе использован метод термодинамического расчета с использованием современного программного комплекса Thermo-Calc [83]. На сегодняшний день имеется ряд комплексов программного обеспечения, уже готовых для применения в конкретной научной сфере, в том числе и для решения задач в области материаловедения. В большинстве случаев, назначением этих программ является численное моделирование. В настоящий момент, существует ряд программ, позволяющих сделать изучение материалов и их разработку более эффективной. Среди них можно выделить программные продукты таких компаний как Thermo-Calc AB (Швеция), Thermfact/CRCT (Канада), GTT –Technologies (Германия), Sente Software Ltd. (Великобритания), CompuTherm LLC (США).

В данной работе расчет экспериментальных составов производился на основе анализа литературных данных и патентных исследований при помощи программы Thermo-Calc for Windows, входящей в состав пакета программ Thermo-Calc.

Программный комплекс Thermo-Calc широко используется во всем мире, и возможно, чаще всех используется для термодинамического моделирования. Преимуществом Thermo-Calc является возможность обеспечения проведения не только стандартных расчетов состояния равновесия и термодинамических величин с использованием термодинамических баз данных, но и проведения специальных видов расчета: например, модуль DICTRA позволяет проводить точное моделирование диффузии в многокомпонентных сплавах.

В основе программы Thermo-Calc заложена модель классической термодинамики, которая имеет дело с системами, находящимися в состоянии равновесия, то есть в состоянии стабильном относительно внутренних флуктуаций и числа параметров, таких как температура и состав. Эти параметры, которые определяют свойства в состоянии равновесия, называются переменными состояния. Другими примерами переменных состояния являются давление и химический потенциал. Термодинамика предусматривает численную зависимость между переменными состояниями, что позволяет производить расчет любых термодинамических параметров в состоянии равновесия [83]. Применительно к системам Al-Co, Al-Ni и Al-Ti программный комплекс Thermo-Calc дает вполне ожидаемые и простые решения без усложнения фрагментов диаграмм.

Выводы по результатам раздела 2

В настоящей работе были использованы экспериментальные методики, отвечающие мировым стандартам и имеющие соответствующие метрологическое обеспечение и сертификацию.

Методики включают в себя стадии приготовления диффузионных пар, пробоподготовки, исследования структуры и свойств формирующейся в результате этого ДЗиЗР.

Подобрана наиболее подходящая конструкция образцов для изучения формирования ДЗиЗР при температурах выше и ниже точки плавления легкоплавкого компонента систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti. Исключен контакт ДЗиЗР с атмосферой при температурах взаимодействия, что позволяет проводить охлаждение с заданной скоростью без их разрушения.

Пробоподготовку (разделка, шлифовка и полировка) осуществляли на современных приборах, в которых воспроизводимость и качество обеспечиваются автоматизацией управления технологическим процессом.

Исследования РЭМ-РСМА выполняли на микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL с использованием программы EPMA. Элементный состав фаз, образующихся в ДЗиЗР, определялся с помощью точечного, многоточечного и линейного детектирования с применением энергодисперсионного и волнодисперсионного спектрометров (ЭДС-ВДС) с высокой повторяемостью результатов.

Для рентгенофазового анализа съемка ДЗиЗР проб производилась на аппарате D8 Advance (Bruker), α -Cu, напряжение на трубке составляло 40 кВ, а ток 40 мА. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием Базы порошковых дифрактометрических данных PDF-2. Важно отметить все измерения проводились при одинаковых условиях.

Микротвердость измерялось на современном приборе DuraScan G 5. Благодаря способу прицеливания и современным методом оптического контроля прибор обеспечивает повышение точности и достоверности результатов по измеренным данным.

Вышеперечисленные измерительные средства и методики, вспомогательное оборудование и материалы точно отвечают поставленным задачам по характеристике структуры ДЗиЗР и идентификации фаз.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ Al-Ni, Al-Co И Al-Ti. ФРАГМЕНТЫ ДИАГРАММ, ПОСТРОЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА THERMO-CALC

3.1. Фрагменты диаграмм состояния системы Al-Co

Несмотря на то, что большинство двойных диаграмм состояния на основе алюминия подробно изучены и приведены в соответствующих справочниках, исследования по этой тематике не прекращаются и в том числе те, где рассматриваются в бинарных алюминиевых сплавах. Пока нет полного понимания процессов равновесной и неравновесной кристаллизации, а также процессов, происходящих при термической обработке этих систем. На основе экспериментальных исследований и расчета соответствующих двухфазных равновесий в системах Al-Ni, Al-Co, Al-Ti, были составлены их диаграммы состояния. В этой связи был проведен анализ литературных данных по двойным диаграммам состояния, приведенным в справочниках М.Хансена [84] и М.Лякишева [85].

Цель наших расчетов с помощью программного комплекса Thermo-Calc состояла в том, чтобы убедиться в ненасыщаемости растворения компонентов этих бинарных систем интерметаллидных соединений алюминидов. Также нам было необходимо подтвердить наличие однофазных и многофазных участков в их соответствующих диаграммах состояния. Более утилитарной и второстепенной целью было получение удобных для нашего исследования фрагментов для уточнения температурных пределов ряда фаз интерметаллидных соединений алюминидов.

С помощью метода диффузионных пар вполне вероятно уточнить фрагменты фазовых полей при высоких температурах. При этом главное исходное положение, на котором основывается данное исследование, состоит в следующем. Благодаря изменению концентрации компонентов в диффузионной зоне следует ожидать формирование всех промежуточных фаз в той же последовательности, что и на соответствующей диаграмме состояния при данной температуре. Тем самым возникает возможность получить данные о фазовых полях диаграмм состояния путем изучения изменения концентрации элементов. Скачки изменения состава на границе фаз должны быть близки к границам двухфазных областей на диаграммах состояния, а соприкасающиеся фазы в ДЗиЗР должны находиться в квазиравновесии друг с другом.

Основным преимуществом этого метода является снижение трудоемкости и ресурсов по сравнению с другими технологиями.

С помощью программного комплекса Thermo-Calc нами было анализировано фазовая диаграмма Al-Co. Сравнивая диаграмму [85, с.128] для системы Al-Co, с полученным в Thermo-Calc фрагментом (рисунок 3.1), можно заметить их высокую степень сходства.

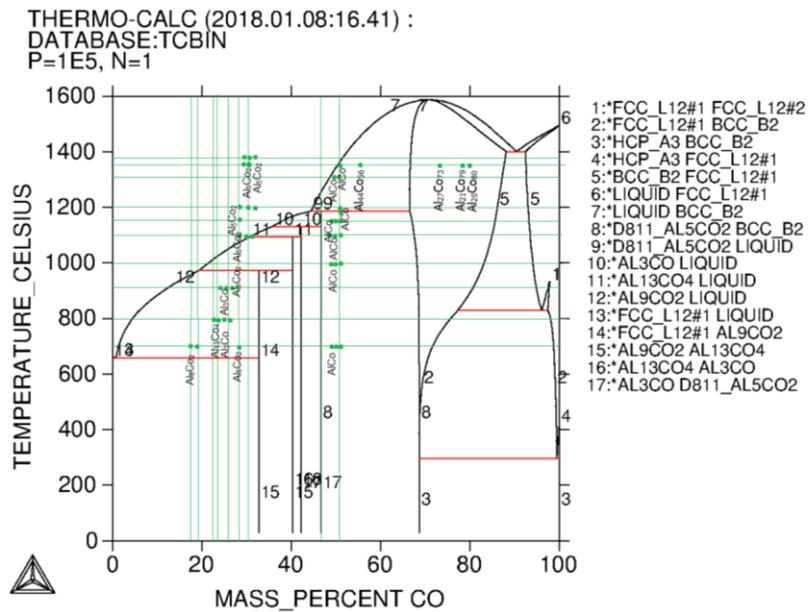


Рисунок 3.1 – Фрагмент диаграммы Al-Co

Из фрагмента диаграмм системы Al-Co (рисунок 3.2) при содержании кобальта (масс.) 32,29% следует, что при температуре около 660°C образуется соединение Co_2Al_9 . По мере увеличения содержания кобальта образуется фаза CoAl_3 – от 24,3 до 25,2% Co, далее образуется соединение Co_2Al_5 – от 27,5 до 28,8% Co и CoAl – от 49,3 до 53,8 % Co. Увеличение содержания кобальта до 10% оказывает существенное влияние на строения фрагментов диаграммы системы Al-Co.

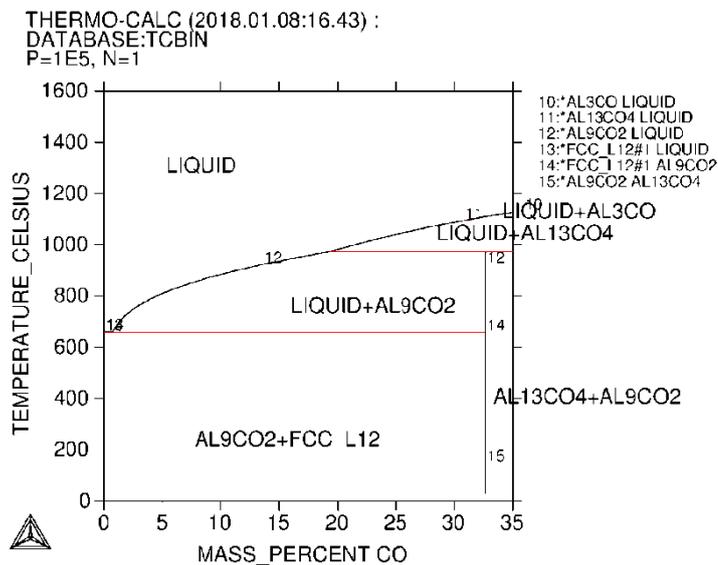
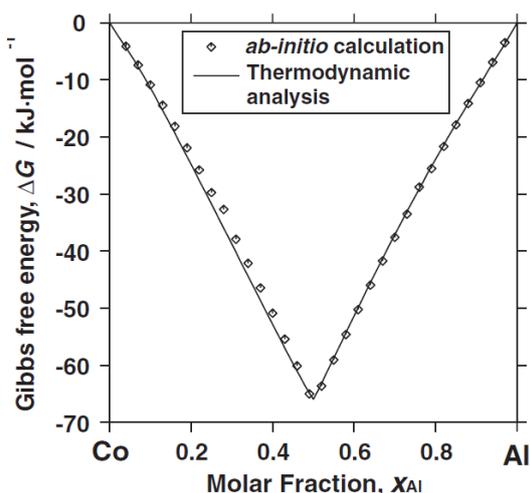
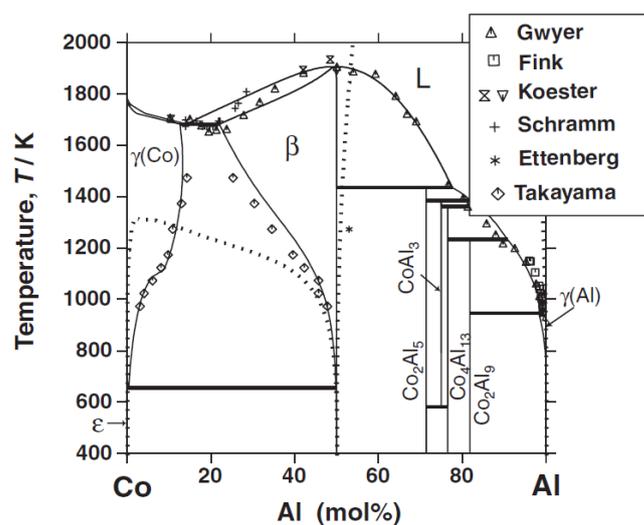


Рисунок 3.2 – Фрагмент диаграммы Al-Co

В конечном итоге наши расчеты с помощью программного комплекса Thermo-Calc подтвердили в системе Al-Co следующие фазовые области: Co_2Al_9 , CoAl_3 , Co_2Al_5 и CoAl .



а) Свободная энергия Гиббса
в зависимости от молярной доли компонентов



б) общий вид

Рисунок 3.3 – Обновленная диаграмма состояния Al-Co на 2004 год [86]

Исходя из самых современных данных касательно диаграммы состояния системы Al-Co [86], существует одна эвтектическая реакция относительно жидкой фазы и шести инвариантных реакций между твердыми фазами. Перитектические реакции с образованием Co_2Al_5 , CoAl_3 , $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ и Co_2Al_9 определялись термическим анализом и металлографическими исследованиями. Фаза В2 (β) формируется конгруэнтно из расплава при почти эквимолярном составе и имеет диапазон гомогенности, простирающийся от 22% Al почти до 50% Al при более высоких температурах, но равновесный диапазон заметно уменьшается в области более низких температур. Попутно отметим, что на рисунке 3.3 показан минимум свободной энергии Гиббса и, соответственно, самая высокая устойчивость в этой системе определена для фазы CoAl (50% Al – 50% Co).

3.2 Фрагменты диаграмм состояния системы Al-Ni

В соответствии с диаграммой состояния (рисунок 3.5), в системе Ni-Al существует пять интерметаллидных фаз: NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl (β), Ni_3Al (γ'), Ni_5Al_3 [85, с.183]

Поскольку фазы Ni_5Al_3 , Ni_2Al_3 , NiAl_3 имеют низкую температуру разупорядочивания и являются нестабильными, практический интерес для использования в качестве высокотемпературных материалов представляют только NiAl и Ni_3Al .

Большое количество экспериментальных данных касательно бинарной системы Al-Ni было компилировано в работе [86 с.1493]. Линии ликвидуса были получены как с помощью термического анализа, так и с помощью микроструктурных наблюдений. Фаза В2(β) имеет упорядоченную структуру с широким диапазоном гомогенности, простирающимся от примерно 31% Al до 58% Al, и он конгруэнтно плавится при 1911 К.

Граница фаз композиции В2 (β)/L12 (0) была определена с использованием PCMA. С другой стороны, небольшая разница в экспериментальных данных может быть имеет место для фазовой границы В2 (β)/Ni₂Al₃ из результатов, полученных с помощью рентгеновской дифрактометрии. Хотя граница фазы Ni₅Al₃ до конца не выяснена, было получено ее приблизительное положение. Фаза Ni растворяет Al до 21,2% при эвтектической температуре 1658 К.

Как и для систем Al-Co в системе Al-Ni также продемонстрирован минимум свободной энергии Гиббса в соотношении 50% Ni – 50% Al.

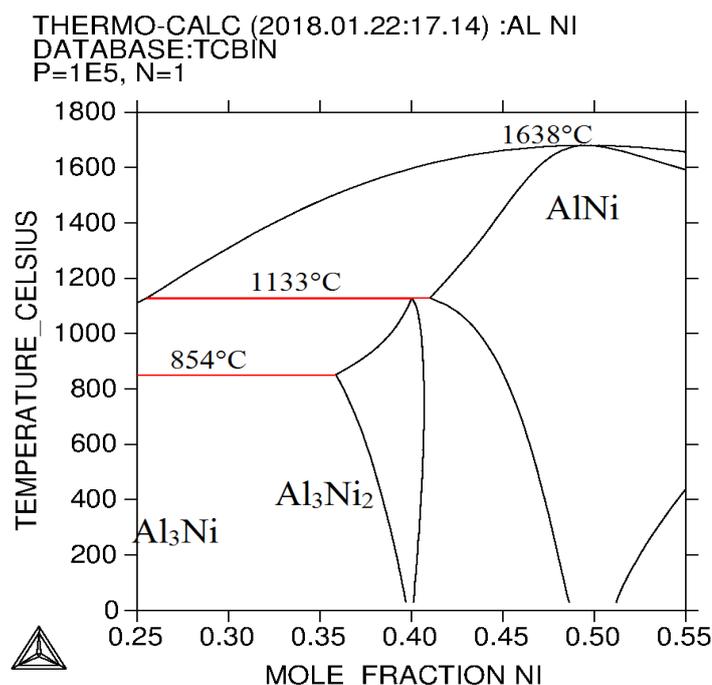


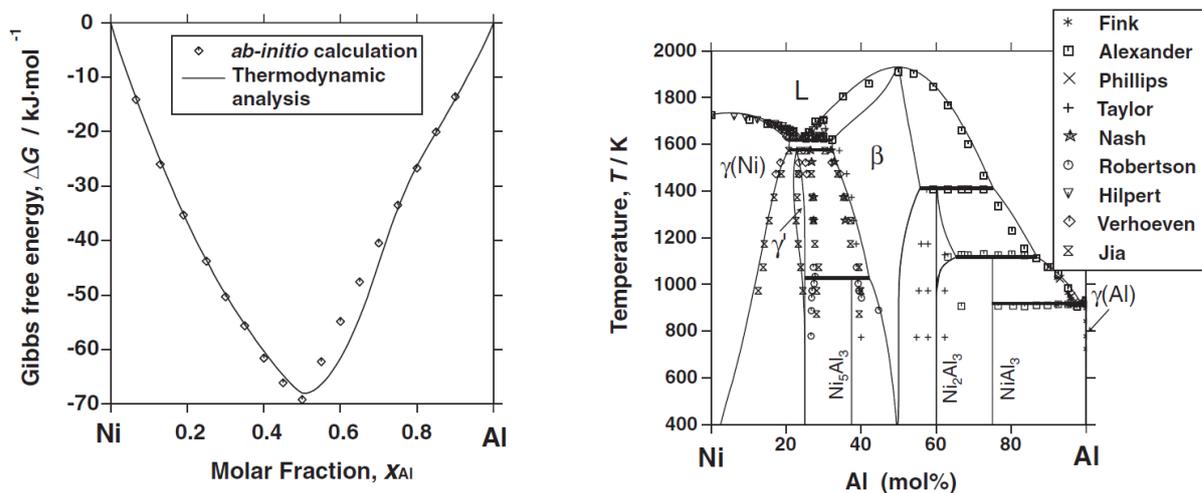
Рисунок 3.4– Диаграмма состояния Al-Ni [86]

С помощью программного комплекса Thermo-Calc нами был выполнен ряд расчетов по фрагментам диаграмм состояния системы Al-Ni. Как видно из приведенного примера (рисунок 3.5), границы разделов между фазовыми пространствами имеют точные температурные и концентрационные характеристики.

До 50% известные интерметаллиды в виде Ni Al₃, и Ni₂Al₃ NiAl (β) подтвердили свои местоположения на диаграмме и согласуются со справочными данными [85, с.183].

Соединение Ni Al₃ имеет постоянный состав, остальные соединения — существенные области гомогенности. Соединение NiAl [45] плавится конгруэнтно, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₃Al — по перитектическим реакциям.

Соединение Ni₅Al₃ образуется при температуре 700°C и имеет область гомогенности 32-36% Al. Соединение Ni₃Al [45 с.12] в ряде случаев обозначается так же, как γ' -фаза. Соединение Ni₂Al₃ ранее неточно обозначалось как NiAl₂.



а) Свободная энергия Гиббса в зависимости от молярной доли компонентов

б) общий вид

Рисунок 3.5 – Пример фрагмента диаграммы Al-Ni

Со стороны Al в системе имеет место эвтектическое превращение, температура которого по данным различных авторов колеблется в пределах 630-640 °С, а концентрация эвтектической точки — в пределах 2,5-3,06% [5,3-6,4 % (по массе)] [45, с.12]. Температура перитектического превращения, при котором образуется соединение NiAl_3 , определена равной 854°С, а концентрация жидкой фазы, участвующей в этом превращении, 15,1 и 15,3% [28 или 28,4 % (по массе)] Ni. Соединение Ni_3Al_2 образуется при температуре 1133°С. Температура перитектической реакции образования фазы Ni_2Al_3 по другим источникам составляет 1132°С, а фазы NiAl_3 — 842°С [45, с.13].

Со стороны Ni инвариантное превращение при 1385°С является эвтектическим, а при температуре 1395°С – перитектическим. При последнем превращении образуется соединение AlNi_3 [45, с.13].

3.3 Фрагменты диаграмм состояния системы Al-Ti

Диаграмма состояния Al-Ti характеризуется наличием широких областей твердых растворов на основе α и β Ti и соединения $\text{TiAl}(\gamma)$. Соединение TiAl_3 практически не имеет область гомогенности. Дальнейшие исследования показали, что в твердом состоянии протекают процессы упорядочения, связанные с образованием новых промежуточных фаз. Ранее считалось вероятным существование соединений Ti_3Al , Ti_2Al , TiAl_6 и TiAl_2 [84, с.225]. Однако более поздние исследования подтвердили существование только двух соединений Ti_3Al , TiAl_2 , кроме уже известных TiAl , TiAl_3 [85, с.225-228].

Твердый раствор на основе соединения Ti_3Al получил символ α_2 . Характер и температуры образования соединения Ti_3Al и TiAl_2 , а также положения границ фазовых областей $(\alpha\text{Ti})/(\alpha\text{Ti}) + \alpha_2$ в течение длительного времени не получали у исследователей единого мнения [86, с.1491].

Согласно данным рентгеновского, микроструктурного и других анализов соединение Ti_3Al образуется по реакции $(\beta Ti) \leftrightarrow Ti_3Al$ при температуре $1125^\circ C$. По данным дифференциального термического и электронно-микроскопического анализов соединение $TiAl$ образуется при упорядочении (αTi) в интервале температур $850-1180^\circ C$. По данным работы возможно существование двух модификаций фазы $TiAl_2$. Высокотемпературная фаза δ образуется по перитектической реакции при температурах выше $1400^\circ C$ и распадается по эвтектоидной реакции при температурах выше $1000^\circ C$ на смесь $TiAl_2$ и $TiAl_3$ [53, с.11].

Алюминий – основной легирующий элемент для титана. По диаграмме состояния Al повышает температуру аллотропического превращения титана, которое простирается до $6\% Al$. Сплавы, содержащие $6-12\% Al$, расположены в двухфазной области $(\alpha + \alpha_2)$, где α_2 – сверхструктура (Ti_3Al) [53, с.11]. Алюминий увеличивает растворимость изоморфных и эвтектоидообразующих β -стабилизаторов в α -Ti. Поэтому система Al-Ti является базисной при создании многих титановых сплавов промышленного применения. С увеличением концентрации алюминия прочность сплава возрастает, пластичность падает. Заметное снижение пластических свойств наблюдается для сплавов с $6-8\% Al$, сплавы с $10\% Al$ разрушаются хрупко, что связано с образованием второй α_2 -фазы. Сплавы с двухфазной структурой $(\alpha + \alpha_2)$ нестабильны, подвержены старению и имеют большую охрупчиваемость, тогда как однофазные α -сплавы остаются стабильными в широком интервале температур и выдержек [53, с.12].

С помощью программного комплекса Thermo-Calc нами были проведены расчеты и получены удобные для практического применения фрагменты диаграмм состояния для всех значимых температур и концентраций системы Al-Ti.

Как видно из рисунка 3.6, результаты наших расчетов практически совпадают с картиной фазовых границ в ранее опубликованных данных [53, с.5].

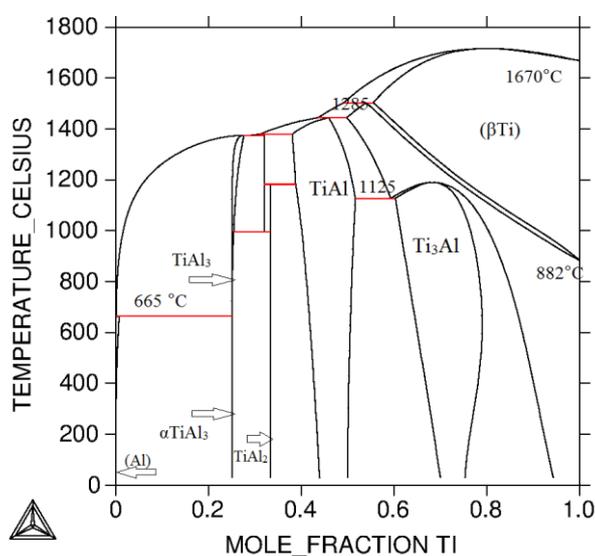


Рисунок 3.6 – Диаграмма Al-Ti

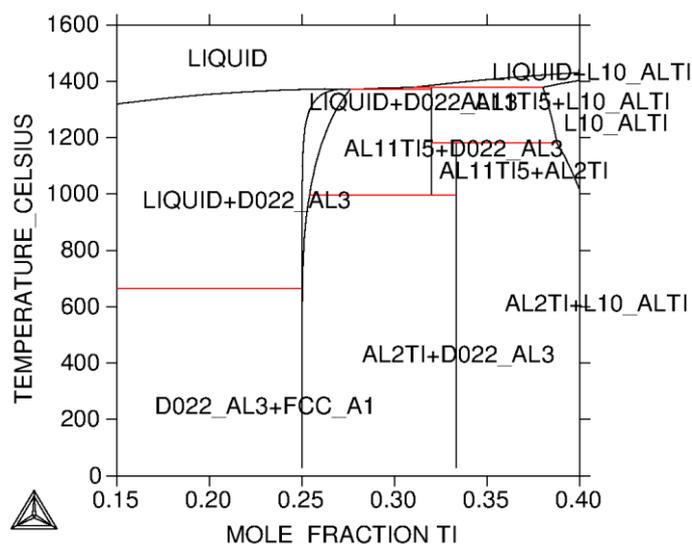


Рисунок 3.7 – Фрагмент диаграммы Al-Ti

Масштабирование фрагментов диаграмм (рисунок 3.7) позволяет нам детализировать картину фазовых границ на участках, представляющих интерес.

Выводы по результатам раздела 3

С использованием Thermo-Calc (база TTA17) теоретически рассчитаны и построены фрагменты диаграмм системы Al-Co, Al-Ni, Al-Ti в области концентраций 0-100% Co, 0-100% Ni, 0-100% Ti.

Расчеты подтвердились картинками в процессе кристаллизации и последующего охлаждения систем в твердом состоянии, в результате чего кроме твердого раствора на основе алюминия и образовались все известные фазы.

Расчеты фазовых превращений в системе Al-Co в равновесных условиях охлаждения согласуются с тем, что алюминий и кобальт образуют алюминидов четыре интерметаллидных соединений алюминидов: Co_2Al_9 , Co_4Al_{13} , $CoAl_3$ и Co_2Al_5 . В сплавах системе Al-Ni существуют пять соединений Ni Al_3 , Ni_2Al_3 , NiAl (β), Ni_3Al (γ'), Ni_5Al_3 . А в системе Al-Ti образуются такие интерметаллидные соединения алюминидов как: Ti_3Al , Ti_2Al , $TiAl_2$, TiAl, $TiAl_3$.

Все вышеуказанные результаты, полученные с помощью программного комплекса Thermo-Calc, демонстрируют, что взаимная растворимость компонентов указанных бинарных систем не имеет насыщения. Это означает, что метод диффузионных пар применительно к бинарным системам Al-Co, Al-Ni и Al-Ti не имеет ограничений и позволяет рассчитывать на надежные результаты с образованием фазового пространства в в той последовательности, которая определена диаграммой состояния. Более того, на детализированных участках диаграмм состояния можно ожидать формирование таких участков, где существуют однофазные и многофазные композиций, представляющие интерес.

4 ВЫЯВЛЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИДОВ С ПОМОЩЬЮ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

В основе методов рентгеноспектрального микроанализа лежит детектирование рентгеновскими спектрометрами эмиссионного рентгеновского излучения, генерированного пучком первичных электронов с энергиями 1-50 кэВ, сфокусированных на образце в пятно размером не более 1 мкм. Граница чувствительности этого метода изменяется для каждого элемента и каждого комплекса условий.

Так, поскольку тормозное излучение возрастает примерно пропорционально атомному номеру, относительный предел чувствительности элемента (например, Ni) в матрице с большим Z (например, Au) хуже, чем в матрице с малым Z (например, Al). В целом для элементов с $Z > 10$ достигается относительный предел чувствительности на уровне 0,01% (по массе). Для элементов с $Z < 11$ он составляет только 0,1% (по массе). То есть, рентгеноспектральный микроанализ является высокоэффективным методом исследования микрообъемов, сильная сторона которого заключается не в доказательстве наличия малых концентраций, а в аналитическом исследовании и определении микроколичеств в микрообъемах [87].

В связи с тем, что спецификации РЭМ перекрывают возможности оптической микроскопии, как по увеличению, так и по разрешению (рисунок 4.1а), все последующие исследования были построены на данных РЭМ без оптической микроскопии.

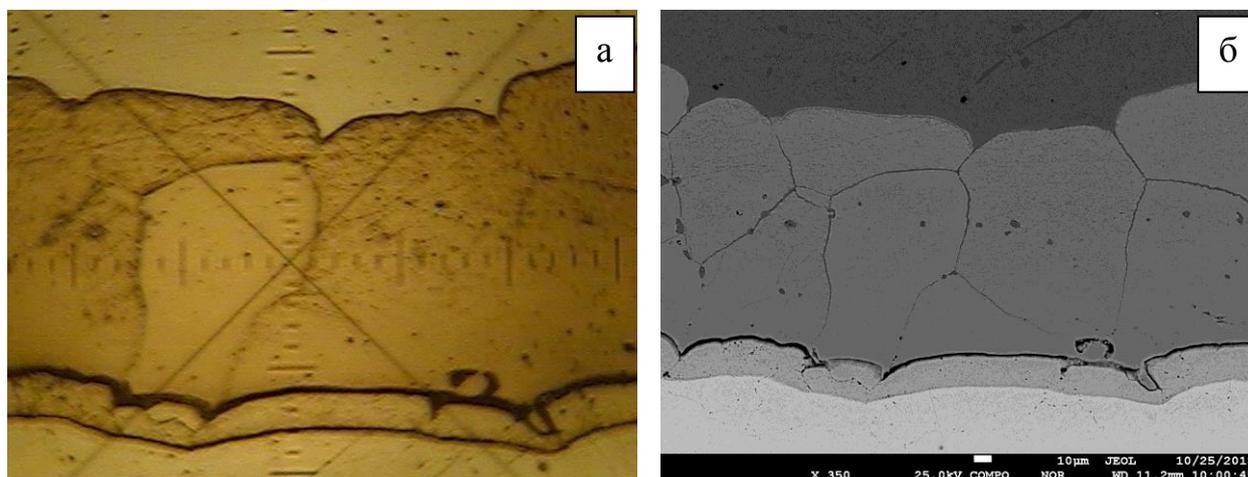


Рисунок 4.1– Многослойная структура системы Al-Co (1150°C, 4 ч) в оптическом микроскопе (а) и в обратнорассеянных электронах (б).

При исследовании ДЗиЗР в поперечном сечении выявлены следующие особенности: фазы или слои, как структурные элементы, имеют разный концентрационный состав. В нашем случае исследования многослойных алюминидов ДЗиЗР проявляется как многослойная структура различного контраста в обратнорассеянных электронах (рисунок 4.1 б).

Электронномикроскопические исследования выполняли при увеличениях от 40 до 4000 крат. Для качественного анализа различий в химическом составе на отдельных участках использовали сигналы обратнорассеянных электронов. Контраст изображения, полученного в этом режиме, зависит от порядкового номера элементов в периодической системе Менделеева. На плоском образце участки материала с более высоким средним порядковым номером отражают большее количество электронов по сравнению с участками с меньшим средним порядковым номером. Участки с повышенной эмиссией отраженных электронов выглядят на экране (снимках) более светлыми относительно других участков образца. Поэтому на основе различного контраста изображения в обратнорассеянных электронах можно сделать выводы о числе находящихся в изучаемом объекте фаз и их химическом составе. Поскольку формирование контраста обусловлено различным химическим составом материала, то такая методика является наглядной для качественного представления химического состава ДЗиЗР.

Для получения информации о величинах концентрации элементов по поперечному сечению ДЗиЗР мы применяли точечный микроанализ во всех выявленных интерметаллидных соединений алюминидов. Важным обстоятельством для этого вида измерений является то, что результат обсчета программой EPMA накопленных данных приводится как в массовых процентах, так и в атомных (молярных) процентах. Доли атомных процентов регистрируемых элементов безусловно трактуются как доли фазовых компонентов соединений. Важным методическим приемом для точечного анализа применительно к слоистым структурам является измерение по обе стороны границы между слоями. Именно такой прием вкупе с линейным сканированием элементов дает наиболее полную картину распределения элементов в поперечном сечении.

В ходе выполнения работы для уменьшения аппаратных ошибок точки для энергодисперсионного (ЭДС) микроанализа выбирались из участков, имеющих равномерный контраст, вдали от пор и микроцарапин. Статистическая погрешность в определении атомных концентраций практически не изменялась от образца к образцу и не превышала $\pm 0,05\%$ [87, с.176]. Ток пучка выбирался от 4 до 5,3 нА с мертвым временем не выше 15%.

На месте контакта компонентов образуется несколько слоев, имеющих несколько границ раздела. Области после различных температур обработки. В частности, в системе Al-Co при температурах выше точки плавления алюминия (658°C) нами была выявлена ДЗиЗР, сформированная зернами полиэдрической формы. Во всех микроструктурах на границе контакта наблюдается, по меньшей мере, три слоя, толщина каждой из которых меняется в зависимости от температуры обработки. Образовавшиеся слои являются, по-видимому, следствием протекания перитектических реакций со стороны кобальта согласно диаграмме состояния, которые были опубликованы нами в работе [87, с.176].

Наши исследования при 700°C выявили только 2 из 5 существующих фаз, а при 800 – 4 фазы. Это объясняется низкой скоростью диффузии элементов в фазах с высокой концентрацией по кобальту, что подтверждается существенно

меньшей шириной их слоев в диффузионной зоне в сравнении с фазами вблизи с зоной расплава. В связи с этим, их формирование возможно будет обнаруживаться при более продолжительной изотермической выдержке [89].

Выше 1000°C формируется бертоллидное соединение CoAl в виде двух слоев с ярко выраженной границей раздела при переходе через которую происходит большой скачок концентрации. При 1200°C разрыв растворимости между фазами CoAl (1) и CoAl (2) исчезает, а затем при 1300°C вновь появляется, а его величина при этом достигает 17% Co. Обнаруженные отклонения в строении диффузионной зоны от теоретического в соответствии с областью существования фазы AlCo по диаграмме состояния свидетельствуют о возможном разрыве растворимости в ней и развитии ряда превращений.

В процессе взаимодействия твердого и жидкого металлов (1000-1300°C) имеет место ярко выраженное явление ориентированного роста кристаллов – эпитаксию. Металлографическая картина (рисунок 4.1б) этого явления заключается в том, что границы зерен формирующихся слоев одних промежуточных фаз находят продолжение в структуре слоев других промежуточных фаз. Рост кристаллитов промежуточной фазы неоднороден, что делает границу контакта с расплавом неровной [90, 91].

Интерметаллидные соединения алюминидов системы Al-Co, обнаруженные в настоящем исследовании в сопоставлении со справочными данными приведены в таблице 2 [92].

Таблица 2 – Интерметаллиды системы Al-Co

Интерметаллиды	Литературные источники					Данные эксперимента				
	Co ₂ Al ₉	Co ₄ Al ₁₃	CoAl ₃	Co ₂ Al ₅	CoAl	Co ₂ Al ₉	Co ₄ Al ₁₃	CoAl ₃	Co ₂ Al ₅	CoAl
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Примечание	Монокл. P21/a (14) [9]	Монокл. Cm (8) [10]	Монокл. C(0) [11]	Гексагон. P63/mmc (194) [12]	Кубич. Pm-3m (221) [9]					
T, °C	Концентрация кобальта (%)									
700	17.3-19.2	23.2-23.4	24.9-25.2	27.5-28.8	49.3-53.8	17.51 – 18.2			28.30	50.50
800	17.3-19.2	23.2-23.4	24.9-25.2	27.5-28.8	49.3-53.8		23.25	24.24		
900	17.3-19.2	23.2-23.4	24.9-25.2	27.5-28.8	49.3-53.8			24.8		
1000		23.2-23.4	24.9-25.2	27.5-28.8	49.3-53.8					50.61
1150				27.5-28.8	49.3-				29.61	50.22

Продолжение таблицы 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1200					49.3- 53.8				28.41	51.04
1300					49.3- 53.8					49.86- 50.73
1350					49.3- 53.8				29.26	
1375					49.3- 53.8				28.72 – 29.18	49.89- 51.13

Последовательность формирования фаз (по температурной шкале) близка к известным фазам. Между тем, в диффузионной зоне обнаружались не все фазы. Так, при 700°C выявлено только 3 из 5 известных фаз, а при 800°C – нами были выявлены только 2 фазы [92, с.58].

По-видимому, это связано с низкой скоростью диффузии в фазах, имеющих высокую концентрацию кобальта. Такое поведение подтверждается существенно меньшей шириной этих слоев в диффузионной зоне при температурах 700-800°C в сравнении с фазами вблизи с зоной расплава.

Выше 1000°C в системе Al-Co ДЗиЗР формируется в виде 4 слоев с ярко выраженной границей раздела с переходом, через которую происходит скачок концентрации кобальта. В случае скачков концентрации по сечению ДЗиЗР параметры кристаллической решетки также должны были измениться дискретно. Что привело бы к остановке роста кристаллов у поверхности раздела «твердый раствор алюминия в кобальте – промежуточная фаза». В нашем случае границы зерен, образующих ДЗиЗР пересекают ее от кобальтовой фазы для алюминия [91, с.257]. Такая картина наблюдается и после других обработок при высоких температурах 1300-1375°C. Концентрационные скачки наблюдаются на границах слоев или вблизи них. В структуре ДЗиЗР прослеживаются общие границы слоев, в частности, границы слоя со стороны кобальта находят продолжение в следующем слое. При этом в некоторых случаях в процессе изотермической кристаллизации слои приобретают островковый вид, а на их границах появляются фестоны (4.2).

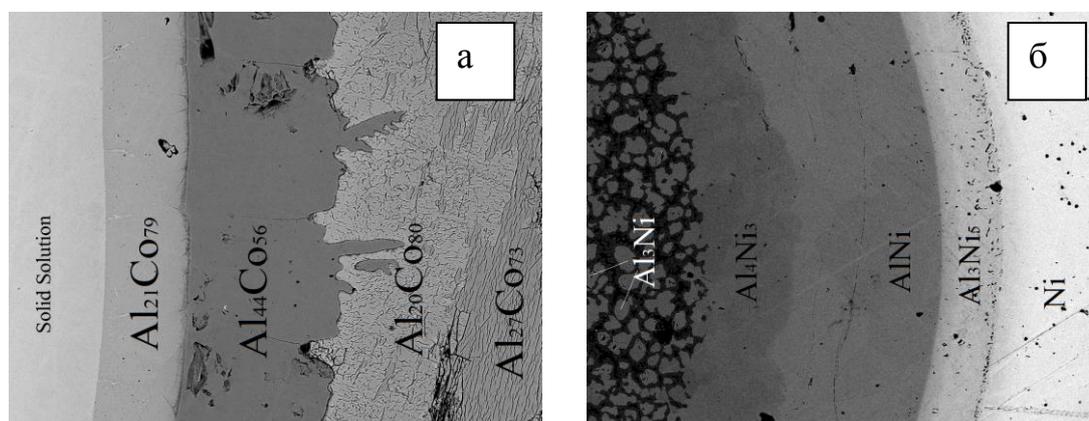


Рисунок 4.2 – Слои ДЗиЗР

Глубинная последовательность формирования фаз по температурной шкале в системе Al-Co подробно описывается в работе [40, с.8]. Обнаружено, что при 1350°C все наблюдаемые соединения меняются от сильно разбавленного твердого раствора Al в Co до $Al_{67.32}Co_{32.68}$. Для системы Al-Co обнаружены интерметаллидные фазы постоянным составом: Co_2Al_9 , Co_4Al_{13} , $CoAl_3$, Co_2Al_5 , $CoAl$. Однако, есть случаи, когда слои имеют переменный состав. На рисунке 4.2а, ранее опубликованной нами в работе [92, с.59] приведена микрофотография образца после обработки при 1350°C, где можно заметить четыре слоя с четкими границами, контрастом и характерной структурой. Со стороны кобальта граница слоев характеризуется однородностью и имеет ровную линию, в то время как следующие слои (в сторону алюминия) имеют границы дугообразной формы с появлением дендритов. Эти слои отвечают четырем соединениям переменного состава: $Co_{79}Al_{21}$ (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) [93, 94]. Такая картина наблюдается и после других обработок при высокой температуре 1300-1375°C. Необходимо отметить, что новое подобное соединение в системе Al-Co с нестандартной формулой было получено в работе [95] в случае сплавления смеси порошка Al с интерметаллидом Co_2Al_9 . Такие соединения следует отнести к бертоллидам [30, с.300].

В системе Al-Ni в слоях ДЗиЗР выявлены интерметаллидные фазы фиксированным составом по (рисунок 4.2 б). Спектры в слоях соответствуют по составу дальтонидам: $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , Ni_5Al_3 , Ni_3Al_4 , $NiAl$, Ni_3Al ; и следующим бертоллидам: $Ni_{49}Al_{51}$ (48,67-49,07% Ni), $Ni_{64}Al_{36}$ (63,80-64,06% Ni), $Ni_{70}Al_{30}$ (69,50-69,62% Ni), $Ni_{68}Al_{32}$ (67,50-67,86% Ni) [93, с.59; 94, с.19; 96].

Все наблюдаемые в настоящем исследовании интерметаллиды, имеющие постоянные составы в системах Al-Co и Al-Ni после изотермических выдержек, перечислены в таблице 3 [93, с.59; 94, с.18; 96, с.92].

Таблица 3 – Интерметаллиды систем Al-Co и Al-Ni

Интерметаллиды	Справочник [85]	Температура, °C
Co_2Al_9	17.97 ат.%Co	700
Co_4Al_{13}	23.19 ат.%Co	800
$CoAl_3$	24.93 ат.%Co	800, 900
Co_2Al_5	28.26-29.13 ат.%Co *	1150,1200**, 1350**, 1375**
$CoAl$	50.00 ат.%Co *	1150,1200, 1300, 1350, 1375
$NiAl_3$	25.78 ат.%Ni *	1300**
Ni_2Al_3	40.00 ат.%Ni *	1300
Ni_3Al_4	41.39-45.04 ат.%Ni	1300**, 1350**
$NiAl$	50.00 ат.% Ni*	1250,1350
Ni_5Al_3	63.51-68.07 ат.%Ni *	1250**, 1300**, 1350**
Ni_3Al	74.00 ат.% Ni	1250,1350
*Примечание – Подтверждение рентгеновской дифрактометрией (РД)		
**Примечание – При данной температуре диаграмма состояния не показывает наличия этой фазы		

Интерметаллидные соединения алюминидов системы Al-Co, обнаруженные в настоящем исследовании в сопоставлении со справочными данными [85, с.130] также были идентифицированы с помощью ЭДС – мультиточечного и линейного анализа. На рисунке 4.3 показан пример нашего измерения для соединения CoAl в системе Al-Co (1150 °С, 4ч.)

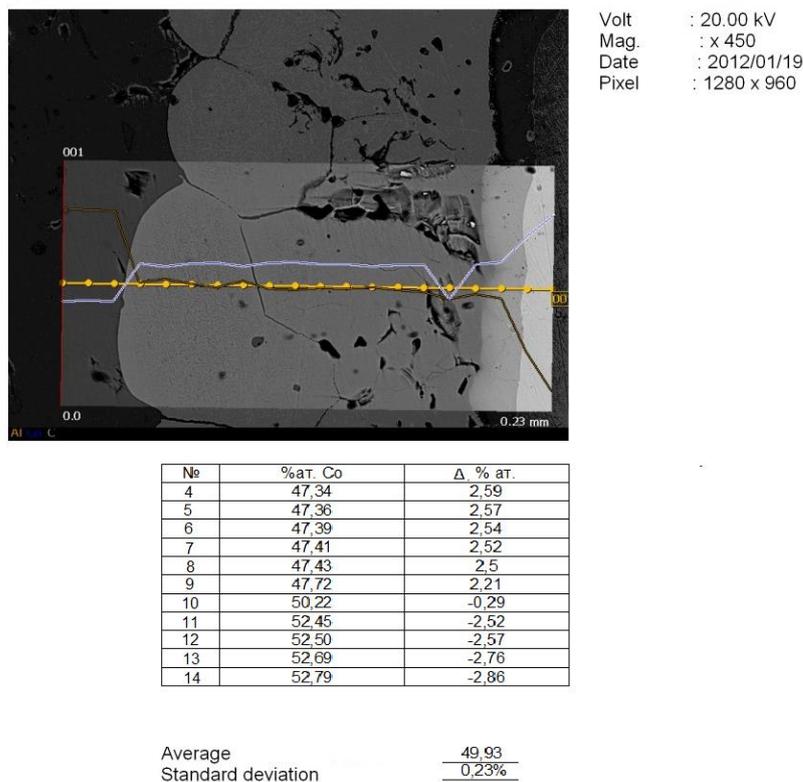


Рисунок 4.3 – Результат мультиточечного измерения соединения CoAl системы Al-Co (1150 °С, 4 ч.)

Область гомогенности фазы для соединения CoAl охватывает интервал концентрации кобальта от 49,3% до 53,8% [85, с.130]. Используя расчеты стереометрической металлографии [97], нами было перепроверено стандартное отклонение в сравнении с автоматическим расчетом программы EPMA. Результаты нашего расчета (0,015%) не превышают показателя стандартного отклонения (0,23%), получаемого программой EPMA.

Аналогичным образом нами изучена многослойная структура интерметаллидных фаз ДЗиЗР системы Al-Ti. Она состоит из нескольких слоев различного контраста, хорошо наблюдаемого для изображения в обратнорассеянных электронах. Как и в предыдущих системах, каждому слою свойственен свой контраст, что указывает на постоянство концентраций компонентов; наблюдаются и межфазные границы как [98].

С помощью метода PCMA в ДЗиЗР системы Al-Ti выявлены почти все интерметаллидные фазы, существующие в соответствующей диаграмме состояния системы Al-Ti. Часть соединений были зарегистрированы в тех

областях диаграмм состояния, где они еще не определялись. Это означает, что метод диффузионных пар, примененный к системе Al-Ti, приводит к сдвигу к более высоким температурам формирования (и/или существования) для ряда интерметаллидов (Таблица 4).

Таблица 4 – Интерметаллиды системы Al-Ti [94, с.18; 98, с.244].

Интерметаллиды	Справочник [85]	Температура, °C
Ti ₃ Al	20-39 ат.% Al	1150**, 1300**(выше 1118)
TiAl*	56.6-63.0 ат.% Al	1150,1320
TiAl ₂	65.3-65.7 ат.%Al	1150
TiAl ₃ *	74.5-75.0 ат.%Al	1100,1150,1250,1300, 1320
Ti ₉ Al ₂₃	71.5-72.5 ат.% Al	1100**,1150**,1250**,1300**,1320** (выше 780)
Ti ₅ Al ₁₁	66 -71 ат.% Al	1150,1300
* Подтверждение рентгеновской дифрактометрией (РД)		
**При данной температуре диаграмма состояния не показывает наличия этой фазы		

Часть интерметаллидных соединений алюминидов, существующих в диаграммах состояния, не выявлена в настоящих исследованиях. Причина этого состоит в том, что в условиях формирования многослойных структур равновесное состояние устанавливаются гораздо дольше, чем выбранные время термических выдержек. Из-за этого зарождение и рост этих ненаблюдаемых соединений, по-видимому, запаздывает по времени. Оптимальные параметры в условиях формирования многослойных структур алюминидов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Условия получения алюминидов

Система Al-Co	время выдержки	Интерметаллиды					
		Co ₂ Al ₉	Co ₄ Al ₁₃	CoAl ₃	Co ₂ Al ₅	CoAl	-
1	2	3	4	5	6	7	8
700°C	8 час	+	+	-	-	+	-
800°C	8 час	+	+	+	-	-	-
900°C	8 час	+	+	+	+	-	-
1000°C	6 час	-	-	+	+	+	-
1100°C	6 час	-	-	+	+	+	-
1150°C	6 час	-	-	-	+	+	-
1200°C	4 час	-	-	-	+	+	-
1300°C	4 час	-	-	-	-	+	-

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8
1350°C	1 час	-	-	-	-	+	-
1375°C	1 час	-	-	-	-	+	-
Система Al-Ni	время выдержки	Интерметаллиды					
		NiAl ₃	NiAl ₃	Ni ₃ Al ₄	NiAl	Ni ₅ Al ₃	Ni ₃ Al
700°C	7 час	+	+	-	-	-	-
800°C	7 час	+	+	-	-	-	-
950°C	7 час	-	+	-	+	-	+
1000°C.	2 час	-	+	-	+	-	+
1050°C	3 час	-	+	-	+	-	+
1100°C	1 час	-	+	-	+	-	+
1150°C	2 час	-	-	-	+	-	+
1200°C	1,5 час	-	-	-	-	-	
1250°C	1 час	-	-	-	+	+	+
1300°C	1 час	-	-	+	-	+	-
1350°C	1 час	-	-	+	+	+	+
Система Al-Ti	время выдержки	Интерметаллиды					
		Ti ₃ Al	TiAl	TiAl ₂	Ti ₅ Al ₁₁	Ti ₉ Al ₂₃	TiAl ₃
1100°C	1 час	+	-	-	-	+	-
1150°C	1 час	+	+	+	+	+	-
1250°C	1 час	+	-	-	-	+	-
1300°C	1 час	-	-	-	+	+	-
1320°C	1 час	+	+	-	-	+	+

Расположение интерметаллидных соединений алюминидов в ДЗиЗР для системы Al-Co при 1350 °С, 1 ч., для системы Ni-Al при 1300°C, 1ч. и для системы Al-Ti показано на рисунке 4.3. Как видно из этих микроструктур, ширина каждого слоя легко измерить с высокой точностью.

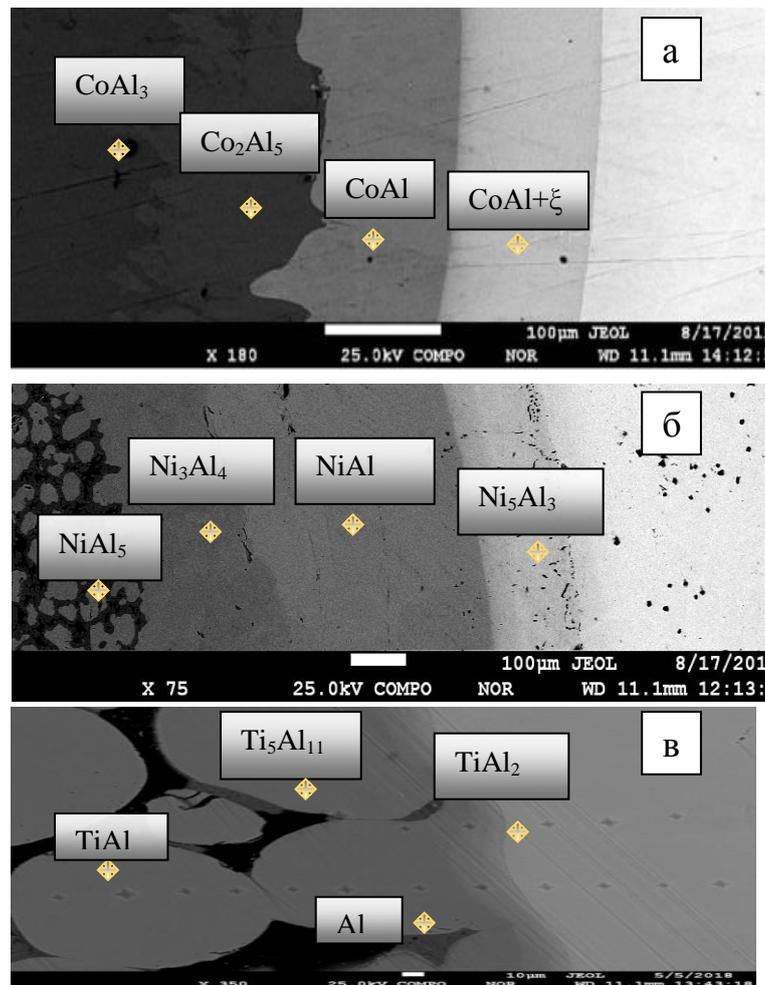


Рисунок 4.3 – Примеры ДЗиЗР: (а) Al-Co, (б) Al-Ni, (в) Al-Ti.

В результате наблюдения и идентификации интерметаллидных соединений алюминидов методом РСМА, можно сделать следующие выводы:

- В ДЗиЗР образуется несколько слоев различного фазового состава и ширины, в зависимости от установившейся концентрации металлов;
- В зависимости от режимов обработки ширина диффузионных слоев меняется. На это влияет не только режим, но и расположение твердого металла в расплаве.

Ширина диффузионных слоев систем Al-Co и Al-Ti показана в нашей ранее опубликованной работе [99]. Из таблицы 8 можно заметить, что в зависимости от температуры и времени выдержки ширина ДЗиЗР и их количество меняется. В некоторых случаях образование всего двух слоев или же их малая ширина говорит о том что, а более развитую картину следует ожидать после более длительных термических выдержках.

Данные нашего микроструктурного анализа показали, что в результате диффузионного взаимодействия компонентов системы Al-Ni, зона расплава характеризуется выделением различных фаз: $NiAl_3$, Ni_2Al_3 и $NiAl$. В зависимости от параметров температурного режима обработки ширина ДЗиЗР меняется.

Таблица 6 – Влияние режимов на соотношения ширины слоев ДЗиЗР

№	ДЗиЗР системы	Режим	Ширина слоев интерметаллидных соединений, мкм.	Средняя ширина ДЗиЗР, мкм.
1	Al-Ti	1100°C, 1 ч, охлаждение на воздухе	TiAl ₂ =2,687; Ti ₅ Al ₁₁ =2,781.	30-36
2	Al-Ti	1150°C, 1 ч, охлаждение на воздухе	TiAl ₂ =1,875; TiAl ₂ =2,156; TiAl=3,00.	35-36
3	Al-Ti	1300°C, 1 ч, охлаждение на воздухе	TiAl ₂ =8,625; TiAl ₂ =5,531; TiAl =7,875.	35-37
4	Al-Ti	1350°C, 1 ч, охлаждение на воздухе	TiAl ₂ =15,35; TiAl ₂ =11,02; TiAl =11,68.	До40
5	Al-Co	1375°C, 1 ч, охлаждение на воздухе	CoAl+ξ =30,7; CoAl =161,5; Co ₂ Al ₅ =207,6.	320-360
6	Al-Co	1350°C, 1 ч, охлаждение на воздухе	CoAl+ξ =5,38; CoAl =24,6; Co ₂ Al ₅ =229.	350-370
7	Al-Co	1300°C, 4 ч, охлаждение на воздухе	CoAl+ξ =26,6; CoAl = 6,6.	368
8	Al-Co	1250°C, 4 ч, охлаждение на воздухе	CoAl+ξ =6,27; CoAl =8,13.	370 – 400
9	Al-Co	1150°C, 5 ч, охлаждение на воздухе	CoAl+ξ =30,7; CoAl =161,5; Co ₂ Al ₅ =207,6.	400-410
10	Al-Co	1100°C, 5 ч, охлаждение на воздухе	CoAl=115; CoAl ₃ = 90.	350-370
11	Al-Ni	1100°C, 4 ч, охлаждение на воздухе	β-NiAl = 200; γ'-Ni ₃ Al =210; Ni ₂ Al ₃ = 229.	350-380
12	Al-Ni	1100°C, 1 ч, охлаждение на воздухе	NiAl =110; γ'-Ni ₃ Al = 430.	До 500
13	Al-Ni	1000°C, 2 ч, охлаждение на воздухе	NiAl =100; γ'-Ni ₃ Al = 370-380.	До 400

Для системы Al-Ni в одних и тех же условиях в высокотемпературной области (1100 °C, 4 ч) образовался слой β-NiAl (50% Ni) шириной до 200 мкм. Для γ'-Ni₃Al ширина слоя составляет чуть больше 10 мкм (рисунок 4.4 в). В то же время для системы Al-Co, интерметаллидное соединение CoAl обладает шириной – 115 мкм, а ширина слоя интерметаллидного соединения CoAl₃ составил меньше 100 мкм.

В результате подбора параметров температурного режима обработки образцов установлено, что максимальных размеров ширина слоя интерметаллидного соединения NiAl_3 достигает при 1100°C , с выдержкой 1 час-430 мкм; при 1000°C , с выдержкой 2 часа – 370-380 мкм; при 1100°C , с выдержкой 2 часа варьируется от 280 до 550 мкм. Рост объема наиболее практически важной интерметаллидного соединения NiAl начинается с 900°C и достигает максимальной ширины после обработки при 1150°C с выдержкой 2 часа. Также показано, что вблизи этой температуры наиболее интенсивно растет фаза Ni_2Al_3 , выше этой температуры превалирует рост интерметаллидного соединения NiAl . Толщина интерметаллидного соединения Ni_3Al увеличивается с повышением температуры и продолжительности режима обработки. Интерметаллидное соединение Ni_2Al_3 формируется в виде широкого слоя 200-250 мкм.

4.1 Особенности микроструктуры ДЗиЗР интерметаллидных соединений алюминидов

В результате наших исследований выявлен ряд важных особенностей микроструктуры ДЗиЗР. В этой связи необходимо упомянуть о фактах трещинообразования и пористости (рисунок 4.4а [92, с.59]; рисунок 4.4б [98, с.245]; рисунок 4.4в [96, с.92]).

ДЗиЗР системы Al-Ti при 1100°C , характеризуется пористостью, (рисунок 4.4б), тогда как после 1300°C в фазе TiAl , обладающей хрупкостью при комнатной температуре [4,с.52], нами выявлены трещины. Аналогичные примеры пористости установлены и в других слоистых интерметаллидных структурах вида TiAl и Ti-TiAl_3 на участках с избыточным алюминием, что было ранее опубликовано в работе [98, с.245].

Знания о поведении межфазных границ имеет большое значение в свете применимости интерметаллидных материалов в АТ. Образование трещин может быть обусловлено напряжениями между слоями, возникшими за счет разности объемов элементарных ячеек фаз, принадлежащих различным сингониям. Такое направление исследований может предупредить нежелательное соседство интерметаллидов таких типов с точки зрения совместимости некоторых слоев на практике применительно к АТ. Судя по формированию трещины в области диффузионной зоны с развитой пористостью можно заключить, что основной причиной ее возникновения является вакансионный механизм диффузии, приведший к стоку вакансий в поры и возникновению сильных внутренних напряжений [92, с.59].

Одной из возможных причин формирования пор служит возникновение направленного потока вакансий, который является неотъемлемой частью при вакансионном механизме диффузии. В результате, в области, где поддерживается пересыщение вакансиями, возникают зародыши пор, которые могут расти и залечиваться [90, с.95]. Такие примеры приведены в наших работах, как показано на рисунке 4.4.

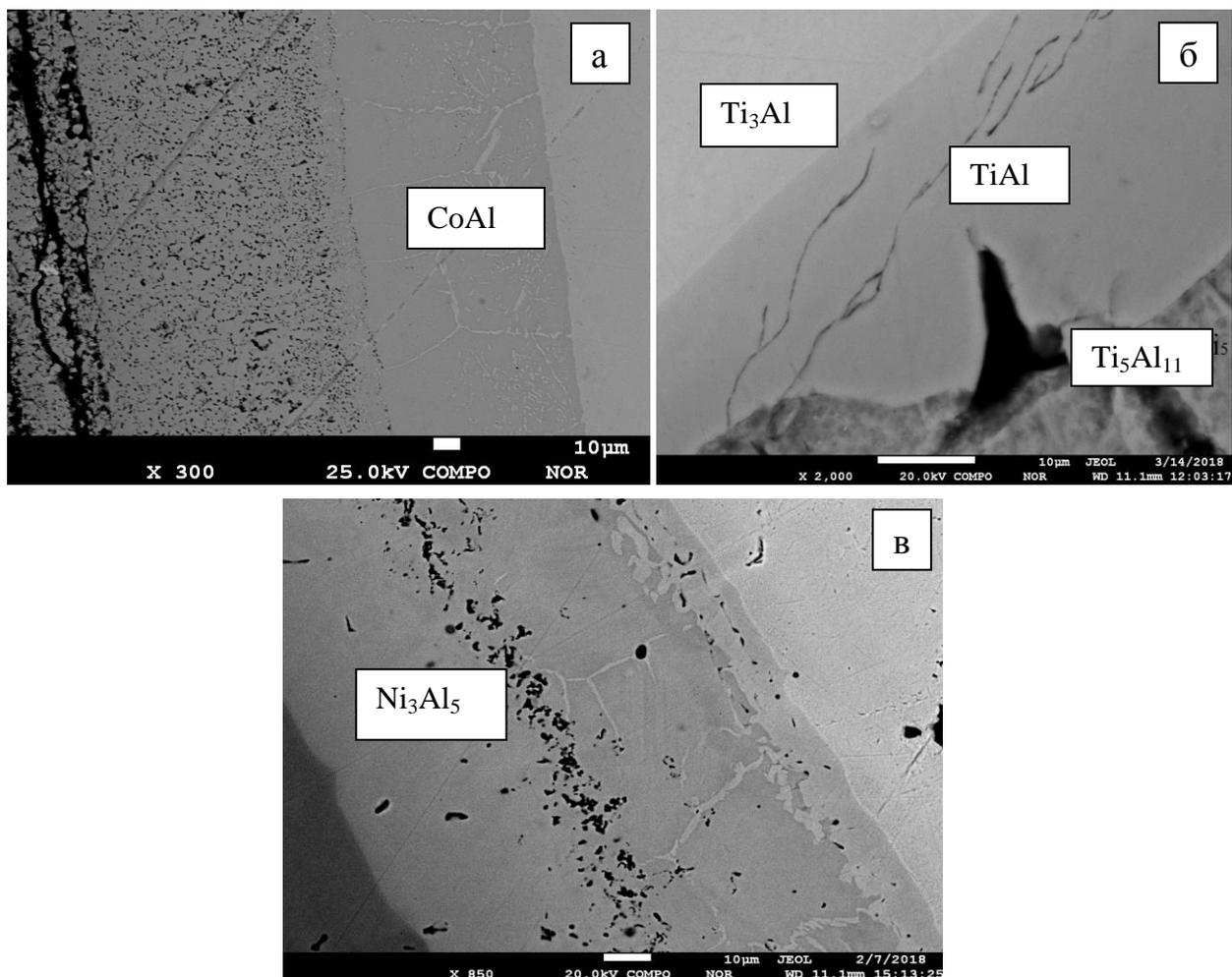


Рисунок 4.4 – Скопления пор и трещин в слоях ДЗиЗР

Особого внимания в системе Al-Co заслуживает наиболее широкая зона, предоставляющая собой слой, граничащий с расплавом. Обнаружено, что количество пор коррелирует с шириной ДЗиЗР, так как преобладает вакансионный механизм диффузии. Чем больше количество пор в слое, тем меньше слой, так как скорость диффузии резко возрастает. Характерной особенностью этой фазы, образующейся в ДЗиЗР при 1150°C, а также при более высоких температурах, является формирование пористости, которая произвольно концентрируется в отдельных областях и увеличивается с повышением температуры. Концентрация в пределах этого слоя меняется незначительно и несколько смещена относительно фазовых границ по диаграмме состояния Al-Co в сторону кобальта [99, с.352].

Результаты исследований показывают что, для системы Al-Co вакансионный поток направлен из алюминия в кобальт. Наиболее интенсивное образование пор отмечается при 1000°C в фазе, ближайшей к кобальту. Причина, по которой эффект Френкеля не наблюдается при контакте металлов выше 1150°C, объясняется аннигиляцией (релаксацией) вакансий, высокими коэффициентами диффузии в алюминии и кобальта в фазах, в которых они образовывались при более низких температурах. Таким образом, наблюдаемые при помощи РСМА слои в структуре ДЗиЗР содержат скопления пор,

вызванные вакансионным потоком, влияющие на ширину концентрационных слоев [92, с.58].

Важной особенностью профилей элементов в ДЗиЗР является то, что изменения в концентрациях компонентов меняется непропорциональным образом. Во всех случаях заметно то что, более слабому изменению в профиле концентрации никеля (или кобальта) соответствует более резкое изменение концентраций в профиле алюминия. Это особенно заметно, когда применялся более чувствительный способ – ВДС линейный анализ.

Для получения информации о распределении элементов по сечению ДЗиЗР наряду с методами точечного микроанализа нами был использован метод линейного сканирования. При исследовании этим методом электронный зонд с помощью отклоняющей катушки движется вдоль линии по неподвижному образцу, а интенсивность рентгеновского излучения исследуемого элемента представляется как функция пространственных координат. Кривые, полученные при этом, показывают изменение интенсивности рентгеновского излучения заданного элемента вдоль линии сканирования и характеризуют его распределение, что дает полуколичественную информацию о химическом составе образца [77,с.139]. Для облегчения интерполяции проводили наложение распределения рентгеновской интенсивности на изображениях в режиме обратно рассеянных электронов.

В рентгеновском спектрометре диспергирующим элементом является кристалл. Дифракция происходит на его атомных плоскостях. Спектрометр простейшего типа содержит плоский кристалл, расположенный на пути пучка рентгеновских лучей, и счётчик фотонов, установленный так, чтобы собирать лучи, отражённые от плоскостей кристалла с низкими миллеровскими индексами, в соответствии с уравнением Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$, где d – межплоскостное расстояние и n – порядок отражения. Кристаллы, обычно используемые в современных приборах, представлены в таблице 2. [77,с.108].

Таблица 7 – Кристаллы, и их межплоскостное расстояние

Кристалл	2d (Å)
ТАР	25,9
РЕТ	8,742
LiF	4,026

Применяемая система фокусировки должна обеспечить попадание в счётчик большей части рентгеновских фотонов, вошедших в спектрометр и претерпевших дифракцию на кристалле.

На рисунке 4.5 приведены таблицы длин волн характеристических рентгеновских лучей (ХРИ) Al, Co, Ni и Ti соответствующие положения их пиков в геометрии микроанализатора JXA-8230. Как видно из этих рисунков, число и интенсивность пиков вполне заметны друг относительно друга и их перекрытие отсутствует.

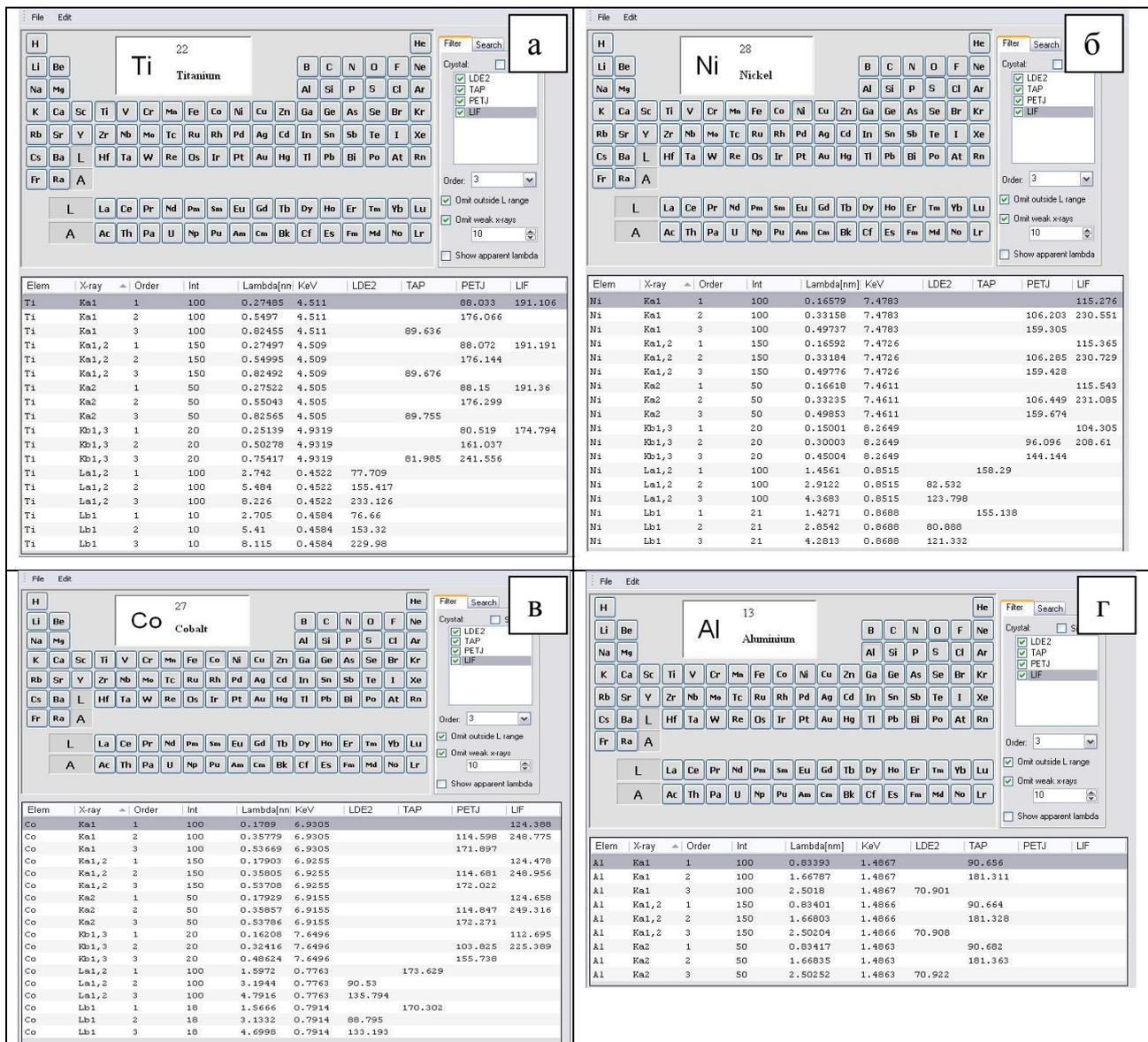
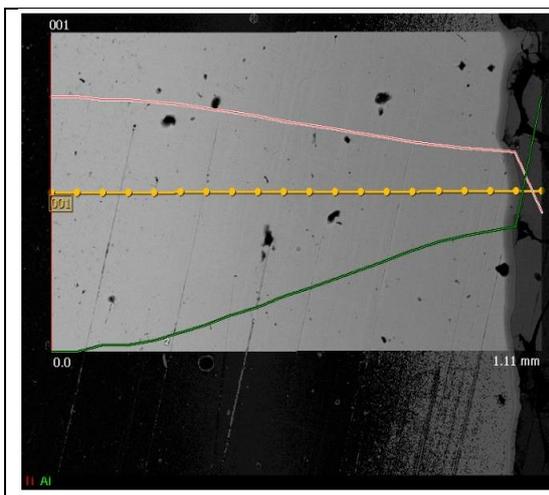


Рисунок 4.5 – Длина волн ХРИ элементов, представляющих интерес: (а) Ti, (б) Ni, (в) Co, (г) Al.

Для получения информации о распределении элементов по сечению ДЗиЗР системы Al –Ti, нами был применен метод линейного сканирования. При 1300°C 1 ч. в участке ДЗиЗР имеется монотонный рост компонента Al. На рисунке 4.7 показаны результаты многоточечного ЭДС-микроанализа, свидетельствующие о постепенном возрастании концентрации Al в Ti. На первый взгляд этот участок можно назвать твердым раствором Al в Ti, однако, при концентрациях Al выше 20% возможен распад твердого раствора с формированием Ti₃Al. Тем не менее, на микрофотографии не наблюдаются межфазные границы, которые свойственны для таких случаев.

Такая методика помимо элементного состава и его пространственного поведения надежно привязывает их к особенностям микроструктуры (рисунок 4.6) [98, с.243].



№	Al, ат %	Ti, ат %	№	Al, ат %	Ti, ат %
001	-	100%	011	18.11%	81.89%
002	-	100%	012	21.02%	78.98%
003	2.43%	97.57%	013	24.23%	75.77%
004	2.43%	97.57%	014	27.55%	72.45%
005	3.86%	96.14%	015	30.61%	69.39%
006	6.15%	93.85%	016	34.52%	65.48%
007	8.60%	91.40%	017	37.66%	62.34%
008	11.77%	88.23%	018	40.17%	59.83%
009	14.52%	85.48%	019	41.80%	58.20%
010	18.11%	81.89%	020	43.36%	56.64%

Рисунок 4.6– Многоточечный ЭДС-анализ Ti-Al, 1300°C 1 ч.

После точек 001 и 002 (чистый титан) начинается участок шириной 902 мкм, где концентрация алюминия монотонно возрастает с 2,43 % до 43,36 %.

После выдержки при 1100°C 1 ч ширина такого участка составляет всего 85 мкм, при этом концентрация алюминия возрастает с 3,13% до 18,18 %. Такое поведение согласуется с более интенсивными процессами диффузии по мере повышения температуры выдержки [98, с.243].

Непропорциональный прирост происходит не только в области концентрационных скачков, но и в пределах одного слоя. Чтобы исключить влияние эффекта адсорбции характеристического рентгеновского излучения на профили концентраций было проведено измерение профилей не только по линиям K α (1) кобальта и никеля, но и с применением линии K β (1) этих элементов. Ход профилей сохранился даже в деталях.

Также в образцах проявляется ступенчатое распределение концентрации элементов по глубине ДЗиЗР (рисунок.4.7) [98, с.243].

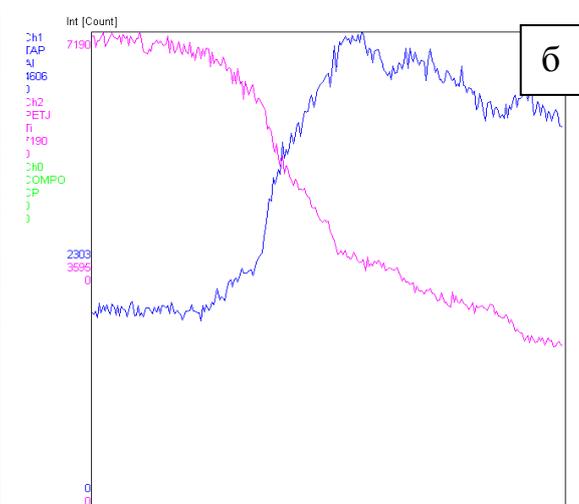
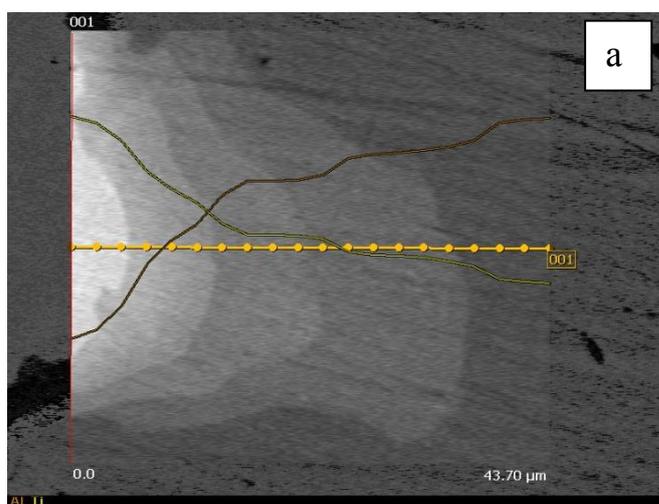


Рисунок 4.7 — ЭДС и ВДС анализ Al-Ti, 1150°C

Как видно из рисунка 4.7 а, переходы между фазами вида: $TiAl-Ti_3Al-TiAl_2-Ti_5Al_{11}$ отвечают профилям концентраций.

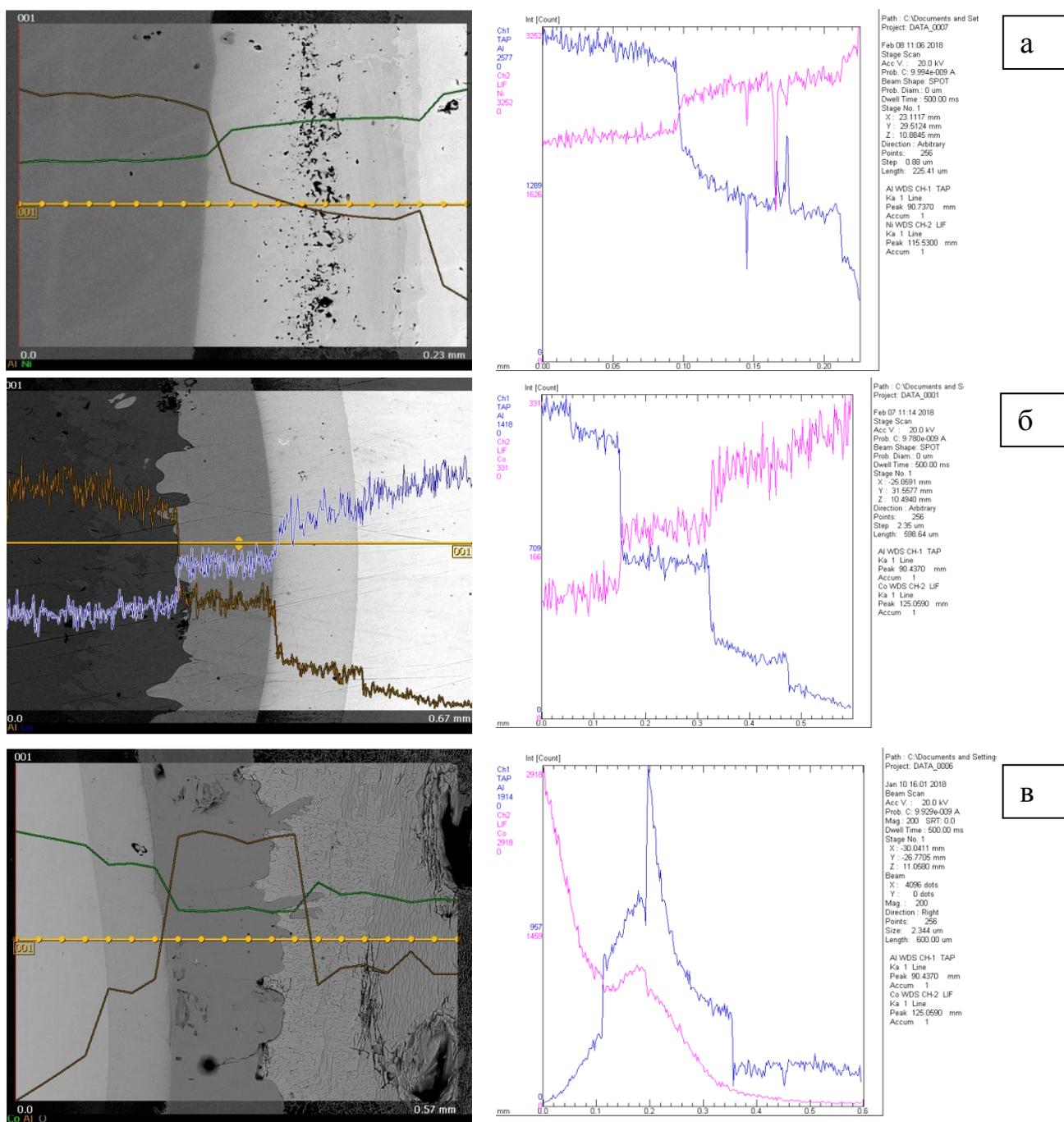


Рисунок 4.8 – Профили элементов по глубине ДЗиЗР, полученные многоточечным и ВДС-линейным микроанализом (а) Al-Ni, (б) Al-Co, (в) Al-Co

На рисунке 4.8 плавное и непропорциональное изменение концентрационных профилей связывается со способностью исследованных интерметаллидов менять свою концентрацию компонентов и локальную плотность [93, с.61]. Ступенчатые линии ВДС анализа совпадают с переходами от одной фазы к другой (рисунок 4.8 б).

Твердые растворы вычитания в интерметаллидных фазах подробно изучены в системах Al-Co и Al-Ni [30, с.232]. Плавный ход кривых нарушается вблизи состава 50%. На кривой параметров решетки обнаруживается максимум, а на кривой плотностей – резкий излом.

В области высоких концентраций алюминия имеют твердые растворы вычитания. При избыточном (сверх 50%) количестве Al структура делается дефектной – часть мест, которые должны были быть заняты в соединении NiAl атомами Ni, остаются пустыми, так же как и для соединения CoAl.

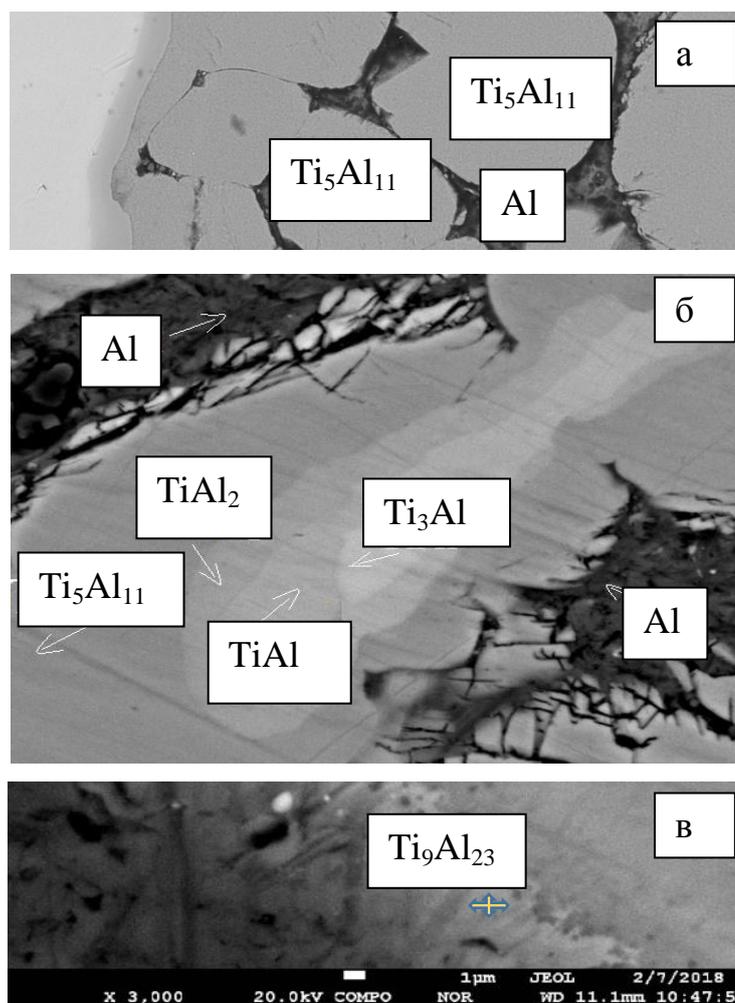


Рисунок 4.9 – Алуминиды титана, сформированные при 1150°C

Это может служить свидетельством того, что формирование глобулей может происходить благодаря последовательным превращениям вида: $Ti + Al \rightarrow TiAl_3 \rightarrow TiAl_2 \rightarrow TiAl \rightarrow Ti_3Al$ (рисунок 4.9 б). Переход между фазами было подтверждено и более чувствительным ВДС-анализом (Приложение Г).

В приложениях Б и В приведены примеры точечного и многоточечного ЭДС-анализа, с помощью которых была выявлена тонкая структура внутри глобулей системы Al-Ti после термообработки 1150°C.

Наличие тонкой слоистой структуры внутри глобулей напоминает фазовую картину внутри капель системы Al-Ti, используемых в АТ [27, с.73].

Нами изучены крупные глобулярные частицы интерметаллидов. Как видно из рисунка 4.10а, они могут достигать размеры более 100 мкм; они составлены из фаз $TiAl$, Ti_5Al_{11} . Рисунок 4.9в [98, с.244] представляет структуру внутри глобуля. Используя металлографические методы оценки объема фаз, определяли долю чистого алюминия между глобулярными частицами интерметаллидов она уменьшается с возрастанием температуры изотермической выдержки с 23% при 1100°C до 6% при 1300°C, что согласуется с диффузионным характером формирования интерметаллидов [98, с.244].

Как видно из рисунка 4.10 б, концентрация титана в глобуле составляет 31,2 %. Такая величина отвечает интерметаллиду Ti_5Al_{11} . Вокруг глобулей могут формироваться тонкие каемки, состоящие из фаз $TiAl_2$ (33,07)% Ti и Ti_9Al_{23} (27,15)% Ti .

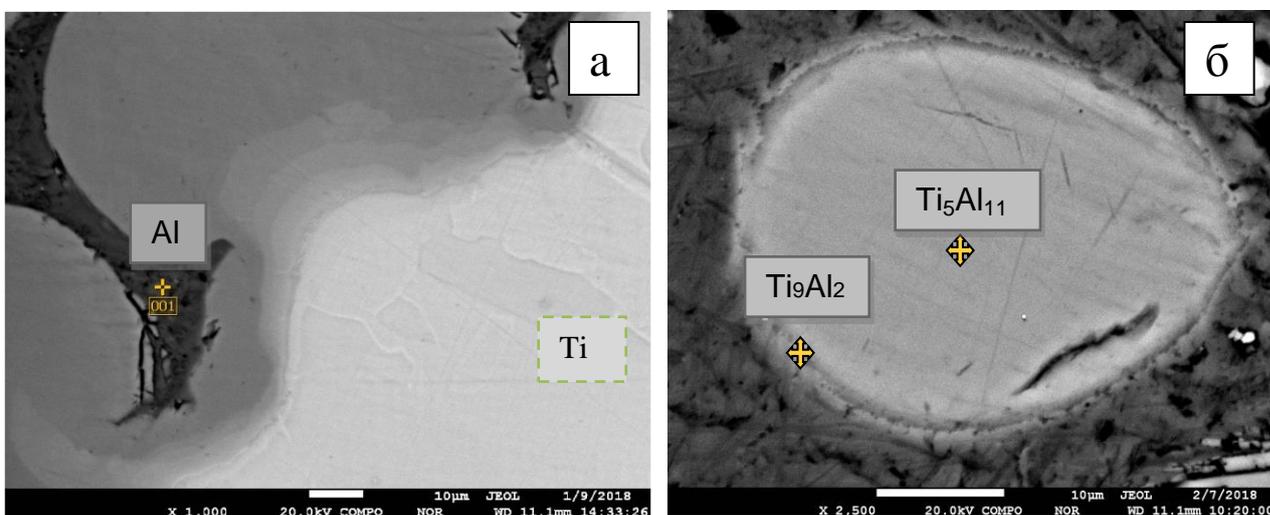


Рисунок 4.10 – Особенности микроструктур ДЗиЗР системы Al-Ti

Схожие особенности в структуре многослойных ДЗиЗР в системах Al-Co и Al-Ni, так же как общее поведение концентрационных профилей их компонентов может быть связано с определенными свойствами присущим обеим системам.

Эти системы считаются системами, которые имеют твердые растворы вычитания; следовательно, некоторые явления, такие как появление максимумов в зависимостях параметров решетки и плотности от концентрации компонентов, а также структурные дефекты [30, с.232] могут ожидатьсся и в многослойных ДЗ в обеих системах.

Образуется сложная многослойная структура со многими особенностями (узкие слои, как например, в случае γ' - Ni_3Al , который находится рядом со слоем Ni_3Al_5 , отличающийся развитой пористостью, или же тонкие оболочки интерметаллида Ti_9Al_2 , которые окружают отдельные глобули Ti_5Al_{11});

Выводы по результатам раздела 4

В результате наблюдений и измерений, осуществлённых с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, выявлены интерметаллидные соединения системы Al-Co:

- Известные фазы: Co_2Al_9 , $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$, CoAl_3 , Co_2Al_5 , CoAl ;
- Новые фазы: $\text{Co}_{79}\text{Al}_{21}$ (78,02-78,72% Co), $\text{Co}_{56}\text{Al}_{44}$ (55,50-55,69% Co), $\text{Co}_{80}\text{Al}_{20}$ (79,39-79,55% Co), $\text{Co}_{73}\text{Al}_{27}$ (72,70-73,29% Co).

Аналогично в системе Al-Ni выявлены:

- Известные фазы: NiAl_3 , Ni_2Al_3 , Ni_3Al_4 , $\text{NiAl}(\beta)$, Ni_5Al_3 , $\text{Ni}_3\text{Al}(\gamma')$;
- Новые фазы: $\text{Ni}_{49}\text{Al}_{51}$ (48,67-49,07% Ni), $\text{Ni}_{64}\text{Al}_{36}$ (63,80-64,06% Ni), $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$ (69,50-69,62% Ni) и $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{32}$ (67,50-67,86% Ni).

Таким же образом в системе Al-Ti выявлено:

- Известные фазы: Ti_3Al , TiAl , Ti_5Al_3 , TiAl_2 , $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$ и $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$.

Наблюдаются слои интерметаллидов разной ширины и состава концентраций. Они отделены друг от друга четкими границами. Неровные границы слоев имеют место в системе Al-Ni между Ni_5Al_3 и чистым никелем. Узкий слой γ' - Ni_3Al находится рядом самого широкого слоя Ni_3Al_5 . Некоторые границы проявляются не ровными линиями, а дугообразными линиями.

– Средняя ширина ДЗиЗР для системы Al-Co составила $365,5 \pm 50$ мкм. Ширина слоя интерметаллидного соединения CoAl составляет 150 ± 50 мкм; для Co_2Al_5 – 200 ± 10 мкм; а для CoAl_3 – 90 ± 10 мкм.

– Средняя ширина ДЗиЗР для системы Al-Ni составила 395 ± 50 мкм. Ширина слоя интерметаллидного соединения $\text{NiAl}(\beta)$ составляет 100 ± 50 мкм; для $\text{Ni}_3\text{Al}(\gamma')$ составляет 200 ± 70 мкм; а для Ni_2Al_3 – 200 ± 10 мкм.

– Средняя ширина ДЗиЗР для системы Al-Ti составила $38,05 \pm 05$ мкм. Ширина слоя интерметаллидного соединения TiAl_2 составляет $1,80 \pm 50$ мкм; а для TiAl – $30,00 \pm 50$ мкм.

Структурные особенности бинарных систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti проявляют многообразие, но в то же время имеются такие общие элементы, как многослойность, участки с твердым раствором одного компонента в другом, ровные и дугообразные границы слоев, поры и трещины.

5 РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЫ И ЗОНЫ РЕАКЦИИ

Рентгенофазовый анализ ДЗиЗР проводился с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance, измеряя интенсивность дифрагированного на кристаллическом объекте в заданном направлении рентгеновского излучения и углов дифракции. Интенсивность измеряется с точностью до десятых долей процента, углы дифракции – с точностью до тысячных градуса. Идентификация интерметаллидных соединений алюминидов осуществлялась благодаря обширной базе данных по межплоскостным расстояниям PDF [78, с.9].

В результате исследований большинство интерметаллидных соединений алюминидов было подтверждено в результате рентгенофазового анализа. Рисунок 5.1-5.3) [98, с.245]. Тот факт, что часть интерметаллидных соединений алюминидов не была подтверждена в результате рентгенофазового анализа, объясняется геометрическим соотношением между размерами пучка рентгеновского излучения и размерами ДЗиЗР и ее слоев. Совершенно очевидно, что сигнал от узких слоев или небольших глобулей «забивался» участками, имеющими более крупные размеры.

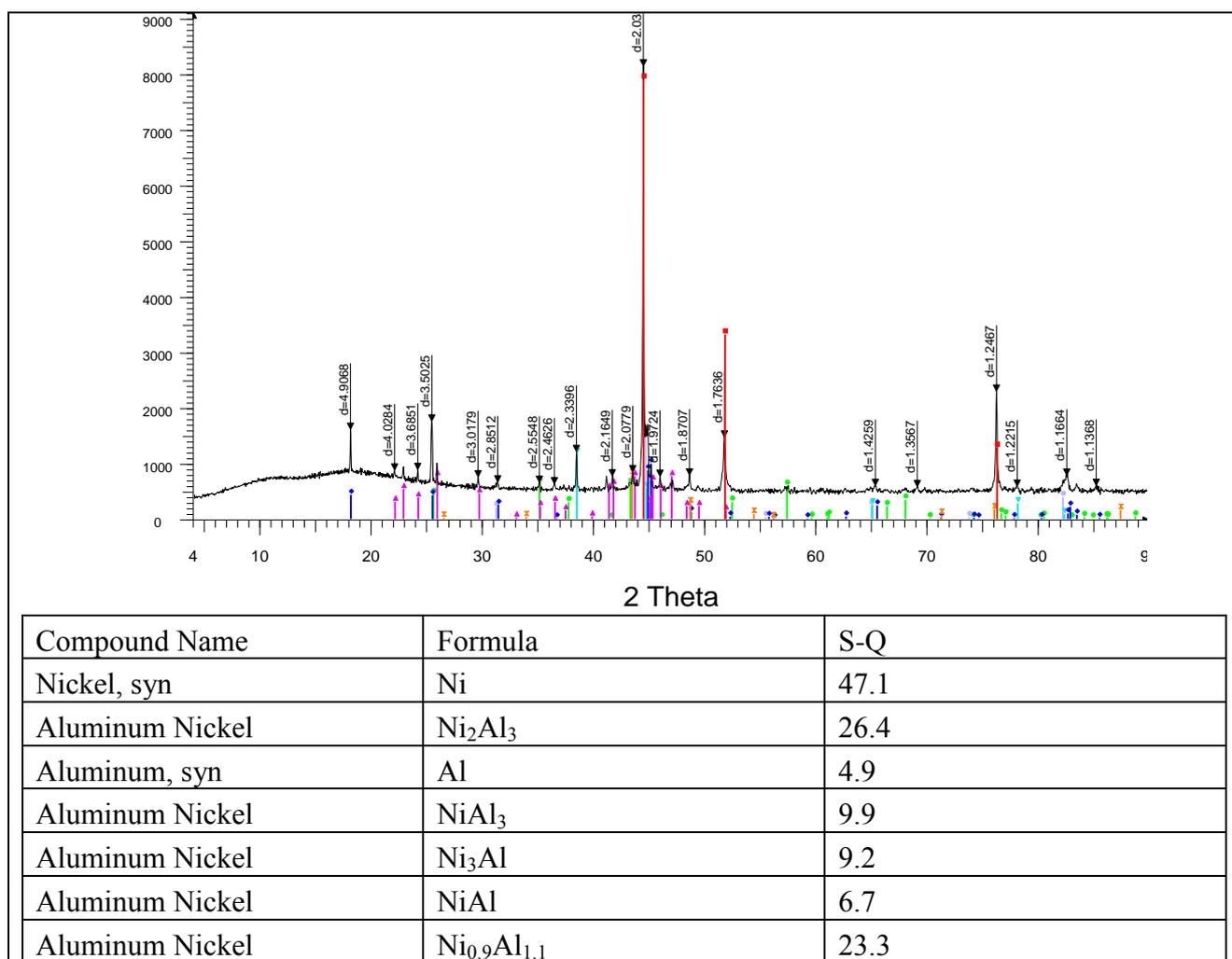


Рисунок 5.1 – Рентгенограмма системы Al-Ni (1000°C, 1ч)

В соответствии с рисунком 5.1 [96, с.92], где показана дифрактограмма для системы Al-Ni, представлены фазы: Ni_2Al_3 , $NiAl_3$, Ni_3Al , $NiAl$.

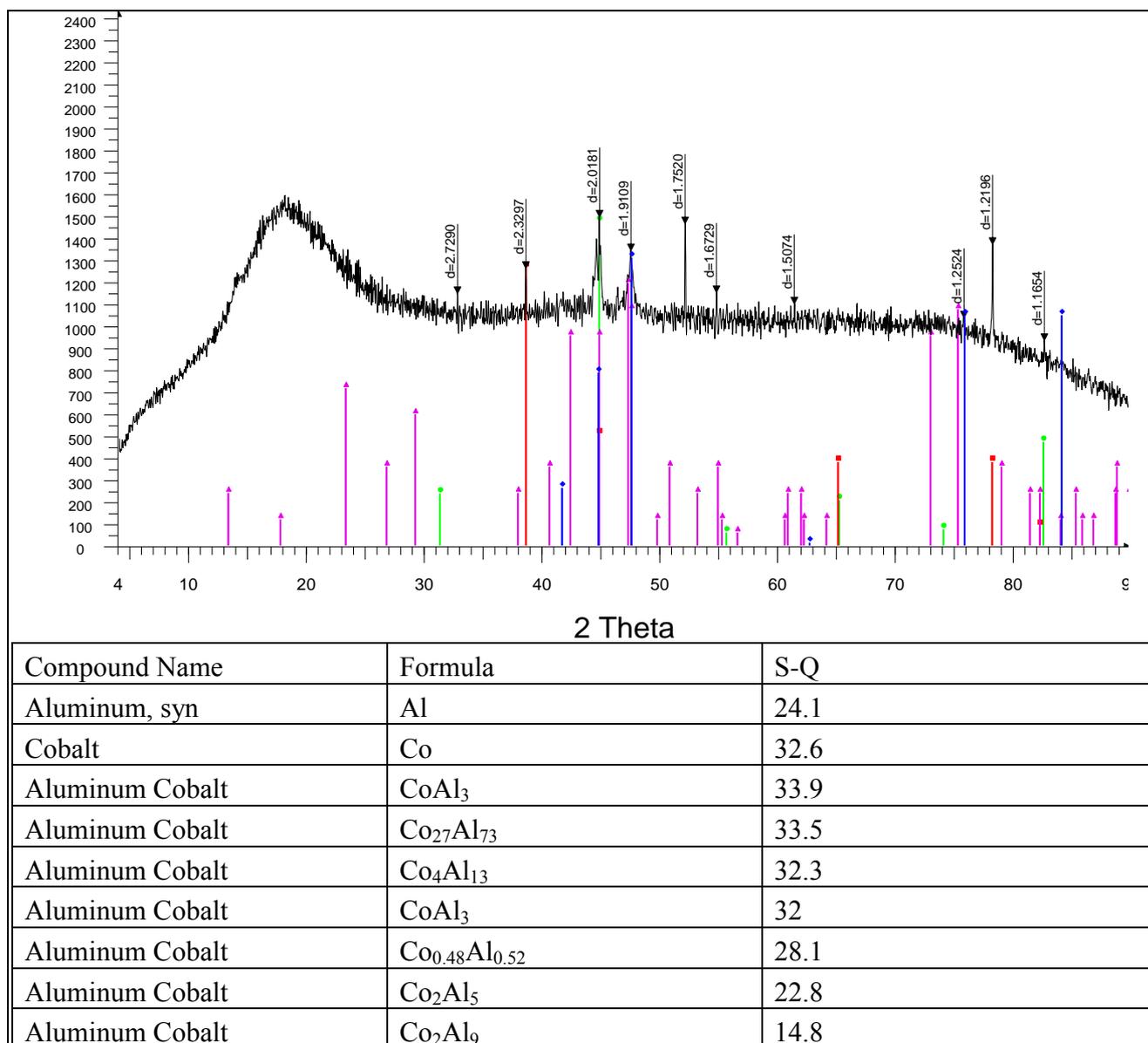


Рисунок 5.2 – Рентгенограмма (Al-Co, 1000°C, 1ч.)

В соответствии с рисунком 5.2, где представлена дифрактограмма для системы Al-Co, выявлены фазы: $CoAl_3$, Co_4Al_{13} , Co_2Al_5 , $CoAl$, Co_2Al_5 , Co_2Al_9 . Также в этом рисунке 5.2 имеется неопровержимое доказательство формирования фазы $Co_{27}Al_{73}$ при 1300°C 1 час. Тем самым мы с помощью РД обнаружили наличие тех фаз, которые еще не вошли в справочники Хансена, Лякишева и Predel, однако это соединение со своими межплоскостными расстояниями уже много лет используется в базе данных PDF.

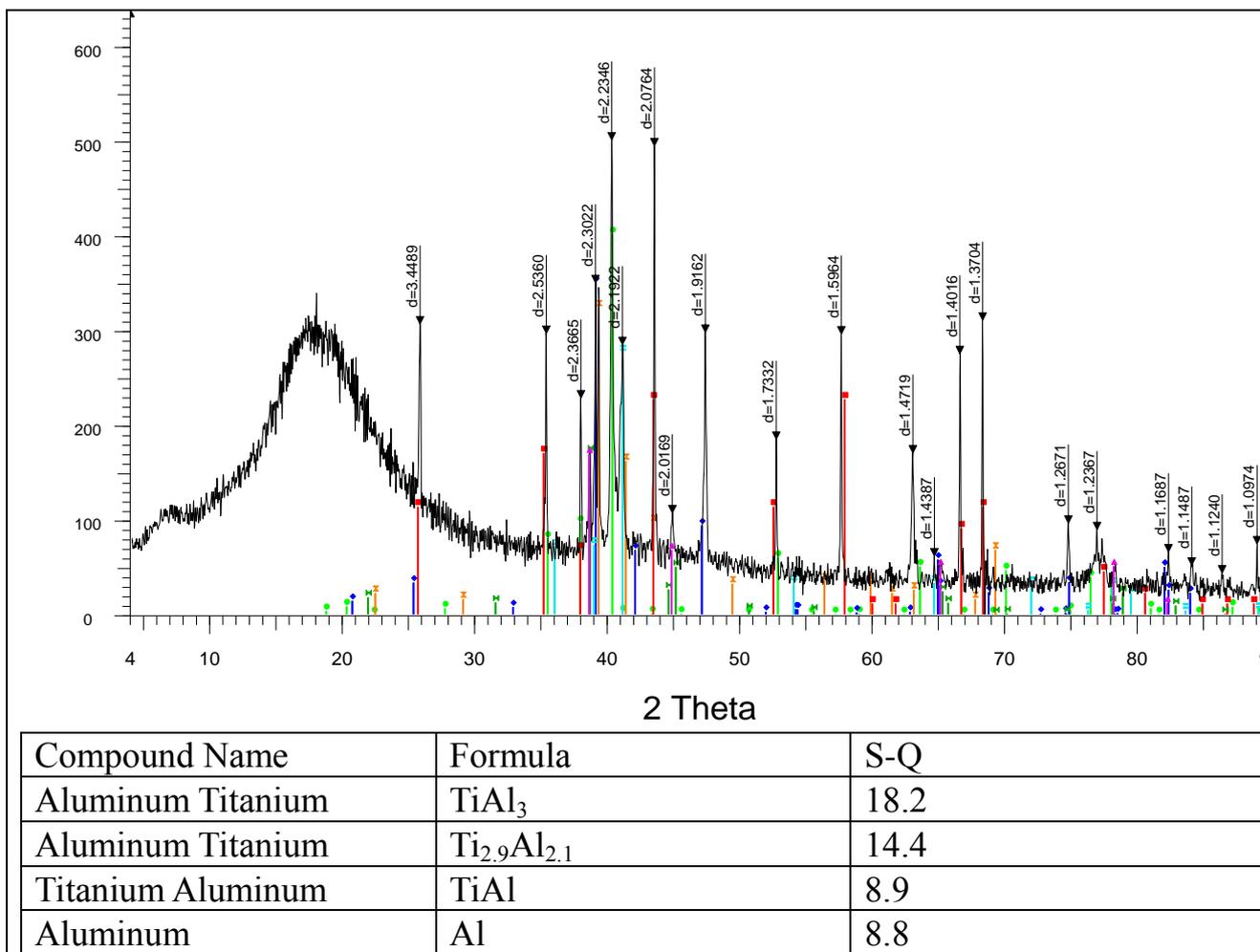


Рисунок 5.3 – Рентгенограмма (Al-Ti, 1300°C, 1ч.)

В соответствии с рисунком 5.3, где показана дифрактограмма для системы Al-Ti, представлены фазы: TiAl₃, Ti_{2.9}Al_{2.1}, TiAl.

Также результаты дифрактометрических данных показал наличие на образцах каждой системы присутствие фиксированных по составу интерметаллидных соединений алюминидов. На рисунках 5.1-5.3 [93, с.60] приведены наличие чистых элементов и присутствующих интерметаллидов.

Более того с помощью РД были подтверждены и температурные сдвиги существования ряда интерметаллидов в ДЗиЗР в системах Al-Ni и Al-Co, ранее выявленные методами микроанализа [93, с.59].

Сдвиг области существования фаз в диаграммах равновесия – нечастые явления, однако, имеются сообщения о температурных и концентрационных сдвигах по сравнению со справочными данными для металлических и интерметаллидных систем [101, 104].

В результате исследований выявлено что, системе Al-Ti при 1300°C фаза Ti₉Al₂₃ (27,15)% Ti претерпела температурный сдвиг, т.е. выше 780°C согласно фазовой диаграмме состояния [98, с.244] эта фаза должна была исчезнуть. В частности, появление различных образцов фазы Ti₉Al₂₃ при температуре (700-1320°C), происходит по-разному. Однако, температурный предел

интерметаллида показывает 780°C. Такое проявление у интерметаллидов как Ti_3Al и Ti_9Al_{23} сдвиг температур существования на более низкие показатели, для АТ вызывает интерес.

В работе [101] выявлен температурный сдвиг для интерметаллидов $TiAl_3$, Ti_9Al_{23} и $TiAl_2$ в тонких слоях. Сдвиг произошел примерно на 100 градусов ниже, чем температура, показанная на диаграмме.

В таблице 8 приведено сравнение температур образования интерметаллидных соединений в настоящем исследовании с литературными данными.

Таблица 8 – Температурные сдвиги для интерметаллидных соединений

№	Landolt Bornstein [53]	Т-ра образования, °С	Верхний предел т-ры существования, °С	C.Schwartz and Kris V.Srikrishnan [102]	Наши результаты, °С
1	$TiAl_3$	627	1395	300-520	нет
2	Ti_9Al_{23}	627	777	300-500	1100,1150,1250,1300, 1320 Нормально
3	Ti_5Al_{11}	990	1395		1100**,1150**,1250**,1300**, 1320** при 777 должен исчезнуть
4	$TiAl_2$	627	1175	300-500	1150, 1300 Нормально
5	$TiAl$	627	1415		1150 Нормально
6	Ti_3Al	627	1118		1150, 1320 Нормально
7	Ti_2Al_5	нет			1150**, 1300** сдвиг выше 1118

В работе [103], исследуя пленочные покрытия в системе Al-Ti, исследователи по дифрактометрическим данным находят сверхструктурные пики, связывая их с толщиной покрытия. Фаза алюминия распределена в титановой матрице в виде нанокластеров и их кристаллографические ориентации некогерентны друг к другу.

На фазовые переходы и формирование финальной структуры слоев влияют температурно-временные параметры. В системе Al-Ni температурный сдвиг для фазы $NiAl_3$ (25,78) % Ni составляет 446 градусов исходя из предела ее существования при 854°C [104].

По сравнению с этими данными, наши результаты показывают, что для Ni_2Al_3 (40)% Ni температурный сдвиг составил 163 градуса. Для системы Al-Co фаза $CoAl_3$ (24.93)% Co имеется температурный сдвиг 165 градусов, а для фазы Co_4Al_{13} (23.19) % Co – температурный сдвиг 207 градусов.

Вышеуказанные температурные сдвиги как раз и могут оказать существенное влияние на размеры ДЗиЗР. Она, являясь главной особенностью микроструктуры, определяется не только диффузионными процессами

компонентов, но и взаимодействием формирующихся фаз, принадлежащих к разным слоям. Более того слои имеют сплошной, островковый и дендритный виды, что усугубляет различия в ДЗиЗР и в их фазовых структурах.

Выводы по результатам раздела 5

Идентификация фаз в ДЗиЗР в выбранных системах, проведенная с помощью рентгенофазового анализа, подтверждает результаты, полученные с помощью ЭДС и ВДС. Температурные сдвиги для ряда интерметаллидных соединений, обнаруженные с помощью РСМА, хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа. Дифрактометрические данные подтвердили область существования ряда интерметаллидов. Это особенно наглядно для случая соединения $\text{Co}_{27}\text{Al}_{73}$, которое еще не описано в известных справочниках, однако внесено в базу данных PDF «Порошковые дифрактограммы неорганических и органических веществ» Международного центра по дифрактометрическим данным (ICDD).

Однако некоторые из интерметаллидных слоев оказались слишком малы, чтобы быть идентифицированными с помощью рентгенофазового анализа из-за ее недостаточной чувствительности. Это обусловлено тем, что размер рентгеновского пучка намного больше характеристических размеров ДЗиЗР и ее слоев.

Часть интерметаллидных соединений алюминидов были зарегистрированы в тех областях диаграмм состояния, где они еще не определялись. Это означает, что метод диффузионных пар, примененные к трем выбранным системам, приводит к сдвигу к более высоким температурам формирования или существования ряда интерметаллидов.

6 МИКРОТВЕРДОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИДОВ В ДЗиЗР

Микротвердость в ДЗиЗР бинарных систем может свидетельствовать о прочностных свойствах ряда интерметаллидных соединений алюминидов. Измерения с помощью ПМТ-3 приводит с фиксированной нагрузкой, в то время как в приборе DuraScan G5 она варьировалась в пределах 0,025-1HV.

В результате измерений микротвердости по размерам отпечатков инденторов были получены показания микротвердости некоторых слоев. На рисунке 6.1(а) приведены отпечатки индентора после измерения микротвердости на слоях ДЗиЗР образца Al-Co при 1150 °С, 4ч.) [104, с.8].

Однако наблюдались случаи, когда прямое сравнение было некорректным даже для одной и той же системы ввиду сложности и порой несопоставимости структурных особенностей.

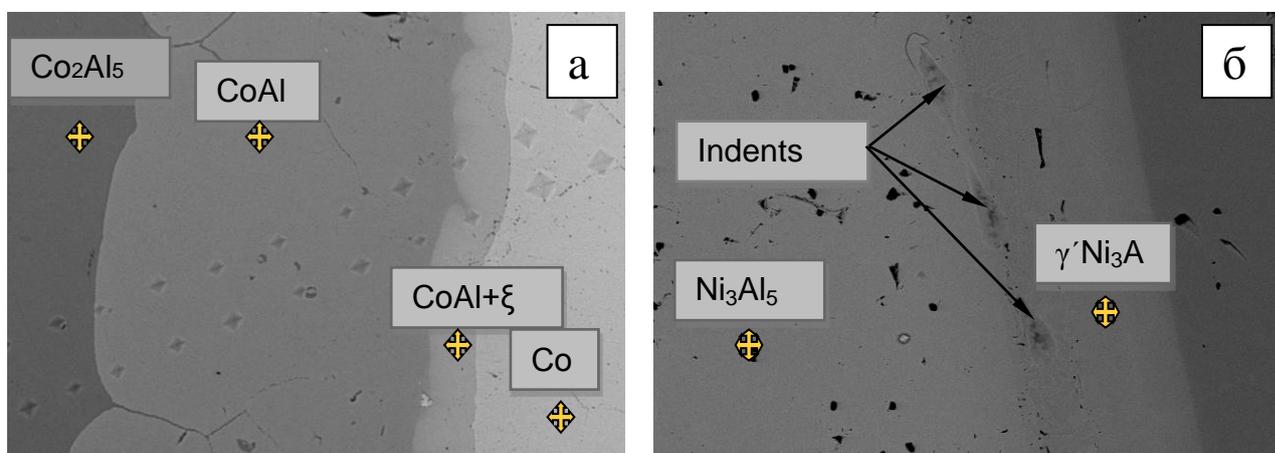


Рисунок 6.1 – Отпечатки индентора ПМТ-3 в слоях ДЗиЗР систем Al-Co (а) и Al-Ni (б) [104]

На рисунке 6.1(б), в ДЗиЗР показано интерметаллидное соединение Ni_3Al_5 , посередине которого наблюдается скопление пор. Отпечатки в слое γ' - Ni_3Al имеют искаженную форму (рисунок 6.1б). В связи с тем, что сжатие отпечатков происходит в направлении, перпендикулярном к границам слоев, можно предполагать наличие сжимающих напряжений, порождаемых разностью объемов элементарных ячеек соседних фаз. Сжимающие напряжения оказывают влияние, как на форму отпечатков, так и на показатели микротвердости в слоях, где было произведено воздействие [105, 106, 107].

В тех случаях, когда измерение показаний микротвердости по Виккерсу не были осложнены микроструктурными особенностями (узкие слои, поры, и т.п.) нам удалось определить микротвердость отдельных интерметаллидных фаз.

В настоящей работе алюминиды титана, имеющие вид глобулей (Ti_5Al_{11} и $TiAl$), имеют микротвердость 7065 ± 255 МПа, а у слоистых алюминидов титана ($TiAl_2$) она составляет 4938 МПа. Микротвердость глобулей, измеренная с помощью ПМТ-3, составляет 4938-5793 МПа; измерения на DuraScan G5

подтвердили эти значения. На рисунке 6.2 (а, б) приведены отпечатки индентора на слоях ДЗиЗР образца Al-Ti при 1300°C, 1 ч. Порядок величины микротвердости близок к аналогичным показателям алюминидов титана, синтезированных методом ударно-волнового сжатия порошков – 4086,9 МПа (TiAl) и 4492,1 МПа (Ti₃Al) [108]. С помощью DuraScan G5 нам удалось определить показания микротвердости для тонких (порядка 10 мкм) слоев: 3998 МПа (TiAl) и 4449 МПа (Ti₃Al). Важно отметить, что последняя величина у Ti₃Al практически совпала с вышеприведенным показателем [109].

Микротвердость для β-NiAl находится в интервале от 5200±500 МПа, для γ'-Ni₃Al от 5300±860 МПа. В случае алюминидов кобальта имелась аналогичная картина с отпечатками инденторов в слое интерметаллида CoAl (рисунок 3.20б). Из этой микрофотографии сразу можно сделать вывод о том, что микротвердость кобальта меньше по сравнению с его алюминидами. Также выявлено, что слой CoAl имеет микротвердость 3900±200 МПа, в то же время когда микротвердость интерметаллида CoAl₃ равна 6600 МПа. В работе [109 с.198] у интерметаллидов β-NiAl она составляет 5600-6200 МПа, а для γ'-Ni₃Al – 4600-5600 МПа.

В Приложении Д приведен пример измерения микротвердости пробы CoAl после термообработки при 1300°C с помощью самого современного микротвердомера фирмы EMCOTEST серии DuraScan G5.

Настоящие измерения не совпадают с данными о том, что у моноалюминида кобальта CoAl твердость выше по сравнению с моноалюминидом никеля NiAl [4, с.38]. Однако корректное сравнение показателей твердости бывает затруднительным даже для простых экспериментальных условий [101, с.1738] не говоря уж о таких различиях, которые обусловлены значительными отличиями в микроструктурных особенностях. В таблице 9 приведены значения микротвердости отдельных слоев ДЗиЗР выбранных систем.

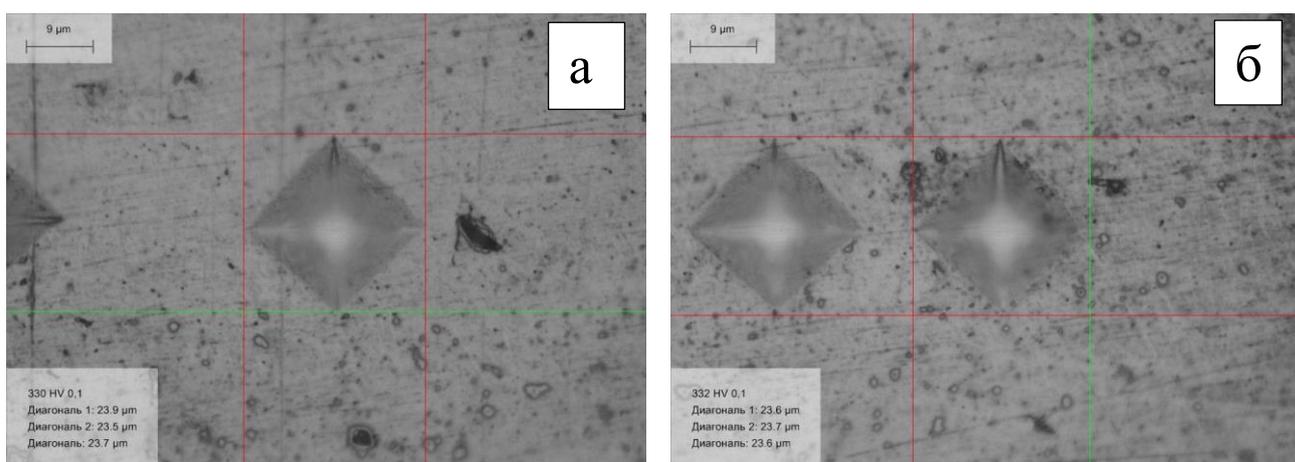


Рисунок 6.2 – Отпечатки индентора DuraScan G5 в слоях ДЗиЗР системы Al-Ti (1300° C, 1 ч)

В целом наши показатели микротвердости сопоставимы с литературными данными, однако полностью «привязать» показания микротвердости ко всем слоям ДЗиЗР не представилось возможным.

Таблица 9 – Микротвердость отдельных слоев алюминидов

№	Алюминиды	Другие источники	Показатель микротвердости на приборе DuraScan G5 (0.025-1HV)
1	Ti ₅ Al ₁₁	7060 ± 1200 МПа	-
2	TiAl	4000 МПа [107]	4086.9 МПа
3	TiAl ₂	4938 МПа	-
4	Ti ₃ Al	4450 МПа [107]	4492.1 МПа
5	β-NiAl	5600-6200 МПа [109] 4334 МПа [110]	5200± 500 МПа
6	γ'-Ni ₃ Al	4600-5600 МПа [109]	5300± 860 МПа
	NiAl ₃	6100-7700 МПа [109] 4676 МПа[110]	4600-6200 МПа
7	CoAl	-	3900 МПа
8	CoAl ₃	-	6600 МПа

При этом сравнение показателей микротвердости ДЗиЗР весьма осложнено даже для одной и той же системы ввиду сложности и порой несопоставимости структурных особенностей.

При исследовании ДЗиЗР слоев интерметаллидного соединения NiAl₃ методом измерения микротвердости выставляли три ряда отпечатков, чтобы получить усредненный результат изменения микротвердости в зависимости от удаления от границы с никелем. С удалением от границы с никелем микротвердость фазы NiAl₃ растет, достигая максимума в середине зоны контакта, а затем падает до первоначального значения. Среднее значение микротвердости исследуемой зоны колеблется в пределах от 4600 до 6200 МПа.

Выводы по результатам раздела 6

В результате измерения микротвердости интерметаллидных соединений алюминидов в тонких слоях диффузионной зоны и зоны реакции систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti установлено:

- Микротвердость в системе Al-Co находилась в интервале 3708-4659 МПа. Микротвердость отдельных интерметаллических соединений CoAl составила 3900±200 МПа, а для CoAl₃ – 6600 МПа.
- Микротвердость в системе Al-Ni находилась в интервале 5600-6200МПа. Микротвердость отдельных интерметаллических соединений NiAl(β) составил 5600-6200 МПа; Ni₃Al (γ') составил 4600-5600 МПа.

– Микротвердость в системе Al-Ti находилась в интервале 3998-8334 МПа. Микротвердость отдельных интерметаллических соединений TiAl составила 4086.9 МПа, а для Ti₃Al – 4492.1 МПа.

Особенность применения метода измерения микротвердости в ДЗиЗР выбранных систем состоит в том, что пробы интерметаллидов для измерения в стандартных условиях получают из слитков, а в нашем случае значения микротвердости впервые удалось получить на тонких слоях. Величины измерений удовлетворительно совпадают с литературными сведениями.

Подход к решению задач такой высокой сложности должен сопровождаться с модернизацией методики измерения микротвердости, как со стороны пробоподготовки, так и со стороны измерительных приборов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1. Отработана технология получения многослойной диффузионной зоны методом диффузионных пар бинарных систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti. Показано что управлением температуры и времени выдержки можно получить интерметаллидные соединения алюминидов заданного стехиометрического состава и микроструктуры в виде многослойных структур.

2. Методами рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской дифрактометрии и методами микротвердости изучена микроструктура, состав многослойной диффузионной зоны и зоны реакций.

3. Изучено влияние температуры времени выдержки на особенности формирования микроструктуры диффузионной зоны и зоны реакций в системах Al-Co и Al-Ni в интервале температур 1350-1375°C, где формируются аналогичные интерметаллидные соединения бертоллидного состава.

4. В системе Al-Ti глобулярная структура интерметаллидных соединений с тонкой оболочкой, состоящей из фазы Ti_5Al_{11} , подобна микроструктуре интерметаллидного соединения, полученного методами аддитивных технологий.

Таким образом, методом диффузионных пар можно получать интерметаллидные соединения алюминидов заданного состава, свойства структурой которых можно эффективно управлять путем изменения температуры и времени выдержки. Доказана также его эффективность в изучении интерметаллидных соединений по определению и характеристике фаз с геометрией поперечного сечения. Последовательность фазовых превращений и их совпадение с ходом диаграмм состояния, дала возможность выявить температурные сдвиги интерметаллидных соединений алюминидов к более высоким температурам. Эти научные результаты могут внести вклад в детализацию применения интерметаллидных соединений выбранных систем в аддитивных технологиях.

Научная новизна работы:

– Проведено комплексное исследование микроструктуры многослойной диффузионной зоны и зоны реакций 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 °C по сравнению с их равновесными диаграммами состояния.

– Впервые обнаружено, что формирование в глобулярных частицах интерметаллидов алюминидов системы Al-Ti (полученных методом

диффузионных пар при 1150°C) структурно совпадает с интерметаллидами, полученными методом аддитивной технологии (при 1000°C);

– Разработана методика линейного волнодисперсионного микроанализа профилей компонентов интерметаллических соединений алюминидов.

Оценка полноты решений поставленных задач

Таким образом, задачи, поставленные в работе, решены в полной мере и соответствуют современному уровню требований научно–исследовательским работам. При этом,

1. Эффективность применения методики диффузионных пар для получения многослойной структуры интерметаллидных соединений доказывается результатами РЭМ-РСМА и подтверждается РД.

2. Изучено влияние температурно-временных параметров на ширину слоев ДЗиЗР;

3. Изучены микроструктуры ДЗиЗР и сравнительный анализ в выбранных системах;

4. Интерметаллидные соединения алюминидов в выбранных системах идентифицированы с помощью РЭМ-РСМА и РД. Их прочностные свойства оценены с помощью измерений микротвердости.

5. Применение интерметаллидов систем Co-Al, Ni-Al и Ti-Al в аддитивных технологиях обосновано следствием подобия структур, полученных методом диффузионных пар и методом АТ.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

Результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе, использованы в качестве методик для повышения эффективности пробоподготовки и управлению РЭМ-РСМА для исследования микроструктуры бинарных систем.

Полученные результаты касательно условий формирования интерметаллидных соединений алюминидов целесообразно использовать для создания многофазных изделий в аддитивных технологиях.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Технико-экономический эффект от внедрения следует оценивать из экономии материальных ресурсов, рабочего времени, уменьшения энергетических затрат благодаря применению оптимальной геометрии исследования структур в поперечном сечении, получаемом с помощью метода «диффузионных пар».

Предлагаемая в диссертационной работе методика определения фазового состава и микроструктуры ДЗиЗР с помощью РЭМ-РСМА для исследованных бинарных систем экономичнее по сравнению с дифракцией обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) и рентгеновской дифрактометрией (РД). Традиционные способы приготовления образцов (расходы на исходные материалы, и т.п.) в 4-5 раз затратнее, в зависимости от слоев, по сравнению с предлагаемым методом.

Разработанная методика измерения профилей интерметаллических соединений алюминидов в бинарных системах (Приложение Ж) значительно повышает эффективность структурных исследований.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Проведенные исследования в области поставленных задач обеспечивают получение комплекса экспериментальных высокопрочных интерметаллидных соединений. Используемая методика выгодно отличается от существующих технологий, позволяя получать, как интерметаллидные соединения алюминидов титана с глобулярной структурой, так и алюминиды кобальта и алюминиды никеля с одновременным образованием нескольких алюминидов.

Результаты и качество научных данных свидетельствуют о том, что диссертационная работа с опубликованными материалами в теоретическом и экспериментальном плане соответствуют современному научно-техническому уровню.

Разработанная методика для определения профилей компонентов интерметаллических соединений алюминидов нашло применение в методиках лаборатории физических методов анализа АО «Институт металлургии и обогащения», что подтверждается соответствующим Актом внедрения (Приложение Е).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд. Томского Унив-та, 1989. –210с.
- 2 Интерметаллические соединения / пер. с англ., под ред. И.И. Корнилова. М.: Металлургия, 1970. – 440с.
- 3 Орлова Е.А., Засорин И.И., Соломатин А.Е., Орлов А.В. Модификация поверхности конструкционных материалов формированием интерметаллидов из растворов жидких металлов // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-реакторные константы». Москва, 2016. – Спец. выпуск.– С.193-207.
- 4 Вестбрук Дж.Х. Механические свойства металлических соединений // Обзор литературы: пер. с англ., под ред. И.И. Корнилова. М.: Наука, 1962. – С.11-59.
- 5 Sauthoff G. Intermetallics // Weinheim. New York. Basel. Cambridge. Tokyo. VCH. 1995. – P.423.
- 6 Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов / пер. с англ., под ред.С.В. Вонсовского. М.: Мир, 1974.– 220с.
- 7 Murr L. E., Gaytan S. M., Ceylan A., Martinez E., Martinez J. L., Hernandez D. H., Machado B.I., Ramirez D.A., Medina F., Collins S., Wicker R. B. Characterization Of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting // Acta Materiala. – 2010. – V.58. – Issue 5. – P.1887-1894.
- 8 Чумаков Д.М. Перспективы использования аддитивных технологий при создании авиационной и ракетно-космической техники. www.mai.ru. 21.11.2018.
- 9 Евгенов А.Г., Базылева О.А., Королев В.А., Аргинбаева Э.Г. перспективы применения сплава на основе интерметаллида Ni₃Al типа ВКНА-4УР в аддитивных технологиях // Авиационные материалы и технологии. – 2016.– №S1(4).– С. 31-35.
- 10 Hardt A.P., Phung P.V. Propagation of gasless reactions in solids – I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rate // Combustion and Flame. — 1973. — V. 21. — № 1. — P.77-89.
- 11 Hardt A.P., Holsinger R.W. Propagation of gasless reactions in solids – II. Experimental study of exothermic intermetallic reaction rate // Combustion and Flame. — 1973. — V. 21. — № 1. — P.91-97.
- 12 Shcherbakov, V.A. SHS welding of refractory materials / V.A. Shcherbakov, A.S. Shteinberg // Int. Journ. of SHS. — 1993. — V. 2. — № 4. — P. 357-369.
- 13 Поварова К.Б., Толстобров Ю.О., Антонова А.В. Получение композиционных материалов TiAl-TiB₂ методами реакционного спекания и сплавления // Металлы — 2000. — № 6. — С. 100-107.
- 14 Анташев В.Г., Иванов В.В., Ясинский К.К. Технология получения литых деталей из интерметаллидного сплава TiAl и их использование в конструкциях // Технология легких сплавов — 1996. — № 3. — С. 20-23.
- 15 Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. Москва: Наука, 1979.– 344с.

- 16 Григорьева Т.Ф., Корчагин М.А., Барина А.П., Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и механическое сплавление при получении монофазных высокодисперсных интерметаллидов // *Материаловедение*. — 2000. — № 5. — С. 49-53.
- 17 Черняк С.С. *Металловеды*. — Иркутск: ИрГУ, 2000. — 532 с.
- 18 Дадаев Д.Х. Контактное плавление в простых системах. «Технические науки» <http://7universum.com/ru> 18.12.2018.
- 19 Шморгун В.Г., Слаутин О.В., Евстропов Д.А., Кулевич В.П., Бондаренко Ю.И. Формирование зоны взаимодействия на границе соединения меди с титаном при контактном плавлении // *Технические науки в мире: от теории к практике: Сборник научных трудов по итогам междунар. науч.практ. конф.* – Ростов-на-Дону, 2014.– С.90-99.
- 20 Мержанов А.Г. *Процессы горения и синтез материалов*. — Черногловка: ИСМАН, 1998. — 511с.
- 21 Пленер Ю.Л., Сучильников С.И., Рубинштейн Е.А. *Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур*. — М.: *Металлургия*, 1963. — 175с.
- 22 Дзnelадзе Ж.И., Щеголева Р.П., Голубева Л.С. *Порошковая металлургия сталей и сплавов*. — М.: *Металлургия*, 1978. — 264 с.
- 23 Григорьева Т.В., Баранова А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // *Успехи химии*. – 2001. – №1. – С.54-71.
- 24 Казанцева Н.В., Пилюгин В.П., Данилов С.Е., Колосов В.Ю. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и искажения кристаллической решетки интерметаллида Ni₃ (Al, X), где X=Nb // *Физика металлов и материаловедение*. – 2015. – №5. – Т.116. – С. 530-537.
- 25 Murr L.E. *Metallurgy of additive manufacturing: Examples from electron beam melting* // *Additive Manufacturing*. – 2015. – № 5. – P.40–53.
- 26 Sienkiewicz J., Kuroda S., Molak R.M., Murakami H., Araki H., Takamori S., Kurzydowski J. K. Fabrication of TiAl intermetallic phases by heat treatment of warm sprayed metal precursors // *Intermetallics*. – 2014. – № 49. – P.57-64.
- 27 Dilip J.J.S., Miyanaji H., Lassell A., Starr T. L., Stucker B. A novel method to fabricate TiAl intermetallic alloy 3D parts using additive manufacturing // *Defence Technology*. – 2017. – №13. – P. 72-76.
- 28 Dietrich S., Wunderer M., Huissel A., Zaeh M. F. A New Approach For A Flexible Powder Production For Additive Manufacturing // *Procedia Manufacturing*. – 2016. – № 6. – P.88 – 95.
- 29 Tlotleng M., Lengopeng T., Pityana S. Evaluation of the microstructure and microhardness of laserfabricated titanium aluminate coatings // *Ferrous and Base Metals Development Network Conference. KwaZulu-Natal*, 2016. – P.19–21.
- 30 Kodentsov A.A., Bastin G.F., Van Loo F.J.J. The diffusion couple technique in phase diagram determination. // *J. Alloys and Compounds*. – 2001. – №2. - P.207-217.
- 31 Дыбков В.И. Закономерности реактивной диффузии и фазообразования в двойных системах Ni-Bi, Ni-Zn и Co-Zn. // *Порошковая металлургия*. – 2001. – №7-8. – С.131-137.

- 32 Бокий Г.Б. Кристаллохимия Москва: Наука, –1971.– 400с.
- 33 Паничкин А.В. Исследование формирования структуры диффузионной зоны в бинарных системах Cu-Ni, Bi-Sb и Mg-Cd методом диффузионных пар. Диссертация на соискание ученой степени канд. тех. наук:05.16.01/ КазННТУ им. К.И. Сатбаева.– Алматы, 2006. – 125с. – Инв. №0406РК00438.
- 34 Аубакирова, Р. К. Жумаканова В. Р., Кудасова Д. К. Об особенностях формирования структуры диффузионных слоёв и литых сплавов в космических условиях // Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2005. – №6 – С. 148-153;
- 35 Кожаметов С.М., Аубакирова Р.К., Паничкин А.В., Алпысбай И.М., Жумаканова В.Р. Закономерности формирования диффузионной зоны в системах Al-Ni, Al-Cu и Cu-Zn // Сборник трудов “ Проблемы современного материаловедения”. Гомель: 2013.– С.84-89.
- 36 Stein F., He C., Dupin N. Melting behaviour and homogeneity range of B2 CoAl and updated thermodynamic description of the Al-Co system // Intermetallics. – 2013. – № 39. – P.58-68.
- 37 Ohtani H., Chen Y. Hasebe M. Phase Separation of the B2 Structure Accompanied by an Ordering in Co-Al and Ni-Al Binary Systems // Materials Transactions. – 2004. – Vol. 45. – № 5. – P.1489- 1498.
- 38 Kimura Y., Miura S., Suzuki T., Mishima Y. Microstructure and Mechanical Properties of Two-Phase Alloys Based on the B2-Type Intermetallic Compound CoAl in the Co-Al-Ni Ternary System // Materials Transactions, JIM. – 1994. – Vol.35. –№11. – P. 800-807.
- 39 Создание основ технологии производства высокопрочных и жаростойких интерметаллических суперсплавов на базе алюминидов методом порошковой металлургии: отчет о НИР / ИМиО, рук. Аубакирова Р.К. исполн. Ибраева Г.М. – Алматы. 2016. – 100с.– № ГР 0115РК00574. – Инв.№ 0217РК01168.
- 40 Predel B. Madelung O. Springer Materials Al-Co <https://materials.springer.com>. 21.11.2018
- 41 Nakamura R., Takasawa K., Yamazaki Y., Iijima Y. Single-phase interdiffusion in the B2 type intermetallic compounds NiAl, CoAl and FeAl // Intermetallics.– 2002. –№10. – P.195–204.
- 42 Ekman W. Structural Analogies of the Binary Alloys of Transition Metals with Zn, Cd, and Al. // Z. Phys. Chem. B. – 1930. – 12. – P.57–78.
- 43 Kimura Y., Miura S., Suzuki T., Mishima Y. Microstructure and Mechanical Properties of Two-Phase Alloys Based on the B2-Type Intermetallic Compound CoAl in the Co-Al-Ni Ternary System // Materials Transactions, JIM. – 1994. – Vol.35. –№11. – P. 800-807.
- 44 Поварова К.Б., Банных О.А. Принципы создания конструкционных сплавов на основе интерметаллидов // Материаловедение. – 1999. - №2. (Ч.2). – С. 27-33.
- 45 Predel B. Madelung O. Springer Materials Al-Ni. <https://materials.springer.com>. 21.11.2018.

46 Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Базылева О.А. Конструкционные жаропрочные материалы на основе соединения Ni_3Al для деталей горячего тракта ГТД // Технология легких сплавов. – 2007. – № 2. – С.75-80.

47 Синельникова В.С., Подергин В. А., Речкин В. Н. Алюминиды.– Киев: Наукова думка, 1965. – 242 с.

48 Портной К.И., Бунтушкин В.П., Мелимевкер О.Д. Конструкционные сплавы на основе интерметаллида Ni_3Al // МиТОМ. – 1981. – №6. – С.16–23.

49 Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке. <http://www.viam-works.ru>. 04.09.2018.

50 Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Туренко Е.Ю. Интерметаллидные сплавы на основе Ni_3Al // Все материалы. Энциклопедический справочник, Наука и Технологии. – 2012.– №5. – С. 27-30.

51 Косицын С.В., Косицына И.И. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминида никеля // Успехи физики металлов. – 2008. – Т.9. – №2. – С.195-258.

52 Simões S., Viana F., Ramos A.S., Vieira M.T., Vieira M.F. Anisothermal solid-state reactions of Ni/Al nanometric multilayers // Intermetallics. –2011. – Vol.19. – P.350-356.

53 Predel B. (1991) Madelung O. (ed.) Springer Materials Al-Ti <https://materials.springer.com>. 21.11.2018.

54 Koji Nagihara, Tetsunori Tanaka, Takayosi Nakano, Yukichi Umakoshi Crystal structure, phase stability and plastic deformation behavior of Ti-rich Ni_3 (Ti, Nb) single crystals with various long period ordered structures // Mater. Res. Soc. Symp. Proc.–2005. –Vol.842. –S5.26.1-S5.26.6.

55 Казанцева Н.В., Материалы для высокоскоростных транспортных систем. – Екатеринбург: УРГУП, 2016. –163с.

56 Павлинич С. П., Зайцев М. В. Применение интерметаллидных титановых сплавов при литье узлов и лопаток ГТД с облегченными высокопрочными конструкциями для авиационных двигателей новых поколений // Вестник УГАТУ. – 2011. – № 4 (44). – Т.15. С. 200-202

57 Гуревич Л. М. Механизмы структурообразования при взаимодействии титана с расплавом алюминия // Известия Волгоградского Государственного технического Университета. – 2004. – №6 (109). – С.7-13.

58 Патент KZ 25107 МПК C22C 19/03. Способ получения интерметаллического соединения $NiAl$ / Жантаев Ж.Ш., Аубакирова Р.К., Паничкин А.В.; заявитель и патентообладатель АО «Нац.центр косм.исслед.техн». – опубл.15.12.2011, Бюл.№12.

59 Аубакирова Р.К., Алпысбай И.М., Жумаканова В.Р., Бегимов Т.Б., Ермолаев Ю.В. Основы создания слоистых структур в металлических материала // Вестник КазНУТУ. – 2010.– №6(82).– С.38-41.

60 Кожахметов С.М., Аубакирова Р.К., Паничкин А.В., Жумаканова В.Р., Алпысбай И.М. Исследование закономерностей формирования

интерметаллических соединений в диффузионной зоне в системе алюминий-никель // Сборник трудов XV Сессии Научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук (МАН). – Гомель: А-Пресс, 2010. – С.91-96.

61 Мамаева А.А., Сагдолдина Ж. Б., Романьков С. Е. Исследование влияния плазменных потоков на свойства Ti-Al. <http://www.nauka.kz>. 27.08.2018.

62 Паничкин А.В., Карпенюк А.Н., Кшибекова Б.Б. Исследование физико-химического взаимодействия в металлических и неметаллических системах с применением метода «диффузионных пар» // КИМС. –2010. –№6. – С.109-114.

63 Володин В.Н., Тулеушев Ю.Ж. Размерный эффект, структура и свойства двойных пленочных систем. Алматы: 2014. – 245 с.

64 Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. – Springer Science & Business Media, 2009. – 484 p.

65 Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. <http://web.mit.edu>. 21.11.2018.

66 Shahzad K., Deckers J., Kruth J.-P., Vleugels J. Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing // Journal of Materials Processing Technology. –2013.–P.1484-1494.

67 Murr L. E., Johnson W. L. 3D metal droplet printing development and advanced materials additive manufacturing // Mater. Res. Technol.– 2017. – № 6(1). – P.77-89.

68 HONEYWELL AEROSPACE DESIGN FOR AM: CASE STUDIES METAL POWDER RECYCLING. // Metal additive Manufacturing. – 2017. –Vol.3 – №3. – P.124.

69 Манцевич Н.М. Исследовательская база получения металлических порошков для аддитивной технологии. АТОМЭКСПО. <http://2015.atomexpo.ru>. 21.11.2018.

70 Матренин С.В., Овечкин Б.Б. Наноструктурные материалы в машиностроении. Учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. –186 с.

71 Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении: учебное пособие. Изд. политехнического университета Санкт-Петербург, 2013. – 222 с.

72 Miracle D.B. NiAl and its Alloys. D.B. Miracle, R. Darolia // Intermetallic Compounds.– 1995. – Vol. 2. – P. 55-74.

73 Григорьева Т.Ф., Баринаева А.П., Ляхов Н.З. // Успехи химии. –2001– №70 (1). – С.52-71.

74 Отрезной станок высокой точности Struers Secotom-50 <https://www.struers.com/Secotom>. 10.05.2018.

75 Шлифовально-полировальный станок Struers Tegramin-25. <https://www.struers.com/Tegramin>. 12.04.2018.

76 Растровый микроскоп JXA-8230. <http://jeolrus.com>. 17.02.2018.

- 77 Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Advance. <http://www.diffractometriy.ru> . 10.05.2018.
- 78 Дифрактометр <http://www.nalkho.com>. 10.05.2018.
- 79 Кожухметов С.М., Аубакирова Р.К., Паничкин А.В., Жумаканова В.Р., Алпысбай И.М. Исследование закономерностей формирования интерметаллических соединений в диффузионной зоне в системе алюминий-никель // Сборник трудов XV Сессии Научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук (МАН), Гомель: – 2011. – С.91-96.
- 80 Кожухметов С.М., Аубакирова Р.К., Паничкин А.В., Алпысбай И.М., Жумаканова В.Р. Закономерности формирования диффузионной зоны в системах Al-Ni, Al-Cu и Cu-Zn. Сборник трудов «Проблемы современного материаловедения», Гомель: – 2013. – С.84-89.
- 81 Микротвердомер ПМТ-3. Инструкция по использованию. <http://asma.com>. 24.10.2018.
- 82 Твердомеры серии DuraScan G5 Touch <https://www.emcotest.com> 24.10.2018.
- 83 Thermo-Calc Software. <http://www.mie.uth.gr> 21.11.2018.
- 84 Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Перевод с англ. под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга – М.: 1962. – Том 1. – 606 с.
- 85 Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
- 86 Ohtani H., Chen Y., Hasebe M. Phase Separation of the B2 Structure Accompanied by an Ordering in Co-Al and Ni-Al Binary Systems // Materials Transactions. – 2004. – Vol. 45. – № 5. – P.1489- 1498.
- 87 Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. – 232с.
- 88 Ибраева Г.М., Сукуров Б.М. Исследование диффузионной зоны жаропрочных сплавов системы Al-Co, формирующейся в изотермических условиях // Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане: сб. тр. V междунар. науч. конф. – Алматы: 2011. – Ч. 4. – С.175-178.
- 89 Ибраева Г.М., Шамельханова Н.А. Исследование зон диффузионного взаимодействия компонентов сплава Al-Co в процессе изотермической выдержки // КИМС. – 2011. – №6. – С.68-72.
- 90 Ибраева Г.М., Сукуров Б.М., Мансуров Ю.Н., Аубакирова Р.К. Исследование фазового состава и структур интерметаллических соединений многослойных алюминидов // «European scientific conference» Сборник статей IX – Междунар. науч. прак. конф. Пенза. – 2018г. – Ч.1. – С.93-99.
- 91 Паничкин А.В., Аубакирова Р.К., Мамаева А.А., Тургараева Д.У., Ибраева Г.М. Изучение структуры диффузионной зоны, формирующейся между алюминием и кобальтом. Материалы Международной научной конференции «Ресурсосберегающие технологии в обогащении руд и металлургии цветных металлов» Алматы: 2015. – С.255-258.
- 92 Ибраева Г.М., Аубакирова Р.К., Мансуров Ю.Н., Сукуров Б.М. Многослойная структура интерметаллидов в диффузионной зоне системы Al-Co. КИМС. – 2018. – № 1. – С.59-64.

93 G. M. Ibraeva, B.M. Sukurov, R. K. Aubakirova, Yu. N. Mansurov Multilayer structure formed in diffusion zone of Al-Co and Al-Ni systems // Известия НАН РК (серия геологических и технических наук). – 2018. – №3. – С.57-63.

94 Ibraeva G.M., Sukurov B.M., Aubakirova R.K., Mansurov Yu.N. Intermetallics structure in diffusion zone for application in additive manufacturing// III International Conference Innovations and development patterns in Technical and Natural Sciences. Berlin: 2018. – P. 15-21.

95 Tsurui T., Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T. Mechanical alloying of aluminium and $Al_{13}Co_4$ to an amorphous phase // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – № 218. – L7-L10.

96 Ибраева Г.М, Сукуров Б.М., Мансуров Ю.Н., Аубакирова Р.К. Алюминий мен никель диаграммасының диффузия аймағындағы көп қабатты құрылым //КИМС. – 2018. – № 2.– С.89-95.

97 Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. – 273с.

98 G. M. Ibraeva, B.M. Sukurov, R. K. Aubakirova, Yu. N. Mansurov. Titanium aluminides formed in diffusion zone between Al and Ti // Вестник КазНИТУ. – 2018. – 3(127). – С.241-247.

99 Паничкин А.В., Аубакирова Р.К., Мамаева А.А., Тургараева Д.У., Ибраева Г.М. Исследование многослойных структур интерметаллических соединений в диффузионной зоне систем Al-Co, Al-Ti методом диффузионных пар. V Международная студенческая научно-практическая конференция «Техника и технология машиностроения». Омск: ОмГТУ. – 2016. – С. 350-354.

100 Yener T., Guler S., Siddique, Walther F. and Zeytin S. Determination of the Young Modulus of Ti-TiAl₃. // S Metallic Intermetallic Laminate Composites by Nano-Indentation. 5th International Science Congress and Exhibition ARMAS. 2015, Lykia, Oludeniz. – 2015. – Vol.129.– P.18-37.

101 Ponweiser N., Lengauer C.L., Richter K.W. Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al₁₁- δ Cu // Intermetallics. –2011. – V.19(11). – P.1737-1746.

102 Schwartz C., Srikrishnan Kris V. Handbook of semiconductor interconnection technology edit by Geraldine Published: Taylor & Francis Group, 2006. – 219p.

103 Sujata M., Bhargava S., Sangal S. On the formation of TiAl₃ during reaction between Ti and liquid Al //Journal of Materials Science Letters. – 1997. – Vol. 16. – P.1175-1178.

104 Ibraeva G. M., Sukurov B.M., Aubakirova R. K., Kalipekova M.K., Zhunusova S.S. Microstructural Peculiarities Of Aluminides Of Nickel, Titanium, And Cobalt // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya. – 2019. – №1. – P.5-11.

105 Broitman E. Indent Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview // Tribol Lett. – 2017. – 65:23. – P.1-18.

106 Kothari K., Radhakrishnan R., Werely N.M. Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques//Progress in Aerospace Sciences.– 2012. – Vol.55. – P.1-16.

107 Tosha K. Influence of Residual Stresses on the Hardness Number in the Affected Layer Produced by Shot Peening. 2nd Asia-Pacific Forum on Precision Surface Finishing and Deburring Technology. – Seoul: 2002. – P. 48-54.

108 Гринберг Б. А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение. Монография. Екатеринбург: НИСО УРО РАН, 2002. – 360 с.

109 Косицын С.В., Косицына И.И. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля // УПС. Физ.Мет. – 2008. – №9. – С.195-258.

110 Шевцова Л.И., Самейцева Т.С. Структура и свойства интерметаллидов на основе никеля и алюминия, полученных методом искрового плазменного спекания. XIX Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии». Томск: Аграф-пресс, 2013. – С.191-192.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Лист отчета НИР

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К.И. САТПАЕВА
АО «ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ»

УДК 621.791
МРНТИ 53.39.31 53.49.05
№ гос.рег. 0115РК00574
Инв. № 0217РК01168

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор –
Председатель Правления АО «ИМиО»
д-р техн. наук, проф.
Б.К. Кенжалиев

« _____ » 2017 г.

ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

СОЗДАНИЕ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ
И ЖАРОСТОЙКИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУПЕРСПЛАВОВ НА БАЗЕ
АЛЮМИНИДОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
(заключительный, 1196/ГФ4)

Грантовое финансирование научных исследований на 2015-2017 гг.

Научный руководитель:

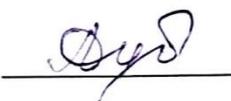
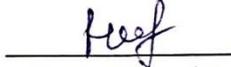
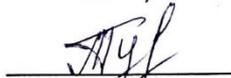
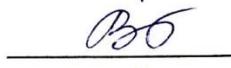
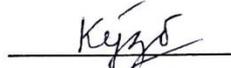
Ведущий науч. сотр., к.т.н



Р.К.Аубакирова

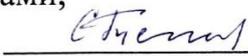
Алматы 2017

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель: Вед. науч. сотр., канд. техн. наук		Р.К.Аубакирова	(введение, заключение, разделы 1-3)
Исполнители:			
Ст.науч.сотр., к.ф.-м.н.		А.А.Мамаева	(разделы 1)
Мл.науч. сотр., PhD		А.М.Ускенбаева	(введение, заклучение, разделы 2-3)
Вед. инженер		А.А.Кебекбаева	(разделы 1)
Вед. инженер		Т.Ж. Неталиева	(раздел 1)
Инженер		Г.М.Ибраева	(разделы 1-2)
Инженер		Д.У.Тургараева	(раздел 1-2)
Ст.лаборант		В.И.Бабичева	(раздел 1)
Ст.лаборант		Р.М.Амиржанова	(раздел 1)
Лаборант		И. Кузбаков	(разделы 1)
Техник		Ж.Ж. Алибеков	(раздел 1)

Анализы выполнялись сотрудниками лаборатории физических методов анализа (зав. лабораторией, канд. техн. наук Г.С.Рузахунова) по сертифицированным методикам. Вспомогательный персонал: Акчулакова С.Т., Слюсарев А.П., Бахытулы Н., Сукуров Б.М.

Нормоконтролер:
руководитель отдела управления
научно-техническими проектами,
канд. хим. наук

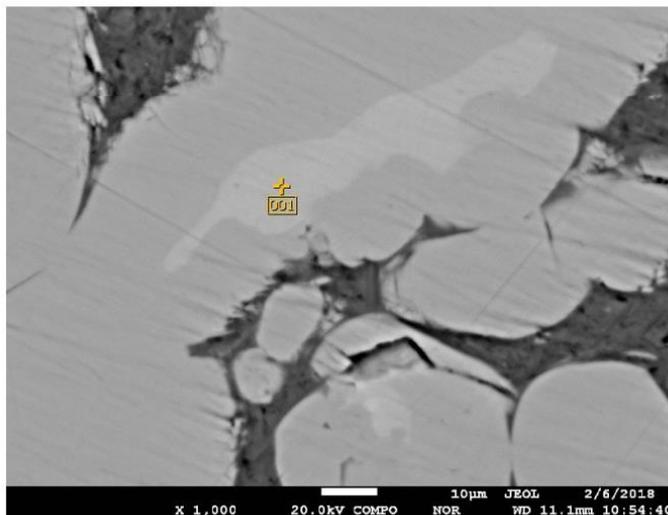


С.С. Темирова

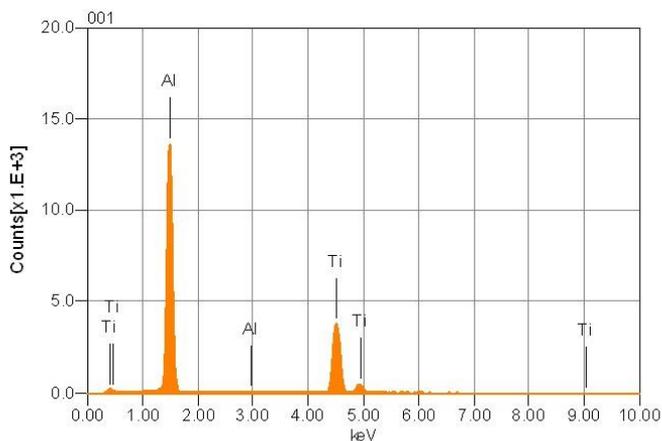
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ЭДС-точечного анализа Al-Ti, 1150°C

001



Volt : 20.00 kV
Mag. : x 1,000
Date : 2018/02/06
Pixel : 1280 x 960



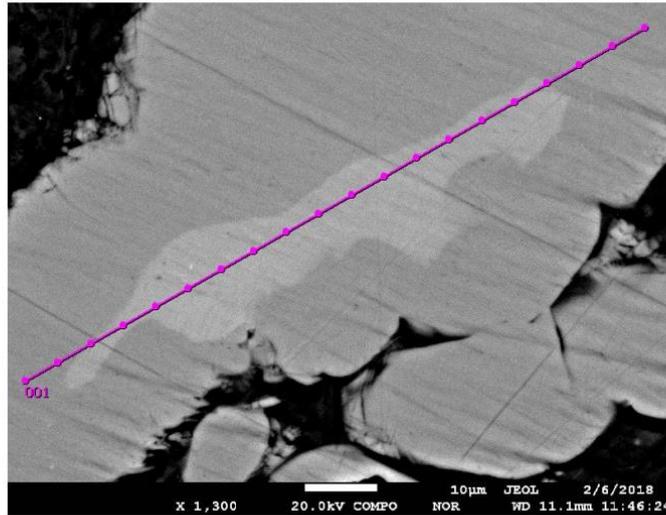
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 20.00 kV
Current : 6.00 nA
Process Time : T1
Live time : 20.00 sec.
Real Time : 23.15 sec.
DeadTime : 13.00 %
Count Rate : 12338.00 CPS

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
Al	50.61	64.53	0.39	3196864	0.2675872	K
Ti	49.39	35.47	0.95	1748511	0.3250800	K
Total	100.00	100.00				

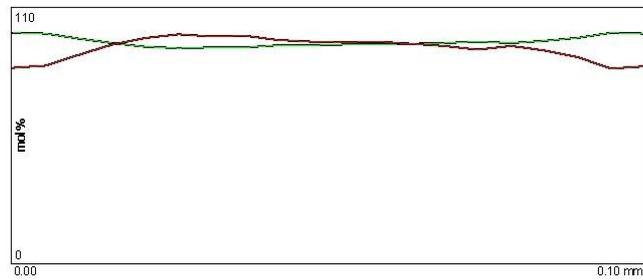
ПРИЛОЖЕНИЕ В

ЭДС-многоточечного анализа Al-Ti, 1150°C

001



Volt : 20.00 kV
Mag. : x 1,300
Date : 2018/02/06
Pixel : 1280 x 960



Al
Ti

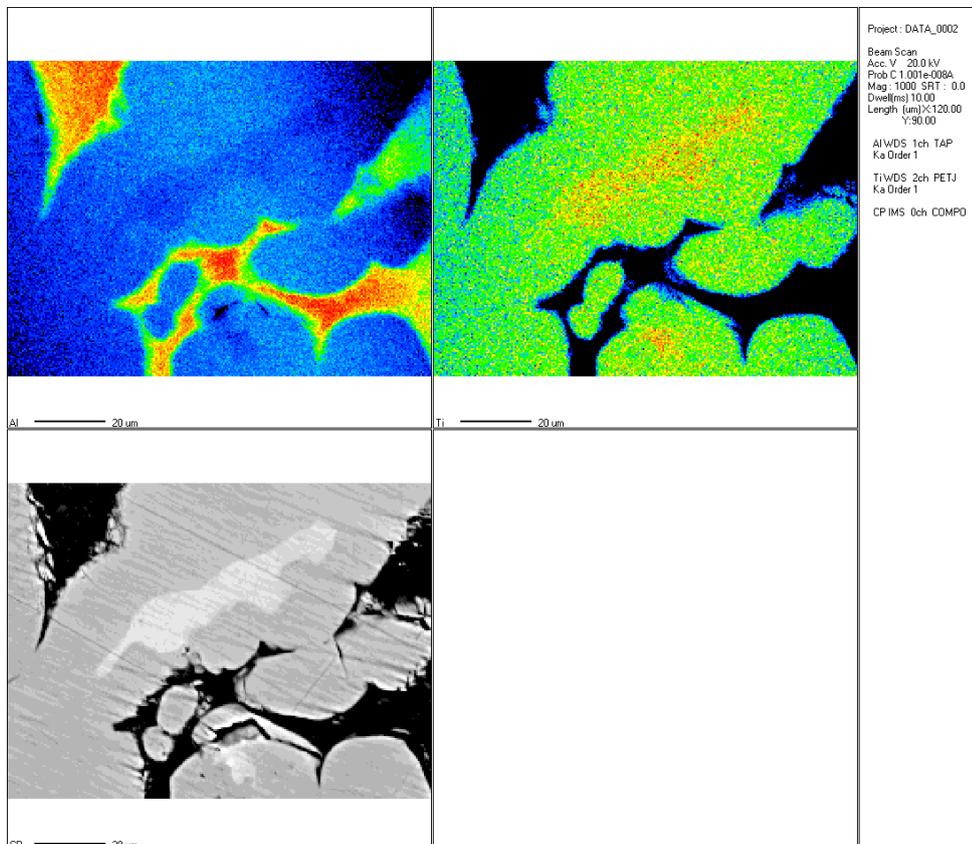
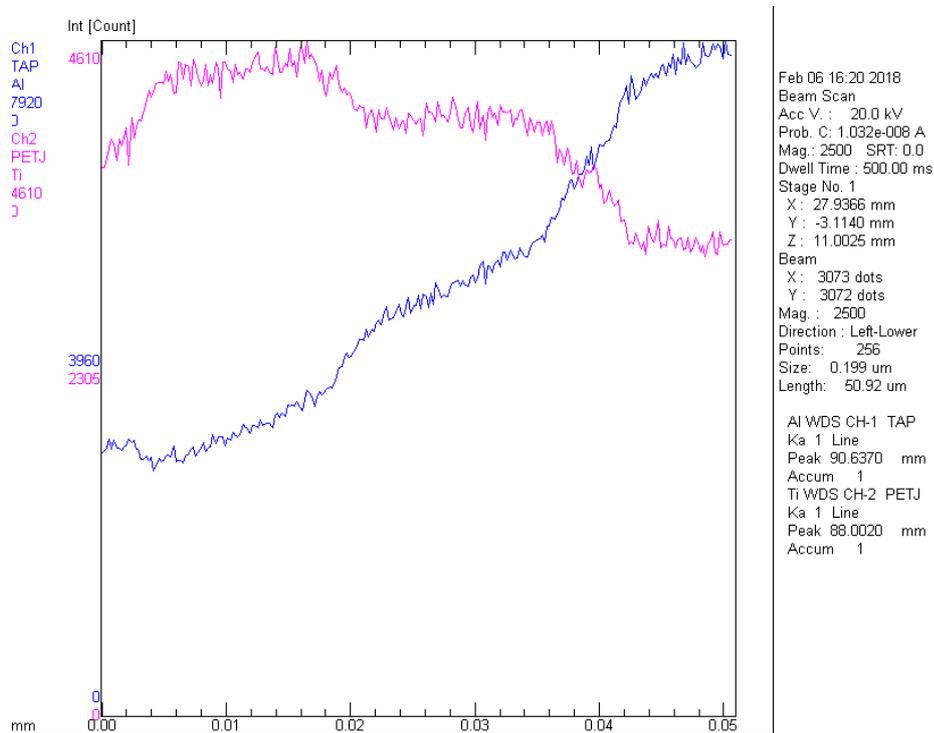
	Al	Ti
01	59.66	40.34
02	59.25	40.75
03	57.38	42.62
04	55.77	44.23
05	54.59	45.41
06	54.10	45.90
07	54.36	45.64
08	54.25	45.75
09	55.01	44.99
10]	55.19	44.81
11	55.32	44.68
12	55.26	44.74
13	55.64	44.36
14	55.94	44.06
15	56.49	43.51
16	55.98	44.02
17	56.63	43.37
18	57.80	42.20
19	59.70	40.30
20	59.39	40.61
Average	56.39	43.61

JEOL EDS System

JEOL

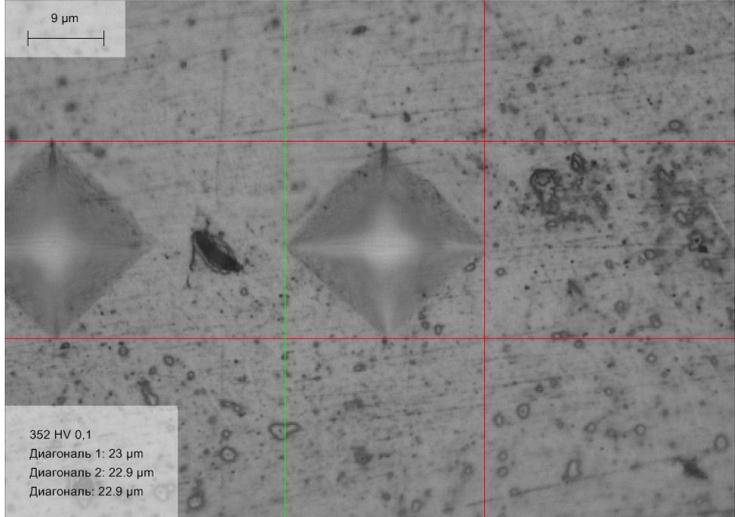
ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ВДС-линейного анализа и ВДС-картирования по элементам Al-Ti, 1150°C

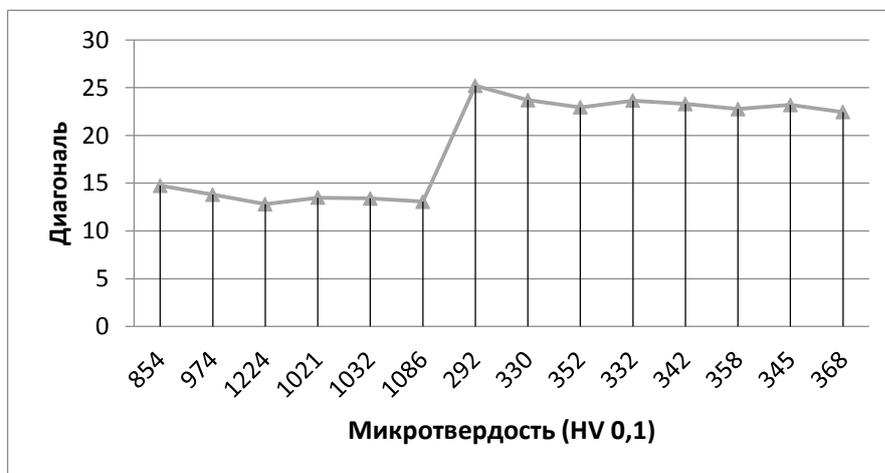


ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Измерения микротвердости пробы Al-Co, 1300°C

<h1 style="margin: 0;">Testreport</h1> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; gap: 10px;">  </div>	
<p>№ 1 проба Al-Co, 1300°C</p>	

Hardness	Method	Diag1	Diag2	Diag
854	HV 0,1	14.624	14.84	14.732
974	HV 0,1	13.842	13.748	13.795
1224	HV 0,1	12.772	11.849	12.795
1021	HV 0,1	13.429	13.526	13.478
1032	HV 0,1	13.406	13.399	13.403
1086	HV 0,1	13.177	12.956	13.067
292	HV 0,1	26.069	24.306	25.188
330	HV 0,1	23.865	23.513	23.689
352	HV 0,1	22.985	22.897	22.941
332	HV 0,1	23.601	23.689	23.645
342	HV 0,1	22.721	23.865	23.293
358	HV 0,1	23.365	22.147	22.756
345	HV 0,1	23.365	23.033	23.199
368	HV 0,1	22.489	22.378	22.434



Дата: 21.06.2018г.

Подпись: _____

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор-
Президент Правления АО
«Институт металлургии и
обогащения»



Кенжалиев Б.К.

« 4 » Октября 2018 г.

АКТ

Об использовании в исследовательском процессе АО «Института металлургии и обогащения» результатов научно-исследовательской работы докторанта PhD Ибраевой Гульзиры Муратбековны

Результаты диссертационной работы Ибраевой Г.М. «Многослойная структура интерметаллических соединений алюминидов кобальта, никеля и титана» получены в рамках проекта «Создание основ технологии производства высокопрочных и жаростойких интерметаллических суперсплавов на базе алюминидов методом порошковой металлургии» Программы Фундаментальных Исследований АО «Институт металлургии и обогащения» Министерства образования и науки Республики (2015-2017 гг.)

Ибраева Г.М. разработала стандартную методику линейного волнодисперсионного микроанализа профилей компонентов интерметаллических соединений алюминидов микроанализатора JXA-8230 JEOL лаборатории физических методов анализа АО «Институт металлургии и обогащения» для интерметаллических соединений алюминидов (см. приложение 1).

Зав. Лаб. ФМА

Рузахунова Г.С.

В.н.с. Лаб. ФМА

Сукуров Б.М.

Докторант PhD

Ибраева Г.М.

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор-
Председатель Правления
АО «Институт металлургии и
обогащения»
Кенжалиев Б.К.
18 сентября 2018 г.



**Линейный волнодисперсионный микроанализ профилей компонентов
интерметаллических соединений алюминидов
на микроанализаторе «JXA-8230»
фирмы «JEOL», Япония
в лаборатории физических методов анализа
АО «Института металлургии и обогащения»**

Зав. лабораторией
физических методов анализа
«АО ИМиО»

 Рузакунова Г.С.

Инженер

 Ибраева Г.М.

Алматы, 2018 г.

Техника измерений: Профильные спектры компонентов интерметаллических соединений алюминидов получают на электронном микроанализаторе «JXA-8230» с поверхности аншлифа в участке протяженностью до 1 мм. Спектры записываются в виде линий на графиках с осью Y «Интенсивность (измеряемая в количестве импульсов)» и осью X «Линейный размер (измеряемый в миллиметрах)».

Условия съёмки:

Ускоряющее напряжение пучка электронов:	20 кВ
Ток пучка:	$1 \cdot 10^{-8}$ А
Стандартное увеличение:	×200
Время измерения в точке (Dwell Time):	500,00 мс
Направление движения предметного столика:	слева-направо
Апертурная диафрагма:	1
Число точек:	256
Диаметр зонда:	2,344 мкм
Число сканирования:	1

Методика разработана для исследования бинарных систем Al-Co, Al-Ni и Al-Ti, полученных методом «диффузионных пар». Для определения **профилей компонентов интерметаллических соединений алюминидов** и их твердых растворов на основании результатов элементного анализа разработаны условия съёмки (рис.1). Статистическая погрешность ± 0,05 ат. %.

Saved place ▲	Comment	Last modified
Au Quick Qualitative Analysis.cnd		5/15/2018
Qualitative Analysis_all element100msec.cnd	50nA Circle 50 mkm 13 minutes	9/26/2018
Qualitative Analysis_all element200msecX500.cnd	60nA Circle 300 mkm	5/10/2018
Qualitative Analysis_trace_invisible_Au.cnd	3 apert circle 10 mkm 170nA	5/10/2018
Traces of Uranium in ceolite.cnd		6/5/2018 4:
Line Analysis_Al_Co.cnd	Apert 1	12/7/2017
Line Analysis_Al_Ni.cnd	Apert 1	12/7/2017
Line Analysis_Al_Ti.cnd	Apert 1	12/7/2017
Uranium in ceolite.cnd		6/5/2018 4:

Рисунок 1 Перечень условий съёмок специальных измерений в приборе JXA-8230

Составление специальных условий съёмки на один профильный спектр занимает около 15 мин. Стандартные условия съёмки достигаются нажатием одной кнопки.

Литература

1. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. –232с.
2. Редактированный перевод эксплуатационной документации к электронно-зондовому микроанализатору JXA-8230. IXM8230-G-2. JUL2009-031102018. Printed in Japan. P.68-93.