

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Лазуренко Дарья Викторовна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)

Диссертация

на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант  
Батаев Анатолий Андреевич,  
доктор технических наук, профессор

Новосибирск – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЫМ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (литературный обзор).....	20
1.1 Особенности взаимодействия компонентов сплавов с образова- нием интерметаллидных фаз.....	20
1.2 Кристаллическая структура интерметаллидных фаз.....	27
1.3 Интерметаллиды конструкционного назначения.....	33
1.3.1 Силициды. Структура, свойства, применение.....	33
1.3.2 Алюминиды никеля. Структура, свойства, применение.....	35
1.3.3 Алюминиды железа. Структура, свойства, применение.....	37
1.3.4 Алюминиды титана. Структура, свойства, применение.....	38
1.4 Композиционные материалы с интерметаллидным упрочнением.....	48
1.4.1 Композиционные материалы с металлической матрицей и интерметаллидным упрочнением.....	49
1.4.2 Интерметаллидные сплавы, упрочненные керамическими фазами.....	60
1.4.3 Композиции с поверхностными интерметаллидными слоями.....	63
Выводы по главе 1.....	66
ГЛАВА 2 ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ.....	69
2.1 Сварка взрывом металлических материалов близкого химического состава.....	70
2.1.1 Слоистые композиционные материалы типа «ВТ23 – ВТ14».....	70

2.2	Структура и свойства разнородных материалов, сваренных взрывом.....	87
2.2.1	Слоистые композиционные материалы системы типа «титан – сталь».....	87
2.2.2	Соединение титана и стали методом сварки взрывом с использованием промежуточных слоев.....	105
2.2.3	Слоистые композиционные материалы системы «титан – алюминий».....	115
2.3	Моделирование процесса сварки взрывом пары «алюминий – титан» с использованием программного пакета <i>Ansys Autodyn</i> .....	130
	Выводы по главе 2.....	141
	ГЛАВА 3 СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ, УПРОЧНЕННЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ.....	144
3.1	Композиционные материалы типа « <i>Ti-Al<sub>3</sub>Ti</i> », полученные по технологии сварки взрывом и дополнительной термической обработки.....	145
3.1.1	Особенности зарождения и роста интерметаллида <i>Al<sub>3</sub>Ti</i> на границах раздела пластин из титана ВТ1-0 и алюминия А5.....	148
3.1.2	Особенности формирования композита типа « <i>Ti-Al<sub>3</sub>Ti</i> ». Структура и свойства материала.....	171
3.2	Композиционные материалы типа « <i>Ti-Al<sub>3</sub>Ti</i> », полученные по технологии искрового плазменного спекания.....	178
3.2.1	Изготовление многослойных композитов по технологии искрового плазменного спекания и методы исследования полученных материалов.....	179
3.2.1.1	Исследование влияния температуры искрового плазменного спекания на структуру и свойства композитов типа « <i>Ti-Al<sub>3</sub>Ti</i> ».....	183
3.2.1.2	Влияние толщины исходных металлических фольг на структуру и свойства композитов типа « <i>Ti-Al<sub>3</sub>Ti</i> ».....	194

Выводы по главе 3.....	197
ГЛАВА 4 ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ТРИАЛЮМИНИДА ТИТАНА В КОМПОЗИЦИОННОЙ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ <i>AL-TI-M</i> .....	201
4.1 Материалы и методы исследования.....	204
4.2 Описание структурных преобразований, обусловленные легированием смеси титана и алюминия третьим компонентом.....	206
4.2.1 Влияние металла с гексагональной плотноупакованной решеткой ( <i>Zn</i> ) на реакции в системе <i>Ti-Al</i> .....	207
4.2.2 Влияние легкоплавких металлов с гранецентрированной кубической решеткой ( <i>Cu, Ag, Au</i> ) на реакции в системе <i>Ti-Al</i> .....	212
4.2.3 Влияние тугоплавких металлов с гранецентрированной кубической решеткой ( <i>Ni, Pd, Pt</i> ) на реакции в системе <i>Ti-Al</i> .....	228
4.2.4 Влияние легкоплавких металлов с объемно-центрированной кубической решеткой ( <i>Mn, Fe, Co</i> ) на реакции в системе <i>Ti-Al</i> .....	245
4.2.5 Влияние тугоплавкого металла с объемно-центрированной кубической решеткой ( <i>Cr</i> ) на реакции в системе <i>Ti-Al</i> .....	252
4.3 Выбор легирующих элементов в тройных системах <i>Ti-Al-M</i> , позволяющих стабилизировать твердый раствор типа $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ с $L1_2$ структурой при совместном спекании чистых элементов.....	254
Выводы по главе 4.....	257
ГЛАВА 5 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА, УПРОЧНЕННЫЕ ТВЕРДОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ.....	260
5.1 Материалы и методы исследования.....	261
5.2 Структурные исследования композиционных материалов.....	265
5.3 Механические свойства материалов, упрочненных керамическими прослойками.....	277
Выводы по главе 5.....	284

ГЛАВА 6	ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАГОТОВОК ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ.....	286
6.1	Структура и свойства поверхностных слоев системы <i>Ti-Al</i> с различным содержанием алюминия.....	287
6.1.1	Материалы и методы исследования.....	287
6.1.2	Структурные исследования материалов после электронно-лучевой наплавки.....	295
6.1.3	Механические, антифрикционные и высокотемпературные свойства поверхностно легированных материалов.....	303
6.2	Структура и свойства поверхностно легированных материалов, полученных при электронно-лучевой наплавке порошковых смесей с различным содержанием алюминия и титана.....	308
6.2.1	Материалы и методы исследования.....	309
6.2.2	Структура и состав наплавленных слоев.....	312
6.2.3	Свойства наплавленных материалов.....	326
	Выводы по главе 6.....	332
ГЛАВА 7	ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	335
7.1	Перспективы использования слоистых композиционных материалов типа « <i>Ti-Al<sub>3</sub>Ti</i> ». Повышение их трещиностойкости.....	335
7.2	Формирование стыковых соединений из разнородных материалов с использованием промежуточных вставок, полученных методом сварки взрывом.....	344
7.3	Обеспечение прочностных свойств неразъемных соединений, сформированных методом сварки взрывом заготовок из разнородных материалов.....	347
7.4	Применение технологии сварки взрывом при производстве электрододержателей руднотермических печей.....	350

7.5	Повышение качества изделий, выпускаемых акционерным обществом «Катод».....	353
7.6	Обработка и анализ данных, полученных при регистрации картин дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме <i>in situ</i> .....	355
7.7	Использование результатов исследований в учебном процессе.....	356
	Выводы по главе 7.....	358
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	361
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	368
	Приложение «А» Патент на изобретение «способ получения сварного соединения из разнородных материалов».....	410
	Приложение «Б» Патент на изобретение «вставка для сварки разнородных материалов».....	411
	Приложение «В» Акт внедрения технологии изготовления промежуточных вставок для соединения разнородных материалов.....	412
	Приложение «Г» Акт использование результатов в ОАО «СКБ Сибэлектротерм».....	414
	Приложение «Д» Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в АО «Катод».....	416
	Приложение «Е» Методические рекомендации.....	417
	Приложение «Ж» Акт внедрения результатов научно-исследовательских работ в СибНИИ им. С.А. Чаплыгина.....	418
	Приложение «З» Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в филиале ПАО «Компания «Сухой» «НАЗ им. В.П. Чкалова».....	419
	Приложение «И» Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс.....	420

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В последние десятилетия непрерывно возрастает интерес к интерметаллидам и сплавам на их основе, что обусловлено огромным потенциалом ряда этих материалов при изготовлении конструкций, эксплуатирующихся в тяжелых условиях внешнего нагружения, в том числе при высокотемпературном воздействии. Особый интерес представляют алюминиды титана, что обусловлено их низкой плотностью, а, следовательно, высокой удельной прочностью. Однако, в диапазоне нормальных температур для алюминидов титана, как и для большинства интерметаллидов, характерна повышенная хрупкость, в значительной мере ограничивающая область их применения и технологические возможности изготовления изделий из них.

В настоящее время отечественными и зарубежными специалистами ведется активная работа по улучшению свойств сплавов на основе алюминидов титана. Предложенные технические решения направлены на повышение прочностных свойств материалов, трещиностойкости, стойкости к окислению и ползучести. В основе этих решений лежат различные подходы, в том числе связанные с легированием и термической обработкой сплавов. Их практическая реализация привела к разработке сплавов на основе алюминидов титана второго и третьего поколений, которые были успешно апробированы в условиях промышленного производства.

Однако, проблема низкотемпературной пластичности по-прежнему остается актуальной. В первую очередь, это относится к материалам на основе триалюминидов титана, выгодно отличающихся от других сплавов систем  $Al-Ti$  минимальной плотностью и максимальной стойкостью к окислению, но при этом практически лишенных запаса пластичности. Эффективным решением, обеспечивающим возможность использования интерметаллидов такого типа, является формирование на их основе композиционных материалов. Комбинирование высокопрочной составляющей с пластичной металлической матрицей позволяет в значительной степени компенсировать недостаток трещиностойкости материалов. Совмещение в одном

объекте разнородных по составу и строению материалов позволяет формировать гетерофазные композиты, свойства которых существенно отличаются от свойств их составляющих.

К настоящему времени предложено множество способов комбинирования разнородных сплавов и подходов к проблеме упрочнения композиционных материалов на металлической и интерметаллидной основах. Поведение гетерофазных композиционных материалов в значительной мере определяется характером распределения упрочняющей фазы, ее объемной долей, а также структурно-фазовым состоянием отдельных составляющих. Интерметаллиды могут быть введены в металлическую матрицу в виде равномерно распределенных дисперсных частиц, прослоек, а также нанесены в качестве защитных покрытий на металлические подложки. Преимуществом структур слоистого типа, по сравнению с иными видами гетерофазных комбинированных материалов, является повышенный уровень трещиностойкости и демпфирующих свойств. При этом поиск эффективных решений, связанных с изготовлением слоистых металл-интерметаллидных композитов, а также выбором наиболее рациональных структурных составляющих, обеспечивающих высокий комплекс свойств без повышения объемной доли металлической фазы, далек от завершения.

Анализ литературных данных свидетельствует о широких перспективах использования сплавов системы  $Al-Ti$  в различных отраслях промышленного производства. Обоснование эффективных подходов к проблеме разработки материалов на основе алюминидов титана представляет собой актуальную научную задачу, решения которой представлены в диссертационной работе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-33-70016 «*In situ* исследования возможностей производства композиционных материалов системы "титан - триалюминид титана" с модифицированной структурой интерметаллида с использованием метода дифракции рентгеновского синхротронного излучения» (2019-2021 гг.); гранта Президента РФ № 14.Z56.17.3251-МК «Структура и свойства многослойных композиционных материалов типа «металл-интерметаллид», упрочненных частицами  $B_4C$ ,  $TiB_2$  и  $TiC$ » (2017-2018 гг.); гранта РФФИ 15-38-20776

мол\_а\_вед «Синтез интерметаллидов на поверхности титановых сплавов при обработке порошковых композиций (*Al, Ni, Fe, Cu*) пучками электронов, выведенными в воздушную атмосферу» (2015-2016 гг.); гранта Президента РФ № 14.Z56.14.5482-МК «Научные и технологические основы формирования слоистых композиционных материалов типа «*Al<sub>3</sub>Ti – Al*» и «*Al<sub>3</sub>Ti – Ti*» с использованием технологии плазменного искрового спекания» (2014-2015 гг.); ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», проект «Разработка технологии получения композитов типа "титан-алюминид титана-алюминий" сочетанием процессов сварки взрывом и термической обработки» (2011-2012 гг.); гранта Мэрии г. Новосибирска № 20-12 «Разработка слоистых композиционных материалов с повышенными показателями надежности с использованием технологии сварки взрывом сплавов на основе титана и алюминия» (2011 г.), в рамках базового финансирования НГТУ, проект № 11.7662.2017/БЧ «Синтез и исследование свойств многослойных металл-интерметаллидных композиционных материалов с аморфной, квазикристаллической и нанокристаллической структурой» (2017-2019 гг.); а также грантов на проведение зарубежных стажировок в Исследовательском центре им. Гельмгольца (г. Гестахт, Германия), предоставленных Немецкой службой академических обменов (*DAAD*) в 2016 г. и Фондом Гумбольдта в 2018-2021 гг.

### **Степень разработанности темы исследования**

Активная разработка слоистых композиционных материалов на металлической основе началась в середине XX века. В Советском Союзе исследованиями в области слоистых композитов занимались специалисты Института электросварки им. Е.О. Патона, Московского института стали и сплавов, Волгоградского государственного технического университета, Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (Новосибирск) и многих других. Интерес к формированию структур такого типа обусловлен их повышенным по сравнению с монолитными материалами уровнем ударной вязкости и трещиностойкости, который обеспечивается особенностями распространения трещин в слоистых композициях. Эти преимущества определяют тенденции по разработке новых типов многослойных материалов, в

том числе с интерметаллидным упрочнением. В последние десятилетия российские и зарубежные исследователи ведут активную работу по созданию металл-интерметаллидных композитов, исследованию их структуры и свойств. Значительный вклад в эту область исследований внесли Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, Л. М. Гуревич, С.А. Зелепугин, Б.А. Гринберг, *K.S. Vecchio, A. Rohatgi, D.J. Harach, F. Foadian, J.G. Luo, G.R. Odette, K.T. Venkateswara Rao, L.M. Peng* и др. Особый интерес вызывают слоистые металл-интерметаллидные композиты системы «титан-алюминий», как материалы, характеризующиеся исключительными удельными свойствами. Несмотря на большое количество работ, посвященных получению композиций типа «*Ti-Al<sub>3</sub>Ti*» и исследованию их поведения в условиях внешнего нагружения, открытыми остаются проблемы выбора эффективной технологии изготовления материалов, оптимизации состава основных компонентов и добавок, улучшающих комплекс механических свойств. Слабо освещены проблемы модифицирования интерметаллидной составляющей, входящей в состав композиционных материалов как в качестве объемно-упрочняющей фазы, так и в виде поверхностных слоев.

Отдельную группу материалов, к которым привлечено внимание научного сообщества, представляют композиты на интерметаллидной основе, ориентированные на эксплуатацию при повышенных температурах. В качестве упрочняющей фазы таких материалов, как правило, используются керамические частицы. Однако, вопросы, связанные с объемной долей, распределением таких частиц в интерметаллидной матрице, в литературе отражены слабо. Анализ работ, выполненных отечественными и зарубежными специалистами, свидетельствует о высоком потенциале алюминидов титана и сплавов на их основе и целесообразности проведения исследований, ориентированных на их разработку.

**Цель** работы заключалась в научном обосновании технических решений по изготовлению слоистых композитов, установлению закономерностей образования интерметаллидных фаз систем «*Ti-Al*» и «*Ti-Al-M*» при формировании поверхностно легированных сплавов на основе титана и композиционных материалов слоистого типа на основе титана и алюминия и оценке вклада полученных интерметаллидов в комплекс механических и эксплуатационных свойств материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Выявить особенности структурообразования при формировании многослойных композитов из разнородных материалов (сплавы на основе титана, алюминия, железа, меди, тантала, ниобия) методом сварки взрывом листовых заготовок и оценить вклад последующего нагрева на структурные преобразования в зоне границ раздела.

2. Исследовать особенности формирования интерметаллидов системы  $Ti-Al$  в форме включений и прослоек и обосновать рациональные технические решения по формированию многослойных композиционных материалов типа « $Ti-Al_3Ti$ ».

3. С использованием метода дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ* выявить наиболее эффективные стабилизаторы кубической модификации соединения  $Al_3Ti$  в условиях совместного нагрева чистых элементов. Оценить возможности повышения вязкости разрушения интерметаллидной составляющей композиционных материалов типа « $Ti-Al_3Ti$ » с модифицированной структурой ( $L1_2$ ) триалюминида титана.

4. Оценить эффективность технических решений, основанных на упрочнении интерметаллидных сплавов системы  $Ti-Al$  прослойками твердой фазы в виде керамических частиц с позиции улучшения механических и эксплуатационных характеристик материалов.

5. Изучить особенности формирования интерметаллидных сплавов системы « $Ti-Al$ » и « $Ti-Al-Nb$ » методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки на поверхности заготовок из технически чистого титана. Оценить свойства поверхностно легированных сплавов в условиях фрикционного воздействия и повышенных температур.

### **Научная новизна работы**

1. Основным технологическим параметром, определяющим скорость роста прослоек алюминидов титана в слоистых пакетах  $Al-Ti$ , в условиях твердофазного спекания является температура. Установлено, что ускорению процесса образования интерметаллидов способствуют микрообъемы со структурой стабильных и метастабильных соединений, а также пересыщенных твердых растворов. В

присутствии расплава алюминия, возникающего при искровом плазменном спекании пакетов  $Al-Ti$ , влияние температуры неоднозначно. Растворение алюминия в титановом слое, прилегающем к границе раздела титана и триалюминида титана, препятствует росту толщины триалюминида титана при повышении температуры нагрева. К снижению толщины слоя  $Al_3Ti$  приводит также его взаимодействие с титаном, сопровождающееся формированием промежуточных прослоек из обогащенных титаном фаз.

2. В процессе синтеза композита типа « $Ti-Al_3Ti$ » при 830 °С выявлена возможность стабилизации триалюминида титана кубической ( $L1_2$ ) модификации, обладающего повышенным уровнем вязкости разрушения, путем введения элементов, относящихся к группам переходных и благородных металлов. Показано, что в смесях нестехиометрического состава эффективность модификаторов с позиции формирования твердого раствора  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  кубической модификации снижается в последовательности:  $Zn, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Mn, Ni$ . Введение в порошковые смеси  $Fe, Co$  и  $Cr$  образованием триалюминида титана кубической модификации при нагреве до 830 °С не сопровождается. Для стабилизации твердого раствора  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  предпочтительны элементы с температурой плавления ниже 1100 °С, не участвующие в образовании обогащенных алюминием тугоплавких двойных соединений.

3. С применением метода дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ* впервые изучена последовательность реакций, развивающихся в тройных системах  $Ti-Al-M$  ( $M = Cu, Fe, Co, Cr, Ni, Mn, Zn, Au, Ag, Pd, Pt$ ) при нагреве от комнатной температуры до 830 °С. Выявлены общие закономерности взаимодействия титана и алюминия с переходными элементами в процессе нагрева от комнатной температуры до 830 °С в зависимости от кристаллической решетки третьего компонента и температуры его плавления. Полученные закономерности легли в основу выбора температурно-временных условий формирования многослойного металл-интерметаллидного композита типа « $Ti-Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ » и элементов - стабилизаторов  $L1_2$  твердого раствора.

4. Методом искрового плазменного спекания синтезирован новый тип многослойных композитов типа «титан – триалюминид титана» с интерметаллидной составляющей  $L1_2$  модификации, стабилизированной медью. Стабилизация кубической модификации триалюминида титана, входящего в состав слоистого композита типа металл-интерметаллид, сопровождается более чем двукратным ростом трещиностойкости материала.

5. Установлено, что формирование методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки поверхностных слоев с составом, близким к промышленно используемым трехкомпонентным сплавам ( $Ti-(42-48)Al+Nb$ ), сопровождается рядом неравновесных фазовых превращений, обусловленных высокой скоростью охлаждения наплавленного слоя. Ускоренная кристаллизация расплава приводит к подавлению  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения и фиксации в структуре сплавов преимущественно  $\alpha_2$ -фазы ( $Ti_3Al$ ). При содержании ниобия от 8 до 14 ат. % в наплавленных слоях стабилизируется промежуточная в процессе  $\beta(B2) \rightarrow \omega$  превращения  $\omega'$ -фаза. В условиях кристаллизации сплавов с повышенным содержанием ниобия (20 ат. %) основной фазой является твердый раствор на основе  $\alpha-Ti$ .

6. Методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ* выявлена последовательность фазовых превращений, развивающихся при совместном нагреве порошковых смесей  $Ti-Al$  (50:50 ат. %) в диапазоне от комнатной температуры до 1250 °С. Данные синхротронных исследований легли в основу выбора температурно-временных параметров процесса получения композиционных материалов с интерметаллидной матрицей ( $\gamma-TiAl + \alpha_2-Ti_3Al$ ), армированной керамическими прослойками ( $TiB_2$  и  $TiC$ ). Скорость ползучести армированных керамикой композитов более чем на 2 порядка ниже по сравнению с  $\gamma-TiAl$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты проведенных в работе исследований расширяют представления о структурно-фазовых превращениях, происходящих при формировании алюминидов титана в двух- и трехкомпонентных композиционных материалах типа «металл - интерметаллид», полученных путем искрового плазменного спекания металлических фольг и порошков. Выявлены эффективные модификаторы, позволяющие

стабилизировать триалюминид титана с решеткой кубического типа, обладающий повышенным уровнем трещиностойкости. Полученные в работе данные объясняют характер структурных преобразований, развивающихся при формировании композитов в неравновесных условиях, а именно в процессах быстрого нагрева и охлаждения, реализуемых при поверхностной электронно-лучевой обработке и в условиях высокоскоростной деформации при сварке металлических материалов взрывом.

Предложенные в работе технические решения, основанные на сочетании интерметаллидных титан-алюминиевых слоев с  $\alpha_2$ - и  $\alpha_2+\gamma$ -структурой с керамическими слоями  $TiB_2$ ,  $Ti_2AlC$  на 2-3 порядка снижают скорость ползучести по сравнению со сплавами на основе  $\gamma$ - $TiAl$ . Полученный результат соизмерим с данными, соответствующими сложнолегированным сплавам на основе алюминидов титана. На основе анализа различных технологических процессов выявлены эффективные технические решения, позволяющие существенно сократить длительность процессов получения композиционных материалов типа «титан – триалюминид титана». Результаты проведенных в работе исследований легли в основу эффективных технических решений по соединению разнородных материалов с использованием сваренных взрывом промежуточных вставок, на которые получены патенты Российской Федерации на изобретения.

### **Методология и методы исследования**

Для формирования слоистых композиционных материалов и исследования их структуры и свойств было использовано современное технологическое и аналитическое оборудование. Эксперименты по получению композитов методами сварки взрывом и искрового плазменного спекания выполнены в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН; технологические эксперименты по поверхностной обработке металлических заготовок электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу, проведены в Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН. Искровое плазменное спекание металлических фольг реализовано на установке *Labox 1575* производства *SINTER LAND Inc.* с использованием

графитовых пресс-форм. Для электронно-лучевой наплавки порошковых смесей использовали ускоритель электронов ЭЛВ-6.

При выполнении аналитических исследований материалов использовали оборудование центра коллективного пользования НГТУ, а также оборудование Исследовательского центра им. Гельмгольца (г. Гестахт, Германия). Структурные исследования проведены на оптических микроскопах *Carl Zeiss AXIO Observer A1m* и *Carl Zeiss AXIO Observer Z1m*, растровых электронных микроскопах *Carl Zeiss EVO 50 XVP* с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа *Oxford Instruments X-Act* и *LEO Gemini 1530*, просвечивающих электронных микроскопах *Philips CM200* и *Tecnai G2 20 TWIN*. Для оценки фазового состава использовали лабораторный рентгеновский дифрактометр *ARL X'TRA*. Дифракционные исследования в режиме *in situ* проведены на немецком электронном синхротроне (*Deutsches Elektronen-Synchrotron - DESY*, г. Гамбург, Германия). Оценка механических свойств полученных материалов выполнена методами микроиндентирования с использованием полуавтоматического прибора *Wolpert Group 402 MVD*, растяжения и сжатия на универсальной сервогидравлической машине типа *Instron 3369*, ударного изгиба на маятниковом копре *Metrocom* и *Instron Censt 9050*. Ползучесть материалов в условиях повышенных температур определяли на установке *SATEC mentor M3*. Жаростойкость оценивали в процессе окисления материалов в лабораторных печах.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Локально распределенные зоны со структурой стабильных и метастабильных соединений, а также пересыщенных твердых растворов, неизбежно возникающие при сварке взрывом заготовок из титановых и алюминиевых сплавов, являются центрами зарождения триалюминид титана и способствуют резкому ускорению процесса формирования сплошных интерметаллидных слоев при отжиге сваренных взрывом пакетов.

2. Искровое плазменное спекание титановых и алюминиевых фольг при температурах, превышающих температуру плавления алюминия, является эффективным технологическим процессом формирования металл-интерметаллидных

композитов типа «титан – триалюминид титана». Использование указанного подхода обеспечивает увеличение скорости роста интерметаллидных прослоек  $Al_3Ti$  и позволяет сократить процесс производства композита до 10 минут.

3. Эффективными стабилизаторами кубической модификации  $L1_2$  триалюминид титана с повышенным уровнем трещиностойкости, входящего в состав композиционного материала типа «титан – интерметаллид», являются металлы с ГПУ и ГЦК решеткой, характеризующиеся температурой плавления ниже  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , и не формирующие с алюминием тугоплавких двойных соединений.

4. Стабилизация кубической модификации триалюминид титана, входящего в состав слоистого композита типа «металл – интерметаллид», путем добавления в его состав меди сопровождается более чем двукратным ростом трещиностойкости материала.

5. Армирование интерметаллидной матрицы на базе сплавов состава  $Ti_3Al$  и  $Ti_3Al-TiAl$  частицами твердой фазы ( $TiB_2$  и  $Ti_2AlC$ ) позволяет снизить скорость их ползучести до уровня сложнолегированных промышленных сплавов системы  $Ti-Al$ .

6. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка интерметаллидных слоев системы  $Ti-Al$  и  $Ti-Al-Nb$  на заготовки из технически чистого титана является эффективным решением по повышению изностойкости и высокотемпературных свойств их поверхностей. Регулировать отмеченные показатели можно путем изменения соотношения компонентов в наплавочной смеси.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность представленных результатов определяется использованием комплекса современных аналитических методов исследования структуры материалов и оценки их свойств, воспроизводимостью экспериментальных данных, статистической обработкой результатов измерений, соответствием результатов исследований данным, полученным другими группами специалистов.

Результаты работы были представлены и обсуждены на Всероссийских и международных научных конференциях: «*Intermetallics*» в 2017 и 2019 гг. (г. Бад-Штаффельштайн, Германия); «*Explosive production of new materials: Science,*

*Technology, Business, and Innovations» (EPNM)* в 2018 г. (г. Санкт-Петербург) и в 2016 г. (г. Коимбра, Португалия); IV Всероссийской конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» в 2018 г. (г. Москва); «Российской национальной конференции с международным участием по нанотехнологиям, наноматериалам и микросистемной технике» (НМСТ) в 2016 г. (г. Новосибирск); «*International conference on functional materials for frontier energy issues*» (ICFMFEI) в 2015 г. (г. Новосибирск); «*International conference on mechanical engineering, automation and control systems*» (MEACS) в 2015 г. (г. Томск); 19 SPS Forum: «*Japan-Russia workshop on advanced materials synthesis processes and nanostructures*» в 2014 г. (г. Сендай, Япония); международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы в машиностроении» в 2014 г. (г. Новосибирск); «*The 8 international forum on strategic technologies*» (IFOST) в 2013 г. (г. Улан-Батор, Монголия), Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе» в 2010, 2011 и 2013 гг. (г. Новосибирск), XVI международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии» в 2010 г. (г. Томск) и др.

#### **Личный вклад автора**

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично автором, либо в соавторстве с другими специалистами при его непосредственном участии. Диссертантом поставлена цель работы, сформулированы задачи, основные положения и выводы. В соавторстве с И.А. Батаевым проведены исследования по численному моделированию процессов, протекающих при сварке взрывом, с Т.С. Огневой – по исследованию структуры и свойств металл-интерметаллидных композитов системы *Ni-Al*, с Ю.Н. Малютиной – по исследованию структуры и свойств покрытий на основе  $\gamma$ -*TiAl*, с О.Г. Ленивцевой – по электронно-лучевой обработке титановых сплавов, с L. Song – по исследованию фазовых превращений в тройной системе *Ti-Al-Nb*). Вклад Д.В. Лазуренко заключался в проведении

структурных исследований, оценке комплекса свойств материалов, обсуждении полученных данных, формулировании выводов, подготовке публикаций.

Исследования, связанные с реализацией технологии сварки взрывом и искрового плазменного спекания, проведены в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН при участии В.И. Мали и М.А. Есикова. Эксперименты по вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковых смесей выполнены совместно с М.Г. Голковским в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 45 печатных работ, из них 13 статей в журналах из перечня ВАК, 30 статей в зарубежных изданиях, цитируемых в Scopus и Web of Science, получено 2 патента на изобретение РФ.

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 05.16.09. – Материаловедение (в машиностроении) в части пунктов:

- «теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий» (п.1);

- «установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах» (п.2);

- «разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций» (п.3);

- «разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на образцах и изделиях (п.6).

- «разработка покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством» (п.10).

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 418 наименований и 9 приложений. Общий объем диссертации составляет 421 страницу, включая 172 рисунка и 35 таблиц.

# ГЛАВА 1 ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОСОБЫМ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ (литературный обзор)

Интерметаллиды представляют собой группу сплавов, занимающих промежуточное положение между металлическими и неметаллическими материалами и обладающих уникальным сочетанием физических и механических свойств. *G.E.R. Schulze* и *K. Girgis* в своих работах [1, 2] дали простое определение этому классу материалов, согласно которому интерметаллидами именуется соединения металлов, обладающие кристаллической структурой, отличающейся от структуры составляющих их компонентов. К соединениям такого типа относятся как интерметаллидные фазы, так и сплавы с упорядоченной структурой.

В последние десятилетия интерес к интерметаллидам непрерывно возрастает, в том числе и благодаря тому, что материалы этого типа, используемые для изготовления высокотемпературных конструкций, имеют большой потенциал с позиции применения при разработке композиционных материалов конструкционного назначения. Кроме того, ряд интерметаллидных соединений характеризуется уникальными физическими свойствами, что делает возможным использовать их в качестве различных функциональных материалов.

В данном разделе освещены основные вопросы, касающиеся структуры, свойств и возможностей применения интерметаллидов для изготовления деталей машин и элементов конструкций ответственного назначения, работающих в нестандартных условиях, в том числе при повышенных температурах.

## 1.1 Особенности взаимодействия компонентов сплавов с образованием интерметаллидных фаз

### *Стабильность интерметаллидных фаз*

Интерметаллиды могут возникать при взаимодействии различных металлов друг с другом как в двойных, так и в тройных и многокомпонентных системах.

Причины образования и устойчивости интерметаллидов обусловлены проявлением двух факторов: снижением энергии Гиббса системы при взаимодействии ингредиентов и достижением минимума свободной энергии фаз системы в состоянии равновесия [3].

На рисунке 1.1 а приведен пример двойной системы, состоящей из компонентов  $A$  и  $B$ . Символами  $\alpha$  и  $\beta$  в ней обозначены твердые растворы, символами  $I$  и  $I'$  – стабильная и метастабильная интерметаллидные фазы соответственно. Рисунок 1.1 б отображает свободную энергию Гиббса фаз при заданной температуре  $T$  в зависимости от атомной концентрации компонента  $B$  ( $c = c_B$ ). Для фаз, находящихся в равновесии, первые производные свободной энергии Гиббса ( $dG/dc$ ) одинаковы при равенстве химических потенциалов или частичных молярных свободных энергий. Таким образом, для находящихся в равновесии фаз можно провести касательные к кривым  $G - c$  (рисунок 1.1 б). Стабильная интерметаллидная фаза соответствует области гомогенности в диапазоне от точки  $c_2'$  до  $c_3'$ . Атомные доли фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , сосуществующих с фазой  $I$ , соответствуют концентрациям  $c_1'$  и  $c_4'$  соответственно. Метастабильный интерметаллид  $I'$  находится в узкой области гомогенности между значениями  $c_2''$  и  $c_3''$ . Атомные доли фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , сосуществующих с соединением  $I'$ , соответствуют концентрациям  $c_1''$  и  $c_4''$  соответственно.

Формирование упорядоченных твердых растворов в двойной системе предпочтительно в тех случаях, когда связь между разноименными атомами сильнее, чем между одноименными. При таких условиях каждый атом окружен максимальным количеством атомов другого сорта. Ниже приведено выражение, соответствующее обычному раствору с большой отрицательной энергией обмена [4]:

$$H_0 = H_{AB} - \frac{(H_{AA} + H_{BB})}{2} \ll 0, \quad (1.1)$$

где  $H_{AB}$ ,  $H_{AA}$  и  $H_{BB}$  – значения теплоты образования связей  $A-B$ ,  $A-A$  и  $B-B$  соответственно. Обычно этот параметр определяется экспериментально методом высокотемпературной калориметрии [3]. В двойных системах с изменением состава теплота образования интерметаллидов возрастает до максимальной величины, а затем снижается.

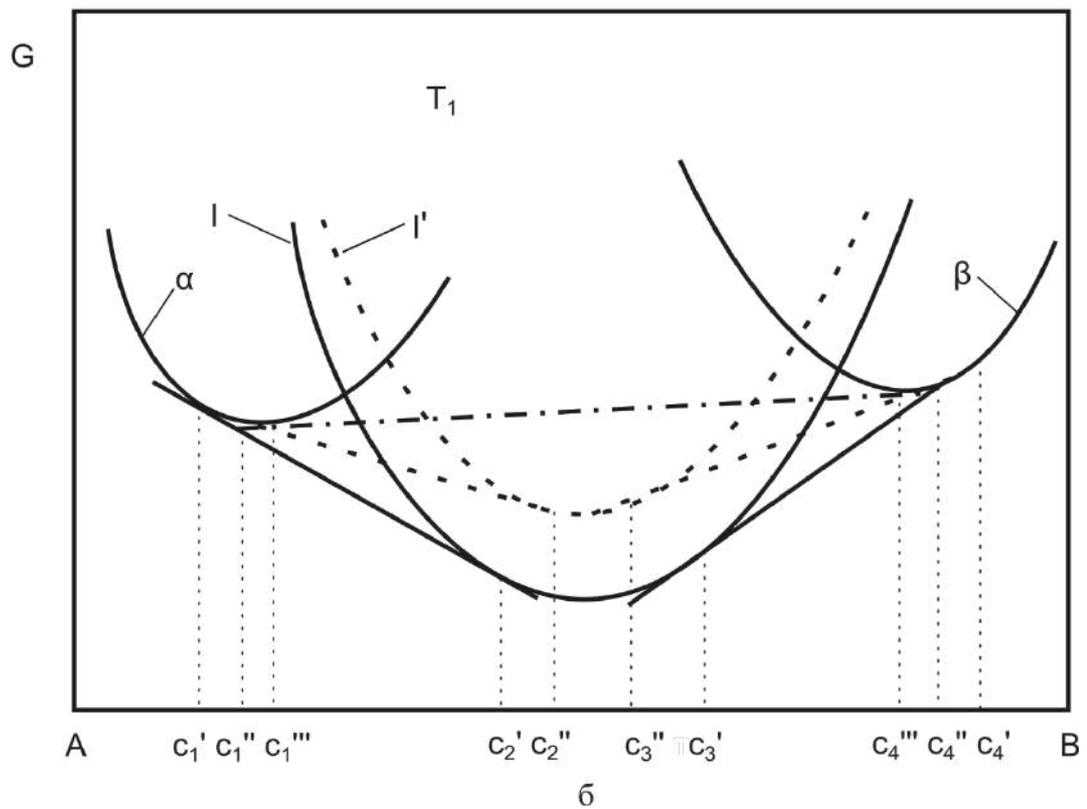
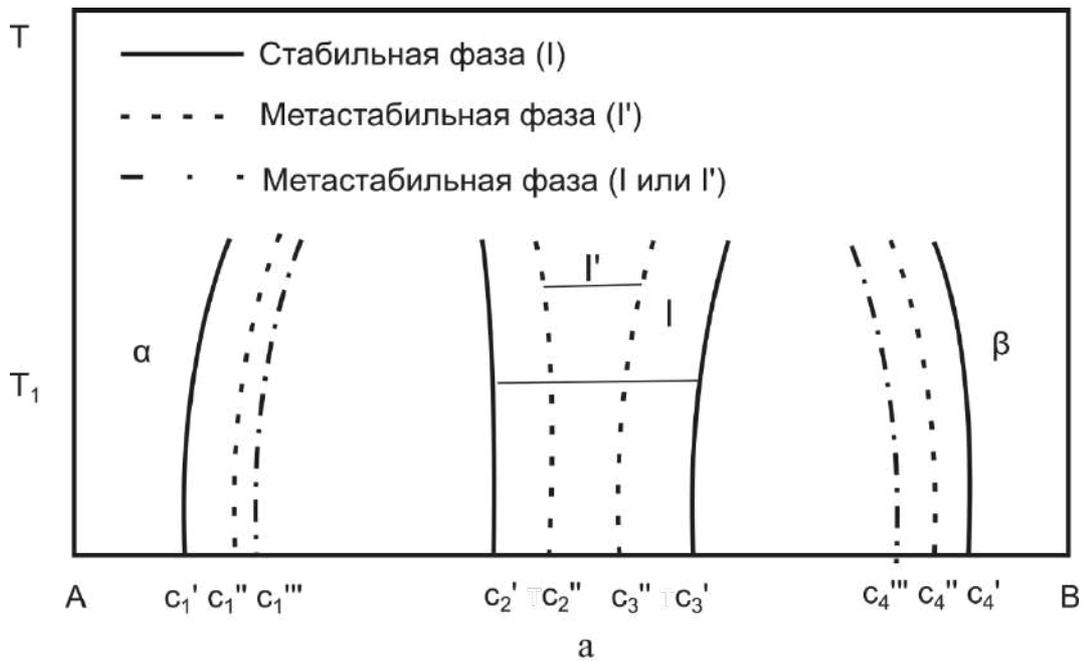


Рисунок 1.1 – Схематическое отображение термодинамической стабильности интерметаллидных фаз (I – стабильная фаза, I' – метастабильная фаза, α и β – твердые растворы). а – фазовое равновесие в координатах «температура (T) – состав (c)»; б – соответствующая свободная энергия G [3]

Интерметаллиды стехиометрического состава характеризуются строго периодическим расположением атомов. В интерметаллической фазе AB состава  $c_A = 0,5$  с упорядоченной объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой

центральное и угловые положения элементарной ячейки заняты соответственно атомами  $A$  и  $B$  или наоборот. Иными словами, упорядоченная ОЦК ячейка состоит из двух простых кубических подрешеток. Если каждый узел подрешетки занят только одним типом атомов, то в этом случае каждый атом  $A$  в качестве своего ближайшего соседа будет иметь атом  $B$ .

### *Формирование интерметаллидов металлами различных групп Периодической системы*

В связи с тем, что металлы разных групп Периодической системы имеют различную реакционную способность, интерметаллиды могут быть сформированы ограниченным числом элементов. Ниже представлен краткий обзор литературных данных, характеризующих особенности взаимодействия между металлами различных групп Периодической системы Д.И. Менделеева, и приведены примеры возможных соединений, формируемых элементами этих групп [5].

#### 1. Щелочные металлы (1 группа).

При взаимодействии друг с другом и с щелочноземельными металлами, щелочные металлы могут образовывать ограниченное количество соединений. Так, интерметаллиды возникают в системах  $Li-Ca$ ,  $Li-Sr$ ,  $Li-Ba$ ,  $Na-K$ ,  $Na-Sr$ ,  $Na-Cs$ ,  $Ba-Na$ ,  $K-Cs$ .

Реакционная способность между металлами с 3 по 8-10 группы и щелочными металлами крайне низкая и интерметаллидов между этими группами элементов не возникает. В то же время результатом взаимодействия щелочных металлов и переходных  $p$ -элементов является широкая гамма интерметаллидных фаз.

#### 2. Щелочноземельные металлы (2 группа).

Для первых трех металлов, соответствующих указанной группе ( $Ca$ ,  $Sr$  и  $Ba$ ), образование соединений с металлами от 1 до 8 групп является не типичным. Исключение представляют легкие элементы первых двух групп ( $Li$ ,  $Be$ ,  $Mg$  и  $Na$  образуют соединения с барием). Подобное поведение характерно для европия и иттербия (однако, соединения не образуются только с металлами до 6 группы). Взаимодействия щелочноземельных металлов с лантаноидами и актиноидами также не

наблюдается. Для остальных металлов характерно формирование интерметаллидных фаз при взаимодействии с металлами 2-й группы.

### 3. Редкоземельные металлы, лантаноиды и актиноиды (3 группа).

Взаимодействие металлов 3 группы с металлами первых групп (вплоть до 6-7) ограничено. С металлами следующих групп они склонны к образованию стабильных соединений. Кроме того, соединения могут возникать между редкоземельными металлами и двумя первыми металлами 2-й группы (бериллием и магнием). В этом отношении бериллий и магний более близки к металлам 12-й группы, чем к типичным представителям 2-й группы.

### 4. Металлы 4 группы (*Ti, Zr, Hf*).

Металлы 4 группы не взаимодействуют с элементами, находящимися слева в Периодической системе (до 4-й, 5-й групп). Исключением являются бериллий и несколько актиноидов, которые, однако, стабильны лишь в узких температурных диапазонах и при нагреве распадаются по перитектоидной реакции. Такие фазы образуются, например, в системах *Np-Zr*, *Pu-Zr*, *Pu-Hf*. С металлами, находящимися в Периодической системе близко к 4 группе, титан, цирконий и гафний часто образуют непрерывные ряды твердых растворов. Металлы из правой части Периодической системы участвуют в формировании соединений с анализируемыми элементами.

### 5. Металлы 5 группы (*V, Nb, Ta*).

Характерной чертой всех металлов, входящих в пятую группу, является отсутствие взаимодействия со всеми лантаноидами и актиноидами. Образование соединений не наблюдается также при взаимодействии ванадия, ниобия и тантала с металлами первых групп (примерно до 6-й группы). Исключением является ванадий, взаимодействующий с *Zr*, *Hf* и *Ta*. Кроме того, металлы *V*, *Nb* и *Ta* не образуют промежуточных фаз с некоторыми элементами 11 и 12 групп.

### 6. Металлы 6 группы (*Cr, Mo, W*).

Для металлов 6-й группы прослеживается та же тенденция в характере взаимодействия, что и для металлов 5-й группы (в частности, для ванадия). В

Периодической системе можно выделить четыре области, где взаимодействия хрома, молибдена и вольфрама с элементами не наблюдается:

- 1) первые три группы Периодической системы;
- 2) металлы 5-й и 6-й групп;
- 3) элементы 11, 12 и 13 групп, а также тяжелые элементы последних групп Периодической системы;
- 4) лантаноиды и актиноиды (за исключением урана, образующего соединение  $UMo_2$ ).

7. Металлы 7-й группы (*Mn, Tc, Re*).

Для марганца характерно поведение, близкое к ванадию и хрому. Таким образом, можно отметить общность свойств элементов, находящихся в первом ряду переходных металлов. Подобную картину можно наблюдать и для железа. Однако, следует обратить внимание на то, что, в отличие от ванадия и хрома, марганец (как и железо) может участвовать в образовании соединений с лантаноидами и актиноидами. Технеций и рений образуют три семейства соединений с переходными металлами, находящимися левее в Периодической системе, а также с *p*- и *f*-элементами, соответственно. Можно подчеркнуть также, что марганец и рений формируют стабильные соединения с различными элементами 4-го и 6-го рядов Периодической системы.

8. Металлы 8, 9 и 10 групп (*Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt*).

Участие металлов 8, 9 и 10 групп в формировании соединений с элементами 2-й и особенно 1-й групп, а также с металлами, находящимися в центральной части Периодической системы, не типично. При движении вправо и вниз (до платины) количество систем, в которых образуются интерметаллические соединения, постепенно возрастает. При этом железо не полностью соответствует отмеченной общей схеме. Особенности его взаимодействия с другими металлами близки к поведению хрома и марганца.

9. Металлы 11-й группы (*Cu, Ag, Au*).

Металлы группы меди проявляют такую же склонность к образованию интерметаллидов как и элементы, находящиеся в центральной части Периодической

системы. Медь и серебро не участвуют в образовании соединений с металлами 5–9 групп, а золото – с элементами 6–9 групп.

Все перечисленные выше металлы образуют соединения с лантаноидами и некоторыми актиноидами и не взаимодействуют с элементами, расположенными в средней части Периодической системы. Следует отметить высокую реакционную способность золота при взаимодействии со щелочными металлами. При этом щелочные металлы не образуют соединений с медью и формируют несколько фаз с серебром (системы *Ag - Li* и *Ag - Na*).

#### 10. Металлы 2-й и 12-й групп (*Be, Mg, Zn, Cd, Hg*).

Перечисленные выше элементы отличаются сложным характером взаимодействия с элементами других групп. При этом можно выделить ряд взаимосвязей между различными парами элементов. В первую очередь следует подчеркнуть сходство во взаимодействии между бериллием и цинком, а также между бериллием и алюминием.

Аналогию можно провести между магнием и элементами 2-й группы, в первую очередь кальцием. В то же время существенные различия наблюдаются при взаимодействии этих элементов с лантаноидами и актиноидами: с кальцием (а также *Sr, Ba, Eu* и *Yb*) они не взаимодействуют, в то время как с магнием (а также *Be, Zn, Cd* и *Hg*) образуют несколько типов соединений.

Характер взаимодействия *Zn, Cd* и *Hg* с другими элементами близок к поведению группы *Ga, In* и *Tl*, а также семейства *Ge, Sn* и *Pb*.

#### 11. Металлы 13-й группы (*Al, Ga, In, Tl*).

Металлы 13-й группы активно реагируют с элементами левой части Периодической системы (за исключением алюминия, который не образует соединений со щелочными металлами), в том числе с лантаноидами и актиноидами. С увеличением порядкового номера элемента в группе реакционная способность металла снижается.

#### 12. Металлы 14-й группы (*Si, Ge, Sn, Pb*).

Элементы 14-й группы при взаимодействии формируют интерметаллиды практически со всеми металлами, находящимися в Периодической системе левее,

включая лантаноиды и актиноиды. По аналогии с металлами 13-й группы с увеличением порядкового номера элемента, находящегося в 14-й группе, реакционная способность металла снижается.

#### 13. Металлы 15-й группы (*Sb, Bi*).

Наиболее активными в данной группе являются элементы с меньшим порядковым номером. Сурьма взаимодействует практически со всеми элементами, находящимися левее в Периодической системе, в то время как висмут практически не образует соединений с металлами 5 – 8 и 11 – 14 групп.

#### 14. Металлы 16-й группы (*Se, Te, Po*).

Селен, теллур и полоний легко вступают в реакцию с большинством металлов, образуя бинарные соединения. С переходными элементами они чаще образуют интерметаллиды нестехиометрического состава.

## 1.2 Кристаллическая структура интерметаллидных фаз

Отмеченное выше разнообразие интерметаллидных фаз, возникающих при взаимодействии различных металлов, объясняет широкую номенклатуру возможных типов кристаллических структур. Для их обозначения чаще всего используют символы Пирсона или символы, соответствующие структурным типам. Символы Пирсона представляют собой набор из двух букв и некоторого числа [6]. Первая (маленькая) буква обозначает сингонию, к которой относится данный кристалл, а вторая (заглавная) буква отражает тип решетки. Число характеризует количество атомов в решетке. Так, например, символ *tP10* означает, что данная решетка относится к тетрагональной сингонии (*t*), является примитивной (*P*) и содержит 10 атомов в ячейке.

Обозначения структурного типа интерпретируются следующим образом. Буква *A* в символе обозначает моноатомную структуру, *B* – решетку, состоящую из атомов двух сортов эквиатомного состава. Символ *C* означает, что соотношение разнородных атомов в решетке равно 2:1. Соотношение атомов в структуре *D0* составляет 3:1 и т.д. Цифра в символе характеризует структурный тип. Например,

обозначение  $A1$  соответствует кубической гранецентрированной решетке, состоящей из атомов одного сорта,  $B1$  – структуре типа  $NaCl$ ,  $C14$  – фазе Лавеса со структурой типа  $MgZn_2$  и т.д. Ниже приведена сводная таблица со всеми типами кристаллических структур, возникающих при взаимодействии металлических элементов (таблица 1.1). Важную роль в классификации структур, приведенных в таблице 1.1, играют взаимосвязи между различными их типами [5]. Часто в основе этих взаимосвязей лежат механизмы трансформации одной структуры в другую, сопровождающиеся формированием так называемых вырожденных, производных или рекомбинированных структур.

Производная структура возникает путем упорядочения атомов исходной решетки (процессы замещения, вычитания, сложения или искажения элементарной ячейки). Иные виды трансформации называются процессами вырождения. Производная структура характеризуется меньшим количеством операций симметрии по сравнению с исходной, в то время как вырожденная структура – большим. Кроме того, для производной структуры характерны больший размер элементарной ячейки, либо более низкая симметрия. В качестве примера производной структуры может быть приведена фаза типа  $AuCu_3$ , для которой характерно формирование гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) с упорядоченным расположением в ее узлах атомов двух сортов. Ячейка меди, в сравнении с описанной структурой, является вырожденной [5].

Рекомбинированные структуры представляют собой сложные типы построений, состоящих из элементных единиц, под которыми подразумеваются атомы (блоки, кластеры, ограниченные в трех измерениях), наборы линий (ряды, ограниченные в двух измерениях и бесконечные в третьем) или группы плоскостей (построения, ограниченные лишь в одном измерении). Эти элементные единицы связаны между собой простыми операциями симметрии (трансляциями, отражениями или их комбинациями) или операциями, повторяющимися циклически (вращениями) [7-9].

Таблица 1.1 – Перечень кристаллических структур [10]

Структурный тип	Прототип	Символ Пирсона	Пространственная группа	Структурный тип	Прототип	Символ Пирсона	Пространственная группа
$A_a$	$\alpha Pa$	$tI2$	$I4/mmm$	$B19$	$AuCd$	$oP4$	$Pnma$
$A_b$	$\beta U$	$tP30$	$P4_2/mnm$	$B20$	$FeSi$	$cP8$	$P2_13$
$A_c$	$\alpha Np$	$oP8$	$Pnma$	$B26$	$CuO$	$mc8$	$C2/c$
$A_d$	$\beta Np$	$tP4$	$P4_212$	$B27$	$FeB$	$oP8$	$Pnma$
$A_f$	$HgSn_{6-10}$	$hP1$	$P6/mmm$	$B29$	$SnS$	$oP8$	$Pm\bar{c}n$
$A_g$	$\gamma B$	$tP50$	$P4_2/nm$	$B31$	$MnP$	$oP8$	$Pnma$
$A_h$	$\alpha Po$	$cP1$	$Pm\bar{3}m$	$B32$	$NaTl$	$cF16$	$Cmcm$
$A_i$	$\beta Po$	$hR1$	$R\bar{3}m$	$B34$	$PdS$	$tP16$	$P4_2/m$
$A_k$	$\alpha Se$	$mP64$	$P2_1/c$	$B35$	$CoSn$	$hP6$	$P6/mmm$
$A_l$	$\beta Se$	$mP32$	$P2_1/c$	$B37$	$TlSe$	$tI16$	$I4/mcm$
$A1$	$Cu$	$cF4$	$Fm\bar{3}m$	$C_a$	$Mg_2Ni$	$hP18$	$P6_222$
$A2$	$W$	$cI2$	$Im\bar{3}m$	$C_b$	$CuMg_2$	$oF48$	$Fddd$
$A3$	$Mg$	$hP2$	$P6_3/mmc$	$C_c$	$ThSi_2$	$tI12$	$I4_1/amd$
$A3'$	$\alpha La$	$hP4$	$P6_3/mmc$	$C_e$	$PdSn_2$	$oC24$	$Aba2$
$A4$	$C$ (алмаз)	$cF4$	$Fd\bar{3}m$	$C_g$	$ThC_2$	$mC12$	$C2/c$
$A5$	$\beta Sn$	$tI4$	$I4_1/amd$	$C_h$	$Cu_2Te$	$hP6$	$P6/mmm$
$A6$	$In$	$tI2$	$I4/mmm$	$C_k$	$LiZn_2$	$hP3$	$P6_3/mmc$
$A7$	$\alpha As$	$hR2$	$R\bar{3}m$	$C1$	$CaF_2$	$cF12$	$Fm\bar{3}m$
$A8$	$\gamma Se$	$hP3$	$P3_121$	$C1_b$	$MgAgAs$	$cF12$	$F\bar{4}3m$
$A9$	$C$ (графит)	$hP4$	$P6_3/mmc$	$C2$	$FeS_2$	$cP12$	$Pa\bar{3}$
$A10$	$\alpha Hg$	$hR1$	$R\bar{3}m$	$C3$	$Ag_2O$	$cP6$	$Pn\bar{3}m$
$A11$	$\alpha Ga$	$oC8$	$Cmca$	$C4$	$TiO_2$	$tP6$	$P4_2/mnm$
$A12$	$\alpha Mn$	$cI58$	$I\bar{4}3m$	$C6$	$CdI_2$	$hP3$	$P\bar{3}m1$
$A13$	$\beta Mn$	$cP20$	$P4_132$	$C7$	$MoS_2$	$hP6$	$P6_3/mmc$
$A14$	$I_2$	$oC8$	$Cmca$	$C8$	$SiO_2$	$hP9$	$P6_222$
$A15$	$Cr_3Si$	$cP8$	$Pm\bar{3}n$	$C9$	$SiO_2$	$cF24$	$Fd\bar{3}m$
$A16$	$\alpha S$	$oF128$	$Fddd$	$C10$	$SiO_2$	$hP12$	$P6_3/mmc$
$A17$	$P$	$oC8$	$Cmca$	$C11_a$	$CaC_2$	$tI6$	$I4/mmm$
$A20$	$\alpha U$	$oC4$	$Cmcm$	$C11_b$	$MoSi_2$	$tI6$	$I4/mmm$
$B_a$	$CoU$	$cI16$	$I2_13$	$C12$	$CaSi_2$	$hR6$	$R\bar{3}m$
$B_b$	$\zeta AgZn$	$hP9$	$P\bar{3}$	$C14$	$MgZn_2$	$hP12$	$P6_3/mmc$
$B_c$	$CaSi$	$oC8$	$Cmmc$	$C15$	$Cu_2Mg$	$cF24$	$Fd\bar{3}m$
$B_d$	$\eta NiSi$	$oP8$	$Pbnm$	$C15_b$	$AuBe_5$	$cF24$	$F\bar{4}3m$
$B_e$	$CdSb$	$oP16$	$Pbca$	$C16$	$Al_2Cu$	$tI12$	$I4/mcm$
$B_f(B33)$	$CrB$	$oC8$	$Cmcm$	$C18$	$FeS_2$	$oP6$	$Pnmm$
$B_g$	$MoB$	$tI16$	$I4_1/amd$	$C19$	$\alpha Sm$	$hR3$	$R\bar{3}m$
$B_h$	$WC$	$hP2$	$P\bar{6}m2$	$C21$	$TiO_2$	$oP24$	$Pbca$
$B_i$	$TiAs$	$hP8$	$P6_3/mmc$	$C22$	$Fe_2P$	$hP9$	$P\bar{6}2m$
$B_k$	$BN$	$hP4$	$P6_3/mmc$	$C23$	$Co_2Si$	$oP12$	$Pnma$
$B_l$	$AsS$	$mP32$	$P2_1/c$	$C28$	$HgCl_2$	$oP12$	$Pnmb$
$B_m$	$TiB$	$oP8$	$Pnma$	$C32$	$AlB_2$	$hP3$	$P6/mmm$
$B1$	$NaCl$	$cF8$	$Fm\bar{3}m$	$C33$	$Bi_2Te_3$	$hR5$	$R\bar{3}m$
$B2$	$CsCl$	$cP2$	$Pm\bar{3}m$	$C34$	$AuTe_2$	$mC6$	$C2/m$
$B3$	$ZnS$	$cF8$	$F\bar{4}3m$	$C35$	$CaCl_2$	$oP6$	$Pnmm$
$B4$	$ZnS$	$hP4$	$P6_3mc$	$C36$	$MgNi_2$	$hP24$	$P6_3/mmc$
$B8_1$	$NiAs$	$hP4$	$P6_3/mmc$	$C37$	$Co_2Si$	$oP12$	$Pnmm$
$B8_2$	$Ni_2In$	$hP6$	$P6_3/mmc$	$C38$	$Cu_2Sb$	$tP6$	$P4/nmm$
$B9$	$HgS$	$hP6$	$P3_121$	$C40$	$CrSi_2$	$hP9$	$P6_222$
$B10$	$PbO$	$tP4$	$P4/nmm$	$C42$	$SiS_2$	$oI12$	$Ibam$
$B11$	$\gamma CuTi$	$tP4$	$P4/nmm$	$C43$	$ZrO_2$	$mP12$	$P2_1/c$
$B13$	$NiS$	$hR6$	$R\bar{3}m$	$C44$	$GeS_2$	$oF72$	$Fdd2$
$B16$	$GeS$	$oP8$	$Pnma$	$C46$	$AuTe_2$	$oP24$	$Pma2$
$B17$	$PtS$	$tP4$	$P4_2/mmc$	$C49$	$ZrSi_2$	$oC12$	$Cmcm$
$B18$	$CuS$	$hP12$	$P6_3/mmc$	$C54$	$TiSi_2$	$oF24$	$Fddd$

Структурный тип	Прототип	Символ Пирсона	Пространственная группа	Структурный тип	Прототип	Символ Пирсона	Пространственная группа
D0 <sub>a</sub>	$\beta\text{Cu}_3\text{Ti}$	<i>oP</i> 8	<i>Pm</i> mn	D8 <sub>d</sub>	$\text{Co}_2\text{Al}_9$	<i>mP</i> 22	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
D0 <sub>c</sub>	$\text{SiU}_3$	<i>tI</i> 16	<i>I</i> 4/ <i>mcm</i>	D8 <sub>e</sub>	$\text{Mg}_{32}\text{Al}_{49}$	<i>cI</i> 162	<i>Im</i> $\bar{3}$
D0 <sub>c'</sub>	$\text{Ir}_3\text{Si}$	<i>oP</i> 16	<i>Pm</i> mn	D8 <sub>f</sub>	$\text{Ge}_7\text{Ir}_3$	<i>cI</i> 40	<i>Im</i> $\bar{3}m$
D0 <sub>e</sub>	$\text{Ni}_3\text{P}$	<i>tI</i> 32	<i>I</i> 4	D8 <sub>g</sub>	$\text{Ga}_2\text{Mg}_5$	<i>oI</i> 28	<i>I</i> bam
D0 <sub>2</sub>	$\text{CoAs}_3$	<i>tI</i> 32	<i>Im</i> $\bar{3}$	D8 <sub>h</sub>	$\text{W}_2\text{B}_5$	<i>hP</i> 14	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>
D0 <sub>3</sub>	$\text{AlFe}_3$	<i>cF</i> 16	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	D8 <sub>i</sub>	$\text{Mo}_2\text{B}_5$	<i>hR</i> 7	<i>R</i> $\bar{3}m$
D0 <sub>9</sub>	$\text{ReO}_3$	<i>cP</i> 4	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	D8 <sub>k</sub>	$\text{Th}_7\text{S}_{12}$	<i>hP</i> 20	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>m</i>
D0 <sub>11</sub>	$\text{Fe}_3\text{C}$	<i>oP</i> 16	<i>Pn</i> ma	D8 <sub>l</sub>	$\text{Cr}_5\text{B}_3$	<i>tI</i> 32	<i>I</i> 4/ <i>mcm</i>
D0 <sub>17</sub>	$\text{BaS}_3$	<i>oP</i> 16	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> <i>1m</i>	D8 <sub>m</sub>	$\text{W}_5\text{B}_3$	<i>tI</i> 32	<i>I</i> 4/ <i>mcm</i>
D0 <sub>18</sub>	$\text{Na}_3\text{As}$	<i>hP</i> 8	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	D8 <sub>1</sub>	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	<i>cI</i> 52	<i>Im</i> $\bar{3}m$
D0 <sub>19</sub>	$\text{Ni}_3\text{Sn}$	<i>hP</i> 8	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	D8 <sub>2</sub>	$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$	<i>cI</i> 52	<i>I</i> 4 $\bar{3}m$
D0 <sub>20</sub>	$\text{Al}_3\text{Ni}$	<i>oP</i> 16	<i>Pn</i> ma	D8 <sub>3</sub>	$\text{Cu}_9\text{Al}_4$	<i>cP</i> 52	<i>P</i> 4 $\bar{3}d$
D0 <sub>21</sub>	$\text{Cu}_3\text{P}$	<i>hP</i> 24	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> <i>cm</i>	D8 <sub>4</sub>	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	<i>cF</i> 116	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
D0 <sub>22</sub>	$\text{Al}_3\text{Ti}$	<i>tI</i> 8	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	D8 <sub>5</sub>	$\text{Fe}_7\text{W}_6$	<i>hR</i> 13	<i>R</i> $\bar{3}m$
D0 <sub>23</sub>	$\text{Al}_3\text{Zr}$	<i>tI</i> 16	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	D8 <sub>6</sub>	$\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$	<i>cI</i> 76	<i>I</i> 4 $\bar{3}d$
D0 <sub>24</sub>	$\text{Ni}_3\text{Ti}$	<i>hP</i> 16	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	D8 <sub>8</sub>	$\text{Mn}_5\text{Si}_3$	<i>hP</i> 16	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>
D1 <sub>a</sub>	$\text{MoNi}_4$	<i>tI</i> 10	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	D8 <sub>9</sub>	$\text{Co}_9\text{S}_8$	<i>cF</i> 68	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
D1 <sub>b</sub>	$\text{Al}_4\text{U}$	<i>oI</i> 20	<i>Im</i> ma	D8 <sub>10</sub>	$\text{Cr}_5\text{Al}_8$	<i>hR</i> 26	<i>R</i> $\bar{3}m$
D1 <sub>c</sub>	$\text{PdSn}_4$	<i>oC</i> 20	<i>A</i> ba2	D8 <sub>11</sub>	$\text{Co}_2\text{Al}_5$	<i>hP</i> 28	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>
D1 <sub>d</sub>	$\text{Pb}_4\text{Pt}$	<i>tP</i> 10	<i>P</i> 4/ <i>nbm</i>	D10 <sub>1</sub>	$\text{Cr}_7\text{C}_3$	<i>oP</i> 40	<i>Pn</i> ma
D1 <sub>e</sub>	$\text{B}_4\text{Th}$	<i>tP</i> 20	<i>P</i> 4/ <i>mbm</i>	D10 <sub>2</sub>	$\text{Fe}_3\text{Th}_7$	<i>hP</i> 20	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> <i>mc</i>
D1 <sub>f</sub>	$\text{Mn}_4\text{B}$	<i>oF</i> 40	<i>F</i> ddd	E0 <sub>1</sub>	$\text{PbFCl}$	<i>tP</i> 6	<i>P</i> 4/ <i>nmm</i>
D1 <sub>g</sub>	$\text{B}_4\text{C}$	<i>hR</i> 15	<i>R</i> $\bar{3}m$	E0 <sub>7</sub>	$\text{FeAsS}$	<i>mP</i> 24	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
D1 <sub>3</sub>	$\text{Al}_4\text{Ba}$	<i>tI</i> 10	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	E1 <sub>a</sub>	$\text{MgCuAl}_2$	<i>oC</i> 16	<i>Cm</i> cm
D2 <sub>b</sub>	$\text{Mn}_{12}\text{Th}$	<i>tI</i> 26	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	E1 <sub>b</sub>	$\text{AgAuTe}$	<i>mP</i> 12	<i>P</i> 2/ <i>c</i>
D2 <sub>c</sub>	$\text{MnU}_6$	<i>tI</i> 28	<i>I</i> 4/ <i>mcm</i>	E1 <sub>1</sub>	$\text{CuFeS}_2$	<i>tI</i> 16	<i>I</i> 4 $\bar{2}d$
D2 <sub>d</sub>	$\text{CaCu}_5$	<i>hP</i> 6	<i>P</i> 6/ <i>mmm</i>	E2 <sub>1</sub>	$\text{CaTiO}_3$	<i>cP</i> 5	<i>Pm</i> $\bar{3}m$
D2 <sub>e</sub>	$\text{BaHg}_{11}$	<i>cP</i> 36	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	E3	$\text{Al}_2\text{CdS}_4$	<i>tI</i> 14	<i>I</i> 4
D2 <sub>f</sub>	$\text{UB}_{12}$	<i>cF</i> 52	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	E9 <sub>a</sub>	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	<i>tP</i> 40	<i>P</i> 4/ <i>mnc</i>
D2 <sub>g</sub>	$\text{Fe}_8\text{N}$	<i>tI</i> 18	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	E9 <sub>b</sub>	$\text{Al}_8\text{Mg}_4\text{Si}_6$	<i>hP</i> 18	<i>P</i> 6 $\bar{2}m$
D2 <sub>h</sub>	$\text{Al}_6\text{Mn}$	<i>oC</i> 28	<i>Cm</i> cm	E9 <sub>c</sub>	$\text{Mn}_3\text{Al}_9\text{Si}$	<i>hP</i> 26	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>
D2 <sub>1</sub>	$\text{CaB}_6$	<i>cP</i> 7	<i>Pm</i> $\bar{3}m$	E9 <sub>d</sub>	$\text{AlLi}_3\text{N}_2$	<i>cI</i> 96	<i>I</i> a $\bar{3}$
D2 <sub>3</sub>	$\text{NaZn}_{13}$	<i>cF</i> 112	<i>Fm</i> $\bar{3}c$	E9 <sub>e</sub>	$\text{CuFe}_2\text{S}_3$	<i>oP</i> 24	<i>Pn</i> ma
D5 <sub>a</sub>	$\text{Si}_2\text{U}_3$	<i>tP</i> 10	<i>P</i> 4/ <i>mbm</i>	E9 <sub>3</sub>	$\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$	<i>cF</i> 112	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
D5 <sub>b</sub>	$\text{Pt}_2\text{Sn}_3$	<i>hP</i> 10	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>	E9 <sub>4</sub>	$\text{Al}_4\text{C}_4\text{Si}$	<i>hP</i> 18	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> <i>mc</i>
D5 <sub>c</sub>	$\text{Pu}_2\text{C}_3$	<i>cI</i> 40	<i>I</i> 4 $\bar{3}d$	F0 <sub>1</sub>	$\text{NiSbS}$	<i>cP</i> 12	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> $\bar{3}$
D5 <sub>1</sub>	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>hR</i> 10	<i>R</i> $\bar{3}c$	F5 <sub>a</sub>	$\text{FeKS}_2$	<i>mC</i> 16	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
D5 <sub>2</sub>	$\text{La}_2\text{O}_3$	<i>hP</i> 5	<i>P</i> $\bar{3}m1$	F5 <sub>1</sub>	$\text{NaCrS}_2$	<i>hR</i> 4	<i>R</i> $\bar{3}m$
D5 <sub>3</sub>	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	<i>cI</i> 80	<i>I</i> a $\bar{3}$	F5 <sub>6</sub>	$\text{CuS}_2\text{Sb}$	<i>oP</i> 16	<i>Pn</i> ma
D5 <sub>4</sub>	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	<i>cF</i> 80	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	H1 <sub>1</sub>	$\text{Al}_2\text{MgO}_4$	<i>cF</i> 56	<i>Fd</i> $\bar{3}m$
D5 <sub>8</sub>	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	<i>oP</i> 20	<i>Pn</i> ma	H2 <sub>4</sub>	$\text{Cu}_3\text{VS}_4$	<i>hP</i> 8	<i>P</i> 4 $\bar{3}m$
D5 <sub>9</sub>	$\text{Zn}_3\text{P}_2$	<i>tP</i> 40	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>nmc</i>	H2 <sub>6</sub>	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	<i>tI</i> 16	<i>I</i> 4 $\bar{2}m$
D5 <sub>10</sub>	$\text{Cr}_3\text{C}_2$	<i>oP</i> 20	<i>Pn</i> ma	L1'	$\text{Fe}_4\text{N}$	<i>cP</i> 5	<i>Pm</i> $\bar{3}m$
D5 <sub>11</sub>	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	<i>oP</i> 20	<i>Pccn</i>	L1 <sub>a</sub>	$\text{CuPt}_3$	<i>cF</i> 32	<i>Fm</i> $\bar{3}c$
D5 <sub>13</sub>	$\text{Ni}_2\text{Al}_3$	<i>hP</i> 5	<i>P</i> $\bar{3}m1$	L1 <sub>0</sub> (M)	$\text{AuCu}$ (II)	<i>tP</i> 4, <i>oI</i> 40	<i>P</i> 4/ <i>mmm</i>
D7 <sub>a</sub>	$\delta\text{Ni}_3\text{Sn}_4$	<i>mC</i> 14	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	L1 <sub>1</sub>	$\text{CuPt}$	<i>hR</i> 32	<i>R</i> $\bar{3}m$
D7 <sub>b</sub>	$\text{Ta}_3\text{B}_4$	<i>oI</i> 14	<i>Im</i> mm	L1 <sub>2</sub>	$\text{AuCu}_3$	<i>cP</i> 4	<i>Pm</i> $\bar{3}m$
D7 <sub>1</sub>	$\text{Al}_4\text{C}_3$	<i>hR</i> 7	<i>R</i> $\bar{3}m$	L2 <sub>a</sub>	$\delta\text{CuTi}$	<i>tP</i> 2	<i>P</i> 4/ <i>mmm</i>
D7 <sub>2</sub>	$\text{Co}_3\text{S}_4$	<i>cF</i> 56	<i>Fd</i> $\bar{3}m$	L2 <sub>b'</sub>	$\text{ThH}_2$	<i>tI</i> 6	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>
D7 <sub>3</sub>	$\text{Th}_3\text{P}_4$	<i>cI</i> 28	<i>I</i> 4 $\bar{3}d$	L2 <sub>1</sub>	$\text{AlCu}_2\text{Mn}$	<i>cF</i> 16	<i>Fm</i> $\bar{3}m$
D8 <sub>a</sub>	$\text{Mn}_{23}\text{Th}_6$	<i>cF</i> 116	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	L2 <sub>2</sub>	$\text{Sb}_2\text{Tl}_7$	<i>cI</i> 54	<i>Im</i> $\bar{3}m$
D8 <sub>b</sub>	$\sigma\text{FeCr}$	<i>tP</i> 30	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>mnm</i>	L3'	$\text{Fe}_2\text{N}$	<i>hP</i> 3	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> / <i>mmc</i>
D8 <sub>c</sub>	$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	<i>cP</i> 39	<i>Pm</i> $\bar{3}$	L6 <sub>0</sub>	$\text{CuTi}_3$	<i>tP</i> 4	<i>P</i> 4/ <i>mmm</i>

К рекомбинированным структурам относятся следующие кристаллические построения:

1) плотноупакованные кристаллы ( $hP2 \rightarrow Mg$ ,  $cF4 \rightarrow Cu$  и др.), тетраэдрические структуры эквиатомного состава, построенные по типу решетки алмаза ( $cF8 \rightarrow C$ ,  $hP4 \rightarrow ZnO$ );

2) фазы Лавеса ( $hP12 \rightarrow MgZn_2$ ,  $cF24 \rightarrow Cu_2Mg$ ,  $hP24 \rightarrow Ni_2Mg$  и тройные соединения со структурами типа  $L_n$ );

3) структуры Франка – Каспера, которые представлены наборами полиэдров с координационными числами 12, 14, 15 и 16 ( $cP8 \rightarrow Cr_3S$ );

4) фазы Самсона, родственные структурам Франка – Каспера; характеризующиеся меньшим упорядочением ( $cI58 \rightarrow Ti_5Re_{24}$ ,  $cF1124 \rightarrow Cu_4Cd_3$  и др.);

5) сигма-фазы и родственные им фазы ( $tP30 - \sigma$  в системе  $Fe-Cr$ ,  $hR39 \rightarrow W_6Fe_7$ ,  $hP7 \rightarrow Zr_4Al_3$ ,  $oP52 \rightarrow Nb_{48}Ni_{39}Al_{13}$ ,  $oP56 \rightarrow Mo_{21}Cr_9Ni_{20}$ ,  $hR159 \rightarrow Mo_{31}Cr_{18}Co_5$ ).

Отдельную группу составляют квазипериодические структуры [5]. В нее входят фазы с модулированной структурой, комбинированные кристаллы и квазикристаллы.

В модулированных структурах параметры решетки или заселенность атомами отдельных участков кристалла периодически изменяются [5]. Периодичность может быть соизмеримой с периодом базовой элементарной ячейки, то есть отношение между длиной повторения и постоянной решетки может соответствовать отношению двух целых чисел. В зависимости от того, изменение какого параметра происходит периодически (смещение положения атома относительно среднего расположения в решетке или изменение вероятности расположения атома, занимающего определенную позицию), модуляцию можно разделить на смещающую и замещающую. Как правило, второй тип модуляции встречается значительно чаще. Примером модулированных структур может быть соединение  $AuCu$  (I и II), сплавы типа  $A_3B$  ( $Al_3Ti$ ,  $Ag_3Mn$ ,  $PdCu_3$ ) и другие структуры с длиннопериодным упорядочением и антифазными границами.

Комбинированные кристаллы – это кристаллы, структура которых содержит две или более подрешетки, имеющие различную периодичность хотя бы вдоль одного направления (решетки с винтовой симметрией, структуры со слоями несоответствия и др.) [5] Примерами такой структуры могут служить фазы Новотни ( $T_nX_m$ ), которые вдоль оси  $c$  содержат  $n$  псевдорешеток из атомов типа  $T$ , а также  $m$  встроенных друг в друга псевдорешеток из атомов типа  $X$ . Ряды атомов  $X$  характеризуются переменным межатомным расстоянием между подрешетками, расположенными в массиве из атомов  $T$ .

К квазикристаллам относятся структуры с особым типом упаковки атомов, характеризующимся наличием осей симметрии пятого, восьмого, десятого и двенадцатого порядка, дальним ориентационным порядком и отсутствием трансляционной симметрии, присущей обычному кристаллическому состоянию [5]. В это семейство входят икосаэдрические ( $5/mmm$ ), октагональные ( $8/mmm$ ), декагональные ( $10/mmm$ ), додекагональные ( $12/mmm$ ) фазы.

Еще одной группой твердых фаз, которые могут возникнуть в металлических системах, являются металлические стекла – аморфные фазы с неупорядоченной атомной структурой. На дифракционных картинах, соответствующих аморфным сплавам, отсутствуют четкие пики, характерные для кристаллических материалов. Единственным способом анализа структуры такого типа является ее «статистическое» описание с использованием функции радиального распределения, характеризующей количество атомов определенного сорта в некоторой координационной сфере, либо количество атомов в единице объема [11, 12].

Аморфные сплавы, как правило, не стабильны и при нагреве переходят в кристаллическое состояние путем упорядочения решетки и образования метастабильных или стабильных интерметаллидных структур. Количество систем, в которых возможно проявление стеклования, весьма ограничено. С позиции склонности к образованию аморфных структур определяющими являются термодинамический фактор (энтальпия образования, наличие эвтектик и т. д.), кинетический фактор (закономерности зарождения и роста кристаллической фазы и т. д.) и структурный фактор (например, размеры атомов) [13]. Примерами двойных и тройных сплавов,

склонных к аморфизации, являются  $Zr_{75}Fe_{25}$ ,  $Zr_{33-80}Ni_{67-20}$ ,  $Zr_{25-60}Cu_{75-40}$ ,  $Mg_{68-75}Zn_{32-25}$ ,  $Ni_{15}Al_{70}Si_{15}$ ,  $V_{10}Cu_{15}Al_{70}$ ,  $Zr_5Ni_{10}Al_{85}$ ,  $La_5Fe_{10}Al_{85}$  и др., а также ряд сплавов на основе лантаноидов и актиноидов. Однако, вне зависимости от состава условием, необходимым для стеклования сплава, является высокая скорость его охлаждения из жидкого состояния.

### 1.3 Интерметаллиды конструкционного назначения

В зависимости от области применения интерметаллиды делят на две большие группы: сплавы конструкционного и функционального назначения [14]. Основными представителями первой группы являются алюминиды (никеля, титана, железа, циркония) и силициды (молибдена, вольфрама, титана, ниобия и хрома) [3]. Более детальное описание алюминидов и силицидов будет дано в следующих разделах.

#### 1.3.1 Силициды. Структура, свойства, применение

##### *Структура и свойства силицидов*

К силицидам конструкционного назначения относят следующие соединения:  $Cr_3Si$  ( $A15$ ,  $cP8$ ),  $V_3Si$  ( $A15$ ,  $cP8$ ),  $MoSi_2$  ( $C11b$ ,  $tI6$ ),  $WSi_2$  ( $C11b$ ,  $tI6$ ),  $CrSi_2$  ( $C40$ ,  $hP9$ ),  $VSi_2$  ( $C40$ ,  $hP9$ ),  $V_5Si_3$  ( $D8_m$ ,  $tI32$ ),  $TiSi_2$  ( $C54$ ,  $oF24$ ),  $CoSi_2$  ( $C1$ ,  $cF12$ ),  $Ti_5Si_3$  ( $D8_8$ ,  $hP16$ ) и др. По типу образующих их элементов силициды можно разделить на следующие группы:

- 1) силициды на основе переходных металлов 8 группы;
- 2) силициды тугоплавких металлов.

В первую группу входит соединение  $Ni_3Si$  со структурой типа  $L1_2$  ( $cP4$ ). К характерным для него особенностям можно отнести аномальную зависимость предела текучести от температуры, хорошую стойкость к окислению и коррозии [15, 16], а также низкую пластичность, которая может быть повышена путем микролегирования бором или легирования титаном [17]. В ряде работ [18, 19] особое

внимание уделялось соединению  $Fe_3Si$  со структурой типа  $D0_3$  ( $cF16$ ), которое претерпевает фазовое превращение с переходом в структуру  $B2$  ( $cP2$ ). Особенности, характерные для данного интерметаллида, заключаются в его повышенной твердости и хрупкости, а также в высокой коррозионной стойкости даже в кипящей серной кислоте. Однако, наибольшее внимание привлекают тройные сплавы системы  $Fe-Si-Al$ , обладающие отличными магнитными свойствами, повышенным сопротивлением коррозии и изнашиванию [19, 20].

Среди силицидов, относящихся ко второй группе, особо выделяют дисилициды молибдена, вольфрама, титана и хрома, важнейшим достоинством которых является повышенная стойкость в окислительной среде [21]. Основная проблема связана с хрупкостью этих материалов в диапазоне температур ниже  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . К кристаллическим структурам, типичным для дисилицидов тугоплавких металлов, относятся тетрагональная  $C11_b$  или  $tI6$  ( $MoSi_2$ ), гексагональная  $C40$  или  $hP9$  ( $CrSi_2$ ,  $VSi_2$ ,  $NbSi_2$ ,  $TaSi_2$ ), орторомбическая  $C54$  или  $oF24$  ( $TiSi_2$ ) и орторомбическая  $C49$  или  $oC12$  ( $ZrSi_2$ ,  $HfSi_2$ ). Кроме отмеченных выше фаз промышленное значение имеют силициды со структурой типа  $A15$  (например,  $V_3Si$ ,  $Cr_3Si$ ), обладающие сверхпроводимостью при относительно высоких температурах. К недостаткам этих соединений можно отнести хрупкость не только при низких, но также и при высоких температурах. По сравнению с другими интерметаллидами силициды состава  $M_5Si_3$  (где  $M = Nb, Ta, Mo, Ti, Zr$ ) характеризуются высокими значениями температуры плавления. Обычно они имеют гексагональную  $D8_8$  ( $hP16$ ) или тетрагональную  $D8_m$  ( $tI32$ ) структуру [22-24].

#### *Возможности промышленного применения силицидов*

Силициды применяют в современной аэрокосмической промышленности в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, а также используют для изготовления нагревательных элементов высокотемпературных печей и в качестве защитных высокотемпературных покрытий [21]. Высокие значения температуры плавления и стойкость к окислению полупроводниковых дисилицидов (дисилицидов хрома, марганца и железа) позволяют использовать их для изготовления

термоэлектрических генераторов, преобразующих солнечную энергию в электрическую.

Кроме того, дисилициды применяют для изготовления термопар, эксплуатирующихся в особо коррозионных средах, где их химическая инертность является критическим параметром. В микроэлектронике тонкие силицидные слои выполняют функцию контактов, поскольку они имеют более низкое удельное электрическое сопротивление, чем поликристаллический кремний. Среди материалов анализируемой группы встречаются диа-, пара-, ферромагнетики и сверхпроводники. Силициды на основе тугоплавких металлов могут быть использованы для изготовления элементов термоядерных реакторов.

### 1.3.2 Алуминиды никеля. Структура, свойства, применение

#### *Структура и свойства алуминидов никеля*

В бинарной системе  $Ni-Al$  формируются следующие типы интерметаллидов:  $NiAl_3$ ,  $Ni_2Al_9$ ,  $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl$ ,  $Ni_5Al_3$ ,  $Ni_3Al_4$  и  $Ni_3Al$ . Соединение  $Ni_2Al_3$  формируется по перитектической реакции, имеет ромбоэдрическую решетку и характеризуется узкой областью гомогенности [25]. Алуминид типа  $Ni_2Al_9$  – метастабильная фаза с моноклинной решеткой, формирующаяся при высокоскоростном охлаждении сплава [26-28].  $Ni_5Al_3$  – соединение с орторомбической решеткой, образующееся в процессе трансформации  $L1_0$  структуры [29]. Соединение  $Ni_3Al_4$  имеет упорядоченную дефектную ОЦК решетку и возникает при длительной выдержке сплава на основе  $NiAl$ .

Соединение  $NiAl$  представляет собой упорядоченную структуру типа  $B2$  с параметром 0,287 нм. Атомы никеля расположены в вершинах ячейки, алюминий занимает ее центральные позиции [30]. Предел прочности интерметаллида  $NiAl$  зависит от содержания алюминия, которое может варьироваться в широких пределах и в среднем составляет  $\sim 110$  МПа [31]. Алуминид никеля типа  $NiAl$  чрезвычайно хрупкий материал, однако при повышении температуры до 400 °С и более его пластичность возрастает. С целью повышения механических характеристик

соединение  $NiAl$  легируют такими элементами как  $Cr$ ,  $Ti$ ,  $Zr$  и  $Hf$  [32]. Предел текучести легированного сплава может достигать 600 МПа. При высоких скоростях охлаждения соединение  $NiAl$  претерпевает мартенситное превращение с образованием структуры типа  $L1_0$ .

Алюминид  $Ni_3Al$  имеет сверхструктурную решетку типа  $L1_2$ . Атомы алюминия занимают позиции в вершинах куба, атомы никеля находятся в центре граней [30]. Сплав  $Ni_3Al$  обладает повышенным (по сравнению с  $NiAl$ ) пределом текучести, который максимален (520 МПа) при температуре 700 °С [31]. Пластичность монокристаллического  $Ni_3Al$  достаточно высока, относительное удлинение изготовленных из него образцов может достигать 100 %. В поликристаллическом состоянии материал является чрезвычайно хрупким. С целью повышения пластичности целесообразно введение в сплав микродобавок бора, циркония, гафния, хрома, марганца и железа [31].

#### *Возможности промышленного применения алюминидов никеля*

Из группы алюминидов никеля следует выделить наиболее перспективное промышленное применение сплавы на основе соединения  $Ni_3Al$ . Прежде всего они известны благодаря своим высокотемпературным свойствам (высокое сопротивление ползучести, сохранение прочностных характеристик при повышенных температурах, хорошая стойкость к окислению) [33, 34]. Эти интерметаллиды применяют для изготовления литейных форм (в производстве стекла), штампов, валков для прокатки стальных заготовок, направляющих роликов при реализации процесса непрерывного литья, элементов муфельных печей и др. [34].

Высокая стойкость к коррозии и эрозии позволяет использовать сплавы на основе  $Ni_3Al$  при производстве высокотемпературных химических реакторов, при изготовлении рабочих колес насосов для перекачки суспензий, а также воздушных датчиков, используемых при сжигании высокосернистого топлива [35]. Легирование позволяет улучшать свойства никелидов алюминия. Промышленные сплавы типа  $Ni-16,3Al-8,2Mo-0,26B$  (ат. %) используют для изготовления лопаток турбин, работающих при температурах более 1000 °С [34, 36].

Благодаря повышенному (по сравнению с соединением  $Ni_3Al$ ) содержанию алюминия интерметаллиды состава  $NiAl$  обладают гораздо более высокой стойкостью к окислению, но в то же время их широкое применение существенно ограничено хрупкостью при комнатной температуре [3].

### 1.3.3 Алуминиды железа. Структура, свойства, применение

#### *Структура и свойства алуминидов железа*

Интерметаллидными фазами, возникающими в системе  $Al-Fe$ , являются  $FeAl$  и  $Fe_3Al$ . Соединение  $Fe_3Al$  относится к структурному типу  $D0_3$ . Возникает оно путем упорядочения твердого раствора на основе ОЦК-структуры и формирования промежуточной фазы  $FeAl$  с  $B2$  структурой. При  $550\text{ }^\circ\text{C}$  она преобразуется в структуру типа  $D0_3$ .

Алуминиды железа  $FeAl$  и  $Fe_3Al$  привлекают внимание своей низкой стоимостью, простотой получения, устойчивостью к коррозии и окислению [37, 38]. Недостатком их является повышенная хрупкость во влажной среде. Устранить ее можно, легируя сплавы на основе  $FeAl$  и  $Fe_3Al$  бором и хромом (никелем) соответственно [39, 40]. Пластичность соединения  $Fe_3Al$  улучшают также путем термомеханической обработки, приводящей к формированию в сплаве  $B2$ -фазы [41] или кубической  $L2_1$  и гексагональной фазы Лавеса со структурой  $C14$  (если количество легирующих элементов превышает пределы растворимости). Формирование дополнительных фаз благоприятно отражается также на прочностных характеристиках материала [42, 43].

Следует отметить, что монокристаллический алуминид  $FeAl$  обладает некоторым запасом пластичности при нагружении сжатием [44]. В поликристаллическом состоянии он совершенно хрупок. Его твердость увеличивается пропорционально росту содержания в сплаве алюминия [45]. Высокая твердость является фактором, способствующим росту износостойкости соединения  $FeAl$  [35]. Низкая плотность в сочетании с высокотемпературными свойствами дает основания считать сплавы на основе  $FeAl$  перспективными конструкционными материалами.

Сплавы с 28 ат. %  $Al$ , легированные хромом и молибденом, имеют повышенную коррозионную стойкость в кислых и основных растворах. Кроме того, интерметаллид  $Fe_3Al$  обладает особо высокой магнитной проницаемостью, которая может быть улучшена путем добавления кремния, замещающего в решетке атомы алюминия.

#### *Возможности промышленного применения алюминидов железа*

Разработка сплавов на основе алюминидов железа ориентирована главным образом на замену коррозионностойких сталей. Кроме того, из них предлагается изготавливать передаточные валки для станов горячей прокатки сталей и воздушные дефлекторы для сжигания высокосернистого угля. Среди предлагаемых вариантов промышленного применения можно выделить также лотки для термообработки, нагреватели, пористые фильтры, автомобильные поршневые клапаны, элементы автомобильных выхлопных систем, трубы теплообменников, емкости для катализа [37]. Один из вариантов их использования связан с получением коррозионно- и износостойких покрытий на стальных изделиях [37].

### **1.3.4 Алюминиды титана. Структура, свойства, применение**

Алюминиды титана в настоящее время относят к наиболее перспективным интерметаллидам конструкционного назначения. Область применения данных материалов очень широка. Этим обстоятельством объясняется тот факт, что исследования алюминидов титана активно проводятся во многих отечественных и зарубежных лабораториях. В данном разделе интерметаллидам системы  $Al-Ti$  уделено особое внимание.

#### *Диаграмма состояния $Al-Ti$*

На рисунке 1.2 приведена диаграмма состояния  $Al-Ti$ , опубликованная *J.C. Schuster* и *M. Palm* в работе [46]. Получена она была путем переработки и дополнения оригинальной фазовой диаграммы из работы *J.L. Murray* [47]. Согласно

диаграмме состояния, приведенной в статье [46], в анализируемой системе формируется ряд твердых растворов и интерметаллидных фаз.

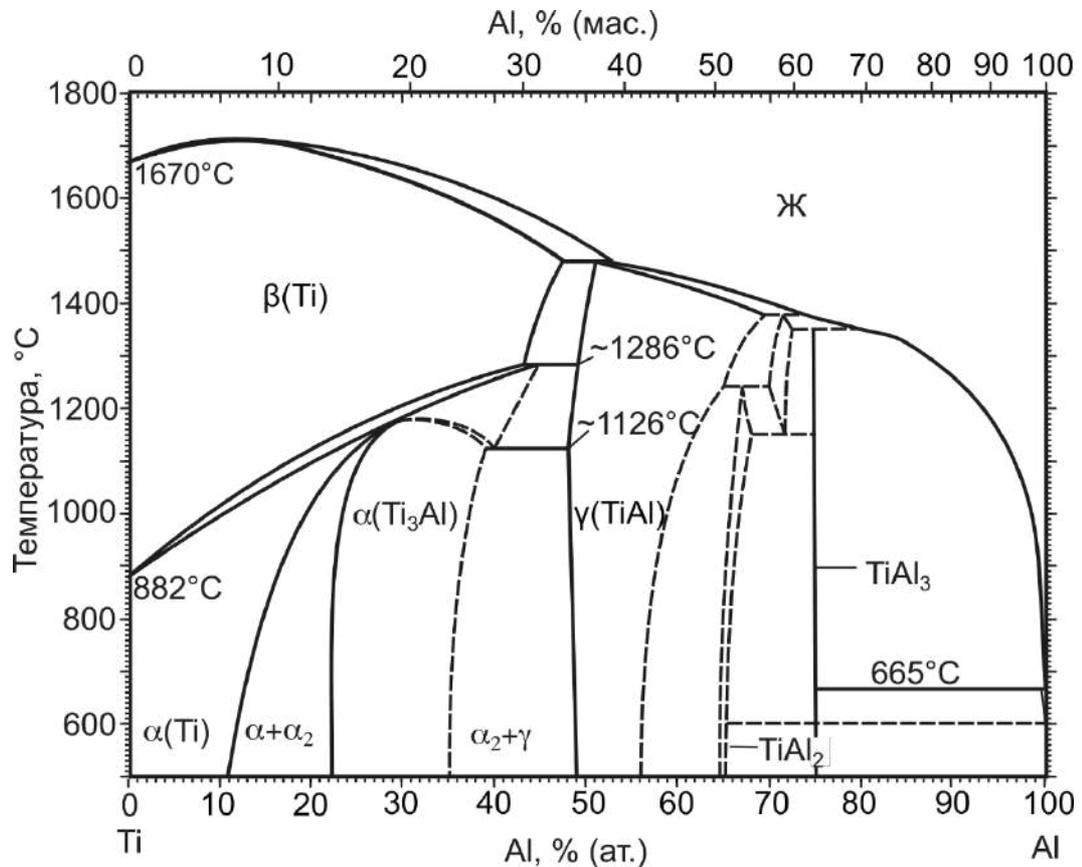


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы  $Al - Ti$  [46]

Известно, что при повышении температуры титан претерпевает  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовое превращение. При 1491 °C растворимость алюминия в  $\beta$ -Ti достигает 49,5 ат. %. Растворимость титана в алюминии крайне мала (не превышает десятых долей процента). Основные фазы, соответствующие системе  $Al-Ti$ , приведены в таблице 1.2.

Результатом взаимодействия титана и алюминия может быть ряд стабильных интерметаллидных соединений, в число которых входят фазы  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ,  $Al_2Ti$  и  $Al_3Ti$ . Алюминид типа  $Ti_3Al$  образуется в процессе охлаждения  $\alpha$ - и  $\beta$ -Ti до 1200 °C при концентрации алюминия 32 ат. %. Другая реакция, приводящая к появлению этого соединения, основана на взаимодействии  $\beta$ -Ti и  $TiAl$ . При комнатной температуре  $Ti_3Al$  стабилен в диапазоне концентраций от 21 до 35 ат. % Al. В сплавах с более высокой концентрацией алюминия (39 – 46,5 ат. %)  $\alpha$ -Ti распадается на смесь  $Ti_3Al$  и  $TiAl$ . Следует отметить, что наряду с образованием интерметаллидов в

системе наблюдаются процессы упорядочения структуры. Повышенный интерес вызывает упорядочение  $\beta$ -фазы титана, происходящее при концентрации алюминия  $\sim 25$  ат. % в диапазонах температур от 1200 до 1250 °С [48, 49].

Таблица 1.2 – Кристаллическая структура твердых фаз, формирующихся при взаимодействии титана и алюминия

Образующая фаза, ее структурный тип	Символ Пирсона, пространственная группа симметрии, прототип	Параметры решетки, нм
Стабильные фазы		
$Al$ ( $A1$ )	$cF4, Fm\bar{3}m, Cu$	$a = 0,40496$
$\beta$ - $Ti$ ( $A2$ )	$cI2, Im\bar{3}m, W$	$a = 0,33065$
$\alpha$ - $Ti$ ( $A3$ )	$hP2, P6_3/mmc, Mg$	$a = 0,29506, c = 0,46835$
$Ti_3Al, \alpha_2$ ( $D0_{19}$ )	$hP8, P6_3/mmc, Ni_3Sn$	$a = 0,25765, c = 0,4625$
$TiAl, \gamma$ ( $L1_0$ )	$tP4, P4/mmm, AuCu$	$a = 0,4000, c = 0,4075$
$TiAl_2$	$tI24, I4_1/amd, HfGa_2$	$a = 0,3971, c/6 = 0,4052$
$TiAl_3$ ( $D0_{22}$ )	$tP8, I4/mmm, TiAl_3$	$a = 0,3849, c/2 = 0,4305$
$Ti_8Al_{24}$	$tP32, I4/mmm, TiAl_3$	$a = 0,3849, c/8 = 0,4229$
Метастабильные фазы		
$Ti_3Al_5$	$tP32, P4/mbm, Ti_3Ga_5$	$a = 1,1293, c = 0,4038$
$TiAl_2$	$oC12, Cmmm, ZrGa_2$	$a/3 = 0,40315, b = 0,39591, c = 0,40315$
$1d$ - $APS$ ( $Ti_5Al_{11}, Ti_2Al_5$ )	Тетрагональная упорядоченная сверхструктура $AuCu$	$a = 0,3923, c/4 = 0,41337;$ $a = 0,39053, c/7 = 0,39053$
$TiAl_3$	$cF4, Pm\bar{3}m, AuCu_3$	$a = 0,3967$
$Ti_{1-x}Al_{1+x}$	$cP4, P4/mmm, AuCu$ , фаза на основе $TiAl$ с обратным соотношением $c/a$	$a = 0,3849, c = 0,3955$

Правая часть диаграммы состояния характеризуется присутствием соединения  $Al_3Ti$ , которое возникает при взаимодействии жидкой фазы и алюминиды  $TiAl$  при температуре 1412 °С, а также в процессе реакций, происходящих в твердом состоянии. Соединение  $Al_2Ti$  является продуктом распада двух фаз:  $TiAl$  и  $1d$ - $APS$  фазы. Последняя описывается формулой  $Ti_5Al_{11}$  или  $Ti_2Al_5$  и образуется при повышении концентрации алюминия в соединении  $TiAl$ . При нагреве сплавов соединения  $TiAl$  и  $1d$ - $APS$  могут быть получены из эвтектоидной смеси  $Al_2Ti$  и  $Al_3Ti$ . Кроме того, в сплаве, содержащем 63 ат. % алюминия, из соединения  $TiAl$  возможно выделение метастабильного интерметаллида состава  $Ti_3Al_5$ . Данное соединение формируется не в виде «монофазы», а присутствует в форме островков упорядоченных доменов в матрице из  $TiAl$  [50, 51]. Среди других метастабильных фаз особо следует выделить соединение  $Al_3Ti$  кубической модификации, образующееся в

процессе быстрого охлаждения [52, 53], механического сплавления [54], а также при легировании тетрагонального  $Al_3Ti$  третьим компонентом, способствующим ее стабилизации [55].

Ниже рассмотрены наиболее часто исследуемые и важные с позиции промышленного применения алюминиды титана и сплавы на их основе.

### *Структура и свойства интерметаллида $Ti_3Al$*

Соединение  $Ti_3Al$  – это фаза, близкая по кристаллической структуре к  $\alpha$ -титану. Решетка данной фазы – гексагональная, структурный тип -  $D0_{19}$  (рисунок 1.3). Структура ее характеризуется плотной упаковкой атомов в плоскости (0001). Атомы алюминия в решетке имеют общие связи только с атомами титана, которые находятся относительно них в положениях ближайшего соседа. Данная решетка может быть представлена как совокупность четырех взаимопроникающих подрешеток, три из которых содержат атомы  $Ti$ , а одна - атомы  $Al$ .

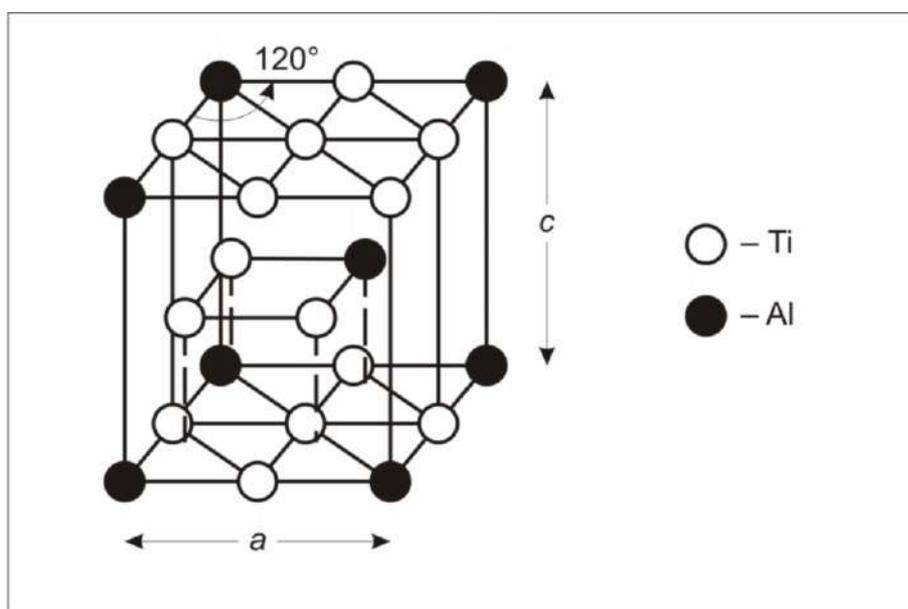


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура соединения  $Ti_3Al$

Анализируемое соединение имеет относительно низкую плотность ( $4,2 \text{ г/см}^3$ ) и высокие показатели упругости. Модуль Юнга ( $E$ ) фазы  $Ti_3Al$  составляет  $149 \text{ ГПа}$ , модуль сдвига ( $G$ ) –  $58 \text{ ГПа}$ . Пластичность интерметаллида  $Ti_3Al$  мала ( $\sim 2 - 10 \%$ ), что обусловлено ограниченным количеством систем скольжения (менее пяти).

Деформация кристалла осуществляется преимущественно путем скольжения по плоскости  $\{10\bar{1}0\}$ . При увеличении температуры нагрева за счет повышения подвижности дислокаций пластичность интерметаллида возрастает до 10 – 20 %.

Прочностные характеристики материалов зависят от ряда факторов, в том числе от размера зерна, дислокационной структуры, наличия примесей и других деталей тонкого строения. Предел прочности сплавов на основе  $Ti_3Al$  находится в диапазоне от 800 до 1140 МПа [14]. Для одной из систем скольжения монокристаллического  $Ti_3Al$  характерна аномальная температурная зависимость предела текучести, проявляющаяся в том, что при нагреве материала его прочность непрерывно возрастает [56, 57].

К недостаткам алюминида  $Ti_3Al$  относится его низкая жаростойкость, обусловленная формированием на поверхности образца пленки из диоксида титана, которая, в отличие от оксида алюминия, не обеспечивает защитных свойств поверхности. Данный недостаток может быть устранен введением в анализируемые сплавы ниобия или молибдена [58].

Прочность сплавов на основе  $Ti_3Al$  можно повысить, легируя их хромом, танталом и молибденом. Цирконий увеличивает как прочность, так и пластичность материалов. Эффективным решением проблемы повышения пластичности является ограничение размеров зерен сплава микродобавками бора и иттрия. Легирование ниобием также позволяет повысить механические свойства сплавов. Оптимальное сочетание прочности и пластичности достигается в гетерофазных сплавах, которые кроме  $\alpha_2$ -фазы содержат упорядоченную  $B2$ -фазу на основе  $\beta-Ti$ ,  $\omega$ -фазу титана и орторомбическую  $O$ -фазу (соединение  $Ti_2AlNb$ , пространственная группа -  $Cmcm$ ) [59, 60]. Однако, с позиции обеспечения высокотемпературных свойств присутствие  $O$ -фазы в сплавах нежелательно. Эффективным способом повышения сопротивления ползучести является микролегирование сплавов на основе  $Ti_3Al$  железом, углеродом и кремнием [61].

### Структура и свойства интерметаллида $TiAl$

Интерметаллид состава  $TiAl$  имеет тетрагональную  $L1_0$  структуру, схематически представленную на рисунке 1.4. Формируется она путем упорядочения ГЦК структуры типа  $A1$ . Тетрагональность ячейки является результатом искажений, вызванных выстраиванием атомов вдоль определенных кристаллографических плоскостей. При стехиометрическом составе интерметаллида соотношение осей  $c/a$  составляет 1,015. Однако, широкая область гомогенности обеспечивает возможность изменения данного соотношения в зависимости от содержания алюминия. Варьирование концентрации алюминия в пределах области гомогенности дает возможность атомам  $Ti$  или  $Al$  занимать чужие позиции, вызывая соответствующие изменения тетрагональности.

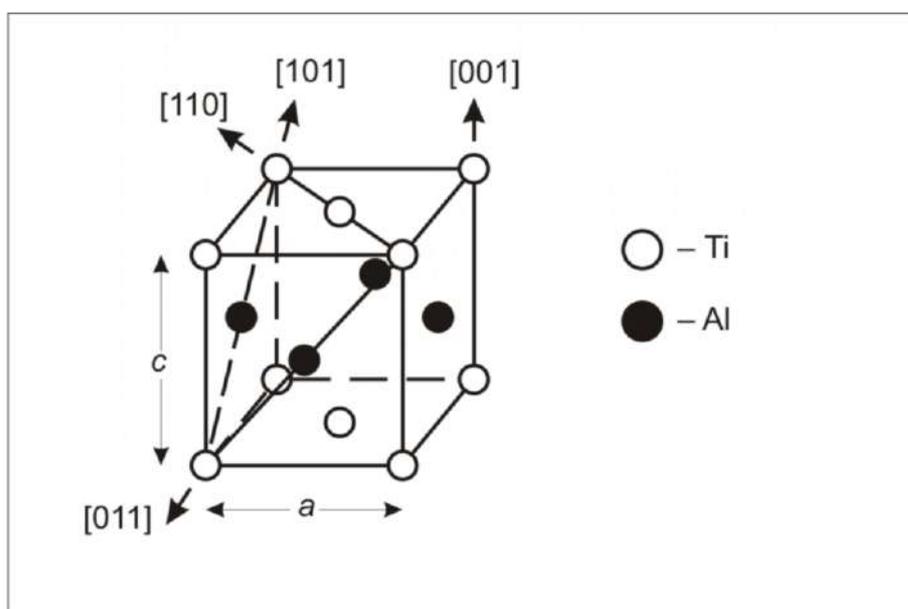


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура соединения  $TiAl$

Плотность алюминида  $TiAl$  составляет  $3,76 \text{ г/см}^3$  [62]. За счет легирования этот параметр может изменяться в пределах от  $3,7$  до  $3,9 \text{ г/см}^3$ . Значения модулей упругости анализируемого интерметаллида составляют  $147 \text{ ГПа}$  ( $E$ ) и  $70 \text{ ГПа}$  ( $G$ ). Предел прочности сплавов на основе  $TiAl$  находится в диапазоне от  $450$  до  $800 \text{ МПа}$ . Данные значения несколько ниже по сравнению с прочностными характеристиками сплавов на основе  $Ti_3Al$ , однако соединение  $TiAl$  характеризуется более

высоким сопротивлением ползучести и окислению. При комнатной температуре относительное удлинение образцов из сплавов на основе  $TiAl$  составляет 1–4 %.

Разрушение монокристаллического алюминида титана  $TiAl$  при нагружении в диапазоне температур от комнатной до 700 °С происходит по хрупкому механизму. При более высоких температурах перед разрушением материал проявляет склонность к пластическому течению. Объясняется такое поведение следующим образом [63-68]. Пластическая деформация  $\gamma$ -фазы осуществляется за счет перемещения одиночных дислокаций с вектором Бюргера  $\vec{b} = a/2 \langle 101 \rangle$  и сверхдислокаций с векторами  $\vec{b} = a \langle 101 \rangle$  и  $\vec{b} = a/2 \langle 112 \rangle$ , содержащих сидячие компоненты. Малая подвижность дислокаций является основной причиной хрупкого разрушения интерметаллида при низких температурах, препятствуя пластическому течению материала вблизи вершины трещины и релаксации возникших напряжений. При повышении температуры подвижность дислокаций возрастает, и деформация материала облегчается за счет процесса двойникования по системе  $\{111\} \langle 112 \rangle$ . Аналогично  $\alpha_2$ -фазе монокристаллический  $TiAl$  вплоть до 600 °С демонстрирует аномальную зависимость предела текучести от температуры.

Управлять свойствами  $TiAl$  сплавов можно, варьируя содержанием алюминия, легируя их некоторыми элементами и проводя дополнительную термическую обработку [69]. Однофазный алюминид  $TiAl$  с повышенным содержанием алюминия (более 50 ат. %) характеризуется крайне низкой пластичностью. Увеличить пластические свойства сплава можно, ограничивая в нем содержание алюминия и формируя вторую фазу ( $Ti_3Al$ ). Однако при комнатной температуре пластичность таких сплавов все еще крайне низка. Кроме того, при увеличении содержания титана в сплаве снижается его способность сопротивляться окислению.

Введение в сплав до 2 ат. % хрома, марганца или ванадия улучшает его пластичность при комнатной температуре. При добавлении ниобия (до 10 ат. %) значительно повышается стойкость материала к окислению. Жаростойкость и жаропрочность интерметаллидов также могут быть улучшены при введении в сплавы 1-3 ат. % таких элементов как  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Mn$ ,  $Zr$ ,  $Hf$  и  $W$ . В присутствии диборида титана

измельчается зеренная структура, что положительно отражается на пластичности, а также прочности материалов при высоких температурах нагрева.

Экспериментально установлено, что микроструктура оказывает существенное влияние на свойства  $\gamma$ -сплавов. Основными типами микроструктур являются ламельная (пластинчатая), глобулярная и дуплексная (бимодальная). Все типы микроструктур представлены смесью  $\alpha_2$ - и  $\gamma$ -фаз. Для пластинчатой структуры характерна повышенная жаропрочность [58]. В то же время комплекс механических свойств глобулярной структуры по сравнению с пластинчатой выше. Бимодальная структура обеспечивает наилучший комплекс механических свойств сплавов [70]. По данным авторов работы [69] максимальные значения трещиностойкости характерны для сплавов с ламельной крупнокристаллической структурой.

#### *Структура и свойства интерметаллида $Al_3Ti$*

Кристаллическая структура соединения  $Al_3Ti$  приведена на рисунке 1.5. Триалюминид титана имеет тетрагональную  $D0_{22}$  структуру, которая формируется при сложении двух  $L1_2$  кубических решеток с образованием периодических антифазных границ с вектором смещения  $[110]/2$  на каждой плоскости (001) в кубической  $L1_2$  структуре. Таким образом, структуру типа  $D0_{22}$  можно определить как тетрагонально искаженную упорядоченную кубическую структуру с длительным периодом вдоль оси  $c$ .

Триалюминид титана характеризуется следующими физическими свойствами: плотность  $3,3 \text{ г/см}^3$ , модули упругости  $E = 216 \text{ ГПа}$  [14] и  $G = 90 \text{ ГПа}$  [71]. Как и большая часть интерметаллидов, триалюминид титана малопластичен. Объясняется это тем, что подвижность дислокаций в  $D0_{22}$  решетке очень ограничена и скольжение развивается лишь в плоскости (001) вдоль направления  $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ . Основным же механизмом пластической деформации является двойникование по системе  $\{111\} \langle 112 \rangle$  [72]. По сравнению с другими алюминидами титана предел текучести поликристаллического  $Al_3Ti$  при нагружении по схеме сжатия достаточно низок и с ростом температуры испытания до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  его уровень снижается от  $\sim 200$  до  $\sim 50 \text{ МПа}$ . К преимуществам триалюминида титана можно отнести его высокую

стойкость к окислению. Важная особенность анализируемого материала заключается в том, что среди алюминидов титана он обладает минимальным удельным весом.

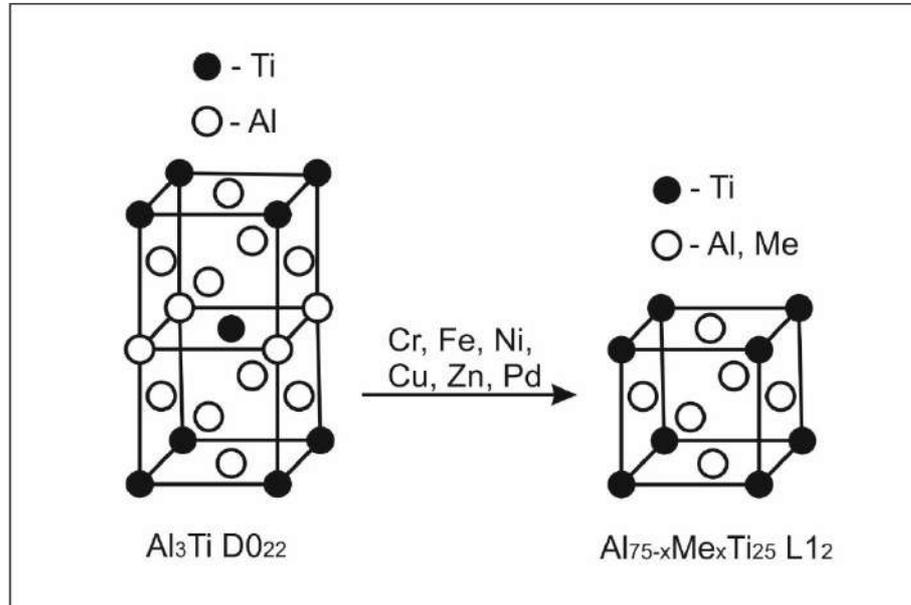


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура соединения  $Al_3Ti$  в тетрагональной ( $D0_{22}$ ) и кубической ( $L1_2$ ) модификации

Механические свойства триалюминида титана могут быть существенно повышены путем его легирования. Небольшие по содержанию добавки циркония, гафния, бора или лития позволяют повысить пластичность материала при комнатной температуре за счет снижения энергии дефектов упаковки [14].

Более эффективен механизм повышения пластичности, основанный на модифицировании  $D0_{22}$  структуры и переходе ее в симметричную структуру типа  $L1_2$  (рисунок 1.5). Поскольку  $L1_2$  кубическая структура, подобно ГЦК-структурам, имеет 12 независимых систем скольжения  $\{111\} \langle 110 \rangle$ , то материалы с таким строением по своей природе более пластичны по сравнению с тетрагональной  $D0_{22}$  структурой, характеризующейся ограниченным количеством систем скольжения. Стабилизация  $L1_2$  структуры обеспечивается путем легирования сплавов медью, никелем, цинком, хромом, марганцем, железом, палладием и др. [55, 73-76]. Пластичность соединений с такой структурой может достигать 20 %.

*Возможности промышленного применения алюминидов титана*

В настоящее время алюминиды титана, в частности соединение  $TiAl$ , входят в группу материалов, наиболее перспективных для изготовления высокотемпературных элементов турбин аэрокосмических транспортных средств [35, 77]. Удельная жесткость сплавов на основе  $\gamma$ - $TiAl$  на 50 % выше, чем у традиционно используемых титановых сплавов и поликристаллических суперсплавов, что позволяет использовать их для изготовления кожухов и опорных конструкций в авиационных двигателях. Кроме лопаток турбин низкого давления аэрокосмических двигателей из данного сплава предлагается изготавливать опоры карбоновых уплотнений, балки переходных каналов, лопатки компрессоров, демпферы лопаток и другие детали ответственного назначения [35, 78].

Важное промышленное значение имеют также материалы на основе  $Ti_3Al$ . В частности речь идет о сплавах типа  $Ti-24Al-11Nb$ ,  $Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo$ ,  $Ti-25Al-17Nb-1Mo$  и  $Ti-23,5Al-24Nb$  [79], из которых могут быть изготовлены элементы газотурбинных двигателей, завихрители камер сгорания, секции корпусов компрессоров, опорные кольца и уплотнения форсунок форсажной камеры [80]. Однако, реальное внедрение такого рода сплавов в промышленное производство в настоящее время ограничено их повышенной хрупкостью при комнатной температуре и показателями экономической эффективности.

Использование триалюминида титана  $Al_3Ti$  в промышленном производстве сдерживается крайне низкой пластичностью материала. Однако стойкость к окислению и износу открывает возможности применения соединения  $Al_3Ti$  в виде защитных покрытий на изделиях из титановых сплавов и алюминидов титана конструкционного назначения [81, 82]. Кроме того, перспективным является использование анализируемого материала в качестве составляющей композиционных материалов [83-100].

## 1.4 Композиционные материалы с интерметаллидным упрочнением

В последние десятилетия композиционным материалам уделяется особое внимание. Важнейшим их преимуществом перед монолитными конструкциями является возможность эффективного управления свойствами матричного материала путем добавления и контролируемого распределения фаз различного состава и конфигурации. Комбинирование разнородных материалов в одном объекте позволяет формировать гетерофазные композиты, свойства которых в значительной степени отличаются от свойств их составляющих.

В настоящее время активно разрабатываются и исследуются композиционные материалы, в состав которых входят интерметаллиды разного типа. Разработка такого рода композитов позволяет решить проблему высокой хрупкости интерметаллидов, которая ограничивает использование их в качестве материалов конструкционного назначения. С позиции обеспечения пластических свойств материалов эффективным технологическим решением является комбинирование хрупкой интерметаллидной фазы с вязкой металлической составляющей.

Другое направление проводимых в последние годы исследований связано с увеличением прочностных, высокотемпературных, триботехнических и др. свойств интерметаллидов, эксплуатирующихся в специфических условиях нагружения. Одно из решений подобного рода задач связано с введением в матрицу упрочняющих частиц интерметаллидного типа.

На решение задач как первого, так и второго типов было ориентировано большое количество исследований, подробно проанализированных в следующих разделах. В большей степени внимание в технической литературе уделяется композитам, содержащим алюминиды титана, как наиболее перспективным материалам конструкционного назначения, и отличающимся повышенными высокотемпературными и механическими свойствами.

### 1.4.1 Композиционные материалы с металлической матрицей и интерметаллидным упрочнением

Композиты на металлической основе условно можно разделить на две группы: 1) материалы с равномерным распределением частиц интерметаллидной фазы в металлической матрице; 2) слоистые композиционные материалы.

*Композиты с равномерным распределением частиц интерметаллидной фазы в металлической матрице*

Интерметаллиды на основе алюминия и титана образуются при высокотемпературном взаимодействии чистых компонентов. Вступая в реакцию, алюминий и титан способны к формированию стабильных химических соединений в процессе *in situ* спекания [83-85], а также к появлению ряда метастабильных фаз при механическом перемешивании компонентов [88] или высокоскоростном соударении разнородных по химическому составу заготовок.

Композиты такого типа чаще всего имеют алюминиевую матрицу, а интерметаллидное упрочнение проявляется в процессе взаимодействия исходных частиц [84, 86]. Основным способом производства анализируемых композиционных материалов является порошковая металлургия [83].

Чаще всего композиционные материалы с алюминиевой матрицей содержат в себе частицы фазы  $Al_3Ti$  [83, 84, 86-88], образование которой при взаимодействии чистых компонентов наиболее выгодно с термодинамической точки зрения [101]. Формирование триалюминида титана в системе может происходить как при взаимодействии твердофазных компонентов [83, 89], так и при реакции жидкого алюминия с титаном, находящимся в кристаллическом состоянии [87]. Однако, во втором случае процесс формирования интерметаллида развивается относительно медленно и ограничен низкой скоростью диффузии алюминия в титане [83].

В ряде работ была изучена эффективность добавления частиц  $Al_3Ti$  в материал с алюминиевой матрицей. Предел прочности композита, упрочненного частицами триалюминида титана, как правило, варьируется в диапазоне от 120 до 435

МПа и зависит от ряда факторов, в том числе от длительности и температуры спекания, а также от размеров частиц порошков, вступающих в реакцию [83, 89]. Так, например, повышение температуры спекания от 685 до 835 °С интенсифицирует реакцию между алюминием и титаном и приводит к уменьшению размеров кристаллитов от 75 до 40 мкм [89].

В работе [84] было показано, что путем легирования можно управлять размерами микроструктурных компонентов. Так, введение в сплав 3 % магния измельчает включения формируемого в процессе реакции триалюминид титана. Однако, сочетание магния с флюсом  $MgF_2$  имеет обратный эффект [86]. Увеличение размера частиц на два порядка наблюдалось также в присутствии соединения  $LiBF_4$ . Добавки влияют и на морфологию частиц  $Al_3Ti$ . Например, при введении  $KBF_4$  частицы триалюминид титана приобретают игольчатую форму [86]. Модифицировать морфологию частиц подобным образом можно также путем ультразвуковой обработки кристаллизующегося расплава [89].

С позиции обеспечения механических свойств наиболее эффективным является формирование наноструктурированных композитов, которые можно получить методом горячей экструзии с предварительной механической активацией порошковых смесей [88]. Размер частиц интерметаллидной фазы в таких композитах составляет 200 – 400 нм, а предел прочности может достигать 910 МПа при трещиностойкости на уровне  $K_{IC} = 27,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

### *Слоистые композиционные материалы*

В последние десятилетия повышенное внимание уделяется слоистым композиционным материалам (СКМ). Как правило, они состоят из чередующихся металлических или металлосодержащих слоев с четкими границами раздела между ними. Свойства СКМ (статическая трещиностойкость, ударная вязкость, усталостные характеристики, демпфирующая способность, сопротивление изнашиванию и коррозии) могут быть существенно выше, чем у составляющих их компонентов. Правильный выбор компонентов и их соотношений позволяет во многих случаях формировать композиты с требуемым уровнем свойств.

Многослойные материалы применяют главным образом для изготовления труб [102], крупногабаритных сосудов, работающих под высоким давлением и оружейных стволов [103, 104]. Основным фактором, определяющим применение многослойных конструкций, является благоприятное влияние границ раздела, препятствующих распространению трещин. Росту трещиностойкости в слоистых конструкциях способствует проявление следующих особенностей разрушения материалов: 1) отклонение трещин от первоначальной траектории, 2) притупление трещин на межслойных границах, 3) закрытие возникших дефектов, 4) перераспределение напряжений у вершин трещин [105].

В качестве примеров эффективного использования многослойных композиций можно привести трубы, конструкция которых была разработана в Институте электросварки им. Е.О. Патона. Кроме высокой ударной вязкости, которая обеспечивается слоистостью, дополнительный эффект был достигнут путем введения в конструкцию труб периодических круговых сегментов [106].

В Московском институте стали и сплавов был разработан уникальный процесс изготовления многослойных пушечных труб (спиральная прокатка с радиальным сдвигом материала) [102]. Предложенная технология обеспечивает возможность деформации материала с высокими степенями без изменения формы заготовки. Процесс применяется для обработки сталей, характеризующихся широким диапазоном содержания углерода. Технология спиральной прокатки с радиальным сдвигом материала была опробована при изготовлении высокопрочных гусеничных штифтов, используемых в тракторах и танках [103].

Помимо многослойных стальных конструкций повышенный интерес представляют двухслойные металлические ламинаты, например «алюминий – сталь», «медь – сталь», «алюминий – медь», «алюминий – титан» и др. [102]. Композиции такого типа, как правило, изготавливают методом сварки взрывом. Разработкой указанной технологии активно занимаются специалисты Волгоградского государственного технического университета, Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (Новосибирск), Объединенного института высоких температур РАН (Москва), Новосибирского государственного технического университета. Так,

например, в Институте гидродинамики было изучено более 80 комбинаций металлов, в том числе многослойных.

Для изготовления многослойных композитов могут быть применены также такие технологии, как адгезионное соединение, инфильтрация, диффузионная сварка, реакционное и деформационное соединения. Методы химического или физического осаждения из газовой фазы позволяют получать композиты с наноразмерными по толщине слоями [106].

Одним из наиболее простых и эффективных способов формирования слоистых композитов является сварка взрывом. Данная технология основана на высокоскоростном косом соударении металлических пластин, ускоряемых в процессе детонации взрывчатого вещества и расширения продуктов детонации, придающих импульс метаемым пластинам [107]. Впереди точки контакта свариваемых пластин возникает дискретная обратная струя, обеспечивающая удаление верхних слоев заготовок вместе с оксидами и другими типами загрязнений. Высокоскоростное соударение возникших при этом ювенильно чистых поверхностей, сопровождающееся интенсивной деформацией и нагревом взаимодействующих заготовок, приводит к формированию прочных сварных соединений. Использование такого подхода для формирования многослойных структур отражено в работах [108, 109]. Их авторами было показано, что формирование слоистых композитов при комбинировании даже однородных сплавов позволяет существенно повысить комплекс механических свойств материалов.

Отдельную группу композитов составляют слоистые материалы на металлической основе с интерметаллидным упрочнением. Особенностью их по сравнению с композитами, в состав которых входят только металлические компоненты, является возможность комбинирования в одном материале слоев с сильно различающимися механическими свойствами.

Подробно исследуются следующие комбинации сплавов: «титан – сталь», «алюминий – магний», «алюминий – сталь», «титан – алюминий» и др. Присутствующий в этих парах алюминий легко вступает в реакцию с образованием интерметаллидных структур. Низкая плотность алюминидов позволяет снизить удельный

вес конструкций из материалов на их основе. Кроме алюминидов внимание привлекают также композиционные материалы на основе титана и сталей с прослойками интерметаллидов [110-112].

*Слоистые интерметаллидные композиты в системе «титан - сталь»*

Сварка взрывом заготовок из титана и стали с их последующей прокаткой и термической обработкой подробно описана в работах сотрудников Волгоградского государственного технического университета [112-117]. Количество слоев титана и стали в исследуемых материалах достигало пятнадцати [113, 114]. Отжиг такого рода многослойных пакетов приводит к формированию интерметаллидов на границах раздела разнородных сплавов, объемной долей которых можно управлять, варьируя температурой и длительностью термической обработки [114].

Кроме того, на скорость роста интерметаллидных прослоек влияет содержание углерода в стали. В работе [113] было показано, что с позиции формирования соединений титана и железа наиболее рационально использовать низкоуглеродистые стали. Обладая повышенной твердостью (3,9...10 ГПа), которая определяется температурой и режимами термической обработки, интерметаллиды титана и железа могут выполнять функцию упрочняющих фаз в композитах с металлической матрицей [114, 118]. Было показано, что при увеличении содержания интерметаллидов жаропрочность композитов возрастает [116, 117]. Кроме того, варьируя содержанием интерметаллидной фазы, можно изменять и некоторые физические свойства композитов, такие, как тепло- и электропроводность [118].

В то же время, несмотря на интерес исследователей к анализируемой теме, наиболее пристальное внимание в последние годы уделяется многослойным композитам, содержащим алюминиды.

*Слоистые интерметаллидные композиты системы «алюминий – магний»*

Композиты системы «алюминий – магний» являются объектами многих исследований. Внимание специалистов привлекают структура и механические

свойства слоистых материалов такого типа с содержащимися в них интерметаллидными прослойками. В работе [119] отмечалось, что на прочность соединения слоев в композите, полученном методом прокатки и последующего отжига при различных температурах, влияет толщина интерметаллидных прослоек. Показано, что наиболее прочное соединение формируется в присутствии тонких прослоек интерметаллида. Имеются экспериментальные данные, в соответствии с которыми алюминиды магния, возникшие на границах раздела разнородных металлических слоев, оказывает положительный эффект на прочность материала при сжатии.

*H. Nie* с соавторами [120] исследовали влияние интерметаллидных прослоек на предел прочности и относительное удлинение трехслойных соединений, полученных путем прокатки и отжига. Было показано, что предел прочности композитов, отожженных в течение 2 – 4 часов при 200 °С, составляет 223...240 МПа при относительном удлинении на уровне 21...26 %. В работе [121] также отмечается целесообразность отжига композиции при 200 °С как наиболее оптимальной температуре. Повышение температуры термообработки сопровождается резким падением прочностных характеристик, что обусловлено ростом толщины интерметаллидных прослоек. *H. Nie* показал [122], что между магнием и алюминием формируются слои состава  $Mg_{17}Al_{12}$  (у границы раздела с магнием) и  $Al_3Mg_2$  (у границы раздела с алюминием).

#### *Слоистые интерметаллидные композиты в системе «алюминий – железо»*

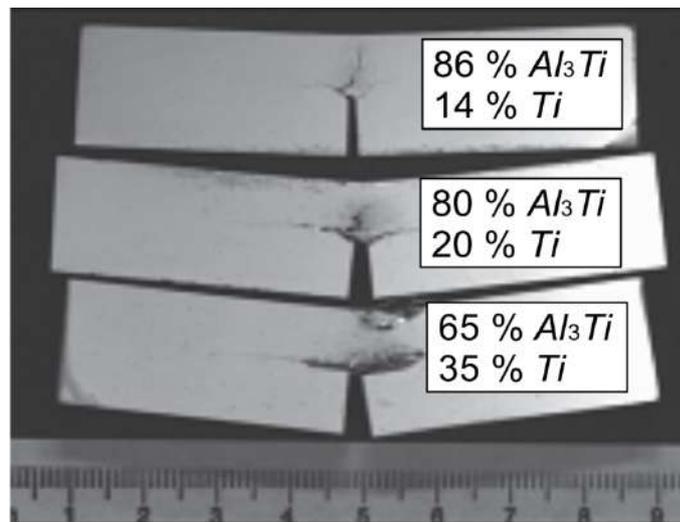
Слоистые композиты на основе железа и алюминия привлекают внимание специалистов благодаря сочетанию таких свойств как повышенная вязкость разрушения и жесткость. Первые работы по их синтезу методом физического осаждения из газовой фазы были выполнены *G. Shao* с соавторами [123]. Дальнейшее плодотворное развитие эта тема нашла в работах *Y. Wang*, *K.S. Vecchio* и *S. Zhou* [124-126], изучившими такие комбинации материалов, как «*Fe – Al*» «сталь 430-SS – *Al*», «сталь 304-SS – *Al*», «сталь мартенситного класса – *Al*» и др.

Было установлено, что основной фазой, возникающей при реакционном спекании чистого железа с алюминием, является соединение  $Fe_2Al_5$ . Взаимодействие алюминия с хромоникелевой сталью приводит к формированию дополнительных соединений типа  $Fe_4Al_{13}$ ,  $Cr_2Al_{13}$ ,  $Al_{5.5}Cr_{1.95}Fe_{2.55}$  и  $Al_9Ni_{1.9}Fe_{0.1}$ . Наиболее благоприятным с позиции обеспечения механических свойств является формирование богатой железом фазы  $FeAl$  с  $B2$  структурой. В работе [126] предложен подход, способствующий образованию данной фазы в слоистом композите. Суть его заключается в нагреве до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  материала, сформированного ранее методом реакционного спекания при  $655\text{ }^\circ\text{C}$ .

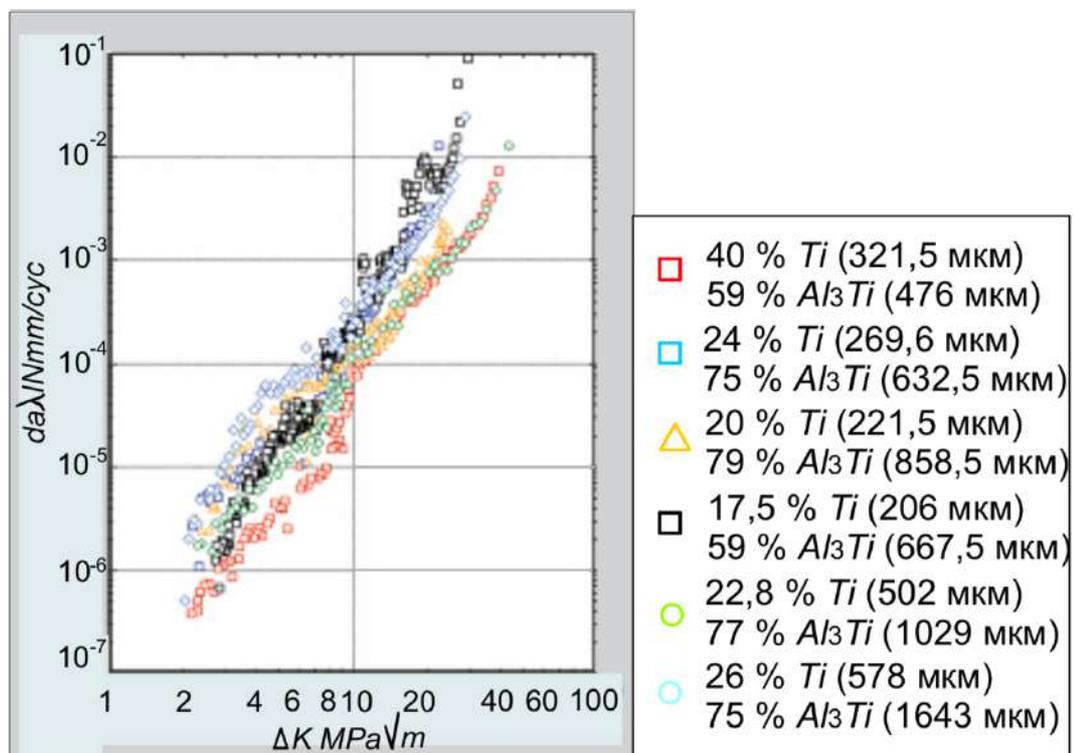
*Слоистые интерметаллидные композиты системы «алюминий - титан»*

Кроме отмеченной ранее системы  $Fe-Al$ , *K.S. Vecchio* с соавторами подробно исследовали композиты типа « $Ti-Al_3Ti$ » (в качестве вязкой составляющей в работах *K.S. Vecchio* был использован титановый сплав  $Ti-6Al-4V$ ). В основе выбора в качестве объектов исследования указанных композитов лежат экспериментальные данные, свидетельствующие о высоком комплексе их физико-механических свойств. В частности авторы работ отмечают повышенную удельную жесткость материалов, значения которой в 2 раза превышают жесткость стали, удельную трещиностойкость и удельную прочность, превышающие аналогичные показатели практически всех металлических сплавов, а также удельную твердость, сопоставимую с удельной твердостью керамик [92].

Значительный вклад в свойства композитов вносит их слоистая структура, обеспечивающая повышенную трещиностойкость материалов (рисунок 1.6, а). Определяющую роль в данном случае играет объемная доля интерметаллидной составляющей [127]. При содержании в композите до 80 % интерметаллида трещина распространяется не только в направлении надреза, нанесенного перпендикулярно слоям, но также и вдоль поперечно ориентированных границ, перезарождаясь в каждом последующем слое.



а



б

Рисунок 1.6 – Характер распространения трещин в композитах типа «Ti-Al<sub>3</sub>Ti» при испытании образцов с различной объемной долей интерметаллида (а); кривые роста усталостных трещин в образцах с различной объемной долей интерметаллида (б) [128]

Численные показатели трещиностойкости в значительной степени определяются также содержанием интерметаллида в составе образца. Так, материалы с объемной долей фазы Al<sub>3</sub>Ti, равной 86, 80 и 65 %, характеризуются трещиностойкостью на уровне 15, 23 и 29 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно [127]. Нанесение концентраторов вдоль слоев способствует повышению вязкости разрушения материалов, содержащих 80 и 65 % интерметаллидной фазы, до 42 и 62 МПа·м<sup>1/2</sup>. При испытании

образцов из материала с 86 % алюминиды титана наблюдается снижение трещиностойкости до  $7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

По уровню усталостных свойств слоистые материалы с интерметаллидными прослойками не уступают монолитным материалам (рисунок 1.6, б) и в значительной степени превосходят интерметаллидные сплавы [128]. Так, например, максимальное пороговое значение коэффициента интенсивности напряжений для сплава с наибольшей объемной долей титана в 25 раз выше аналогичного показателя для интерметаллида. Следует подчеркнуть, что усталостные свойства слоистых материалов определяются не только объемной долей вязкой составляющей, но также и схемой нагружения образцов. Если концентраторы механических напряжений располагаются вдоль слоев, то значения коэффициента интенсивности напряжений снижаются в 10 раз.

Прочностные характеристики также зависят от схемы нагружения и объемной доли титана в композите [127]. Максимальное значение предела текучести в условиях квазистатического сжатия было достигнуто при испытании образцов из материалов с максимальной объемной долей титана, нагружаемых параллельно слоям.

Особо следует отметить характер поведения анализируемых композиционных материалов в условиях динамического нагружения [92]. Из рисунка 1.7 следует, что при высокоскоростном (900 м/с) воздействии твердосплавного индентора массой 10 грамм на материал плотностью  $3,5 \text{ г/см}^3$  (80 %  $Al_3Ti$  и 20 %  $Ti-6-4$ ) сквозного разрушения композита не произошло. Толщина многослойной заготовки составляла 20 мм, при этом глубина проникновения индентора не превысила 10 мм.

Анализ описанных выше свойств свидетельствует о перспективности применения таких материалов при изготовлении изделий ответственного назначения, в том числе броневых пластин.

Основным способом формирования титан-интерметаллидных композитов является реакционное спекание, примерная технология которого подробно описана в работе [91]. Титановые и алюминиевые фольги толщиной от 130 до 480 мкм, предварительно собранные в многослойный пакет, устанавливаются между двумя

нагревателями из никелевого сплава. К собранной таким образом конструкции прилагается давление. Реакционное спекание осуществляется в несколько этапов. На первом этапе к образцам прилагается давление на уровне 3,8 МПа. Далее материал нагревается до 600 °С и выдерживается при этой температуре от двух до трех часов. На следующем этапе температуру спекания повышают до 640 °С, при которой заготовку выдерживают в течение одного часа под давлением 2,3 МПа. Еще один шаг подразумевает дальнейшее увеличение температуры до 655 °С и снижение давления до 1,5 МПа. При указанной температуре образуется жидкая фаза, что существенно ускоряет реакцию между титаном и алюминием. Выдержка длится до полного расходования алюминия на формирование триалюминид титана. По завершении реакции к многослойному пакету, нагретому до 800 °С, прилагают давление величиной 3,8 МПа, под действием которого возрастает плотность интерметаллидного слоя и закрываются возникшие на предыдущих этапах поры и дефекты.

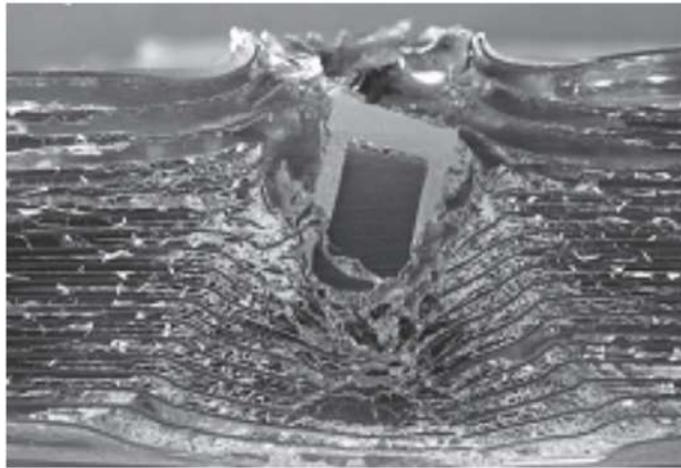


Рисунок 1.7 – Баллистические свойства композита типа « $Ti-Al_3Ti$ » [92]. Ударник взаимодействует с многослойным композитом

Формирование прослойки алюминид титана происходит по следующему механизму. В начальный момент времени реакция ограничивается диффузией алюминия в титановый слой. Диффузии титана в направлении алюминия препятствуют оксидные пленки, находящиеся на поверхности металлических фольг. Дальнейший нагрев сопровождается разрушением оксидного слоя и возникновением мелких «узлов» алюминид титана. При взаимодействии жидкого алюминия с титаном,

находящимся в твердом состоянии, включения интерметаллидной фазы растут, образуя сплошной слой.

Таким образом, реакционное спекание является длительным процессом и поиск решений, позволяющих ускорить формирование композитов типа « $Ti-Al_3Ti$ », является актуальной прикладной задачей. В качестве одного из эффективных ее решений можно рассматривать сварку взрывом с последующей термической обработкой материалов [129-134]. Очистка пластин от оксидов кумулятивной струей может быть эффективна с позиции ускорения реакции между алюминием и титаном на первых этапах реакционного спекания. Кроме того, возникшие при сварке взрывом вихревые построения уже содержат микрообъемы интерметаллида, которые впоследствии выполняют функцию центров роста триалюминида титана [135-138].

В работе [139] были найдены оптимальные условия термической обработки сваренного взрывом трехслойного композита «ВТ1-0 – АД1 – ВТ1-0». Исследовали пакеты, полученные в процессе спекания заготовок в диапазоне температур от 560 до 630 °С. Максимальная толщина интерметаллидных прослоек была достигнута после отжига пакетов при 630 °С в течение 90 часов. Следует, однако отметить, что данная температура соответствует взаимодействию компонентов, пребывающих в твердом состоянии. Для ускорения реакции между алюминием и титаном рациональна обработка при температуре, существенно превышающей температуру плавления алюминия [98].

Большой объем исследований композитов системы  $Al-Ti$  был проведен сотрудниками Волгоградского государственного технического университета. В работе [140] рассмотрены процессы, развивающиеся в многослойных материалах в условиях выдержки при 675, 700 и 750 °С. Показано, что после 4...6 часов термической обработки формируется структура из титановых прослоек и дисперсных частиц соединения  $Al_3Ti$ .

Подробно стадии зарождения и формирования триалюминида титана в процессе отжига материалов при температуре 700 °С рассмотрены в работе [141]. Экспериментально установлено, что прослойки интерметаллида толщиной ~ 2 мкм

формируются уже после 10 минутной выдержки. При этом отдельные частицы алюминиды титана зафиксированы в алюминиевом слое на глубине около 5 мкм. Увеличение длительности отжига до одного часа способствует росту сплошного слоя интерметаллида толщиной до 8 мкм и формированию отдельных частиц соединения  $Al_3Ti$  на глубине  $\sim 20...50$  мкм. После 3 часов термической обработки толщина дисперсно-упрочненного слоя достигла 450...500 мкм. Максимальная объемная доля интерметаллидных частиц была зафиксирована после 4 часов нагрева.

Повышение температуры отжига до 750 °С сопровождается ускорением процессов зарождения и роста интерметаллидной фазы [142]. Так, например, слой триалюминиды титана толщиной 8 мкм и дисперсные включения на глубине 20...50 мкм в алюминиевом слое были зафиксированы уже после 30 минут выдержки. Однако после 4 часов отжига при 750 °С начинает формироваться новая богатая титаном фаза  $TiAl$ .

Другие методы производства композитов типа « $Ti-Al_3Ti$ » основаны на холодной или горячей прокатке многослойных пакетов с последующим реакционным спеканием [143-147]. В качестве недостатка, характерного для указанных процессов, следует отметить их большую длительность.

#### **1.4.2 Интерметаллидные сплавы, упрочненные керамическими фазами**

В настоящее время проблема разработки новых материалов для изготовления ответственных деталей газотурбинных двигателей является одной из ключевых в области самолетостроения. Материалами, традиционно используемыми в отмеченной отрасли, являются сплавы на железо-никелевой и кобальтовой основах, обладающие повышенными показателями жаропрочности и жаростойкости [148]. Существенным их недостатком является высокий удельный вес. Улучшить этот показатель можно путем замены «тяжелых» сплавов интерметаллидами, в состав

которых входит алюминий. Одним из сплавов такого типа является алюминид никеля ( $Ni_3Al$ ) [149].

Сплавы на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  рекомендуются для изготовления деталей газотурбинных двигателей, работающих при температурах 900 – 1250 °С. Однако замена указанных выше жаропрочных сплавов алюминидом никеля не позволяет существенно снизить вес конструкций [150]. Обладающие меньшим удельным весом алюминиды титана являются наиболее перспективными материалами для решения отмеченных задач [14]. Сплавы на основе  $\alpha_2-TiAl$  и  $\gamma-TiAl$  характеризуются такими свойствами как высокая удельная прочность и жесткость при повышенных температурах [151]. Эти обстоятельства объясняют сложившиеся приоритеты в области исследования и применения отмеченных сплавов [152-156].

Повышенное внимание в современной литературе уделяется также сплавам, состоящим из смесей  $\alpha_2+\gamma$  фаз [10, 69, 153, 157]. Их микроструктурой и свойствами можно управлять, варьируя содержанием основных компонентов и используя термическую обработку [10, 69]. В качестве альтернативного метода упрочнения алюминиды титана в ряде работ рассматривается подход, связанный с формированием композиционных материалов на основе интерметаллидов.

Многие исследователи указывают на возможность повышения физических, химических и механических характеристик алюминидов титана путем армирования их твердыми частицами [158-162]. В большинстве случаев частицы армирующей фазы равномерно распределяют в интерметаллидной матрице. В качестве упрочняющих частиц предлагается использовать такие соединения, как  $TiC$  [162-164],  $Ti_2AlC$  [164-166],  $TiB_2$  [167],  $SiC$  [168, 169], а также различные типы оксидов [162] и нитридов [170, 171].

Свойствами композитов можно эффективно управлять, изменяя объемную долю упрочняющей фазы и состав частиц. В работе [159] был проведен анализ структуры и свойств материалов, упрочненных частицами  $TiB_2$ ,  $TiC$  и  $B_4C$ . Содержание упрочняющей фазы варьировалось в диапазоне от 10 до 50 %. Было показано, что армирование интерметаллидной матрицы керамическими частицами сопровождается увеличением предела текучести материала при растяжении и модуля

Юнга вне зависимости от состава и количественного содержания упрочняющей фазы. Однако наилучший эффект был достигнут при введении в интерметаллидную матрицу повышенного количества  $TiC$ . При этом следует отметить, что процесс спекания сопровождался фазовыми переходами, приводящими к формированию частиц соединения  $Ti_3AlC$  характерной игольчатой формы.

В работе [164] было показано, что результатом взаимодействия между карбидом  $TiC$  и интерметаллидной матрицей также может быть формирование соединения типа  $Ti_2AlC$ . Фазовые превращения, приводящие к его появлению, происходят при 1200 °С [165]. При условии формирования полностью ламельной структуры максимальная прочность на сжатие композитов, упрочненных частицами  $Ti_2AlC$ , может достигать 1678 МПа.

Армирование керамическими частицами оказывает положительный эффект также и на трещиностойкость материалов. Авторами работы [163] было показано, что при добавлении 5 %  $TiC$  в сплав на основе  $\gamma-TiAl$  трещиностойкость материала возрастает почти на 45 %. При этом максимальная прочность достигается при введении в материал 10 % упрочняющих частиц.

Увеличение объемной доли твердых частиц до 20 – 40 % положительно отражается на износостойкости интерметаллидных сплавов. Однако в присутствии соединения  $Ti_2AlC$  износостойкость композита возрастает лишь при максимальном содержании частиц упрочняющей фазы (40 %) [166]. Отмеченный эффект был зафиксирован при испытаниях материала в условиях сухого трения скольжения.

Одно из достоинств, характерных для материалов типа « $\gamma-TiAl - TiB_2$ », связано с их прочностными свойствами как при комнатной, так и при повышенной температурах. Максимальные значения прочности соответствуют композиции с 10 % упрочняющей фазы [167].

Введение в материал частиц карбида  $SiC$ , как правило, способствует росту удельной прочности интерметаллидного сплава, однако негативно отражается на уровне его жаростойкости [166]. Присутствие частиц оксидов также является структурным фактором, благоприятно отражающимся на прочностных свойствах композитов с гамма-алюминидной матрицей. Так, например, в работе [162]

упрочняющая фаза  $Al_2O_3$  была синтезирована *in situ* в процессе спекания смеси порошков  $Ti$ ,  $Al$  и  $TiO_2$  в присутствии 2, 6, 10 и 22 вес. %  $Nb_2O_5$ .

Экспериментально установлено, что увеличение количества  $Nb_2O_5$  является фактором, способствующим росту твердости спеченных композитов. Значения ударной вязкости и прочности на изгиб такого рода материалов с ростом содержания  $Nb_2O_5$  до 6 вес. % увеличиваются. При большем содержании оксида ниобия отмеченные показатели снижаются. Максимальные значения прочности на изгиб и вязкости разрушения анализируемых материалов составили 398,5 МПа и 6,99 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно.

Повышению прочностных характеристик сплава на основе  $TiAl$  способствует добавление частиц  $Ti_2AlN$  [170]. При введении в алюминид титана уже 3 об. % этой фазы прочность композита на сжатие возрастает с 1134 до 1654 МПа, а пластичность с 17,4 % до 22,5 %. Это на 46 % и 29 % соответственно выше по сравнению с аналогичными показателями, характерными для неармированного сплава.

Анализ приведенных выше результатов позволяет сделать вывод о том, что замена интерметаллидных сплавов композитами с  $\gamma$ - $TiAl$  матрицей, армированной керамической фазой, может быть эффективным решением проблемы улучшения комплекса механических свойств материалов, эксплуатирующихся при повышенных температурах. Однако по-прежнему актуальными являются задачи по выбору оптимального химического состава, количества армирующей фазы и характера ее распределения в материале.

### **1.4.3 Композиции с поверхностными интерметаллидными слоями**

Несмотря на ряд преимуществ, характерных для интерметаллидных сплавов на основе алюминия и титана, до сих пор не решены проблемы, связанные промышленным применением этих материалов. В предыдущих разделах отмечалась повышенная хрупкость интерметаллидов, ограничивающая возможность их использования как материалов конструкционного назначения. В некоторых случаях предлагается использовать интерметаллиды в качестве упрочняющих и защитных

покрытий на поверхности заготовок из конструкционных материалов, в частности из титановых сплавов.

Титан и сплавы на его основе являются важнейшими конструкционными материалами, используемыми в таких отраслях промышленного производства, как авиа- и ракетостроение, химическое машиностроение, морское судостроение. Широкое применение титана обусловлено комплексом его химических, физических и механических свойств, среди которых особое значение имеют низкая плотность, высокая механическая прочность, коррозионная стойкость. Однако в условиях эксплуатации, предполагающих фрикционное нагружение и (или) воздействие высоких температур, титан малоприспособен вследствие его активного взаимодействия с газами атмосферы, заметной ползучести, а также явно выраженной склонности к схватыванию с контртелами при работе в парах трения. Одно из решений отмеченных проблем основано на формировании на деталях из титановых сплавов защитных покрытий, способных предотвратить окисление и катастрофический износ рабочих поверхностей. Нанесение интерметаллидных слоев может в значительной степени улучшить свойства титана и сплавов на его основе, а также расширить области применения этих материалов.

В работе [172] было показано, что значения прочности и пластичности заготовок из псевдо- $\alpha$ -титанового сплава снижаются при формировании на них покрытия состава  $Al_3Ti$ . С увеличением толщины покрытий степень их негативного влияния возрастает. Так, например, образование покрытия толщиной 35 мкм приводит к снижению предела текучести на 12 % и уровня пластичности на 8 % по сравнению с исходным сплавом. В то же время испытания образцов с покрытием при температуре 600 °С показали повышение пластичности материала на 11,5 %. Таким образом, зафиксированные экспериментально результаты свидетельствуют о рациональности использования интерметаллидных покрытий в условиях воздействия повышенных температур.

В работе [173] был проведен анализ влияния градиентных интерметаллидных покрытий, содержащих фазы  $Al_3Ti$ ,  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ , на ползучесть титанового сплава *Timetal* 1100. При 600 °С долговечность материала с интерметаллидным покрытием

оказалась на 20 % выше, несмотря на малую толщину поверхностного слоя (до 16 мкм). При этом тонкая пленка интерметаллида практически не оказывала влияния на пластичность и усталостные свойства титанового сплава [174]. Для градиентных покрытий того же состава, но большей толщины (300 мкм) характерна повышенная износостойкость в условиях трения скольжения [175].

В работе [176] было показано, что особо высоким уровнем износостойкости обладают также покрытия на основе  $\gamma$ - $TiAl$  с небольшим количеством  $\alpha_2$ -фазы ( $Ti_3Al$ ). Коэффициент трения такого материала в 2 раза ниже по сравнению с титановым сплавом  $TC4$ , выступавшим в качестве основного металла. В то же время авторы работы [177] показали, что поверхностные слои, содержащие  $TiAl$  или  $Ti_3Al$ , обладают в 3-4 раза более высокой твердостью и износостойкостью по сравнению с технически чистым титаном. В работе [178] отмечается, что с уменьшением содержания алюминия в покрытии значения твердости и коэффициента трения материала снижаются, однако пластичность возрастает.

Важной характеристикой интерметаллидных покрытий, определяющей возможность их практического использования, является стойкость к окислению. Кроме соединения  $Al_3Ti$  повышенной жаростойкостью отличаются и другие интерметаллиды системы  $Ti-Al$ . Испытания покрытий, содержащих  $Al_2Ti$  и  $\gamma$ - $TiAl$ , показали возможность их надежной эксплуатации в течение 24 часов при температуре до 900 °C [179]. Следует отметить особо важную роль мелкозернистой фазы  $Al_2Ti$ , способствующей формированию оксида алюминия, который вносит основной вклад в защитные свойства покрытий.

Стойкость к окислению характерна также и для градиентных структур. Так, покрытие, содержащее фазы  $TiAl_3$ ,  $TiAl_2$ ,  $Ti_2Al_5$  и обогащенный алюминием  $TiAl$  (расположенные в указанной последовательности от поверхности к основному металлу), показало хорошие результаты при циклических испытаниях на окисление при 900 °C [180]. Прирост массы образцов был минимальным даже после 200 циклов термического нагружения. При этом следует подчеркнуть, что данные о стойкости к окислению покрытий, состоящих преимущественно из богатых титаном интерметаллидных фаз ( $Ti_3Al$  и  $\gamma$ - $TiAl$ ), в литературе практически отсутствуют.

Среди основных способов нанесения интерметаллидных покрытий на титан и его сплавы наиболее изученными являются алитирование титановой основы с последующей термической обработкой [172, 180-189], механическое легирование [190-192], магнетронное осаждение [174, 193], осаждение из паровой фазы [176, 194], лазерная наплавка [178, 195-197], холодное распыление [198-202] и др. Основным недостатком практически всех указанных способов является большая длительность процессов и малая толщина формируемых слоев. Так, например, толщина покрытий, получаемых методами алитирования и механического легирования, не превышает 150-200 мкм. Магнетронное напыление не позволяет получать покрытия толще 20 мкм. При этом следует учитывать, что тонкие покрытия не способны обеспечить надежную защиту титановых сплавов от окисления [174], а также малоэффективны в парах трения.

Наиболее эффективными способами нанесения покрытий являются высокоэнергетические методы, в том числе лазерная и электроннолучевая наплавка. В работах [178, 195-197] было показано, что, используя технологию лазерной наплавки, на поверхности заготовок из титанового сплава можно получать интерметаллидные слои толщиной до 1,5 мм.

## **Выводы по главе 1**

1. Интерметаллидные сплавы и композиты с включениями интерметаллидных фаз являются материалами, перспективными для использования в аэрокосмической промышленности, автомобилестроении, химическом машиностроении, сталелитейном производстве, энергетике и других областях, предъявляющих повышенные требования к прочности материалов, в том числе высокотемпературной, стойкости к окислению и коррозии. Среди сплавов на интерметаллидной основе особое место занимают алюминиды титана, сочетающие в себе указанные выше свойства и обладающие низким удельным весом. Перспективы применения алюминидов титана связывают с производством элементов конструкций авиационных

двигателей, а также формированием защитных покрытий и упрочняющих фаз в проектируемых композиционных материалах.

2. Эффективные подходы к решению проблемы повышения комплекса механических свойств сплавов на интерметаллидной основе основаны на использовании технологий легирования, изменении микроструктуры сплавов методами их термической обработки, а также на применении технологических процессов, обеспечивающих формирование в сплавах частиц упрочняющей фазы.

3. Интерметаллиды играют важную роль при разработке композитов конструкционного назначения. Созданные целенаправленно интерметаллиды выступают в качестве основных структурных составляющих, обеспечивающих уникальный комплекс механических свойств материалов. В то же время во многих случаях интерметаллиды являются побочными, часто нежелательными продуктами химических реакций, сопровождающих процессы формирования сварных соединений, биметаллов и композиционных материалов. Предотвращение образования такого рода соединений, как правило, представляет собой трудно разрешимые задачи, связанные с необходимостью снижения опасности хрупкого разрушения материалов.

4. Для армирования металлических композиционных материалов интерметаллидными фазами используют несколько технологических схем. Равномерное распределение компактных интерметаллидных включений в металлических матрицах преимущественно обеспечивается при реализации *in situ* процессов формирования химических соединений в компактированных смесях, полученных по технологии порошковой металлургии. Анализ литературных данных свидетельствует о целесообразности получения слоистых композиционных материалов с упрочняющими интерметаллидными прослойками. Особое внимание уделяется технологическим процессам получения интерметаллических поверхностных слоев, обеспечивающих защиту металлических сплавов от изнашивания и высокотемпературного воздействия.

5. Формирование слоистых композитов рассматривается в качестве одного из рациональных подходов к решению проблемы повышения трещиностойкости материалов конструкционного назначения. Создавая рациональную слоистую

структуру с металлической и интерметаллидной составляющими, комбинируя в одном многослойном пакете как однородные, так и разнородные материалы, можно эффективно воздействовать на характер пластической деформации и разрушения материалов, управлять процессами распространения трещин в условиях статического, динамического и усталостного нагружения.

6. Основными методами формирования слоистых металл-интерметаллидных структур являются реакционное спекание, прокатка в сочетании с отжигом, сварка взрывом с последующей термической обработкой. Указанные технологические процессы используются для изготовления композитов из металлических компонентов, вступающих в химическую реакцию при повышенных температурах. Интерес специалистов вызывают особенности взаимодействия компонентов в парах «титан – железо», «титан – алюминий», «никель – алюминий», «алюминий – магний», «железо – алюминий» и пр. Особый интерес представляет пара «алюминий – титан», при реакционном взаимодействии которой формируется композит « $Ti-Al_3Ti$ », характеризующийся высоким уровнем свойств.

7. Формирование на поверхностях металлических заготовок слоев интерметаллидного типа является рациональным технологическим решением проблемы повышения сопротивления коррозии и окислению элементов конструкций, находящихся в контакте с агрессивной средой. Среди множества способов нанесения защитных слоев наиболее эффективны высокоэнергетические процессы, в том числе лазерная и электроннолучевая наплавка порошковых смесей. Для увеличения показателей износостойкости титановых сплавов целесообразно использовать технологические процессы, обеспечивающие возможность формирования поверхностных интерметаллидных слоев повышенной толщины.

## **ГЛАВА 2 ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛОВ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ**

Биметаллы и композиционные материалы с металлической матрицей являются распространенными и широко востребованными современной промышленностью. Выбор материалов для изготовления композитов определяется областью их применения. Так, например, промышленное использование такой пары разнородных материалов, как титан-сталь, для изготовления труб и коррозионностойких конструкций является экономически оправданным решением, позволяющим снизить стоимость конечного изделия за счет уменьшения в нем объемной доли дорогостоящего титана. Другим примером является пара сталь-медь, используемая для изготовления плакированных электрододержателей сверхмощных дуговых сталеплавильных электропечей с целью частичной замены меди в дорогостоящих многотонных конструкциях.

Помимо биметаллов, востребованы также композиционные материалы, состоящие из более чем двух слоев однородных или разнородных материалов. Создание многослойных структур является эффективным решением проблемы повышения эксплуатационных свойств материалов конструкционного назначения. Так, на примере комбинирования однородных и разнородных стальных пластин уже была показана эффективность формирования материалов такого типа [106, 108, 109, 203].

Одной из наиболее простых и высокопроизводительных технологий создания слоистых композиций является сварка взрывом, позволяющая соединять как однородные [204-206], так и разнородные материалы [207, 208]. Как правило, считается, что сварка взрывом является методом соединения материалов в твердом состоянии. Однако процессы, развивающиеся в тонких слоях металла, находящегося в непосредственной близости от границ раздела, могут вызывать локальное плавление и химическое взаимодействие соединяемых материалов. Характер взаимодействия определяется в первую очередь элементным составом свариваемых

заготовок. Наиболее простым случаем является формирование слоистых композиционных материалов, состоящих их слоев одинакового или близкого состава. В этом случае химическое взаимодействие между соединяемыми материалами можно исключить. Однако зачастую сварке взрывом подвергаются пары, при соединении которых образуются интерметаллидные соединения. В зависимости от области применения биметаллов и многослойных материалов интерметаллиды могут вводиться в структуру материала намеренно, либо являться нежелательным продуктом взаимодействия исходных элементов. Таким образом, оценка возможности образования интерметаллидов при сварке взрывом является важной задачей.

В данном разделе на примере модельных материалов, в качестве которых были выбраны композиции, состоящие из слоев одинакового или близкого состава, показано, как многослойность структуры влияет на комплекс механических свойств материалов [204]. Далее проанализирована роль интерметаллидной составляющей, возникающей на границах раздела при формировании многослойных материалов из разнородных сплавов [207, 209, 210]. Такой подход позволил отдельно оценить вклад межслойных границ и находящихся на них интерметаллидов в свойства слоистых композиционных материалов на металлической основе.

## **2.1 Сварка взрывом металлических материалов близкого химического состава**

### **2.1.1 Слоистые композиционные материалы типа «ВТ23 – ВТ14»**

Титан и титановые сплавы являются материалами конструкционного назначения, широко используемыми в авиастроении, судостроении, химическом машиностроении, медицине и других отраслях промышленного производства, которые предъявляют повышенные требования к сочетанию механических и физико-химических характеристик [211]. Одно из основных преимуществ титановых сплавов состоит в их низком удельном весе, который в совокупности с повышенными прочностными и усталостными свойствами, а также отличной коррозионной

стойкостью обеспечивает надежную эксплуатацию изделий из титановых сплавов в различных условиях внешнего нагружения [212].

Важнейшим показателем качества титановых сплавов конструкционного назначения, является уровень их прочностных свойств. В настоящее время для упрочнения титана и его сплавов используются методы, основанные на легировании, термической обработке и интенсивной пластической деформации [213-216]. Отмеченные способы позволяют в широких пределах изменять значения предела прочности и предела текучести титана и сплавов на его основе. Можно отметить, что предел прочности технически чистого титана, как правило, не превышает 450 МПа, тогда как прочность титановых сплавов может достигать 1200 МПа. Термическая обработка некоторых высокопрочных титановых сплавов позволяет повысить предел прочности до 1500 МПа [58]. Равноканальное угловое прессование обеспечивает возможность повышения предела прочности титана технической чистоты в 2,5 раза [213-216]. Существенным недостатком отмеченных технологий упрочнения является снижение пластичности и ударной вязкости материалов, что негативно влияет на надежность изготовленных из них изделий.

Один из подходов к решению отмеченной выше проблемы основан на использовании слоистых композитов [217], которые по сравнению с монолитными материалами при одинаковом уровне прочности обладают более высокими показателями ударной вязкости, трещиностойкости и усталостной долговечности [106]. Повышенный уровень сопротивления развитию трещин многослойных металлических материалов в условиях статического, динамического и усталостного нагружения обеспечивается благоприятным влиянием межслойных границ раздела, которые препятствуют образованию трещин, снижают скорость их продвижения, изменяют траекторию распространения, повышают энергоемкость процесса разрушения материала [106]. Часть энергии, необходимой для разрушения материала, в слоистых композитах расходуется на распространение трещин вдоль границ раздела и перезарождение дефектов в каждом новом слое.

На практике может быть использовано несколько технологических процессов изготовления слоистых композитов. Такие технологии, как прокатка [143, 218-

222] и диффузионная сварка [91, 219, 223] применяются при производстве композитов достаточно давно. В последние десятилетия в качестве эффективной технологии формирования многослойных структур рассматривается сварка материалов взрывом [208-210, 224, 225]. Среди различных способов получения композитов сварка взрывом занимает особое положение. На примере различных по составу сталей было показано, что формирование слоистых композитов путем сварки взрывом позволяет значительно повысить ударную вязкость материала, улучшить его сопротивление росту трещин и при этом в значительной степени увеличить прочностные свойства [108, 109, 203]. Упрочнение материалов в процессе их сварки взрывом обусловлено пластической деформацией соударяющихся с высокой скоростью пластин и резким увеличением количества дефектов дислокационного происхождения вблизи межслойных границ [224, 226, 227].

Таким образом, применение сварки взрывом для формирования слоистых композитов на основе титана может рассматриваться в качестве эффективного подхода к проблеме получения высокопрочных, легких и надежных конструкционных материалов. В данном разделе дается оценка возможности использования сформированных сваркой взрывом многослойных композиций и обсуждается вклад межслойных границ в формирование свойств конструкционных материалов на титановой основе.

*Описание технологии изготовления материалов со слоистым строением и методы их исследования*

Семислойный композит был получен методом сварки взрывом по схеме с параллельным расположением титановых пластин. Расстояние между заготовками составляло 1 мм (рисунок 2.1). В качестве исходных материалов использовали четыре пластины из титанового сплава ВТ23 (0,56 % Fe, 0,85 % Cr, 1,74 % Mo, 4,58 % V, 4,54 % Al (вес. %), остальное - Ti) и три пластины из сплава ВТ14 (0,29 % Fe, 3,1 % Mo, 1,45 % V, 4,91 % Al (вес. %), остальное - Ti). Оба материала относятся к  $\alpha+\beta$ -сплавам титана мартенситного класса. Друг от друга они отличаются количеством  $\beta$ -стабилизаторов. Толщина пластин из сплавов ВТ23 и ВТ14 составляла 1,5

и 0,6 мм соответственно; значения длины и ширины всех заготовок были одинаковыми (100×50 мм). В качестве взрывчатого вещества использовали аммонит 6ЖВ (слои толщиной 30 мм).

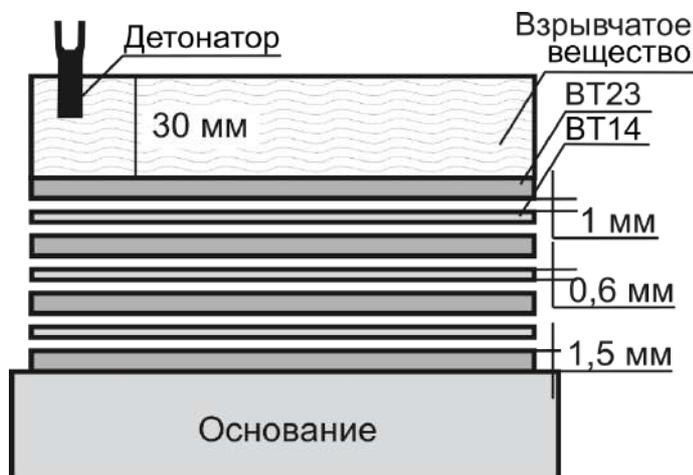


Рисунок 2.1 - Схема сварки взрывом семислойного композита «ВТ23 - ВТ14»

Структурные исследования проводили с использованием светового микроскопа *AxioObserver Z1m (Carl Zeiss)* и сканирующего электронного микроскопа *EVO 50 XVP (Carl Zeiss)*, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским анализатором. Образцы для структурных исследований вырезали вдоль направления движения точки контакта и запрессовывали в полимерный материал на установке *SimpliMet 1000 (Buehler)*. Поверхности микрошлифов готовили по стандартной методике, основными этапами которой являлись шлифование абразивными шкурками на основе карбида кремния с размером зерен от 100 до 5 мкм (*P150 – P2500, ISO 6344*) и полирование на фетровых кругах с использованием оксида алюминия с размером зерна 3 мкм. Тонкое полирование осуществляли с использованием коллоидного раствора диоксида кремния с размером зерна 0,04 мкм. Операции шлифования и полирования выполнялись на оборудовании *LaboPol-5 (Struers)*. Микроструктуру титановых сплавов выявляли травлением раствором 5 %  $HNO_3$ , 3 %  $HCl$  и 2 %  $HF$  в воде. Тонкую структуру границ раздела и прилегающего к ним материала изучали с использованием просвечивающего электронного микроскопа *Tecnai G2 20*. Для подготовки фольг на установке *Struers Minitom* вырезали пластины толщиной ~ 0,4 мм, которые абразивными шкурками утоняли до ~ 100 мкм. С

использованием алмазных паст зернистостью от 5 до 1 мкм на поверхности полученных заготовок вышлифовывали сферические углубления. Финишное полирование лунок выполняли суспензией на основе оксида алюминия с размером частиц абразива 0,05 мкм. Операции шлифования и полирования лунок осуществляли на установке *Gatan Dimple Grinder Model 656*. Окончательное утонение фольг было проведено на установке ионного полирования *Gatan PIPS model 659*. На этом этапе поверхность материала бомбардировалась ионами аргона, ускоренными высоким напряжением (до 5 кВ). Окончательная очистка фольг выполнялась при напряжении 0,5 кВ.

Микротвердость материалов измеряли на полуавтоматическом приборе *Wolpert Group 402 MVD*. Нагрузка на алмазный индентор составляла 50 г. Механические свойства материала оценивали при испытаниях на растяжение и ударный изгиб. Прочность при растяжении определяли на испытательной машине *Instron 3369*. Образцы размерами 100×8×4 мм нагружались в направлении, параллельном границам раздела. Среднее значение прочности на разрыв рассчитывали на основании результатов 5 измерений. Ударную вязкость определяли на маятниковом копре *Metrocom*, максимальная энергия удара которого составляла 300 Дж. Ударным испытаниям подвергали образцы Шарпи (55×10×5 мм) с V-образными концентраторами. Нагрузку прикладывали в направлении, перпендикулярном слоям.

#### *Структурные исследования слоистых материалов*

Общий вид семислойного композита «ВТ23 - ВТ14» представлен рисунке 2.2. Границы раздела сваренных взрывом разнородных титановых сплавов имели волнообразную форму и характеризовались наличием вихрей вблизи гребней и впадин волн. Результаты измерений амплитуды ( $A$ ) и длины ( $\lambda$ ) волн на различных сварных швах приведены на рисунке 2.3, а. Следует отметить, что значения  $A$  и  $\lambda$  четных швов больше по сравнению с нечетными. При продвижении от верхней межслойной границы к нижней прослеживается тенденция к затуханию волн.

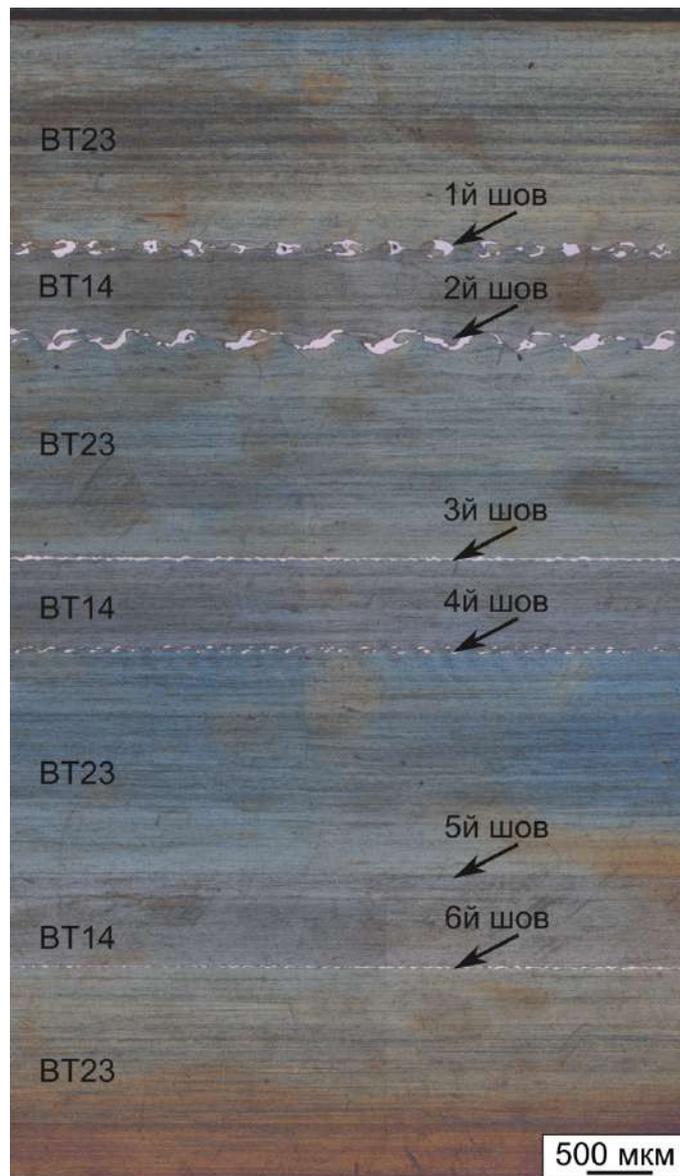


Рисунок 2.2 – Общий вид семислойного композита «BT23 – BT14»

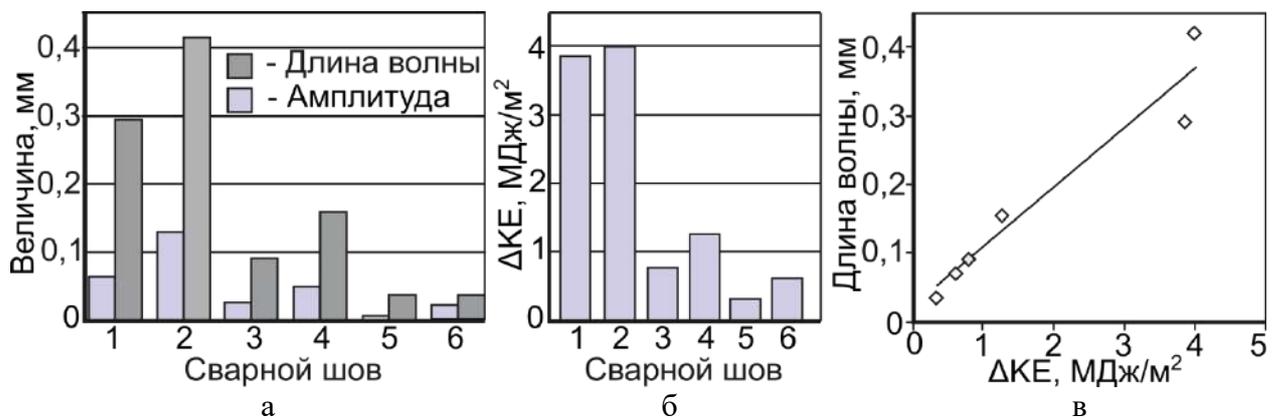


Рисунок 2.3 – Графики, иллюстрирующие изменение длины волны и амплитуды (а) и потерю кинетической энергии (б, в) в различных сварных швах композита «BT23 – BT14»

Периодическое изменение параметров  $A$  и  $\lambda$  можно объяснить на основе представлений *K. Hokamoto* с соавторами [228], показавшими, что при сварке многослойного композита одним зарядом взрывчатого вещества проявляется линейная зависимость параметров  $A$  и  $\lambda$  от кинетической энергии, теряемой при столкновении пластин ( $\Delta KE$ ). Величину  $\Delta KE$  можно найти, используя уравнение [229]:

$$\Delta KE = \frac{m_D m_C V_P^2}{2(m_D + m_C)}, \quad (2.1)$$

где  $m_D$  - масса метаемой пластины (пластин) на единицу площади,  $m_C$  - масса пластины (пластин), находящейся под метаемой на единицу площади,  $V_P$  - скорость соударения. Очевидно, что для каждой следующей границы раздела значение  $m_D$  будет больше, чем для предыдущей.

Скорость  $V_P$  уменьшается для каждой следующей границы согласно уравнению [228]:

$$V_{P2} = \frac{m_D}{m_D + m_C} V_{P1}, \quad (2.2)$$

где  $V_{P1}$  - скорость столкновения пластин при формировании текущего сварного шва,  $V_{P2}$  - скорость столкновения заготовок на следующей границе.

Таким образом, скорость столкновения пластин уменьшается при сварке каждого последующего шва. Если масса всех пластин одинакова, тогда величина  $\Delta KE$  будет постепенно уменьшаться при продвижении от верхнего сварного шва к нижнему. Однако, поскольку на четных и нечетных границах раздела масса сталкивающихся пластин  $m_C$  различна вследствие разной толщины пластин из сплавов ВТ23 и ВТ14, значение  $\Delta KE$  будет колебаться, как показано на рисунке 2.3, б. На рисунке 2.3, в приведен график зависимости  $\lambda$  от  $\Delta KE$ , в соответствии с которым длина волны линейно связана с потерями кинетической энергии  $\Delta KE$  с некоторым отклонением в области больших значений  $\Delta KE$ .

В процессе сварки взрывом в точке соударения пластин достигаются высокие давления, а также скорости нагрева и охлаждения. Эти обстоятельства лежат в основе существенных структурных преобразований в поверхностных слоях материала, прилегающих к границам раздела. Результатом этих преобразований является

формирование зон с сильно деформированной структурой и локально расположенных вихрей (переплавленных зон).

Примеры сильнодеформированной структуры с полосами локализованного пластического течения представлены на рисунке 2.4.

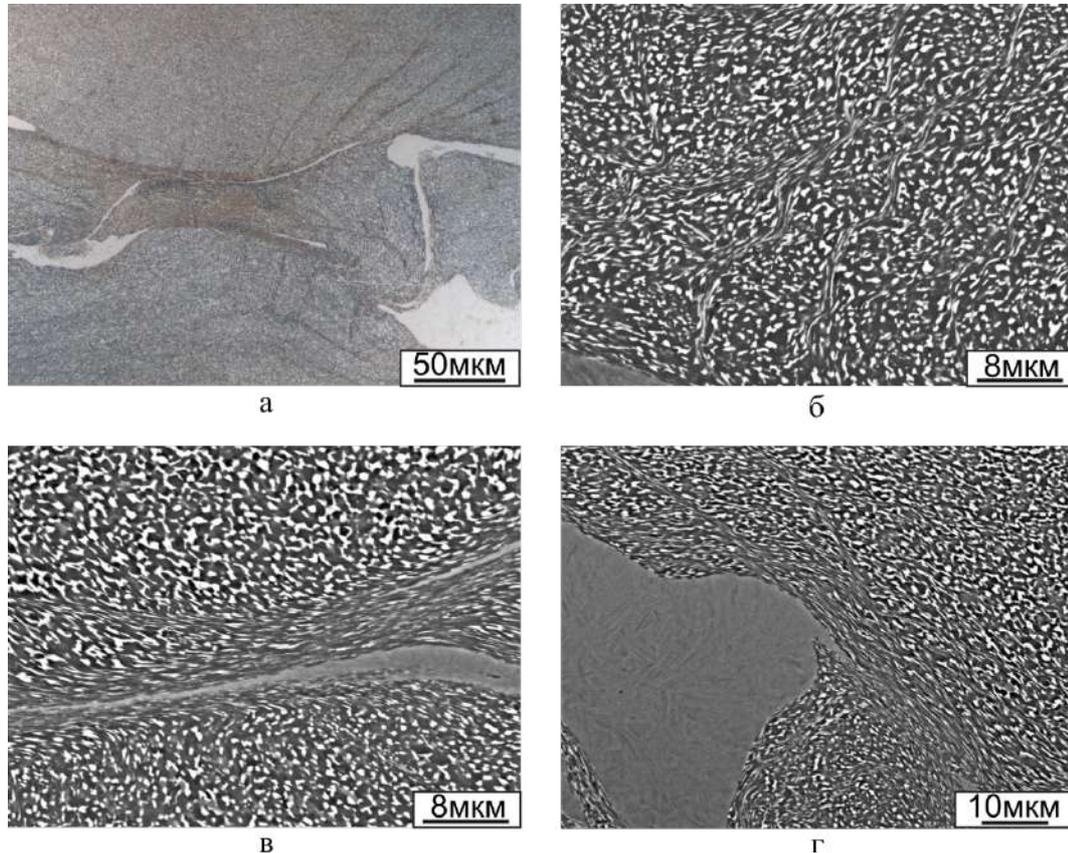


Рисунок 2.4 – Полосы локализации пластического течения в сваренном взрывом композите «ВТ23 – ВТ14». а – снимок, полученный методом оптической металлографии; б, в, г – РЭМ изображения материала

Образование полос сдвига характерно для процессов высокоскоростного соударения металлических пластин [230]. Формирование структурных дефектов этого типа обычно происходит в материалах с низкой прокаливаемостью, низкой теплопроводностью, высокой чувствительностью к скорости деформации и высокой склонностью к термическому разупрочнению [231]. Титан и его сплавы обладают всеми отмеченными выше характеристиками. Адиабатический сдвиг в них является естественной реакцией на динамическое нагружение. Полосы сдвига формировались преимущественно в первой, второй и третьей пластинах, максимально нагруженных при сварке взрывом (рисунок 2.4, а, б). С приближением к

межслойным границам расстояние между полосами сдвига значительно уменьшается. На некоторых участках сварного шва промежутки между отдельными полосами сдвига почти исчезали, а узкие полосы сдвига сливались в более широкие, ориентированные параллельно границам раздела слоев (рисунок 2.4, в, г).

Исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что к локально деформированным зонам прилегает менее деформированный материал (зона 1 и зона 2 на рисунке 2.5 соответственно).

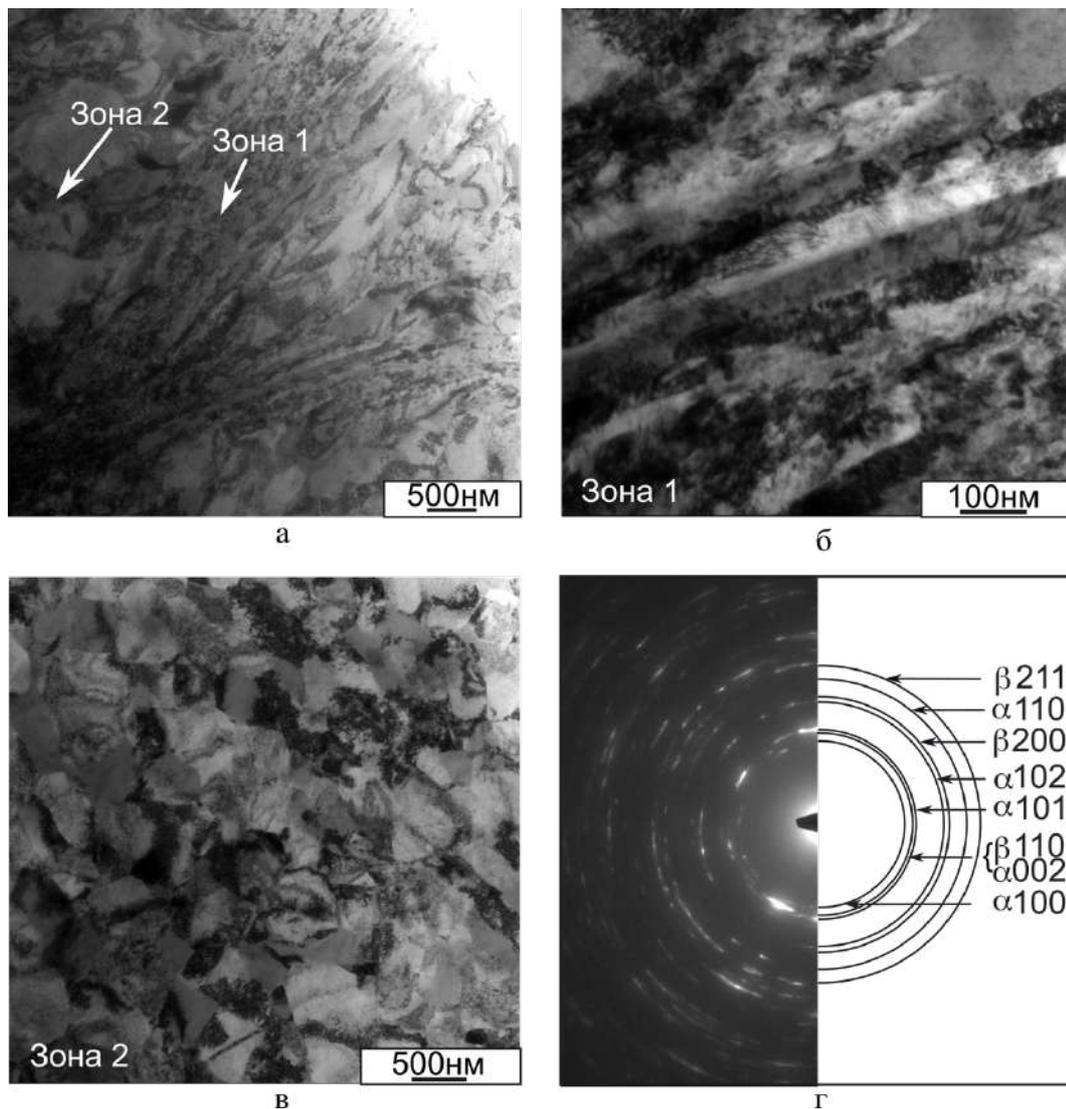


Рисунок 2.5 – Микроструктура полосы адиабатического сдвига и прилегающего к ней материала. а – общий вид; б – микроструктура зоны 1, отмеченной стрелкой на рисунке а; в – микроструктура зоны 2, отмеченной стрелкой на рисунке а; г – электронная дифракция, соответствующая зоне 1

Полосы сдвига характеризуются удлинением титановых зерен в направлении деформации (рисунок 2.5, зона 1). Подобное явление наблюдалось авторами

работы [232] при изучении полос локализации пластического течения в сплаве *Ti6Al4V*. Наблюдаемое в полосах сдвига измельчение структуры и формирование субзерен является результатом интенсивного нагрева материала.

Механизм формирования структуры в полосах сдвига был предложен несколькими специалистами, включая *М.А. Meyers* с соавторами [233]. Согласно их представлениям, деформация материала с однородным распределением дислокаций начинается с преобразования их в вытянутые дислокационные ячейки. По мере развития деформационных процессов и увеличения разориентации дислокационных ячеек на их месте формируются вытянутые субзерна. В конечном итоге удлиненные субзерна преобразуются в равноосные микрзерна. В анализируемом нами случае развития рекристаллизационных процессов не зафиксировано. Методом трансмиссионной электронной микроскопии наблюдали формирование дислокационных построений субзеренного типа.

Признаки деформации наблюдались также в насыщенных дислокациями зонах, прилегающих к полосам сдвига и обозначенных на рисунке 2.5 символом 2. На рисунке 2.5, в можно наблюдать формирование скоплений (клубков) дислокаций, а также энергетически более выгодных построений в виде дислокационных стенок.

Каких-либо фазовых превращений в полосах локализации пластического течения не наблюдалось, о чем свидетельствует анализ дифракционной картины, представленной на рисунке 2.5, г. Фазовый состав материала в полосах сдвига и прилегающего к ним материала был одинаковым и соответствовал смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -*Ti*.

Другая особенность строения межслойных границ заключалась в формировании зон перемешивания сплавов (рисунок 2.6, а, б). Вследствие турбулентного движения материалов в процессе их перемешивания указанные микрообъемы обычно называют «вихрями». Результаты энергодисперсионного анализа надежно подтвердили смешивание двух сплавов в вихрях (таблица 2.1). Количество легирующих элементов в этих зонах было промежуточным между сплавами ВТ23 и ВТ14.

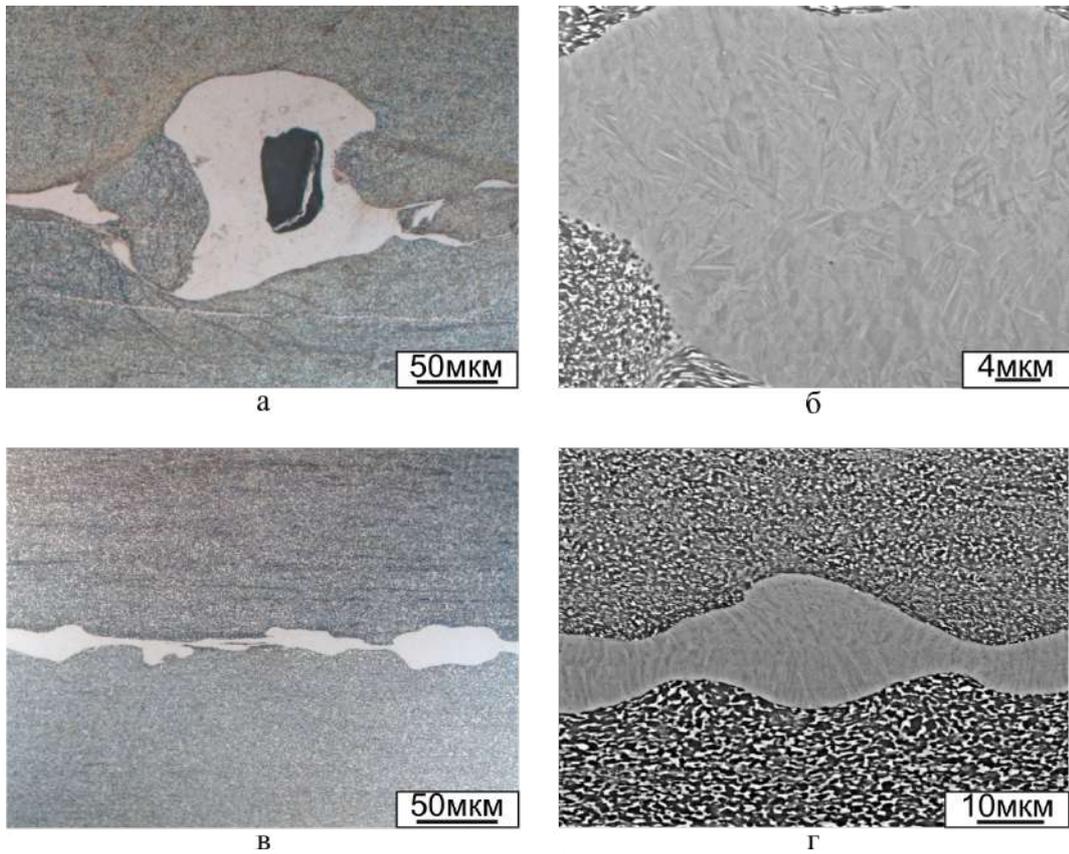


Рисунок 2.6 – Структура закаленных вихрей, сформированных на границе раздела пластин VT23 и VT14. а, в – световая микроскопия; б, г – РЭМ изображения сплавов

Таблица 2.1 – Элементный состав сплавов VT14 и VT23 и материала вихревой зоны вблизи межслойной границы, вес. %

Зона анализа	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Mo</i>
Сплав VT23	86,12	4,68	4,81	1,1	0,6	2,7
Сплав VT14	91,04	4,2	-	-	-	4,76
Вихревая зона	89,55	4,47	2,3	0,4	-	3,28

Максимальное количество вихрей было сформировано на верхних, более развитых волнообразных границах. К настоящему времени предложено несколько гипотез, описывающих механизмы образования вихрей, однако, ни одна из них не является общепринятой. Тем не менее не вызывает сомнений тот факт, что образование вихрей связано с сильной пластической деформацией материала в зоне соударения заготовок, нагревом локальных зон до температур, превышающих температуру  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения ( $880 \pm 50$  °C) и, возможно, температуру плавления титановых сплавов, и с последующим быстрым охлаждением перегретого материала. Сочетание отмеченных выше процессов привело к появлению в объеме быстро охлаждаемых вихрей структуры мартенситного типа, которая может быть

представлена метастабильной гексагональной ( $\alpha'$ ) или орторомбической ( $\alpha''$ ) фазами (рисунок 2.6 и 2.7, а).

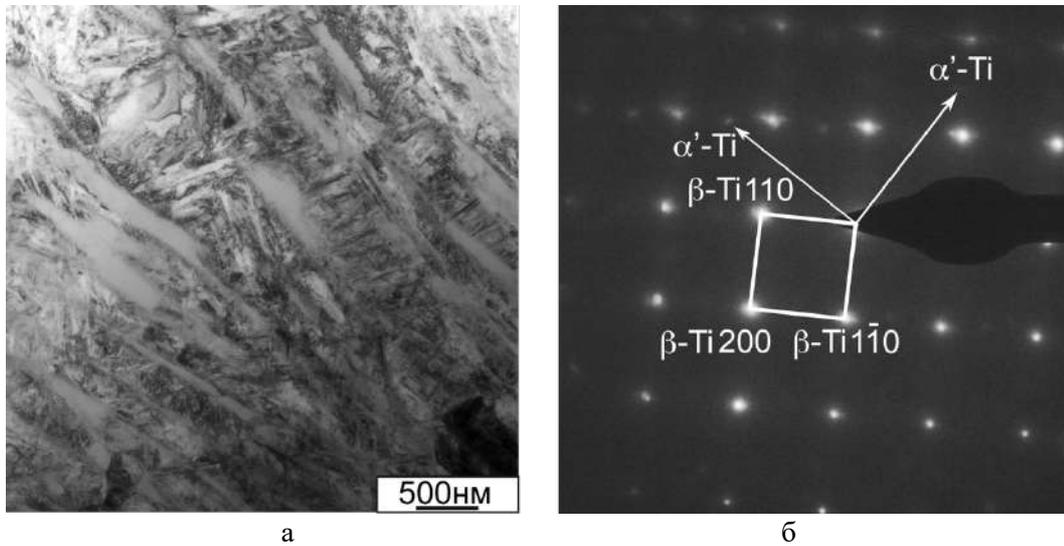


Рисунок 2.7 – Результаты исследований вихревых зон методом ПЭМ. а – структура вихревой зоны; б – электронная дифракция участка, зафиксированного на рисунке а.

Электроннограммы, полученные при анализе отдельных кристаллитов, показывают, что в вихревых зонах содержатся различным образом ориентированные микрообъемы  $\beta$ -Ti и  $\alpha'$ -Ti (рисунок 2.7, б). Анализ диаграмм, описывающих превращения при непрерывном охлаждении, показывает, что образование  $\alpha''$ - и  $\alpha'$ -фазы в титановых сплавах VT23 и VT14 соответственно происходит, когда скорость охлаждения материала превышает  $10^2$  К/с. Результаты численного моделирования, представленные в работе [234], показали, что скорость охлаждения материалов в вихревых зонах при сварке взрывом может достигать  $10^7$  К/с. Это значение на пять порядков выше, чем скорость охлаждения, необходимая для образования метастабильных  $\alpha''$ - и  $\alpha'$ -фаз. Однако при смешении материалов VT23 и VT14, сопровождающимся разбавлением сплава VT23 титаном из менее легированного сплава, в вихрях была сформирована лишь метастабильная  $\alpha'$ -фаза. Количество  $\beta$ -стабилизаторов в вихрях оказалось недостаточным для образования фазы  $\alpha''$ -Ti.

Можно предположить, что значения температуры в вихрях значительно превышали температуру  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения. Ранее отмечалось, что в процессе сварки взрывом центральные части вихрей могут нагреваться до температуры плавления.

Этот факт подтверждается образованием пор и пустот в центре некоторых зон перемешивания, что может быть связано с усадкой материала при его кристаллизации (рисунок 2.6, а).

На нижних границах раздела многослойного композита были сформированы сплошные слои литого материала толщиной 10 - 15 мкм (рисунок 2.6, в, г). При этом заметного волно- и вихреобразования в этих швах не наблюдалось. Формирование литой структуры в прямых швах можно объяснить явлением, которое *G.R. Cowan* и *A.H. Holtzman* [235] назвали «*trapping of jetted metal*» или запираение (захват) металла, находящегося в струе. В том случае, когда весь материал, находящийся в струе, выносится из зоны взаимодействия свариваемых пластин, формируется безволновая граница раздела без заметных признаков оплавления. Однако во многих системах часть материала, находящегося в струе (а в некоторых случаях весь материал) сталкивается со свариваемыми пластинами перед зоной их соударения и в конечном итоге рециркулирует в этой зоне. Будет ли материал струи заперт в зоне соударения, зависит от первоначальной конфигурации, т. е. от угла наклона струи и колебаний этого угла. В частности, захват материала струи происходит в случае соударения двух параллельных пластин, одна из которых приводится в движение при сгорании взрывчатого вещества. При отсутствии колебаний запираение материала, находящегося в струе, приводит к образованию сплошного слоя оплавленного материала относительно равномерной толщины между двумя пластинами.

Формирование сплошного слоя литого типа в нашем случае объясняется небольшим углом соударения нижних пластин, при которых может быть реализован процесс захвата материала струи. Как было показано ранее (уравнение 2.2), скорость соударения заготовок уменьшается в направлении каждой последующей границы раздела многослойного материала. Следовательно, угол соударения, связанный со скоростью соударения зависимостью [236, 237], также уменьшается:

$$\beta_n = 2 \arcsin \left( \frac{V_n}{2V_{k(n-1)}} \right), \quad (2.3)$$

где  $\beta_n$  – угол соударения двух соседних пластин;  $V_n$  – скорость соударения пластин;  $V_{k(n-1)}$  – скорость точки контакта на предыдущей границе раздела.

Полученные результаты можно обобщить следующим образом. В процессе сварки взрывом зерна  $\alpha$ - и  $\beta$ -титана подвергаются пластической деформации. Наиболее интенсивно процессы структурных преобразований развиваются в поверхностных слоях, непосредственно прилегающих к границам раздела пластин ВТ23 и ВТ14, а также в полосах адиабатического сдвига. Тепло, выделившееся в процессе деформации пластин, приводит к интенсивному нагреву локальных участков вблизи границ раздела вплоть до температуры  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения титана и даже выше – до температуры плавления материала. Теплообмен с ненагретым окружающим материалом обеспечивает высокие скорости охлаждения, соответствующие реализации превращения по сдвиговому механизму и формированию мартенситной структуры ( $\alpha'$ -Ti).

#### *Механические свойства композитов «ВТ23-ВТ14»*

Распределение микротвердости в поперечном сечении композита показано на рисунке 2.8. Измерения выполняли путем нанесения дорожки уколов в направлении от пластины ВТ23 к пластине из ВТ14 через границу раздела между титановыми сплавами.

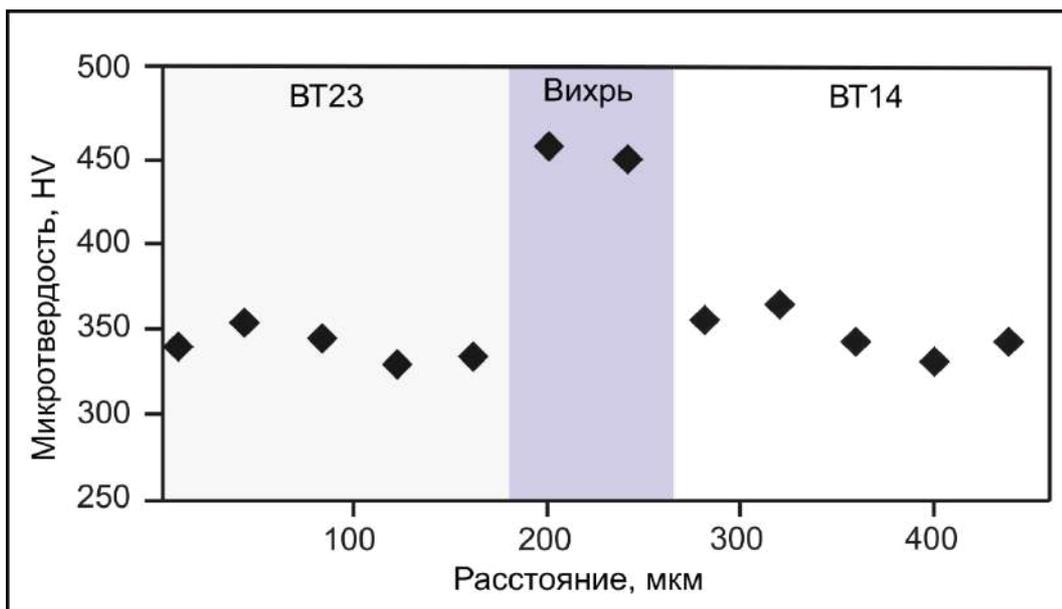


Рисунок 2.8 – Распределение микротвердости в поперечном сечении композита «ВТ23 - ВТ14»

Экспериментально заметного увеличения микротвердости, вызванного упрочнением материала вблизи границы раздела, не зафиксировано. Не наблюдали также существенного увеличения твердости, обусловленного наличием полос сдвига в сплавах. Отмеченный факт можно объяснить малой шириной сильно деформированных зон (максимум 10 мкм), которая оказалась меньше размеров отпечатков индентора. При этом в вихревых зонах с мартенситной структурой зафиксировано увеличение микротвердости до 450 *HV*, в то время как микротвердость титановых сплавов ВТ23 и ВТ14 была равна примерно 345 *HV*.

Прочность слоистого композита оценивали при проведении испытаний на растяжение. Ударную вязкость измеряли в процессе испытаний на трехточечный изгиб. Полученные результаты сравнивали с показателями исходных материалов, и данных, приведенных в литературе (рисунок 2.9). На диаграмме показано, что в зависимости от термической обработки предел прочности сплавов ВТ23 и ВТ14 варьируется в широких пределах (от 700 до 1570 МПа для ВТ23 и от 835 до 1370 МПа для ВТ14). Средние значения  $\sigma_b$  составляют 1075 и 1175 МПа для ВТ14 и ВТ23 соответственно. Предел прочности семислойного композита (1135 МПа) близок к этим значениям. Таким образом, можно сделать вывод о том, что сварка взрывом существенного влияния на прочностные свойства материалов не оказала.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что ударная вязкость семислойного композита «ВТ23 – ВТ14» в 3,5 раза выше, по сравнению с исходными титановыми сплавами. Подобный эффект ранее отмечали *К. Nokamoto* и др. [228], зафиксировавшие рост ударной вязкости сваренной взрывом высоко- и низкоуглеродистой стали в 1,7-4,3 раза по сравнению с исходным состоянием. *D.W. Kum* и др. [238], а также *S. Lee* с соавторами [239, 240] наблюдали существенный рост вязкости при формировании многослойных структур из высокоуглеродистой стали, а также композитов типа «никель – сталь» и «латунь – сталь».

Рост значений ударной вязкости обычно объясняется положительным влиянием границ раздела [238-240]. *S. Wodsworth* и *D.R. Leuer* [106] описали несколько механизмов повышения вязкости многослойных структур. Основные из них связаны с отклонением траектории трещин и продвижением их вдоль межслойных

границ, притуплением и «залечиванием» трещин, перераспределение напряжений в зонах распространения дефектов, релаксацией напряжений в результате пластического течения материала. В данном случае мы наблюдаем эффект, обусловленный частичным расслоением композита. Трещины, возникшие при нагружении композита «BT23 – BT14», в течение некоторого времени распространяются как вдоль приложенной нагрузки, так и в поперечном направлении. Таким образом процесс разрушения соответствовал, по крайней мере, первому из отмеченных выше механизмов. Следовательно, часть энергии, расходуемой на разрушение композита, была затрачена на его расслоение и повторное образование трещины в новых слоях, что благоприятным образом отражалось на ударной вязкости материала.

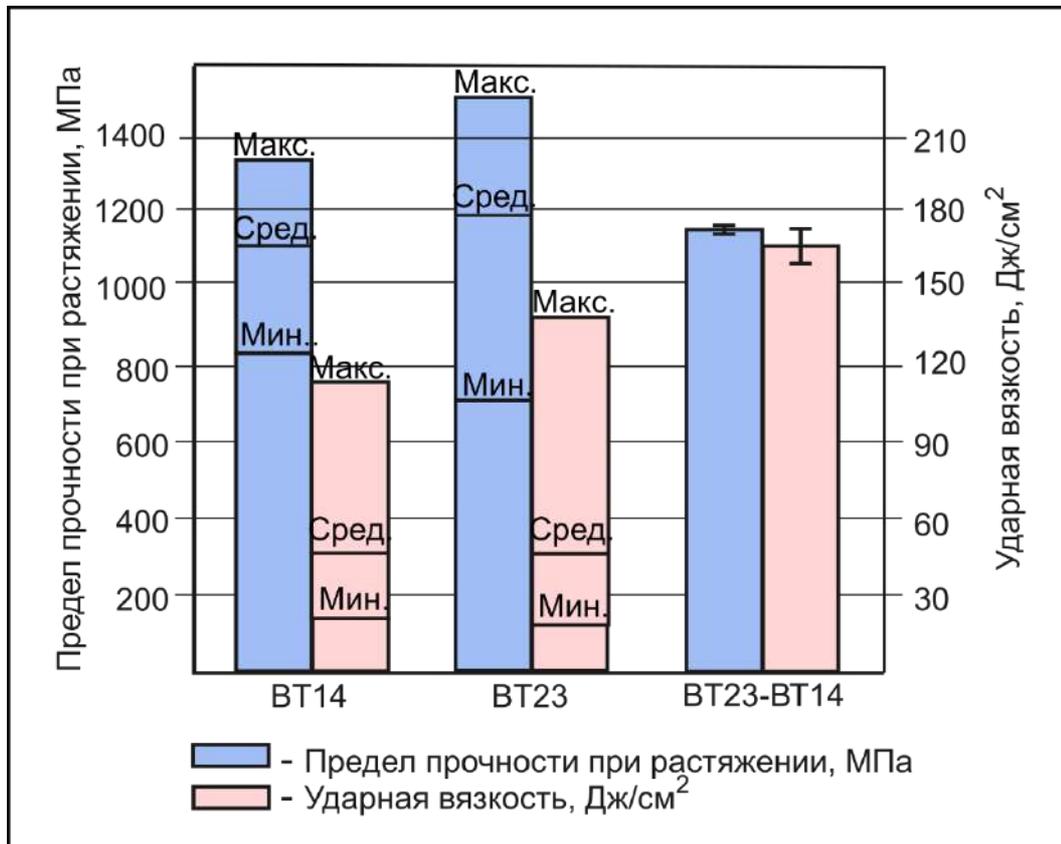


Рисунок 2.9 – Предел прочности и ударная вязкость композита «BT23 – BT14» и исходных сплавов [58]

Основным признаком, свидетельствующем о расслоении материала, является присутствие волнистых фрагментов, наблюдаемых на изломах динамически разрушенных образцов (рисунок 2.10). На других участках поверхности разрушения были обнаружены следы чашечного излома, свидетельствующие о проявлении

механизмов пластического течения материала. Признаков охрупчивания, которое могло быть вызвано присутствием полос сдвига, в ходе фрактографических исследований не зафиксировано.

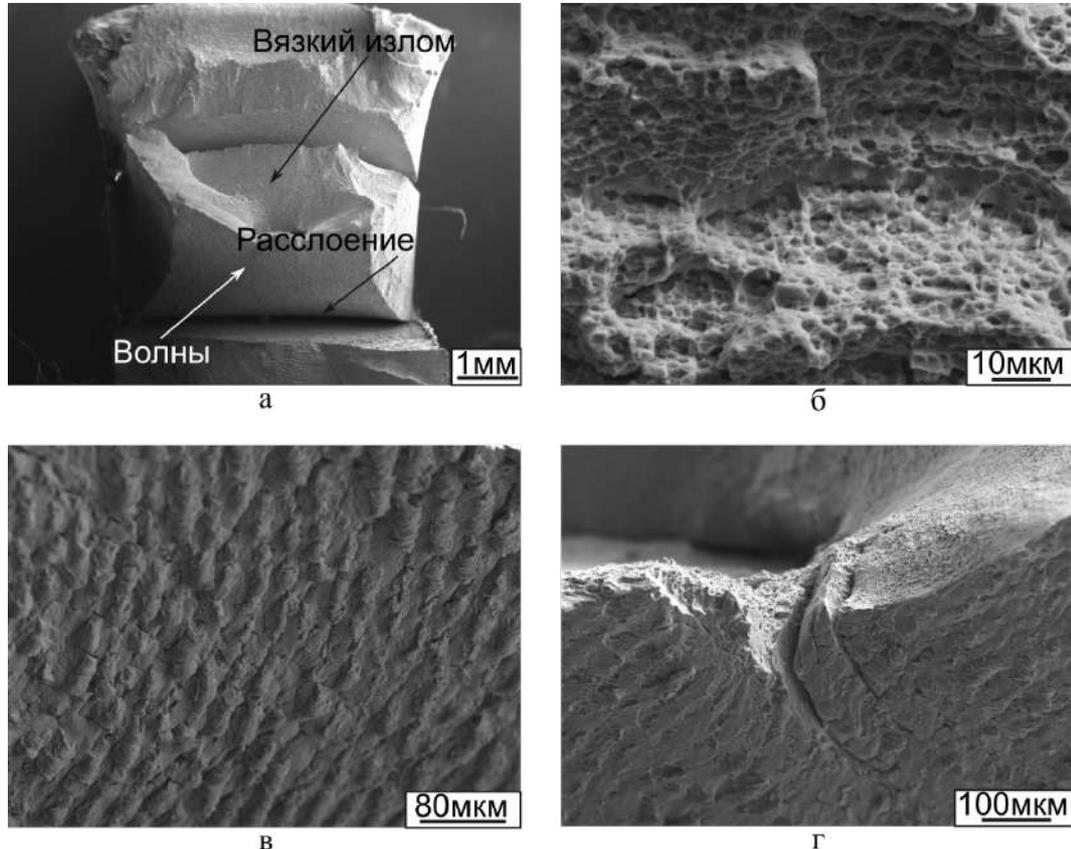


Рисунок 2.10 – Фрактографические исследования многослойного композита «ВТ23 – ВТ14». а – общий вид поверхности разрушения; б – участок вязкого излома; в, г – излом, возникший в результате расслоения сварного пакета

Авторы работы [37] отмечают, что в слоистых системах вязкость разрушения материалов возрастает, главным образом, за счет расслаивания по границам раздела. Таким образом, с увеличением количества слоев в композитах можно ожидать повышения уровня ударной вязкости. Есть основания полагать, что формирование композитов, содержащих более семи слоев, окажет положительное влияние на анализируемый показатель качества материалов. Однако сварка множества слоев за один этап сопровождается проявлением ряда проблем. Увеличение количества слоев при одной и той же массе взрывчатого вещества может негативно отразиться на прочности соединения нижних слоев и качестве многослойного материала в целом. В свою очередь, увеличение массы взрывчатого вещества может

явиться причиной разрушения верхних слоев сварного пакета. Один из подходов к решению этих проблем заключается в сварке взрывом металлических пластин за несколько этапов. Пример успешной апробации этой технологии приведен в работе [109] при формировании многослойных материалов с улучшенными механическими свойствами.

## **2.2 Структура и свойства разнородных материалов, сваренных взрывом**

Характерной особенностью, наблюдающейся при соединении большинства материалов различного химического состава, является формирование на межслойных границах ряда метастабильных, промежуточных фаз. В то время, как при сварке некоторых однородных или близких по химическому составу материалов в сварных швах формируются лишь зоны со структурой мартенситного типа, при соединении большинства разнородных материалов возникают интерметаллидные фазы, которые могут оказывать весьма существенное влияние на свойства сварных швов. Титан легко вступает в химические реакции со множеством металлов. В первую очередь имеет смысл проанализировать наиболее востребованные с точки зрения практического применения пары, к которым относятся композиции «титан – сталь» и «титан – алюминий».

### **2.2.1 Слоистые композиционные материалы системы типа «титан – сталь»**

Система «титан – сталь» является хорошо изученной. Множество работ посвящено проблеме формирования биметаллов на основе указанных материалов. Так, *R. Lison* и *J.F. Stelzer* [241] соединяли технически чистый титан и стали *AISI 321* и *AISI 430* методом диффузионной сварки. В своей работе они отмечают, что соединение указанных материалов невозможно без использования промежуточных слоев, позволяющих снизить вредное воздействие интерметаллидных структур, возникающих в зоне сопряжения металлических заготовок. Анализ проблем, характерных для сварки титана с хромоникелевой аустенитной сталью, проводился в

работах [242-245]. Их авторы отмечают, что в сварных швах кроме соединений железа и титана формируются дополнительные фазы. Причины их появления связаны с химическим взаимодействием титана и легирующих элементов, находящихся в стали.

Формирования переходных зон, содержащих интерметаллиды, не удастся избежать также и при сварке материалов трением [246, 247]. Процессы интенсивной пластической деформации, лежащие в основе отмеченной технологии, приводят к локальному разогреву соединяемых материалов, активизации диффузии входящих в них элементов и, как следствие, к химическому взаимодействию соединяемых материалов [247]. Формирование интерметаллидов сопровождается в конечном итоге ослаблением зон сопряжения заготовок и преждевременным разрушением материалов.

Более эффективной технологией формирования биметаллов типа «титан – сталь» является сварка взрывом [248], поскольку при ее реализации высокотемпературного взаимодействия и нагрева непрерывных поверхностных слоев соединяемых заготовок до температуры плавления при правильно подобранном режиме сварки не происходит, либо эти процессы имеют место лишь в локальных вихревых зонах сварных швов [229, 249, 250]. Сварка взрывом успешно применялась для соединения титана технической чистоты с низкоуглеродистыми [248], низколегированными [251], хромоникелевыми аустенитными сталями [226, 229], а также для соединения псевдо- $\alpha$ - и  $\alpha+\beta$ -титановых сплавов с коррозионностойкими сталями аустенитного класса [111].

Следует подчеркнуть, что процессы сварки взрывом высокопрочных сплавов сопряжены с рядом проблем, важнейшей из которых является образование трещин [249]. В современной литературе вопросы, связанные с соединением высокопрочных металлических пластин, освещены крайне слабо. В данном разделе проанализированы особенности соединения высокопрочного титанового сплава со среднеуглеродистой легированной сталью, запас пластичности которой существенно ниже по сравнению с низкоуглеродистыми сталями.

*Материалы и методы исследования*

В качестве объектов исследования были выбраны двухфазный  $\alpha+\beta$ -титановый сплав ВТ23 и хромоникельмолибденовая сталь 45ХНМ. Сварка взрывом этих заготовок осуществлялась через промежуточную пластину из стали 08пс толщиной 1 мм. Пластина из 45ХНМ толщиной 2,5 мм была неподвижной. Метаемой являлась заготовка из ВТ23 толщиной 3 мм, на которой был распределен заряд взрывчатого вещества (аммонит 6ЖВ плотностью 1 г/см<sup>3</sup>, характеризующийся скоростью детонации 3600 м/с). Сварка проводилась одним зарядом взрывчатого вещества по схеме с параллельным расположением пластин. Поскольку титановый сплав ВТ23 и сталь 45ХНМ используются в термически упрочненном состоянии, полученный сваркой композит подвергали последующей закалке от 900 °С в масло и старению в течение 10 часов при 520 °С.

Материалом для сравнения служил биметалл, изготовленный методом диффузионной сварки пластин из сплава ВТ23 толщиной 3 мм и стали 08пс толщиной 1 мм. Процесс соединения был реализован в течение 60 минут в вакууме при температуре 900 °С под давлением 5 МПа.

Структурные исследования проводили методами оптической металлографии с использованием микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m* и растровой электронной микроскопии на микроскопе *Carl Zeiss EVO 50XVP*, оснащенном энергодисперсионным анализатором *X-Act (Oxford Instruments)*. Подготовку поперечных шлифов осуществляли по стандартной методике, включающей операции шлифования и полирования. Микроструктуру стали выявляли путем травления 5 %-ным раствором *HNO<sub>3</sub>* в этиловом спирте, титана – 5 %-ным раствором *HF* в воде.

Тонкое строение приграничных зон сваренных взрывом материалов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе *Tecnai G2 20*. Фольги для исследований готовили путем механического утонения заготовок круглого сечения абразивными шкурками до толщины 100 мкм. Дальнейшая обработка заключалась в формировании в дисках отверстий с использованием установок *Gatan Dimple Grinder Model 656* и *Gatan Precision Ion Polishing System Model 691*.

Микротвердость отдельных пластин и материала, прилегающего к межслойным границам, определяли путем микроиндентирования на приборе *Wolpert Group 402 MVD*. Нагрузка на четырехгранную алмазную пирамидку составляла 100 г.

*Структурные исследования трехслойного композита «BT23 – 08пс – 45ХНМ», полученного методом сварки взрывом*

Общий вид композита в поперечном сечении представлен на рисунке 2.11. Можно отметить, что обе границы раздела имеют характерную для сварки взрывом волнообразную морфологию. При этом значения амплитуды ( $A$ ) и длины волны ( $\lambda$ ) сварного шва между разнородными сталями ( $A = 115$  мкм,  $\lambda = 380$  мкм) были больше по сравнению с аналогичными параметрами, соответствующими границе раздела «титан - сталь» ( $A = 75$  мкм,  $\lambda = 290$  мкм). Обусловлено это тем, что стальные пластины находились ближе к слою заряда взрывчатого вещества.



Рисунок 2.11 – Общий вид композиционного материала «BT23 – 08пс – 45ХНМ»

Для материалов, прилегающих к межслойным границам, характерно проявление различных признаков интенсивной пластической деформации, одним из которых является формирование вихревых зон (рисунок 2.12). Наиболее отчетливо следы пластического течения заметны при анализе заготовок из крупнозернистой стали 08пс. В процессе сварки зерна вытягиваются в соответствии с действующими напряжениями и ориентируются вдоль границ сопряжения заготовок (рисунок 2.12 а и б). Толщина сильнодеформированной прослойки, характеризующейся повышенной травимостью, составляет 100-150 мкм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что в слое из стали 08пс формируются микрообъемы с зеренно-субзеренной, ячеистой и полосовой дислокационной структурой (рисунок 2.13).

О деформации центральной части пластины из низкоуглеродистой стали можно судить, главным образом, по наличию двойников деформационного происхождения (рисунок 2.12 в). По мере удаления от межслойных границ вглубь пластин из титанового сплава и стали 45ХНМ признаки деформации материалов проявляются все менее отчетливо.

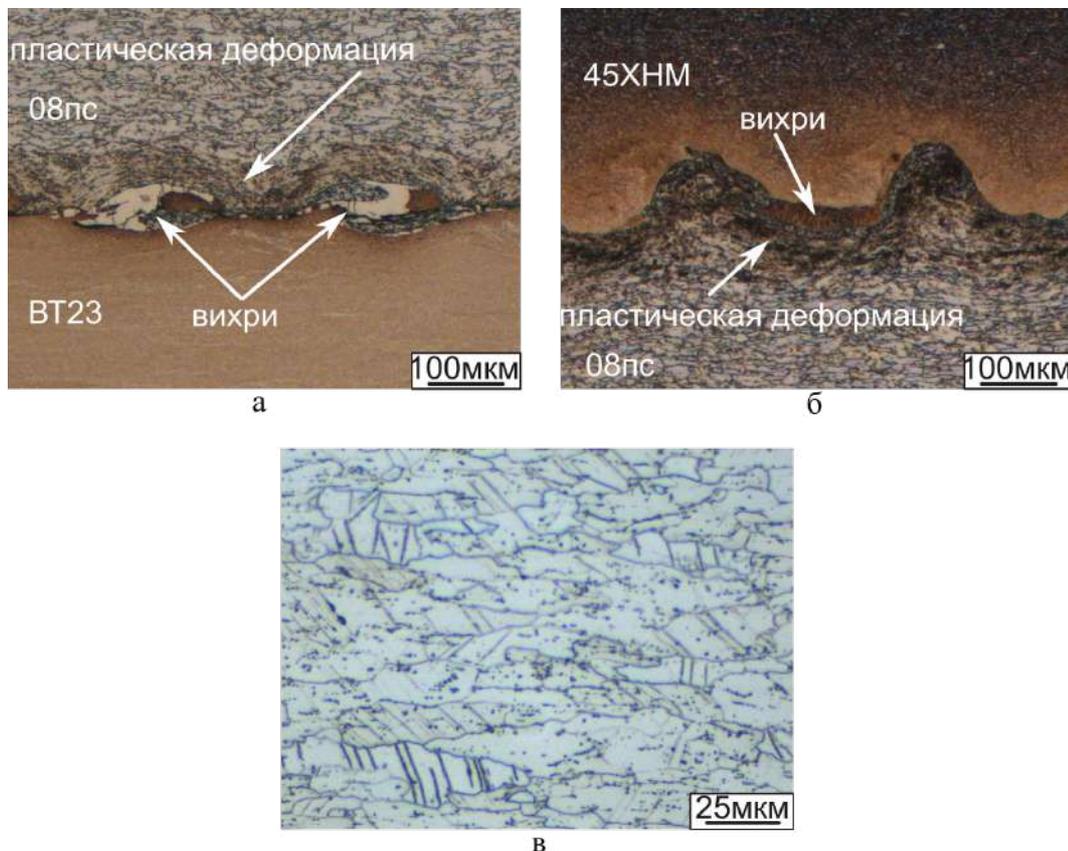


Рисунок 2.12 – Деформационные процессы, развивающиеся в пластине из стали 08пс при сварке взрывом. а – вблизи границы раздела с титаном ВТ23; б – вблизи границы раздела со сталью 45ХНМ; в – в центральной части пластины

Результатом локализации пластического течения, характерной для деформируемых высокопрочных сплавов с невысоким уровнем теплопроводности, стало образование явно выраженных полос, вдоль которых развивается сдвиг слабо деформированных объемов материала (рисунок 2.14). Преимущественно дефекты этого типа проявляются вблизи гребней и впадин волн.

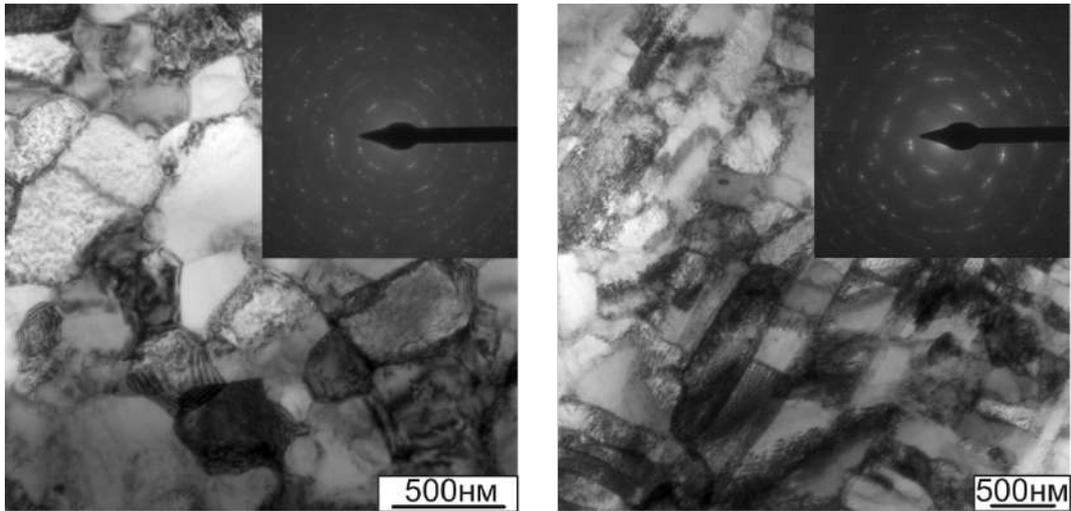


Рисунок 2.13 – Электронно-микроскопические исследования материалов вблизи границы раздела пластин из титанового сплава и низкоуглеродистой стали. а, б – дислокационная структура стали 08пс

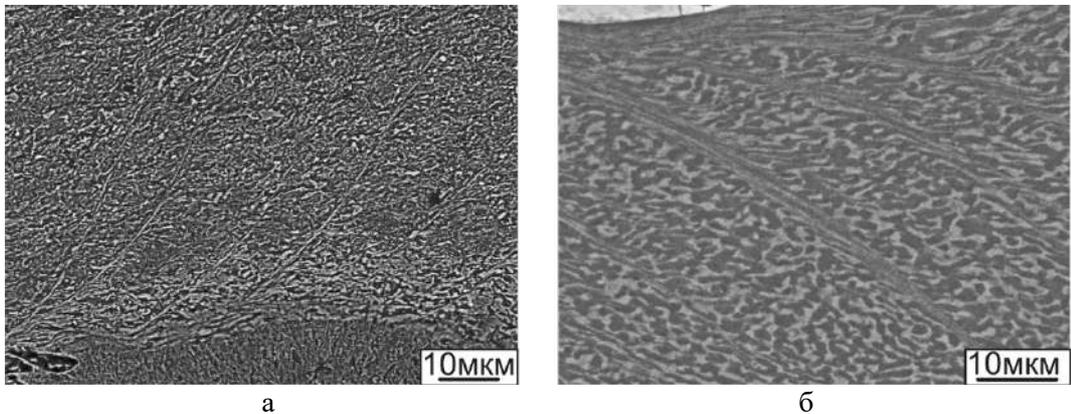


Рисунок 2.14 – Полосы локализации пластической деформации, сформированные в процессе сварки взрывом. а – в стали 45ХНМ; б – в титановом сплаве BT23

При электронно-микроскопических исследованиях полос адиабатического сдвига, возникших в титановом сплаве (зона 1 на рисунке 2.15, а, рисунок 2.15, в), установлено, что образующиеся внутри них зеренно-субзеренные построения ориентированы в направлении сдвига. Анализ электронограмм, зафиксированных при анализе данных участков, свидетельствует о том, что фазовых переходов, обусловленных неравновесными процессами нагрева и охлаждения при интенсивной пластической деформации локальных микрообъемов титана, не происходило (рисунок 2.15, б).

Фазовый состав полос адиабатического сдвига представлен смесью  $\alpha$ - и  $\beta$ -зерен титана. Материал, прилегающий к зонам локализации пластического

течения, имеет насыщенную дислокациями структуру преимущественно в виде равноосных зерен (зона 2 на рисунке 2.15, а и рисунок 2.15, г).

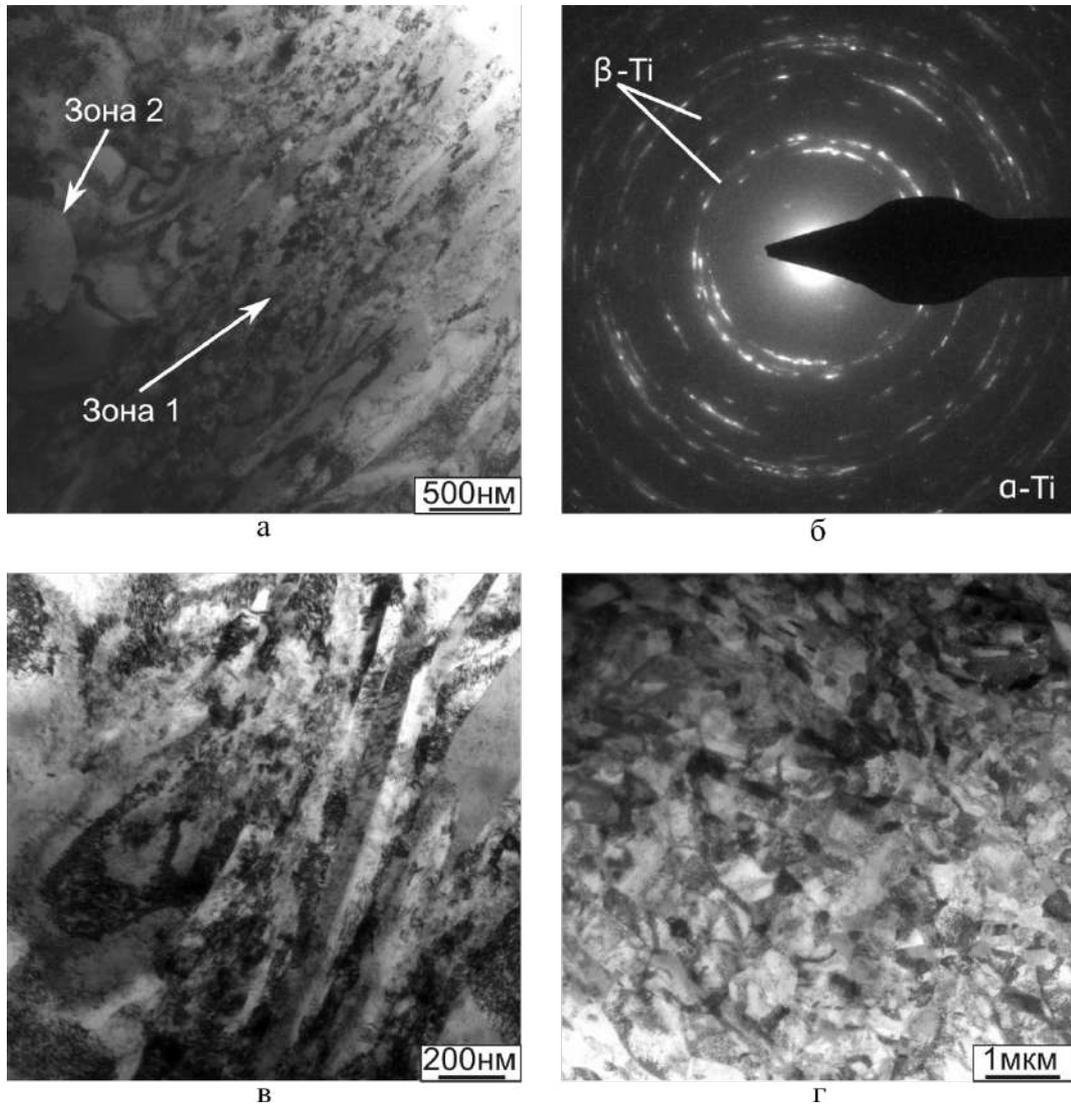


Рисунок 2.15 – Тонкая структура полос локализации пластического течения в титановом сплаве ВТ23. а – общий вид полосы сдвига и прилегающего к ней материала; б – дифракционная картина материала, приведенного на рисунке а; в - увеличенное изображение зоны 1 на рисунке а; г – увеличенное изображение зоны 2 на рисунке а

Явлением, сопутствующим интенсивной пластической деформации, является нагрев материала. В первую очередь интенсивный рост температуры, вплоть до температуры плавления свариваемых материалов, наблюдается в вихревых зонах сварного шва. Объясняется это тем, что вихревые зоны малы, а скорость и интенсивность деформации при перемешивании материалов высока, что приводит к резкому повышению их температуры. По окончании деформации выделившееся в малых объемах тепло быстро отводится в окружающий их слабо нагретый

материал, обеспечивая высокие скорости охлаждения [234, 252]. Результатом таких процессов, происходящих в вихревых зонах, является формирование стабильных и метастабильных фаз и химических соединений из элементов, входящих в состав свариваемых материалов. Так, при взаимодействии сталей 08пс и 45ХНМ в вихревых зонах формируется структура мартенситного типа (рисунок 2.16, а).

В то же время отвод тепла из вихрей обеспечивает развитие рекристаллизационных процессов в прилегающих к ним тонких слоях. Аналогичные процессы ускоренного нагрева и охлаждения сплавов приводят к формированию на границах раздела «сталь 08пс – титан ВТ23» интерметаллидных структур. Элементный состав вихревых зон дает основание полагать, что в данном случае речь идет о соединении  $TiFe_2$  (рисунок 2.16, б, таблица 2.2).

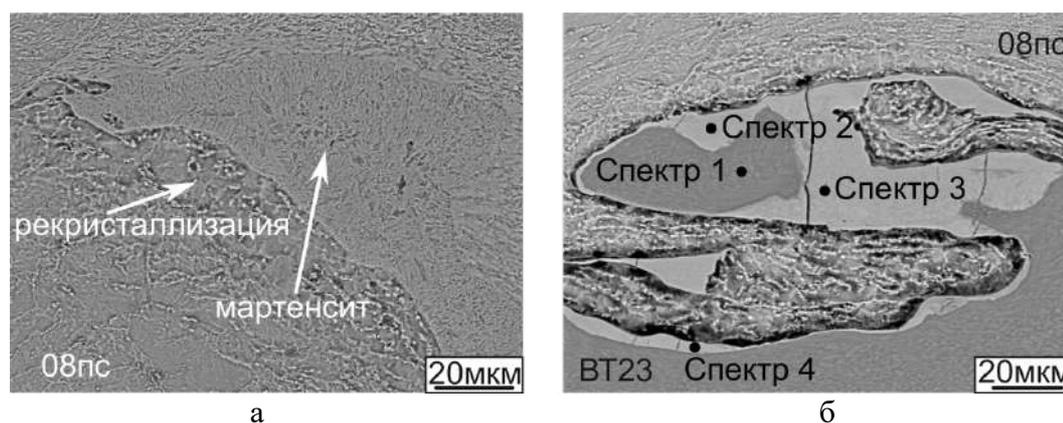


Рисунок 2.16 – Строение вихревых зон вблизи границ раздела «сталь 08пс – сталь 45ХНМ» (а) и «сталь 08пс – сплав ВТ23» (б)

Таблица 2.2 – Элементный состав локальных областей вихревых зон, сформированных вблизи межслойной границы «сплав ВТ23 – сталь 08пс», ат. %.

Анализируемая зона	Элемент					
	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>
Спектр 1	83,2	1,0	9,7	3,6	1,0	1,5
Спектр 2	24,7	71,3	2,7	1,3	-	-
Спектр 3	28,8	66,0	3,7	1,5	-	-
Спектр 4	27,5	69,4	3,1	-	-	-

Подробный анализ структуры вихревых зон был выполнен с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов, позволивших с большой достоверностью установить фазовый состав формирующихся при сварке соединений.

Согласно диаграмме состояния железо - титан, в системе может быть образовано два типа интерметаллидов –  $TiFe_2$  и  $TiFe$ . Первый из них является фазой Лавеса  $C14$  с гексагональной структурой, второй имеет кубическую решетку. Однако анализ электронограмм выявил присутствие лишь одного соединения ( $TiFe_2$ ) (рисунок 2.17, а).

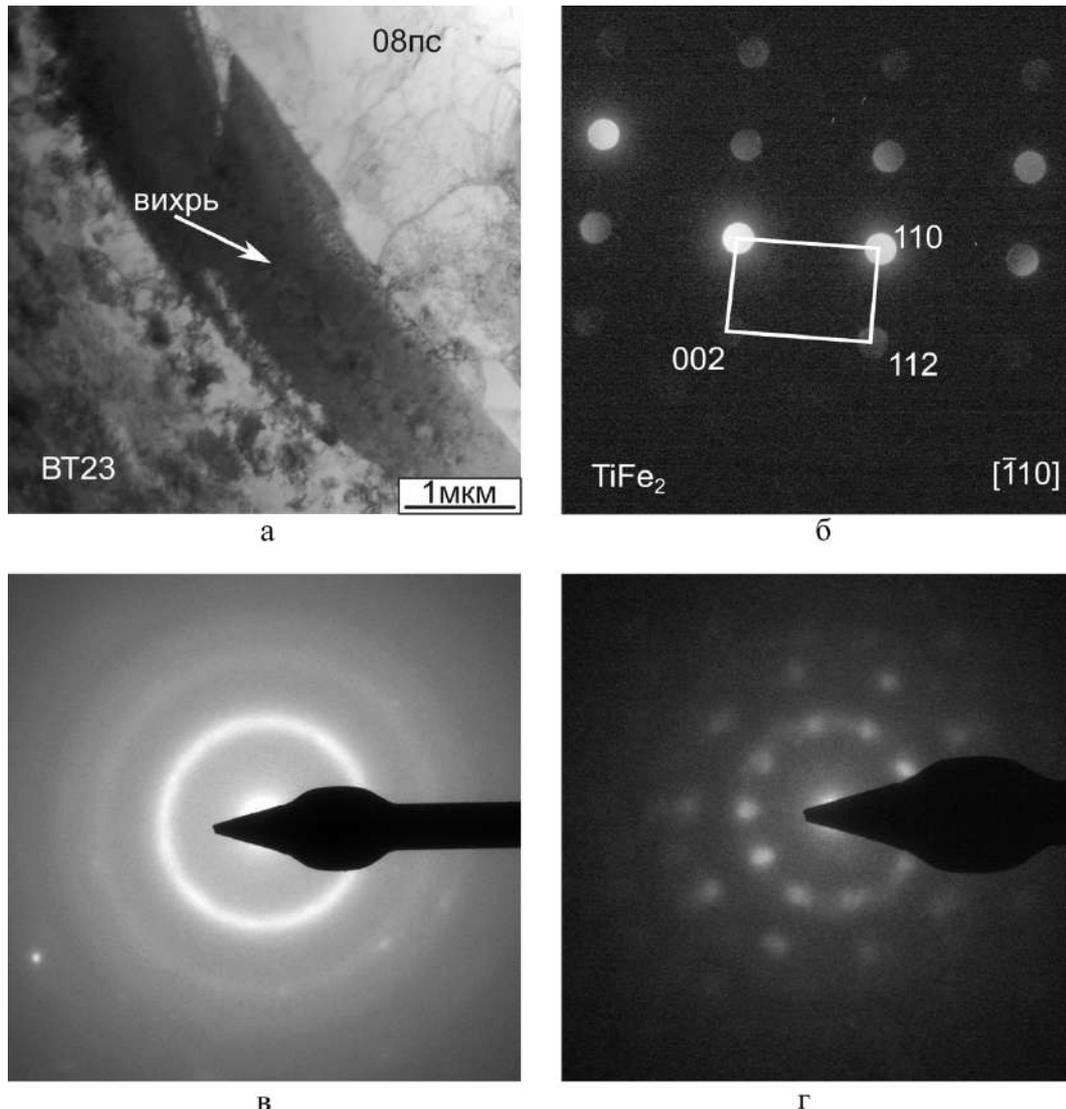


Рисунок 2.17 – Микроструктура и фазовый состав вихревой зоны, сформированной на границе раздела низкоуглеродистой стали 08пс и титанового сплава ВТ23. а – электронно-микроскопическое изображение; б – электронная дифракция, соответствующая интерметаллидному соединению; в – электронная дифракция, зафиксированная при анализе зоны с аморфным строением; г – электронная дифракция, соответствующая участку с квазикристаллическим строением

Помимо фазы Лавеса в вихрях были обнаружены также аморфная фаза и метастабильные соединения с икосаэдрической структурой (рисунок 2.17, б, в).

Образование их обусловлено неравновесными условиями охлаждения нагретых до высоких температур зон. Образование структур такого типа характерно для процессов, сопровождающихся быстрым охлаждением расплавов, компоненты которых имеют отрицательную энтальпию смешения. Однако ранее при сварке взрывом уже было зафиксировано образование подобных метастабильных структур даже в двухкомпонентных системах. Отмеченный факт является подтверждением сверхвысоких скоростей охлаждения объемов расплава, возникающего в вихревых зонах.

*Структурные исследования биметаллов, полученных методом диффузионной сварки*

Структурные исследования слоистых композитов, сформированных сваркой взрывом, показали, что объемная доля интерметаллидов в сварных швах относительно мала. Вихревые зоны, в которых возникают эти фазы, располагаются локальными «островками» вблизи гребней и впадин волн. Для того чтобы оценить эффективность анализируемого метода соединения пластин титанового сплава и стали 08пс, был проведен сравнительный анализ границ раздела в сваренных взрывом трехслойных композитах и биметаллах аналогичного состава, сформированных по технологии диффузионной сварки (рисунок 2.18).

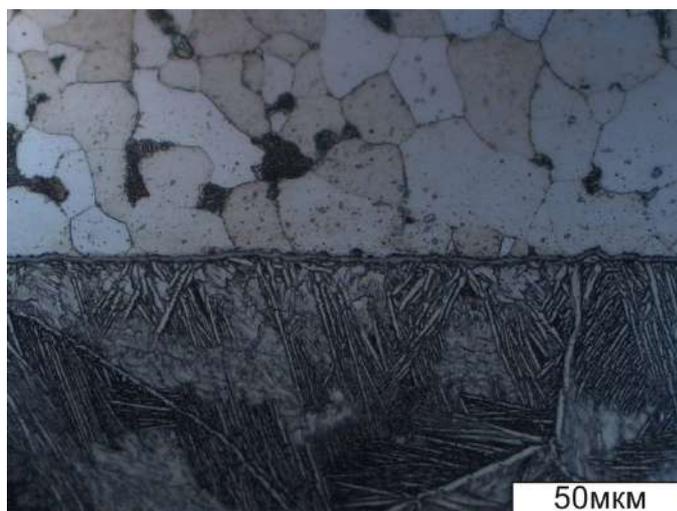


Рисунок 2.18 – Поперечное сечение биметалла «сплав VT23 – сталь 08пс», полученного методом диффузионной сварки

Структурный анализ показал, что сталь 08пс после сварки находилась в феррито-перлитном состоянии. Титановый сплав ВТ23 в процессе полиморфного превращения, имевшего место при нагреве и медленном охлаждении материала, приобрел пластинчатое строение. Граница раздела, возникшая между слоями из сплава ВТ23 и стали 08пс, близка к прямолинейной. Вдоль всей границы зафиксировано присутствие тонкой (1 – 1,5 мкм) слаботравящейся прослойки. Результаты исследований, выполненных методом просвечивающей электронной микроскопии, позволяют сделать вывод о том, что в процессе диффузионной сварки в этой зоне возникли интерметаллидные соединения преимущественно типа  $TiFe$  (рисунок 2.19).

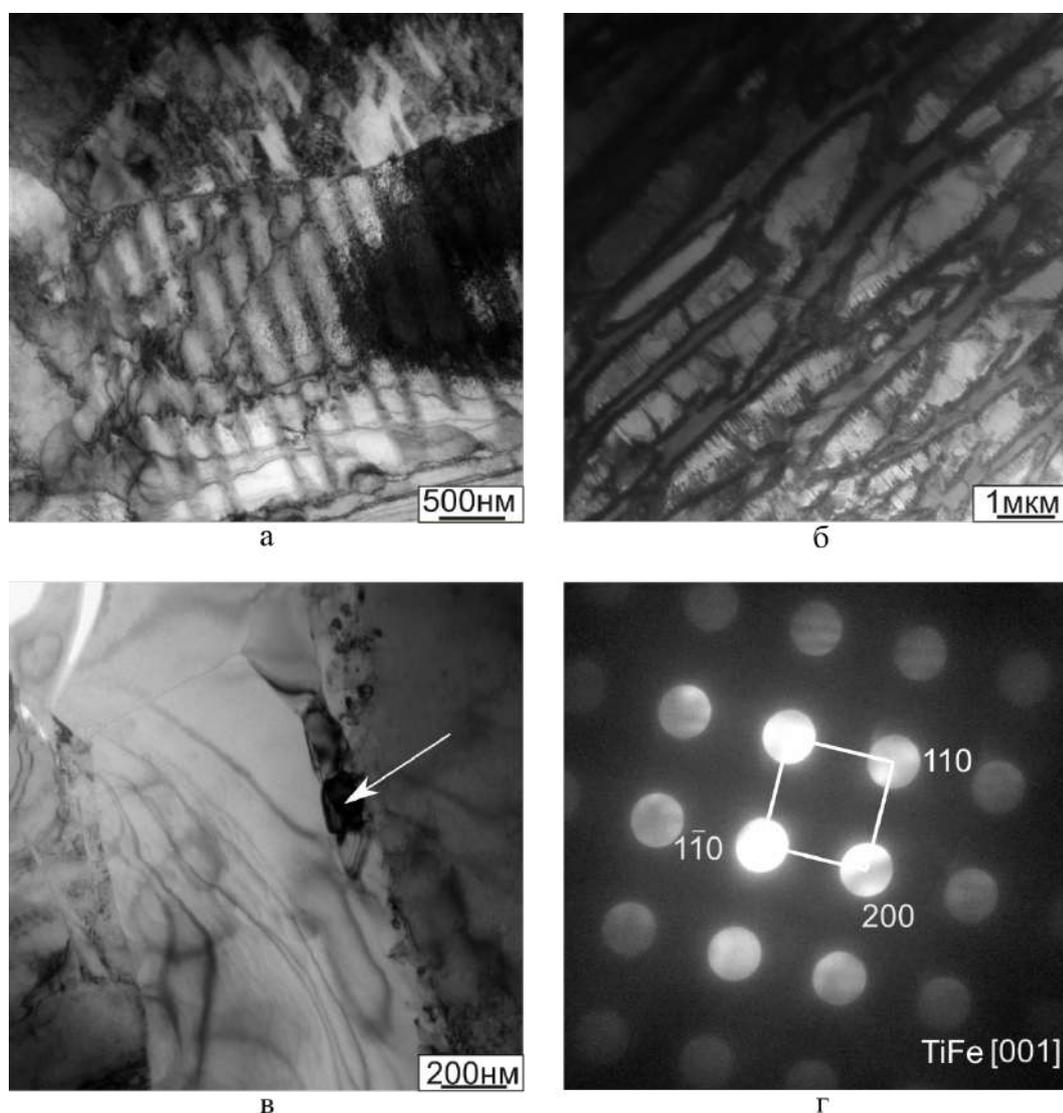


Рисунок 2.19 – Тонкое строение материалов вблизи сварных швов, полученных в процессе диффузионной сварки. а – структура стали 08пс; б – структура титанового сплава ВТ23; в – строение интерметаллида, сформированного на межслойной границе, г – электронограмма, соответствующая области, отмеченной стрелкой на рисунке в

По сравнению со сваркой взрывом, характеризующейся кратковременностью термического воздействия, диффузионная сварка сопровождается длительным пребыванием материала при повышенной температуре. В течение этого времени в зоне сопряжения сплава ВТ23 и стали 08пс активно развиваются диффузионные процессы, результатом которых является формирование сплошного интерметаллидного слоя на межслойной границе. Сравнение структуры, возникшей при реализации двух технологических процессов, позволяет сделать вывод о том, что слоистые пакеты из слоев титанового сплава и низкоуглеродистой стали более рационально формировать методом сварки взрывом.

*Влияние термической обработки на структуру композита «сплав ВТ23 – сталь 08пс – сталь 45ХНМ»*

Поскольку высокопрочные сплавы ВТ23 и 45ХНМ используются в термически упрочненном состоянии, была поставлена задача, связанная с изучением влияния термической обработки на строение границ сопряжения разнородных материалов, в том числе на характер структурных преобразований интерметаллидов, сформированных в вихревых зонах [253]. Практический интерес вызывает также оценка возможности формирования сплошной интерметаллидной прослойки на границе раздела сплавов в процессе термической обработки композиционного материала.

Микроструктура отдельных слоев термически обработанного трехслойного композита приведена на рисунке 2.20. Сталь 45ХНМ, имевшая в исходном состоянии феррито-перлитную структуру (рисунок 2.20, а), в результате закалки приобрела мартенситное строение (рисунок 2.20, в). Нагрев до 520 °С сопровождается распадом мартенситных кристаллов (рисунок 2.20, д). Титановый сплав в термически неупрочненном состоянии состоял из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -зерен титана (рисунок 2.20, б). Результатом термической обработки является формирование кристаллов пластинчатой морфологии (рисунок 2.20, г, е). В стали 08пс существенных структурных изменений, обусловленных термической обработкой, не зафиксировано.

Наибольший интерес представляют структурные преобразования, происходящие вблизи межслойных границ и в вихревых зонах. После сварки материал, прилегающий к границам сопряжения разнородных материалов, находился в сильнодеформированном метастабильном состоянии. Нагрев сварных пакетов при их термической обработке способствовал развитию рекристаллизационных процессов и переходу таким образом материала в более равновесное состояние. На рисунке 2.21, б приведен электронно-микроскопический снимок рекристаллизованного феррита в стали 08пс.

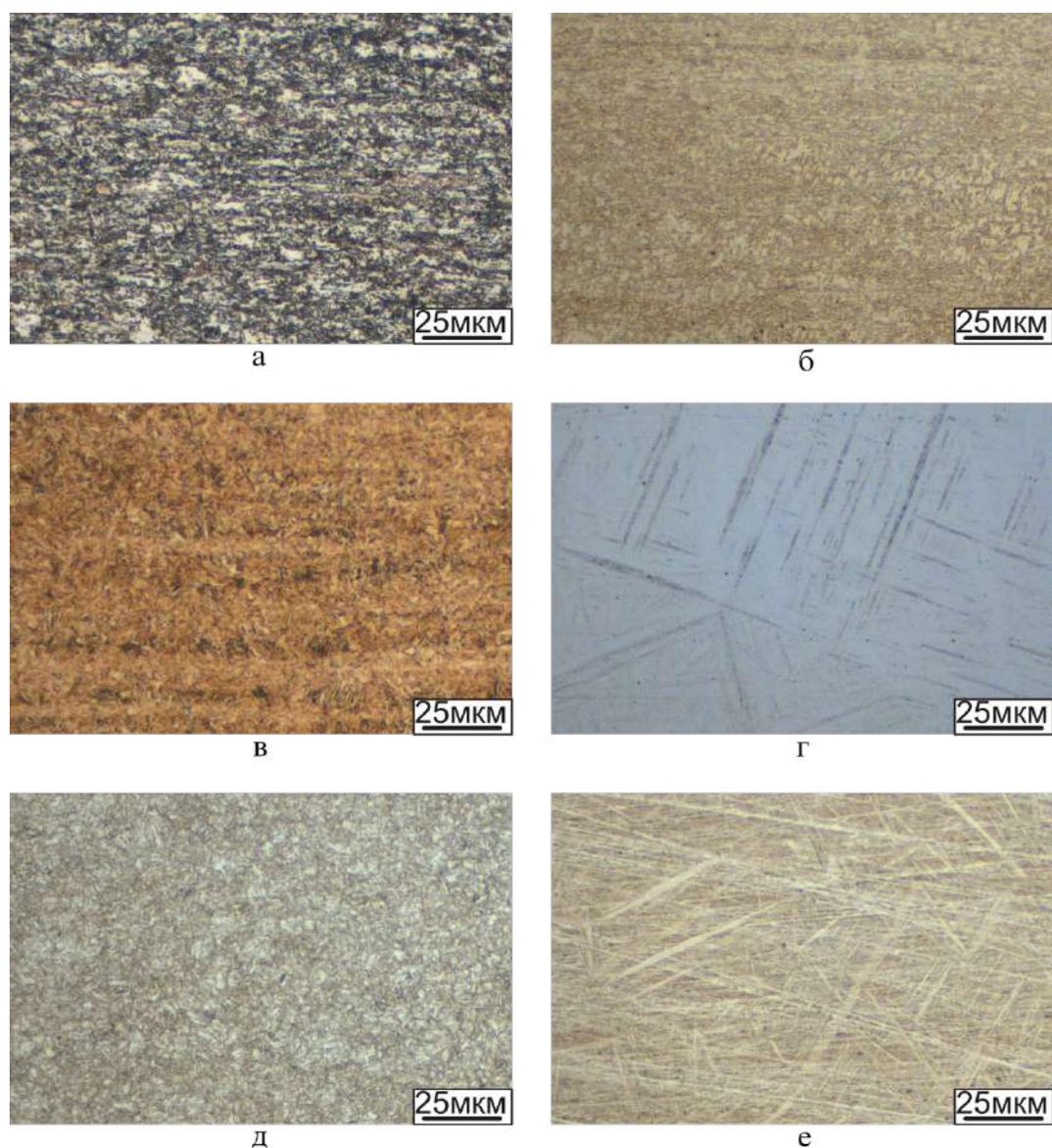


Рисунок 2.20 – Структура слоев стали 45ХНМ (а, в, д) и титанового сплава BT23 (б, г, е). а, б – в исходном состоянии; в, г – после закалки от 900 °С; д, е – после закалки и старения при 520 °С

Результат активного развития диффузионных процессов вблизи границы раздела титана и стали, происходящих при нагреве сварного пакета до 900 °С, зафиксирован методами растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа в виде слоя толщиной ~ 25 мкм (рисунок 2.22, таблица 2.3). Так, например, содержание железа в данном слое достигает ~ 6 %, в то время как в титановом сплаве его количество не превышает 0,4 %. Повышенное содержание железа, являющегося  $\beta$ -стабилизатором титана, привело к структурным преобразованиям диффузионной зоны, в частности к формированию крупных зерен  $\beta$ -титана (рисунок 2.22, а).

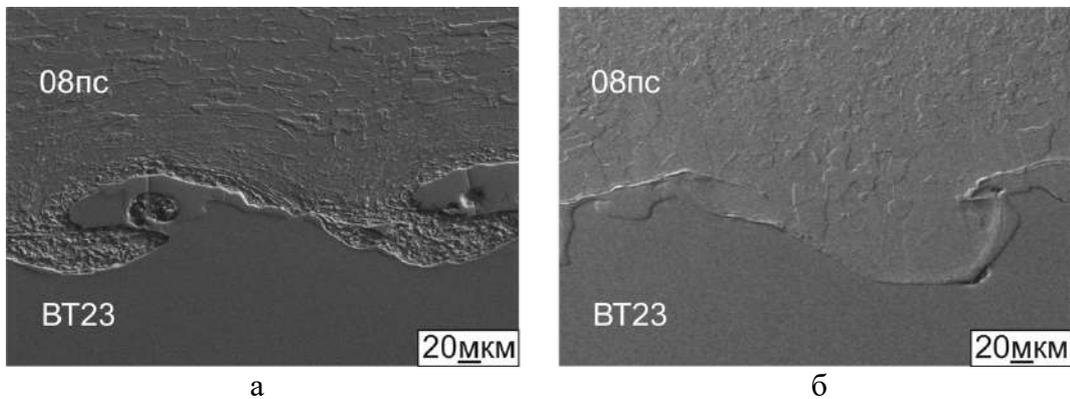


Рисунок 2.21 - Границы раздела в композите «сплав ВТ23 – сталь 08пс». а - после сварки взрывом; б - после нагрева до 900 °С, быстрого охлаждения и последующей выдержки при 520 °С

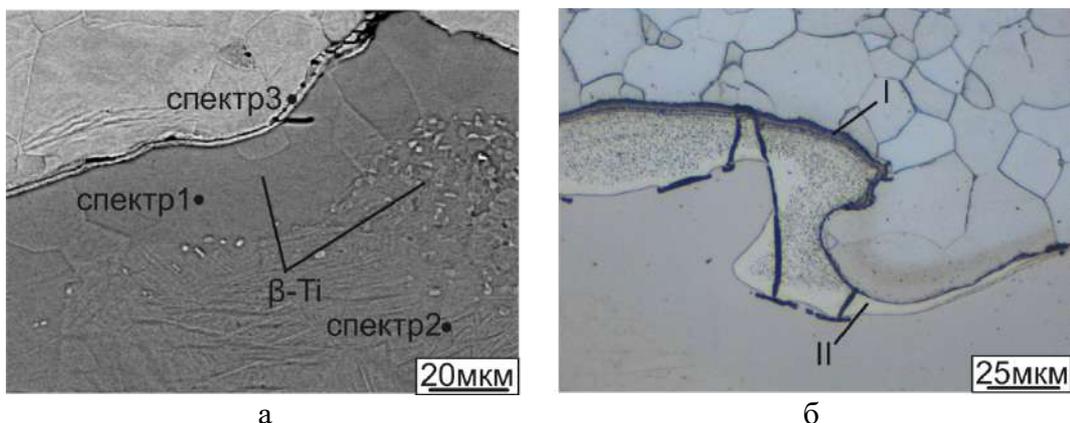


Рисунок 2.22 – Структурные изменения вблизи границ раздела титанового сплава и углеродистой стали. а – образование зерен  $\beta$ -титана; б – два типа интерметаллидных структур вблизи границы раздела: I – прослойка интерметаллида, сформированная в процессе нагрева композита до 900 °С, II – интерметаллид, возникший в композите в процессе сварки взрывом

Таблица 2.3 - Результаты микрорентгеноспектрального анализа участков, выделенных на рисунке 2.22, а, ат. %

Номер спектра	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Mo</i>	<i>Cr</i>	Другие
1	78,2	6,0	10,1	3,5	1,4	0,8	-
2	83,2	0,4	10,4	3,9	1,3	0,8	
3	31,5	58,3	3,0	1,2	-	-	5,8

Вдоль границы вихревой зоны со стороны низкоуглеродистой стали в процессе нагрева при 900 °С возник интерметаллид, обозначенный на рисунке 2.22 символом «I». В отличие от этого соединения, природа которого связана с термической обработкой сварного пакета, внутри вихрей присутствуют включения интерметаллида, возникшего на этапе сварки материалов взрывом (символ «II» на рисунке 2.22, б). Таким образом интерметаллид типа «I» располагается преимущественно по контуру вихревых зон, в то время как интерметаллид, обозначенный символом «II», концентрируется в вихрях.

Полный цикл термической обработки сварного пакета, который заключался в быстром охлаждении от 900 °С и последующей выдержке при 520 °С, привел к формированию на границе раздела сплава ВТ23 и стали 08пс сплошного слоя интерметаллида толщиной 2 мкм (рисунок 2.23, а). Кроме того, на этапе отпуска / старения по контуру вихревых зон происходил рост интерметаллидной прослойки толщиной до 5 мкм (рисунок 2.23, б). Состав прослоек, находившихся в различных зонах, неодинаков (таблица 2.4). Так, в слое, располагающемся на прямолинейных участках границы, содержится 47,5 ат. % *Ti*, что соответствует соединению *TiFe*. Соотношение титана и железа в прослойке, прилегающей к вихрю, изменяется в широком диапазоне (содержание *Ti* от 12 до 33 %), что свидетельствует о присутствии в структуре механической смеси железа и интерметаллида *TiFe<sub>2</sub>*.

Глубокие структурные изменения были зафиксированы при изучении как вихревых зон, сформированных на границе раздела титанового сплава и стали 08пс, так и вблизи линии сопряжения сталей 08пс и 45ХНМ. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что в вихрях, расположенных на границе раздела разнородных сталей, на месте закаленной структуры в результате

развития рекристаллизационных процессов была сформирована мелкозернистая структура (рисунок 2.24, а, б).

Аморфная фаза и квазикристаллические структуры, находящихся в вихревых зонах на границе сопряжения высокопрочного титана и низкоуглеродистой стали, в ходе термообработки сваренного взрывом пакета были преобразованы в стабильные соединения  $TiFe_2$  и  $TiFe$ .

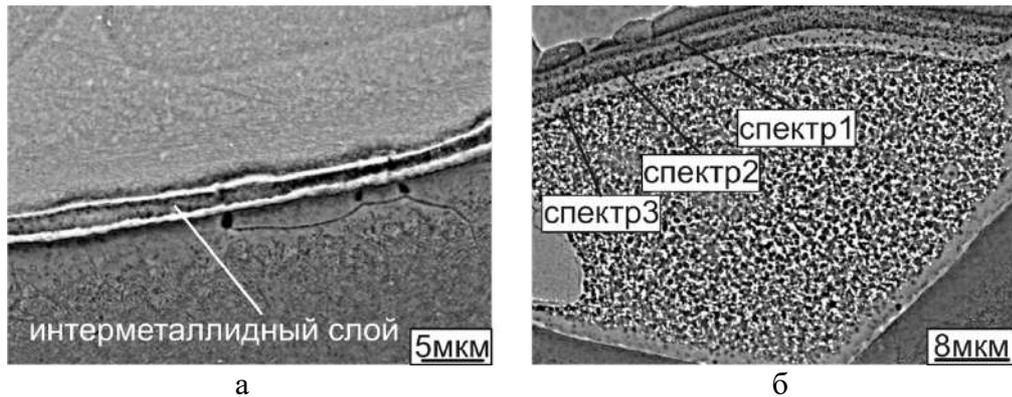


Рисунок 2.23 – Структура интерметаллидных прослоек, сформированных на границе раздела титанового сплава и стали. а – в безвихревой зоне; б – по контуру вихря

Таблица 2.4 - Химический состав градиентной интерметаллидной прослойки, ат. %

Номер спектра	<i>Ti</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>
Спектр 1	32,9	67,1	-	-
Спектр 2	12,0	86,5	1,5	-
Спектр 3	28,3	70,5	-	1,2
Интерметаллидный слой (рисунок 2.23, б)	45,7	54,3	-	-

#### *Влияние термической обработки на микротвердость трехслойного композиционного материала*

Сталь и титановый сплав, использованные для формирования композита, относятся к группам термически упрочняемых материалов. Для достижения высокой твердости и улучшенных прочностных характеристик  $\alpha+\beta$ -титановые сплавы мартенситного класса подвергают закалке и старению. Согласно литературным данным, оптимальным режимом термической обработки заготовок из сплава ВТ23 является закалка от 900° С с последующим старением при 520 °С [58]. Термическая обработка стали 45ХНМ заключается в закалке и отпуске. Оптимальное сочетание прочности и пластичности достигается в процессе отпуска стали при 400-500 °С. Учитывая отмеченное, для отпуска / старения слоев из сплавов 45ХНМ и ВТ23,

входящих в сваренный взрывом трехслойный пакет «сталь 45ХНМ – сталь 08пс – сплав ВТ23», была выбрана температура, равная 520 °С.

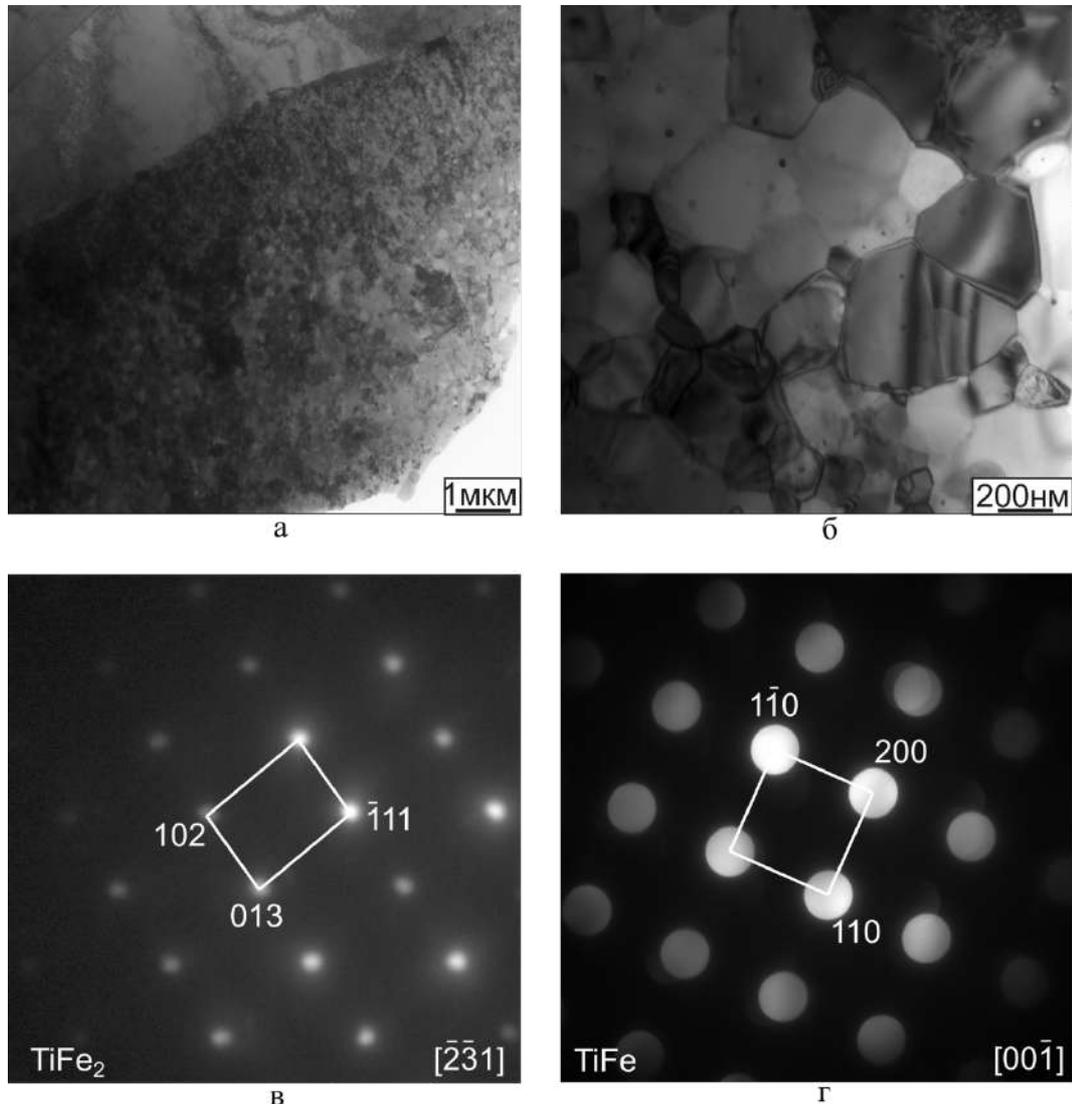


Рисунок 2.24 – Электронная микроскопия вихревых зон после закалки и отпуска / старения трехслойного пакета «сталь 45ХНМ – сталь 08пс – сплав ВТ23». а, б – тонкая структура вихрей на границе раздела «сталь 08пс – сталь 45ХНМ»; в – электронограмма, соответствующая интерметаллиду  $TiFe_2$ ; г – электронограмма, соответствующая соединению  $TiFe$

На рисунке 2.25 представлено распределение микротвердости в поперечном сечении композиционного материала в состоянии, зафиксированном после сварки взрывом и различных этапов его термической обработки. Дорожка уколов наносилась перпендикулярно межслойным границам в направлении от титана к стали.

Средний уровень микротвердости сплава ВТ23, а также сталей 08пс и 45ХНМ до термической обработки составлял 350, 160 и 450  $HV$  соответственно. На границе раздела разнородных сталей наблюдается заметное повышение

микротвердости (до  $\sim 650 HV$ ), обусловленное деформационным упрочнением при высокоскоростном соударении металлических пластин и формированием в вихревых зонах закаленной структуры. Еще более заметный скачок микротвердости (до  $870 HV$ ) зафиксирован на границе раздела сплава ВТ23 и стали 08пс. Причина его возникновения связана с образованием в локальных участках сварного шва химических соединений.

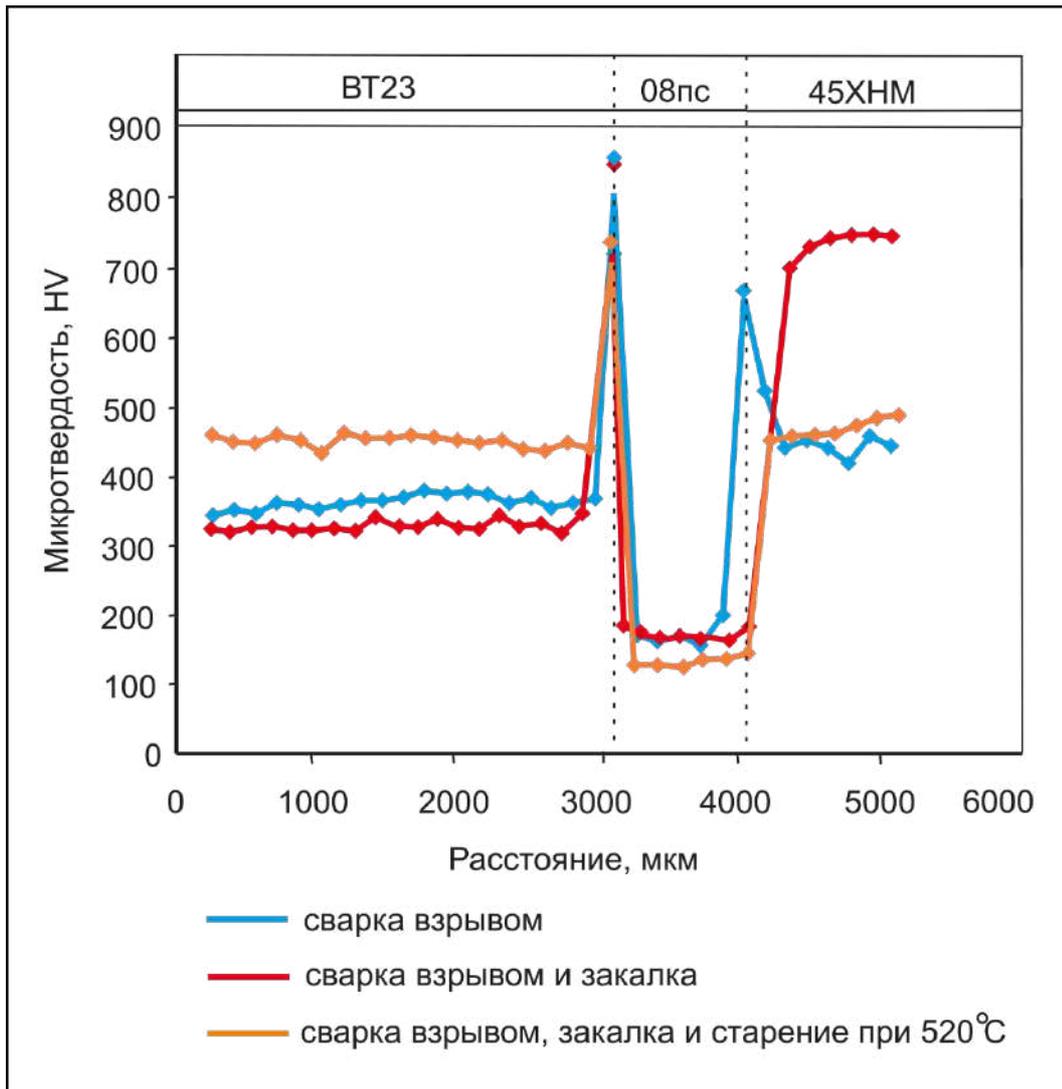


Рисунок 2.25 – Распределение микротвердости в поперечном сечении слоистого композиционного материала в исходном состоянии и после его термической обработки

Результатом быстрого охлаждения пакета, нагретого до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , является рост микротвердости стали 45ХНМ от 450 до  $750 HV$ . На образцах из титанового сплава и стали 08пс величина этого показателя не изменилась. После выдержки композита

при 520 °С значения микротвердости сплава ВТ23 и стали 45ХНМ вышли практически на один уровень.

Следует отметить, что термическая обработка приводит к снижению твердости вихрей, сформированных вблизи сварных швов между разнородными сталями. В исходном состоянии (после сварки взрывом), а также после различных этапов термической обработки микротвердость вихрей находится на среднем уровне между значениями, соответствующими сталям 08кп и 45ХНМ. Микротвердость вихревых зон, возникших на границе титана и стали, после полного цикла термической обработки не изменилась. Воздействие повышенных температур привело лишь к увеличению объемной доли участков, занятых химическими соединениями.

### **2.2.2 Соединение титана и стали методом сварки взрывом с использованием промежуточных слоев**

В предыдущем разделе было показано, что, несмотря на все преимущества сварки взрывом перед диффузионной сваркой, формирования интерметаллидов в локальных участках сварных швов избежать не удастся. При этом термическая обработка сварного пакета приводит к формированию между титановым сплавом и сталью диффузионной зоны, толщина которой соизмерима с интерметаллидной прослойкой, возникающей на границе раздела «сплав ВТ23 – сталь 08пс» при диффузионной сварке. Решением отмеченной проблемы является введение между титаном и сталью промежуточных слоев, не вступающих в химическое взаимодействие между собой и с элементами соединяемых сваркой заготовок.

Основным фактором, определяющим выбор промежуточных прослоек, является характер их взаимодействия с окружающим материалом в нагретом состоянии. Качество соединения слоев кардинальным образом зависит от того какой тип структуры возникает при контакте заготовок - интерметаллидные соединения, твердые растворы, либо механические смеси.

В процессе сварки взрывом материалов, взаимная растворимость которых близка к нулю, в зонах, прилегающих к сварному шву, образуются гетерофазные

смеси с размерами частиц, соответствующими системам коллоидного типа. Примером такой пары является композиция «медь – сталь». Последующая термическая обработка такого биметалла приводит к формированию на границе раздела диффузионного слоя, выполняющего функцию барьера для движущихся дислокаций и способствующего тем самым росту предела прочности.

Пары «титан - тантал» и «титан - ниобий» характеризуются неограниченной взаимной растворимостью элементов друг в друге. Отмеченное обстоятельство позволяет ожидать, что при сварке заготовок из указанных металлов формирования интерметаллидных фаз происходить не будет. В свою очередь, тантал и ниобий не вступают в реакцию с медью, что также позволяет формировать надежные соединения между этими парами.

Анализ диаграмм состояния позволяет сделать вывод о том, что эффективным решением, позволяющим предотвратить образование интерметаллидов на границах раздела между сплавами на основе титана и сталями, является введение между ними барьерных слоев из меди и тантала или меди и ниобия. В данном разделе описаны результаты исследования пакетов из чередующихся слоев титановых сплавов ВТ23 и ВТ14, соединенных через промежуточные биметаллы состава «медь – тантал» или «медь – ниобий» со сталью 45ХНМ.

#### *Материалы и методы исследования*

Исходными материалами для сварки взрывом служили пластины из высокопрочных титановых сплавов ВТ23 и ВТ14, а также из стали 45ХНМ толщиной 1,5 мм, 0,6 мм и 2,5 мм соответственно. Функцию промежуточных слоев выполняли фольги из меди (0,3 мм), тантала (0,2 мм) и ниобия (0,1 мм). С использованием одного заряда взрывчатого вещества были сформированы восьмислойные пакеты, состоящие из трех пластин сплава ВТ23, двух пластин сплава ВТ14, одной пластины стали 45ХНМ, и биметаллической композиции «медь – тантал» (или «медь – ниобий»), разделяющей пакет титановых сплавов и сталь 45ХНМ. Сварка материалов взрывом осуществлялась в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН. Схема реализации процесса приведена на рисунке 2.26.

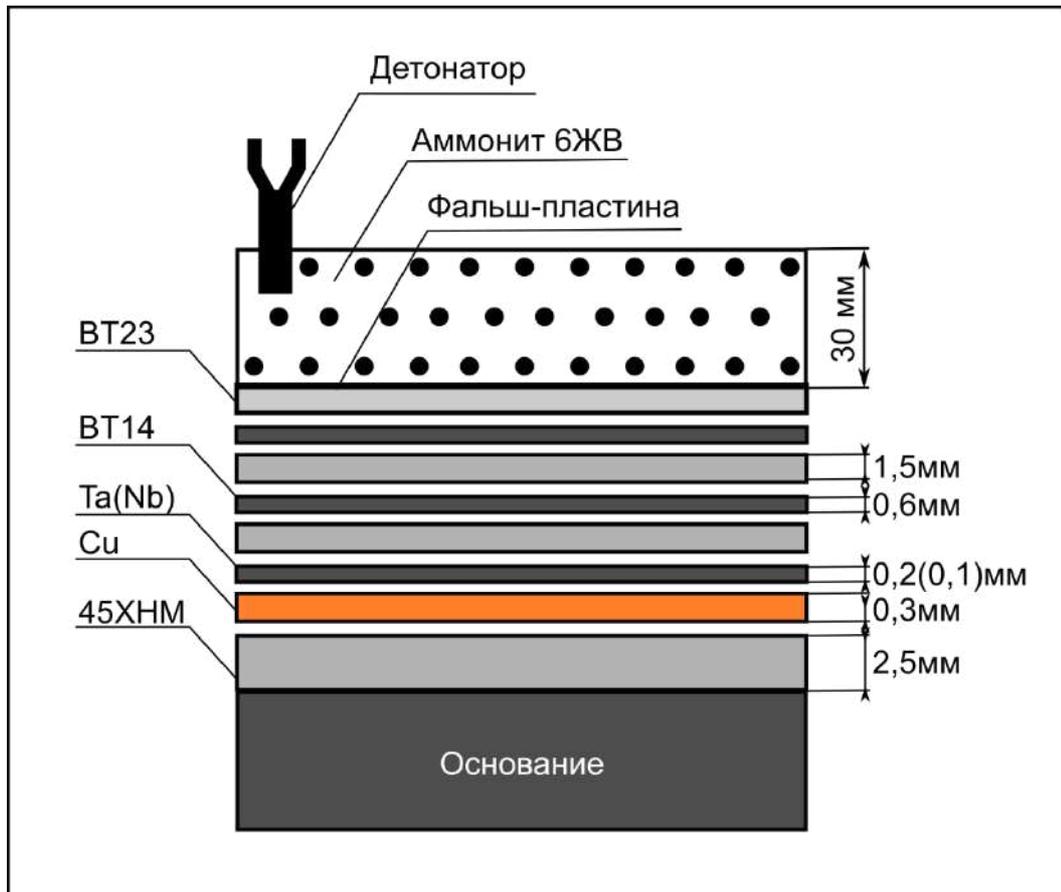


Рисунок 2.26 – Схема сварки взрывом композита «сталь – титановый сплав» с промежуточными прослойками из меди и тантала (ниобия)

Для проведения металлографических исследований по стандартной методике, описанной в разделе 2.1.1, были подготовлены микрошлифы. Микроструктуру композита выявляли с использованием раствора Кролла, представляющего собой смесь 5 мл  $HNO_3$ , 3 мл  $HCl$ , 2 мл  $HF$ , 90 мл  $H_2O$ . Структурные исследования проводили на микроскопе *Carl Zeiss AxioObserver Z1m*. Для решения ряда задач использовали растровый электронный микроскоп *EVO 50 XVP*, оснащенный энергодисперсионным анализатором *INCA X-ACT (Oxford Instruments)* с кристаллом детектора кремний-дрейфового типа. Тонкую структуру сварных швов и приграничных областей изучали на просвечивающем электронном микроскопе *Tecnai G2 20 TWIN* при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фольги для просвечивающей электронной микроскопии готовили с использованием приборов *Gatan Dimple Grinder Model 656* и *Gatan PIPS Model 659*.

Для оценки механических свойств отдельных слоев сварных пакетов и приграничных зон использовали полуавтоматический микротвердомер *Wolpert Group*

402 *MVD*. Испытания проведены при нагрузке на алмазный индентор 0,05 Н. Прочностные свойства композита определяли по схеме одноосного растяжения на установке типа *Instron* 3369. Геометрические размеры образцов составляли 4×10×70 мм, нагрузка на образцы прилагалась вдоль слоев. Ударную вязкость материалов оценивали на образцах Шарпи размерами 5×10×55 мм с концентраторами V-образной формы глубиной 2 мм. Испытания проводили на маятниковом копре *Metrocom*. Удар наносился в направлении, перпендикулярном слоям сварного пакета.

*Структурные исследования многослойных композитов «45ХНМ – ВТ23 – ВТ14» с промежуточными вставками из меди и тантала (ниобия)*

Поперечные сечения композитов, сформированных в процессе сварки взрывом, представлены на рисунке 2.27. Сварные швы имеют характерную волнообразную морфологию. Характер волнообразования в пределах сварного пакета различается. Общая тенденция заключается в постепенном снижении амплитуды и длины волн в направлении от верхней границы раздела к нижней. Одна из зафиксированных особенностей заключается в том, что значения амплитуды и длины волны больше для каждого четного сварного шва, по сравнению с нечетными. Кроме того, интенсивное волнообразование было зафиксировано на нижней границе раздела между титаном и сталью. Для объяснения указанных особенностей согласно формуле (2.1), приведенной в разделе 2.1.1, были проведены вычисления потерь кинетической энергии ( $\Delta KE$ ), зависящей как от скорости точки контакта, так и от значений массы метаемой и неподвижной пластин. Чередование значений толщины пластин из сплавов ВТ23 и ВТ14 определяет соответствующее изменение их масс. При высокоскоростном соударении заготовок из меди и стали значительное влияние на результат взаимодействия оказывает также плотность материалов. Очевидно, что при соударении более массивных, по сравнению с титаном, заготовок, величина потерь кинетической энергии будет возрастать. Результаты расчетов, приведенные на рисунке 2.28, свидетельствуют о корреляции между величиной  $\Delta KE$  и параметрами сформированных волн.

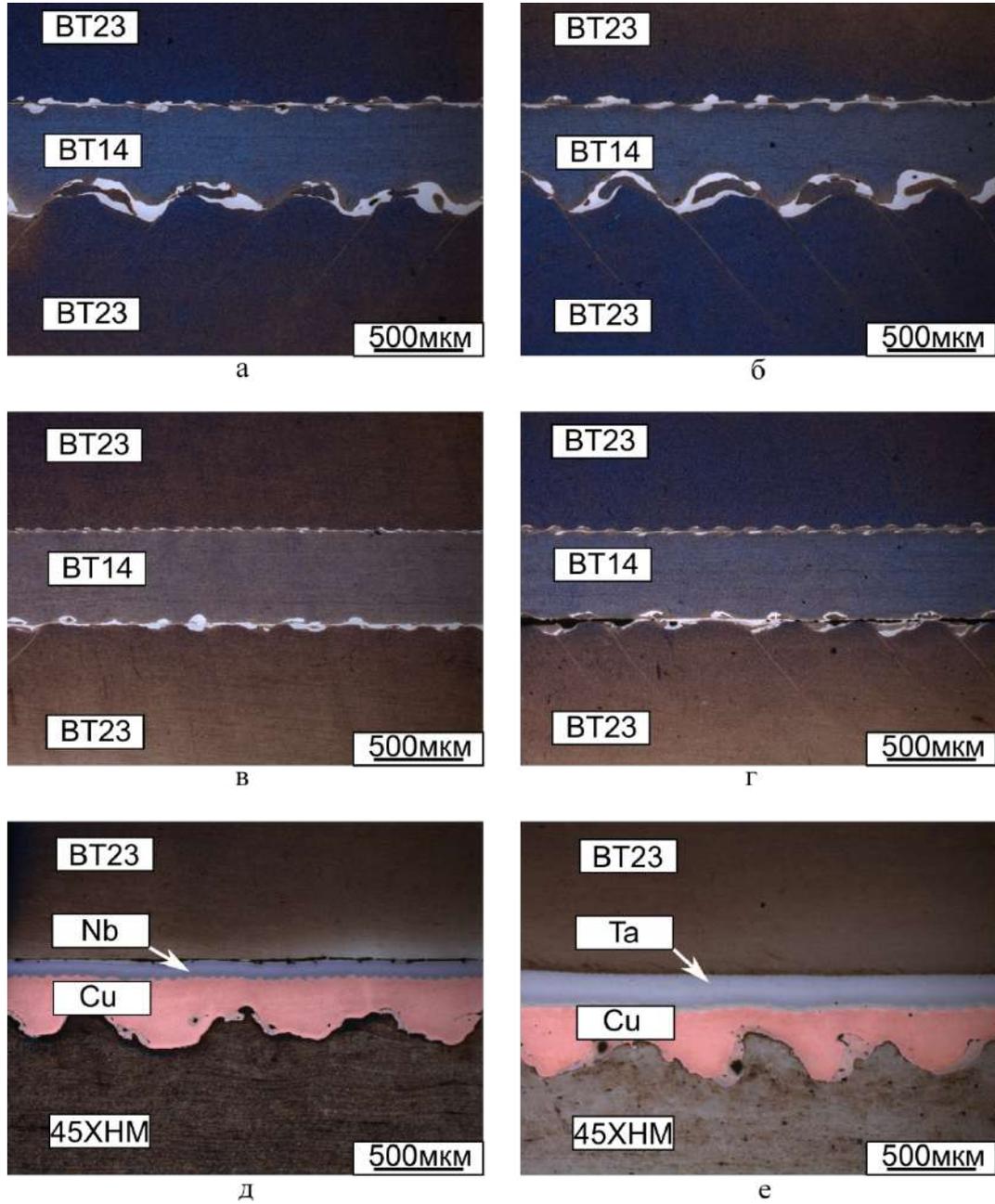


Рисунок 2.27 – Общий вид композитов, сформированных в процессе сварки взрывом титановых сплавов и стали 45XHM с промежуточными вставками из ниобия (а, в, д) и тантала (б, г, е) с медью

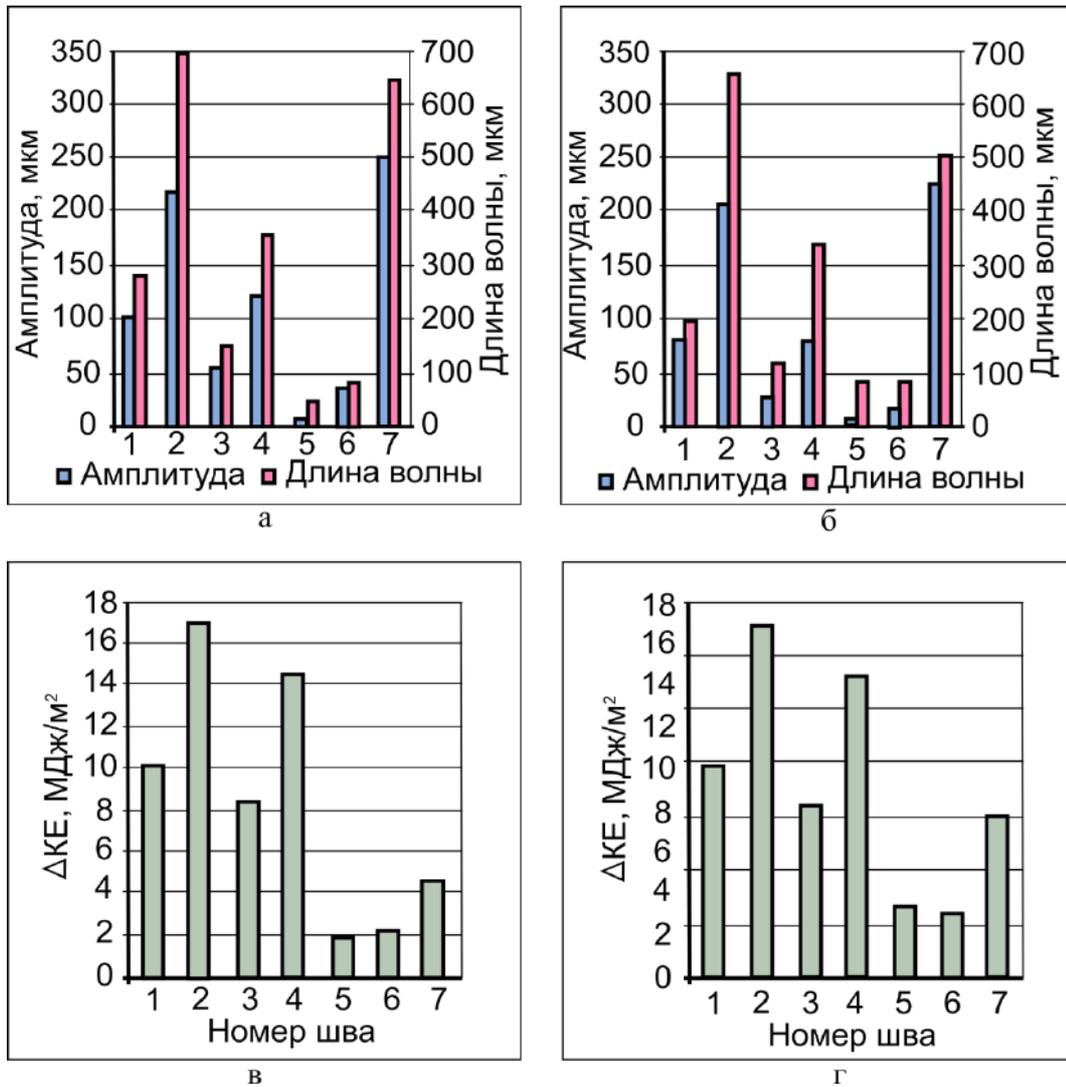


Рисунок 2.28 – Геометрические параметры волн и значения потерь энергии, соответствующие различным швам многослойного композита. а – с промежуточными прослойками из меди и ниобия, б – с промежуточными прослойками из меди и тантала, в – величина потерь кинетической энергии при сварке композита с прослойкой из ниобия; г – величина потерь кинетической энергии при сварке композита с прослойкой из тантала

При исследовании структуры сварных швов наибольший интерес представляли границы раздела между сталью и медью, титановым сплавом и танталом, титановым сплавом и ниобием, танталом и ниобием, танталом и медью.

Особенность, характерная для высокоскоростного соударения заготовок из титанового сплава и тантала, заключается в локальном нагреве поверхностных слоев и формировании диффузионных зон (рисунок 2.29, б). По результатам энергодисперсионного анализа титановый сплав и тантал в данной зоне присутствуют как в перемешанном состоянии, так и в виде твердого раствора (рисунок 2.29, в). При этом в сварном шве между титановым сплавом и ниобием диффузионная зона

методами структурного анализа не зафиксирована (рисунок 2.29, а). Отмеченная выше особенность может быть связана с величиной потерь кинетической энергии, которая на границах раздела «сплав ВТ23 – тантал» и «сплав ВТ23– ниобий» составила 3,16 МДж/м<sup>2</sup> и 2,25 МДж/м<sup>2</sup> соответственно. Разный уровень  $\Delta KE$  обусловлен геометрическими показателями (толщиной) и различиями в плотности танталовой и ниобиевой пластин. Следовательно, в том случае, если формирование диффузионной зоны является нежелательным, то в качестве промежуточного слоя целесообразно использовать промежуточные вставки с большим удельным весом, обеспечивающие более значительный энергетический вклад. В данном случае такой вставкой является пластина тантала, превосходящая по толщине и плотности пластину ниобия.

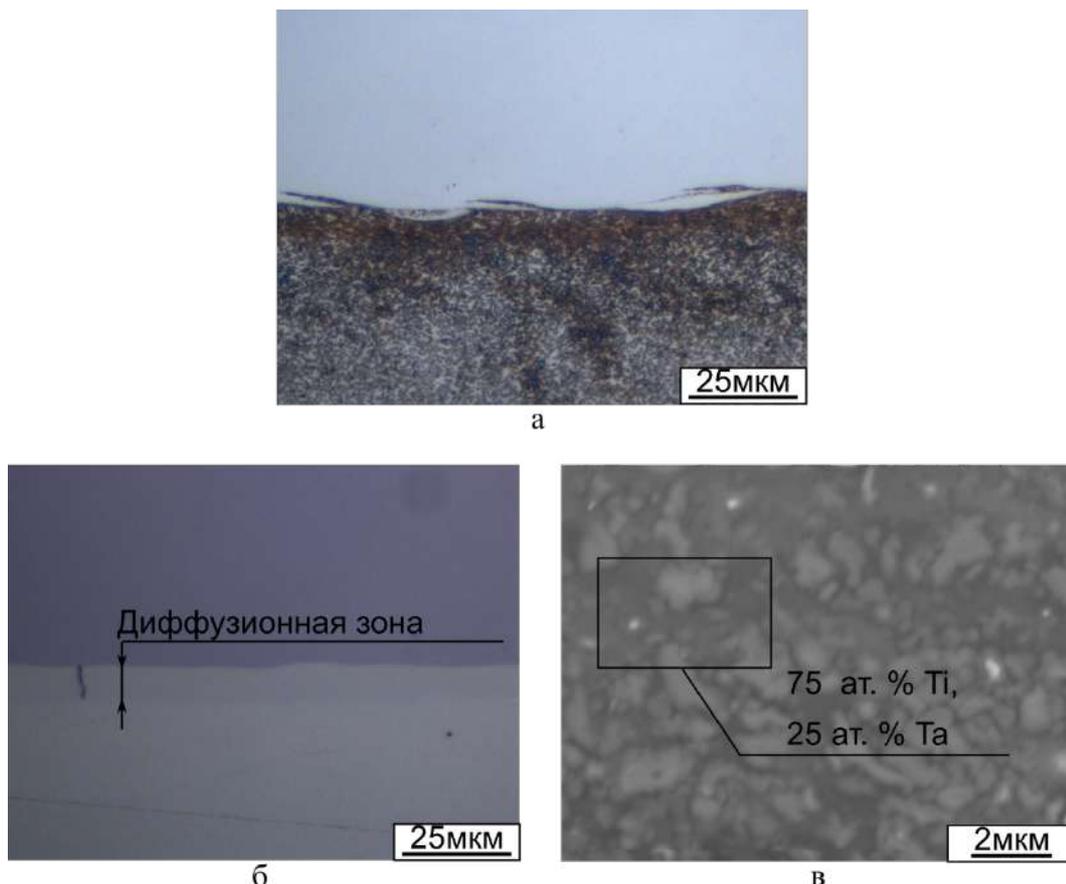


Рисунок 2.29 – Строение границ раздела «титановый сплав ВТ23 - ниобий» (а) и «титановый сплав ВТ23 - тантал» (б, в)

Вблизи большинства гребней и впадин волн, возникших на межслойной границе «медь – тантал», наблюдаются вихревые построения (рисунок 2.30, а). В

вихревых зонах материалы находятся в механически перемешанном состоянии. Следы перемешивания, происходящего при вращении микрообъемов материалов на стадии образования вихрей, отчетливо видны на снимках, полученных методом растровой электронной микроскопии (рисунок 2.30, б). На примере границы раздела тантала с медью было показано, что в составе вихрей доминирует медь, выполняющая функцию матричного материала. В медной матрице зафиксированы наноразмерные включения тантала (5...500 нм) (рисунок 2.30, в). На границах раздела меди со сталью также образуются вихревые построения, внутри которых микрообъемы меди и железа распределены в виде мелкодисперсной механической смеси (рисунок 2.31).

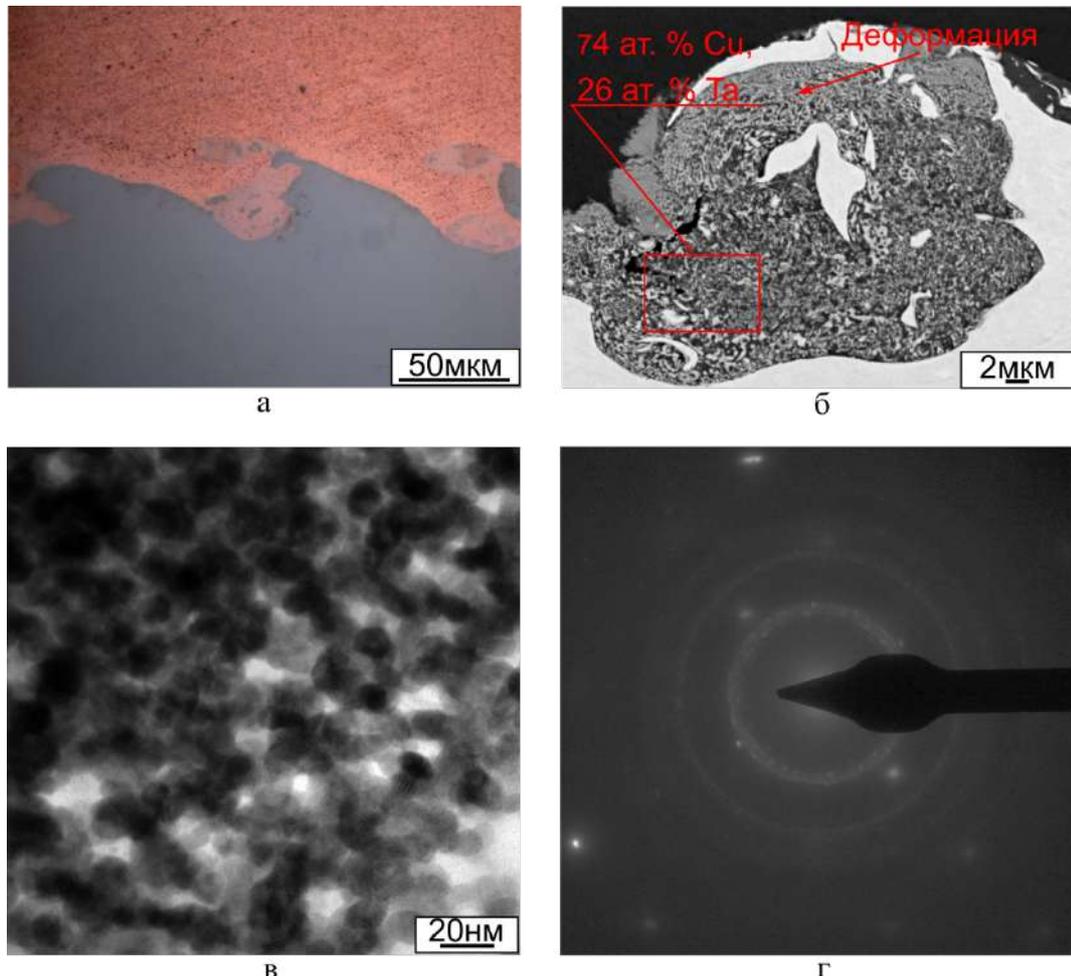


Рисунок 2.30 – Граница раздела «медь – тантал». а – световая микроскопия; б – растровая электронная микроскопия; в – просвечивающая электронная микроскопия

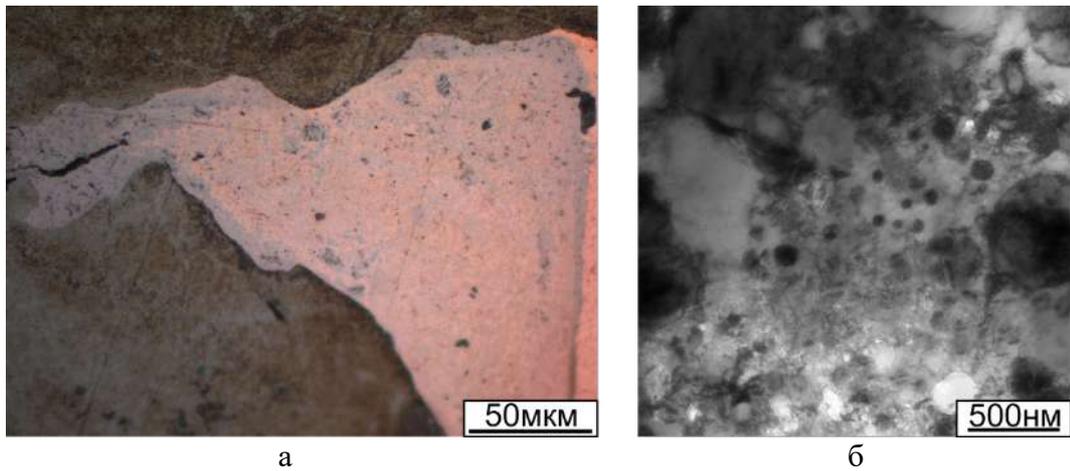


Рисунок 2.31 – Граница раздела «медь - сталь». а – световая микроскопия; б – просвечивающая электронная микроскопия

*Механические свойства многослойных композитов «сталь 45ХНМ – сплав ВТ23 – сплав ВТ14» с промежуточными вставками из меди и тантала (ниобия)*

Результатом динамического взаимодействия пластин при их сварке взрывом является повышение плотности дислокаций, перемешивание микрообъемов разнородных материалов, формирование диффузионных прослоек. Наиболее заметны эти явления непосредственно вблизи межслойных границ. Результатом структурных преобразований, происходящих при сварке материалов взрывом, является увеличение микротвердости. Зафиксированные в работе экспериментальные данные приведены в таблицах 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5 – Значения микротвердости металлических пластин, *HV*

Материал					
ВТ23	ВТ14	<i>Nb</i>	<i>Ta</i>	<i>Cu</i>	45ХНМ
322	353	130	312	88	358

Таблица 2.6 – Значения микротвердости в околошовной зоне, *HV*

Материал	Номер сварного шва						
	1	2	3	4	5	6	7
ВТ23-ВТ14- <i>Ta</i> - <i>Cu</i> -45ХНМ	404	370	388	380	375	136	326
ВТ23-ВТ14- <i>Nb</i> - <i>Cu</i> -45ХНМ	371	401	374	348	265	228	397

Анализ прочностных характеристик многослойных композитов представляет собой сложную задачу, поскольку итоговый результат определяется не только свойствами исходных разнородных материалов, но также структурными преобразованиями, происходящими при интенсивной пластической деформации

поверхностных слоев соединяемых взрывом заготовок. В таблице 2.7 приведены известные из литературных источников данные о механических свойствах материалов, составляющих композит [58]. Результаты испытаний, проведенных в данной работе, представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.7 – Механические свойства материалов, использованных для получения многослойного композита [58]

Материал	BT23	BT14	45XHM	Nb	Cu	Ta
$\sigma_b$ , МПа	1180	1176	690	350	280	463
$KCU$ , Дж/см <sup>2</sup>	50	50	49	-	100	-

Таблица 2.8 – Механические свойства многослойных композитов

Материал	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>
BT23-BT14-Ta-Cu-45XHM	1051	771	126
BT23-BT14-Nb-Cu-45XHM	980	665	110

Комплекс механических свойств композита с промежуточной прослойкой из тантала и меди выше по сравнению со слоистым пакетом, полученным с использованием в качестве промежуточного слоя ниобиевой пластины. Объяснить это можно более высокими механическими характеристиками тантала, а также формированием диффузионной зоны при сварке взрывом, которая, как упоминалось выше, может вносить вклад в упрочнение материала. Следует отметить, что по уровню предела прочности оба материала лишь немного уступают сплавам BT23 и BT14. По сравнению с другими материалами их прочностные свойства значительно выше. Ударная вязкость многослойных материалов более чем в два раза превышает аналогичные показатели сплавов BT23, BT14 и стали 45XHM. Таким образом, подход, основанный на формировании многослойных титан-стальных композитов с промежуточными прослойками, предотвращающими образование интерметаллидных соединений, является весьма эффективным с позиции существенного повышения ударной вязкости и обеспечения приемлемых прочностных характеристик материалов.

### 2.2.3 Слоистые композиционные материалы системы «титан - алюминий»

Пара «алюминий - титан» представляет собой комбинацию материалов, привлекающих особое внимание специалистов в области авиастроения. Повышенный интерес к этим материалам обусловлен низким удельным весом как алюминия, так и титана, а также перспективой использования интерметаллидных сплавов на их основе для изготовления лопаток газотурбинных двигателей. В ряде работ анализируется проблема формирования интерметаллидных структур на границах соединенных между собой пластин титана и алюминия, являющихся компонентами заготовок плоской формы. Обеспечение комплекса механических свойств слоистых титан-алюминиевых композитов представляет собой важную прикладную задачу. Ее эффективное решение возможно лишь в том случае, если соответствующим образом учитываются процессы, структурных преобразований, происходящих на границах между слоями алюминия и титана. Особую роль играют возникающие на стадии сварки или при последующей термической обработке интерметаллиды. В данном разделе выполнен анализ проблем формирования материалов такого типа, изучены их структурные особенности, описан комплекс механических свойств.

#### *Технология формирования материалов и методы их исследования*

Объектами исследования являлись композиционные материалы, состоящие из чередующихся прослоек титана ВТ1-0 и алюминия А5 (или сплава АМц). Методом сварки взрывом заготовки из разнородных материалов соединялись в пакеты из двадцати трех или сорока одного слоев. Для изготовления 23-слойного материала были использованы пластины титана и алюминия толщиной 0,5 и 1 мм соответственно. Толщина заготовок из сплавов ВТ1-0 и АМц, использованных для получения 41-слойного пакета, составляла 0,2 и 0,25 мм соответственно. Схемы сварки анализируемых материалов приведены на рисунке 2.32. В качестве взрывчатого вещества для соединения 41 пластины титана и алюминия был использован аммонит 6ЖВ, для формирования 23-слойного композита использовали взрывчатое вещество на основе селитры и дизельного топлива с добавлением эмульгаторов.

Процессы сварки были реализованы в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН.

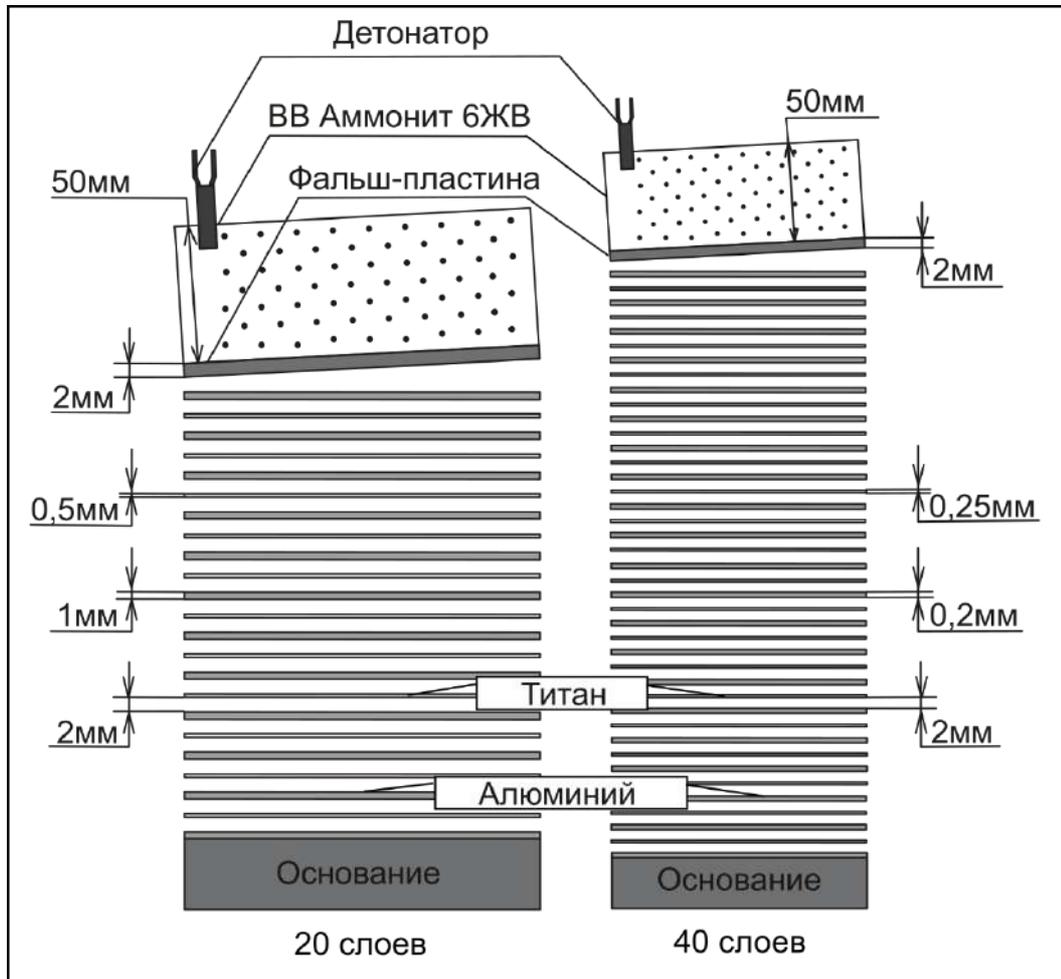


Рисунок 2.32 – Схемы сварки взрывом 23- и 41-слойных композитов из титана и алюминия

Структурные исследования многослойных материалов были проведены с использованием методов световой и растровой электронной микроскопии. Объектами исследования являлись микрошлифы, подготовленные по стандартной методике, включающей операции шлифования и полирования. Металлографические исследования были выполнены с использованием режимов светлого поля и дифференциально-интерференционного контраста на микроскопе *AxioObserver Z1m* при увеличениях от  $\times 50$  до  $\times 1000$ . Растровый электронный микроскоп *EVO 50 XVP*, оснащенный энергодисперсионным анализатором *INCA X-ACT (Oxford Instruments)*, использовали для выявления поликристаллической структуры материалов и проведения элементного анализа локальных зон. Изображения

микроструктуры материалов были сформированы с использованием детекторов вторичных и обратно-рассеянных электронов.

Тонкие структурные исследования были проведены на просвечивающем электронном микроскопе *Tecnai 20* при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для трансмиссионной микроскопии готовили с использованием оборудования *Gatan Dimple Grinder* модели 656 и *Gatan PIPS* модели 691.

Для оценки механических свойств сваренных взрывом многослойных пакетов были проведены дюрOMETрические исследования, а также испытания на растяжение и ударный изгиб.

Микротвердость материалов измеряли на поперечных шлифах путем нанесения дорожек уколов в направлении, перпендикулярном сварным швам. Исследования были выполнены на полуавтоматическом микротвердомере *Wolpert Group 402 MVD*. Индентором служила четырехгранная алмазная пирамидка, нагрузка на которую составляла 0,2 Н. Для проведения прочностных испытаний использовали установку *Instron 3369*. Значения предела прочности и предела текучести вычисляли на основании анализа кривых «напряжение - деформация», полученных при растяжении образцов размерами 100×55×3 мм. Ударную вязкость определяли на копре *Metrocom* при испытании образцов размерами 10×10×55 мм с концентраторами V-образной формы. Удар маятником осуществлялся в направлении, перпендикулярном слоям.

*Структурные исследования композиционных материалов типа «титан – алюминий», сформированных по технологии сварки взрывом*

Процессы сварки взрывом двадцати трех и сорока одной поочередно расположенных пластин титана и алюминия позволили сформировать высококачественные композиционные материалы (рисунок 2.33). Как и следовало ожидать, волнообразование на верхних сварных швах было выражено более четко. Характер изменения параметров волн представлен на рисунке 2.34 на примере 23-слойного материала.

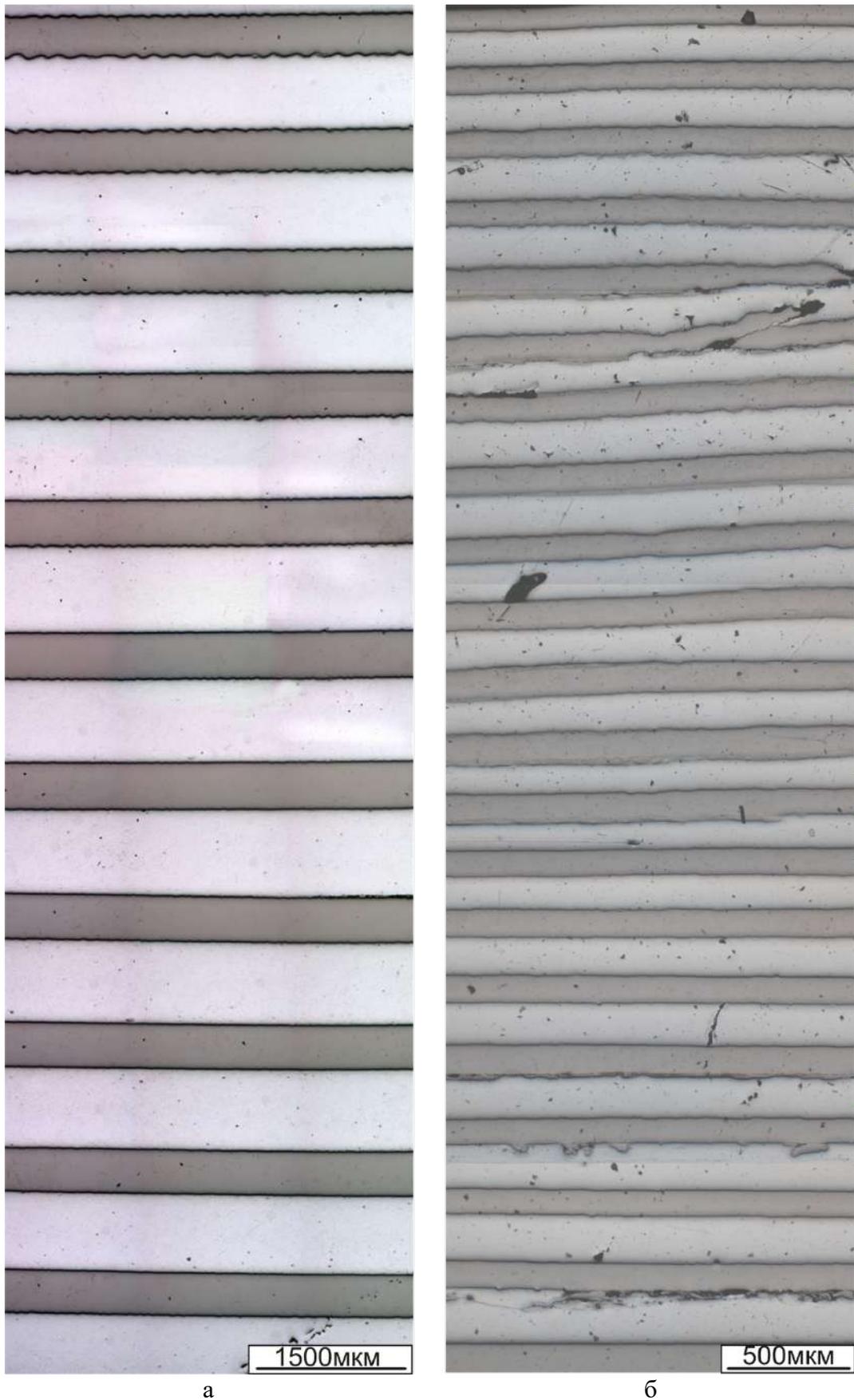


Рисунок 2.33 – Общий вид композитов, сформированных сваркой взрывом двадцати трех слоев (а) и сорока одного слоя (б) титана и алюминия

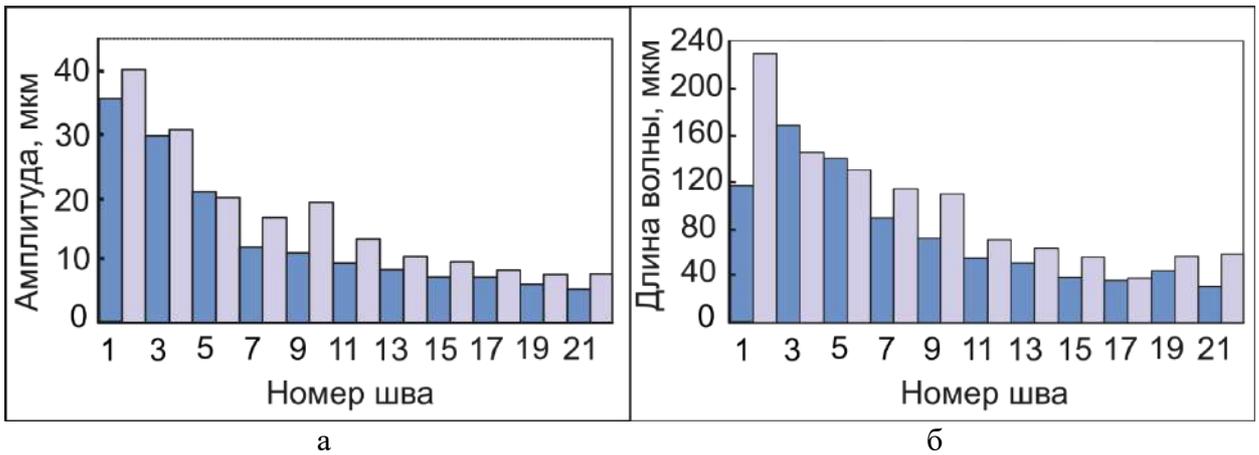


Рисунок 2.34 – Значения амплитуды и длины волны на различных границах раздела двадцатитрехслойных материалов

Наиболее заметные структурные преобразования в слоистых материалах развивались вблизи волнообразных границ раздела. Условно их можно разделить на две группы: 1) деформационные процессы, сопутствующие воздействию высоких давлений с нагревом материалов до значений ниже температуры плавления; 2) образование вихревых зон, в пределах которых материалы были подвергнуты перемешиванию, интенсивному нагреву вплоть до плавления и последующему ускоренному охлаждению.

Максимальное количество вихрей зафиксировано в верхних слоях композитов. В направлении к нижним сварным швам их доля постепенно уменьшалась. Отмеченный факт указывает на то, что образование вихревых зон также, как и процесс волнообразования, связано с величиной потерь кинетической энергии  $\Delta KE$  (рисунок 2.35). Приведенные ниже результаты структурных исследований относятся, главным образом, к верхней части многослойных композитов.

Признаки развития деформационных процессов были зафиксированы как в непосредственной близости от границ раздела, так и на некотором удалении от них в объеме обоих свариваемых материалов (рисунок 2.36). В тонких поверхностных слоях интенсивно деформированный при сварке алюминий находился в полигонизованном состоянии (рисунок 2.36, б). Отмеченное явление обусловлено выделением тепла при высокоскоростном соударении заготовок.

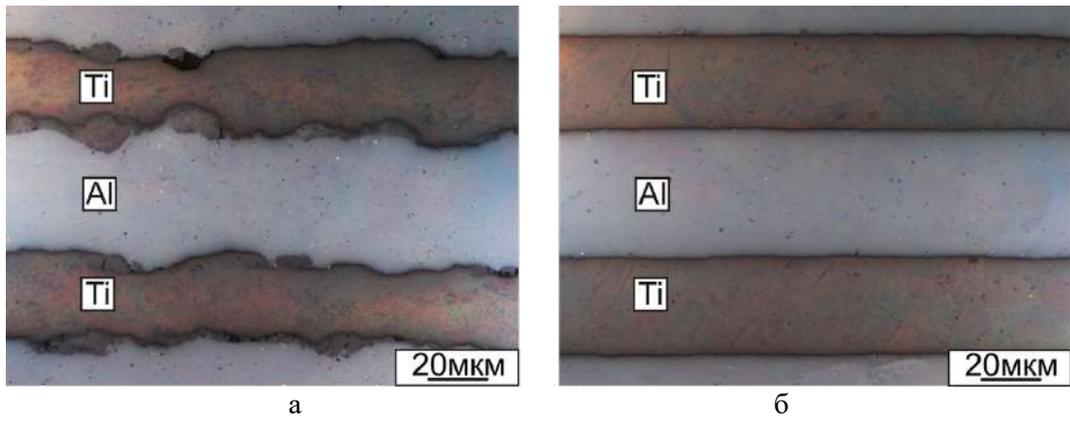


Рисунок 2.35 – Волно- и вихребразование на верхних (а) и нижних (б) межслойных границах в титан-алюминиевом композите

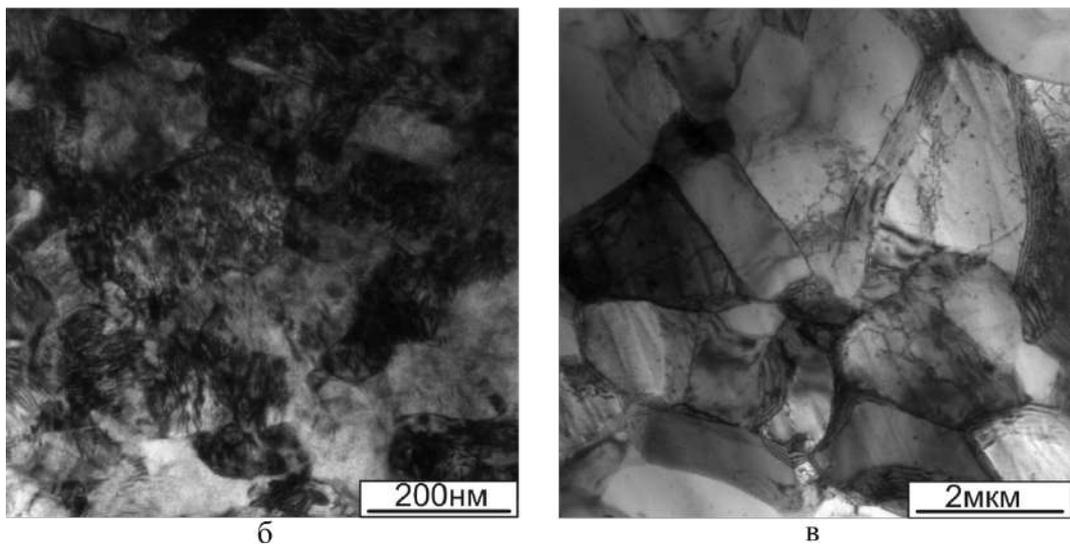
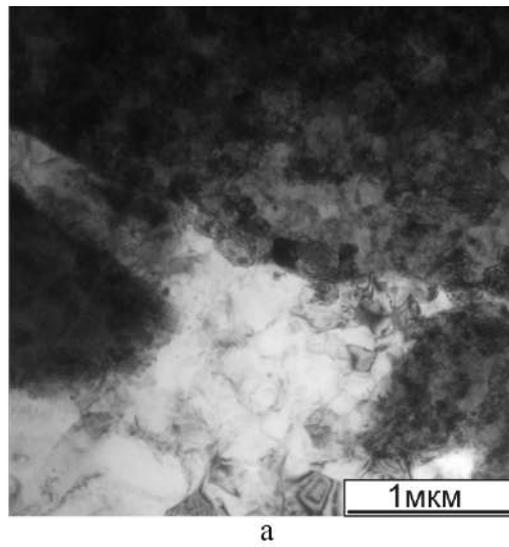


Рисунок 2.36 – Тонкое строение границы между слоями титана и алюминия (а), титана вблизи межслойной границы (б) и алюминия в зоне сварного шва (в)

Явно выраженным признаком развития деформационных процессов на фоне полигонизованного алюминия может служить характер расположения примесных железосодержащих включений (рисунок 2.37). Их распределение четко воспроизводит форму волнообразных границ раздела разнородных материалов. По сравнению с алюминием и сплавами на его основе температура полигонизации и рекристаллизации титана значительно выше. Это обстоятельство объясняет формирование сильно деформированной, насыщенной дефектами структуры в поверхностных слоях титановых пластин в процессе сварки взрывом металлических заготовок (рисунок 2.36, в).

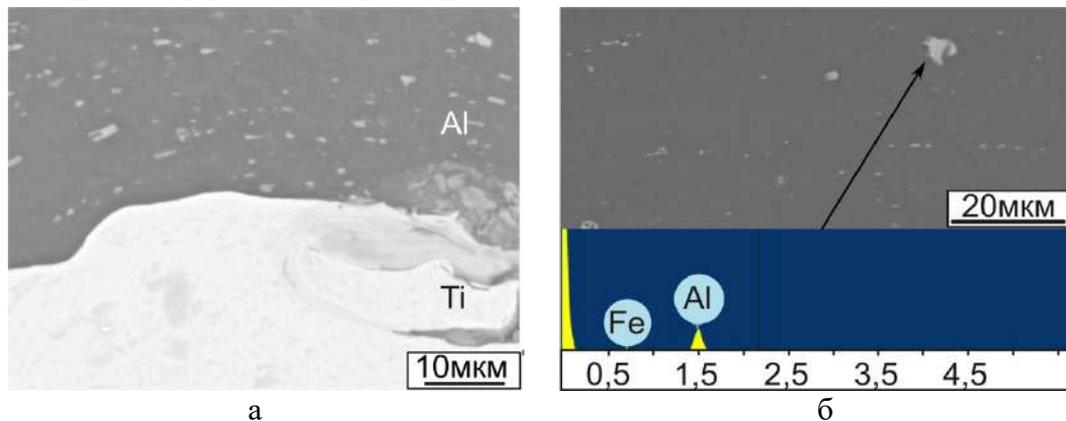


Рисунок 2.37 – Структура алюминиевой пластины вблизи межслойной границы. а – следы пластического течения материала; б – элементный состав включений в алюминиевом слое

Согласно различным гипотезам, в процессе формирования вихревых зон перемешанный материал может находиться как в твердом, так и в жидком состоянии. Проведенные в данной работе исследования показывают, что центральные зоны вихрей в процессе перемешивания разнородных материалов преимущественно находились в жидком состоянии. Отвод тепла в смежные, оставшиеся при сварке холодными зоны, приводил к последующей быстрой кристаллизации расплава. Выявленные в работе микроструктурные особенности, отраженные ниже, подтверждают эту гипотезу.

В процессе структурных исследований были обнаружены зоны перемешивания двух типов. Зоны первого типа содержали в себе следы нескольких конвекционных струй, закрученных вокруг центральной точки (рисунок 2.38, а). Иными словами, они выглядели как типичные вихри, наблюдаемые в свариваемых взрывом

материалах. Подобные типы структур, формирование которых обусловлено эффектом конвекции Марангони, наблюдаются также при сварке плавлением и наплавке металлов [254]. Другое обсуждаемое в литературе явление, которое могло бы привести к подобному эффекту, связано с образованием вихревых дорожек Кармана. Однако, согласно расчетам С.К. Годунова и А.А. Дерибаса [255], развитие этого процесса при сварке взрывом маловероятно из-за высокой вязкости большинства металлов.

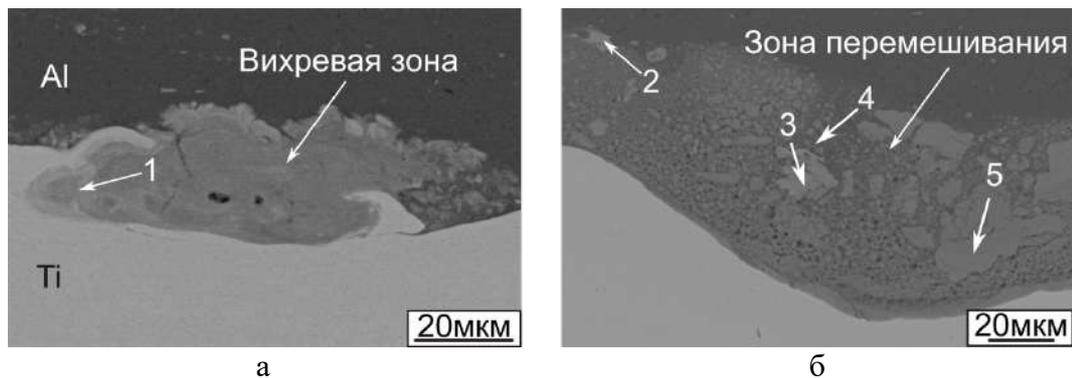


Рисунок 2.38 – Строение зон перемешивания двух типов вблизи межслойных границ «алюминий – титан». а – зоны первого типа со следами конвекционного вращения струй свариваемых материалов; б – удлиненные зоны перемешивания второго типа

Зоны перемешивания второго типа (рисунок 2.38, б) представлены наличием лишь одной конвекционной струи, форма которой несимметрична относительно центра. По сравнению с зонами первого типа они намного длиннее. Морфология зон перемешивания этого типа характерна для тех случаев, когда скорость столкновения плоских заготовок недостаточно высока для формирования вихревых зон с закрученными внутри них струями. В зонах перемешивания второго типа движение материала характеризуется менее выраженными признаками турбулентности. Внутри них на этапе сварки возникает своего рода полутвердая структура, в которой серые частицы (например, частицы 2, 3 и 5 на рисунке 2.38, б) распределены в жидкой фазе, соответствующей пересыщенному твердому раствору титана в алюминии (точка 4). Элементный состав частиц из зон перемешивания второго типа позволяет сделать вывод о возможности появления интерметаллидных фаз различного состава. В таблице 2.9 показано соответствие ряда локальных микрообъемов,

в которых был выполнен микрорентгеноспектральный анализ, и предполагаемых фаз. Так, точка 3 может соответствовать фазе  $Al_2Ti$ , точка 5 – соединению  $Al_3Ti$  и точка 2 – фазе  $Al_5Ti_3$ .

Таблица 2.9 – Элементный анализ локальных участков зон перемешивания, выделенных на рисунке 2.38 (ат. %)

Спектр	Алюминий	Титан
1	59,5	40,5
2	61	39
3	65,5	34,5
4	86	14
5	74	26

Исследование межслойных границ методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердило гипотезу о формировании в процессе сварки взрывом интерметаллидов и твердых растворов. Было установлено, что вихри состоят преимущественно из наноразмерных зерен, соответствующих различным фазам (рисунки 2.39, а, б). В локальных участках вихревых зон наблюдалось формирование структуры аморфного типа (рисунок 2.39, а, в).

Следует подчеркнуть, что сплавы системы  $Ti-Al$  характеризуются низкой склонностью к стеклованию. Аморфное состояние этих сплавов может проявляться, например, в процессах механического легирования [256, 257], связанных с развитием диффузии и требующих достаточно длительного времени. В ряде исследований сообщается о возможности образования аморфных фаз при быстрой кристаллизации сплавов системы  $Ti-Al$  [258-260]. Согласно расчетам *Q.X. Pei* с соавторами [261], витрификация  $Ti_3Al$  может происходить, в тех случаях, когда скорость охлаждения выше  $3 \times 10^{12}$  К/с. Зафиксированное в данной работе наличие аморфной фазы является подтверждением того, что скорости охлаждения вихревых зон, формируемых в процессе сварки взрывом, чрезвычайно высоки.

Электроннограммы, полученные методом дифракции сходящегося пучка на отдельных частицах, свидетельствуют об образовании в процессе сварки взрывом различных типов интерметаллидных фаз (рисунок 2.40, б-е). Согласно фазовой диаграмме  $Ti-Al$  [46], в равновесных условиях в этой системе существуют четыре устойчивые интерметаллидные фазы:  $Al_3Ti$ ,  $Al_2Ti$ ,  $AlTi$  и  $AlTi_3$ . Однако в вихревых

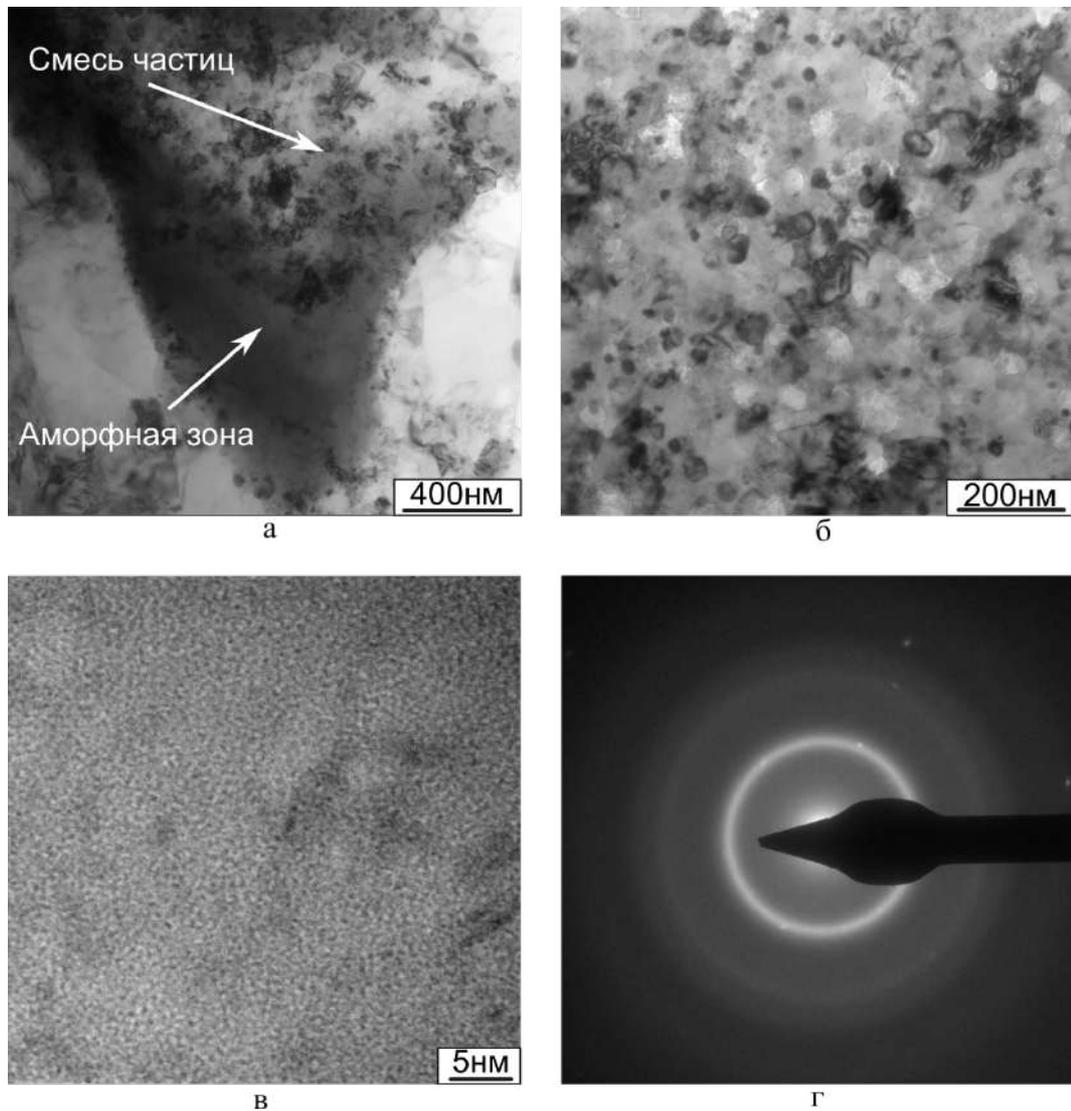


Рисунок 2.39 – Тонкое строение вихревых зон. а – общий вид; б – зона, содержащая интерметаллидные наночастицы; в – зона с аморфным строением материала; г – электронограмма, соответствующая зоне, показанной на рисунке в

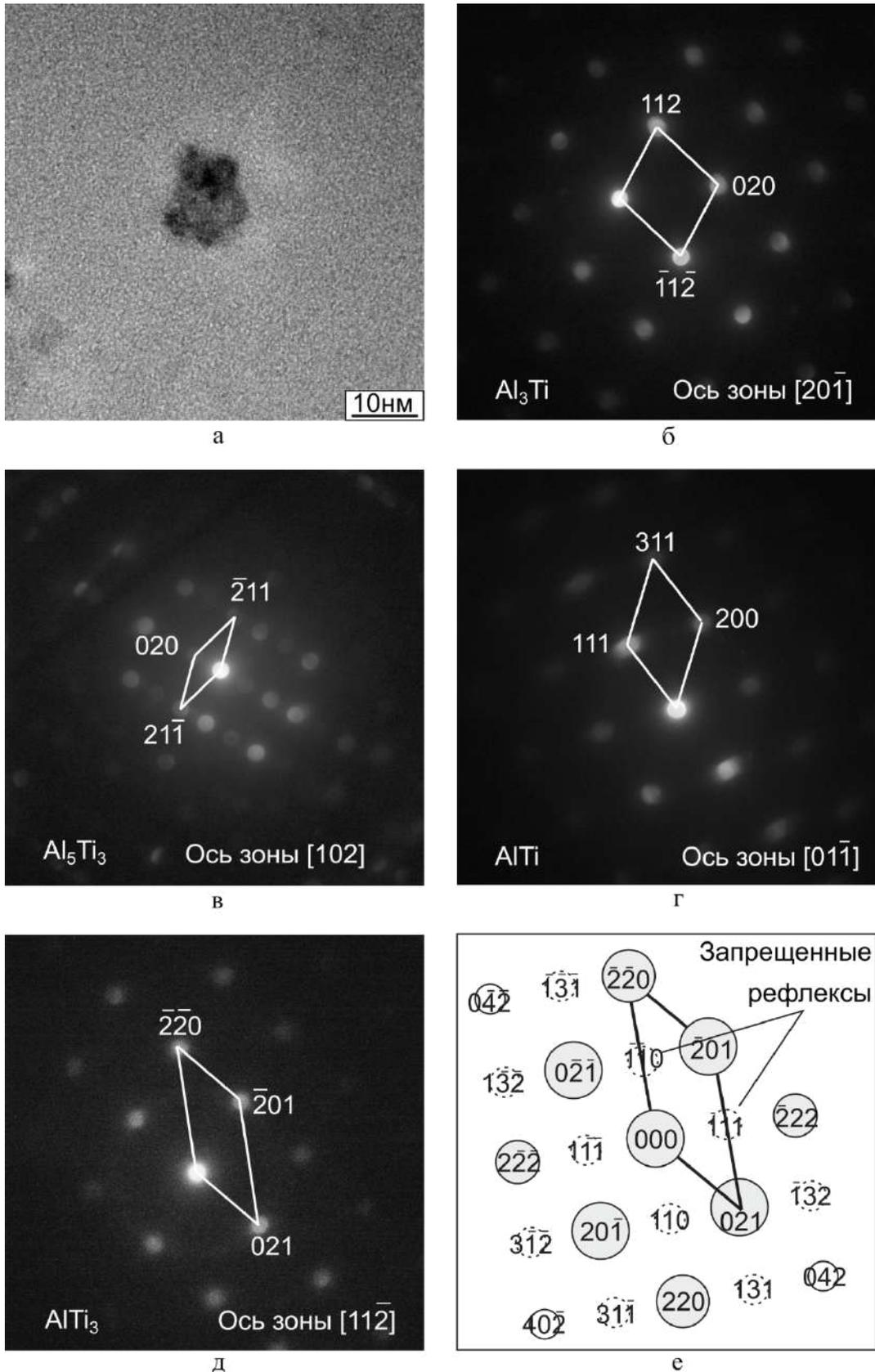


Рисунок 2.40 – Электронно-микроскопические исследования вихревой зоны. а – наноразмерная частица; б-д – электронограммы, зафиксированные при анализе различных частиц; е – результат моделирования разупорядоченной структуры соединения  $AlTi_3$

зонах, сформированных на этапах сварки и последующей ускоренной кристаллизации, были обнаружены только три равновесные фазы:  $Al_3Ti$ ,  $AlTi$  и  $AlTi_3$  (рисунок 2.40, б, г). Фаза  $Al_2Ti$  представляет собой длиннопериодную сверхструктуру с тетрагональной решеткой. *E.L. Hall* и *S.C. Huang* [262] отмечают, что быстрая кристаллизация препятствует образованию сверхструктур и снижает их устойчивость. Несмотря на это, в вихревых зонах была сформирована метастабильная сверхструктура  $Ti_3Al_5$  (рисунок 2.40, в), которая также наблюдалась *E.L. Hall* и *S.C. Huang* в быстроохлаждённом сплаве состава  $Ti-60Al$  (ат. %).

Следует отметить, что фаза  $AlTi_3$ , возникшая в вихревых зонах, была разупорядочена. В отличие от равновесной фазы  $AlTi_3$ , где  $Al$  и  $Ti$  занимают определенные позиции, в данном случае возникло соединение состава  $AlTi_3$  с параметрами решетки, аналогичными упорядоченной фазе. Однако атомы алюминия и титана в его решетке занимали случайные положения (рисунок 2.40, д, е). Свидетельством этого является отсутствие сверхструктурных рефлексов на дифракционной картине (рисунок 2.40, д), которое было выявлено путем сравнения полученной картины с результатами моделирования электронограммы  $AlTi_3$  методом кинематической аппроксимации (рисунок 2.40, е). Согласно результатам моделирования, на электронограмме, соответствующей упорядоченной фазе  $AlTi_3$ , должны появляться сверхструктурные рефлексы  $(11\bar{1})$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(110)$  и т.д., которые в случае разупорядоченной фазы являются запрещенными. Указанных рефлексов на рисунке 2.40, д не наблюдается. *R.N. Eshchenko* и др. [263] описывали разупорядочение этой фазы в пластически деформированных образцах.

В то же время в структуре вихревых зон были обнаружены упорядоченные твердые растворы  $Ti(Al)$  и  $Al(Ti)$  (рисунок 2.41, а, в). Наблюдаемые при этом фазы имели такие же параметры решетки, что и их неупорядоченные аналоги, однако на электронограммах, полученных при изучении вихревых зон, были зафиксированы запрещенные рефлексы. Процесс упорядочения был подтвержден также результатами моделирования (рисунок 2.41, б, г).

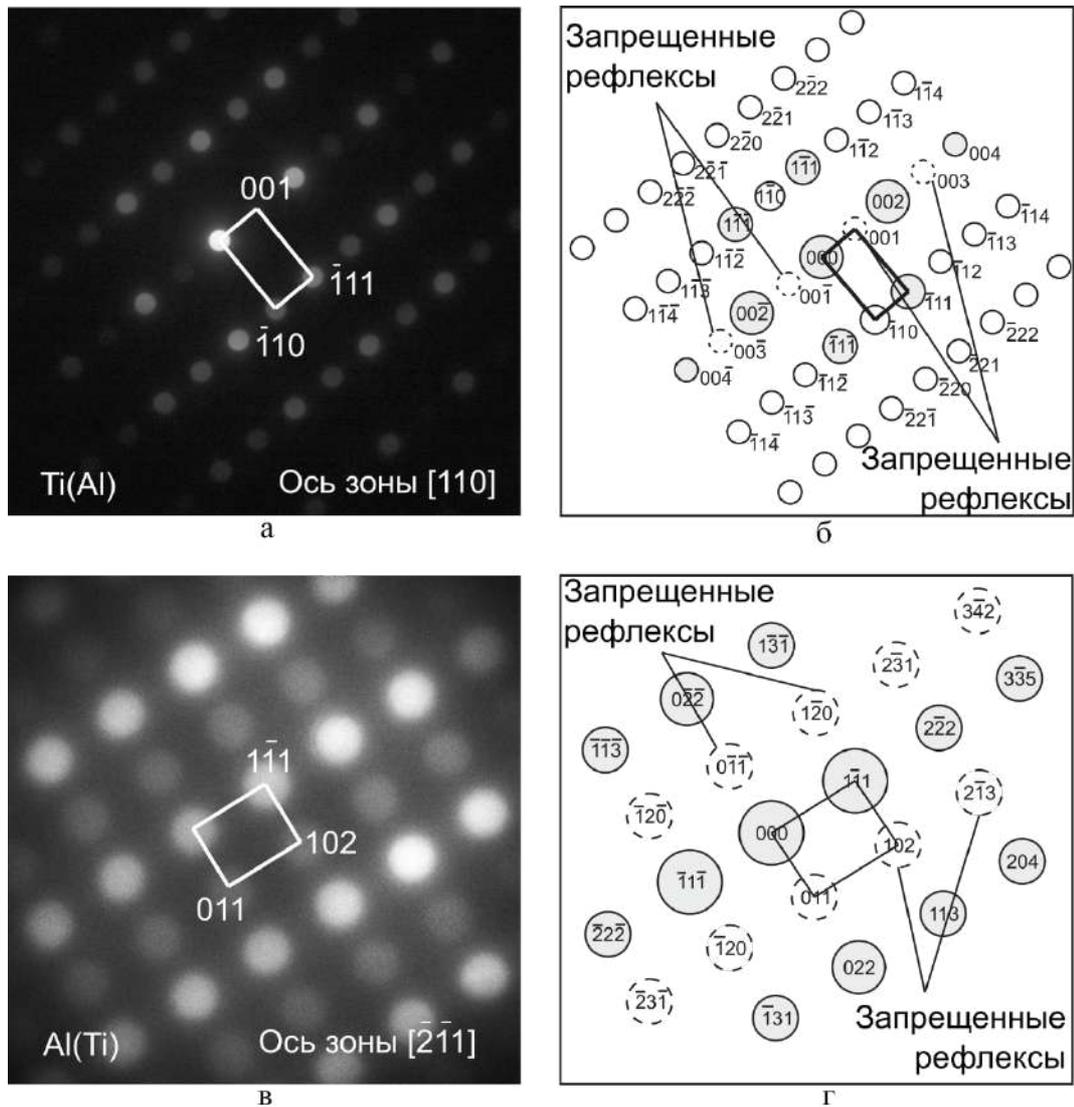


Рисунок 2.41 – Электронно-микроскопические исследования вихревой зоны. а – электронограмма, соответствующая твердому раствору алюминия в титане; б – результат моделирования упорядоченной структуры твердого раствора алюминия в титане; в - электронограмма, соответствующая твердому раствору титана в алюминии; г – результат моделирования упорядоченной структуры твердого раствора титана в алюминии

*Механические свойства многослойных материалов системы «титан – алюминий»*

Одним из параметров, позволяющих оценить характер процессов, происходящих в локальных зонах сварных швов, является уровень микротвердости материалов. Исследования проводились путем нанесения дорожки уколов в направлении, перпендикулярном сварным швам и под углом  $45^\circ$ . В первом случае вихрь оставался за пределами зоны анализа, во втором – дорожка уколов проходила через вихревую зону. Результаты измерений приведены на рисунке 2.42.

Измерения, проведенные согласно схеме 1, не выявили существенных изменений микротвердости, обусловленных структурными преобразованиями вблизи межслойных границ. Зафиксированный на рисунке 2.42 перепад свойств обусловлен, главным образом, различием уровней микротвердости исходных заготовок титана и алюминия (213 *HV* и 38 *HV* соответственно). Микротвердость вихревых зон (~ 420 - 630 *HV*), через которые проходили дорожки уколов второго типа, резко выделяется при сравнении со свойствами алюминия и титана. Столь высокая твердость является следствием формирования механической смеси микрообъемов твердого раствора и интерметаллидных включений, а ее колебания обусловлены неравномерностью распределения высокопрочных включений в вихревых зонах.

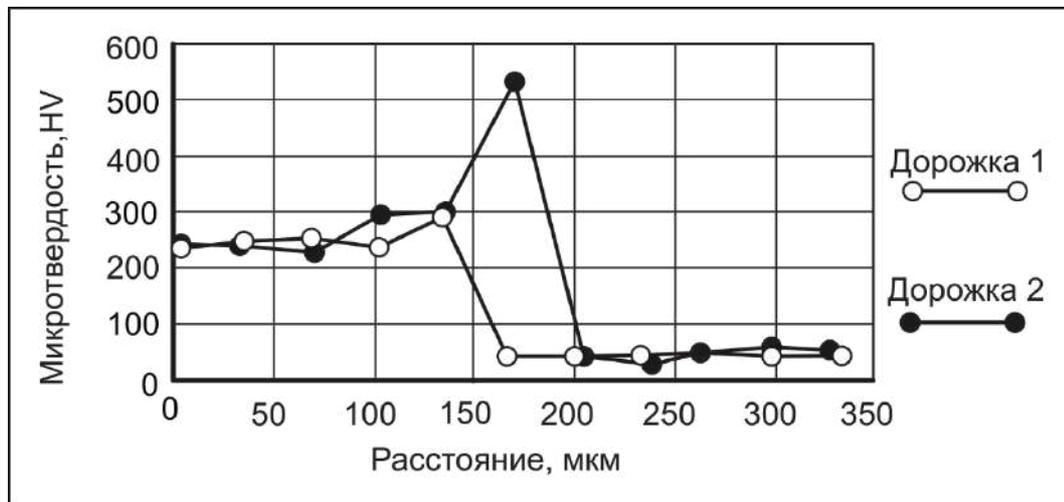


Рисунок 2.42 – Распределение микротвердости в поперечном сечении композита. 1 - дорожка уколов, проходящая по безвихревому участку сварного шва; 2 – дорожка уколов, проходящая через вихревую зону

Прочностные свойства композитов оценивали при испытаниях образцов по схеме одноосного растяжения. Нагрузка к образцам прилагалась параллельно слоям. Скорость перемещения подвижной траверсы машины растяжения составляла 0,5 мм/мин.

В качестве примера приведены снимки одного из образцов на разных стадиях его нагружения (рисунок 2.43). На начальном этапе образец удлинялся равномерно, расслоения материала не происходило (рисунок 2.43, а). Возникновение первой трещины зафиксировано в слое титана после удлинения образца на 1,6 мм (рисунок

2.43, б). Процесс разрушения, инициированный в крайнем слое, привел к распространению трещины в горизонтальном направлении.

Одна из особенностей деформации слоистых композитов заключалась в неодновременности процессов разрушения разнородных материалов. Дефекты, возникшие в титановых слоях, приводили к их разрушению, в то время как алюминиевые слои еще продолжали пластически деформироваться (рисунок 2.43, в). Полное разрушение анализируемого образца произошло после перемещения траверсы на 2,5 мм (рисунок 2.43, г).

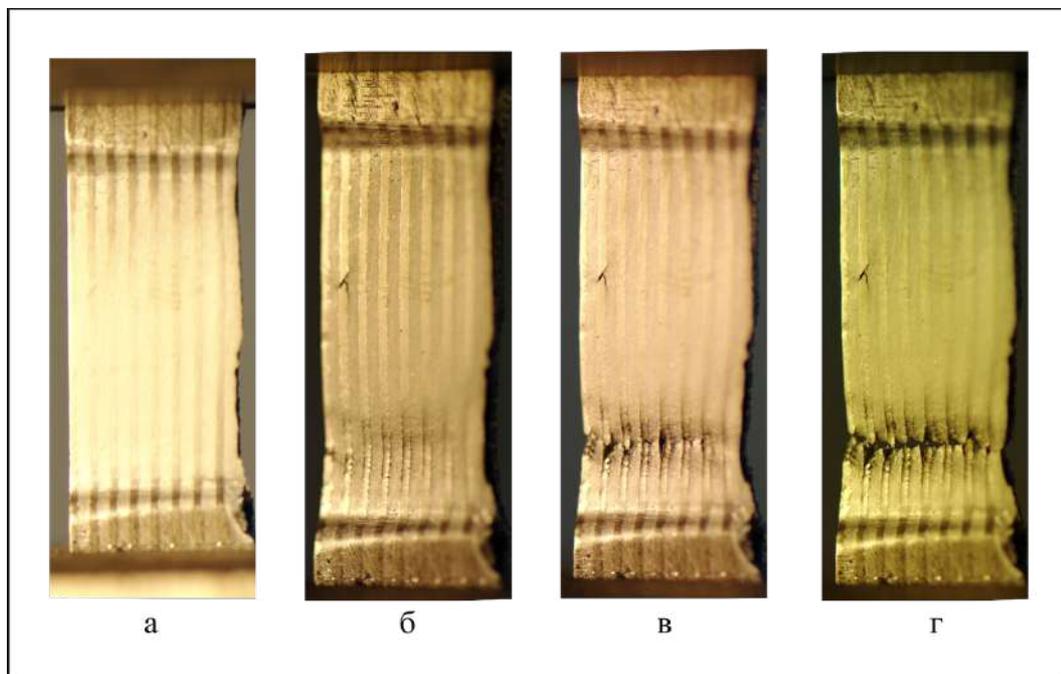


Рисунок 2.43 – Пластическая деформация и разрушение композита на различных стадиях прочностных испытаний по схеме одноосного растяжения

Значения предела прочности и предела текучести композита находятся между аналогичными показателями, соответствующими титану марки ВТ1-0 и алюминию А5, и составляют 255 МПа и 125 МПа соответственно при относительном удлинении 12 %. Поверхности изломов анализируемого композита после испытаний на растяжение показаны на рисунке 2.44. Результаты фрактографических исследований образцов позволяют сделать вывод о том, что разрушение композита преимущественно происходило по вязкому механизму (рисунок 2.44, а, б).

Признаки хрупкого разрушения были зафиксированы лишь в вихревых зонах сварных пакетов (рисунок 2.44, в).

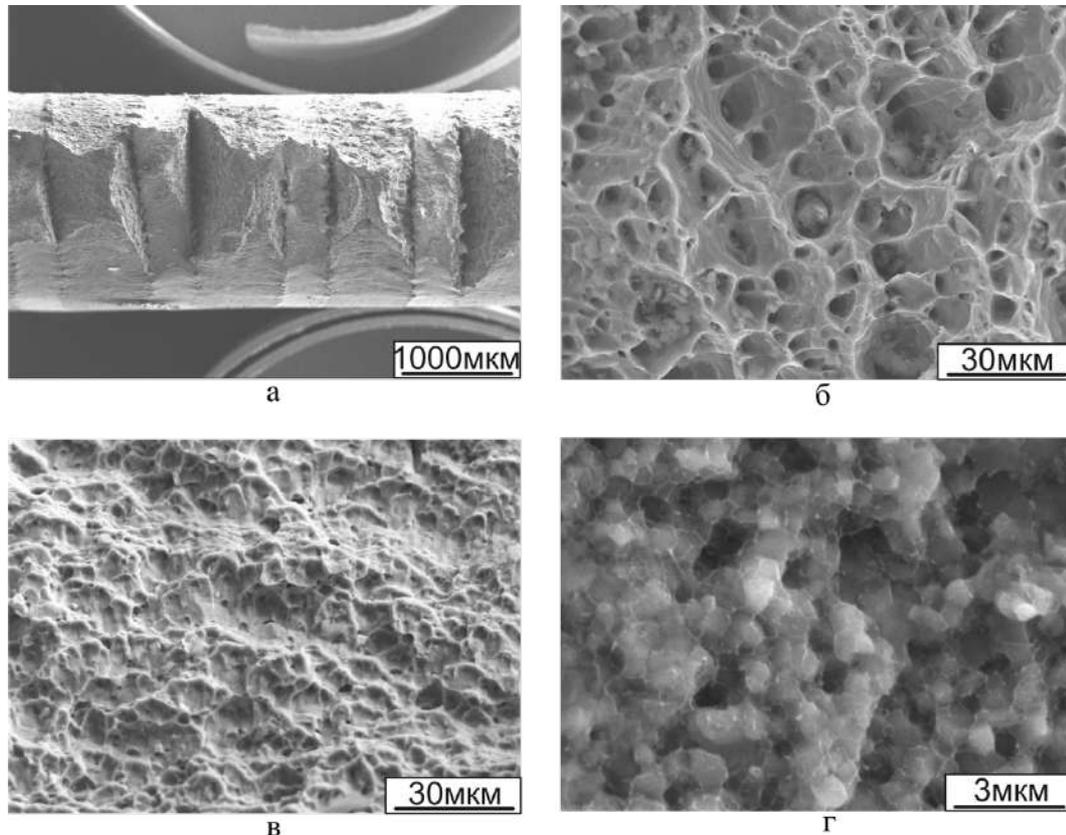


Рисунок 2.44 – Результаты фрактографических исследований образцов после испытаний на растяжение. а – общий вид поверхности разрушения; б – поверхность разрушения титанового слоя; в – поверхность разрушения алюминиевого слоя; г – поверхность разрушения вихревой зоны

При испытаниях сварных пакетов, состоящих из титана и алюминия, значимого вклада границ раздела в повышение ударной вязкости обнаружено не было. Ударная вязкость многослойных материалов составила  $105 \text{ Дж/см}^2$ , что соответствует промежуточному значению между ударной вязкостью образцов из титана ( $70 \dots 90 \text{ Дж/см}^2$ ) и алюминия ( $100 \dots 120 \text{ Дж/см}^2$ ).

### 2.3 Моделирование процесса сварки взрывом пары «алюминий – титан» с использованием программного пакета *Ansys Autodyn*

Анализ многослойных композиций, полученных методом сварки взрывом титана и алюминия, свидетельствует о существенном различии процессов,

развивающихся в сварных швах в зависимости от условий соударения. Так, например, верхние сварные швы характеризуются более интенсивным волнообразованием и формированием вихревых зон, в которых возможно локальное плавление материала. В то же время нижние сварные границы раздела имеют безволновую морфологию и характеризуются отсутствием вихревых зон. Такой характер поведения материалов объясняется различием параметров соударения верхних и нижних пластин.

Продукты детонации, возникающие при сгорании взрывчатого вещества, передают импульс метаемой пластине, под действием которого она приобретает скорость  $V$ . Метаемая и нижняя пластины взаимодействуют между собой под некоторым углом  $\gamma$ , в результате чего в месте контакта формируется зона высокого давления. В процессе сварки точка контакта заготовок перемещается со скоростью  $V_k$ . Скорость точки контакта и угол соударения задаются начальной геометрией расположения пластин и зависят от скорости детонации  $D$  и других характеристик взрывчатого вещества. При определении угла соударения роль играет также угол поворота метаемой пластины  $\beta$  [236, 237].

Для проведения расчетов параметров, определяющих процессы сварки материалов взрывом, используется ряд зависимостей. Некоторые из них приведены ниже.

$$V = D \sqrt{\frac{3}{(k^2 - 1)(r^2 + 5r + 4)}}, \quad (2.4)$$

где  $V$  – скорость метания,

$k$  – показатель политропы продуктов детонации взрывчатого вещества,

$r$  – коэффициент нагрузки, определяющийся из отношения масс взрывчатого вещества и метаемой пластины.

Скорость метания задает угол поворота пластины:

$$\beta = 2 \arcsin \left( \frac{V}{2D} \right). \quad (2.5)$$

Угол падения метаемой пластины, в свою очередь, определяется выражением:

$$\gamma = \alpha + \beta, \quad (2.6)$$

где  $\alpha$  - начальный (заданный) угол.

Зная значения углов  $\beta$  и  $\gamma$ , можно вычислить скорость точки контакта пластин:

$$V_k = \frac{D \sin \beta}{\sin \gamma}, \quad (2.7)$$

При формировании многослойных композиций параметры сварки определяются по законам абсолютного неупругого удара:

$$V_2 = \frac{\rho_1}{\rho_1 + \rho_2} V_1, \quad (2.8)$$

$$\beta_2 = 2 \arcsin \left( \frac{V_2}{2V_{k1}} \right), \quad (2.9)$$

$$V_{k2} = \frac{V_{k1} \sin \beta_1}{\sin(\alpha + \beta_1)}, \quad (2.10)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – значения плотности соударяющихся пластин.

Применяя приведенные выше расчеты к процессу сварки взрывом двадцати трех поочередно уложенных пластин титана и алюминия, были получены следующие значения скоростей точек их контакта и углов соударения:

$V_{k1} = 1,5$  км/с;  $V_{k2} = 1,33$  км/с;  $V_{k3} = 1,18$  км/с;  $V_{k4} = 1,07$  км/с;  $V_{k5} = 0,97$  км/с;  $V_{k6} = 0,89$  км/с;  $V_{k7} = 0,89$  км/с;  $V_{k8} = 0,77$  км/с;  $V_{k9} = 0,715$  км/с;  $V_{k10} = 0,68$  км/с;  $V_{k11} = 0,63$  км/с;  $V_{k12} = 0,6$  км/с;  $V_{k13} = 0,565$  км/с;  $V_{k14} = 0,56$  км/с;  $V_{k15} = 0,515$  км/с;  $V_{k16} = 0,49$  км/с;  $V_{k17} = 0,47$  км/с;  $V_{k18} = 0,45$  км/с;  $V_{k19} = 0,43$  км/с;  $V_{k20} = 0,42$  км/с;  $V_{k21} = 0,4$  км/с;  $V_{k22} = 0,39$  км/с;  $\gamma_1 = 24^\circ$ ,  $\gamma_2 = 21,3^\circ$ ,  $\gamma_3 = 18,8^\circ$ ,  $\gamma_4 = 17,1^\circ$ ,  $\gamma_5 = 15,5^\circ$ ,  $\gamma_6 = 14,3^\circ$ ,  $\gamma_7 = 13,2^\circ$ ,  $\gamma_8 = 12,3^\circ$ ,  $\gamma_9 = 11,4^\circ$ ,  $\gamma_{10} = 10,8^\circ$ ,  $\gamma_{11} = 10,1^\circ$ ,  $\gamma_{12} = 9,6^\circ$ ,  $\gamma_{13} = 9^\circ$ ,  $\gamma_{14} = 8,7^\circ$ ,  $\gamma_{15} = 8,2^\circ$ ,  $\gamma_{16} = 7,8^\circ$ ,  $\gamma_{17} = 7,5^\circ$ ,  $\gamma_{18} = 7,2^\circ$ ,  $\gamma_{19} = 6,9^\circ$ ,  $\gamma_{20} = 6,7^\circ$ ,  $\gamma_{21} = 6,4^\circ$ ,  $\gamma_{22} = 6,2^\circ$ .

Очевидно, что «ослабление» режимов сварки в направлении от верхних границ раздела к нижним приводит к снижению значений давления и температуры в сварных швах, что, в свою очередь, является важнейшим фактором, определяющим их строение и свойства.

С целью анализа структурных преобразований, сопутствующих сварке материалов взрывом, в данном разделе приводятся результаты математического моделирования процессов соударения пластин при начальных условиях, соответствующих отмеченным выше значениям скоростей точек контакта и углов соударения

заготовок. Здесь же сопоставлены между собой экспериментальные данные и результаты моделирования.

#### *Постановка задачи численного моделирования*

Моделирование ударноволновых процессов, происходящих при косом соударении двух металлических пластин из титана и алюминия, производилось в двумерной постановке с использованием программного пакета *Ansys Autodyn* согласно схеме, приведенной на рисунке 2.45. Для вычислений применяли метод гидродинамики сглаженных частиц, при реализации которого вместо неподвижной численной сетки задается набор точек интерполяции [264]. Использование этого метода позволяет получать значения функций и их производные в каждой дискретной точке пространства.

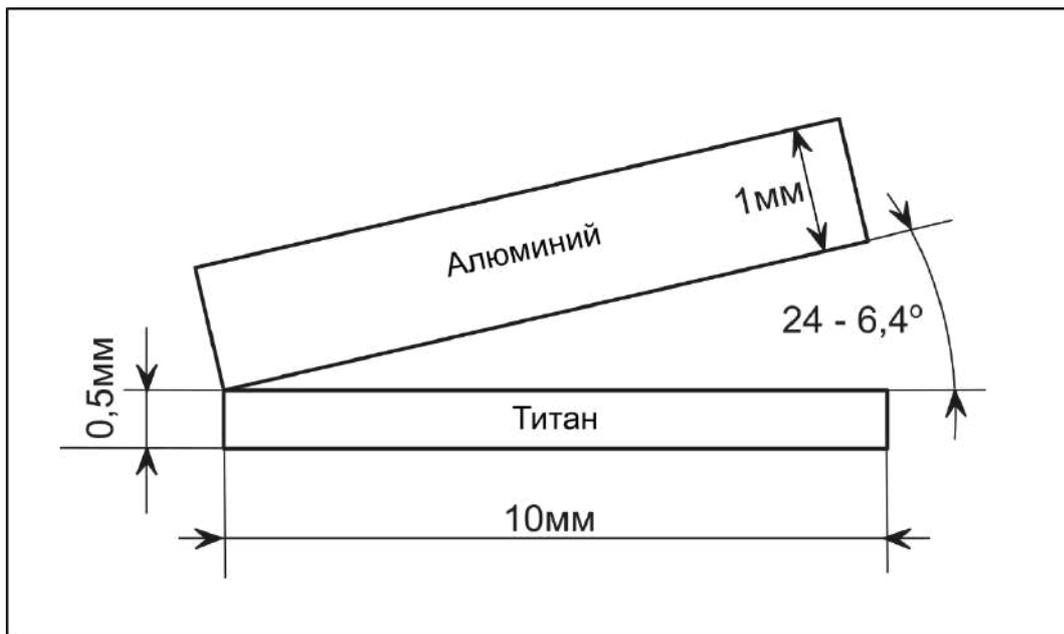


Рисунок 2.45 – Схема косоугольного соударения металлических пластин

Для учета прочностных характеристик использовалась модель Джонсона – Кука, которая позволяет учитывать изменение напряжения течения под влиянием деформационного и теплового воздействий, характерных для процесса сварки взрывом. Предел текучести в соответствии с моделью рассчитывается следующим образом [265]:

$$Y = [A + B\varepsilon_p^n][1 + C \ln \varepsilon_p^*][1 - T_n^m], \quad (2.11)$$

где  $\varepsilon_p$  - пластическая деформация,

$\varepsilon_p^*$  - нормированная скорость пластической деформации,

$T_n$  - гомологическая температура =  $(T - T_K) / (T_{нл} - T_K)$  (где  $T$  – абсолютная температура),

$A, B, C, n, m$  - константы материалов.

Первым скобкам в уравнении (2.11) соответствует выражение, определяющее зависимость напряжения от деформации, вторым – результат влияния скорости деформации, третьим – результат влияния температуры.

Ударноволновые процессы задавались уравнениями механики сплошных сред, которые описывают изменение массы, момента и энергии при прохождении ударной волны через материал [265]:

$$\rho_0 U_s = \rho_1 (U_s - U_p), \quad (2.12)$$

$$p_1 - p_0 = \rho_0 U_s U_p, \quad (2.13)$$

$$p_1 U_p = \frac{1}{2} \rho_0 U_s U_p^2 + \rho_0 U_s (e_1 + e_0), \quad (2.14)$$

где  $\rho_0$  – плотность материала в исходном состоянии,

$\rho_1$  – плотность материала за фронтом ударной волны,

$U_s$  – скорость ударной волны,

$U_p$  – скорость частиц,

$p_0$  – давление перед фронтом ударной волны,

$p_1$  – давление за фронтом ударной волны,

$e_0$  – удельная внутренняя энергия перед фронтом ударной волны,

$e_1$  – удельная внутренняя энергия за фронтом ударной волны.

Исключив из уравнения 2.14 переменные  $U_s$  и  $U_p$ , получим:

$$e_1 - e_0 = \frac{1}{2} (p_1 - p_0) \left( \frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho_1} \right), \quad (2.15)$$

где  $\frac{1}{\rho_0}$  и  $\frac{1}{\rho_1}$  – удельные объемы перед фронтом и за фронтом ударной волны соответственно.

В качестве уравнения состояния, необходимого для дополнения уравнений (2.12-2.14), использовалось модифицированное состояние Ми – Грюнайзена, которое в системе *Ansys Autodyn* имеет название *Shock*. Константы материалов, использованные в расчетах, приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 - Константы материалов (титан *Titanium CP* и алюминий 1100), используемые при проведении расчетов

<b>Сплав <i>Titanium CP</i> [266]</b>	
<b>Уравнение состояния</b>	<b><i>Shock</i></b>
Начальная плотность, $\rho_0$	4,51000E-03 (кг/см <sup>3</sup> )
Коэффициент Грюнайзена, $\Gamma_0$	1,23000E+00
Параметр $C_1$	5,13000E+00 (м/мс)
Параметр $S_1$	1,28000E+00
Начальная температура, $T_{room}$	3,00000E+02 (К)
Удельная теплоемкость, $c_v$	5,23000E-04 (кДж/гК)
Теплопроводность	0,00000E+00
<b>Напряжения</b>	<b><i>Johnson Cook</i></b>
Модуль сдвига, $G$	4,11000E-02 (ТПа)
Начальный предел текучести, $A$	3,59000E-04 (ТПа)
Константа упрочнения, $B$	6,68000E-04 (ТПа)
Показатель экспоненты, $n$	4,90000E-01
Константа скорости деформаций, $C$	1,94000E-03
Показатель экспоненты, $m$	5,81600E-01
Температура плавления, $T_{melt}$	1,93800E+03 (К)
Начальная скорость деформации (/s)	1,00000E+00
Корректировка скорости деформации	<i>1st Order</i>
<b>Разрушение</b>	<b><i>None</i></b>
<b>Сплав 1100 [267]</b>	
<b>Уравнение состояния</b>	<b><i>Shock</i></b>
Начальная плотность, $\rho_0$	2,70000E-03 (кг/см <sup>3</sup> )
Коэффициент Грюнайзена, $\Gamma_0$	2,00000E+00
Параметр $C_1$	5,32800E+00 (м/мс)
Параметр $S_1$	1,33800E+00
<b>Уравнение состояния</b>	<b><i>Shock</i></b>
Начальная температура, $T_{room}$	3,00000E+02 (К)
Удельная теплоемкость, $c_v$	9,20000E-04 (кДж/гК)
Теплопроводность	0,00000E+00
<b>Напряжения</b>	<b><i>Johnson Cook</i></b>
Модуль сдвига, $G$	2,76000E-02 (ТПа)
Продолжение таблицы 2.10	
<b>Уравнение состояния</b>	<b><i>Shock</i></b>
Константа упрочнения, $B$	3,45000E-04 (ТПа)
Константа скорости деформаций, $C$	1,00000E-02
Показатель экспоненты, $m$	0,85900E+00
Температура плавления, $T_{melt}$	8,93000E+02 (К)
Начальная скорость деформации (/s)	1,00000E+00
Корректировка скорости деформации	<i>1st Order</i>
<b>Разрушение</b>	<b><i>None</i></b>

Для анализа методом математического моделирования был выбран каждый второй шов двадцатитрехслойного материала. Начальные параметры (скорости

точки контакта и углы соударения) совпадали с экспериментально полученными данными.

*Результаты численного моделирования процесса соударения пластин из технически чистого титана и алюминия*

Основными параметрами, определяющими структурные превращения на границах раздела титана и алюминия, являются температура нагрева материала и величина давления. Моделирование процессов косоугольного соударения позволило вычислить значения указанных параметров и их распределение в материалах с течением времени. На рисунках 2.46 и 2.47 представлены результаты, соответствующие верхнему и нижнему сварным швам в различные моменты времени. Графики, приведенные на рисунках, показывают распределение значений температуры и давления вблизи точки контакта.

На рисунке 2.46 видно, что процесс соударения сопровождается формированием облака дискретных частиц из материалов соединяемых заготовок. При нагревании до крайне высоких температур (более 3000 К) возможен их переход в парообразное состояние. Максимальная температура, которая достигается вблизи точки контакта пластин, значительно ниже, однако превышает температуру плавления как алюминия, так и титана. Величина давления, возникающего в процессе сварки верхних пластин титана и алюминия при соударении их под максимальным углом, превышает 35 ГПа. Анализ результатов моделирования процесса сварки взрывом нижних пластин алюминия и титана позволяет сделать вывод о том, что при малом угле соударения формирования облака дисперсных частиц (дискретной кумулятивной струи) не происходит (рисунок 2.47). Следует отметить, что наличие перед точкой контакта облака частиц является залогом формирования соединения, т.к. обеспечивает так называемый эффект «самоочищения» свариваемых поверхностей. В экспериментальных исследованиях формирование соединения при данных режимах соударения происходит, однако при моделировании оно не обнаруживается.

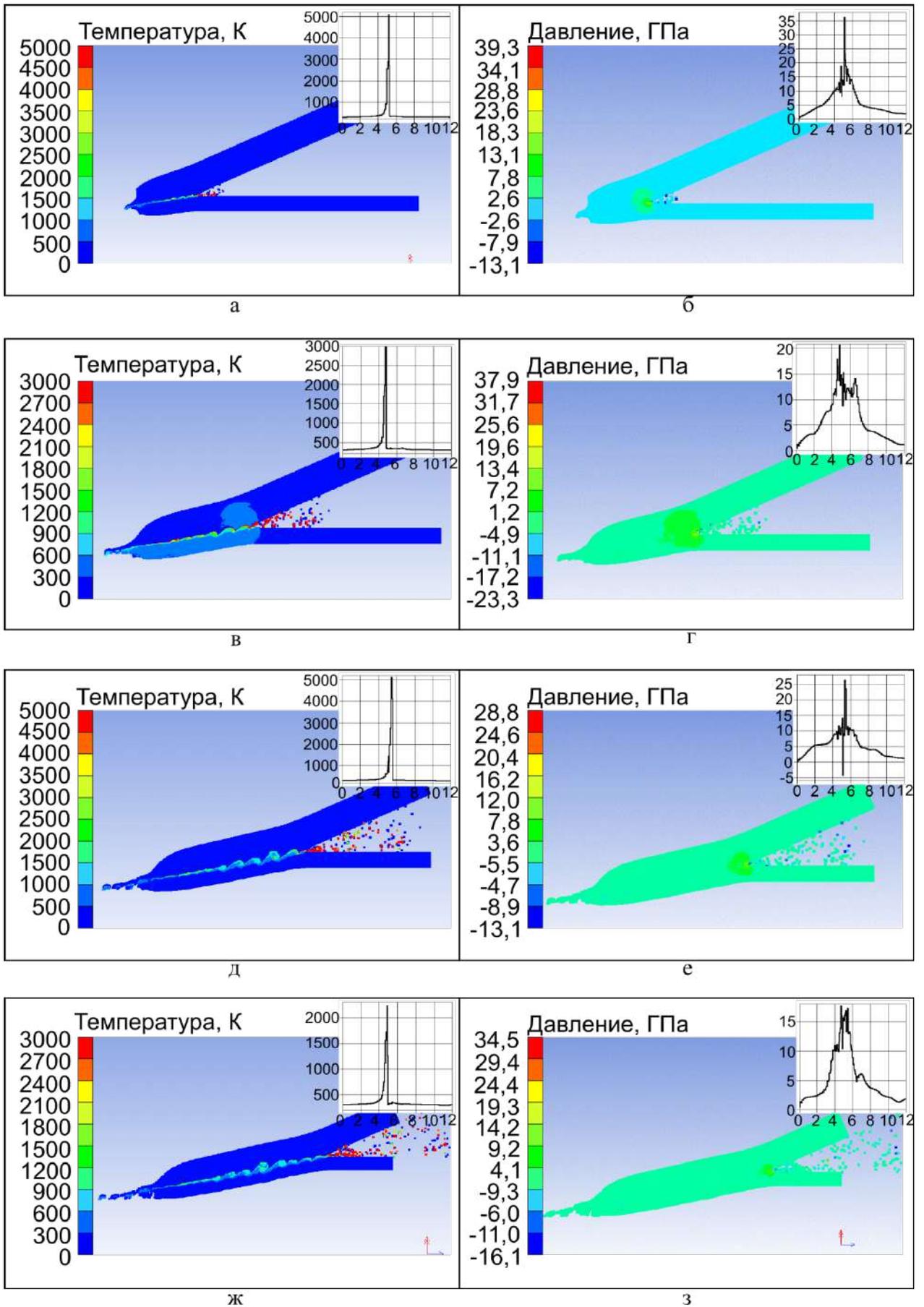


Рисунок 2.46 – Результаты математического моделирования процесса соударения первой и второй пластин ( $V_{к1} = 1,5 \text{ км/с}$ ,  $\gamma_1 = 24^\circ$ ). а и б – через 0,48 мкс после начала процесса; в, г – через 0,95 мкс; д, е – через 1,4 мкс; ж, з – через 1,9 мкс

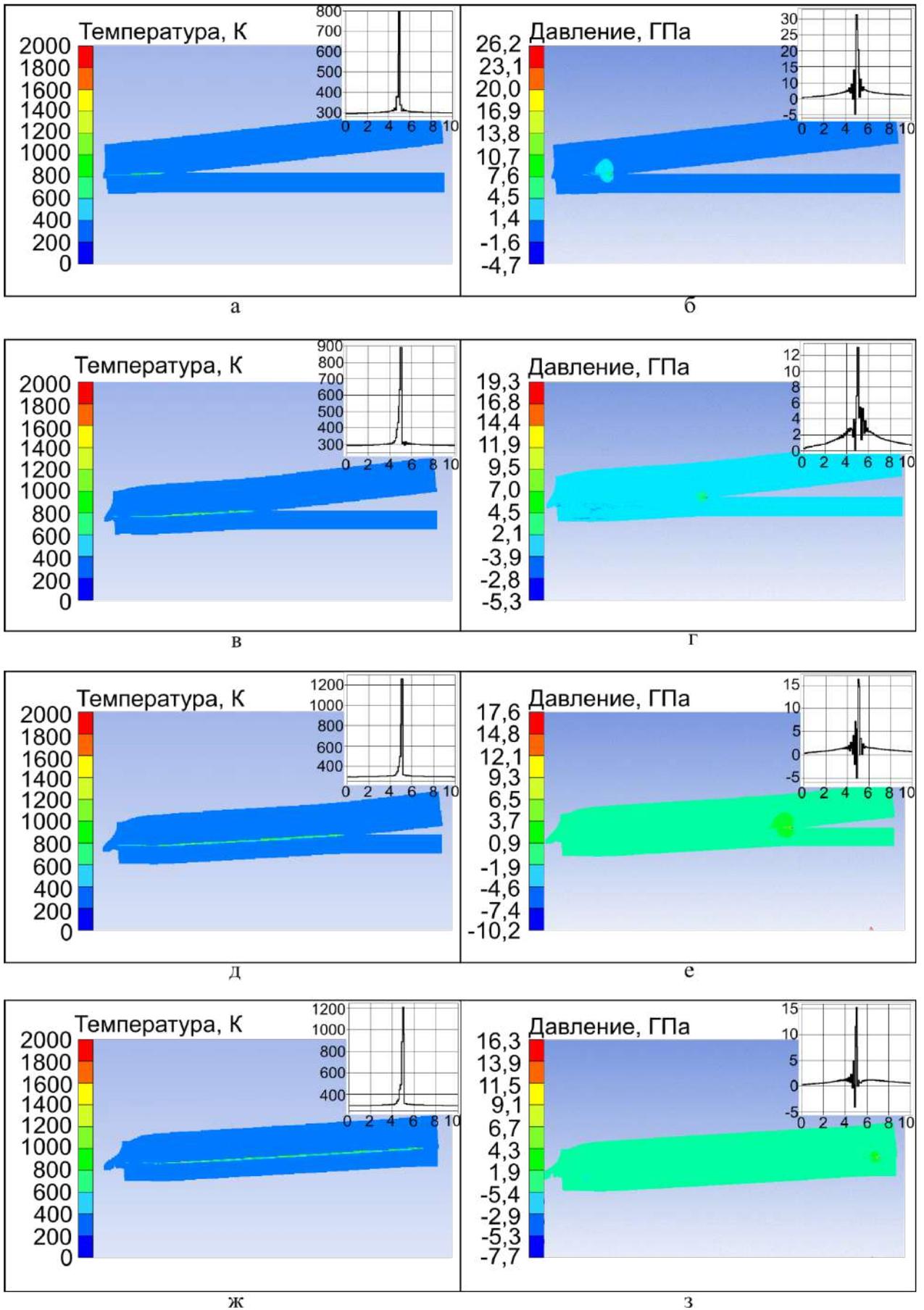


Рисунок 2.47 – Результаты математического моделирования процесса соударения двадцать первой и двадцать второй пластин ( $V_{к21} = 0,4 \text{ км/с}$ ,  $\gamma_{21} = 6,4^\circ$ ). а и б – через 0,38 мкс после начала процесса; в, г – через 1,1 мкс; д, е – через 1,84 мкс; ж, з – через 2,57 мкс

Этот факт, вероятно, связан с недостаточно высоким пространственным разрешением, использованным в расчётах.

Общий температурный фон, отраженный на рисунках 2.47 а, в, д, ж ниже, чем на рисунках 2.46 а, в, д, ж, соответствующих соударению пластин под углом  $24^\circ$ . При уменьшении значений углов соударения затухает интенсивность процессов нагрева и снижается уровень давления вблизи точки контакта пластин. Так, максимальная температура материала в окрестности точки контакта составила  $\sim 1200$  К, а давление было в 1,5 - 2 раза ниже, чем в сварных швах, формирующихся при соударении титана и алюминия под углом  $24^\circ$ .

Анализ распределения значений температуры и давления, реализуемых при соударении верхней пары пластин, дает основание полагать, что вблизи межслойной границы возможно локальное плавление материала. Полученные расчетным путем данные подтверждаются результатами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Плавление и быстрый отвод тепла из зоны соударения в объемы ненагретого металла приводит к формированию интерметаллидов, квазикристаллических и аморфных структур.

Для нижнего сварного шва, нагревающегося до  $1200$  К, развитие отмеченных выше явлений не типично. Поскольку указанное значение ( $1200$  К) ниже температуры плавления титана, образования расплава на основе двух компонентов в таких условиях не происходит. При этой температуре в расплавленном состоянии находится только алюминий. В то же время ожидаемые диффузионные преобразования ограничены малой длительностью пребывания материала в высокотемпературном состоянии. Этим обстоятельством объясняется отсутствие диффузионного слоя, различного использованными в работе методами структурного анализа.

Сравнение зафиксированной экспериментально микроструктуры различных сварных швов с расчетными данными приведено на рисунке 2.48. Полученные данные позволяют сделать вывод о хорошем совпадении результатов теоретического и экспериментального анализа. Вдоль межслойных границ, повторяя их волнообразную геометрию, располагаются слои сильнодеформированных материалов. В направлении от верхних слоев сварного пакета к нижним угол соударения пластин

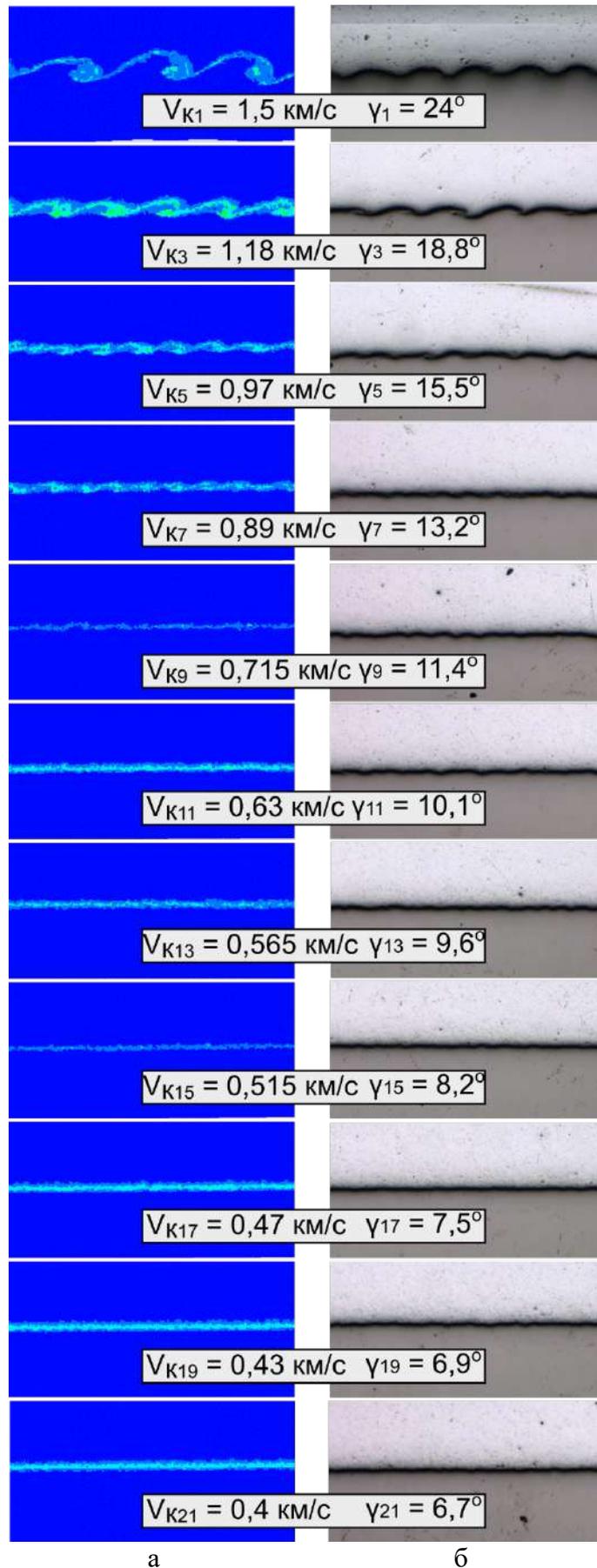


Рисунок 2.48 – Результаты численного моделирования (а) и металлографического анализа каждого нечетного сварного шва (б) в многослойном композите «титан - алюминий»

становится меньше и процесс волнообразования постепенно вырождается. Распределение максимальных значений эквивалентной пластической деформации по сечению композиционного материала приведено на рисунке 2.49.

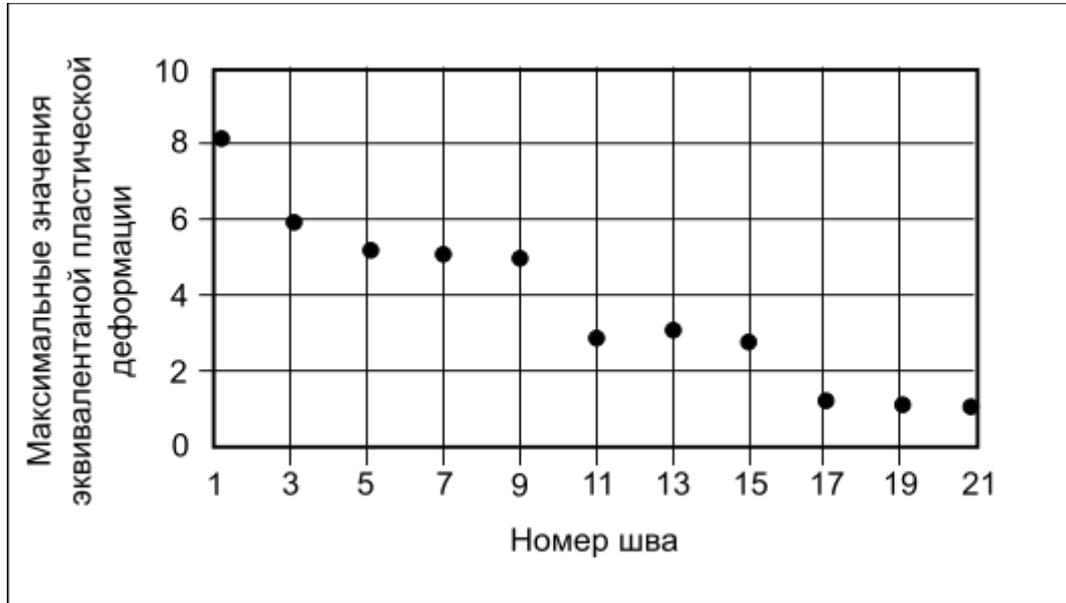


Рисунок 2.49 – Максимальные значения эквивалентной пластической деформации в различных сварных швах

## Выводы по главе 2

1. Методом сварки взрывом с использованием одного заряда взрывчатого вещества получены семислойные композиционные материалы из высокопрочных титановых сплавов ВТ23 и ВТ14 с границами раздела волнообразной формы. Ударная вязкость композита в 3,5 раза выше, чем у монолитных материалов, что объясняется благоприятным влиянием границ раздела между пластинами в композиционном материале. Значения амплитуды и длины волн на четных границах раздела были больше по сравнению с нечетными; при этом прослеживалась тенденция к затуханию волн при продвижении от верхней межслойной границы к нижней. Установлено, что периодическое изменение указанных параметров волн является следствием различий в толщине пластин из сплавов ВТ23 и ВТ14 и величине потерь кинетической энергии при их соударении.

2. Наиболее значительные структурные изменения, заключающиеся в формировании полос сдвига и вихревых зон, зафиксированы вблизи границ раздела между пластинами из сплавов ВТ23 и ВТ14. Указанные особенности в большей степени относятся к верхним пластинам, испытывающим более высокую нагрузку при соударении. Микрообъемы вихревых зон характеризуются присутствием стабильного  $\beta$ - $Ti$  и метастабильной  $\alpha'$ -фазы и обладают высоким уровнем твердости (450  $HV$ ). Фазовых превращений в полосах сдвига не обнаружено.

3. Соединение методом сварки взрывом с последующей термической обработкой пластин из высокопрочного титанового сплава ВТ23 и среднеуглеродистой хромоникелевой стали 45ХНМ позволяет формировать высокопрочные биметаллические заготовки. Эффективным техническим решением, обеспечивающим повышение качества сварных зон, является использование высокопластичных промежуточных слоев, функцию которых могут выполнять пластины из стали 08пс.

4. Процессы пластического течения, развивающиеся в условиях высокоскоростного нагружения высокопрочных сплавов ВТ23 и 45ХНМ при их сварке взрывом локализованы в тонких поверхностных слоях заготовок и полосах сдвига. В поверхностных, наиболее деформированных микрообъемах пластины 08пс, формируется зеренно-субзеренная, ячеистая и полосовая дислокационная структура. Деформация ее центральной части развивается преимущественно по механизму двойникования.

5. Для вихревых зон, сформированных вблизи границ раздела титановых и стальных заготовок, характерно развитие неравновесных фазовых превращений. В вихрях, возникших в сварном шве между сталями 08пс и 45ХНМ, обнаружены участки с мартенситной структурой. На границе заготовок из сплавов ВТ23 и стали 08пс возникают микрообъемы охрупченного материала, характеризующиеся аморфным и квазикристаллическим строением. Дополнительный нагрев трехслойного пакета при термической обработке приводит к преобразованию метастабильных структур, сформированных в вихрях, в стабильные. В вихревых зонах, возникших вблизи границ раздела пластин из сплава ВТ23 и стали 08пс, после термической обработки обнаружены интерметаллидные соединения  $TiFe_2$  и  $TiFe$ .

6. Исключить формирование интерметаллидных фаз при сварке взрывом титановых сплавов со сталями позволяют промежуточные прослойки в виде пары «медь - тантал (ниобий)». Титановый сплав ВТ23, взаимодействуя с танталом (ниобием), формирует непрерывные ряды твердых растворов, слои которых вносят вклад в повышение прочностных характеристик композиции. На границах раздела тантала с медью формируются вихревые зоны с механически перемешанным материалом. Медь в вихрях выполняет функцию матричного материала, в котором выделяются наноразмерные включения тантала. В вихревых зонах, возникших на границах раздела меди со сталью, формируется мелкодисперсная механическая смесь материалов.

7. На примере сорока одной чередующейся пластины технически чистого титана ВТ1-0 и алюминиевого сплава АМц выявлены особенности, характерные для различных зон сваренных взрывом многослойных пакетов из разнородных материалов, склонных к образованию интерметаллидов. Наиболее деформированным после сварки взрывом является материал пластин, расположенных ближе к слою взрывчатого вещества. Титан, находящийся в непосредственной близости к границе раздела с алюминиевым сплавом, насыщен дислокациями. В поверхностных слоях алюминиевых пластин в процессе сварки взрывом развиваются процессы полигонизации.

8. Экстремальные значения температуры и давления в верхних сварных швах «сплав ВТ1-0 – сплав АМц» способствуют локальному плавлению микрообъемов металлических пластин и формированию вихревых зон, содержащих интерметаллиды. Методом просвечивающей электронной микроскопии в этих зонах зафиксировано образование стабильных ( $Al_3Ti$  и  $AlTi$ ) и метастабильных ( $Al_5Ti_3$ , разупорядоченного  $AlTi_3$ ) фаз, аморфных структур и упорядоченных твердых растворов. Максимальный уровень их микротвердости составляет  $\sim 600 HV$ .

### ГЛАВА 3 СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ, УПРОЧНЕННЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

Многослойные композиционные материалы с интерметаллидным упрочнением являются новым классом материалов, обладающих уникальным комплексом механических свойств. В литературе широко обсуждаются слоистые композиции, содержащие интерметаллиды на основе ниобия и алюминия [268], никеля и алюминия [96, 269-273], железа и алюминия [97, 124, 125, 274, 275], алюминия и магния [276] и т. д. Однако особое внимание привлекают материалы системы титан – алюминий [91, 92, 94-98, 127, 128, 237, 269, 274, 277-279], обладающие низким удельным весом в сочетании с повышенным комплексом физико-механических характеристик. Чередую слои  $Al_3Ti$  с прослойками из титана, можно получить композит с крайне высокой удельной жесткостью и приемлемым уровнем вязкости разрушения. В слоистых металл-интерметаллидных пакетах соединение  $Al_3Ti$  обеспечивает твердость и жесткость, в то время как металлические слои в значительной степени определяют пластичность и вязкость разрушения композита. Кроме того, наличие границ раздела между разнородными материалами является фактором, способствующим резкому изменению направления пути трещин и перезарождению трещин в каждом новом слое, что также приводит к повышению вязкости разрушения многослойной структуры [96, 127, 128].

Композиты такого типа получают, как правило, путем нагрева под давлением многослойных заготовок, состоящих из разнородных металлических фольг [91, 92, 94-97, 127, 128, 237, 269, 274, 277, 279, 280]. Спекание обычно проводят в вакууме [94-97, 269, 274] или на воздухе при температуре немного ниже точки плавления алюминия.

В данной работе были предложены и детально рассмотрены альтернативные методы изготовления многослойных композитов, такие, как сварка взрывом с последующей термической обработкой при нормальном и повышенном давлении

[209, 210, 281-284], а также искровое плазменное спекание при температуре, превышающей температуру плавления алюминия [285-287].

### **3.1 Композиционные материалы типа «Ti-Al<sub>3</sub>Ti», полученные по технологии сварки взрывом и дополнительной термической обработки**

#### *Материалы и методы исследования*

В предыдущем разделе было показано, что сварка взрывом является эффективным методом формирования структуры слоистого типа и позволяет получать многослойные пакеты, содержащие до 41 слоя титана и алюминия, расположенных поочередно. В данном разделе приведены результаты анализа процессов, развивающихся при нагреве композитов, содержащих 23 и 41 слой разнородных металлических материалов.

Отжиг сваренных взрывом пакетов может быть эффективным технологическим решением, направленным на получение композитов типа «Ti-Al<sub>3</sub>Ti». Далее будут рассмотрены особенности зарождения и роста интерметаллидной составляющей на границах раздела разнородных металлических слоев, соединенных методом сварки взрывом, и выявлены режимы, позволяющие получать высококачественные многослойные композиты с интерметаллидным упрочнением.

Для технологических экспериментов по формированию интерметаллидных прослоек в сваренных взрывом пакетах использовали 23-х и 41-слойные композиционные материалы, состав и режимы получения которых подробно описаны в разделе 2.2.3 диссертационной работы.

Отжиг 23-х и 41-слойных композитов проводили при температурах 630 и 640 °С соответственно. Длительность процесса варьировали в диапазоне от 1 до 100 часов. Кроме того, композит, состоящий из сорока одной поочередно расположенной пластины алюминия и титана, дополнительно подвергали отжигу под давлением 3 МПа. Для нагрева использовали экспериментальную печь, схема которой представлена на рисунке 3.1. Печь устанавливали между плитами гидравлического пресса *ScamexRex 07MI*. Функцию контрольного материала, использованного для

сравнения полученных в работе данных, выполнял сорокаслойный композит, полученный методом реакционного спекания под давлением с использованием аналогичного оборудования и технологических режимов (640 °С, 3 МПа). Максимальная длительность спекания составляла 100 часов. Пластины из технического чистого титана ВТ1-0 и алюминиевого сплава АМц толщиной 0,2 и 0,25 мм соответственно использовались в качестве исходных заготовок для спекания.

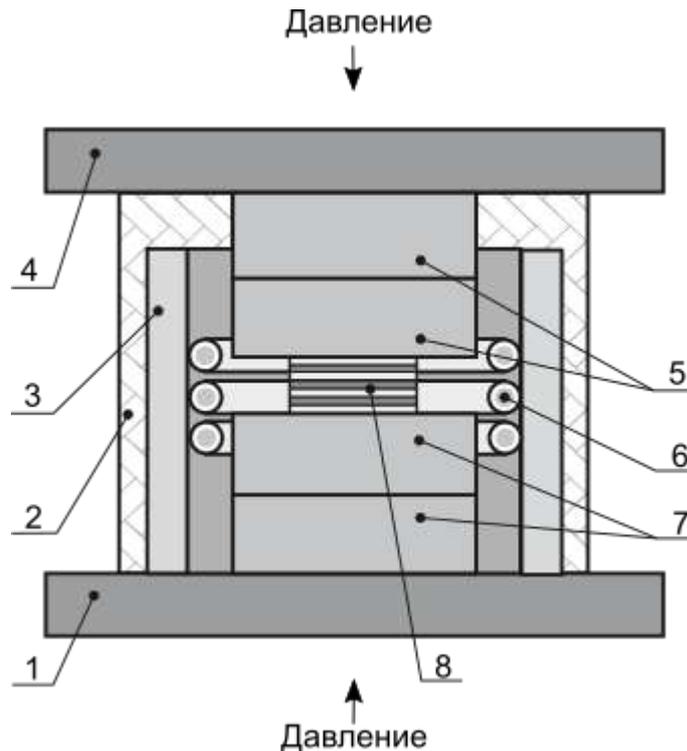


Рисунок 3.1 – Схема экспериментальной печи, используемой для отжига многослойных материалов под давлением. 1 – неподвижная пластина; 2 – тканевая теплоизоляция; 3 – кожух печи; 4 – подвижный пуансон; 5, 7 – изоляционные пластины; 6 – нихромовые нагреватели; 8 – многослойная заготовка

Твердофазное диффузионное взаимодействие титана и алюминия имеет сложный характер и сопровождается рядом фазовых превращений и структурных изменений. Значительный вклад в диффузионные процессы вносят особенности строения материалов вдоль границ сопряжения металлических заготовок. Структурные изменения вихревых зон и безвихревых участков в процессе нагрева имеют различных характер. Таким образом, явления, происходящие в приграничных областях при нагреве многослойных структур, требуют подробного анализа с

использованием современных металлографических методов исследований, а также тонких структурных исследований электронно-микроскопическими методами.

Материалами для металлографических исследований служили поперечные шлифы, изготовленные по стандартной методике, описанной в разделе 2.1.1. Оптическая микроскопия образцов проводилась в режимах светлого поля и дифференциально-интерференционного контраста с использованием микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*. Границы раздела материалов изучали также методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа *Carl Zeiss EVO 50 XVP*, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром *Oxford Instruments X-Act*. Съемка изображений проводилась в режимах вторичных и обратного рассеянных электронов. Просвечивающий электронный микроскоп *Tecnai G2 20* использовался для изучения тонкой структуры и фазового состава локальных областей на границах раздела разнородных материалов. Образцы для ПЭМ готовили с использованием оборудования *Gatan Dimple Grinder* и *Gatan PIPS*.

Фазовый состав образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре *ARL X'TRA*. В качестве источника рентгеновского излучения с длиной волны 0,15406 нм использовали рентгеновскую трубку с медным анодом. Размер пучка, падающего на образец, и его расходимость регулировали рядом щелей и коллиматором Соллера. Размеры облучаемой области составляли 15×5 мм. Сигнал от образца фиксировали энергодисперсионным *Si(Li)* детектором. Регистрация дифракционных картин происходила с шагом по углу  $2\theta$ , составляющим  $0.05^\circ$ , и временем выдержки  $t = 10$  с на точку.

Механические свойства отдельных слоев многослойного материала оценивали методом микроиндентирования на микротвердомере *Wolpert Group 402 MVD*. Нагрузка на алмазный индентор составляла 0,2 Н. Прочностные испытания композитов проводили на установке *Instron 3369* по схеме одноосного растяжения. Нагрузка на образцы прилагалась параллельно слоям. Для испытаний использовали плоские образцы размерами 3×10×55 мм. В ходе испытаний записывали кривые в координатах «напряжение - деформация», которые далее использовали для расчета предела прочности ( $\sigma_B$ ) и условного предела текучести ( $\sigma_{0,2}$ ). Критерием

пластичности материалов являлось относительное удлинение образцов. Для характеристики прочностных свойств материалов были проведены также испытания на трехточечный изгиб. Изгибающую нагрузку прикладывали перпендикулярно слоям пакета. Размер образцов составлял 2×5×31 мм. Испытания проводили на установке *Instron 3369*.

Испытания 23-слойных композитов на ударную вязкость проводили на маятниковом копре *Metrocom*, максимальная энергия удара которого составляет 300 Дж. Для испытаний готовили образцы Шарпи размерами 10×10×55 мм с V-образными концентраторами. Нагрузка прилагалась перпендикулярно плоскости слоев. Материалы, состоящие из сорока одной поочередно расположенной пластины сплавов ВТ1-0 и АМц, испытывали на копре *Instron Censt 9050*. Для испытаний использовали образцы с V-образными концентраторами глубиной 2 мм, нанесенными перпендикулярно слоям. Габаритные размеры образцов составляли 2×5×31 мм, расстояние между опорами было равно 26 мм.

### **3.1.1 Особенности зарождения и роста интерметаллида $Al_3Ti$ на границах раздела пластин из титана ВТ1-0 и алюминия А5**

*Эволюция структуры двадцатитрехслойного композита в процессе отжига сварного пакета при 630 °С*

В работе *D.J. Harach* и *K.S. Vecchio* [91] были подробно рассмотрены процессы зарождения и роста интерметаллида при реакционном спекании титановых и алюминиевых пластин под давлением при температуре ниже температуры плавления алюминия. На начальных этапах спекания взаимодействие компонентов идет преимущественно за счет диффузии алюминия в титановый слой. Диффузии титана в обратном направлении препятствуют оксидные слои, находящиеся на поверхности металлических фольг. При дальнейшей выдержке заготовок происходит разрушение оксидных пленок с последующим образованием мелких включений интерметаллида. Нарушение целостности оксидного слоя в локальных зонах

способствует ускорению диффузионных процессов и формированию крупных интерметаллидных «узлов».

Известно, что образование триалюминиды титана сопровождается выделением тепла. Энтальпия образования этого соединения, согласно данным различных источников [288-291], варьируется в диапазоне от -35,5 кДж/ моль до -47 кДж/ моль. Экзотермическая реакция между алюминием и титаном вызывает локальный нагрев взаимодействующих материалов, сопровождающийся образованием жидкой фазы, которая дополнительно ускоряет диффузионные процессы. В то же время сформированные ранее интерметаллидные частицы отрываются от границы раздела и продвигаются в алюминиевый расплав. При этом на границе с титановым слоем образуются новые частицы интерметаллида. Процесс продолжается до тех пор, пока весь алюминий не будет израсходован на формирование интерметаллида  $Al_3Ti$ .

Очевидно, что образование алюминиды титана в сваренных взрывом композициях будет развиваться по несколько иному механизму, что обусловлено очисткой поверхностных слоев свариваемых пластин от оксидов при сварке взрывом и формированием интерметаллидов в вихревых зонах еще на этапе соединения титана и алюминия. Для исследования процессов, происходящих на начальных этапах термической обработки сваренных взрывом образцов, были проведены структурные исследования 23-слойных материалов, подвергнутых нагреву в течение 1, 2, 3 и 4 часов.

В качестве объекта исследования был выбран первый (верхний) сварной шов, характеризующийся интенсивным волно- и вихреобразованием. Методом растровой электронной микроскопии было установлено, что формирование алюминиды титана в вихревых участках и безвихревых зонах происходит с разной скоростью и строение интерметаллида в отмеченных зонах имеет ряд отличий (рисунок 3.2). Так, для безвихревых участков границ характерно образование сплошной тонкой интерметаллидной пленки. После термической обработки в течение одного часа ее толщина достигает  $\sim 1,2$  мкм. Двух-, трех- и четырехчасовая термическая

обработка приводит к увеличению толщины интерметаллида до  $\sim 2,2$  мкм,  $\sim 3,1$  мкм и  $\sim 4,0$  мкм соответственно.

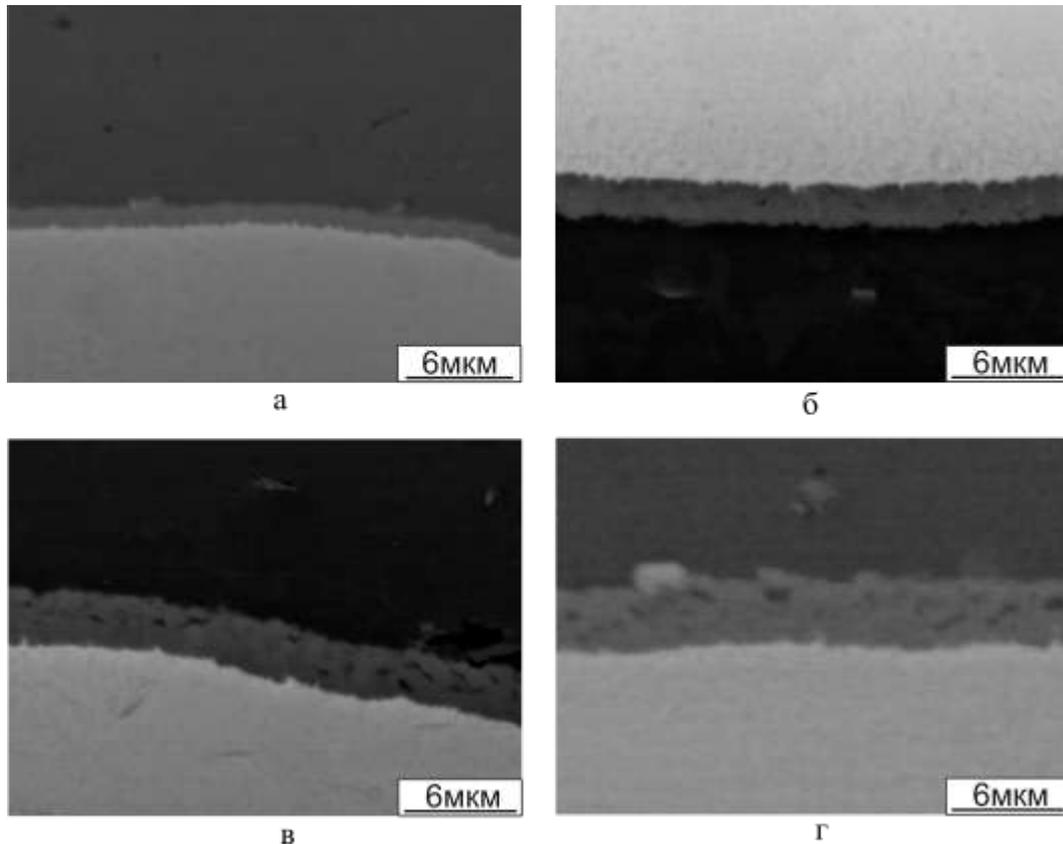


Рисунок 3.2 – Формирование тонкой прослойки интерметаллида на безвихревой границе раздела титана и алюминия в процессе отжига композита в течение 1 часа (а), 2 часов (б), 3 часов (в) и 4 часов (г)

Анализ структуры вихревых зон позволил установить, что интерметаллид внутри них формируется в виде компактных «узлов», размер которых возрастает с увеличением длительности выдержки композитов при  $630$  °С (рисунок 3.3). Так, после 1 часа термической обработки средний размер «узла» составляет  $\sim 20$  мкм. После 2 и 3 часов нагрева многослойных пакетов размер такого рода компактных включений достигает  $\sim 45$  мкм и  $\sim 55$  мкм соответственно. Максимальный размер «узлов» (до  $\sim 65$  мкм) был зафиксирован после 4 часов отжига.

Зафиксированные экспериментально структурные преобразования объясняются особенностями строения вихрей, возникших в процессе сварки материалов взрывом. Методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что вихревые зоны, формируемые в процессе сварки взрывом, уже содержат

твердые растворы и интерметаллидные соединения как равновесного, так и неравновесного состава. В процессе термической обработки метастабильные структуры, содержащиеся в вихре, трансформируются в более стабильную фазу –  $Al_3Ti$ , о чем свидетельствуют результаты анализа электронограммы, приведенной на рисунке 3.4.

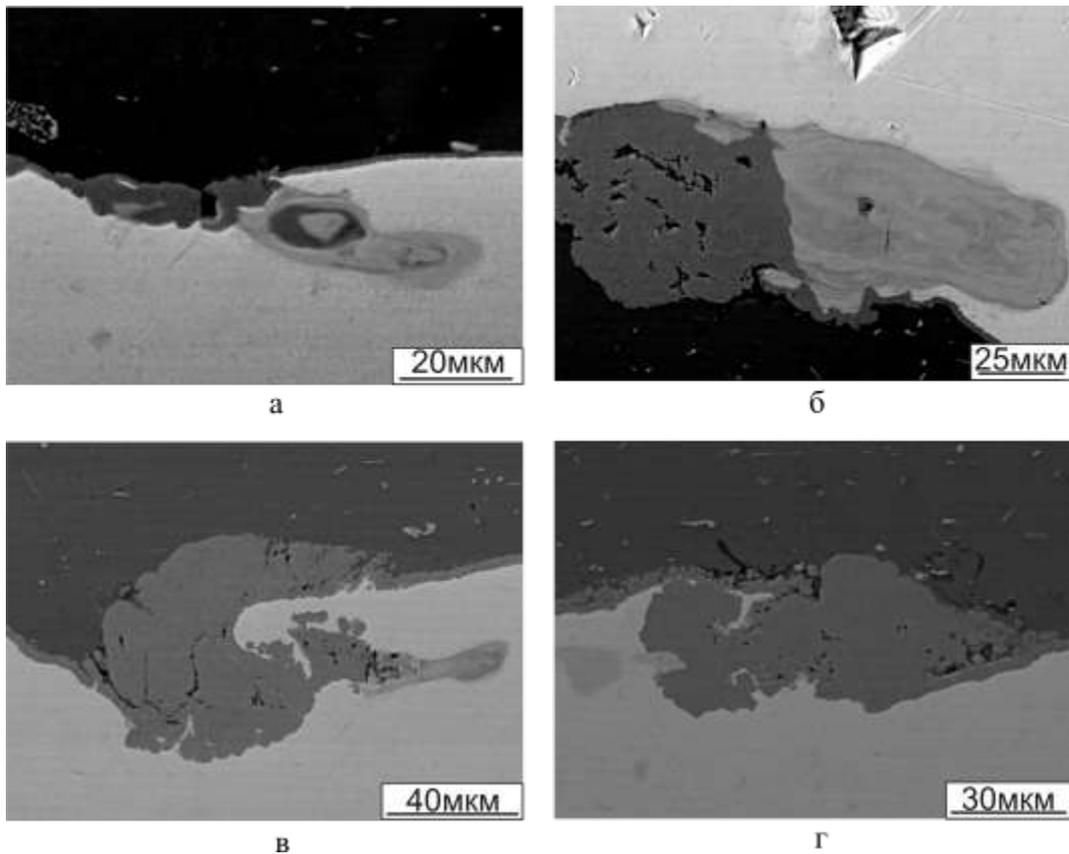


Рисунок 3.3 – Формирование интерметаллидных «узлов» на месте вихревых зон в процессе отжига сваренного взрывом многослойного композита «BT1-0 – А5» в течение 1 часа (а), 2 часов (б), 3 часов (в) и 4 часов (г)

Следует отметить, что, по сравнению с химическими соединениями  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ , триалюминид титана ( $Al_3Ti$ ) обладает минимальной свободной энергией образования. Установлено, что он может возникать непосредственно в процессе твердофазной реакции между чистыми компонентами ( $Ti$  и  $Al$ ) при температуре до  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  или при взаимодействии твердой и жидкой фаз [101, 292-294]. Интерметаллиды  $TiAl_2$  и  $Ti_2Al_5$  имеют более низкую свободную энергию образования. Однако соединение  $TiAl_2$  может быть получено только в процессе упорядочения фазы  $\gamma$ - $TiAl$  при охлаждении ниже  $1215\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а  $Ti_2Al_5$  – в процессе твердофазной реакции с

$\gamma\text{-TiAl}$  в качестве начальной фазы [46, 293]. Таким образом, образование триалюминида титана является единственной возможной реакцией в данных условиях.

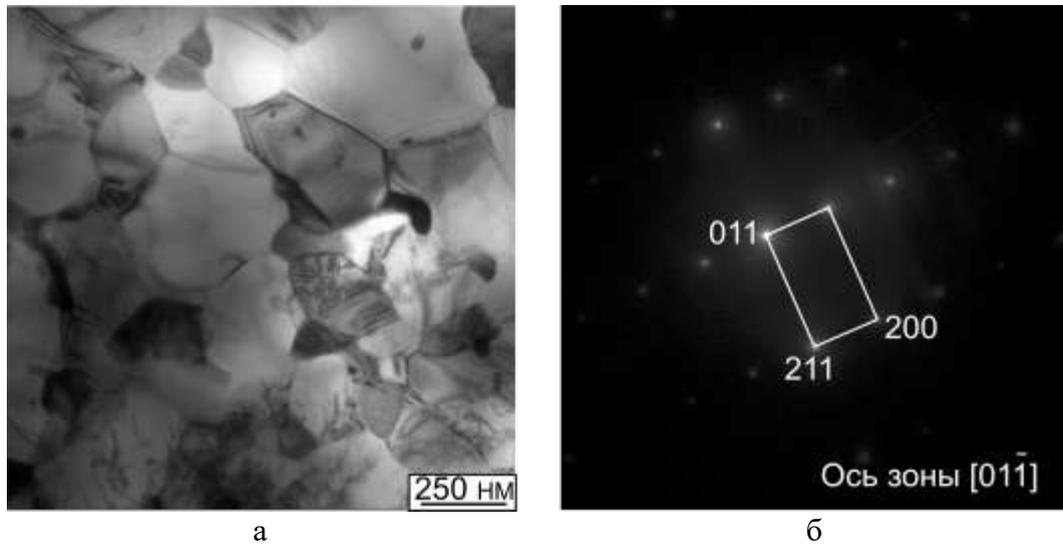


Рисунок 3.4 – Строение прослойки триалюминида титана, сформированного в процессе отжига сваренного взрывом многослойного композита «BT1-0 – А5». а – микроструктура интерметаллида (ПЭМ); б – дифракционная картина, снятая с отдельного зерна фазы  $Al_3Ti$

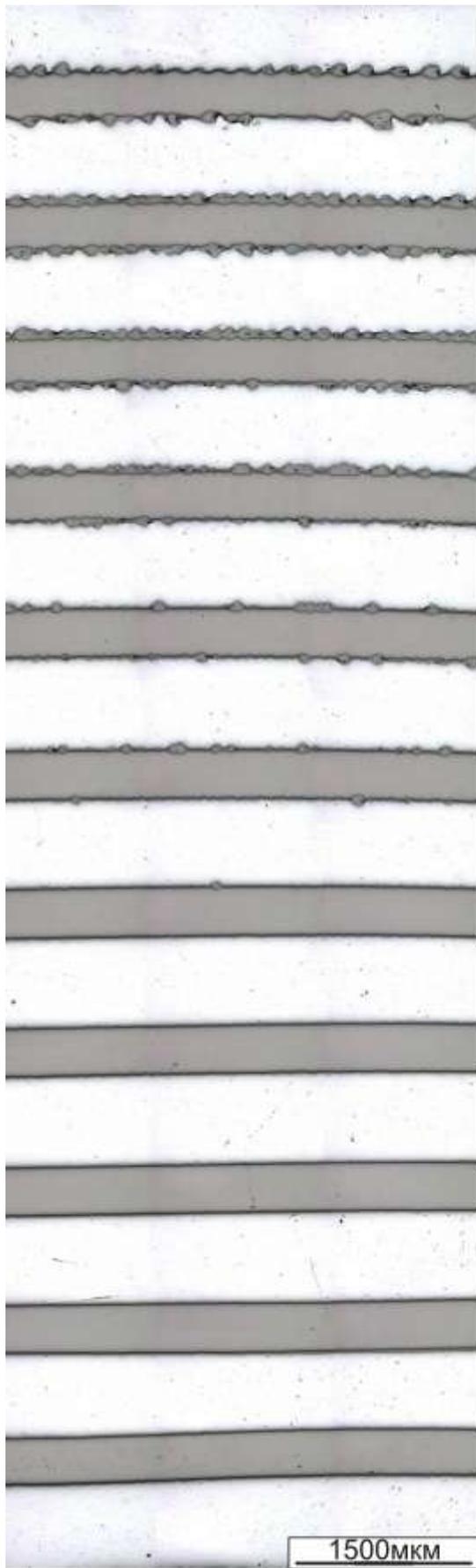
Очевидно, что на начальном этапе нагрева формирование триалюминида титана в вихревых зонах происходит за счет фазового перехода уже имеющихся в них химических соединений, а его дальнейший рост обусловлен диффузионными процессами. При этом зарождение и рост интерметаллидной пленки на безвихревых участках границы раздела алюминия и титана происходит на начальных этапах дополнительной термической обработки сваренного взрывом пакета только за счет диффузии. Данное утверждение основано на результатах анализа зависимости толщины интерметаллидных слоев от продолжительности термообработки, которая позволяет оценить кинетику образования соединения  $Al_3Ti$ .

Известно, что процесс формирования интерметаллида при взаимодействии металлических компонентов может контролироваться либо скоростью их взаимной диффузии, либо скоростью химической реакции между ними. Хорошо известное уравнение ( $x = kt^n$ ) [135, 138], связывающее толщину интерметаллидного слоя ( $x$ ) и длительность нагрева ( $t$ ), содержит кинетический показатель степени ( $n$ ). Значение  $n$  определяет механизм роста интерметаллидного слоя. При  $n$ , равном 0,5, процесс контролируется объемной диффузией; в том случае, если  $n$  равно 1, речь идет о

процессе, контролируемом химической реакцией. Расчеты показали, что в данном случае  $n$  имеет значение, близкое к 0,6. Полученное число несколько выше, чем в работах *D.M. Fronczek* с соавторами [135] или *F.Foadian* с соавторами [138], тем не менее, можно сделать вывод о том, что в данном случае процесс роста прослойки  $Al_3Ti$  контролируется механизмом диффузии. Увеличение степенного показателя до 0,6 вызвано, вероятно, ускоренным ростом триалюминида титана в вихревых зонах на начальных этапах термической обработки сваренного взрывом материала.

Присутствие вихрей в материале верхних сварных швов приводит к тому, что процесс роста прослоек интерметаллида в различных швах развивается с разной скоростью. При анализе структуры поперечного сечения композита, отожженного в течение 5 часов, было установлено, что на начальных стадиях процесса объемная доля интерметаллида возрастает на границах раздела волновой формы, что обусловлено интенсивным ростом интерметаллидных «узлов» (рисунок 3.5). Образование интерметаллида на нижних безволновых швах происходит путем формирования пленки, практически равномерно распределенной по всей границе.

Разница в толщине прослоек алюминида титана, образованного на различных границах раздела после 5 часов отжига, показана на рисунке 3.6, а. Толщина интерметаллидного слоя в верхних сварных швах достигает почти 90 мкм. В направлении от верхней к нижней границе раздела толщина прослойки постепенно уменьшается до 15 мкм. Причиной отмеченных различий в толщине интерметаллидных прослоек, помимо присутствия в верхних швах вихревых зон, может быть разница в степени деформации материала, прилегающего к верхним и нижним границам раздела, которая определяет концентрацию дефектов в материале, а, следовательно, и скорость диффузии. При прочих равных условиях диффузионные процессы будут развиваться интенсивнее в более деформированном, насыщенном дефектами материале, т.е. в материале верхних сварных швов [295]. Распределение значений деформации по сечению титан-алюминиевого композита было рассмотрено в разделе 2.3.



а



б

Рисунок 3.5 – Общий вид многослойного материала, сформированного путем сварки взрывом пластин алюминия и титана и последующего отжига в течение 5 часов. а – микрофотография поверхности нетравленного шлифа; б – поверхность микрошлифа после химического травления

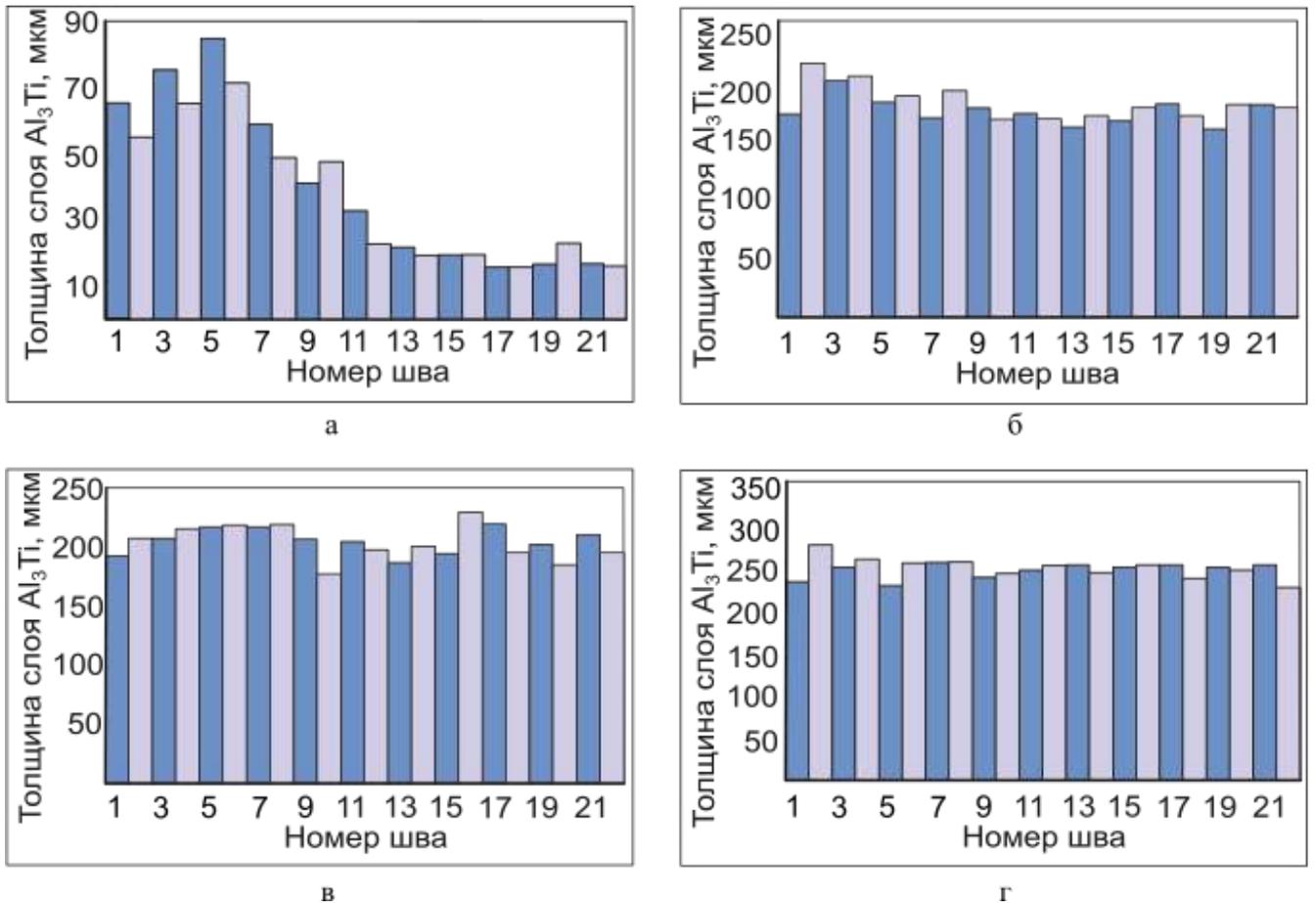


Рисунок 3.6 – Толщина интерметаллидных прослоек, сформированных в различных сварных швах композита в процессе прерывистого отжига. а – в течение 5 часов; б – в течение 20 часов; в – в течение 50 часов; г – в течение 100 часов

При дальнейшем увеличении длительности отжига различия в толщине интерметаллидных слоев, образующихся на границах раздела плоской и волнообразной формы, исчезают (рисунок 3.6, б-г). Так, после 20 часов выдержки композита при повышенной температуре разница в толщине прослоек алюминида титана, сформированных в нижних и верхних сварных швах, незначительна, а после пятидесятичасовой термической обработки она полностью исчезает.

С увеличением длительности термической обработки наблюдается рост средней толщины интерметаллидных прослоек. График, иллюстрирующий указанную тенденцию, приведен на рисунке 3.7. Следует отметить, что на скорость роста интерметаллида влияет цикличность процесса отжига (рисунок 3.7). Так, например, непрерывный двадцатичасовой отжиг приводит к формированию интерметаллидной прослойки толщиной 130 мкм. В том случае, если термическая обработка проводится периодами по 5 часов, толщина формируемой прослойки через 20 часов

достигает 180 мкм. Во втором случае дополнительный рост толщины интерметаллидного слоя обусловлен увеличением общей длительности нахождения композита при высокой температуре за счет времени на нагрев и охлаждение материала между циклами.

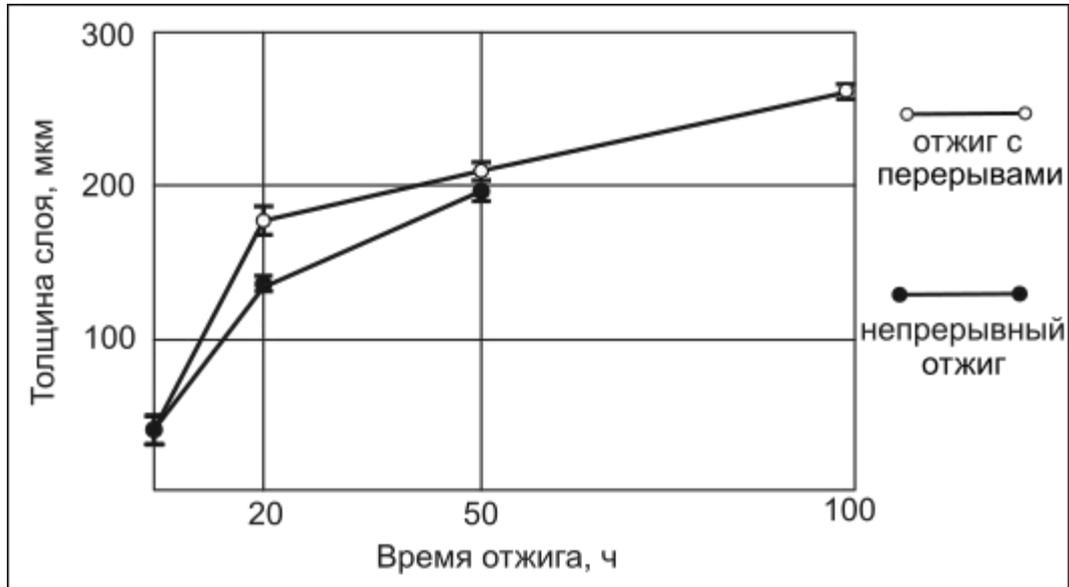


Рисунок 3.7 – Зависимость средней толщины интерметаллидной прослойки от длительности отжига многослойного композита «BT1-0 – A5»

Общий вид композитов после 20, 50 и 100 часов отжига показан на рисунке 3.8. Аллюминид титана в структуре композитов представлен сплошными равномерными прослойками. Однако их морфология в верхней и нижней частях композита несколько отличается. Прослойки аллюминида титана, сформированные на границах, расположенных при сварке взрывом ближе к слою взрывчатого вещества, и, соответственно, характеризующихся наиболее интенсивным волно- и вихреобразованием, имеют волнообразные контуры, повторяющие в некоторой степени форму границ раздела. В то же время прослойки триаллюминида титана, возникшие в нижней части композита, отличаются более ровными границами. Эту особенность можно объяснить, проанализировав особенности развития слоев с интерметаллидной структурой в процессе длительной выдержки материала при повышенной температуре (рисунок 3.9).

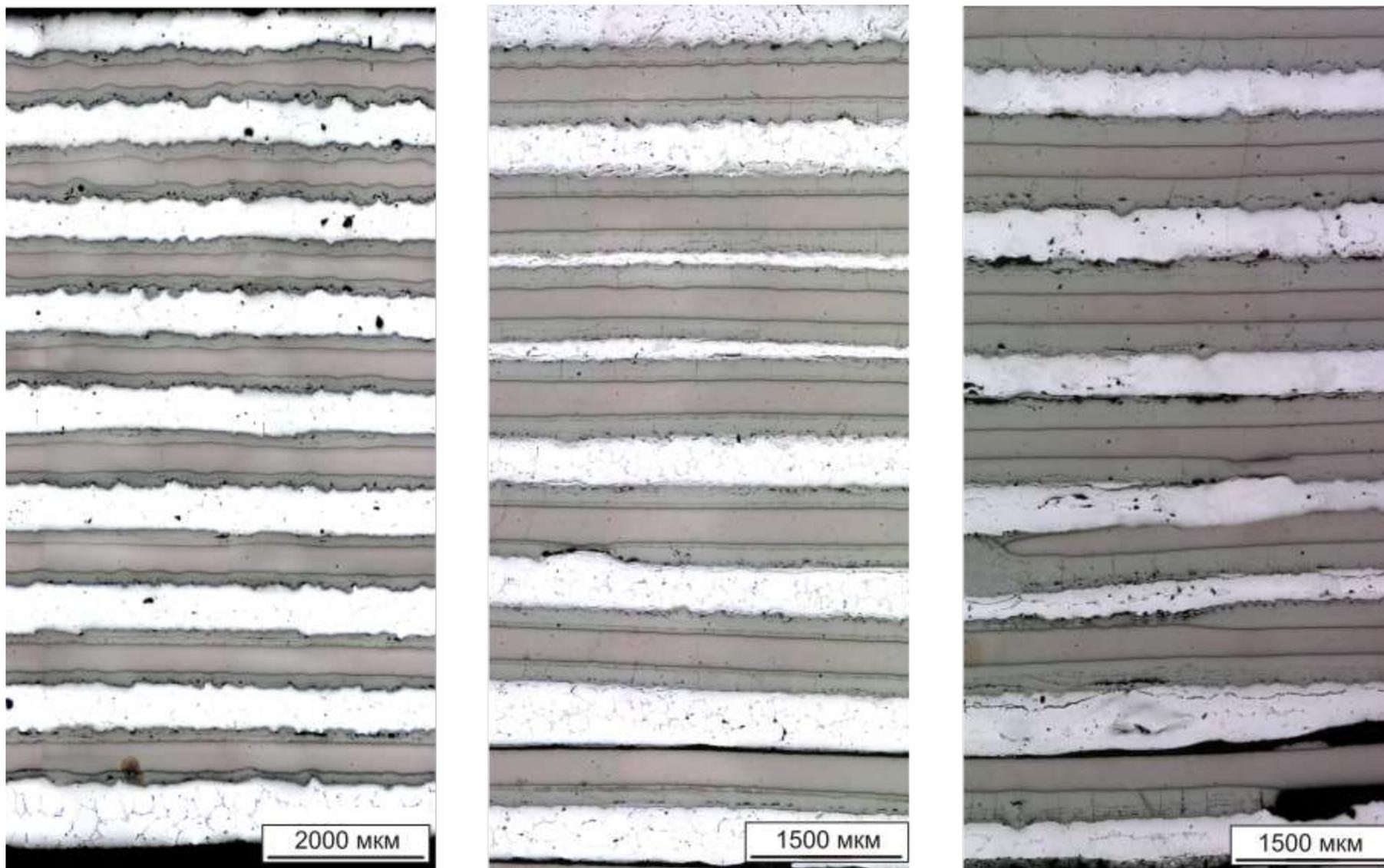


Рисунок 3.8 – Общий вид композита «BT1-0 – A5», отожженного в течение 20 часов (а), 50 часов (б) и 100 часов (в)

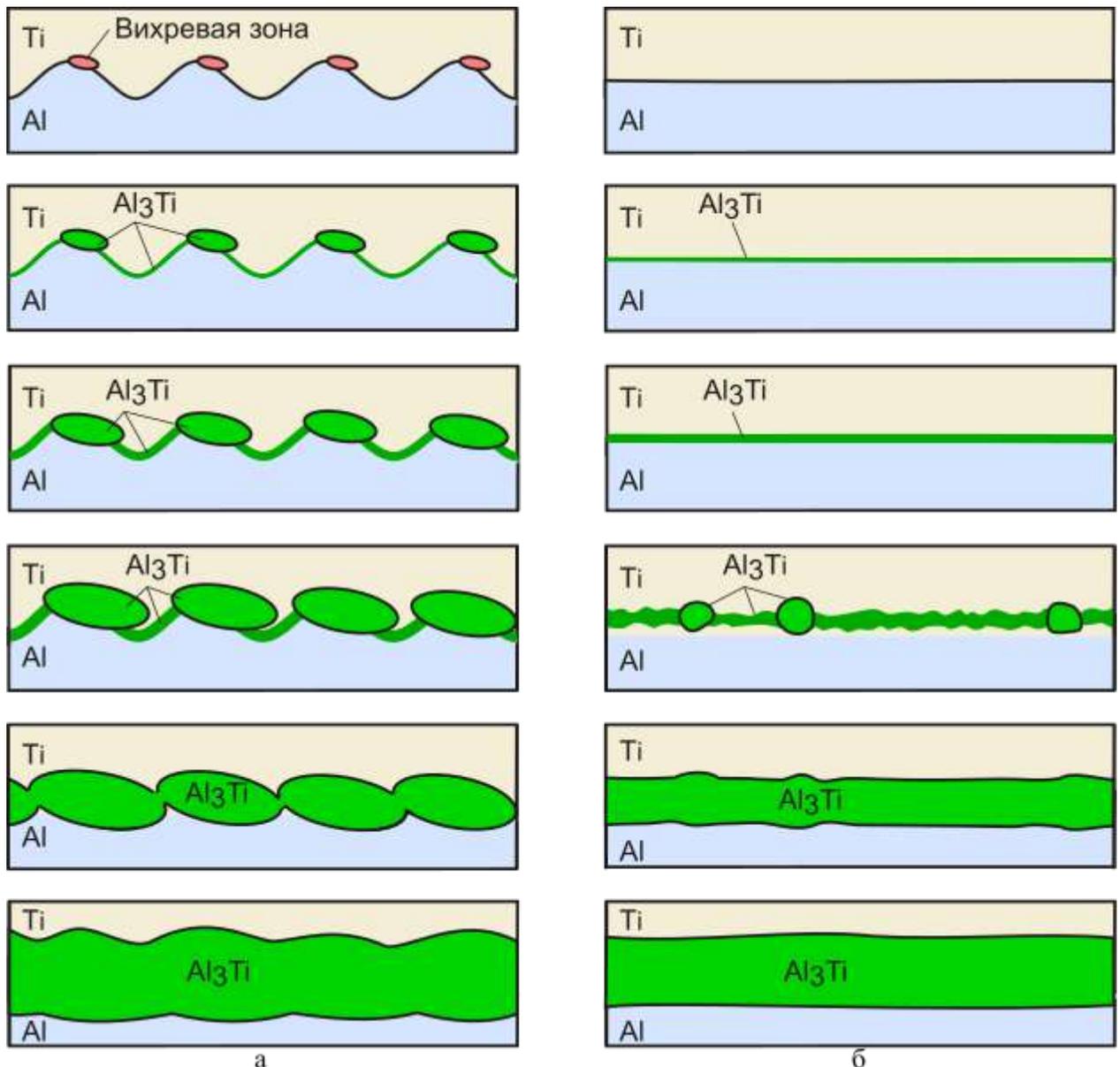


Рисунок 3.9 – Схема роста интерметаллидной прослойки на границах раздела алюминия и титана в сваренных взрывом композитах при увеличении длительности выдержки. а – верхний сварной шов; б – нижний сварной шов. Длительность выдержки возрастает в направлении сверху вниз

На начальных этапах отжига наблюдается существенная разница в скорости роста интерметаллида в бывших вихревых зонах и на безвихревых границах. Размер компактных выделений или интерметаллидных узлов, формирующихся на месте вихревых зон (рисунок 3.9, а), более чем на порядок превышает толщину слоев интерметаллида, возникающих на безвихревых участках межслойных границ (рисунок 3.9, б). Резкое различие скорости роста алюминида титана объясняется тем, что вихревые зоны гораздо в большей степени «готовы» к химической реакции, что обусловлено предварительным перемешиванием алюминия и титана и

формированием в анализируемых зонах химических соединений на основе указанных компонентов. При увеличении длительности выдержки компактные выделения алюминида титана растут быстрее и уже через пять часов они практически полностью поглощают выделения пленочной формы.

Рост интерметаллида в нижних сварных швах, характеризующихся отсутствием вихрей, ограничивается только взаимной диффузией алюминия и титана через межслойную границу (рисунок 3.9, б). Поскольку реакция между алюминием и титаном сопровождается выделением тепла, алюминий в локальных зонах может плавиться, ускоряя диффузионные процессы, что приводит к формированию сферических «узлов». При дальнейшей выдержке композита на границе раздела образуется сплошной интерметаллидный слой.

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что на различных этапах термической обработки фазовый состав композиционного материала остается одинаковым (рисунок 3.10). Единственной интерметаллидной фазой, зафиксированной в анализируемой системе методом рентгенофазового анализа, является соединение  $Al_3Ti$ .

Анализ микроструктуры прослоек алюминида титана методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии позволил зафиксировать ряд тонких деталей строения интерметаллида и выявить некоторые особенности его зарождения и роста на границах раздела титана и алюминия.

Структура триалюминида титана представлена равноосными зёрнами. По сечению интерметаллидного слоя структура изменяется от крупнозернистой в центральной части прослойки (рисунок 3.11, а) до нанокристаллической на границах раздела с алюминием (рисунок 3.12) и титаном (рисунок 3.11, б). Отмеченная особенность связана с характером зарождения и роста алюминида титана.

Поскольку формирование интерметаллидной фазы происходит при диффузионном взаимодействии образующих ее компонентов, новые зёрна возникают на границах раздела уже сформированного интерметаллидного слоя и исходных металлических пластин. В процессе выдержки композита при повышенной температуре возникшие ранее зёрна триалюминида титана постепенно увеличиваются, а в

тонком слое, прилегающем к алюминиевым и титановым пластинам, образуются новые мелкие зерна. То есть, участки, характеризующиеся структурой с максимальным размером зерна, соответствуют слою, прилегавшему к исходной границе раздела алюминиевых и титановых пластин. Результаты просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что для интерметаллидных зерен характерна малая плотность дислокаций, в некоторых зернах были зафиксированы дефекты упаковки (рисунок 3.11, в-г).

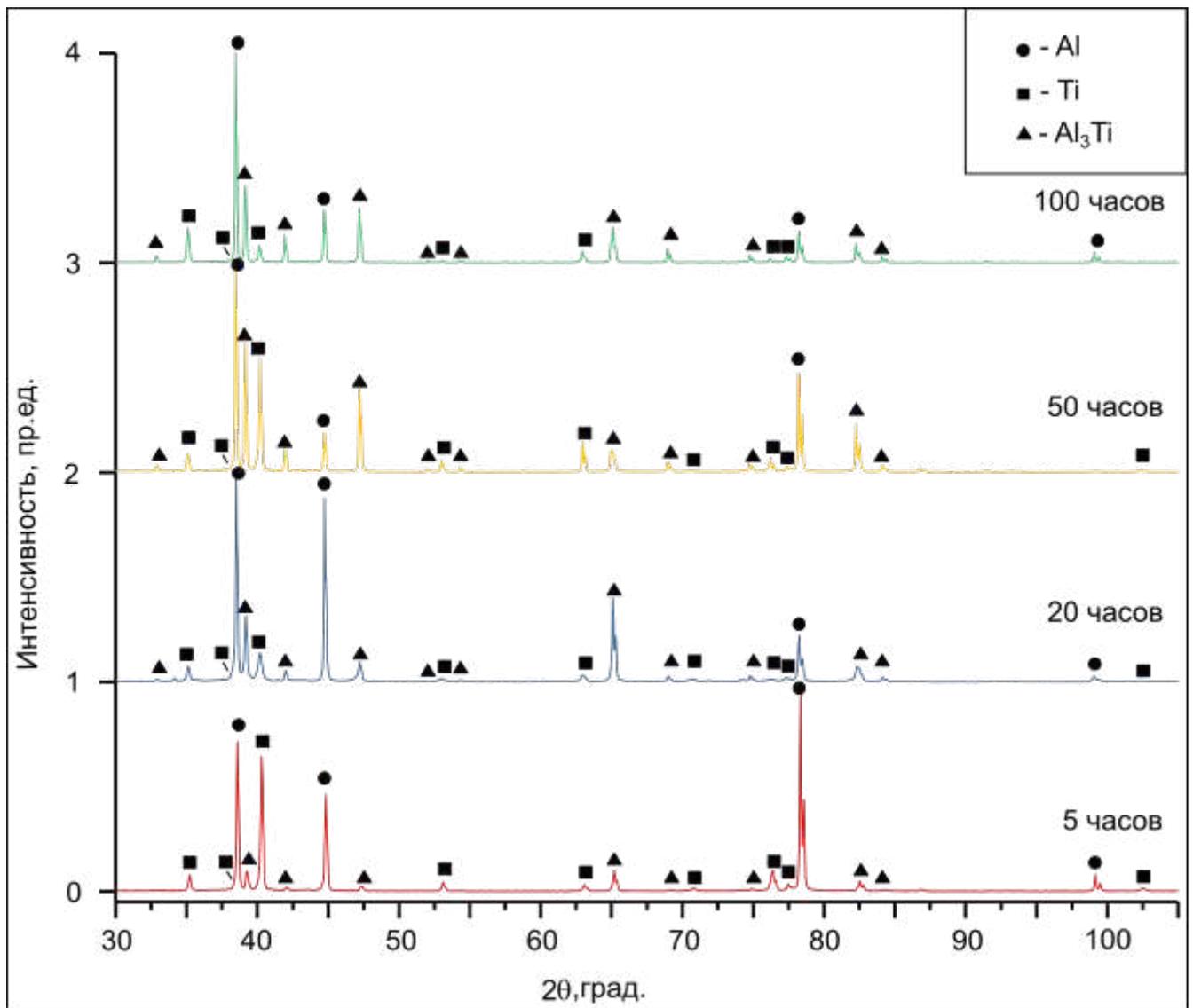


Рисунок 3.10 – Фазовый состав многослойных пакетов «VT1-0 – A5», сваренных взрывом и отожженных при 630 °С

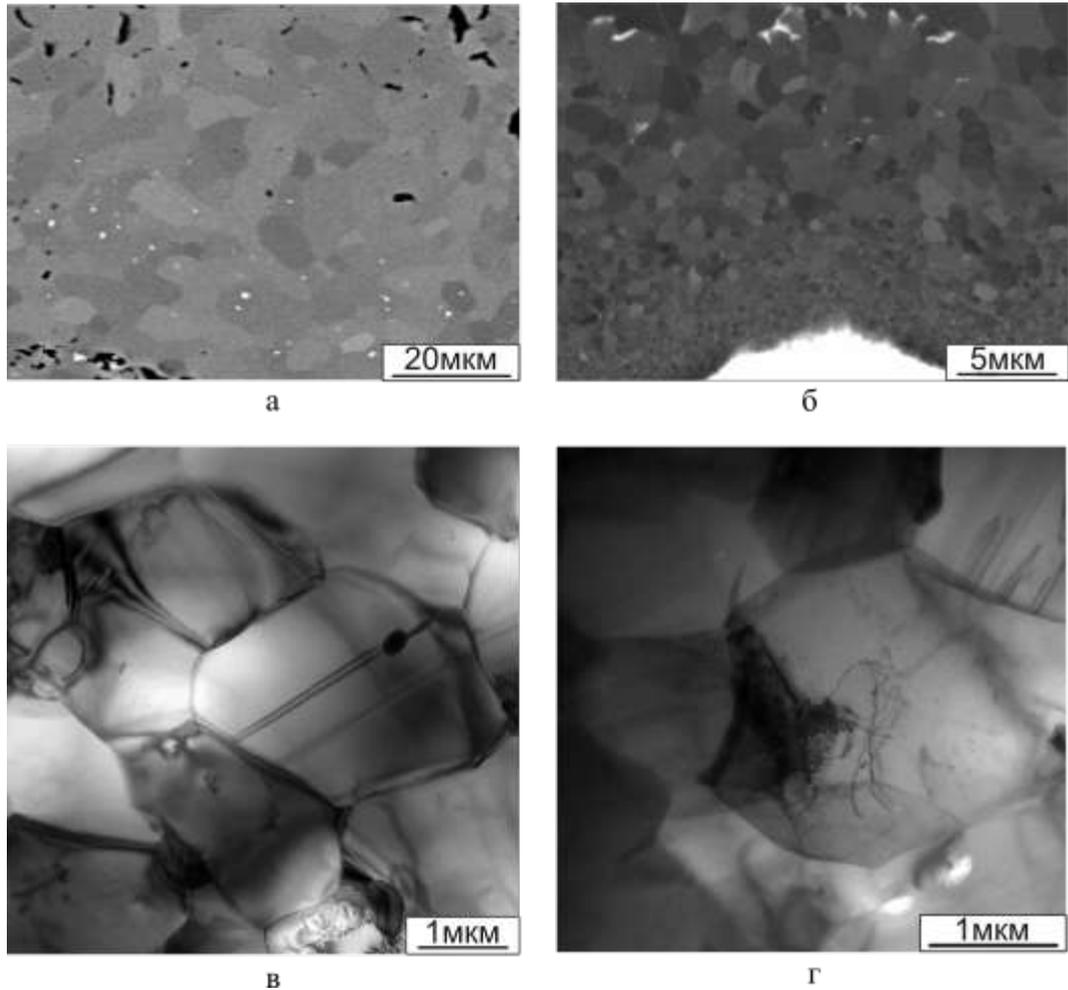


Рисунок 3.11 – Зеренная структура интерметаллидного слоя. а – в центральной части (РЭМ); б – на границе раздела с титаном (РЭМ); в, г – микрофотографии тонкой структуры интерметаллида, зафиксированные методом ПЭМ

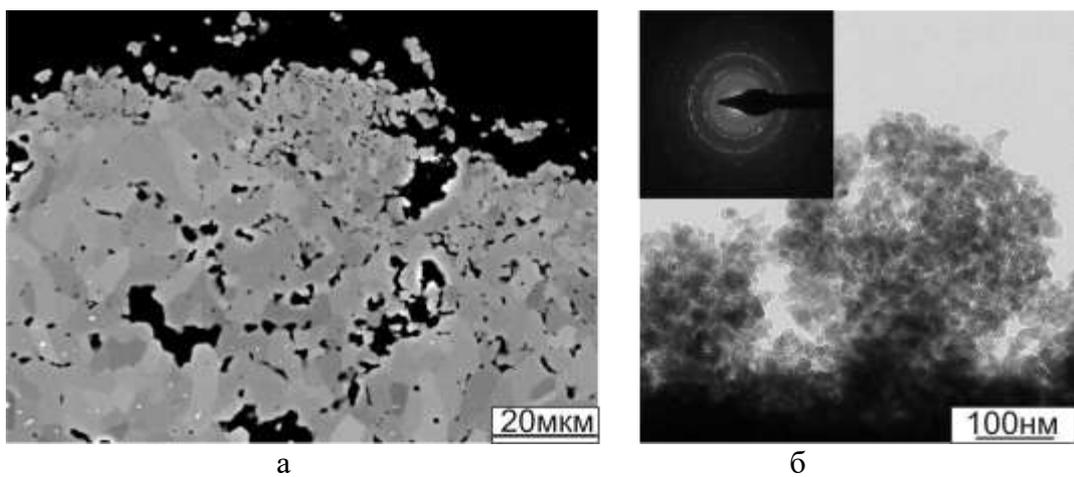


Рисунок 3.12 – Строение интерметаллидной прослойки, прилегающей к границе раздела с алюминиевой пластиной. а – снимок, полученный методом РЭМ; б – ПЭМ изображение прослойки и электронная дифракция, соответствующая данному участку

Кроме того, о первоначальном положении границы раздела можно судить по распределению включений, содержащих железо, в прослойке триалюминида титана. Эти включения (светлые зерна на рисунке 3.13) представляют собой, по всей видимости, химические соединения железа и алюминия, и располагаются преимущественно в зоне с крупнозернистой структурой, которая соответствует бывшим вихревым построениям, сформированным в материале в процессе сварки взрывом. Такое расположение включений является следствием диффузии железа в наиболее дефектную зону сварного шва, которой в данном случае является вихревая зона. Данные энергодисперсионного анализа свидетельствуют о том, что указанные включения содержат ~ 12 % железа. Аналогичные частицы были зафиксированы в работах [137, 138]. Их авторы делают предположение о том, что анализируемые выделения могут представлять собой смесь соединений  $Fe-Al$ ,  $Ti-Al$  и  $Fe-Ti$ . Надежно установить фазовый состав включений не представляется возможным вследствие их высокой дисперсности и крайне низкой объемной доли. В то же время отмеченные факторы позволяют сделать предположение о их относительно слабом влиянии на структуру и свойства композита.

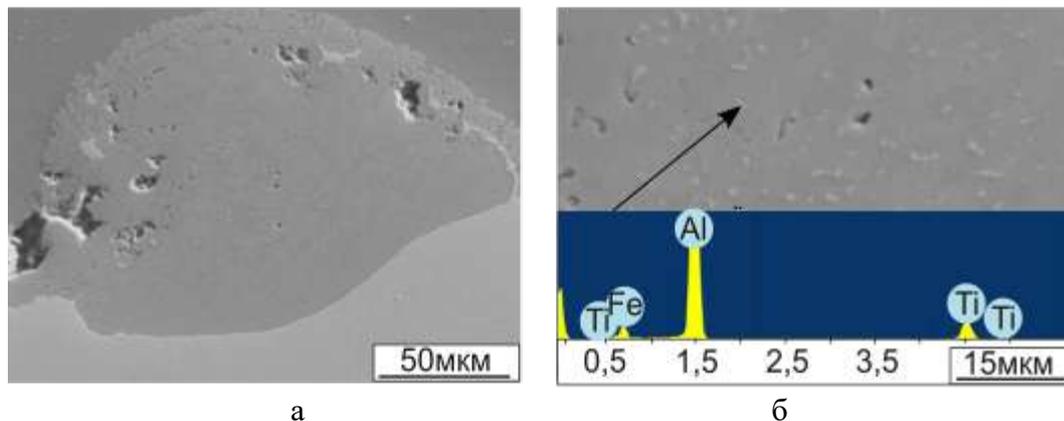


Рисунок 3.13 – Включения, содержащие железо (мелкие светлые микрообъемы). а – на месте бывших вихревых зон; б – результаты элементного анализа включения

Характер изменения зеренной структуры по сечению интерметаллидного слоя, сформированного в процессе прерывистого отжига, несколько отличается от описанного выше. Так, каждый цикл отжига сопровождается ростом «нового» интерметаллидного слоя, прилегающего к предыдущему, а слои отделяются друг от

друга цепочками пор (рисунок 3.14, а). Для центральной части каждого слоя характерно формирование крупнозернистой структуры, в то время как приграничные участки, прилегающие к пористому слою, имеют более мелкозернистое строение. Образование пор объясняется эффектом Киркендалла, т.е. разницей в скорости диффузии алюминия в титане и титана в алюминии [296]. Так, коэффициент самодиффузии титана в диапазоне температур до 1200 °С составляет  $(D_{Ti}^*)_0 = 1,5 \times 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с, в то время, как для алюминия коэффициент составляет  $(D_{Al}^*)_0 = 2,1 \times 10^{-2}$  м<sup>2</sup>/с [297]. Таким образом, титан диффундирует в алюминий гораздо медленнее, при этом высокая скорость диффузии алюминия в титан приводит к формированию большого количества вакансий, являющихся центрами зарождения пор [83].

Помимо пор, на границах раздела отдельных слоев формируются строчки из содержащих железо частиц. Следует отметить, что в процессе непрерывного отжига анализируемых материалов пор и железосодержащих выделений по сечению интерметаллидного слоя не зафиксировано (рисунок 3.14, б).

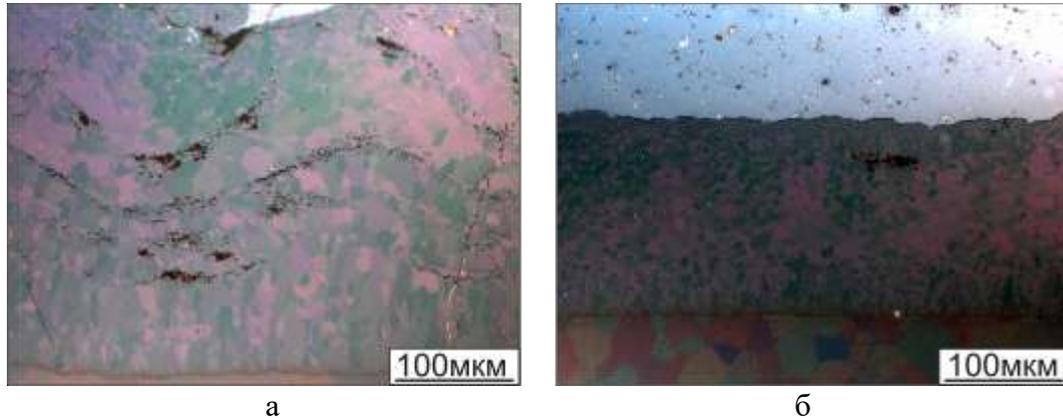


Рисунок 3.14 – Структура интерметаллида, возникшего в процессе прерывистого (а) и непрерывного (б) отжига.

Формирование интерметаллидных слоев большой толщины сопровождается их растрескиванием. В большей степени это характерно для прослоек, полученных в процессе прерывистой термической обработки материалов (рисунок 3.15). Образуются эти дефекты под действием внутренних напряжений, вызванных разностью коэффициентов линейного расширения интерметаллидной и металлических составляющих композиционного материала. Являясь в рассматриваемой системе

наиболее хрупкой структурной составляющей, триалюминид титана в первую очередь склонен к формированию интеркристаллитных трещин.

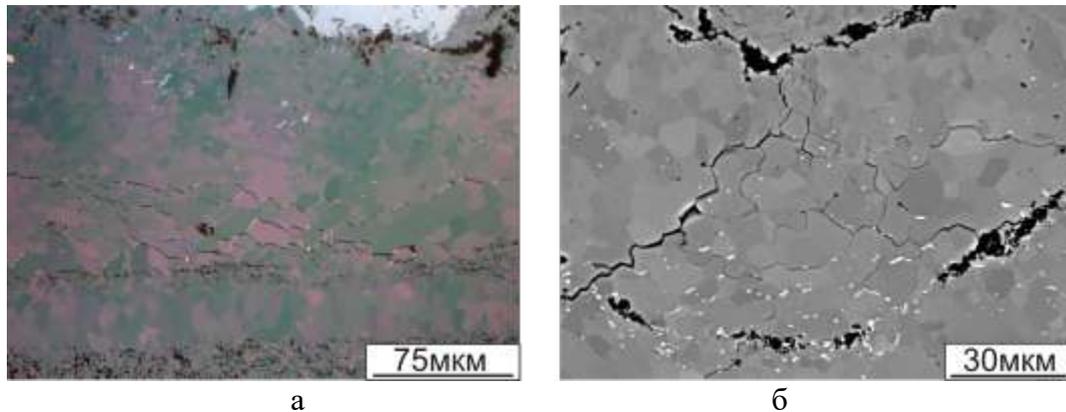


Рисунок 3.15 – Образование интеркристаллитных трещин в интерметаллидной прослойке. а – металлографическое изображение слоя; б – снимок, полученный методом растровой электронной микроскопии

Помимо интенсивного формирования алюминида титана, длительный отжиг вызывает также структурные преобразования и в металлических прослойках. Для алюминия характерно развитие двух процессов. Один из них, связанный с диффузией железа к границам зерен, реализуется во всем объеме алюминиевого слоя и проявляется в формировании железосодержащих включений (рисунок 3.16). Источником железа является алюминиевый сплав А5, содержащий до 0,3 % *Fe*.

Второй процесс, наблюдаемый вблизи границ раздела алюминиевого слоя и титана, связан с появлением в алюминиевой матрице отдельных дисперсных включений алюминида титана. Механизм их возникновения объясняется экзотермическим эффектом, который сопровождает реакцию между алюминием и титаном [91]. Выделяемое при этом тепло способствует локальному плавлению алюминия в слое, прилегающем к интерметаллиду. Вновь сформированные частицы алюминида титана свободно перемещаются в расплаве алюминия и после охлаждения образца сохраняются в алюминиевой матрице в виде отдельных кристаллитов (см. рисунок 3.12). Таким образом, по толщине слоя, в котором располагаются отдельные зерна интерметаллида, можно судить о размере участков локального плавления алюминия.

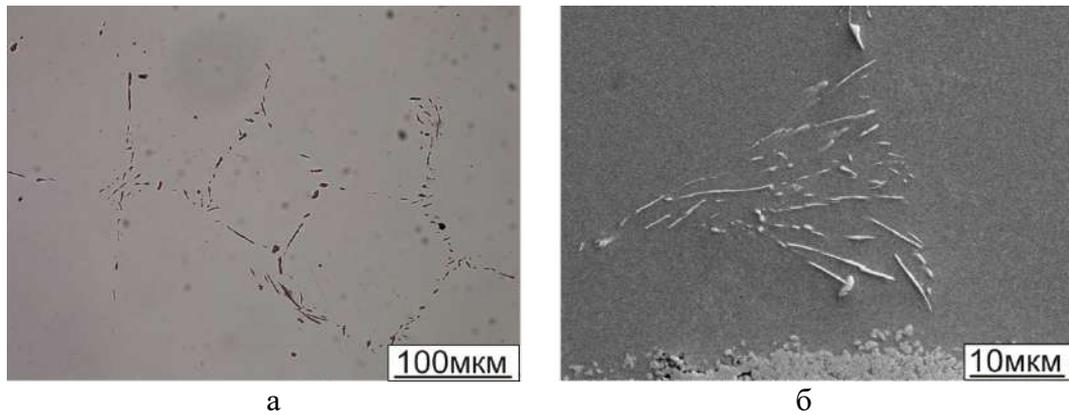


Рисунок 3.16 – Образование железосодержащих частиц в алюминиевом слое.  
а – металлографическое изображение; б – снимок, полученный методом растровой электронной микроскопии

Для титана, подверженного длительному нагреву, характерно увеличение размеров зерна (рисунок 3.17). В исходном состоянии титан имел мелкодисперсную структуру; отдельные его зерна были трудноразличимы в оптическом микроскопе. После 5 часов нагрева формируется структура со средним размером зерна, равным ~13 мкм. Увеличение длительности отжига до 20, 50 и 100 часов сопровождается ростом размера зерна до ~15, ~22 и ~27 мкм соответственно.

*Свойства композиционного материала типа «титан – триалюминид титана – алюминий», сформированного по технологии сварки взрывом и термической обработки в течение 20 часов при 630 °С*

Для оценки комплекса механических характеристик многослойных композитов, содержащих титан и алюминид титана, на промежуточном этапе их производства, т.е. когда в структуре материала еще присутствует остаточный алюминий, были выбраны образцы после 20 часов термической обработки. Такая длительность отжига является рациональной с позиции временных и технологических ресурсов, затрачиваемых на производство композита, а также с позиции соотношения толщины интерметаллидного и металлических слоев. Как было показано ранее (рисунок 3.7), при длительности выдержки композита свыше 20 часов при 630 °С скорость роста интерметаллида существенно снижается и эффективность термической обработки падает.

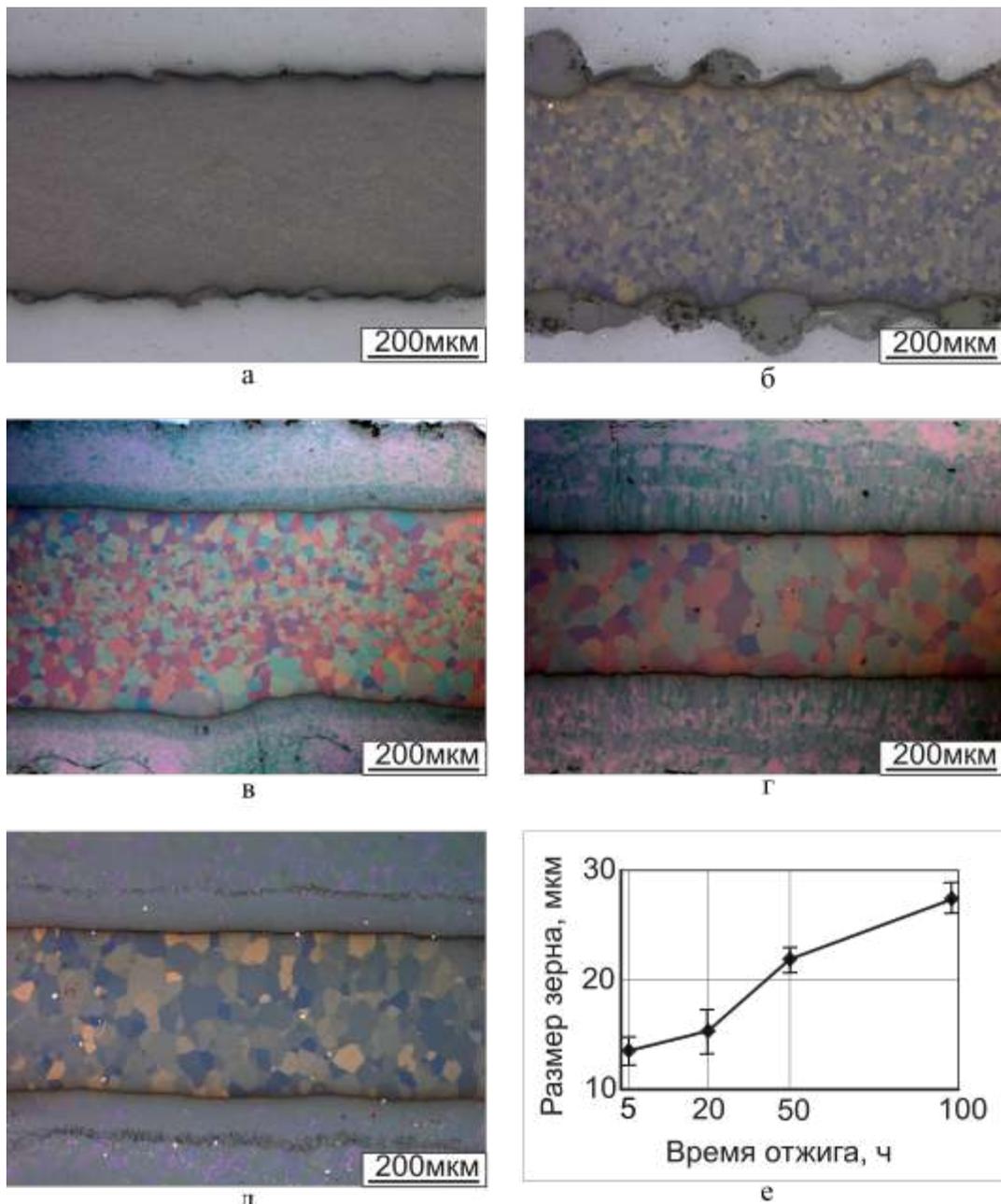


Рисунок 3.17 – Изменение размера зерна в титане ВТ1-0. а – исходное состояние (после сварки взрывом); б – после 5 часов отжига; в – после 20 часов отжига; г – после 50 часов отжига; д – после 100 часов отжига; е – зависимость размера зерна от длительности отжига

На рисунке 3.18 представлен график распределения микротвердости в поперечном сечении композиционного материала. Микротвердость интерметаллидной прослойки находится в диапазоне от 500 до 600 *HV*, что гораздо выше микротвердости металлических слоев. Микротвердость титана после термической обработки композита составила ~ 180 *HV*, а алюминия ~ 30 *HV*. Как и следовало ожидать, отжиг приводит к снижению микротвердости металлических составляющих композита. Так, например, титан ВТ1-0, находившийся в холоднокатаном состоянии и

дополнительно упрочненный в процессе ударного нагружения при сварке взрывом, обладал микротвердостью 230 *HV*. Однако, в процессе отжига и развития рекристаллизационных процессов микротвердость материала снизилась на 50 *HV*.

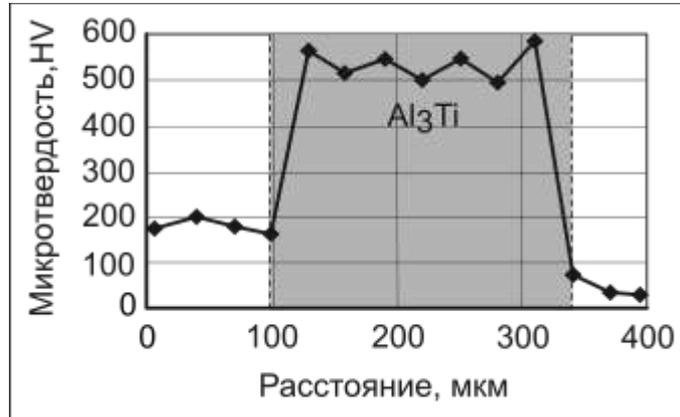


Рисунок 3.18 – График распределения микротвердости в поперечном сечении композиционного материала

Прочностные характеристики материалов определяли при испытании плоских образцов по схеме растяжения. Экспериментально установлено, что значения предела прочности и предела текучести композита составили 110 и 60 МПа соответственно. Низкий уровень прочностных свойств объясняется присутствием в композите алюминиевой прослойки. Относительное удлинение образцов находилось на уровне 10 %.

Особенности процесса деформации и разрушения композита «титан – триалюминид титана – алюминий» отражены на рисунке 3.19. Анализ приведенных изображений свидетельствует о том, что трещины в материале зародились в крайней сварной зоне (рисунок 3.19, б). Вероятнее всего, процесс разрушения был инициирован в интерметаллидных прослойках. Титановые и алюминиевые слои при этом испытывали пластическую деформацию. Дальнейшее нагружение сопровождалось последовательным разрушением металлических слоев и распространением трещины в центральную часть композиционного материала (рисунок 3.19, в-г). Таким образом, процесс разрушения образца в условиях растяжения сопровождается рядом явлений: растрескиванием интерметаллидных слоев, расслоением вдоль

интерметаллидной и металлической составляющих и последующим разрушением металлических слоев на финальной стадии испытаний.

Можно отметить, что в ходе испытаний магистральная трещина не достигла противоположного края образца (рисунок 3.19, д). Такой характер разрушения объясняется тем, что присутствие интерметаллида между алюминиевыми и титановыми прослойками привело к расслоению композита. Обладая повышенной хрупкостью, интерметаллид обеспечил наименее энергоемкую траекторию движения трещины, в то время как перезарождение трещины в каждом новом слое требовало больших энергетических затрат.

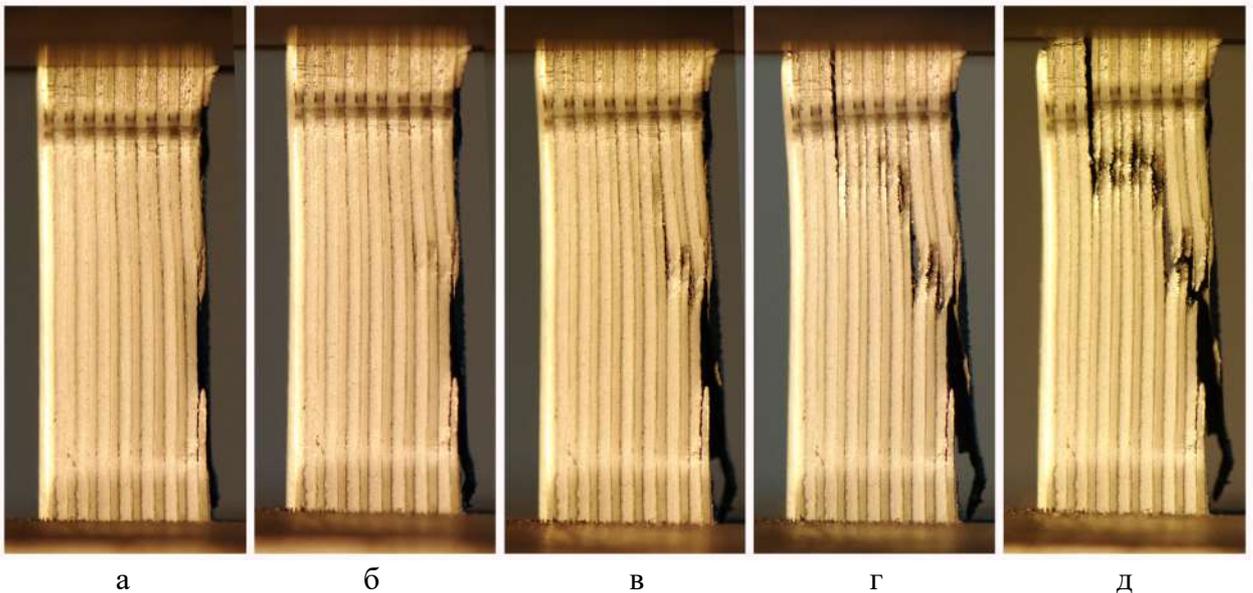


Рисунок 3.19 – Многослойный образец на различных этапах развития трещины (испытания на растяжение)

Фрактографические исследования свидетельствуют о доминировании механизма хрупкого разрушения материала, характерного для интерметаллидных структур (рисунок 3.20, а). На поверхности излома наблюдаются трещины, распространяющиеся по межзеренным границам (рисунок 3.20, б). На некоторых участках зафиксировано отслоение алюминиды титана от окружающих его металлических прослоек (рисунок 3.20, в, г).

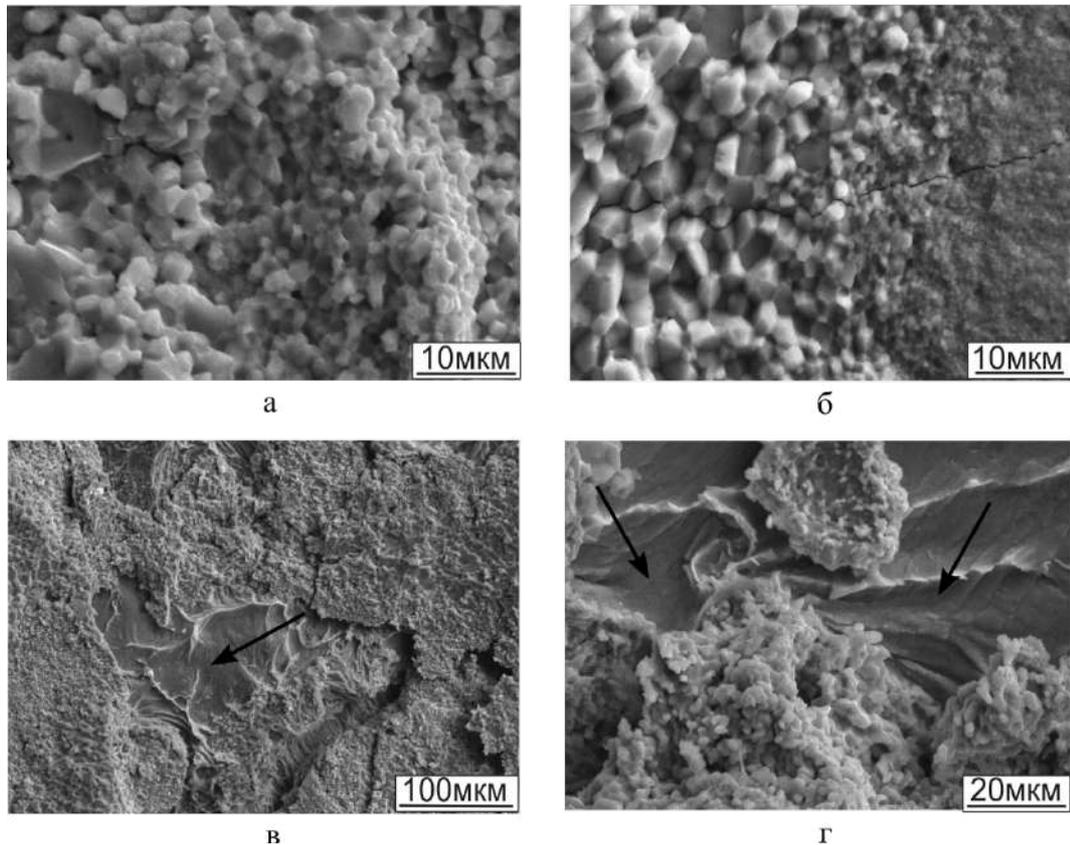


Рисунок 3.20 – Фрактограммы, зафиксированные после разрушения образца « $Ti-Al_3Ti-Al$ » в процессе испытаний на растяжение. а – интеркристаллитный излом; б – трещины в интерметаллидном слое; в, г – отслоение интерметаллида от металлических прослоек (указано стрелками)

Величину энергии, затрачиваемой на разрушение слоистых материалов, определяли при испытаниях по схеме, приведенной на рисунке 3.21, а. По данным экспериментальных исследований ударная вязкость анализируемого материала составляет  $75 \text{ Дж/см}^2$ .

Следует отметить, что полного разрушения слоев при динамическом изгибе образцов не происходило. Разрушенными оказались лишь нескольких первых слоев пакетов (рисунок 3.21, б), остальные пластины в процессе разрушения хрупких интерметаллидных прослоек сдвигаются друг относительно друга (рисунок 3.21, в). На рисунке 3.21, г зафиксированы бороздки, которые на алюминиевой матрице оставили высокопрочные частицы алюминиды титана в процессе проскальзывания одного металлического слоя относительно другого. Уровень адгезии интерметаллида к алюминиевому слою существенно выше по сравнению с прочностью соединения титана и интерметаллида. Об этом свидетельствует, в частности, рисунок 3.21, д, на котором зафиксирована гладкая поверхность алюминиды титана,

отслоившегося от титановой пластины. На пластине можно отчетливо наблюдать следы отрыва интерметаллидного слоя, которые соседствуют с участками интеркристаллитного излома (рисунок 3.21, е).

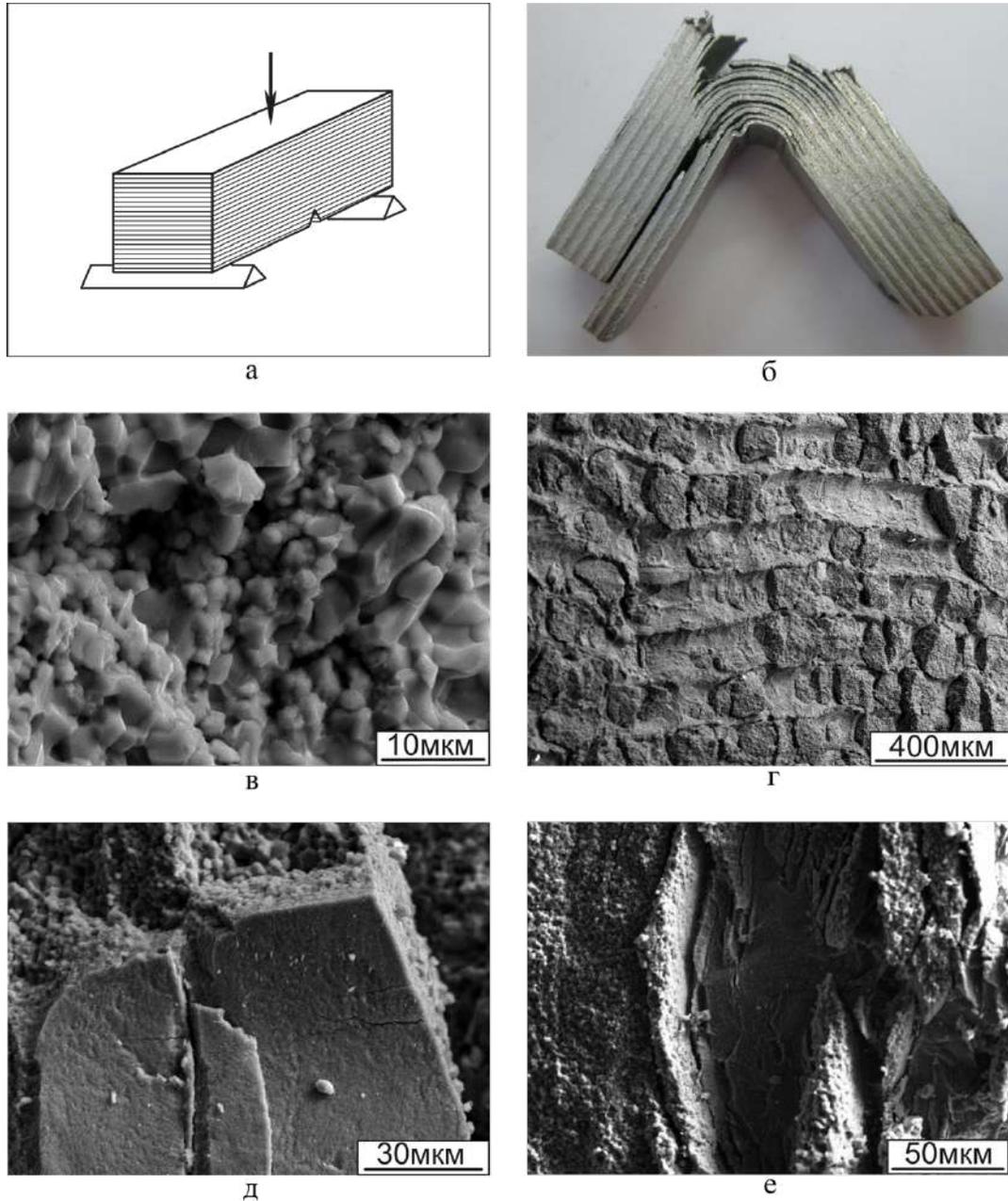


Рисунок 3.21 – Испытания многослойного композита «Al -  $TiAl_3$  - Ti» на ударную вязкость. а – схема нагружения многослойного пакета; б – общий вид образца после ударного нагружения; в – поверхность разрушения интерметаллидного слоя; г – граница раздела между алюминием и интерметаллидом; д – фрагменты интерметаллида на поверхности алюминиевого слоя; е – граница раздела между титаном и интерметаллидом

Таким образом, значительная часть энергии удара была затрачена на процесс разрушения интерметаллидных слоев, в то время как пластичные металлические прослойки частично сохранили свою целостность.

### **3.1.2 Особенности формирования композита типа « $Ti-Al_3Ti$ ». Структура и свойства материала**

Термическая обработка сваренных взрывом пластин титана и алюминия, целью которой является формирование композита типа « $Ti-Al_3Ti$ », представляет собой длительный процесс. Так, после 100 часов отжига максимальная толщина интерметаллидного слоя составила  $\sim 270$  мкм. Полное преобразование алюминиевой пластины толщиной 1 мм с получением слоя алюминид титана происходит за несколько сотен часов. Одно из рациональных решений этой проблемы связано с уменьшением толщины алюминиевой прослойки и увеличением температуры термической обработки.

Ранее отмечалось, что уже при  $630$  °С за счет протекания экзотермической реакции в слоистом материале наблюдается локальное плавление алюминия. Следовательно, ускорение процесса за счет увеличения температуры термической обработки будет сопровождаться существенным ростом объема расплавленного материала и его вытеканием из зоны реакции. Это обстоятельство ограничивает возможность повышения температуры отжига. В данном случае была выбрана температура на уровне  $640$  °С. Поскольку 100-часовая термическая обработка при  $630$  °С обеспечивает формирование интерметаллида толщиной  $270$  мкм, то использование в исходном материале алюминиевой пластины толщиной  $250$  мкм является рациональным решением проблемы расходования алюминия в многослойном материале. Предварительные расчеты показали, что с учетом выдержки композита при более высокой температуре ( $640$  °С), слой алюминия такой толщины в процессе 100-часовой термической обработки будет полностью израсходован на реакцию с титаном.

*Формирование композиционного материала в процессе термической обработки сваренных взрывом пакетов при 640 °С*

В качестве исходного материала использовали 41-слойный пакет, состоящий из титановых пластин (BT1-0) и пластин алюминиевого сплава (АМц), сваренных взрывом (рисунок 3.22). Заготовки из поочередно расположенных металлических слоев подвергались термической обработке при реализации двух схем: под давлением величиной 3 МПа и без приложения давления. Максимальная длительность термической обработки составила 100 часов.

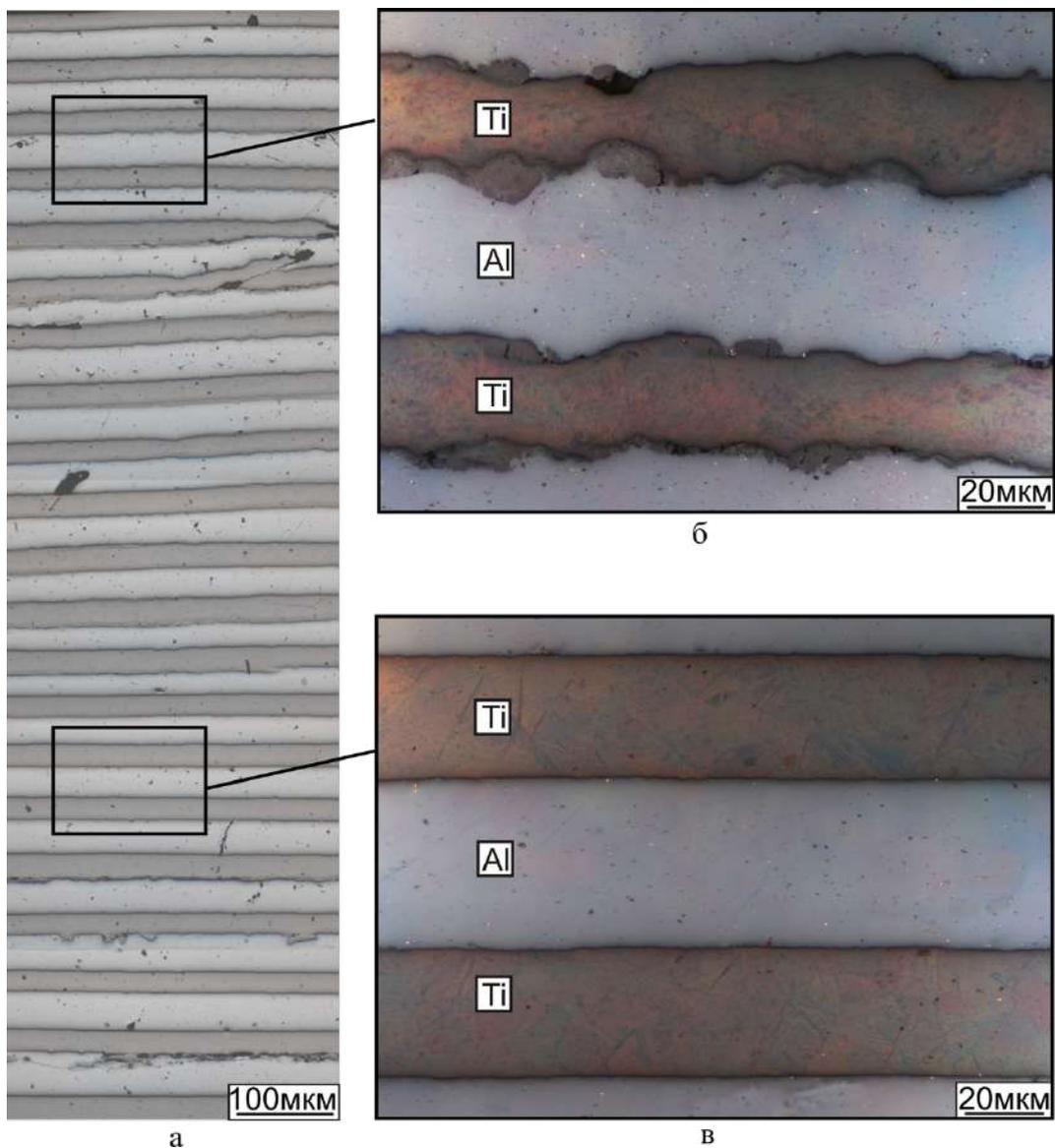


Рисунок 3.22 – Структура сваренного взрывом композита, состоящего из 41 чередующегося слоя титана и алюминия. а – общий вид; б – верхние сварные швы; в – нижние сварные швы

Для сравнения методом реакционного спекания под давлением пластин из технического титана ВТ1-0 и алюминия А5 были подготовлены сорокаслойные образцы (без предварительной сварки взрывом). Температура реакционного спекания составляла 640 °С, длительность – 100 часов, давление – 3 МПа.

На рисунке 3.22, а представлен общий вид сваренного взрывом 41-слойного композита, а также строение верхних (рисунок 3.22, б) и нижних (рисунок 3.22, в) границ раздела, возникших в этом материале. Следует отметить, что структурные преобразования, происходящие на границах раздела титана и алюминия при формировании анализируемого здесь композиционного материала, аналогичны процессам, развивающимся при сварке 23-слойного пакета (описанного ранее в разделе 3.1.1). Верхние границы раздела отличаются существенным волно- и вихреобразованием (рисунок 3.22, б), нижние границы – практически ровные (рисунок 3.22, в). Процессы зарождения и роста интерметаллида в материалах, состоящих из сорока одного и двадцати трех слоев, одинаковы. В данном разделе особое внимание было уделено сравнению процессов формирования алюминида титана в сваренном взрывом 41-слойном образце и в слоистом материале, полученном методом реакционного спекания под давлением.

На рисунке 3.23 показана структура материалов, полученных методом реакционного спекания (рисунок 3.23, а) и сварки взрывом с последующей термической обработкой (рисунок 3.23, б). Толщина интерметаллидных слоев, возникших в процессе реакционного спекания и отжига сваренных взрывом заготовок в течение 5 часов, отличается почти в 10 раз (11 мкм и ~ 100 мкм соответственно). Полученные данные свидетельствуют о том, что исходное структурное состояние границ раздела является определяющим фактором в скорости роста интерметаллида при прочих равных условиях.

Как уже упоминалось выше, вихри следует рассматривать как локализованные объемы материала, в которых зарождение фазы  $Al_3Ti$  происходит в первую очередь за счет преобразования возникших на этапе сварки метастабильных химических соединений в равновесную структуру при нагреве сварного соединения. Другая причина ускоренного роста интерметаллида на границах раздела

многослойного материала *Ti-Al*, предварительно сваренного взрывом, связана с его неравновесным состоянием, вызванным интенсивной пластической деформацией в процессе взрывного нагружения. Структура приграничных областей насыщается дислокациями и вакансиями, что способствует ускорению диффузионных процессов [298].

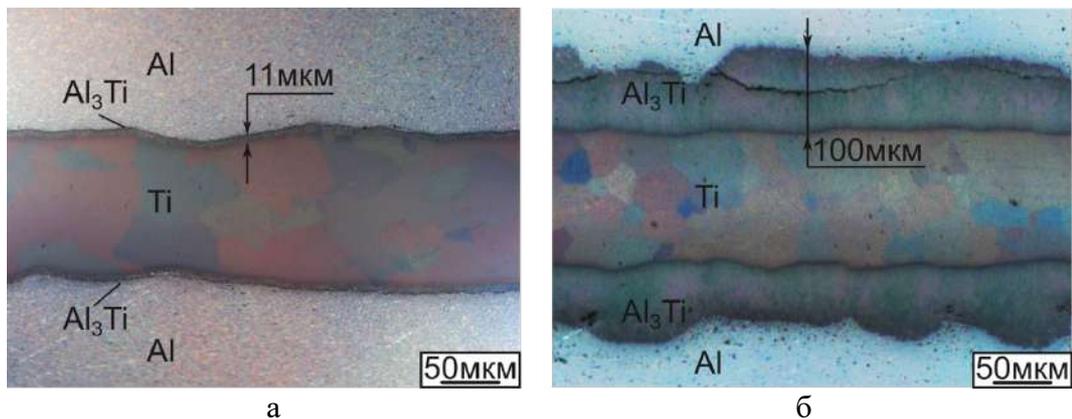


Рисунок 3.23 – Структура многослойных материалов, полученных реакционным спеканием в течение 5 часов (а), сваркой взрывом с последующей пятичасовой термической обработкой (б). Температура спекания в обоих случаях была равна 640 °С

На данном примере можно также наглядно оценить влияние оксидной пленки на скорость роста интерметаллида. При реакционном спекании алюминия и титана, особенно на его начальных стадиях, диффузионные процессы ограничены пленками окислов, имевшихся на поверхностях исходных металлических пластин [91]. При отжиге сваренных взрывом многослойных заготовок влияние отмеченного фактора на процессы зарождения и роста алюминидов титана исключено [249]. Все упомянутые выше факторы, действующие синергетически, значительно увеличивают скорость роста слоя  $Al_3Ti$  в сваренных взрывом материалах.

Выдержка слоистых заготовок при 640 °С продолжалась до того момента, пока весь имевшийся в системе алюминий не вступил в реакцию с титаном (рисунок 3.24). При реакционном спекании фольг *Ti* и *Al* алюминиевый слой был исчерпан через 100 часов после начала процесса (рисунок 3.24, а и рисунок 3.25). Однако для сваренного взрывом композита при тех же условиях термической обработки время выдержки, затраченное на преобразование алюминия и формирование слоя триалюминидов титана, сократилось до 20 часов (рисунок 3.24, б и рисунок 3.25).

Толщина интерметаллидных слоев в обоих случаях была одинаковой (170 - 180 мкм) (рисунок 3.25).

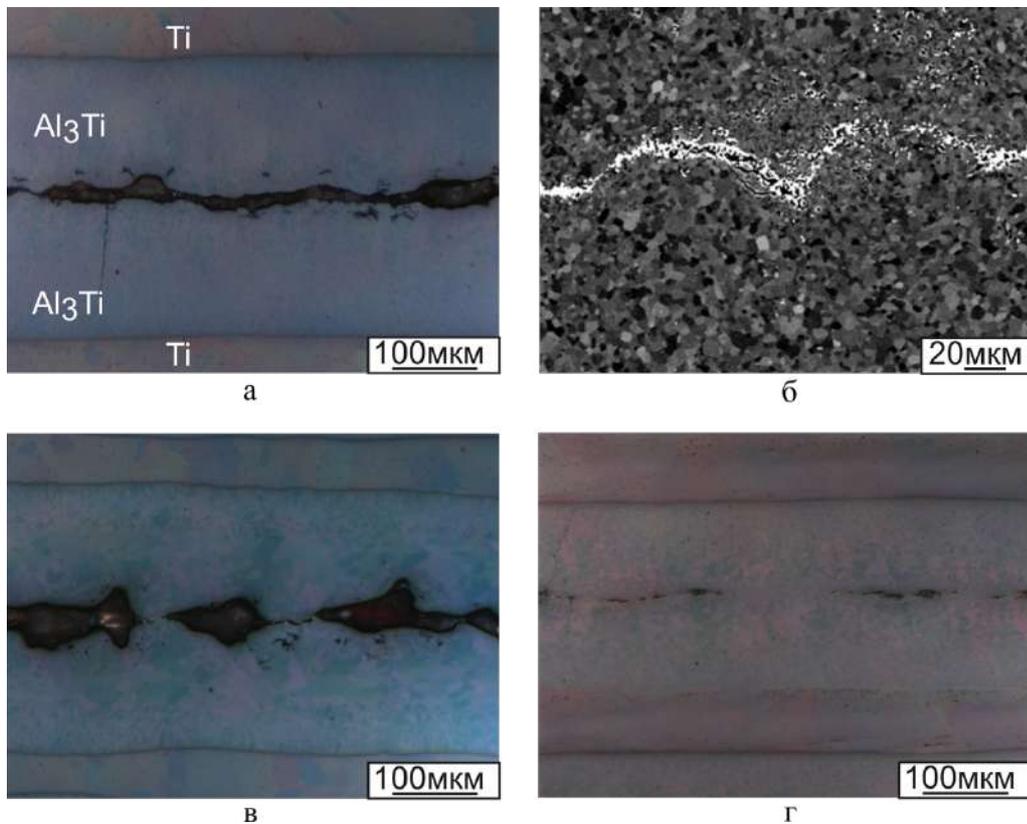


Рисунок 3.24 – Многослойные композиционные материалы типа «титан – триалюминид титана», полученные методом реакционного спекания при 640 °С и давлении 3 МПа (а, б), сварки взрывом и термической обработки при 640 °С без давления (в), сварки взрывом и термической обработки при 640 °С и давлении 3 МПа (г). а, в, г – РЭМ световая микроскопия, б – РЭМ изображение

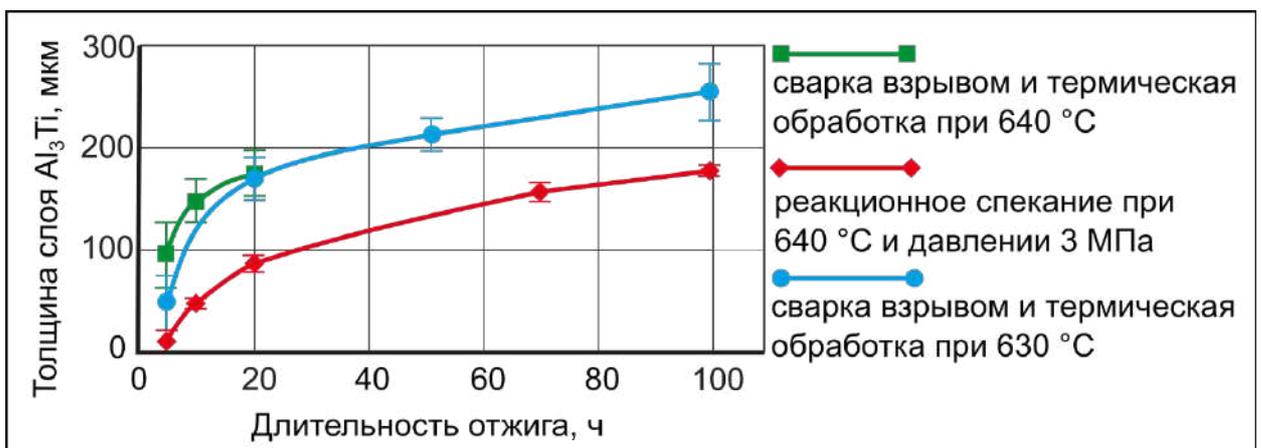


Рисунок 3.25 – Динамика роста интерметаллидных прослоек в многослойных композитах различного типа

Рисунок 3.24, в иллюстрирует дефекты, возникшие в многослойном композите в процессе его термической обработки. На стыке интерметаллидных прослоек,

растущих навстречу друг другу от границ раздела с титановыми слоями, наблюдаются пустоты. Причины этого явления связаны, вероятно, со спеканием пакета в условиях атмосферного давления, а также с волнообразной формой границ раздела *Ti-Al*. О влиянии морфологии границ на строение интерметаллидных прослоек свидетельствуют мостики, наблюдаемые между соседними слоями алюминиды титана. Структурный анализ позволяет сделать вывод о том, что мостики соответствуют бывшим гребням сформированных при сварке взрывом волн.

Спекание под давлением, равным 3 МПа (рисунок 3.24, г), позволило существенно повысить качество композиционного материала. Сжимающие напряжения обеспечили более плотное сопряжение растущих навстречу друг другу прослоек алюминиды титана и «залечивание» возникших ранее пустот. Следует однако отметить, что реакционное спекание титановых и алюминиевых пластин под давлением не позволило полностью избежать образования дефектов на стыке интерметаллидных прослоек. Границы раздела такого рода насыщены порами (рисунок 3.24, а). На участках, характеризующихся плотным прилеганием прослоек алюминиды титана друг к другу, зафиксированы цепочки железосодержащих включений (рисунок 3.24, б).

Влияния давления на скорость роста интерметаллида не зафиксировано. Экспериментальные результаты на рисунке 3.25, соответствующие образцам, отожженным в нормальных условиях и под дополнительным давлением, находятся в пределах доверительных интервалов. На основании анализа структуры 41-слойных и 23-слойных пакетов можно сделать вывод о температуре отжига, как о факторе, в значительной степени определяющем скорость роста интерметаллидных слоев.

*Механические свойства многослойных материалов, полученных в процессе спекания композитов типа «алюминий - титан» при 640 °С*

Образцы, сформированные методами реакционного спекания наборов металлических пластин ВТ1-0 и А5 и отжига под давлением сваренных взрывом пакетов «ВТ1-0 – АМц», подвергались испытаниям на трехточечный изгиб.

Экспериментально установлено, что значение предела прочности при изгибе слоистого материала, сформированного по технологии сварки взрывом с дополнительной термической обработкой, достигает 330 МПа, в то время как образцы, полученные в процессе реакционного спекания, разрушаются при напряжении 40 МПа. Следует отметить, что разрушение последних происходило преимущественно вдоль слоев.

В результате проведенных исследований установлено, что ударная вязкость композита «титан – триалюминид титана» составляет 22 Дж/см<sup>2</sup> при испытании образцов, полученных сваркой взрывом с последующим отжигом под давлением, и 33 Дж/см<sup>2</sup> – образцов, сформированных методом реакционного спекания.

Следует подчеркнуть, что присутствие в слоистых пакетах части не вступившего в реакцию алюминия способствует росту ударной вязкости образцов. Так, например, ударная вязкость сваренного взрывом и термически обработанного 23-слойного композита «сплав ВТ1-0 – алюминид титана – сплав А5», который рассматривался в разделе 3.1.1, более чем в 3 раза выше по сравнению с аналогичным по принципу получения материалом, в структуре которого отсутствуют прослойки алюминия («сплав ВТ1-0 – алюминид титана»).

Полного разрушения образцов в результате ударных испытаний не происходило (рисунок 3.26). Основным механизмом разрушения материала, сформированного методом реакционного спекания, при приложении ударной нагрузки, является расслаивание пакета. Образец, полученный сваркой взрывом с дополнительным отжигом, разрушился перпендикулярно слоям.

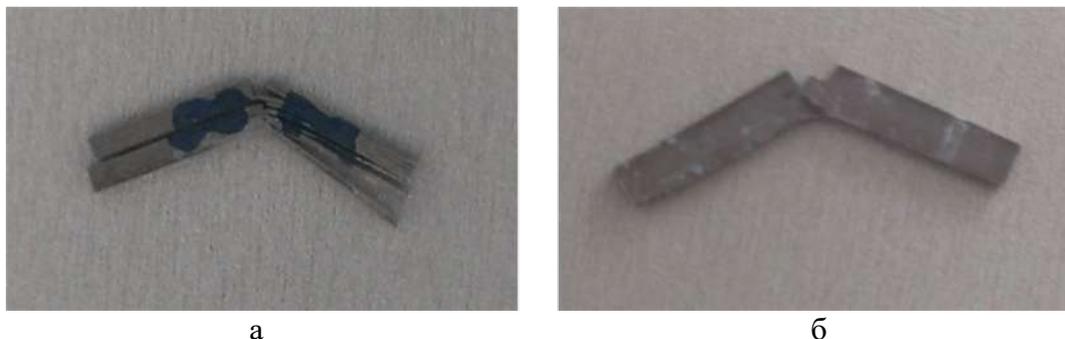


Рисунок 3.26 – Образцы слоистых материалов после испытаний на ударный изгиб. а – композит, полученный методом реакционного спекания; б – композит, сформированный по технологии сварки взрывом и последующей термической обработки под давлением

На основании проведенных испытаний можно сделать вывод о том, что раслаивание негативно отражается на поведении материалов в условиях статических изгибающих нагрузок, но оказывает положительный эффект при динамическом нагружении образцов.

### **3.2 Композиционные материалы типа «Ti-Al<sub>3</sub>Ti», полученные по технологии искрового плазменного спекания**

Результаты исследований, приведенные в разделе 3.1.2, дают основание сделать заключение об очевидных преимуществах использования технологии сварки взрывом пластин алюминия и титана с последующей термической обработкой сварных пакетов перед технологией реакционного спекания металлических заготовок для изготовления композиций типа «титан – триалюминид титана». В то же время оба анализируемых метода характеризуются существенным недостатком, заключающимся в большой длительности процесса получения композитов. Время формирования конечной структуры может превышать 100 часов. Такая длительность процесса вызвана нагревом слоистых заготовок при температурах, которые, как правило, ниже температуры плавления алюминия (для предотвращения вытекания жидкого алюминия из зоны реакции). Следует подчеркнуть, что под высоким давлением алюминий может выдавливаться из межслойных зазоров, даже не расплавляясь [95, 269, 274].

Однако высокие скорости реакции между алюминием и титаном достигаются только при спекании материалов под давлением при повышенных температурах. Факторами, способствующими этому, являются плотный контакт пластин и ускорение диффузионных процессов. *Y. Sun* с соавторами [98] получали многослойные композиты путем нагрева до температур, намного превышающих температуру плавления алюминия, используя комбинированную технологию. Для того, чтобы предотвратить вытекание расплавленного алюминия из зазоров между титановыми фольгами, процесс проводили в несколько этапов. На первом этапе предварительно спеченные при низкой температуре образцы выдерживали без давления при 900 °С

в атмосфере аргона до полного расходования алюминия в процессе реакции с титаном на формирование интерметаллидной фазы. На следующем этапе композиты подвергали искровому плазменному спеканию (ИПС) в интервале температур от 950 °С до 1200 °С под давлением 50 МПа. Общая длительность процесса получения композитов типа «*Ti-Al<sub>3</sub>Ti*» по описанной выше технологии сокращается до десятков минут. Подобный подход был реализован также в работе *K. Mizuuchi* с соавторами [278].

Анализ литературных данных дает основание полагать, что искровое плазменное спекание при температуре, превышающей температуру плавления алюминия, может быть эффективным методом формирования многослойных металл-интерметаллидных структур. Технологическая проблема, которую необходимо решить при использовании технологии ИПС, заключается в предотвращении вытекания жидкого алюминия из зоны реакции. В представленной диссертационной работе эту проблему решали путем использования титановых контейнеров в качестве оболочек, предотвращающих утечку жидкой фазы из спекаемых образцов. Такой подход позволяет реализовать процесс при высоких температурах и за один этап, что существенно увеличивает скорость изготовления многослойных композиционных материалов типа «титан – триалюминид титана».

### **3.2.1 Изготовление многослойных композитов по технологии искрового плазменного спекания и методы исследования полученных материалов**

В качестве исходных материалов использовали заготовки в форме дисков диаметром 26 мм, изготовленные из титана ВТ1-0 и алюминия А7. Значения толщины титановых и алюминиевых фольг составляли 200 и 100 мкм соответственно. Всего для изготовления образцов толщиной ~ 10 мм было использовано 34 титановых и 35 алюминиевых фольг. Для оценки влияния соотношения объемных долей металлической и интерметаллидной составляющих на структуру и свойства композитов варьировали толщиной титановых фольг в исходных заготовках. Методом ИПС были получены 4 пакета, толщина титановых слоев в которых составляла 150,

100, 80 и 50 мкм. Толщина алюминиевых слоев оставалась постоянной и составляла 100 мкм.

Перед спеканием титановые и алюминиевые заготовки шлифовали абразивной шкуркой и промывали ацетоном в ультразвуковой ванне. Далее металлические фольги поочередно укладывали в титановый контейнер с внутренним диаметром, равным диаметру металлических фольг (26 мм). Титановый контейнер закрывали крышкой диаметром 30 мм. Контейнер оборачивали графитовой бумагой и помещали в графитовую форму, внутренний диаметр которой совпадал с наружным диаметром крышки. В процессе искрового плазменного спекания электрический ток протекал как через образец, так и через графитовую матрицу. Схема заготовки и ее расположение в графитовой матрице представлены на рисунке 3.27.

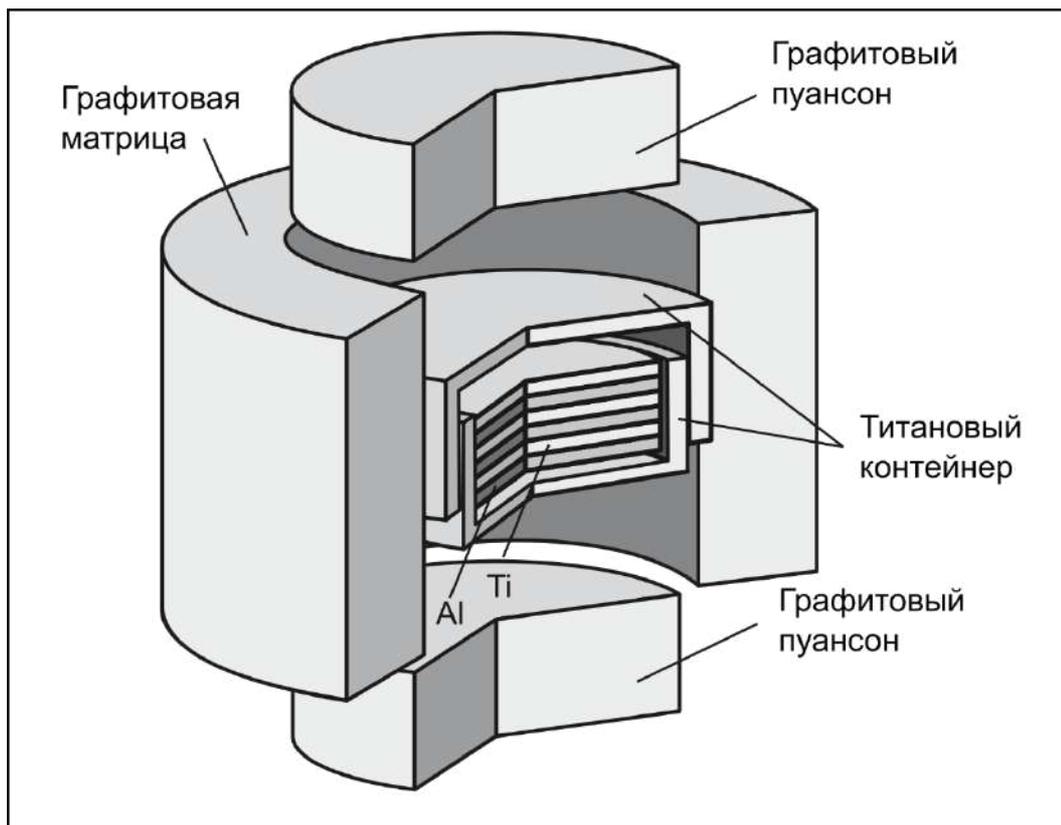


Рисунок 3.27 – Схема сборки многослойного материала и его установки в графитовую матрицу перед искровым плазменным спеканием

Спекание материалов проводили в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН на установке *Labox-1575*. Температура предварительного спекания пакета составляла 600 °С. На втором этапе часть образцов нагревали до 830 °С,

другую – до 1050 °С. Длительность выдержки в обоих случаях составляла 10 минут. Спекание осуществляли под давлением, величина которого постепенно возрастала и достигала максимума на уровне 40 МПа (при нагреве до температуры выдержки). При температурах 830 °С и 1050 °С величина тока составляла 1950 А и 2300 А, а напряжение – 2,8 В и 3,2 В соответственно. В процессе охлаждения давление оставалось максимальным вплоть до 600 °С, а затем снижалось до ~10 МПа. Графики, иллюстрирующие режимы спекания, приведены на рисунке 3.28.

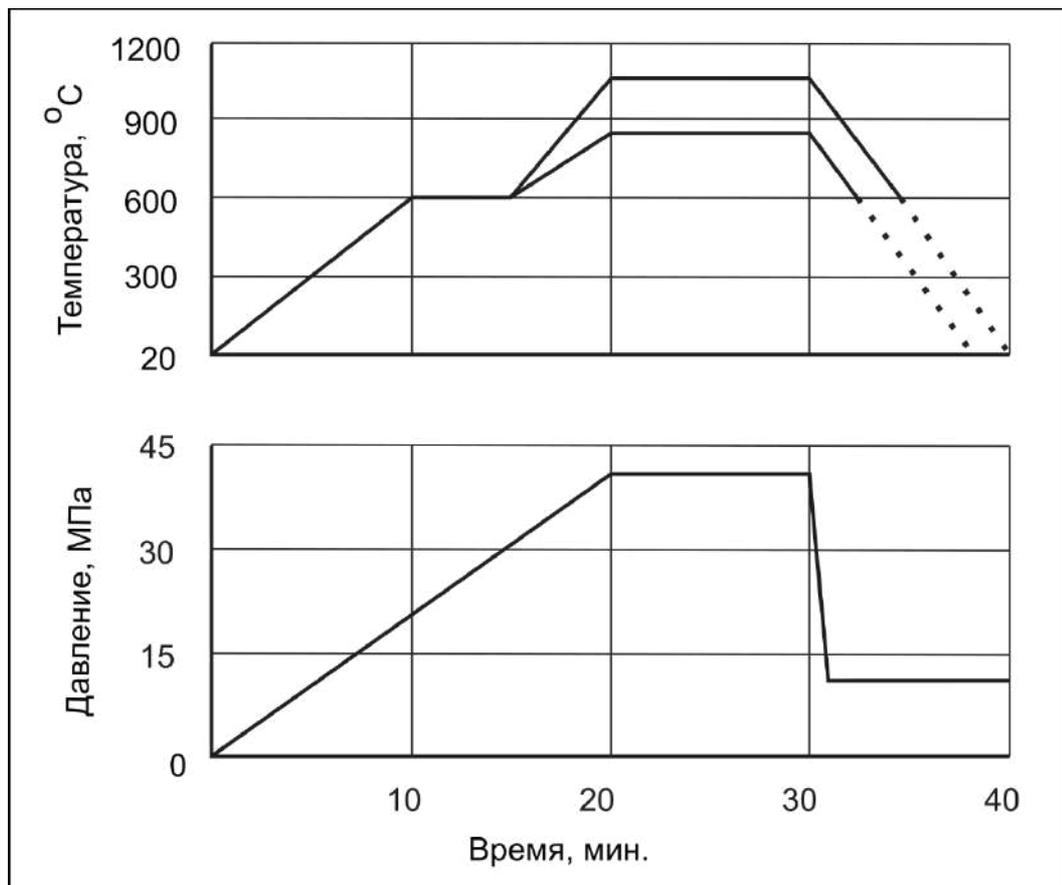


Рисунок 3.28 – Режимы спекания многослойных композитов

Структурные исследования спеченных образцов были выполнены с использованием металлографического микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m* (в режимах светлого поля и дифференциально-интерференционного контраста) и сканирующего электронного микроскопа *Carl Zeiss EVO 50 XVP*, оснащенного детекторами вторичных электронов и обратно-рассеянных электронов. Образцы для металлографических исследований готовили по стандартной методике, включающей операции шлифования и полирования.

Элементный состав локальных зон исследовали с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора *X-ACT (Oxford Instruments)*. Тонкую структуру материалов анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп *Tecnai G2 20*). Образцы для ПЭМ готовили с использованием оборудования *Gatan Dimple Grinder*, модель 656, и *Gatan PIPS*, модель 691.

Фазовый состав материалов исследовали на рентгеновском дифрактометре *ARL X'TRA*. В качестве источника рентгеновского излучения (*Cu-K $\alpha$* ) выступала рентгеновская трубка с медным анодом. Дифракционные картины регистрировали в пошаговом режиме с величиной шага  $0,05^\circ$  и временем выдержки 5 с на каждую точку.

Микротвердость отдельных слоев композита измеряли на полуавтоматическом приборе *Wolpert Group 402 MVD*. Нагрузка на индентор (четырёхгранную алмазную пирамидку) составляла 0,2 Н.

Прочностные характеристики материалов оценивали при нагружении образцов размерами  $5 \times 2 \times 25,5$  мм и  $10 \times 10 \times 10$  мм по схемам растяжения и сжатия соответственно. Испытания на растяжение проводили на установке *Instron 3369*, на сжатие – на установке *Instron 300DX*. Скорость перемещения подвижной траверсы составляла 10 мм/мин. В процессе испытаний на сжатие нагрузку к образцам прилагали в двух направлениях: параллельно и перпендикулярно слоям. Ударную вязкость материалов определяли на копре *Instron CEAST 9050*, максимальная энергия удара которого составляла 25 Дж. Для испытаний готовили образцы размерами  $5 \times 2 \times 25,5$  мм с *V*-образными концентраторами напряжений. Глубина надрезов составляла 2 мм. Нагрузку прилагали перпендикулярно границам раздела разнородных слоев. Образцы для механических испытаний вырезали из средней части многослойных заготовок методом электроэрозионной резки на станке *Sodick AG 400L*. Для определения средних значений показателей прочности и ударной вязкости испытывали 5 образцов на точку.

### 3.2.1.1 Исследование влияния температуры искрового плазменного спекания на структуру и свойства композитов типа «Ti-Al<sub>3</sub>Ti»

*Структурные исследования материалов после искрового плазменного спекания при 830 и 1050 °С*

Особенности строения образцов в поперечном сечении после искрового плазменного спекания отражены на рисунке 3.29. Вне зависимости от температуры нагрева материалы состоят из чередующихся слоев непрореагировавшего титана и образовавшихся в процессе спекания прослоек интерметаллида. Таким образом, при реакционном спекании пакета разнородных материалов алюминий был полностью израсходован на формирование интерметаллида. Алюминий из зоны реакции в процессе ИПС не вытекал. Толщина металлических и интерметаллидных слоев была одинаковой в центральной и периферийной части каждого образца.

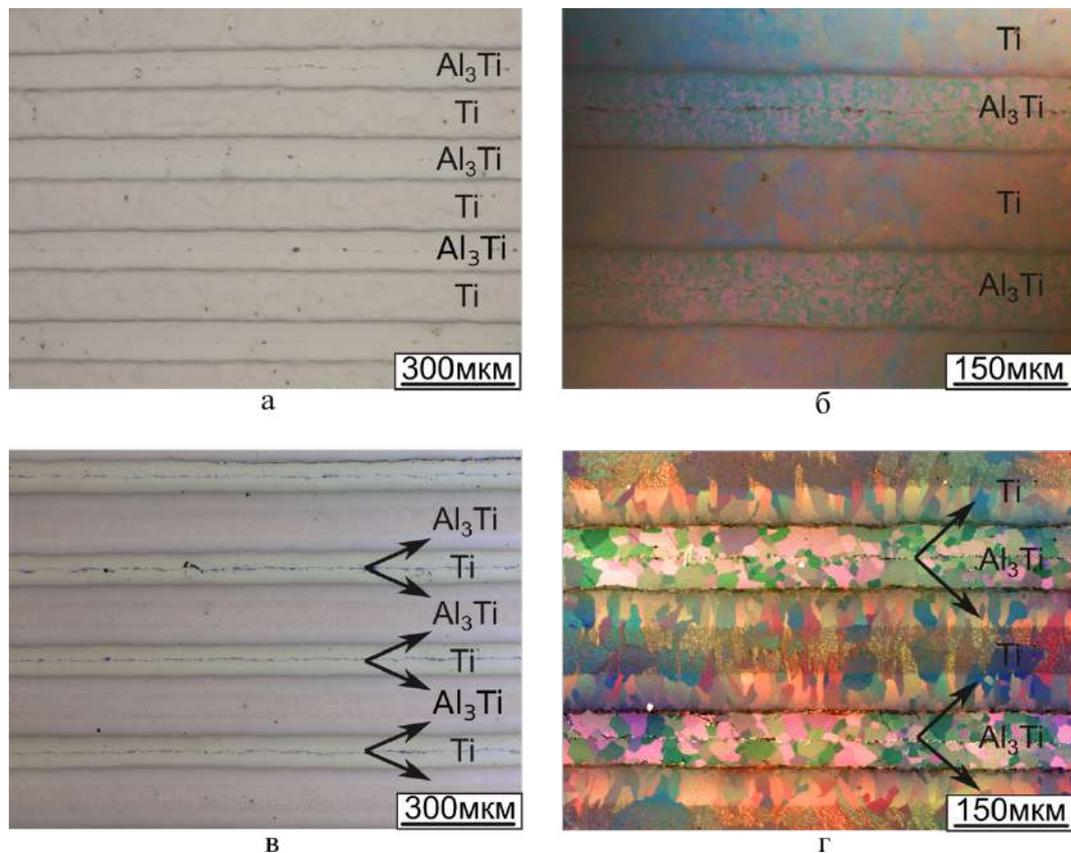


Рисунок 3.29 – Световая микроскопия композиционных материалов после искрового плазменного спекания. а, б – при 830 °С; в, г – при 1050 °С. Съемка проводилась в режиме светлого поля (а, в) и режиме дифференциально-интерференционного контраста (б, г)

Принципиальных различий в строении интерметаллидных слоев, полученных в процессе спекания при разных температурах, не зафиксировано. Однако в композите, спеченном при 830 °С, структура интерметаллидных прослоек была более мелкозернистой (5,3 мкм) (рисунок 3.29, б) по сравнению алюминидом, полученном при 1050 °С (13,5 мкм) (рисунок 3.29, г). Кроме того, интерметаллидные прослойки отличались по толщине. Средняя толщина слоев в материале, полученном методом ИПС при 830 °С, составила 105 мкм; толщина интерметаллида в образце, спеченном при более высокой температуре – 85 мкм. Таким образом, объемная доля интерметаллида в образцах, спеченных при 830 и 1050 °С, оказалась равной 45 и 35 % соответственно. Различия по толщине интерметаллидных слоев в материалах, сформированных при различных температурах, вызваны образованием дополнительных фаз на границах раздела между титаном и триалюминидом титана, которые методом оптической металлографии надежно не выявляются.

Для идентификации фаз, возникших при взаимодействии титана и алюминия, был выполнен детальный микрорентгеноспектральный анализ материала и проведены исследования методом дифракции рентгеновского излучения. На основании результатов энергодисперсионного анализа сделан вывод о том, что состав широких интерметаллидных слоев в образцах обоих типов соответствовал фазе  $Al_3Ti$  (рисунок 3.30, а). Однако результаты анализа пакетов, спеченных при 1050 °С, свидетельствуют о формировании твердого раствора алюминия в тонком слое титана, граничащего с алюминидом  $Al_3Ti$  (рисунок 3.30, а).

Концентрация алюминия в титановом слое постепенно возрастает в направлении от центра пластины к границе раздела  $Ti-Al_3Ti$  (рисунок 3.30, а). Максимальное его содержание (21 ат. %) было зафиксировано вблизи границы между титаном и интерметаллидом. Согласно фазовой диаграмме  $Al-Ti$  [46], максимальная растворимость алюминия в титане при комнатной температуре не превышает 12 ат. %. Однако повышение температуры приводит к значительному увеличению растворимости, которая при 1050 °С может достигать 21 ат. %. Присутствие в титановом сплаве 21 ат. %  $Al$  при комнатной температуре связано с высокой скоростью охлаждения материала после спекания при 1050 °С и образованием пересыщенного

твердого раствора. В экспериментах *K. Mizuuchi* с соавторами [278] также наблюдалось образование пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора алюминия в титане после ИПС при 1100 °С.

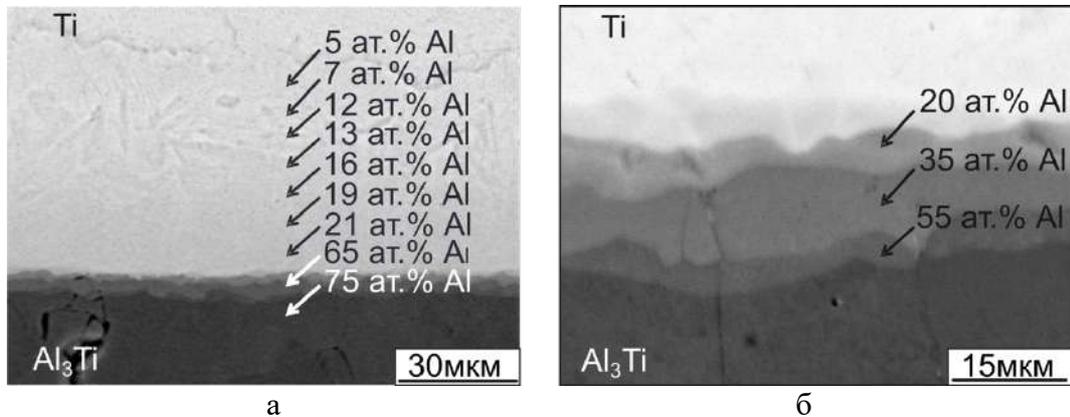


Рисунок 3.30 – Результаты сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа материала, сформированного методом искрового плазменного спекания при 1050 °С. Съемка проводилась в режиме обратно-рассеянных электронов

На рисунке 3.30, а отражены особенности формирования пластинчатой структуры метастабильного твердого раствора алюминия в титане после ИПС при 1050 °С. Хорошо известно, что высокие скорости охлаждения могут подавлять равновесные превращения в материале и активировать распад высокотемпературной фазы по мартенситному механизму. Нагрев материала до 1050 °С соответствует значению, превышающему температуру  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения в титане. Скорость охлаждения материалов после ИПС составляла 100 °С в минуту. Эта величина является достаточной для реализации  $\beta \rightarrow \alpha$  мартенситного превращения [299].

Фазовый состав закаленного титана зависит от содержания в нем  $\beta$ -стабилизаторов. Единственным легирующим элементом в данном случае был алюминий, который в титане выполняет функцию  $\alpha$ -стабилизатора. Закалка сплава, содержащего в своем составе лишь  $\alpha$ -стабилизатор, обычно приводит к образованию метастабильной  $\alpha'$ -фазы, имеющей пластинчатую морфологию [212]. Следует отметить, что в образцах, спеченных при 830 °С, структуры такого типа сформировано не было. Объясняется это тем, что указанная температура находится ниже значения, соответствующего  $\alpha \rightarrow \beta$  полиморфному превращению (882 °С).

В приграничной зоне наблюдалось формирование тонких прослоек, характеризующихся резким скачком концентрации алюминия (до 65 ат. %) (рисунок 3.30, а). Такое высокое содержание алюминия может соответствовать интерметаллидной фазе, отличной от  $Al_3Ti$ , в которой содержится лишь 25 ат. %  $Al$ . Энергодисперсионный анализ прослоек такого рода дает основание полагать, что в них присутствуют три различных соединения (рисунок 3.30, б). Образование промежуточных слоев произошло в результате химической реакции между титаном и интерметаллидом  $Al_3Ti$  после того, как алюминий был полностью израсходован на образование соединения  $Al_3Ti$ .

Промежуточные слои, содержащие обогащенные титаном интерметаллидные соединения и пересыщенный твердый раствор алюминия в титане, были обнаружены в образцах, спеченных как при 830 °С, так и в материалах, полученных при 1050 °С. Однако геометрические параметры их существенно различались. Общая толщина промежуточных слоев, содержащих обогащенные титаном интерметаллиды, на границах раздела  $Al_3Ti-Ti$  в материалах, спеченных при 830 °С и 1050 °С, составила 3 мкм и 7 мкм соответственно. Повышение температуры реакционного спекания от 830 °С до 1050 °С сопровождалось ростом толщины прослоек содержащего алюминий твердого раствора (до 21 ат. %  $Al$ ) от 5 до 70 мкм. Зафиксированные различия толщины промежуточных слоев в образцах, изготовленных при одинаковой длительности нагрева, связаны с увеличением скорости диффузии при повышении температуры.

Идентификацию фаз, присутствующих в промежуточных слоях, осуществляли методами рентгенофазового анализа и дифракции электронов. Установлено, что наиболее интенсивные пики на рентгенограммах соответствуют титану и соединению  $Al_3Ti$  (рисунок 3.31). Кроме этих фаз в структуре образцов был зафиксирован алюминид  $Al_2Ti$ , однако по причине низкого содержания интенсивность соответствующих ему пиков была очень слабой.

На рентгенограмме образца, спеченного при 1050 °С, наблюдали появление «плеч» с правой стороны от пиков титана (рисунок 3.31). Асимметрия пиков может быть объяснена образованием твердого раствора алюминия в титане. Параметры

ячейки анализируемой фазы составляли  $a = 2,9227 \text{ \AA}$  и  $c = 4,6692 \text{ \AA}$ , что меньше по сравнению с нелегированным титаном. Растворение алюминия в титане приводит к уменьшению параметров решетки титана и вызывает смещение его пиков в сторону больших углов. Полученные результаты согласуются с данными, зафиксированными методом микрорентгеноспектрального анализа, и подтверждают образование метастабильного твердого раствора.

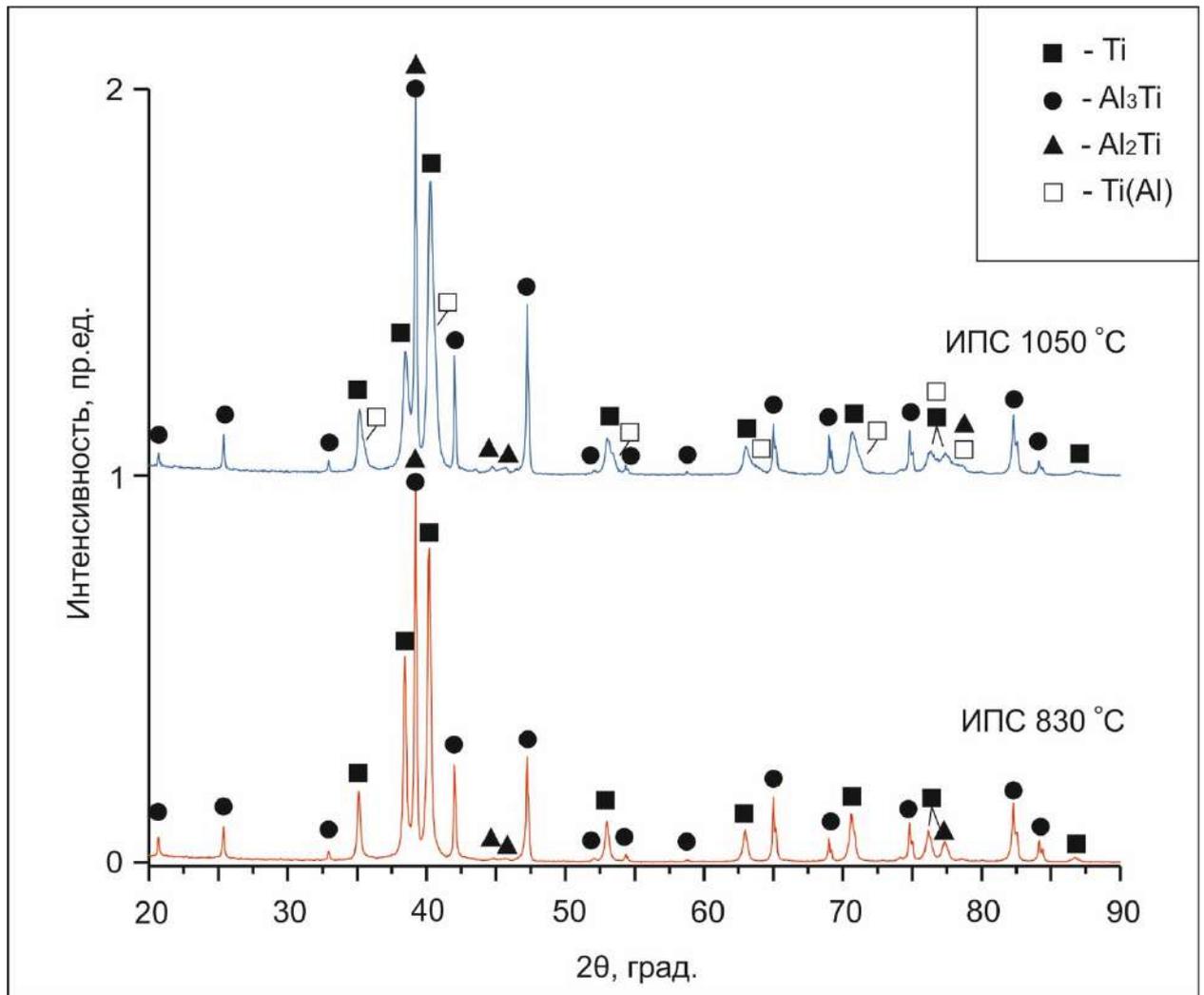


Рисунок 3.31 – Рентгенограммы, полученные с образцов, спеченных при различных температурах

Исследования, проведенные методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов, позволили надежно идентифицировать фазы, сформированные на границах раздела  $\text{Ti}-\text{Al}_3\text{Ti}$ . В переходных зонах были обнаружены такие соединения, как  $\text{Al}_2\text{Ti}$ ,  $\text{AlTi}$  и  $\text{AlTi}_3$  (рисунок 3.32). При этом соединение  $\text{Al}_2\text{Ti}$  было единственной интерметаллидной фазой (за исключением  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ),

обнаруженной методом рентгеновской дифрактометрии. Отмеченное обстоятельство указывает на относительно высокую объемную долю этой фазы в композите по сравнению с другими интерметаллидными соединениями в переходной зоне на границах раздела  $Ti-Al_3Ti$ . Следует отметить, что фаза, обогащенная титаном ( $AlTi_3$ ), имеет общие границы с прослойкой титана, а слой  $Al_2Ti$  граничит с алюминием  $Al_3Ti$ .

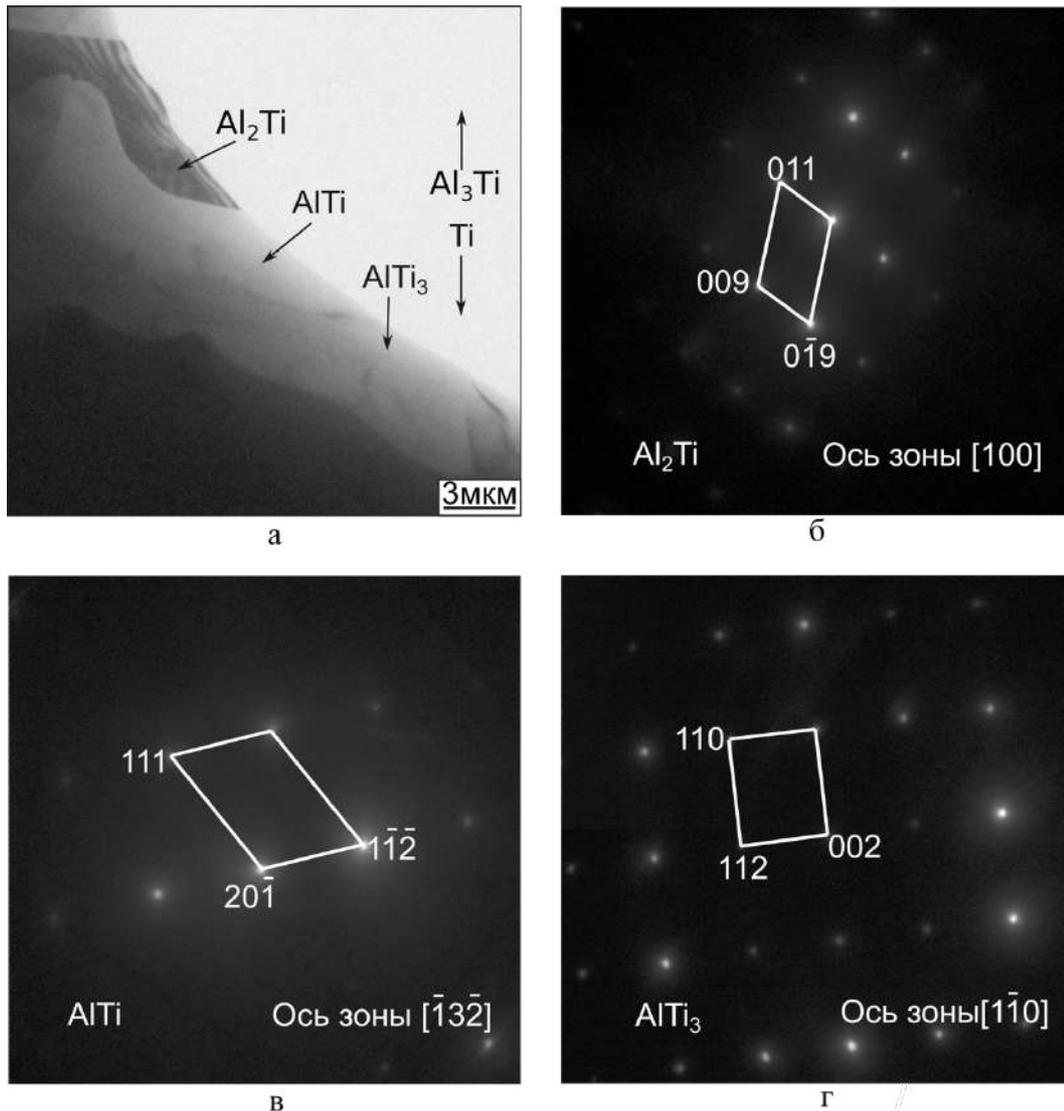


Рисунок 3.32 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии промежуточного слоя на границе раздела между титаном и соединением  $Al_3Ti$ . а – микрофотография переходной зоны; б, в, г – электронная дифракция зоны, показанной на рисунке а

Как уже отмечалось выше, соединение  $Al_3Ti$  является основной фазой, образующейся в процессе реакционного спекания при температуре по крайней мере до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [101]. Когда алюминий полностью расходуется на образование алюминида

$Al_3Ti$ , начинается твердофазная реакция между фазой  $Al_3Ti$  и остаточным титаном с формированием обогащенных титаном фаз ( $AlTi$  и  $AlTi_3$ ). Появление фазы  $Al_2Ti$  могло произойти в результате реакции между соединениями  $Al_3Ti$  и  $AlTi$ . Подобные процессы наблюдались и были описаны авторами работы [144].

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии центральных зон прослоек триалюминида титана, возникшего в материалах, спеченных при различных температурах, зафиксированы тонкие слои с порами и сегрегациями примесных частиц (рисунок 3.33, а, б). Энергодисперсионный анализ этих слоев кроме титана и алюминия выявил наличие кислорода, кремния и железа (рисунок 3.33, в).

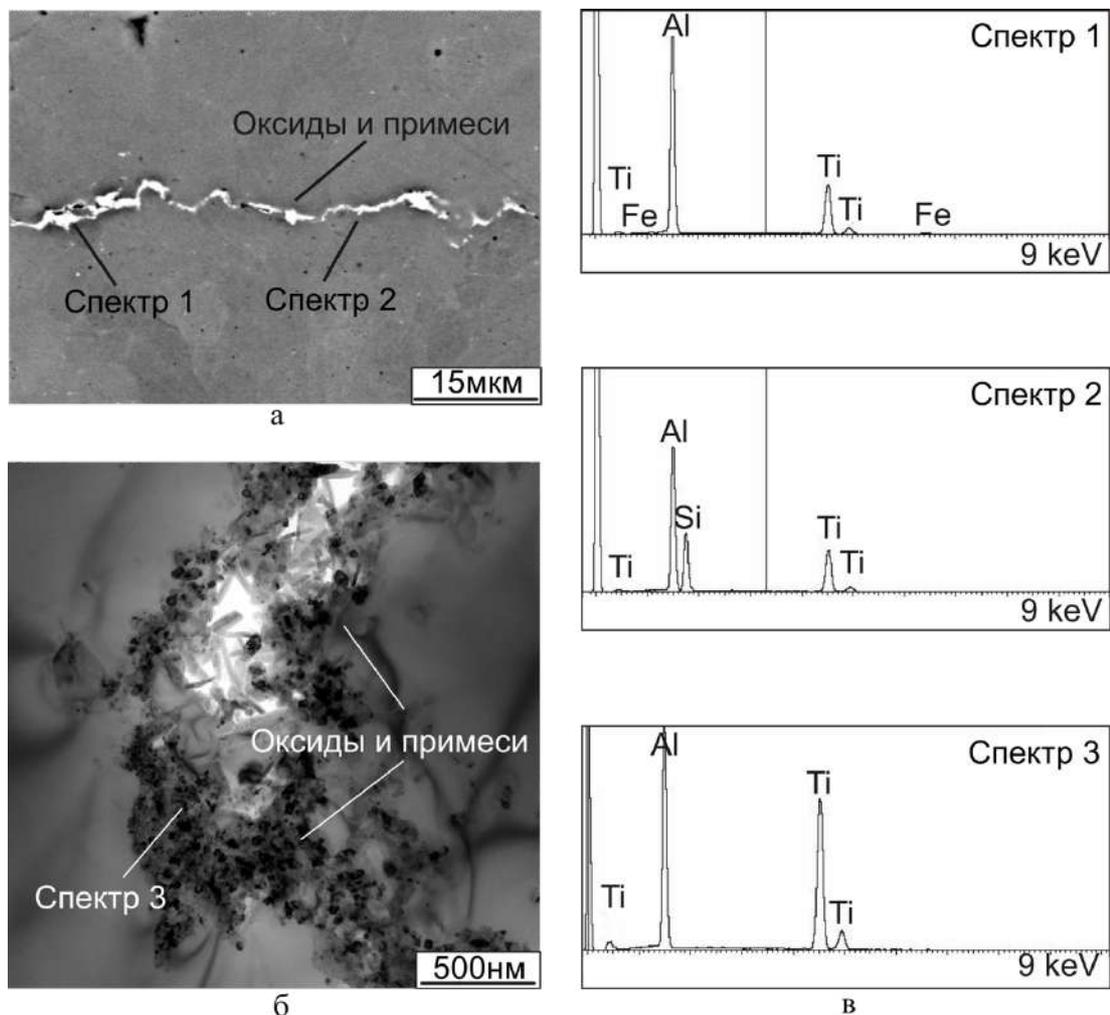


Рисунок 3.33 – Структура и элементный состав центральной зоны интерметаллидного слоя. а – РЭМ изображение; б – ПЭМ изображение; в – результаты энергодисперсионного микроанализа

Подобного рода прослойки наблюдались ранее в работе [91]. Их образование связано с процессами, сопровождающими рост триалюминид титана в слоистых композитах. Оксидные пленки, которые находились на поверхности металлических пластин, а также примеси, присутствовавшие в исходной структуре алюминия, проталкивались зарождающимися на границе титана и алюминия частицами  $Al_3Ti$  в слой жидкого алюминия. Оксиды и различные включения постепенно накапливались на фронте реакции и фиксировались в центральной части слоя  $Al_3Ti$  после ее завершения.

*Механические свойства многослойных металл-интерметаллидных композиционных материалов*

Механические свойства композитов оценивали на основании результатов измерения микротвердости, а также испытаний на одноосное растяжение и ударный изгиб. Графики, иллюстрирующие характер изменения микротвердости материалов в поперечном сечении образцов при нанесении дорожек уколов в направлении, перпендикулярном слоям, приведены на рисунке 3.34. Для образцов, спеченных при 830 °С, характерен интенсивный рост микротвердости при переходе из титана в интерметаллидный слой (от 170 *HV* до 635 *HV*). Микротвердость образца, спеченного при 1050 °С, при переходе из одного слоя в другой изменялась менее резко. Относительно плавное нарастание микротвердости материала связано с образованием твердого раствора алюминия в прилегающей к интерметаллиду прослойке титана и постепенным увеличением концентрации алюминия в направлении к слою  $Al_3Ti$ . Средний уровень микротвердости фазы  $Al_3Ti$  в этом образце составил 520 *HV*. Это значение, которое примерно на 100 *HV* меньше по сравнению с интерметаллидом в материале, спеченном при 830 °С, объясняется укрупнением среднего размера зерна алюминид титана при нагреве материала до более высокой температуры.

Значения предела текучести материалов, спеченных при 830 °С и 1050 °С, составили 150 МПа и 215 МПа соответственно. Предел прочности композита, полученного по технологии искрового плазменного спекания при 1050 °С (250 МПа)

на 70 МПа больше по сравнению с материалом, спеченным при 830 °С (180 МПа). Зафиксированное экспериментально различие в прочности образцов связано с большей толщиной слоев твердого раствора алюминия в титане, образующихся при 1050 °С. Относительное удлинение материалов, синтезированных при различных температурах, оказалось одинаковым и составило 3,5 %. Следует отметить, что относительное удлинение триалюминида титана составляет 0 %. Прирост отмеченного показателя, по сравнению с удлинением при растяжении интерметаллидного сплава при сохранении прочностных характеристик (предел текучести соединения  $Al_3Ti$  составляет около 160 МПа [14]) обеспечивается присутствием вязких титановых прослоек.

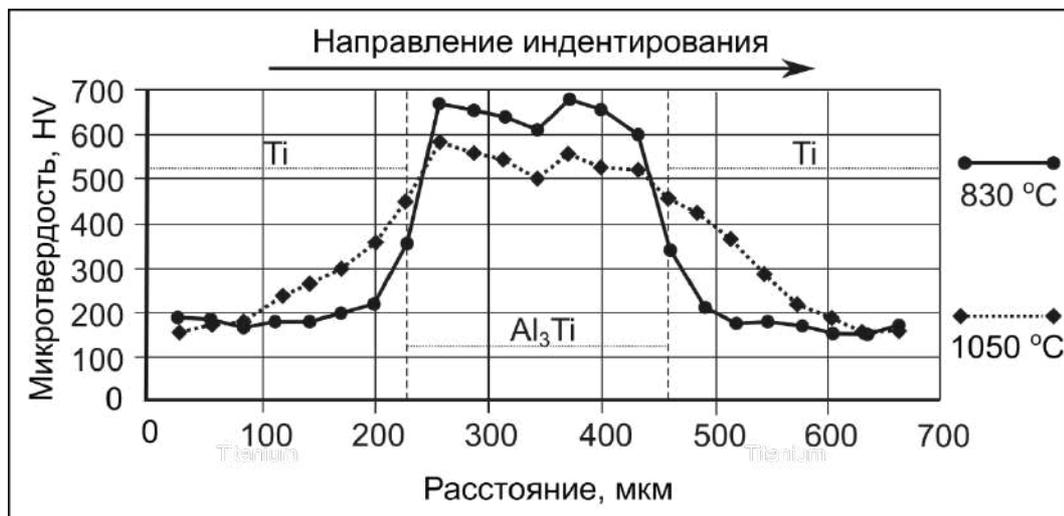


Рисунок 3.34 – Микротвердость многослойных металл-интерметаллидных композитов, спеченных при 830 °С и 1050 °С

Существенной разницы в значениях ударной вязкости материалов, изготовленных при различных режимах, не наблюдалось. Удельная энергия разрушения материала, спеченного при 830 °С, составила 30 Дж/см<sup>2</sup>. Повышение температуры спекания на 220 °С привело к увеличению ударной вязкости композита до 35 Дж/см<sup>2</sup>, что связано с расходом некоторой части энергии удара на расслоение материала (рисунок 3.35). Следует отметить, что полного разрушения образцов в процессе ударного нагружения не происходило. Полученные в процессе механических испытаний результаты приведены в таблице 3.1.

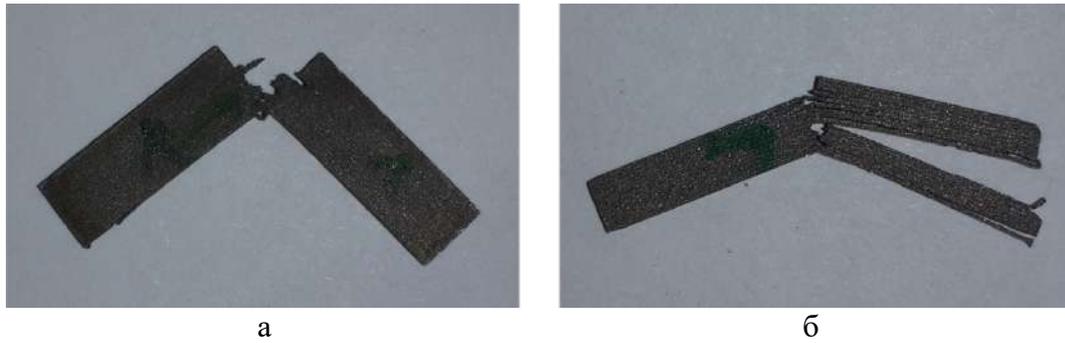


Рисунок 3.35 – Общий вид композиционных материалов после испытаний на ударный изгиб. а – искровое плазменное спекание при 830 °С, б – искровое плазменное спекание при 1050 °С

Таблица 3.1 – Механические свойства многослойных металл-интерметаллидных композитов

Материал	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>
Композит типа «Ti-Al <sub>3</sub> Ti», спеченный при 830 °С	150 ± 0,7	180 ± 8	3,5	30 ± 3,5
Композит типа «Ti-Al <sub>3</sub> Ti», спеченный при 1050 °С	215 ± 10	250 ± 95	3,5	35 ± 6

Следует отметить, что свойства композиционных материалов со слоистой структурой зависят как от технологии изготовления, так и от ряда других факторов, основными среди которых являются химический состав металлической фазы и соотношение между объемной долей металла и интерметаллида. В работах [128] и [127] было показано, что наилучший комплекс механических свойств характерен для материалов, в качестве металлической компоненты которых выступает высокопрочный титановый сплав с объемной долей ~ 25 %.

Свойства материалов, полученных различными методами, корректно сравнивать лишь в тех случаях, если для их изготовления были использованы одинаковые по составу сплавы. Известно несколько работ, в которых в качестве исходных материалов были использованы алюминий и титан технической чистоты [94-97, 269, 274]. В зависимости от содержания титана значения предела прочности при изгибе и растяжении таких композитов находятся в диапазоне от 125 до 298 МПа и от 166 до 460 МПа соответственно. Полученные нами значения находятся в указанных пределах.

Результаты механических испытаний позволяют сделать вывод о том, что при изготовлении металл-интерметаллидных композитов технология искрового

плазменного спекания не обеспечивает явного преимущества с позиции повышения механических свойств материалов. Однако подход, основанный на ИПС титановых и алюминиевых фольг, позволяет существенно ускорить процесс реакционного спекания. Сравнение эффективности производства композитов типа « $Ti-Al_3Ti$ » различными методами позволило подтвердить приведенный выше тезис. В качестве критерия эффективности использовали отношение между толщиной интерметаллидного слоя и общей продолжительностью процесса спекания (или термообработки). Результаты расчетов, представленные на рисунке 3.36, свидетельствуют о том, что на производство композитов методом ИПС затрачивается минимальное количество времени.

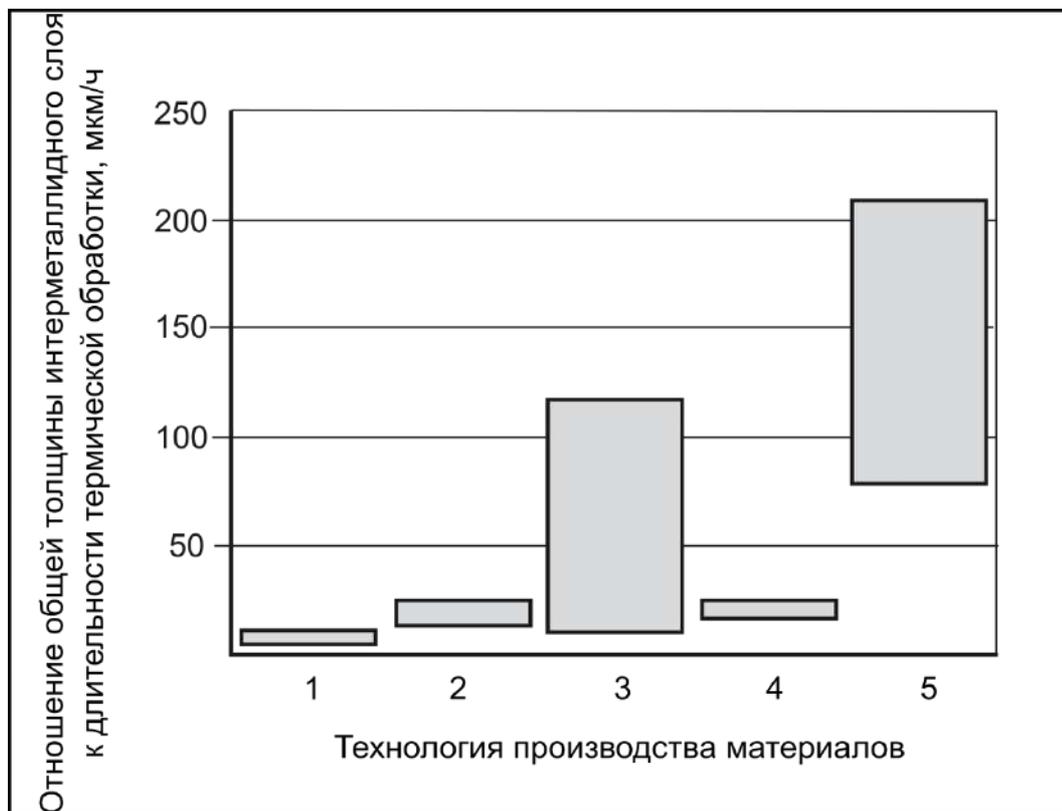


Рисунок 3.36 – Сравнение эффективности различных технологий производства слоистых композиционных материалов типа « $Ti-Al_3Ti$ ». 1 – реакционное спекание в вакууме [94, 95]; 2 – самораспространяющийся высокотемпературный синтез [96, 97, 269, 274]; 3 – реакционное спекание в воздушной атмосфере [91, 92, 128, 237, 277]; 4 – термическая обработка в аргоне + ИПС [98]; 5 – ИПС (результаты данной работы). Серые прямоугольники соответствуют области между наименьшей и наибольшей величиной эффективности

### 3.2.1.2 Влияние толщины исходных металлических фольг на структуру и свойства композитов типа «*Ti-Al<sub>3</sub>Ti*»

Для того, чтобы проанализировать влияние толщины исходных металлических фольг, а, следовательно, соотношения долей титана и триалюминид титана на структуру и свойства композиционного материала, был изучен ряд образцов, в которых варьировали толщиной титановых слоев при постоянной толщине исходной алюминиевой фольги. Значения толщины металлических фольг, а также объемной доли титана и интерметаллида в готовом композите приведены в таблице 3.2. Спекание многослойных пакетов проводили при 830 °С.

Таблица 3.2 – Толщина и количество металлических фольг, использованных для изготовления многослойных пакетов, а также толщина и объемная доля металлической и интерметаллидной составляющих в материалах после спекания.

Об-разцы	Толщина исходных слоев <i>Ti</i> и <i>Al</i> , мкм		Количество слоев в пакете		Толщина слоев титана и интерметаллида после спекания			
	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Ti</i>		Интерметаллид	
					мкм	%	мкм	%
<i>Ti</i> -50	50	100	65	66	25	22	88	78
<i>Ti</i> -80	80		58	59	42	30	100	70
<i>Ti</i> -100	100		48	49	62	37	107	63
<i>Ti</i> -150	150		35	36	117	53	104	47

Строение спеченных композиционных материалов в поперечном сечении отражено на рисунке 3.37. По данным металлографических исследований структура образцов с титановыми фольгами толщиной от 50 до 150 мкм после ИПС была однородной. Весь алюминий был израсходован на формирование интерметаллидной фазы. Объемная доля алюминид титана в структуре материалов возрастала пропорционально уменьшению исходной толщины титановых фольг. Наименее дефектные интерметаллидные прослойки были сформированы в образцах *Ti*-150, что объясняется максимальной плотностью укладки исходных металлических фольг большой толщины в титановом контейнере и минимальным суммарным количеством оксидов на поверхностях исходных пластин.

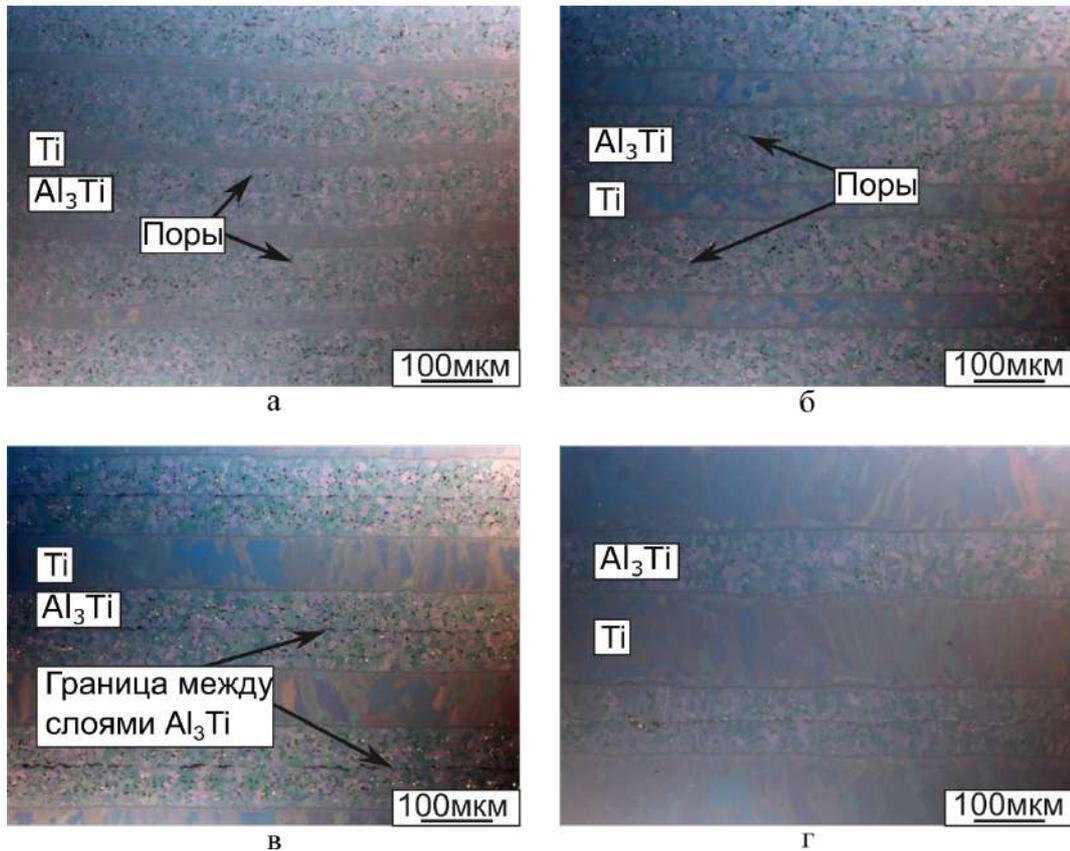


Рисунок 3.37 – Структура слоистых материалов, полученных спеканием алюминиевых и титановых фольг толщиной 50 мкм (а), 80 мкм (б), 100 мкм (в) и 150 мкм (г)

По данным рентгенофазового анализа основными составляющими анализируемых композитов являются титан и соединение  $Al_3Ti$ . Пики этих фаз наиболее заметно выделяются на рентгенограммах (рисунок 3.38). Кроме основных пиков присутствуют менее интенсивные рефлекссы, соответствующие соединениям типа  $Al_2Ti$  и  $Ti_3Al$ . Анализ данных рентгенофазового анализа свидетельствует о малой объемной доле отмеченных алюминидов. Ранее было показано, что соединения такого рода образуются при твердофазном взаимодействии интерметаллида  $Al_3Ti$  с прослойкой титана при отсутствии алюминия (полностью истраченного на формирование триалюминид титана).

Микроиндентирование отдельных составляющих многослойного композита показало, что с ростом толщины исходных титановых фольг микротвердость интерметаллида возрастала, что обусловлено снижением количества пор и повышением качества интерметаллидных прослоек (таблица 3.3). Максимальный уровень микротвердости триалюминид титана составил 580 HV; микротвердость титановых прослоек находилась на уровне ~ 210 HV.

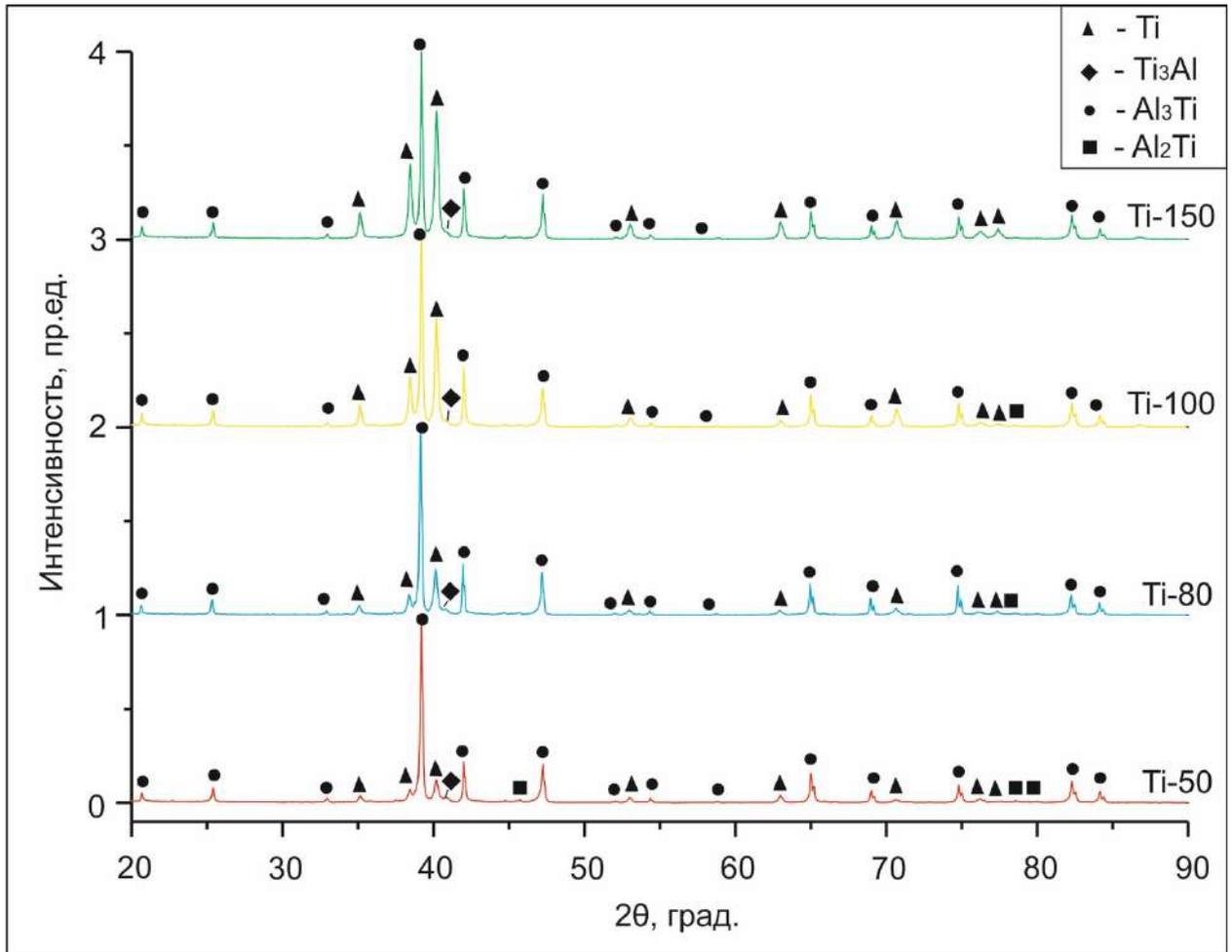


Рисунок 3.38 – Рентгенограммы, полученные при исследовании образцов с различной исходной толщиной титановых фольг

Таблица 3.3 – Механические свойства многослойных материалов с различной объемной долей интерметаллидной фазы

Образцы	Микротвердость интерметаллида, $HV$		Прочность композиционного материала на сжатие, МПа	
	Титан	Интерметаллид	Напряжение вдоль слоев	Напряжение поперек слоев
<i>Ti-50</i>	2100	510	775	655
<i>Ti-80</i>		520	790	740
<i>Ti-100</i>		525	670	610
<i>Ti-150</i>		580	790	760

Испытания по схеме статического сжатия показали, что прочностные свойства композиционных материалов зависят от условий нагружения образцов (таблица 3.3). При нагружении пакетов вдоль слоев явной зависимости между прочностью композитов и объемной долей содержащейся в них интерметаллидной фазы не наблюдается. Прочность на сжатие образцов типа *Ti-50*, *Ti-80* и *Ti-150* при нагружении вдоль слоев составляла 775 – 790 МПа. Значение, соответствующее

материалу *Ti-100*, было ниже на 100 МПа, что, объясняется низким качеством интерметаллида, содержащего дефекты в виде пор и трещин на границах вступающих в контакт прослоек триалюминидов титана. В других образцах дефектов такого типа обнаружено не было. При нагружении образцов в направлении, поперечном слоям, проявилось влияние объемной доли структурных составляющих, присутствующих в анализируемых материалах. С увеличением содержания титана прочность композита на сжатие возрастает от 655 до 760 МПа. Дефектное состояние образца *Ti-100* также отразилось на его прочности, которая оказалась минимальной (610 МПа).

### Выводы по главе 3

1. Нагрев сваренных взрывом композиционных материалов типа «алюминий – титан» является эффективным решением по формированию металл-интерметаллидных структур «*Ti-Al<sub>3</sub>Ti*». Методами микрорентгеноспектрального анализа, а также дифракции электронов и рентгеновского излучения показано, что в процессе выдержки титан-алюминиевого композита при температуре, близкой к температуре плавления алюминия, образуется только одно химическое соединение – *Al<sub>3</sub>Ti*, которое в данных условиях является наиболее термодинамически выгодным.

2. Факторами, способствующими ускоренному росту триалюминидов титана на границах раздела сваренных взрывом пластин из разнородных материалов, являются увеличение площади сопряжения заготовок при формировании волнообразных межслойных границ, очистка поверхностей пластин обратной струей, возникающей в процессе их динамического взаимодействия, интенсивное перемешивание титана и алюминия в вихревых зонах, образование промежуточных метастабильных соединений, а также активизация диффузионных процессов, обусловленная повышенной плотностью дислокаций в приграничных зонах металлических слоев.

3. Особенности формирования триалюминидов титана при термической обработке сваренных взрывом титан-алюминиевых образцов существенно отличаются от процесса роста интерметаллида при реакционном спекании наборов пластин

этих же материалов. Интерметаллидные слои, образующиеся на верхних и нижних границах раздела в процессе нагрева сваренного взрывом композита, растут с различной скоростью. В насыщенных дефектами верхних швах, подвергнутых максимальному деформационному воздействию и перемешиванию материалов при сварке их взрывом, диффузионные процессы развиваются более активно. С увеличением длительности термической обработки разница в скорости диффузии, а, следовательно, и в толщине интерметаллидных прослоек по сечению композита, увеличивается.

4. Выдержка сваренных взрывом слоистых композитов при температуре, близкой к температуре плавления алюминия, приводит к формированию на границах раздела *Al-Ti* выделений алюминидов титана ( $Al_3Ti$ ) двух морфологических типов. Выделения первого типа имеют форму компактных «узлов», возникших на месте бывших вихревых зон, интерметаллиды второго типа занимают место между узлами и растут вдоль межслойных границ в виде равномерных по толщине пленок. Интерметаллидные узлы растут быстрее и с увеличением длительности термической обработки поглощают выделения пленочной формы. В результате продолжительной термической обработки различия между морфологическими типами интерметаллидов исчезают.

5. Максимальное количество дефектов, которые появляются при термической выдержке сваренного взрывом композиционного материала «*Al-Ti*», приводящей к полному расходованию алюминия, характерно для центров слоев образующегося триалюминидов титана. Эти дефекты возникают на стыке прослоек триалюминидов титана, растущих навстречу друг другу от границ раздела с титановыми фольгами. Границы сопряжения интерметаллидных слоев характеризуются скоплением железосодержащих частиц и наличием пор, возникновение которых обусловлено проявлением эффекта Киркендалла. Техническое решение отмеченной проблемы, основанное на спекании сваренного взрывом материала под давлением, позволяет резко сократить количество дефектов в слоях триалюминидов титана.

6. Предварительная сварка взрывом титановых и алюминиевых заготовок позволяет до пяти и более раз ускорить рост интерметаллидных слоев на их

границах по сравнению с реакционным спеканием пакетов металлических фольг под давлением. Тем не менее процесс формирования композиционных материалов типа « $Ti-Al_3Ti$ » занимает десятки часов. Наиболее кардинальное решение отмеченной проблемы связано с повышением температуры технологического процесса. Применение технологии искрового плазменного спекания при температуре, на 200 - 400 °С превышающей температуру плавления алюминия, позволяет сократить время на производство металл-интерметаллидного композита до 10 минут. Эффективным технологическим решением, предотвращающим выдавливание жидкого алюминия из зоны реакции, является спекание многослойных пакетов в титановых контейнерах.

7. Искровое плазменное спекание фольг толщиной до 50 мкм в течение 10 минут при 830 °С и 1050 °С сопровождается полным расходом алюминия и формированием слоев соединения  $Al_3Ti$ . Помимо триалюминида титана в структуре композита появляются дополнительные промежуточные слои соединений  $Al_2Ti$ ,  $AlTi$  и  $AlTi_3$ , являющихся продуктами реакции титана и алюминидов типа  $Al_3Ti$ . Результатом искрового плазменного спекания пакетов разнородных материалов при 830 °С и 1050 °С является формирование промежуточных слоев толщиной ~ 3 мкм и ~ 7 мкм соответственно.

8. Искровое плазменное спекание титановых и алюминиевых фольг при 830 °С и 1050 °С приводит к формированию слоев  $Al_3Ti$  толщиной 105 мкм и 85 мкм соответственно. Снижение объемной доли интерметаллида в структуре композиционного материала при повышении температуры спекания является следствием частичного растворения алюминия в титане. Концентрация алюминия в титане вблизи границы между разнородными слоями достигает 21 ат. % при максимальной равновесной концентрации в 12 ат. %. Формирование метастабильного твердого раствора объясняется высокой скоростью охлаждения образцов после спекания. Присутствие прослоек твердого раствора благоприятно отражается на уровне механических свойств композитов. Предел прочности материала, спеченного при 1050 °С, составляет 250 МПа, ударная вязкость – 35 Дж/см<sup>2</sup>. Для материалов,

полученных методом искрового плазменного спекания при 830 °С, анализируемые показатели равны 180 МПа и 30 Дж/см<sup>2</sup>.

9. На механические свойства многослойных металл-интерметаллидных композитов типа «*Ti-Al<sub>3</sub>Ti*» влияние оказывает ряд факторов, в том числе структурно-фазовое состояние материалов, наличие в них дефектов строения и соотношение между металлической и интерметаллидной составляющими. Сваренный взрывом и отожженный под давлением материал характеризуется почти на порядок большей прочностью при изгибе (330 МПа) по сравнению с насыщенным дефектами материалом, полученным методом реакционного спекания при 640 °С (40 МПа).

## ГЛАВА 4 ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ТРИАЛЮМИНИДА ТИТАНА В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ *AL-TI-M*

Несмотря на очевидные преимущества слоистых композиционных материалов типа «металл - интерметаллид» в сравнении со сплавами на интерметаллидной основе, по ряду физико-механических характеристик они уступают многим сплавам и композиционным материалам конструкционного назначения. Так, например, трещиностойкость таких материалов колеблется в диапазоне от 10 до 50 МПа·м<sup>1/2</sup> и определяется объемной долей титана в их составе [300]. При этом увеличение доли титана в составе композита, приводя к росту вязкости разрушения, вызывает снижение твердости и показателей упругости материала. Одно из решений отмеченной проблемы может быть основано на модифицировании интерметаллидной составляющей композиционного материала.

Триалюминид титана, формируемый при реакционном спекании алюминия и титана, соответствует тетрагональной сингонии, относится к структурному типу  $D0_{22}$  и характеризуется пластичностью, близкой к нулевой [72, 301]. Такой тип структуры возникает при сложении двух решеток  $L1_2$  путем введения антифазных границ с вектором смещения  $1/2 [110]$  на каждой плоскости (001) элементарной ячейки. По существу, структура типа  $L1_2$  характеризуется упорядоченной границентрированной кубической решеткой. Вследствие низкой симметрии тетрагональная структура  $D0_{22}$  имеет ограниченное число независимых систем скольжения [73], что, вероятно, является причиной низкотемпературной хрупкости соединения  $Al_3Ti$ . В работе [72] упоминается, что основным механизмом деформации триалюминид титана при низких температурах является двойникование по системе (111)  $[\bar{1}1\bar{2}]$ . Только при таком типе двойникования может сохраниться расположение атомов, соответствующее структуре типа  $D0_{22}$ . Экспериментально было показано, что триалюминид титана проявляет некоторую пластичность лишь в нагретом до 600 °С и выше состоянии.

Одним из способов улучшения свойств триалюминида титана является легирование, позволяющее трансформировать тетрагональную решетку в близкую ей по строению кубическую  $L1_2$  структуру, характеризующуюся повышенной симметрией по сравнению с  $D0_{22}$  и, следовательно, обладающую более высокой пластичностью. Материалы, относящиеся к структурному типу  $L1_2$ , имеют 12 независимых систем скольжения (по аналогии с ГЦК-структурой скольжение в них осуществляется по семейству плоскостей  $\{111\}$ ) и по своей природе отличаются большей склонностью к пластическому течению по сравнению с соединениями типа  $D0_{22}$ , обладающими ограниченным числом систем скольжения [73].

Стабилизировать  $L1_2$  структуру триалюминида титана позволяет введение в сплав таких переходных элементов, как *Fe*, *Cr*, *Cu*, *Mn* и др., а также некоторых благородных металлов [75]. В работах [302, 303] было показано, что растворимость переходных элементов четвертого периода в решетке  $Al_3Ti$  ( $D0_{22}$ ) крайне низка и составляет  $\sim 1$  ат. %. Предположительно переходной элемент замещает титан в тетрагональной  $D0_{22}$  структуре, вызывая изменение параметра  $c$ . Когда концентрация легирующего элемента превышает 1 ат. %, элементарная ячейка, уже содержащая легирующий элемент, преобразуется в  $L1_2$  путем замещения переходным металлом атомов алюминия. Иными словами,  $L1_2$  фаза, формирующаяся на базе  $Al_3Ti$ , является твердым раствором замещения типа  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ , т.е. стабилизация кубической структуры происходит вследствие преимущественного замещения алюминия атомами большего радиуса [304, 305]. В пользу этого говорит и наличие области гомогенности, присутствующей на диаграмме состояния в области концентраций, соответствующих данной фазе. Для единообразия здесь и далее по тексту при обозначении фазы типа  $L1_2$ , сформированной на базе триалюминида титана, будет использоваться формула  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ , где  $M$  – элемент-стабилизатор кубической структуры.

Введение в сплав на основе соединения  $Al_3Ti$  8 – 12 ат. % легирующего элемента с целью модифицирования его структуры было реализовано в ряде исследований. Так, в работах [73, 306-309] было показано, что легирование позволяет в некоторой степени повысить пластичность материала в условиях действия

сжимающих напряжений. Авторы работы [306] отмечают, что при добавлении в сплав 8 – 9 ат. % хрома или марганца его деформация до разрушения при сжатии может достигать 17 %. Легирование сплава железом позволяет повысить этот показатель до 20 % [309]. Менее заметный эффект наблюдается при деформации образцов изгибом [310].

Свойства сплавов обусловлены как типом легирующего элемента, так и содержанием титана, которое определяет степень упорядоченности решетки  $L1_2$ . В работах [311, 312] было показано, что снижение степени дальнего порядка способствует существенному повышению прочностных характеристик сплавов, однако негативно сказывается на его пластических свойствах. Также состав сплава оказывает влияние на степень его охрупчивания. Средние значения трещиностойкости триалюминиды титана с кубической решеткой находятся на уровне 4 – 5 МПа·м<sup>1/2</sup> [313], при этом уровень нагрузки, вызывающей зарождение трещины при индентировании сплавов, стабилизированных различными элементами, существенно различается. По данным работы [76], минимальная нагрузка, приводящая к зарождению трещины, зафиксирована для сплавов, стабилизированных железом, никелем и медью (1, 5 и 3 кг соответственно). При добавлении в сплав марганца или хрома нагрузка, требуемая для образования трещины, возрастает до 50 кг [306], а по данным авторов работы [314] до 100 кг.

Таким образом, модифицирование структуры триалюминиды титана в составе многослойного композиционного материала типа «металл - интерметаллид» может представлять один из подходов к решению проблемы повышения показателей его пластичности и трещиностойкости.

Важная задача, решение которой ориентировано на формирование слоистых композиционных материалов такого типа, связана с обоснованием выбора легирующих элементов – стабилизаторов кубической модификации триалюминиды титана. В данном разделе представлены пути ее решения. Основной вопрос, возникающий при стабилизации кубической модификации триалюминиды титана, являющегося компонентом композиционного материала, связан с поведением системы в условиях избытка титана. Так, с целью формирования слоистого композита типа

« $Ti-Al_3Ti$ » проводится совместный нагрев чистых компонентов до температуры их реакционного взаимодействия, приводящего к образованию желаемого соединения (триалюминид титана кубической модификации). В данном случае состав нагреваемой смеси будет нестехиометрическим по отношению к триалюминиду титана, модифицированному третьим компонентом, и скорее близким к соединениям  $TiAl$ ,  $Ti_3Al$  и т. д., в зависимости от количества вводимого избыточно титана. По сути, система « $Ti-Al_3Ti$ » является термодинамически нестабильной и, следовательно, должна стремиться к равновесию (т. е. к формированию соединений, отвечающих стехиометрическому составу). Вероятность такого перехода возрастает с повышением температуры.

Таким образом, при формировании композиционного материала типа « $Ti-Al_3Ti$ » важным является выбор рационального температурно-временного диапазона, в котором будет существовать данная система. Для двухкомпонентных сплавов этот вопрос является решенным, однако при введении в систему третьего компонента ее поведение может существенно меняться. В диссертационной работе была поставлена задача по изучению динамики фазовых превращений в ряде трехкомпонентных систем  $Ti-Al-M$  и выявлению температурно-временных диапазонов, в которых может существовать структура типа « $Ti-Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ ». Анализ процессов, развивающихся при нагреве трехкомпонентных систем, необходим для определения оптимальных режимов получения слоистых материалов типа «металл - интерметаллид» требуемого состава и выбора наиболее эффективных легирующих элементов при формировании композитов подобного типа.

#### 4.1 Материалы и методы исследования

Материалы для проведения запланированных исследований получали следующим образом. Тщательно перемешанные порошки титана, алюминия и третьего компонента, в качестве которого использовали  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Cr$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Pd$  и  $Pt$ , помещали в титановые контейнеры с наружным диаметром 5 мм и толщиной стенки 0,5 мм. Составы смесей выбирали таким образом, чтобы по завершении

реакции в системе оставался непрореагировавший титан (таблица 4.1). Контейнеры закрывали титановыми крышками, устанавливали в индукционную печь модифицированного дилатометра *DIL805A/D* [315] и со скоростью 10 °C/мин нагревали до температуры 830 °C. При этой температуре образцы выдерживали в течение 10-60 минут и затем охлаждали до комнатной температуры. Температуру измеряли термомпарой *S*-типа, приваренной к стенке контейнера. Эксперименты проводили в атмосфере аргона высокой чистоты при давлении 0,8 мбар. Для минимизации влияния кислорода на порошковую смесь камеру с установленными образцами турбомолекулярным насосом трижды вакуумировали до давления  $2 \cdot 10^{-4}$  мбар и продували аргоном.

Таблица 4.1 – Составы порошковых смесей, использованных для изучения реакций в трехкомпонентных системах

Атомная концентрация, %
Ti45-Al46,2-Cu8,8
Ti46-Al47,5-Fe6,5
Ti46-Al48,2-Ni5,8
Ti46-Al47,2-Co6,8
Ti46-Al47,5-Zn6,5
Ti46-Al48,2-Cr5,8
Ti46-Al47,5-Mn6,5
Ti46-Al48,2-Pd5,8
Ti46-Al48,2-Ag5,8
Ti46-Al48,2-Pt5,8
Ti46-Al48,2-Au5,8

Анализ фазовых преобразований проводили в Гамбурге на высокоэнергетической линии *P07* источника синхротронного излучения *Petra III (Deutsches Elektronen-Synchrotron - DESY)*. Энергия излучения составляла 100 кэВ, что соответствовало длине волны 0,124 Å. Облучаемая область образца имела размеры 1×1 мм. Дифракционные кольца фиксировали посредством *2D*-детектора *Perkin Elmer XRD1621* с разрешением 2048×2048 пикселей и размером отдельного пикселя 200×200 мкм. Съёмку дифрактограмм осуществляли в режиме «на просвет». Расстояние от образца до детектора составляло 1837 мм. Дифракционные кольца Дебая – Шеррера регистрировали при нагревании, выдержке и охлаждении материалов с частотой 0,1 Гц. Общее время экспозиции составляло 4 секунды (фиксируют 40 кадров длительностью по 0,1 с каждый). Двумерные дифракционные

кольца были азимутально интегрированы и построены в координатах « $2\theta$  – интенсивность» с использованием программного кода, написанного на языке программирования *Python*. Расшифровка дифракционных картин производилась с использованием базы данных *PDF4+*. Параметры решетки кубической фазы определялись с использованием функции Нельсона – Райли [316], объемную долю фаз определяли методом Ритвельда с использованием программного обеспечения *MAUD* [317].

#### 4.2 Описание структурных преобразований, обусловленные легированием смеси титана и алюминия третьим компонентом

Основные характеристики использованных в экспериментах материалов приведены в таблице 4.2. Все легирующие элементы, выступающие в качестве стабилизаторов кубической модификации триалюминид титана, можно условно разделить на 5 групп: 1) металл с ГПУ решеткой – *Zn*; 2) легкоплавкие металлы с ГЦК решеткой – *Cu, Ag, Au* (группа меди); 3) тугоплавкие металлы с ГЦК решеткой – *Ni, Pd, Pt* (группа никеля); 4) легкоплавкие металлы с ОЦК решеткой – *Mn, Fe, Co*; 5) тугоплавкий металл с ОЦК решеткой – *Cr*. Полагали, что взаимодействие титана и алюминия с элементами одной и той же группы будет подобным.

Таблица 4.2 – Характеристики используемых в экспериментах материалов

Элемент	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{гамм}, ^\circ\text{C} \approx 1/2 T_{пл}$	Пространственная группа симметрии	Радиус атома, Å
<i>Zn</i>	420	210	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	1,42
<i>Al</i>	660	330	<i>Fm3m</i>	1,18
<i>Ag</i>	962	481	<i>Fm3m</i>	1,65
<i>Au</i>	1064	532	<i>Fm3m</i>	1,74
<i>Mn</i>	1246	623	<i>Im3m</i>	1,61
<i>Ni</i>	1455	728	<i>Fm3m</i>	1,49
<i>Co</i>	1495	748	<i>Im3m</i>	1,52
<i>Fe</i>	1538	769	<i>Im3m</i>	1,56
<i>Pd</i>	1555	778	<i>Fm3m</i>	1,69
<i>Ti</i>	1668	834	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	1,76
<i>Pt</i>	1768	884	<i>Fm3m</i>	1,77
<i>Cr</i>	1907	954	<i>Im3m</i>	1,66

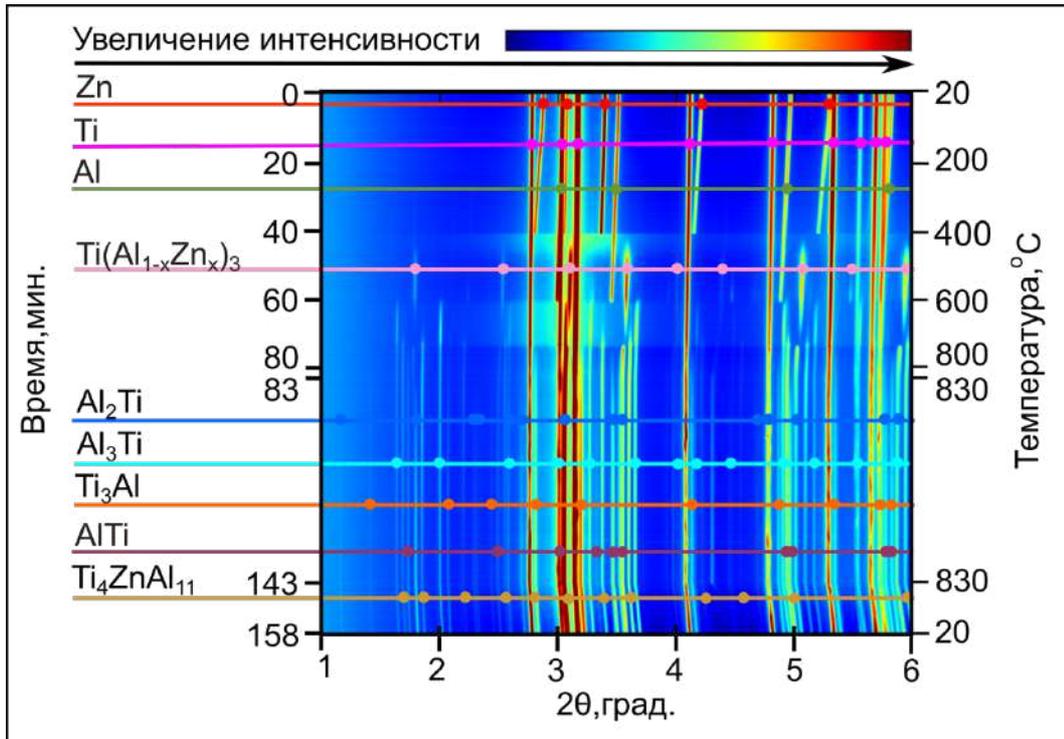
#### 4.2.1 Влияние металла с гексагональной плотноупакованной решеткой (*Zn*) на реакции в системе *Ti-Al*

Для анализа фазовых превращений прежде всего необходимо рассмотреть двойные фазовые диаграммы *Ti-M* и *Al-M*. При этом следует иметь в виду, что значения температуры плавления алюминия и титана существенно различаются. Алюминий переходит в жидкое состояние уже при 660 °С и, следовательно, будет намного активнее взаимодействовать с легирующим элементом, по сравнению с твердофазным титаном. Таким образом, можно ожидать, что основные реакции будут идти между *Al* и *M*, а также соответствовать «алюминиевому углу» тройной диаграммы состояния. В связи с этим, с позиции анализа протекающих при нагреве реакций рациональным является рассмотрение преимущественно диаграмм типа *Al-M*.

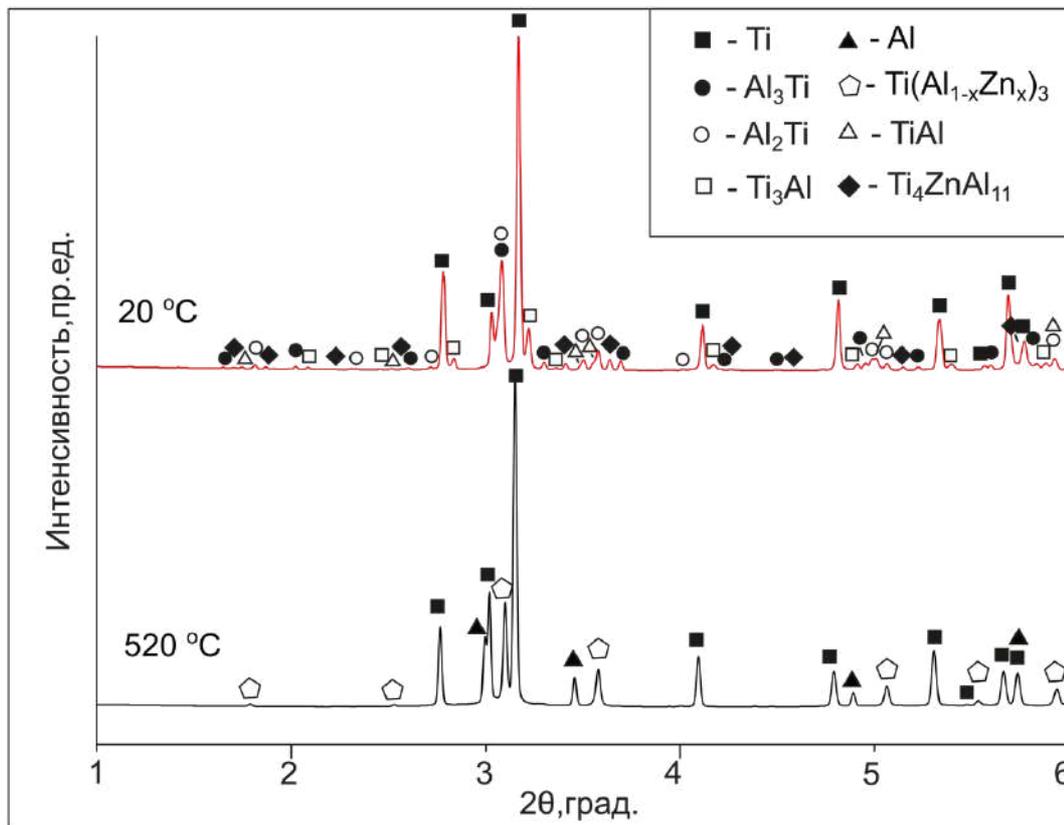
Согласно фазовой диаграмме, в системе *Al-Zn* уже при температуре 381 °С наблюдается эвтектическая реакция, сопровождающаяся плавлением материала. Таким образом, при достижении указанной температуры взаимодействие в тройной системе *Ti-Al-Zn* протекает между кристаллическим титаном и жидким раствором алюминия и цинка.

Для наглядного отображения последовательности реакций, развивающихся при нагреве порошковых смесей до 830 °С, их выдержке при указанной температуре и последующем охлаждении, были построены карты, характеризующие интенсивность дифракционных пиков при изменении температуры. Каждая точка на карте представляет собой интенсивность рентгеновского излучения, соответствующего углу  $2\theta$  в конкретный момент времени.

Анализ карты (рисунок 4.1, а), иллюстрирующей фазовые превращения в системе и отдельных пиков (рисунок 4.2, а), соответствующих металлическим компонентам, свидетельствует о существенном снижении, начиная с 402 °С, интенсивности рефлексов цинка, что обусловлено появлением расплава при значениях ниже температуры плавления чистого цинка (420 °С).

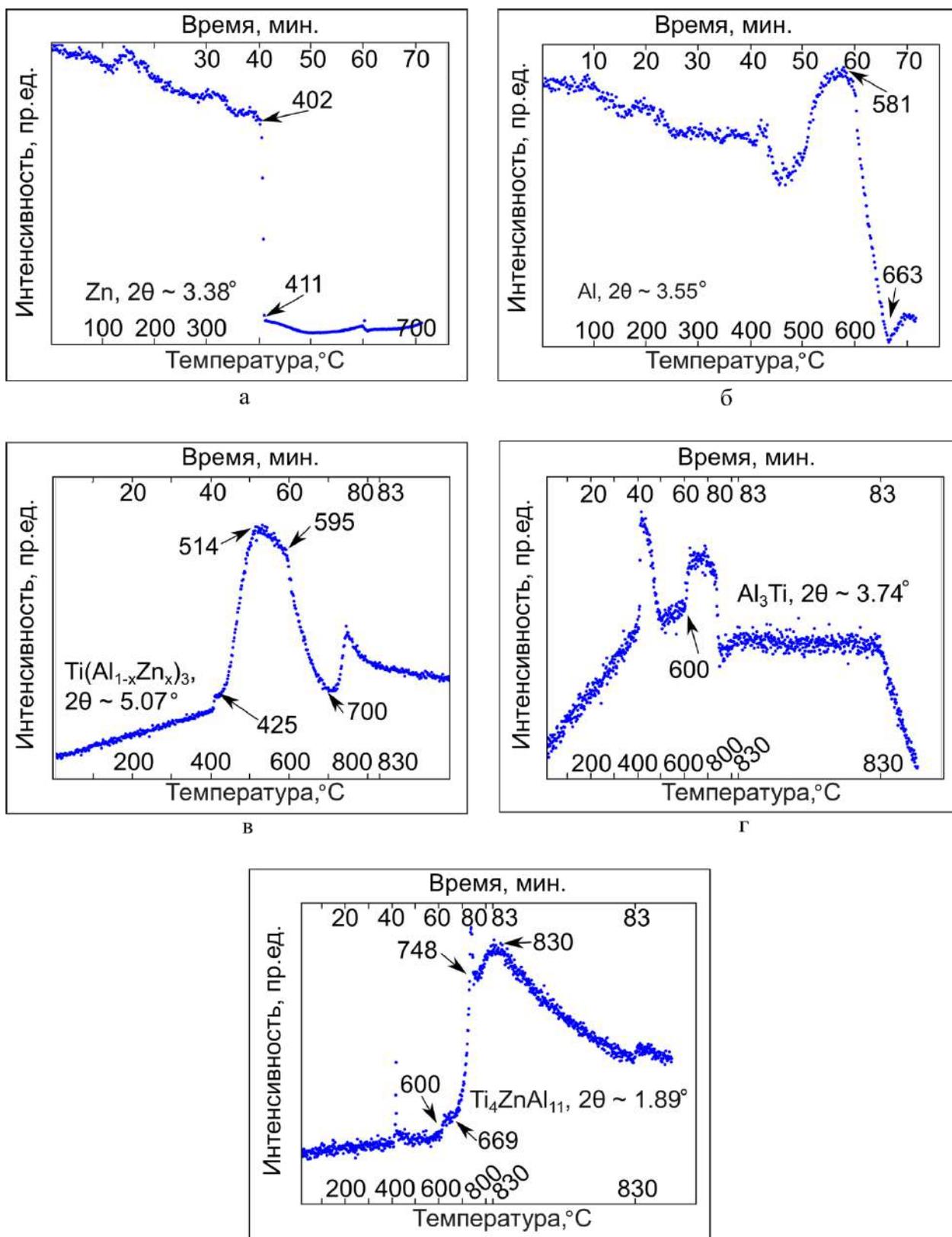


а



б

Рисунок 4.1. а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, происходящие в тройной системе  $Ti-Al-Zn$ ; б – рентгенограммы, полученные при 520 °С и после охлаждения спеченного образца



д

Рисунок 4.2 – Изменение интенсивности характеристических пиков с ростом температуры, соответствующих цинку (а), алюминию (б), соединению  $Ti(Al_{1-x}Zn_x)_3$  (в), соединению  $Al_3Ti$  (г), соединению  $Ti_4ZnAl_{11}$  (д)

Примерно при этой же температуре происходит некоторое снижение интенсивности рефлексов алюминия, свидетельствующее о формировании расплава *Al-Zn*. При этом большая часть алюминия в системе находится в твердом состоянии вплоть до 581 °С. Некоторое повышение интенсивности рефлекса, соответствующего алюминию (рисунок 4.2, б), вблизи 500 °С может быть обусловлено повышением общего фона на рентгенограммах, которое связано с нагревом и интенсивным плавлением материала. Другой причиной повышения интенсивности отмеченного пика может являться растворение цинка в твердом алюминии. Это подтверждается измеренной величиной параметра ячейки алюминия при 500 °С, который составил 4,1052 Å. Согласно [318], параметр решетки алюминия при указанной температуре должен составлять 4,0947 Å, а его рост может быть обусловлен замещением атомов алюминия атомами большего радиуса (цинка). При увеличении температуры свыше 581 °С уровни интенсивности рефлексов алюминия снижается. Этот процесс продолжается вплоть до температуры его плавления. При 425 °С, когда пиков цинка на рентгенограммах уже не обнаруживается, а интенсивность рефлексов алюминия снижается, начинается формирование тройного соединения – триалюминид титана с кубической решеткой  $L1_2$  (рисунок 4.2, в, рисунок 4.1, б). Параметр решетки указанной фазы ( $a = 3,971$  Å) несколько превышает параметр соединения  $Al_{66}Zn_9Ti_{25}$  с  $L1_2$  структурой, величина которого согласно литературным данным [319, 320] составляет 3,92 Å. Увеличение параметра ячейки может объясняться насыщением фазы цинком, атомы которого имеют больший радиус по сравнению с алюминием. Так, например, параметр решетки соединения  $Ti_{26}Zn_{19}Al_{55}$  того же структурного типа возрастает до 3,96 Å [321]. Кроме того, несоответствие может быть вызвано расширением решетки интерметаллида, происходящим при повышении температуры. Рост интенсивности пиков указанной фазы происходит при нагреве до 514 °С, далее интенсивность незначительно снижается (до 593 °С) и начинает стремительно падать до 700 °С. Одновременно со снижением интенсивности пиков кубического триалюминид титана начинается рост пиков тетрагонального триалюминид титана (рисунок 4.2, г) титана и соединения  $Ti_4ZnAl_{11}$  (рисунок 4.2, д). На формирование указанных фаз также тратится алюминий, пики которого,

как отмечалось выше, начинают исчезать при 581 °С. Таким образом, по окончании реакции в системе остается единственное тройное соединение –  $Ti_4ZnAl_{11}$ , а также ряд двойных соединений алюминия и титана:  $Al_3Ti$ ,  $Al_2Ti$ ,  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$  (рисунок 4.1, б).

Последовательность фазовых трансформаций в системе отображена на рисунке 4.3. В первую очередь из раствора алюминия и цинка, взаимодействующего с кристаллическим титаном, формируется кубический триалюминид титана, который является искомой фазой, а далее атомы титана, алюминия и цинка, содержащиеся в нем, перераспределяются между фазами  $Al_3Ti$  и  $Ti_4ZnAl_{11}$ . Вероятно, этот процесс протекает с участием жидкой фазы, поскольку исчезновение пиков  $L1_2$  твердого раствора сопровождается повышением интенсивности фона, что может свидетельствовать о формировании расплава. Соединения  $Al_2Ti$ ,  $Ti_3Al$  и  $TiAl$  формируются на следующих этапах нагрева при взаимодействии тетрагонального триалюминид титана с титаном.

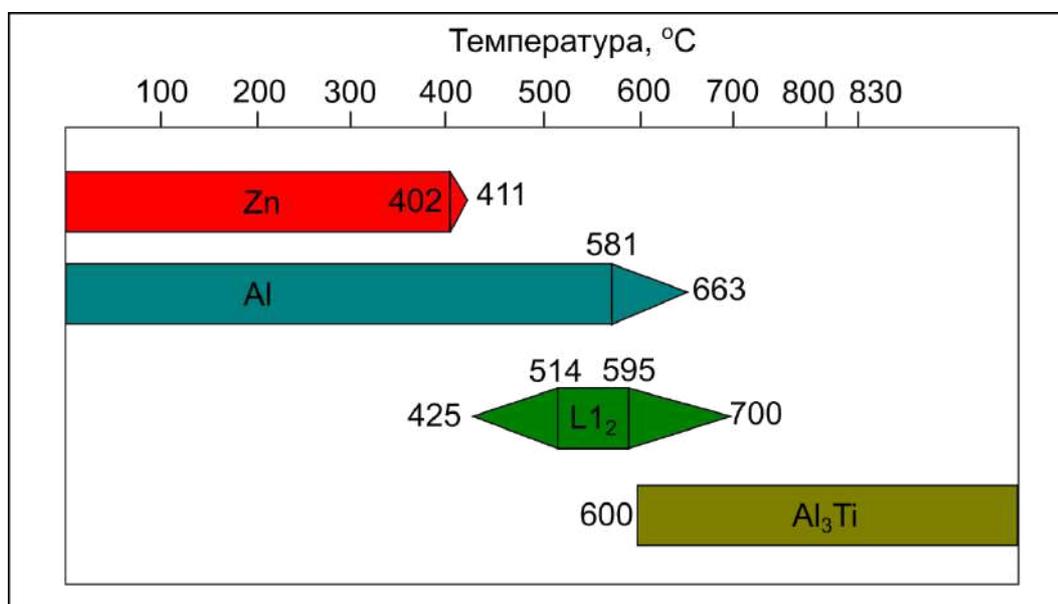


Рисунок 4.3 – Последовательность фазовых трансформаций в тройной системе  $Ti-Al-Zn$  при нагреве до 830 °С (цветные фигуры дают представление о температурных диапазонах, в которых присутствуют соответствующие фазы)

Следует отметить, что соединение  $Ti_4ZnAl_{11}$  относится к пространственной группе симметрии  $I4/mmm$  и имеет параметры ячейки ( $a = 3,9 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,65 \text{ \AA}$ ), сходные с параметрами соединения  $Al_{11}Ti_5$  ( $a = 3,917 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,524 \text{ \AA}$ ), которое в двойной

системе *Ti-Al* является высокотемпературной фазой [322]. Полученные расчетные значения параметра ячейки  $Ti_4ZnAl_{11}$  близки к литературным данным ( $a = 3,89 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,63 \text{ \AA}$ ) [320]. Цинк стабилизирует указанную фазу при комнатной температуре путем частичного замещения атомов алюминия. При этом содержание цинка в фазе  $Ti_4ZnAl_{11}$  (6,75 ат. %) ниже, чем в соединении с  $L1_2$  структурой. Таким образом, можно заключить, что при насыщении раствора  $Ti(Al_{1-x}Zn_x)_3$  алюминием и титаном происходит обратный переход из кубической  $L1_2$  модификации в тетрагональную.

Фазы, возникшие в системе, как промежуточные, так и зафиксированные в материале после его охлаждения, представлены в таблице 4.3. Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что  $L1_2$  структуру в системе *Ti-Al-Zn* можно стабилизировать путем термической обработки в диапазоне температур от 425 до 700 °С.

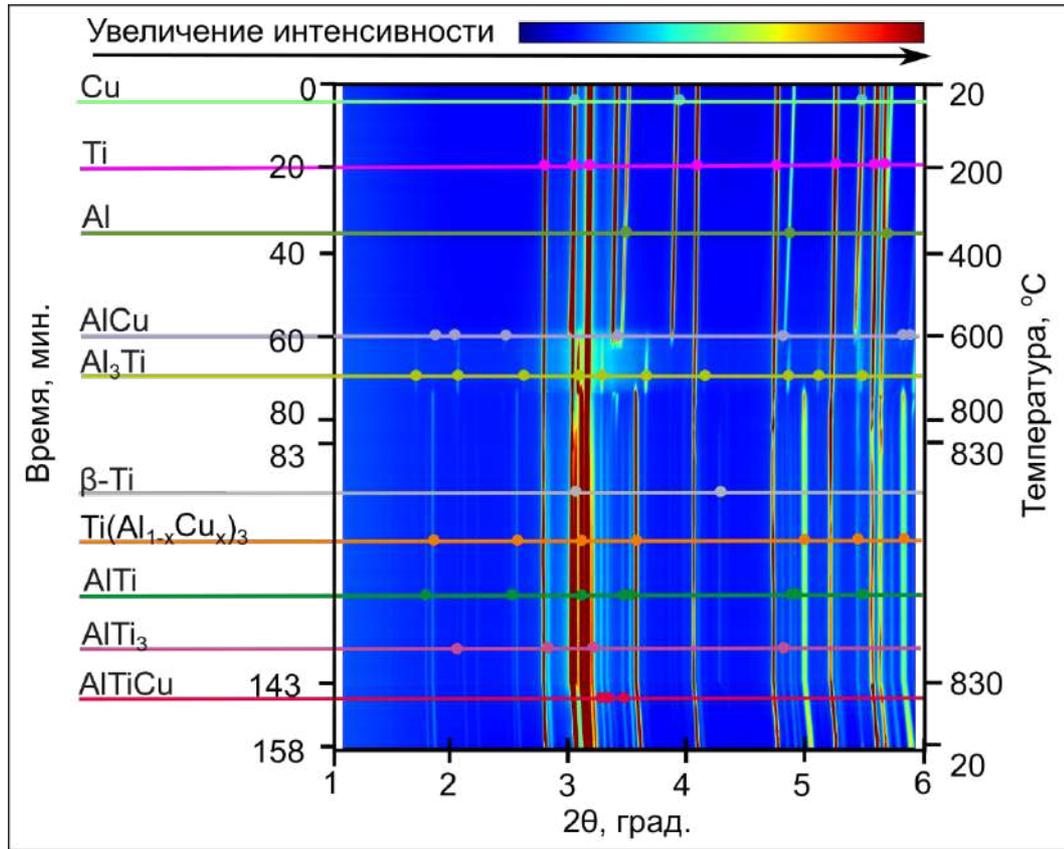
Таблица 4.3 – Фазы, формирующиеся в системе *Ti-Al-Zn* при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
<i>Ti</i>	+		+
$Ti_3Al$ , $P6_3/mmc$			+
$TiAl$ , $P4/mmm$			+
$TiAl_2$ , $I4_1/amd$			+
$TiAl_3$ , $I4/mmm$			+
$Ti_4ZnAl_{11}$ , $I4/mmm$			+
$Ti(Al_{1-x}Zn_x)_3$ , $Fm\bar{3}m$		+	
<i>Al</i>	+		
<i>Zn</i>	+		

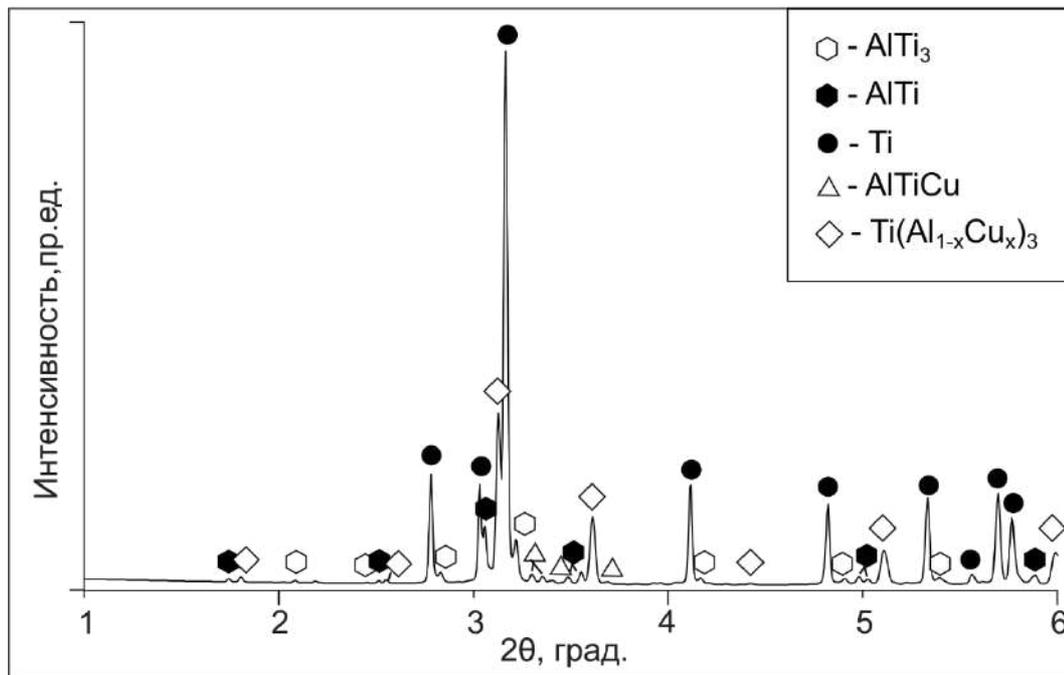
#### 4.2.2 Влияние легкоплавких металлов с гранцентрированной кубической решеткой (*Cu*, *Ag*, *Au*) на реакции в системе *Ti-Al*

На фазовой диаграмме *Al-Cu* присутствует 12 стабильных соединений, из которых единственное – легкоплавкое  $Al_2Cu$  ( $I4/mcm$ ) находится в «алюминиевой» части диаграммы состояния.

На начальной стадии (до нагрева) образец состоял из трех фаз: *Cu*, *Al* и  $\alpha$ -*Ti* (рисунок 4.4). Повышение температуры до ~ 570 °С не привело к каким-либо заметным изменениям фазового состава. Однако в результате нагрева порошковой смеси произошло смещение дифракционных пиков в сторону меньших углов, обусловленное тепловым расширением кристаллической решетки материалов.



а



б

Рисунок 4.4 – Карта, иллюстрирующая фазовые превращения, происходящие в тройной системе *Ti-Al-Cu* (а); рентгенограмма, зафиксированная после охлаждения спеченного образца (б)

Для разных материалов характер увеличения параметров решетки отличался. Наиболее значительные изменения параметра решетки зафиксированы при исследовании алюминия. Так, например, при температуре 550 °С смещение пика (111) составило 0,05 ° относительно его положения, соответствующего комнатной температуре. Напротив, титан характеризовался наименьшим сдвигом пиков относительно теоретических положений при комнатной температуре. Наблюдаемые различия связаны с разницей в коэффициентах теплового расширения алюминия, титана и меди. Согласно данным работы [323] коэффициент теплового расширения алюминия при 600 °С равен  $27,9 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, что в 1,5 раза больше чем у меди и в 3 раза больше чем у титана. Аналогичные смещения наблюдаются далее во всех анализируемых системах.

Хотя температура плавления алюминия равна 660 °С, жидкая фаза начинает формироваться уже при 573 °С. Диапазон температур, при которых существует жидкая фаза (от 573 до 745 °С), можно определить на карте (рисунок 4.4, а) по увеличению интенсивности фона (особенно в интервале углов  $2\theta$  между 2,8 ° и 3,6 °). Изменения интенсивности фона при  $2\theta = 4,54$  ° иллюстрирует также рисунок 4.5.

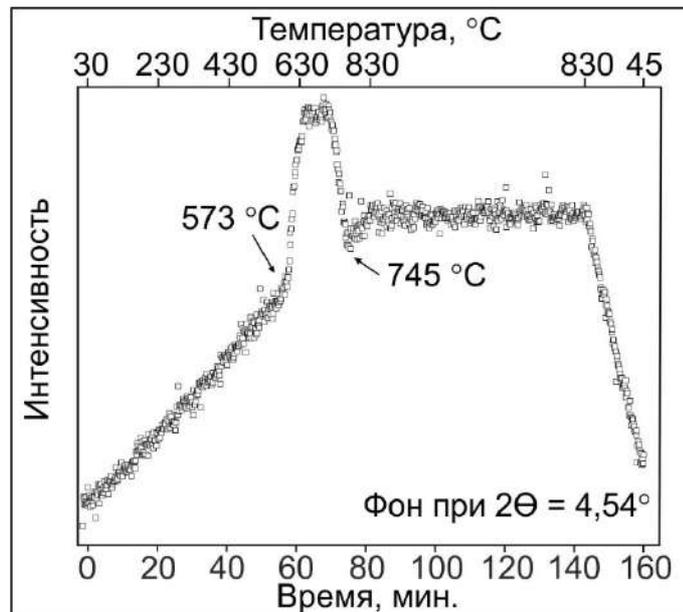


Рисунок 4.5 – Изменение интенсивности фона при  $2\theta = 4,54$  °, имеющее место в процессе нагрева порошковой смеси и иллюстрирующее диапазон существования жидкой фазы

С началом нагрева уровень фона дифрактограммы медленно повышался и резко возрастал при 573 °С, что можно объяснить образованием жидкой фазы с неупорядоченной атомной структурой. Формирование расплава, вероятно, произошло в результате эвтектической реакции между медью и алюминием, которая имеет место при 548 °С. Эта реакция привела к значительному уменьшению интенсивности пиков *Al* и *Cu* (например, пика (200) для *Al* и пика (111) для *Cu*) (рисунок 4.6, а и в) в интервале температур 576 - 641 °С. При температурах выше 641 °С пиков, соответствующих кристаллическому алюминию или меди, не наблюдали.

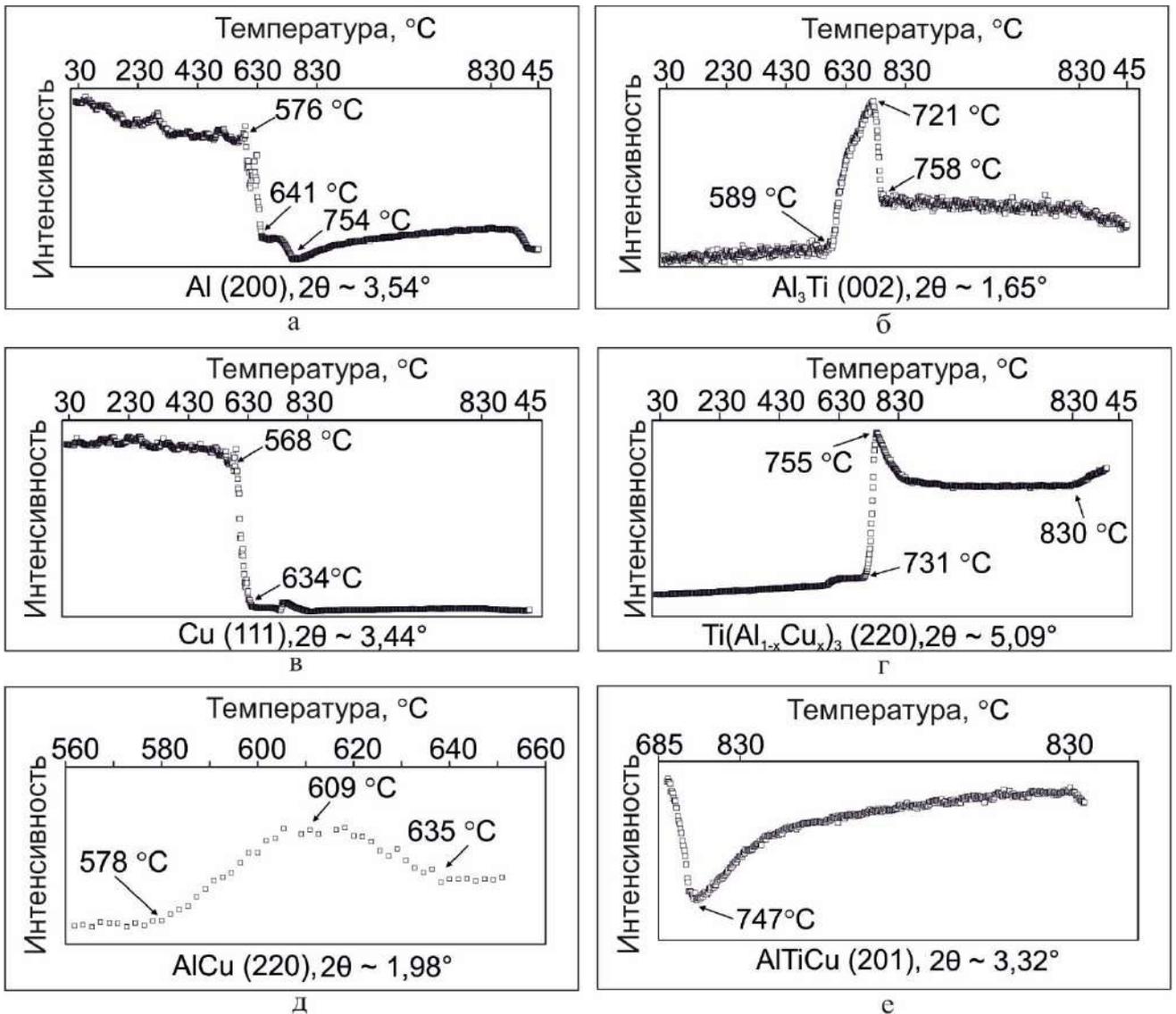


Рисунок 4.6 – Изменение интенсивности характеристических пиков с ростом температуры, соответствующих алюминию (а), соединению  $Al_3Ti$  (б), меди (в), соединению  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$  (г), фазе  $AlCu$  (д); фазе  $AlTiCu$  (е)

Одновременно с жидкой фазой возникли триалюминид титана  $Al_3Ti$  и двойное соединение  $Al-Cu$ . Достоверно установить кристаллическую структуру последнего соединения не удалось вследствие крайне слабой интенсивности его рефлексов, а также изменения параметров фаз при повышенной температуре. Зарождение упомянутых выше двойных соединений происходило при 578 и 589 °С соответственно (рисунок 4.6, б, д). Присутствие двойного соединения между алюминием и медью наблюдалось в узком интервале температур (между 578 и 635 °С). Это соединение было получено, вероятно, в результате реакции между жидкостью, обогащенной алюминием, и кристаллической медью. Полное растворение меди в жидкой фазе сопровождалось исчезновением пиков анализируемой фазы. Рефлексы, соответствующие интерметаллиду  $Al_3Ti$ , угасают одновременно с исчезновением гало от жидкой фазы. Максимальная интенсивность пика (002) фазы  $Al_3Ti$  зафиксирована при 721 °С. В диапазоне температур от 721 до 758 °С и далее с повышением температуры уровень отмеченного рефлекса быстро снижается. В этом же температурном интервале наблюдали зарождение соединений  $AlTiCu$  и  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$  – триалюминид титана с кубической решеткой (рисунок 4.6, г, е).

Указанные фазы возникли, вероятно, в результате реакции между соединением  $Al_3Ti$  и раствором меди в алюминии. Максимальная интенсивность пика (220) соединения  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$  соответствует температуре 755 °С. При этой же температуре исчезают рефлексы, свидетельствующие о присутствии в сплаве фазы  $Al_3Ti$ . Таким образом, соединение  $Al_3Ti$  совместно с раствором меди в алюминии полностью расходуется на образование тройного соединения.

В процессе выдержки образца при 830 °С интенсивность пиков соединения  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$  снижалась (рисунок 4.6, г), а пиков фазы  $AlTiCu$  непрерывно возрастала. Однако на стадии охлаждения наблюдалась обратная картина: интенсивность пиков, соответствующих соединению  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$ , возрастала, а рефлексов от фазы  $AlTiCu$  уменьшалась. Таким образом, материал, полученный в процессе охлаждения, состоял из титана, а также тройных соединений  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$  и  $AlTiCu$  с незначительной долей алюминидов титана  $AlTi_3$  и  $AlTi$  (рисунок 4.4, б). Некоторое

количество оксидов титана и алюминия, зафиксированное в исследуемом материале, объясняется наличием в печи остаточного кислорода.

Бинарные соединения  $AlTi_3$  и  $AlTi$  возникли в процессе выдержки сплава при 830 °С. Образование их является, вероятно, следствием твердофазной диффузии элементов на последней стадии нагрева материала. Учитывая изложенное, можно сделать вывод о том, что чрезмерно длительная выдержка материала при повышенной температуре сопровождается образованием нежелательных фаз.

Другая особенность, зафиксированная при анализе экспериментальных данных, связана с образованием фазы  $\beta-Ti$  при достижении 830 °С (рисунок 4.4, а). Возможно, что причина ее появления обусловлена локальным перераспределением  $\beta$ -стабилизаторов в титане, приводящем к снижению температуры  $\beta$ -превращения или локальным перегревом образца. Следует отметить, что нормальная температура  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения в нелегированном титане равна 882 °С. На начальном этапе охлаждения сплава пики  $\beta-Ti$  исчезли. Еще одна из причин образования  $\beta$ -титана может быть связана с твердофазной диффузией меди в титан.  $\beta-Ti$  был зафиксирован также в образце с цинком и наблюдался в системах, которые будут проанализированы ниже. Поскольку  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение титана значимой роли в стабилизации  $L1_2$  твердого раствора не играет, далее  $\beta$ -фазе титана внимания уделяться не будет.

Последовательность фазовых трансформаций в системе отображена на рисунке 4.7. Плавление материала развивается при 575 °С в результате эвтектической реакции между алюминием и медью. Присутствие жидкости резко увеличивает скорость диффузии элементов, а, следовательно, и скорость химических реакций, которые в результате взаимодействия твердого вещества с расплавом сопровождаются образованием промежуточных соединений  $Al-Cu$  и  $Al_3Ti$ .

При анализе структурных преобразований необходимо отметить, что легкоплавкое соединение  $Al-Cu$ , сформированное на ранних этапах взаимодействия, при увеличении температуры плавится, и фаза  $Al_3Ti$  взаимодействует с жидкостью, содержащей алюминий и медь. Вступая в реакцию с титаном, указанные компоненты формируют фазу с  $L1_2$  структурой. Следует отметить, что соединение  $Al_3Ti$

полностью расходуется на формирование тройных соединений, в том числе  $L1_2$  твердого раствора.

Обогащенные титаном соединения состава  $Ti-Al$  образуются преимущественно на стадии выдержки материала (когда интерметаллид  $Al_3Ti$  уже трансформировался в  $L1_2$  твердый раствор). Это свидетельствует о том, что в их формировании принимала участие уже кубическая модификация триалюминид титана -  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$ . Высвободившаяся медь, вероятно, расходовалась на образование тройного соединения  $AlTiCu$ , интенсивность пиков которого в процессе выдержки непрерывно возрастает.

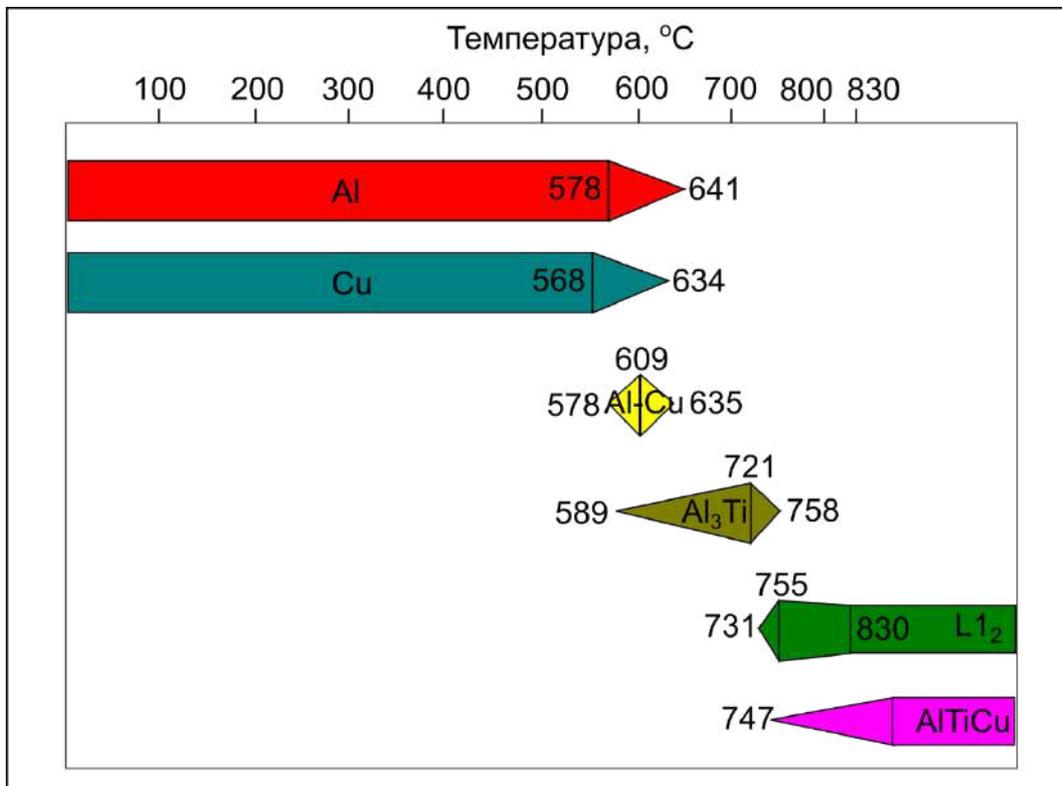


Рисунок 4.7 – Последовательность фазовых трансформаций в тройной системе  $Ti-Al-Cu$  при нагреве до 830 °C (цветные фигуры дают представление о температурных диапазонах, в которых присутствуют соответствующие фазы)

Рассмотрим бинарную фазовую диаграмму  $Al-Ag$ . В этой системе преимущественно формируются соединения, богатые серебром:  $\beta$ -фаза (20,5 – 29,8 ат. %  $Al$ ,  $Im\bar{3}m$ ,  $A2$ ),  $\delta$ -фаза (22,9 – 41,9 ат. %  $Al$ ,  $P6/mmc$ ,  $A3$ ),  $\mu$ -фаза (21 – 24 ат. %  $Al$ ,  $P4_132$ ,  $A13$ ). При 830 °C и концентрации серебра менее 80 ат. % на фазовой диаграмме  $Al-Ag$  присутствует только зона расплава.

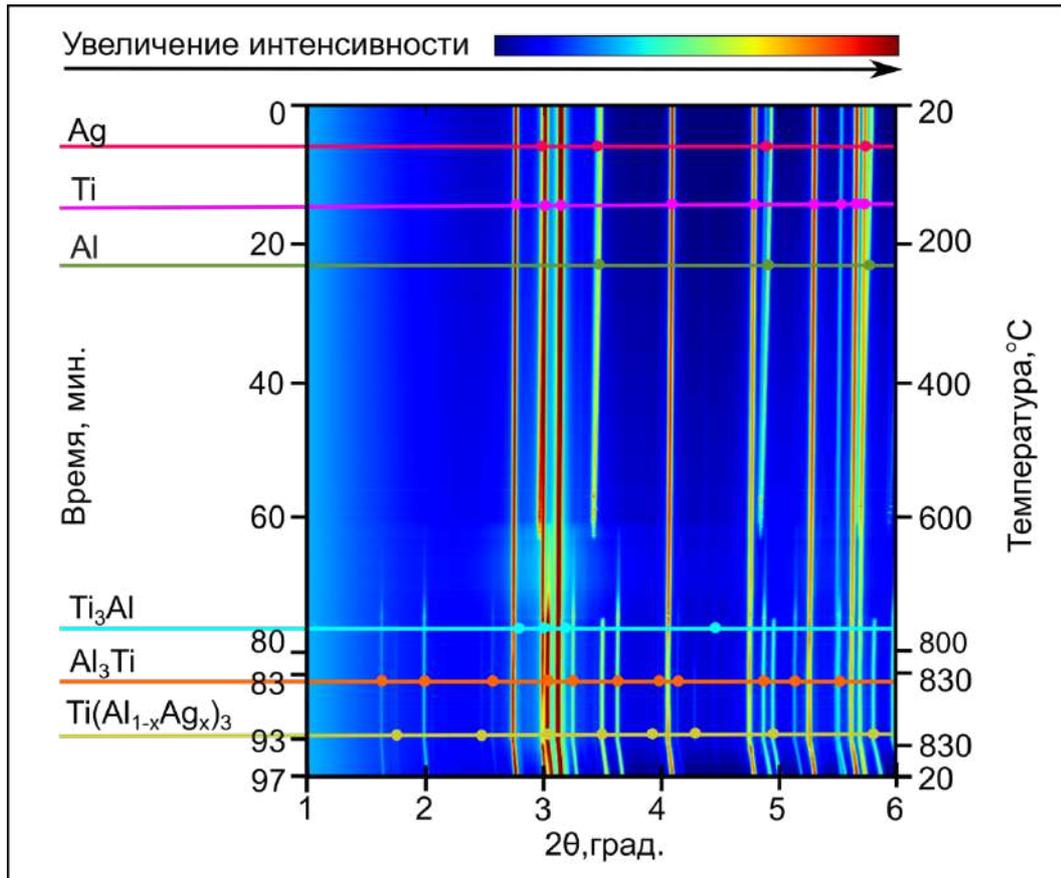
Анализ данных дифракции рентгеновского синхротронного излучения показал, что в системе *Al-Ti-Ag* реакции идут в последовательности, отраженной на рисунках 4.8 и 4.9.

При нагреве материала до значений, соответствующих угасанию рефлексов алюминия (и серебра) (566 – 641 °С) (рисунок 4.9, а), появляются пики тетрагонального триалюминида титана (612 °С) (рисунок 4.9, б). Температура 567 °С соответствует температуре образования эвтектики состава *Al-40%Ag*. С увеличением температуры жидкость обогащается алюминием. При температуре ~ 615 – 620 °С и начальном составе *Al-10,7%Ag*, согласно фазовой диаграмме, присутствует только жидкая фаза. Учитывая, что при данной температуре наблюдается формирование кристаллической фазы *TiAl<sub>3</sub>*, можно полагать, что кристаллизация происходит из жидкой фазы в результате растворения титана.

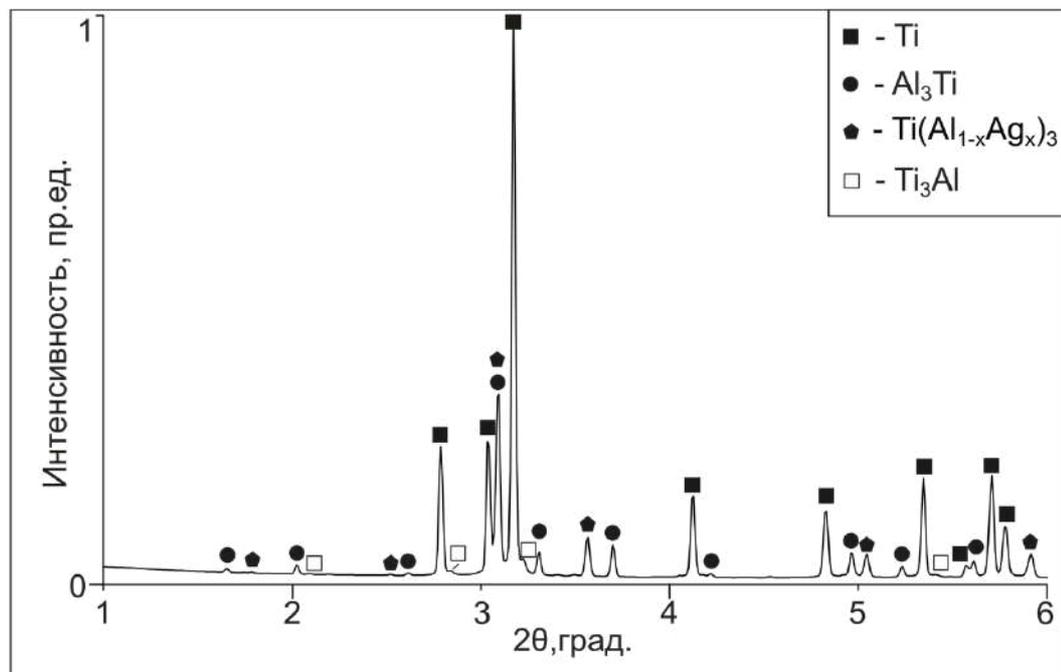
При нагреве интенсивность пиков *TiAl<sub>3</sub>* постепенно возрастает и достигает максимума при 749 °С, после чего снижается до температуры 760 °С. В процессе дальнейшего нагрева интенсивность рефлексов от *Al<sub>3</sub>Ti* остается на постоянном уровне. В результате кристаллизации интерметаллида *Al<sub>3</sub>Ti* расплав обедняется алюминием и происходит формирование фазы *Ti(Al<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>3</sub>* с *L<sub>12</sub>* решеткой (рисунок 4.9, в). Процесс кристаллизации твердого раствора идет в температурном диапазоне от 747 до 762 °С. Отмеченная последовательность преобразований может свидетельствовать о том, что для формирования фазы со структурой типа *L<sub>12</sub>* требуется концентрация серебра, превышающая начальную.

Серебро, растворенное в алюминии, участвует лишь в образовании фазы *Ti(Al<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>3</sub>*, не образуя каких-либо дополнительных соединений, в то время как алюминий (вероятнее всего содержащийся в соединении *Al<sub>3</sub>Ti*) и титан формировали соединение *Ti<sub>3</sub>Al*. Далее, вплоть до завершения процесса нагрева и охлаждения анализируемого материала фазовых трансформаций в системе не происходило (рисунок 4.9, б).

Последовательность реакций в тройной системе отражена на рисунке 4.10. Проведенный анализ показал, что сначала из расплава *Al-Ag* кристаллизуется *Al<sub>3</sub>Ti*, который, насыщаясь серебром, трансформируется в *L<sub>12</sub>* твердый раствор.



а



б

Рисунок 4.8 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, происходящие в тройной системе *Ti-Al-Ag*. б – рентгенограмма, полученная после охлаждения спеченного образца

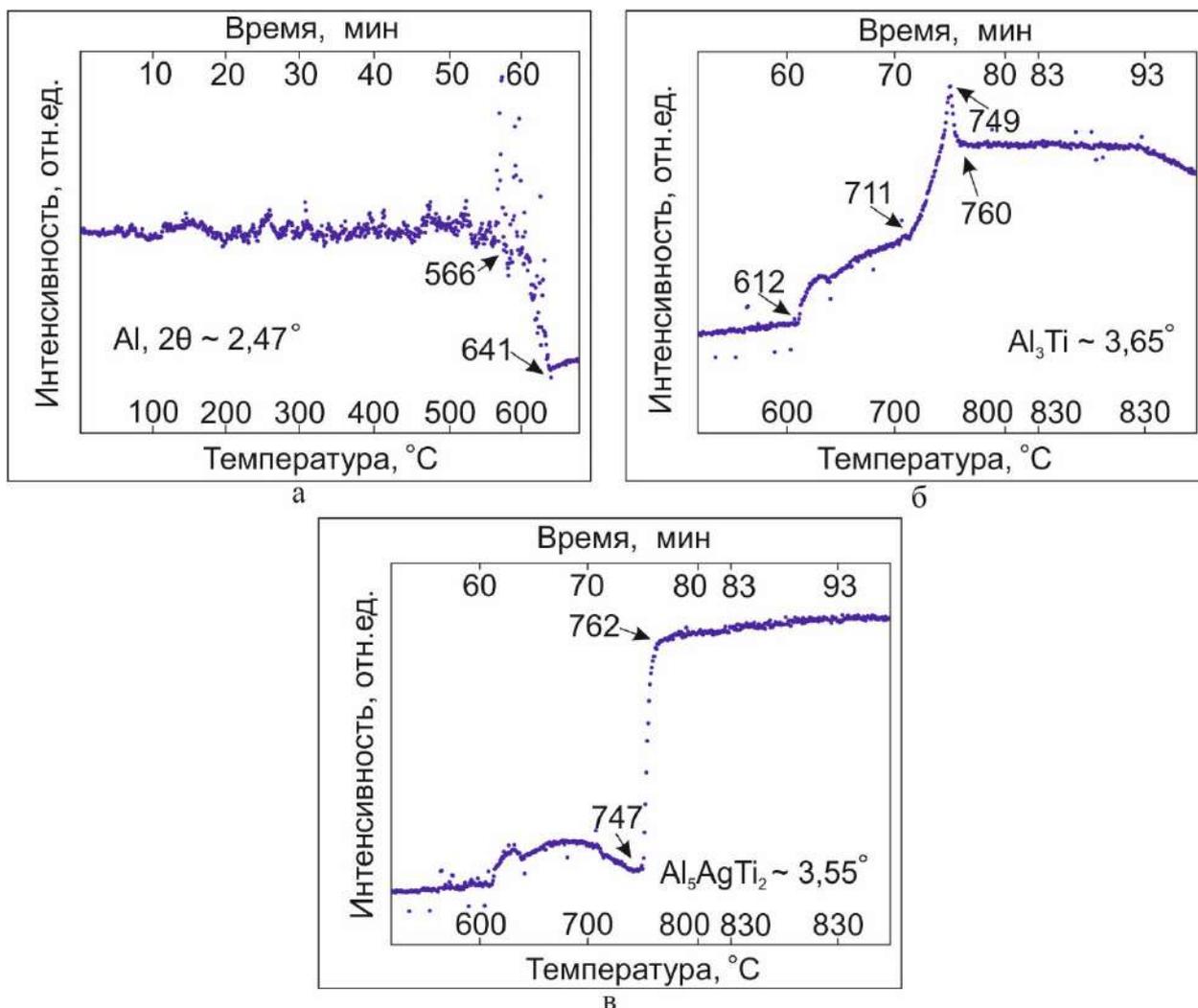


Рисунок 4.9 – Изменение интенсивности характеристических пиков с ростом температуры, соответствующих алюминию (а), соединению  $Al_3Ti$  (б), соединению  $Ti(Al_{1-x}Ag_x)_3$  (в)

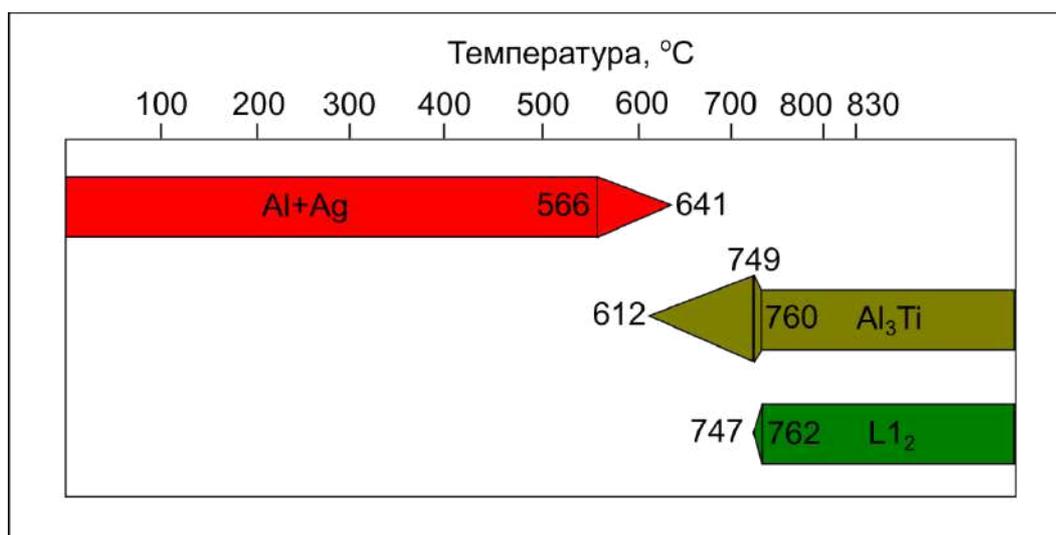


Рисунок 4.10 – Последовательность фазовых преобразований в тройной системе  $Ti-Al-Ag$  при нагреве до 830 °C (цветные фигуры дают представление о температурных диапазонах, в которых присутствуют соответствующие фазы)

Анализ рентгенограмм, проведенный с использованием метода Ритвельда после охлаждения сплава, позволяет сделать вывод о том, что объемная доля триалюминид титана с кубической решеткой в системе  $Al-Ti-Ag$  составила 15,3 % (при  $R_w = 9,5$ ). При этом объемная доля тетрагональной модификации алюминид титана была равна 21,1 %. Известно, что для тройных соединений с  $L1_2$  структурой характерна некоторая область гомогенности. Так, например, содержание серебра в таких соединениях может варьироваться в пределах от  $\sim 7$  до 14 ат. % [324]. В данной работе количество легирующего элемента выбиралось таким образом, чтобы обеспечить стехиометрию  $Al_{67}M_8Ti_{25}$  (где  $M$  – легирующий элемент). Можно предположить, что в процессе реакции был сформирован тройной интерметаллид, содержащий большее количество легирующего элемента, который был полностью израсходован на стабилизацию кубической модификации триалюминид титана.

При этом часть тетрагонального  $Al_3Ti$  оказалась непрореагировавшей. Однако анализ рентгенограммы образца  $Ti-Al-Ag$  после завершения реакций и охлаждения показал, что параметр  $a$  кубической фазы составил 3,985 Å, т.е. оказался близок к параметру соединения состава  $Al_{67}Ag_8Ti_{25}$  (3,99 Å). Соответственно, концентрация серебра в полученном  $L1_2$  твердом растворе должна соответствовать заданной стехиометрии [310]. Учитывая отмеченное обстоятельство, можно предположить, что серебро частично растворилось в титане (при температуре 600 °C его растворимость составляет  $\sim 3$  ат. %). Кроме того, серебро могло частично раствориться в  $Ti_3Al$ . Согласно литературным данным растворимость серебра в указанном соединении составляет  $\sim 2$  ат. % [325].

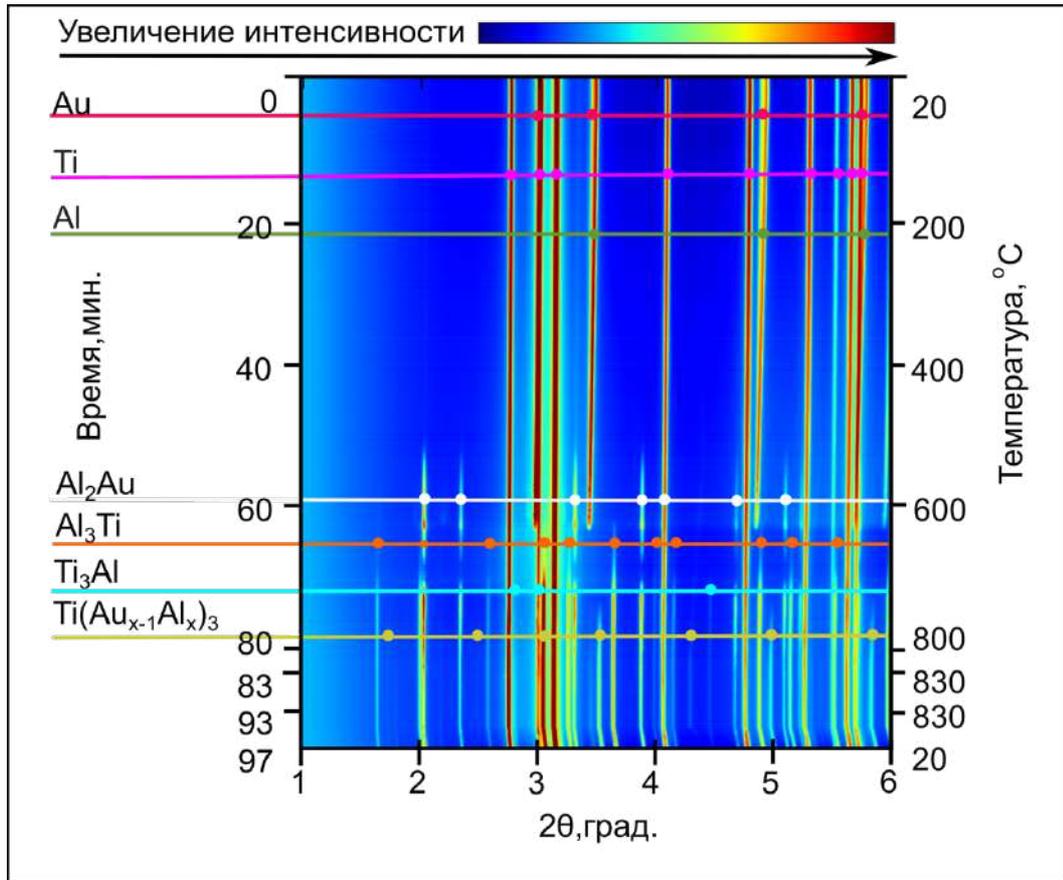
На фазовой диаграмме  $Au-Al$  присутствует единственное тугоплавкое соединение –  $AuAl_2$  ( $T_{пл} = 1060$  °C, кубическая решётка  $Fm\bar{3}m$ ). Остальные соединения ( $AlAu_2$  в трех модификациях,  $Al_xAu_5$ ,  $AlAu_4$ ) существуют при температуре ниже 830 °C.

Анализ дифракционных картин, полученных при нагреве тройной системы  $Ti-Al-Au$  (рисунок 4.11, а, рисунок 4.12), показал, что практически сразу после начала снижения интенсивности пиков алюминия (рисунок 4.12, а) (513 °C) начинается формирование двойного соединения  $Al_2Au$  (рисунок 4.12, б). Вероятнее

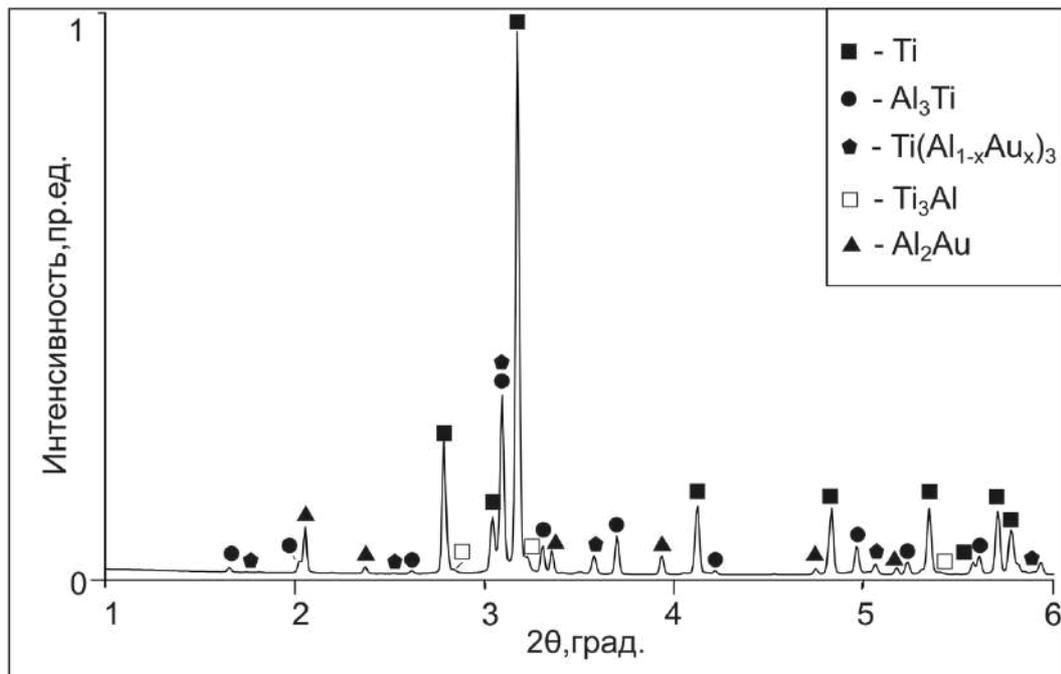
всего процесс роста указанной фазы происходит с участием жидкости  $Al-Au$ , поскольку, согласно соответствующей фазовой диаграмме, в двойной системе присутствуют эвтектики (при 525 °С и 545 °С и содержании золота 60 и 78,5 ат. % соответственно). Рост интенсивности рефлексов указанного двойного соединения продолжается при нагреве до 743 °С. Температура появления рефлексов, соответствующих соединению  $Al_3Ti$  (рисунок 4.12, в), и диапазон их интенсивного роста практически совпадают с температурным интервалом формирования соединения  $Al_2Au$ .

При анализе изменения интенсивности пиков  $Al_3Ti$  и  $Al_2Au$  было обнаружено резкое их повышение при температурах до 640 °С, вызванное ускорением процесса плавления алюминия. В процессе дальнейшего повышения температуры интенсивность пиков  $Al_2Au$  начинает резко снижаться, а после достижения минимума интенсивности, соответствующей фону (при 705 °С), вновь возрастает. Температура снижения интенсивности рефлексов  $Al_2Au$  соответствует повышению скорости роста фазы  $Al_3Ti$ . Отсюда можно сделать вывод, что сформировавшееся соединение  $Al_2Au$  растворяется в расплавленном алюминии, рефлексы которого полностью исчезают при 650 °С (что соответствует эвтектическому плавлению при содержании золота 1,1 ат. %), а находящийся в расплаве алюминий далее участвует в процессе формирования фазы  $Al_3Ti$ . При температуре 705 °С, которая, вероятно, соответствует расхождению жидкой фазы, соединение  $Al_2Au$  вновь начинает выделяться в виде кристаллов. Все последующие реакции в системе также протекают в твердой фазе.

Следующий этап снижения интенсивности рефлексов  $Al_2Au$  соответствует температуре 743 °С, однако частично эта фаза сохраняется даже после охлаждения сплава. Примерно в то же время скорость роста соединения  $Al_3Ti$  снижается. Этим процессам сопутствует появление рефлексов  $L1_2$  твердого раствора  $Ti(Al_{1-x}Au_x)_3$  (с параметром решетки при комнатной температуре 3,97 Å, который примерно соответствует решетке соединения  $Ti_{25}Au_9Al_{66}$  с  $L1_2$  структурой [310]) (рисунок 4.12, г). Активный рост фазы  $Ti(Al_{1-x}Au_x)_3$  приходится на диапазон температур от 744 до 830 °С, что соответствует интервалу, в котором наблюдали падение интенсивности пиков соединения  $Al_2Au$  и снижение скорости роста  $Al_3Ti$ . Зафиксированные



а



б

Рисунок 4.11 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, происходящие в тройной системе *Ti-Al-Au*; б – рентгенограмма, полученная после охлаждения спеченного образца

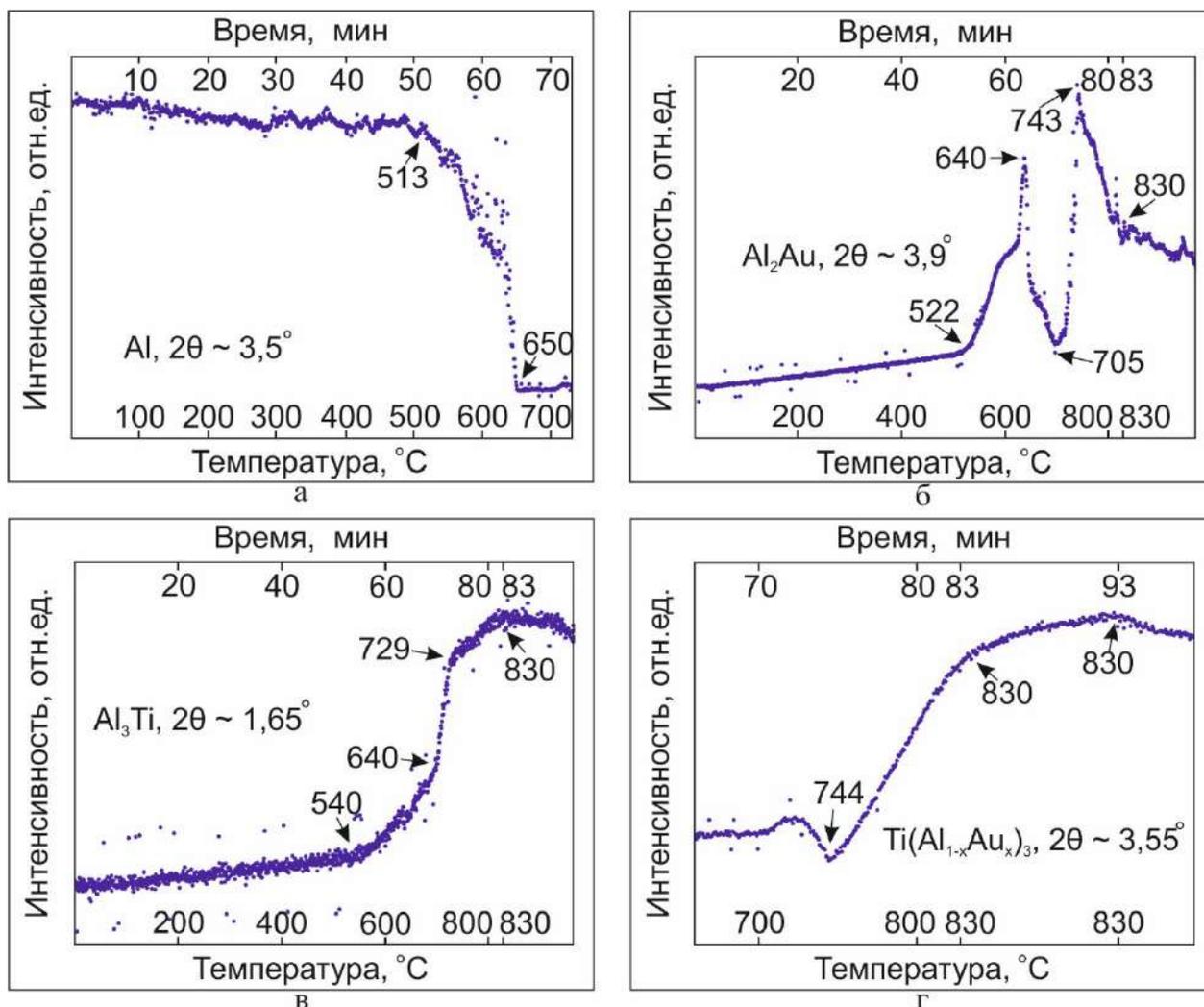


Рисунок 4.12 – Изменение интенсивности характеристических пиков с ростом температуры, соответствующих алюминию (а), фазе  $Al_2Au$  (б), соединению  $Al_3Ti$  (в), соединению  $Ti(Al_{1-x}Au_x)_3$  (г)

экспериментально изменения значений интенсивности свидетельствует о перераспределении атомов элементов между отмеченными фазами. Кроме того, в процессе нагрева и выдержки порошковой смеси алюминий, растворяясь и упорядочиваясь в титане, частично участвовал в формировании соединения  $Ti_3Al$ .

Последовательность реакций, развивающиеся в системе при ее нагреве, представлена на рисунке 4.13. На первом этапе алюминий, взаимодействуя с золотом и титаном, образует два соединения -  $Al_2Au$  и  $Al_3Ti$ . Далее при нагреве происходит перекристаллизация соединения  $Al_2Au$ , которое после своего первоначального появления растворяется в жидком алюминии и вновь выделяется в процессе дальнейшего нагрева материала.

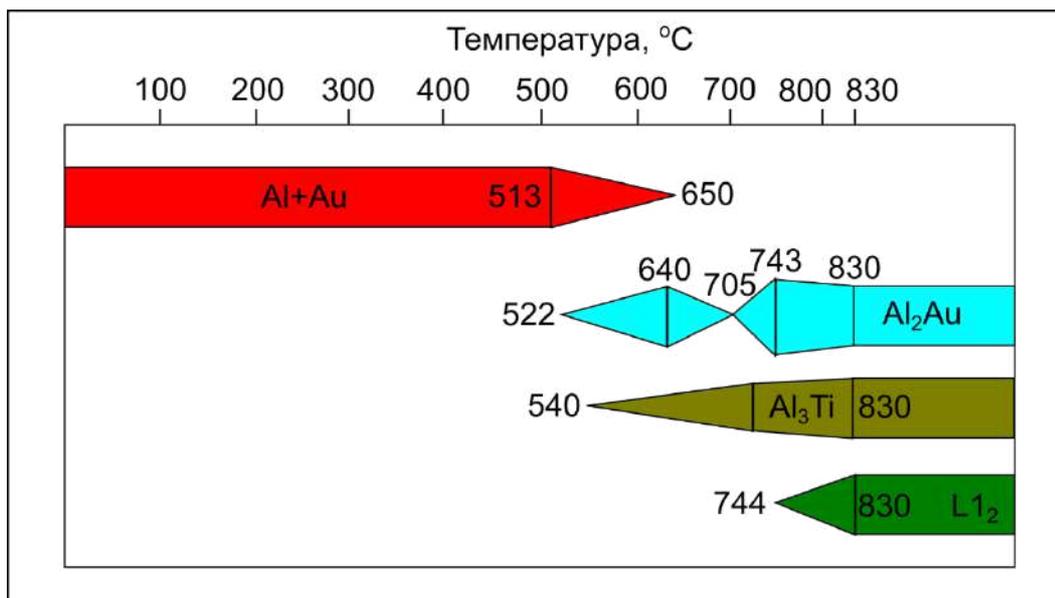


Рисунок 4.13 – Последовательность фазовых преобразований в тройной системе  $Ti-Al-Au$  при нагреве до 830 °C (цветные фигуры дают представление о температурных диапазонах, в которых присутствуют соответствующие фазы)

При температуре 730 – 740 °C фазы  $Al_3Ti$  и  $Al_2Au$  участвуют в образовании тройного соединения с  $L1_2$  структурой, интенсивность рефлексов которого постоянно повышается вплоть до момента охлаждения. Однако, двойные соединения, расходуясь на формирование  $Ti(Al_{1-x}Au_x)_3$ , тем не менее остаются в сплаве после завершения процесса спекания порошковой смеси. Вероятнее всего, причиной этого является медленно протекающая реакция между компонентами. Полному перераспределению атомов в системе могла бы способствовать более длительная выдержка ее при высокой температуре.

Таким образом, являясь аналогами, медь, серебро и золото различным образом ведут себя при добавлении в двойную систему  $Ti-Al$ . При нагреве тройной системы  $Ti-Al-Cu$ , медь и титан формируют с алюминием двойные соединения. Являясь относительно легкоплавким, соединение  $Al-Cu$  растворяется в жидком алюминии, а полученный раствор взаимодействует с  $Al_3Ti$  и формирует  $L1_2$  структуру. Серебро, не формируя каких-либо легкоплавких или тугоплавких соединений с алюминием, полностью растворяется в нем и, уже находясь в жидком растворе, участвует в образовании  $L1_2$  структуры. Золото же входит в соединение  $Al_2Au$ , которое участвует в твердофазной реакции с появлением  $L1_2$  фазы. Присутствие в системе дополнительных соединений, содержащих металл-стабилизатор  $L1_2$

структуры (в данном случае  $Al_2Au$ ), приводит к значительному снижению объемной доли соединения  $Ti(Al_{1-x}Au_x)_3$ , количество которого в конечных продуктах реакции составляет около 6 об. %. Следует отметить, что единственной системой, в которой тетрагональная решетка  $Al_3Ti$  полностью модифицируется в кубическую, является система с медью. В остальных сплавах по завершении процесса спекания остается непрореагировавший триалюминид титана со структурой  $D0_{22}$ .

Фазы, возникшие в результате нагрева тройных систем  $Ti-Al-Cu$ ,  $Ti-Al-Ag$  и  $Ti-Al-Au$  до 830 °С, приведены в таблицах 4.4, 4.5 и 4.6. Важно подчеркнуть, что в системах с золотом и серебром не обнаружено соединения  $TiAl$ . Можно предположить, что его формирование в данных системах подавляется из-за появления более стабильных фаз. Однако нагрев систем  $Ti-Al-Ag$  и  $Ti-Al-Au$  до 1250 °С приводит их в равновесие (рисунок 4.14). В образцах, нагретых до указанной температуры, фаза  $TiAl$  присутствует. Это означает, что ее образование сдвигается в область более высоких температур, либо для ее формирования требуется более длительная выдержка при 830 °С.

Таблица 4.4 – Фазы, формирующиеся в системе  $Ti-Al-Cu$  при нагреве до 830 °С

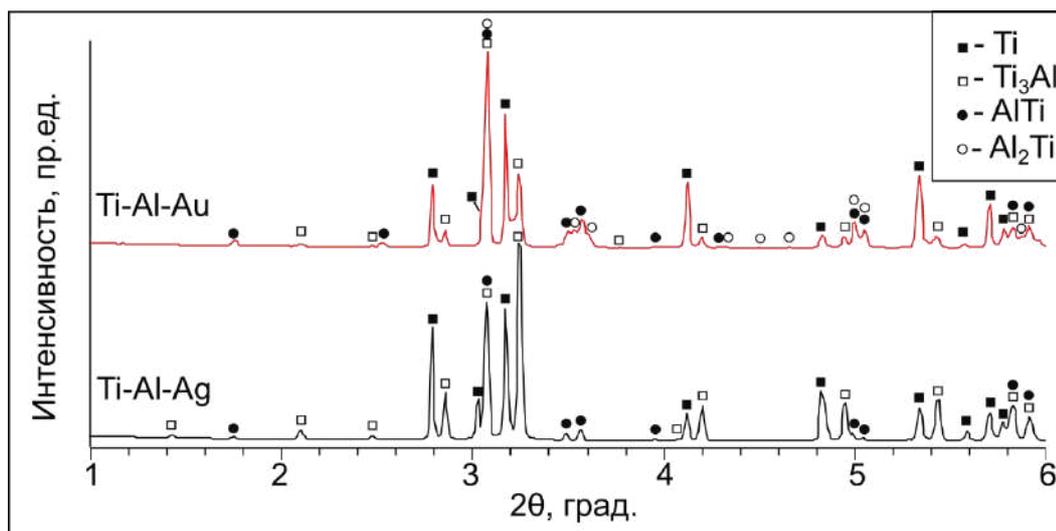
Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
$Ti$	+		+
$Ti_3Al$ , $P6_3/mmc$			+
$TiAl$ , $P4/mmm$			+
$TiAl_2$ , $I4_1/amd$			+
$TiAl_3$ , $I4/mmm$		+	
$Al-Cu$		+	
$Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$ , $Fm\bar{3}m$			+
$Al$	+		
$Cu$	+		

Таблица 4.5 – Фазы, формирующиеся в системе  $Ti-Al-Ag$  при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
$Ti$	+		+
$Ti_3Al$ , $P6_3/mmc$			+
$TiAl$ , $P4/mmm$			-
$TiAl_2$ , $I4_1/amd$			-
$TiAl_3$ , $I4/mmm$			+
$Ti(Al_{1-x}Ag_x)_3$ , $Fm\bar{3}m$			+
$Al$	+		
$Ag$	+		

Таблица 4.6 – Фазы, формирующиеся в системе *Ti-Al-Au* при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
<i>Ti</i>	+		+
<i>Ti<sub>3</sub>Al</i> , <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>			+
<i>TiAl</i> , <i>P4/mmm</i>			-
<i>TiAl<sub>2</sub></i> , <i>I4<sub>1</sub>/amd</i>			-
<i>TiAl<sub>3</sub></i> , <i>I4/mmm</i>			+
<i>Al<sub>2</sub>Au</i> , <i>Fm3m</i>			+
<i>Ti(Al<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>)<sub>3</sub></i> , <i>Fm3m</i>			+
<i>Al</i>	+		
<i>Au</i>	+		

Рисунок 4.14 – Фазовый состав трехкомпонентных смесей *Ti-Al-Ag* и *Ti-Al-Au*, нагретых до 1250 °С

#### 4.2.3 Влияние тугоплавких металлов с гранцентрированной кубической решеткой (*Ni*, *Pd*, *Pt*) на реакции в системе *Ti-Al*

В литературе отмечается, что стабилизаторами  $L1_2$  структуры триалюминида титана могут быть металлы группы никеля. В данной работе были рассмотрены тройные системы *Ti-Al-Ni*, *Ti-Al-Pd* и *Ti-Al-Pt*.

В системе *Al-Ni* при температуре 830 °С жидкая фаза соответствует содержанию *Ni* ~ 12 ат. %. Кроме того, в системе образуется ряд соединений, находящихся в твердом состоянии при указанной температуре: *NiAl<sub>3</sub>* (*Pnma*), *Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>* (три модификации со структурами  $P\bar{3}m1$ ,  $Pm\bar{3}m$ , тип *CsCl*,  $Im\bar{3}m$ ), *AlNi* ( $Pm\bar{3}m$ , тип *CsCl*) и *AlNi<sub>3</sub>* ( $Pm\bar{3}m$ , тип *Cu<sub>3</sub>Au*). Малая концентрация никеля делает образование двух последних соединений маловероятным. Карта, иллюстрирующая фазовые превращения в тройной системе с никелем приведена на рисунке 4.15, а.

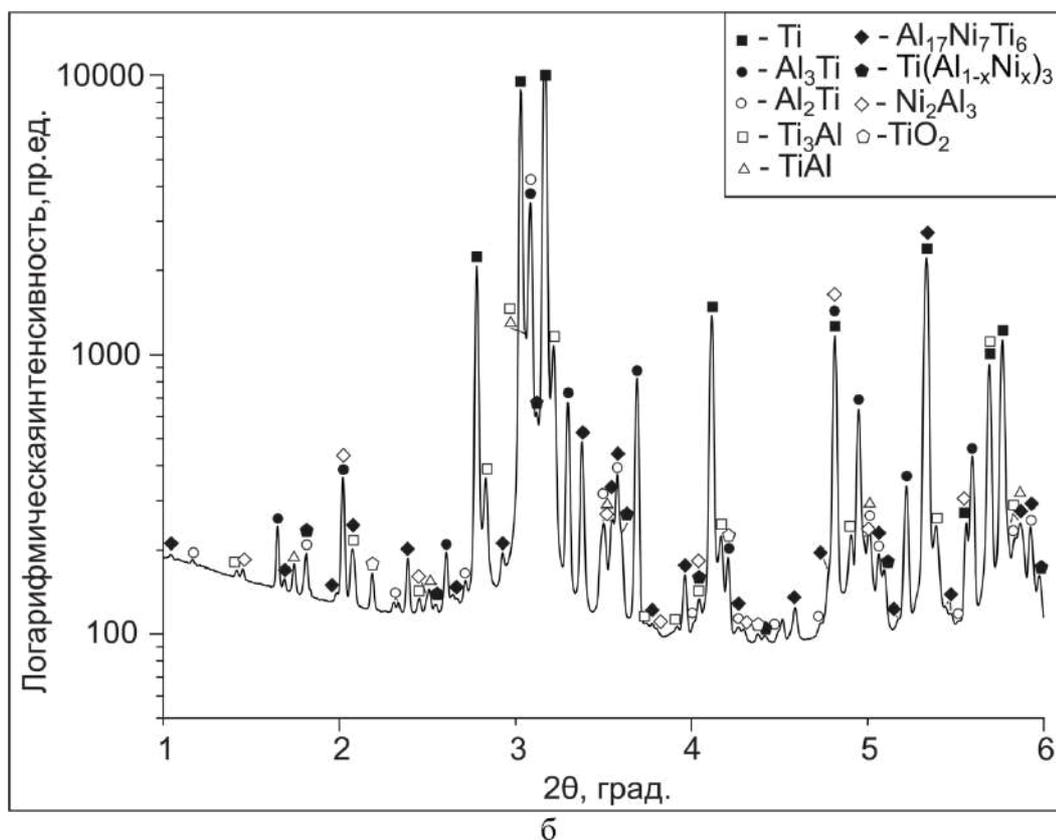
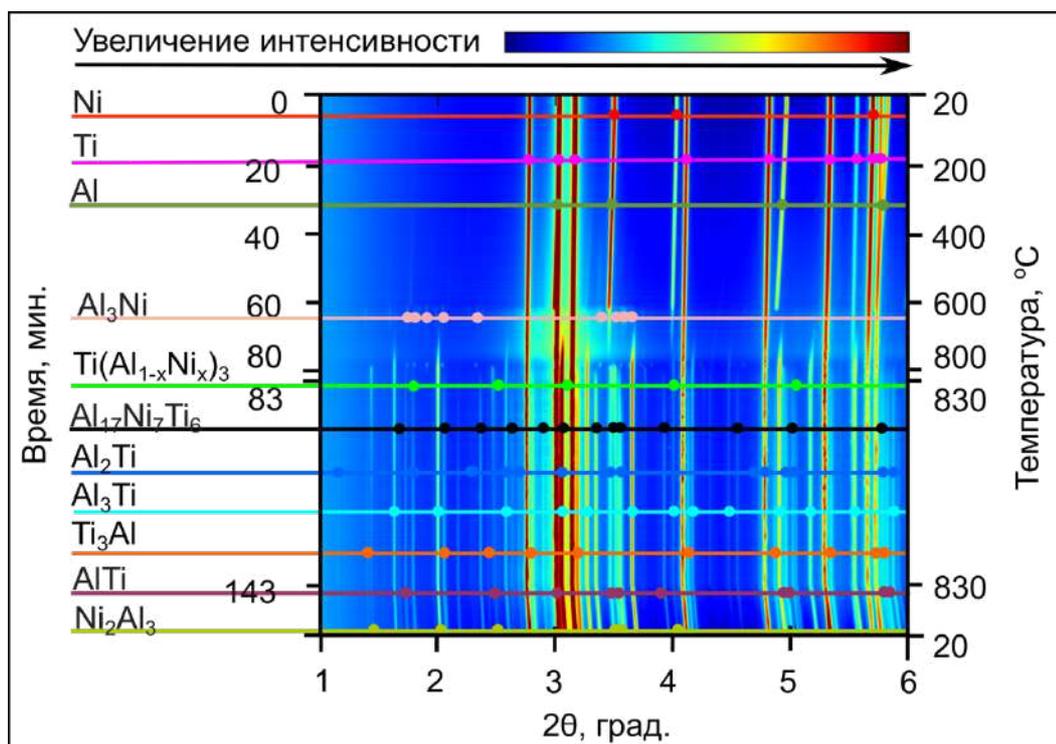


Рисунок 4.15 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, происходящие в тройной системе *Ti-Al-Ni*; б – рентгенограмма, полученная после охлаждения спеченного образца

В результате совместного спекания порошков отмеченного типа было сформировано большое количество различных фаз (рисунок 4.15, б). Часть из них являются промежуточными и участвуют в образовании других соединений на последующих этапах нагрева, а часть сохраняются в образцах после охлаждения.

Так, при совместном нагреве титана, алюминия и никеля падение интенсивности пиков, соответствующих алюминию, начинается при температуре 612 °С и продолжается до 633 °С (рисунок 4.16, а). Ослабление рефлексов, соответствующих никелю, происходит в диапазоне температур от 586 до 788 °С (рисунок 4.16, б). Этот процесс можно разделить на две стадии: на первой стадии (586 – 662 °С) падение интенсивности происходит с высокой скоростью, а на второй – процесс замедляется.

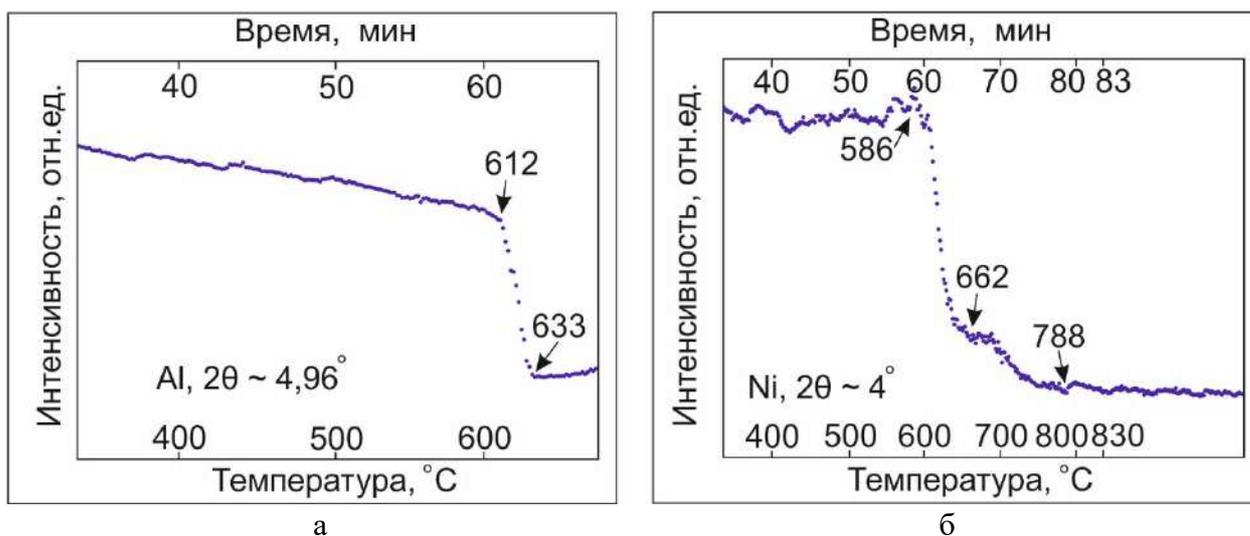


Рисунок 4.16 – Изменение интенсивности характеристических пиков с ростом температуры, соответствующих алюминию (а) и никелю (б)

Первая стадия совпадает с периодом активного формирования соединения  $Al_3Ni$  (604 – 629 °С), которое протекает в процессе твердофазного взаимодействия компонентов (рисунок 4.17, а). В этом температурном диапазоне никель начинает взаимодействовать с алюминием, образуя указанное двойное соединение. Фаза  $Al_3Ni$  присутствует в системе до 816 °С. Примерно в том же температурном диапазоне (600 – 780 °С) происходит зарождение и рост триалюминида титана с решеткой тетрагонального типа (рисунок 4.17, б). Далее интенсивность его рефлексов резко снижается (в диапазоне от 780 до 830 °С) и продолжает постепенно убывать

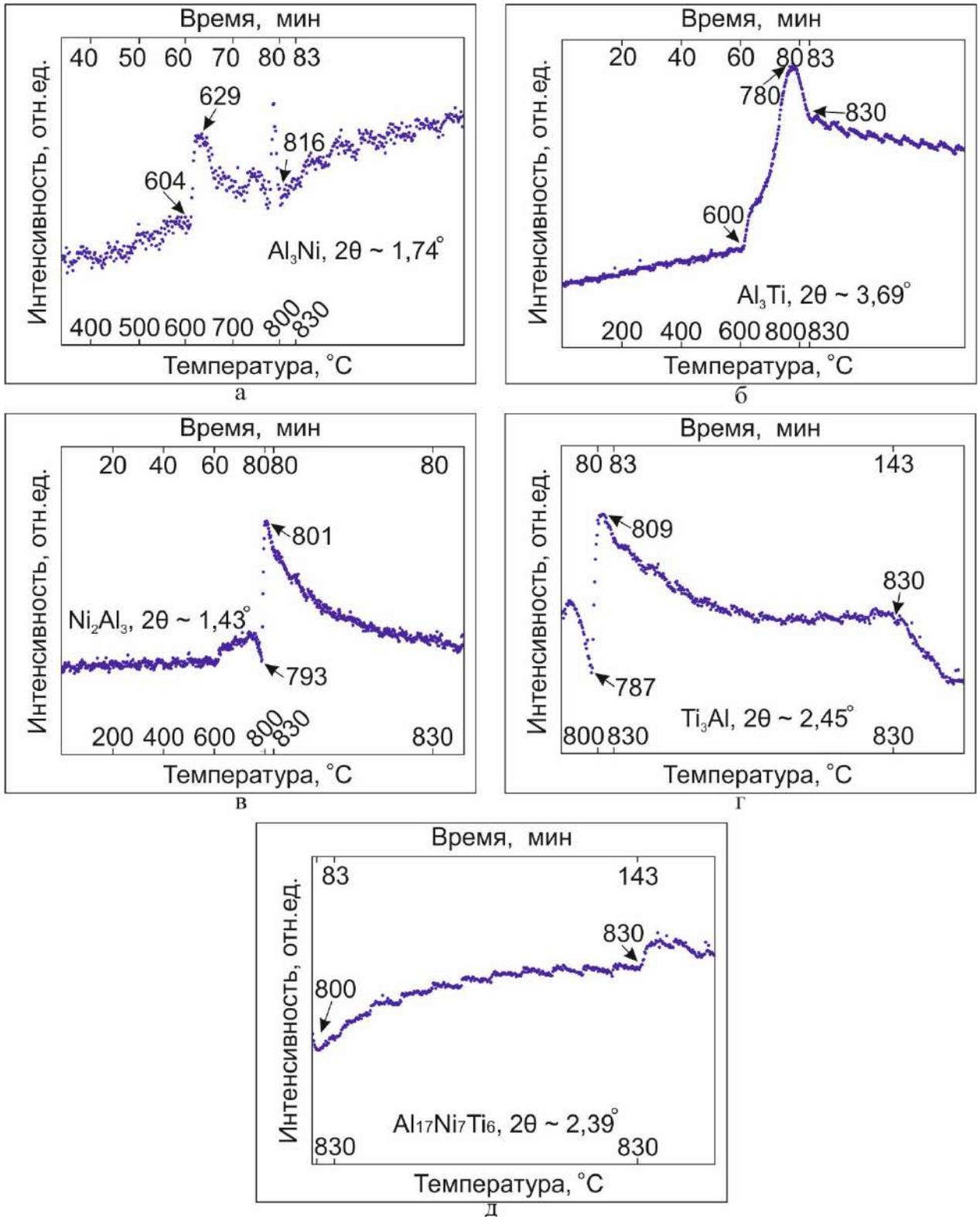


Рисунок 4.17 – Влияние температуры на изменение интенсивности характеристических пиков, соответствующих алюминию (а), соединению  $Al_3Ti$  (б), соединению  $Ni_2Al_3$  (в), соединению  $Ti_3Al$  (г), фазе  $Al_{17}Ni_7Ti_6$  (д)

вплоть до завершения реакции. При этом фаза  $Al_3Ti$  сохраняется в материале на протяжении всего процесса спекания и после охлаждения образца. Падение интенсивности рефлексов фазы  $Al_3Ti$  совпадает с началом формирования соединения  $Ni_2Al_3$  ( $P\bar{3}m1$ ) (рисунок 4.17, в), а также двойных соединений на основе алюминия и титана (рисунок 4.17, г).

Следует отметить, что интенсивность пиков фазы  $Ni_2Al_3$  стремительно убывает при нагреве материала выше  $801\text{ }^\circ\text{C}$  и выдержки его при  $830\text{ }^\circ\text{C}$ . Это дает основание полагать, что указанное соединение расходуется на формирование других фаз на основе никеля и алюминия. В данном случае речь идет о тройном соединении  $Al_{17}Ni_7Ti_6$  (кубическая фаза,  $Fm\bar{3}m$ ) (рисунок 4.17, д), пики которого появляются при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и растут вплоть до окончания процесса спекания, и  $L1_2$  твердого раствора  $Ti(Al_{1-x}Ni_x)_3$  с кубической решеткой ( $a = 3,93\text{ \AA}$ ).

Следует отметить, что интенсивность рефлексов  $Ti(Al_{1-x}Ni_x)_3$ , так же как и соединений  $Al_2Ti$  и  $AlTi$ , настолько низка, что построить профиль ее изменения при нагреве и охлаждении оказалось невозможным. Однако присутствие этих фаз было надежно зафиксировано при анализе дифрактограмм, построенных в координатах « $2\theta$  – логарифмическая интенсивность» (рисунок 4.15, б). Учитывая это, точно описать последовательность реакций, как и начало формирования триалюминида титана с кубической решеткой  $Ti(Al_{1-x}Ni_x)_3$  весьма затруднительно. Однако, опираясь на карту фазовых превращений, можно полагать, что  $Ti(Al_{1-x}Ni_x)_3$  начинает формироваться в процессе выдержки образца при  $830\text{ }^\circ\text{C}$ .

Таким образом, несмотря на то, что в рассмотренной выше системе была сформирована кубическая модификация триалюминида титана, его объемная доля крайне низка, а процесс спекания сопровождается образованием большого количества побочных продуктов реакции.

Последовательность фазовых превращений и взаимодействия продуктов реакции в тройной системе можно представить следующим образом (рисунок 4.18). Преобразования начинаются со взаимодействия чистых компонентов, которые формируют фазы  $Al_3Ni$  и  $Al_3Ti$ . Далее, возникшие интерметаллиды, взаимодействуя друг с другом и с титаном, формируют ряд двойных соединений:  $Al_2Ti$ ,  $AlTi$ ,  $Ti_3Al$

и  $Ni_2Al_3$ . Вероятно, алюминий, входящий в состав  $Al_3Ni$ , на этой стадии частично расходуется на формирование соединений титана с алюминием, что приводит к образованию обедненной алюминием фазы ( $Ni_2Al_3$ ). На следующем этапе интерметаллид  $Ni_2Al_3$  реагирует с триалюминидом титана  $Al_3Ti$  и титаном, образуя тройные соединения:  $Ti(Al_{1-x}Ni_x)_3$  и  $Al_{17}Ni_7Ti_6$ .

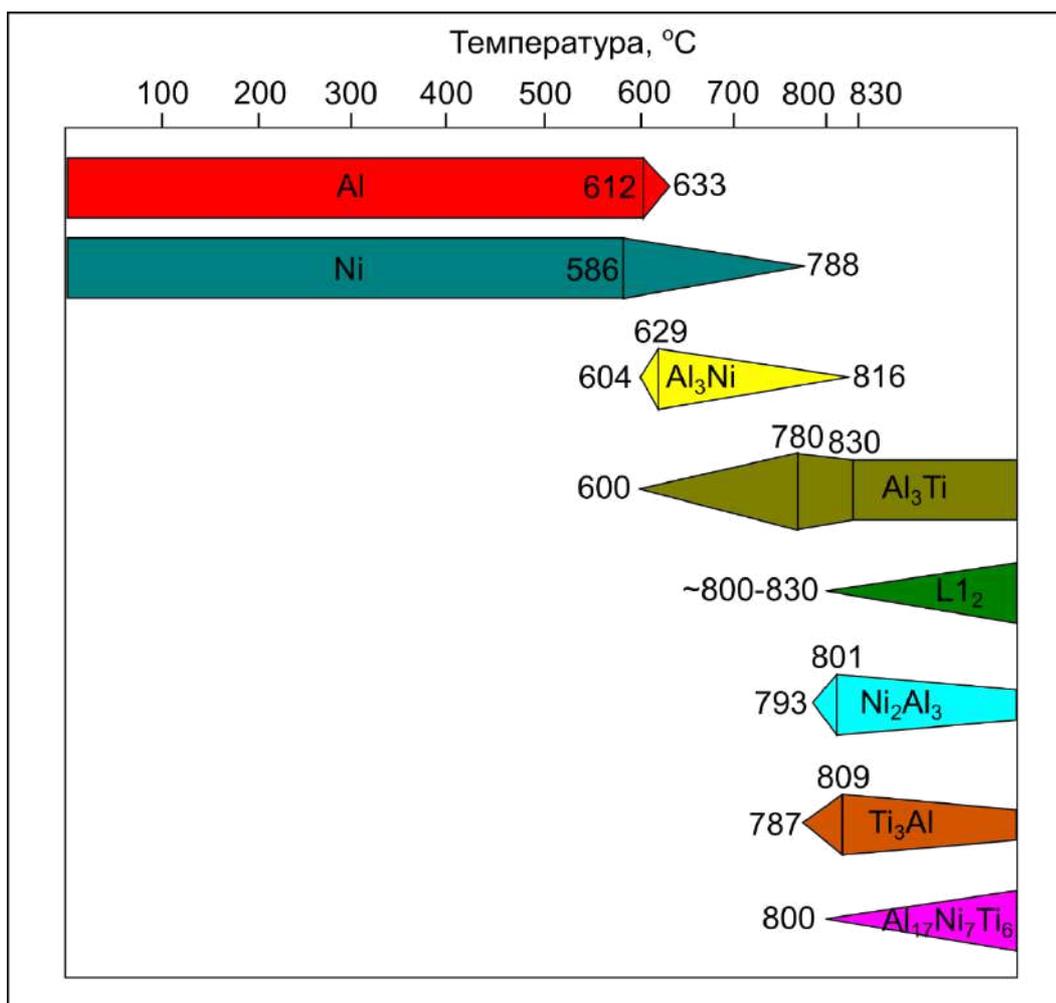


Рисунок 4.18 – Последовательность фазовых преобразований в тройной системе  $Ti-Al-Ni$  при нагреве до 830 °C (цветные фигуры дают представление о температурных диапазонах, в которых присутствуют соответствующие фазы)

По данным работы [326] оба двойных соединения -  $Al_3Ni$  и  $Ni_2Al_3$  - являются промежуточными фазами, которые в двойной системе  $Al-Ni$  возникают в первую очередь. Их образованию способствует высокая диффузионная подвижность атомов алюминия, расходуемого на формирование соединения с максимальным содержанием алюминия ( $Al_3Ni$ ). При повышении температуры фаза  $Al_3Ni$ , реагируя с титаном, отдает алюминий, концентрация никеля в соединении повышается и при

достижении предельных концентрационных соотношений формируется фаза  $Ni_2Al_3$ . Это подтверждается также попутным образованием тройного соединения  $Al_{17}Ni_7Ti_6$ .

Поскольку триалюминид титана с кубической структурой был сформирован в тройной системе  $Ti-Ni-Al$ , его образование ожидали также и в других системах на базе  $Ti-Al$ , в которые добавляли элементы группы никеля.

В системе  $Al-Pd$  при 830 °С жидкая фаза присутствует до концентрации  $Pd \sim 20$  ат. %. Эвтектическое плавление в ней наблюдается при 615 °С и концентрации  $Pd \sim 8$  ат. %. Помимо жидкой фазы при 830 °С в системе также присутствуют твердые соединения:  $Pd_2Al_3$  ( $P\bar{3}m1$ , тип  $Ni_2Al_3$ ),  $PdAl$  (в трех модификациях:  $Pm\bar{3}m$ , тип  $CsCl$ ,  $P2_13$  в условиях избытка алюминия, а также  $R\bar{3}$ ),  $AlPd_3$  ( $Pmc2_1$ ),  $AlPd_2$  ( $Pnma$ ),  $Al_3Pd_5$  ( $Pbam$ ).

Ниже проанализированы результаты взаимодействия компонентов тройной системы  $Ti-Al-Pd$  (рисунок 4.19, а, рисунок 4.20). Первым в анализируемом материале (рисунок 4.20, а) формируется соединение  $Al_3Pd_2$ , которое растворяется в жидком алюминии, а далее вновь кристаллизуется в интервале температур от 744 до 753 °С (рисунок 4.20, б). При последующем повышении температуры интенсивность его рефлексов плавно снижается и фиксируется на стабильном уровне при температуре выдержки. Кроме того, в системе с палладием реакции развиваются с образованием еще одного двойного соединения –  $Al_3Pd$  (рисунок 4.20, в), которое появляется практически одновременно с фазой  $Al_3Ti$  (586 – 591 °С) (рисунок 4.20, г). Реакции, приводящие к формированию двойных соединений на начальных этапах спекания, согласно фазовым диаграммам, развиваются в твердой фазе. Плавление начинается только при 618 °С с эвтектической реакции между алюминием и палладием при концентрации палладия 7 ат. %. Интенсивность рефлексов  $Al_3Pd$  продолжает расти до 641 °С, а в интервале температур от 739 до 772 °С (в пределах которого лежит повышение интенсивности пиков  $Al_3Pd_2$ ) снижается до уровня фона.

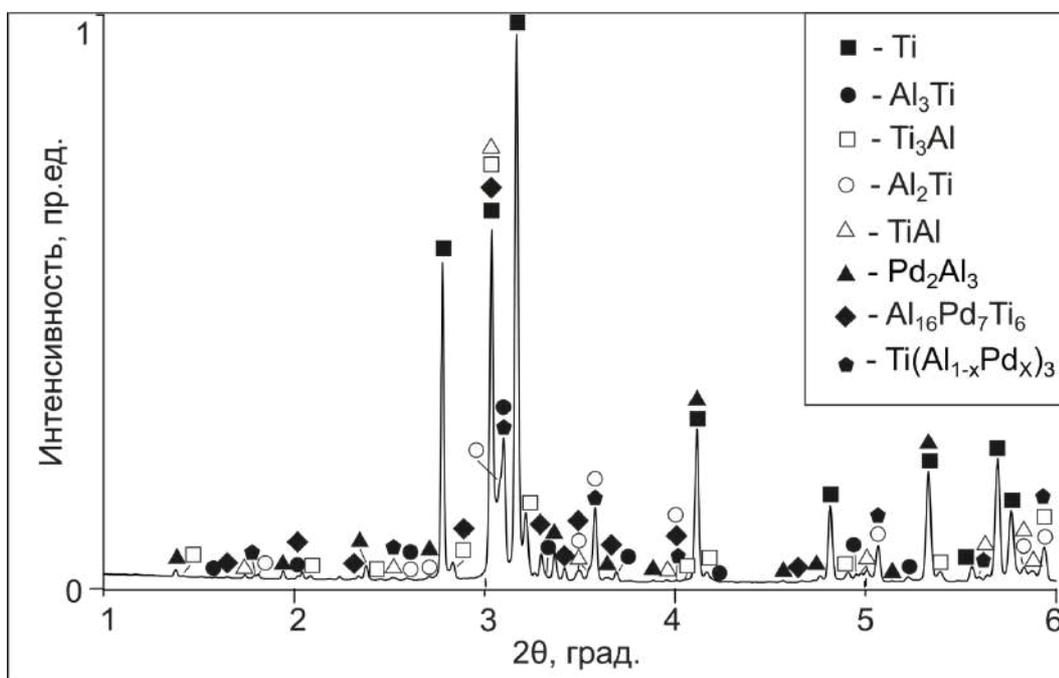
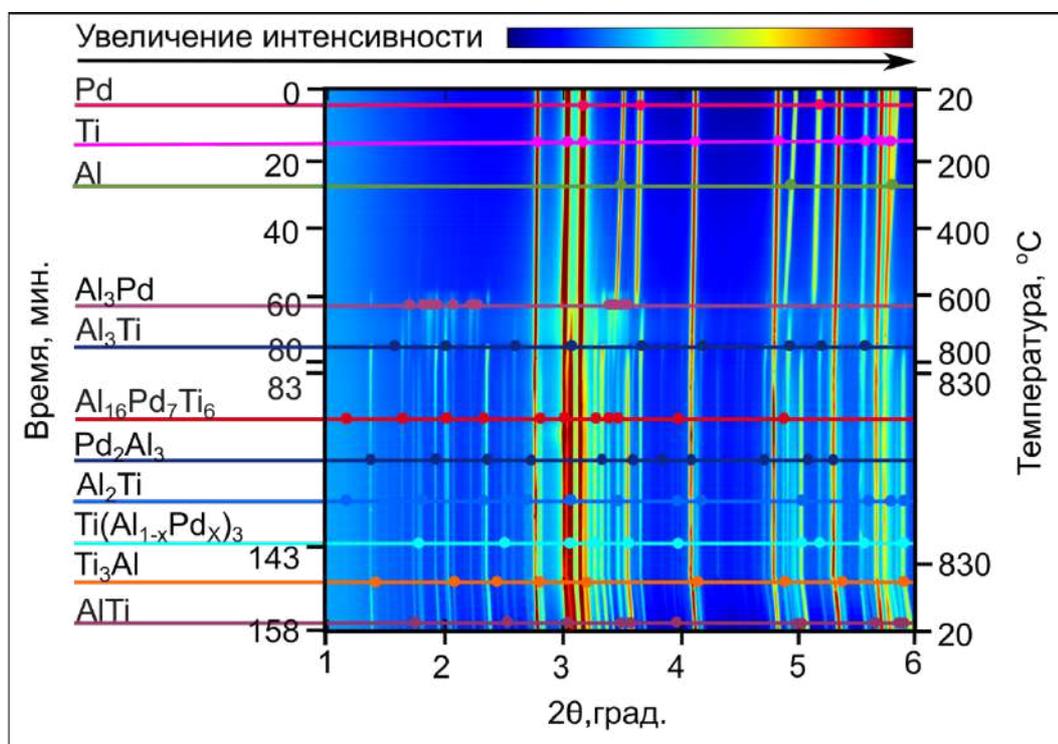


Рисунок 4.19 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, происходящие в тройной системе *Ti-Al-Pd*; б – рентгенограмма, полученная при исследовании спеченного и охлажденного образца

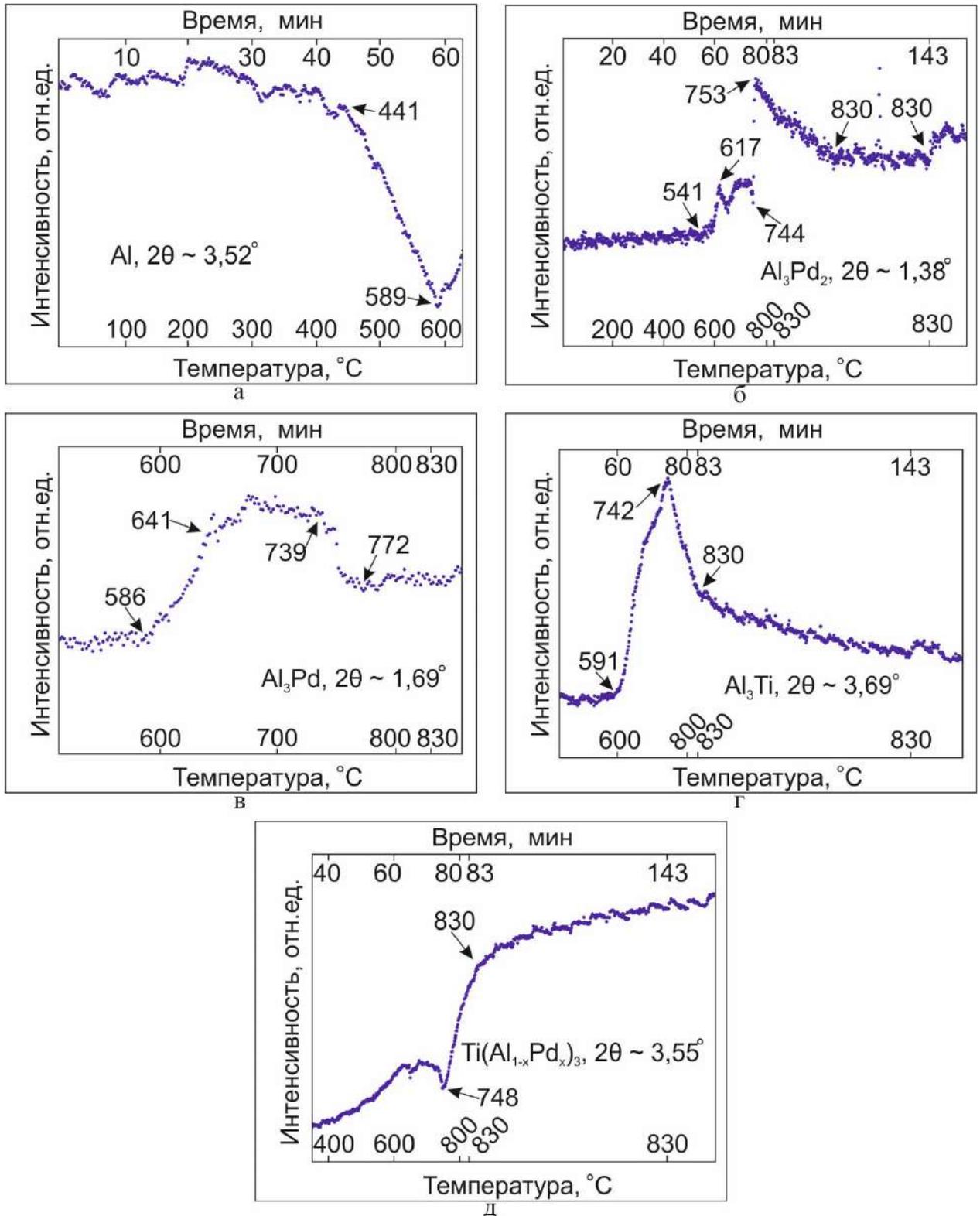


Рисунок 4.20 – Влияние температуры на изменение интенсивности характеристических пиков, соответствующих алюминию (а), соединению  $Al_3Pd_2$  (б), фазе  $Al_3Pd$  (в), соединению  $Al_3Ti$  (г), соединению  $Ti(Al_{1-x}Pd_x)_3$  (д)

Примерно этой же температуре (742 °С) соответствует резкое падение интенсивности рефлексов  $Al_3Ti$ , продолжающееся до 830 °С. Далее их интенсивность плавно снижается вплоть до завершения процесса спекания. Снижению интенсивности рефлексов всех отмеченных выше соединений сопутствует активный рост пиков  $L1_2$  твердого раствора  $Ti(Al_{1-x}Pd_x)_3$  ( $a = 3,977 \text{ \AA}$ ), который наблюдается в интервале температур от 748 до 830 °С (рисунок 4.20, д).

В процессе изотермической выдержки смеси при 830 °С интенсивность ее рефлексов продолжает расти. Помимо отмеченных выше соединений в условиях длительной выдержки (1 час) в системе также было сформировано множество двойных соединений на основе алюминия и титана ( $Ti_3Al$ ,  $AlTi$ ,  $Al_2Ti$ ), а также тройное соединение  $Al_{16}Pd_7Ti_6$  (рисунок 4.20, б). Вследствие слабой интенсивности рефлексов отмеченных выше фаз и их взаимного перекрытия достоверно установить последовательность реакций при нагреве данной системы до 830 °С и выдержке ее при этой температуре не удалось. Однако, можно предположить, что в образовании соединения  $Ti(Al_{1-x}Pd_x)_3$  участвуют две фазы -  $Al_3Ti$  и  $Al_3Pd_2$ . В свою очередь, на повторное формирование соединения  $Al_3Pd_2$  тратится возникшая ранее фаза -  $Al_3Pd$ .

Ниже анализируется последовательность преобразований, происходящих в тройной системе  $Al-Pd-Ti$  (рисунок 4.21). На первом этапе взаимодействия кристаллизуются фазы  $Al_3Pd_2$  (которая растворяется и претерпевает перекристаллизацию) и  $Al_3Pd$ . Алюминий, взаимодействуя с титаном, формирует соединение  $Al_3Ti$ . Далее из жидкого раствора алюминия и палладия, вероятно, при участии соединения  $Al_3Pd$  вновь кристаллизуется фаза  $Al_3Pd_2$ , которая, взаимодействуя с триалюминидом титана и титаном, формирует тройные соединения  $Ti(Al_{1-x}Pd_x)_3$  и  $Al_{16}Pd_7Ti_6$ . На последнем этапе триалюминид титана, реагируя с титаном, формирует другие двойные алюминиды титана ( $Ti_3Al$ ,  $Al_2Ti$  и  $AlTi$ ), сохраняясь в образце до завершения процесса спекания.

При температуре 830 °С и концентрации ~ 7-8 ат. %  $Pt$  в системе  $Al-Pt$  наблюдается формирование жидкой фазы. Кроме того, при указанной температуре ряд интерметаллидов находится в твердофазном состоянии:  $Pt_8Al_{21}$  ( $I4_1/a$ ),  $PtAl_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ),  $Pt_2Al_3$  ( $P\bar{3}m1$ ),  $PtAl$  ( $P2_13$ ), а также другие, более обогащенные платиной

фазы [327]. При температуре до 806 °С в системе присутствует также относительно легкоплавкое соединение  $Pt_5Al_{21}$  (или  $PtAl_4 - F\bar{4}3m$ ).

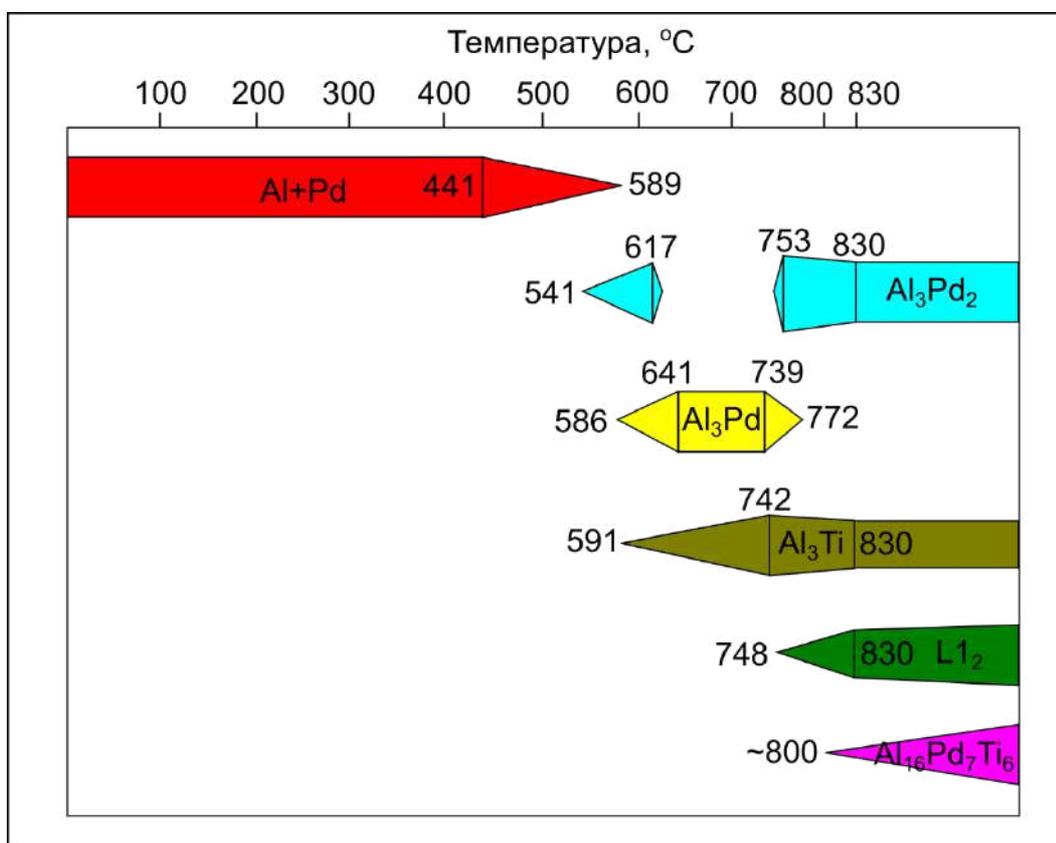
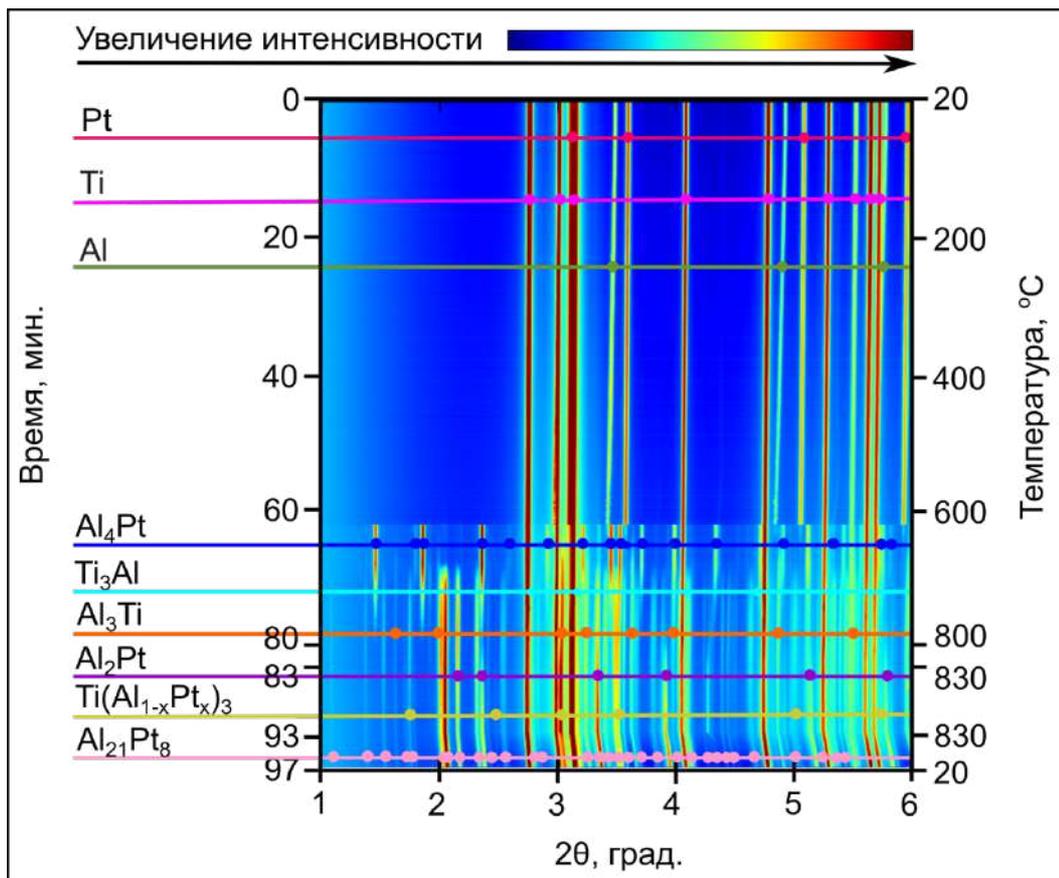
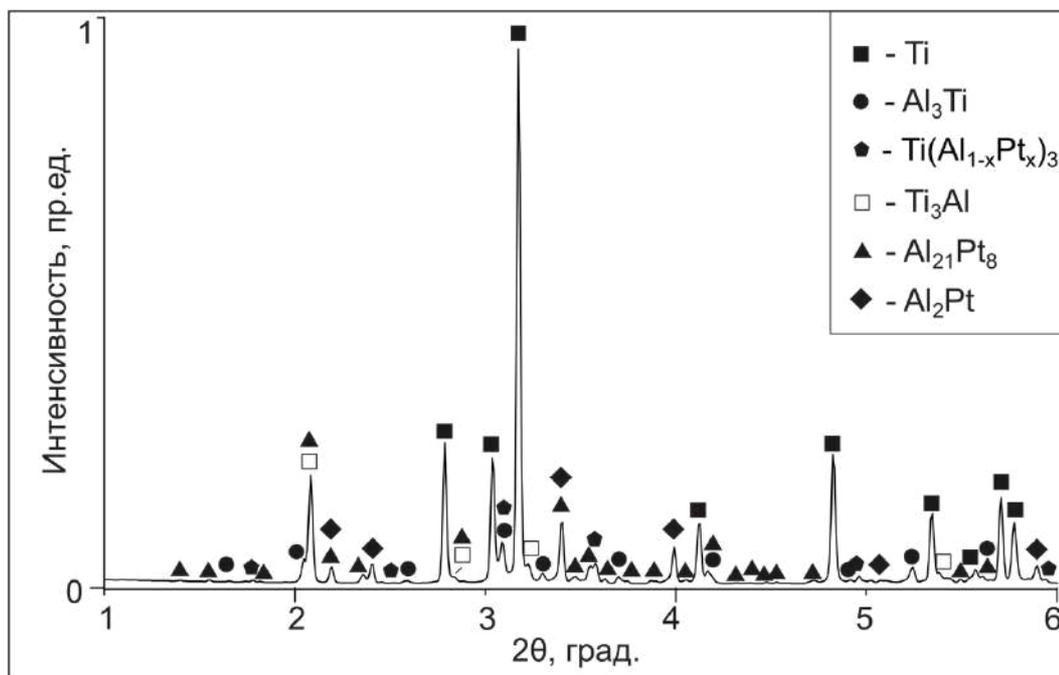


Рисунок 4.21 – Последовательность фазовых преобразований в тройной системе  $Ti-Al-Pd$  при нагреве до 830 °С (цветные фигуры дают представление о температурных диапазонах, в которых присутствуют соответствующие фазы)

При анализе данных синхротронных исследований в системе  $Ti-Al-Pt$  точную температуру, при которой интенсивность пиков алюминия и платины начинает снижаться, установить не удалось, поскольку часть дифракционных картин, соответствующих этому моменту времени, не была зарегистрирована детектором (рисунок 4.22, а). Однако уже при 621 °С рефлексы обоих элементов отсутствуют в системе (рисунок 4.23, а). При этой же температуре кристаллизуется промежуточное соединение –  $Al_4Pt$ , которое в системе присутствует до 674 °С (рисунок 4.23, в), и формируется соединение  $Al_3Ti$ , максимум интенсивности пиков которого приходится на 681 °С (рисунок 4.23, б). Снижение интенсивности пиков  $Al_3Ti$  и  $Al_4Pt$  соответствует началу роста рефлексов кубической фазы  $Ti(Al_{1-x}Pt_x)_3$  (681 °С) с параметром ячейки при комнатной температуре – 3,962 Å (рисунок 4.23, г) и соединения



а



б

Рисунок 4.22 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, развивающиеся в тройной системе *Ti-Al-Pt*; б – рентгенограмма, полученная после охлаждения спеченного образца

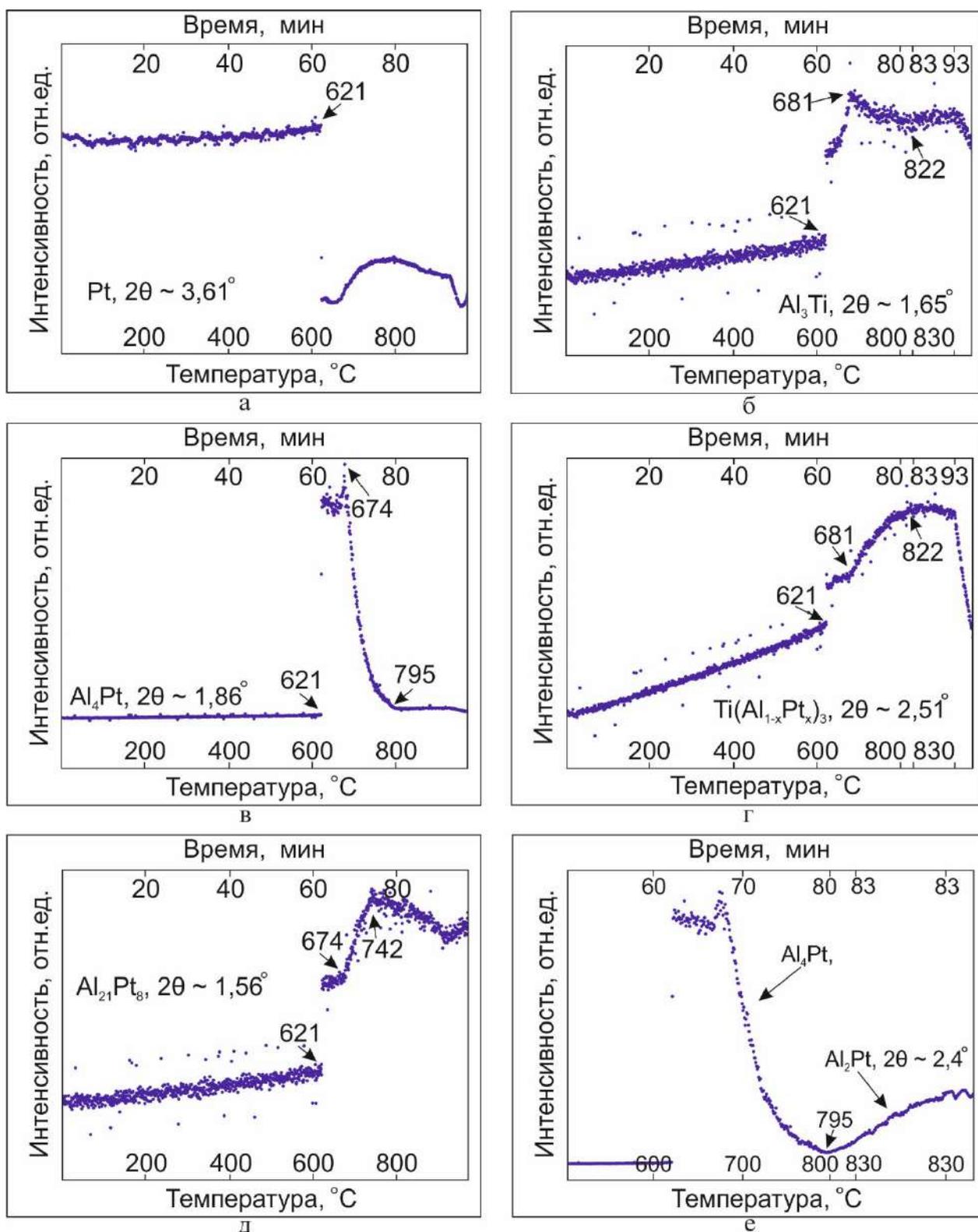


Рисунок 4.23 – Влияние температуры нагрева на изменение интенсивности характеристических пиков, соответствующих платине (а), соединению  $Al_3Ti$  (б), фазе  $Al_4Pt$  (в), соединению  $Al_5PtTi_2$  (г), соединению  $Al_{11}Pt_8$  (д), фазе  $Al_2Pt$  (е)

$Al_{21}Pt_8$  (674 °С, рисунок 4.23, д), интенсивность рефлексов которого возрастает до 742 °С. Далее интенсивность этих пиков незначительно снижается. Интенсивность рефлексов  $Ti(Al_{1-x}Pt_x)_3$  возрастает вплоть до начала процесса охлаждения, при котором падает общая интенсивность рентгенограмм. После того, как интенсивность рефлексов  $Al_4Pt$  снижается до уровня фона (795 °С), в системе формируется соединение  $Al_2Pt$ , которое сохраняется до окончания процесса спекания (рисунок 4.23, е). Помимо отмеченных фаз в анализируемом материале появляется также соединение  $Ti_3Al$ .

Таким образом, реакции в системе развиваются в следующей последовательности (рисунок 4.24). На первом этапе при взаимодействии платины и алюминия кристаллизуется фаза  $Al_4Pt$ , а алюминий, взаимодействуя с титаном, формирует соединение  $Al_3Ti$ . Далее возникшие двойные соединения, взаимодействуя друг с другом (и, возможно, с титаном), формируют две новые фазы  $Ti(Al_{1-x}Pt_x)_3$  и  $Al_{21}Pt_8$ . При этом триалюминид титана  $Al_3Ti$  сохраняется в системе вплоть до охлаждения. Соединение  $Al_4Pt$  полностью расходуется в процессе реакции, после чего в системе образуется фаза  $Al_2Pt$ .

Следует отметить, что появлению  $Al_2Pt$  предшествует снижение интенсивности пиков соединения  $Al_{21}Pt_8$ , что может свидетельствовать о частичном расходовании последнего на зарождение и рост фазы  $Al_2Pt$ . Вероятно, что последняя из указанных фаз формируется посредством медленного взаимодействия  $Al_{21}Pt_8$  с титаносодержащими соединениями в процессе твердофазной реакции, высвобождая алюминий. На завершающем этапе триалюминид титана, реагируя с титаном, формирует богатое титаном соединение  $Ti_3Al$ .

Следует отметить, что максимальная интенсивность рефлексов на конечном этапе спекания материалов соответствует тугоплавким соединениям  $Al_{21}Pt_8$  и  $Al_2Pt$ . При этом рефлексы от  $Ti(Al_{1-x}Pt_x)_3$  являются довольно слабыми. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что платина, хоть и способна модифицировать структуру триалюминида титана, не может быть признана эффективной легирующей добавкой.

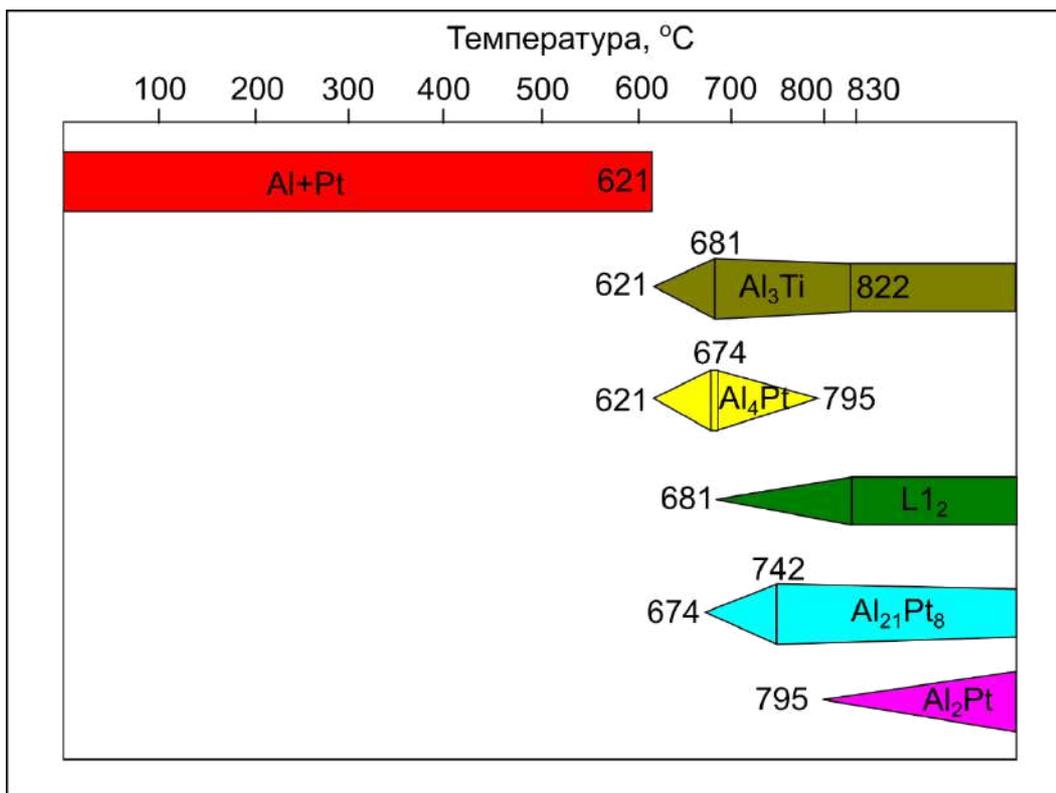


Рисунок 4.24 – Последовательность фазовых преобразований в тройной системе *Ti-Al-Pt* при нагреве до 830 °С (цветные фигуры дают представление о температурных диапазонах, в которых присутствуют соответствующие фазы)

Подводя итоги анализа реакций, развивающихся в тройных системах *Al-Ti-M*, содержащих металл *M* подгруппы никеля, и продуктов, получаемых после охлаждения образцов, нагретых до 830 °С (таблица 4.7-4.9), можно отметить следующее. Сначала в системе с никелем формируется относительно легкоплавкое соединение  $Al_3Ni$ , которое далее участвует в формировании тройных соединений:  $L_{12}$  твердого раствора на базе  $Al_3Ti$  и тройного соединения с кубической решеткой –  $Al_{17}Ni_7Ti_6$ . В системе с палладием в первую очередь образуется фаза  $Pd_2Al_3$ , которая претерпевает перекристаллизацию с образованием легкоплавкой промежуточной фазы –  $Al_3Pd$ , участвующей далее в формировании тройных соединений (фазы  $L_{12}$  и  $Al_{16}Pd_7Ti_6$ ). Несмотря на то, что отмеченные тройные соединения ( $Al_{17}Ni_7Ti_6$  и  $Al_{16}Pd_7Ti_6$ ) относятся к одной и той же пространственной группе, их символы Пирсона различны ( $cF144$  и  $cF120$  соответственно). Кроме отмеченных фаз, никель и палладий в анализируемых системах содержатся также и в соединениях  $Ni_2Al_3$  и  $Pd_2Al_3$ , которые по кристаллической структуре являются абсолютно идентичными. В системе, содержащей платину, также формируется фаза с низкой температурой

плавления  $Al_4Pt$ , которая при дальнейшем нагреве тратится на формирование  $L_{12}$  твердого раствора на базе  $Al_3Ti$ , являющегося единственным тройным соединением в материале. Помимо  $Ti(Al_{1-x}Pt_x)_3$  платину содержат также двойные соединения  $Al_{21}Pt_8$  и  $Al_2Pt$ , которые выделяется почти одновременно с  $L_{12}$  твердым раствором.

Таблица 4.7 – Фазы, формирующиеся в системе  $Ti-Al-Ni$  при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
$Ti$	+		+
$Ti_3Al, P6_3/mmc$			+
$TiAl, P4/mmm$			+
$TiAl_2, I4_1/amd$			+
$TiAl_3, I4/mmm$			+
$Al_3Ni, Pnma$		+	
$Ni_2Al_3, P3m1$			+
$Al_{17}Ni_7Ti_6, Fm\bar{3}m$			+
$Ti(Al_{1-x}Ni_x)_3, Fm\bar{3}m$			+
$Al$	+		
$Ni$	+		

Таблица 4.8 – Фазы, формирующиеся в системе  $Ti-Al-Pd$  при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
$Ti$	+		+
$Ti_3Al, P6_3/mmc$			+
$TiAl, P4/mmm$			+
$TiAl_2, I4_1/amd$			+
$TiAl_3, I4/mmm$			+
$Al_3Pd, Pna2_1$		+	
$Pd_2Al_3, P3m1$			+
$Al_{16}Pd_7Ti_6, Fm\bar{3}m$			+
$Ti(Al_{1-x}Pd_x)_3, Fm\bar{3}m$			+
$Al$	+		
$Pd$	+		

Таблица 4.9 – Фазы, формирующиеся в системе  $Ti-Al-Pt$  при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
$Ti$	+		+
$Ti_3Al, P6_3/mmc$			+
$TiAl, P4/mmm$			-
$TiAl_2, I4_1/amd$			-
$TiAl_3, I4/mmm$			+
$Al_4Pt, F\bar{4}3m$		+	
$Al_2Pt, Fm\bar{3}m$			+
$Al_{21}Pt_8, I4_1/a$			+
$Ti(Al_{1-x}Pt_x)_3, Fm\bar{3}m$			+
$Al$	+		
$Pt$	+		

Следует отметить, что соединение  $TiAl$  было обнаружено только в системах с никелем и палладием, которые подвергались выдержке при 830 °С в течение часа,

в то время как в системе с платиной, которая выдерживалась при максимальной температуре в течение 10 минут, алюминид титана  $TiAl$  сформирован не был. Этот факт свидетельствует в пользу предположения, сделанного при анализе систем  $Ti-Al-Au$  и  $Ti-Al-Ag$ , о том, что для образования фазы  $TiAl$  в тройных системах требуется более длительный нагрев.

Взаимодействие компонентов в системах с металлами, обладающими ГЦК решеткой, протекает, вероятно, по следующей схеме. Легирующая добавка ограничено растворяется в алюминии. В какой-то момент раствор становится пересыщенным, и происходит кристаллизация легкоплавких соединений  $M-Al$  с составом, обогащенным по алюминию. Такие соединения формируются при добавлении в систему меди и металлов группы никеля. В случае добавления меди легкоплавкое соединение далее растворяется в жидкости, из которой кристаллизуется  $L1_2$  твердый раствор, а легкоплавкие двойные соединения  $Al-M$  (где  $M$  – металл группы никеля) участвуют в формировании более тугоплавких фаз  $Al-M$ , которые в свою очередь частично расходуются на формирование  $L1_2$  структуры. Исключением являются системы с платиной, где  $L1_2$  твердый раствор формируется непосредственно при взаимодействии легкоплавкого соединения с  $Al_3Ti$ . В случае золота тугоплавкое соединение выпадает из жидкости, без появления промежуточных легкоплавких соединений. Если промежуточных двойных соединений типа  $Al-M$  не образуется, как например в случае системы  $Ti-Al-Ag$ , то взаимодействие алюминия с титаном происходит с включением в структуру  $TiAl_3$  серебра, содержащегося в жидком растворе алюминия, что приводит к образованию твердого раствора со структурой  $L1_2$ . Различные двойные и тройные соединения, содержащие легирующий элемент, могут формироваться как вследствие твердофазной реакции фаз на основе алюминия и легирующего элемента с  $TiAl_3$ , так и частично растворяясь и перекристаллизовываясь вновь в жидкости переменного состава. В пользу последней версии говорит тот факт, что в системе с золотом наблюдаются колебания концентрации  $AuAl_2$ .

Таким образом, в системах может наблюдаться два или три параллельных процесса фазообразования:

1) частичное растворение титана в жидком алюминии и кристаллизация фазы  $TiAl_3$  из раствора, а также дальнейшее взаимодействие соединения  $TiAl_3$  с титаном с образованием интерметаллидов ( $Ti-Al$ ), обогащённых титаном;

2) растворение переходного металла в алюминии до предельной концентрации; кристаллизация фазы  $Al-M$ , наиболее обогащенной алюминием, а также тройного твердого раствора  $Ti(M_{x-1}Al_x)_3$  типа  $L1_2$  непосредственно из жидкости или при взаимодействии двойных соединений  $Al-M$  и  $Al-Ti$ ;

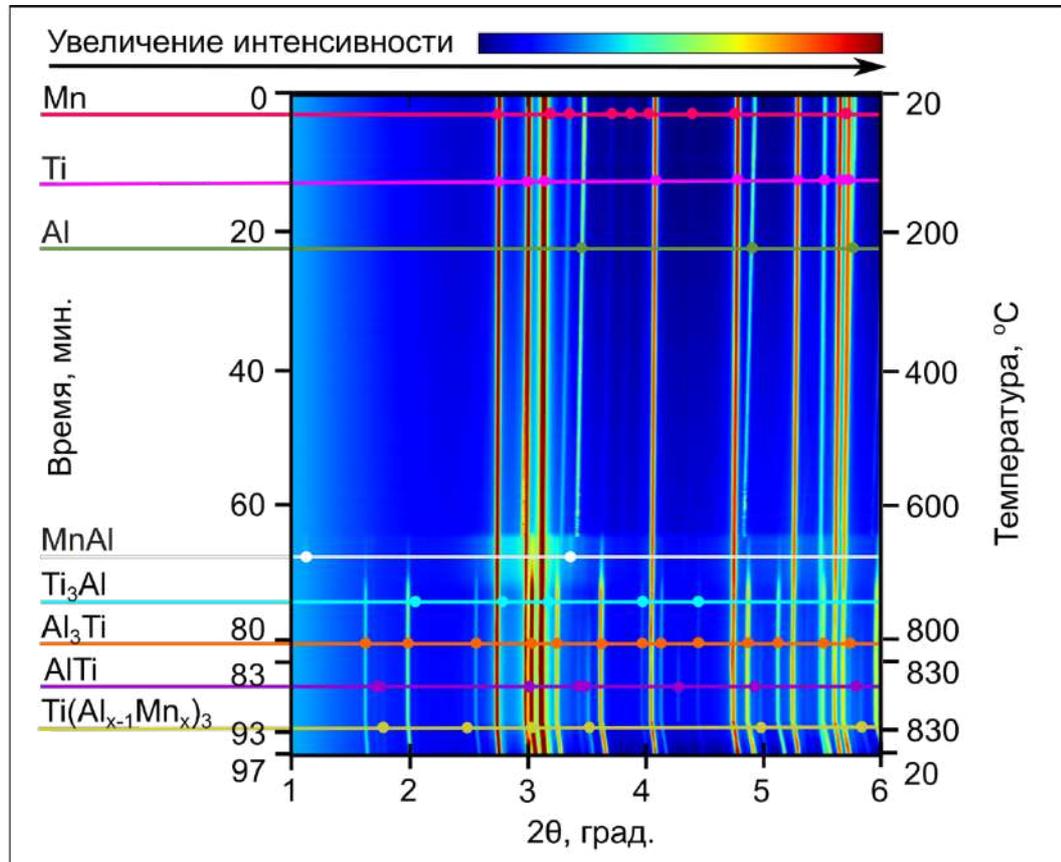
3) твердофазный и/или жидкофазный процесс перераспределения алюминия между  $M-Al$  и  $Ti-Al$  интерметаллидами с образованием менее обогащенных алюминием тугоплавких фаз  $M-Al-(Ti)$ .

#### 4.2.4 Влияние легкоплавких металлов с объемно-центрированной кубической решеткой ( $Mn, Fe, Co$ ) на реакции в системе $Ti-Al$

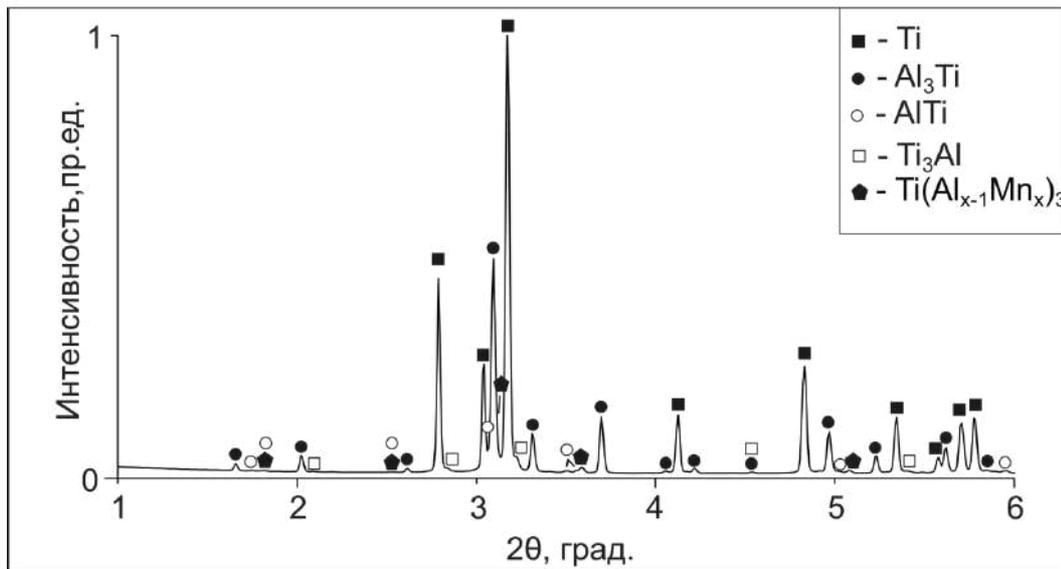
Особенность, которую следует отметить перед рассмотрением тройных систем, содержащих легкоплавкие металлы с ОЦК решеткой, заключается в том, что в целом температуры их плавления выше, по сравнению с легкоплавкими ГЦК материалами, что может в определенной степени повлиять на ход реакции.

В системе  $Al-Mn$  с содержанием марганца  $\sim 1$  ат. % плавление материала происходит при  $658$  °С. Жидкость присутствует при содержании марганца до  $\sim 11$  ат. %. В двойной системе формируется легкоплавкое соединение  $Al_6Mn$  ( $Ccmm$ ). Кроме того, возможно образование ряда тугоплавких соединений, среди которых имеются обогащенные алюминием фазы:  $Al_4Mn$  ( $P6_3/mmc$ ),  $Mn_4Al_{11}$  ( $P\bar{1}$ ),  $Al_8Mn_5$  ( $R3m$ ) и др. Следовательно, в процессе взаимодействия элементов в тройной системе можно ожидать формирования двойных промежуточных соединений.

При нагреве тройной системы  $Ti-Al-Mn$  реакция начинается с плавления алюминия (рисунки 4.25, 4.26, а), формирования промежуточной фазы, которая, вероятнее всего, является легкоплавким соединением на основе алюминия и марганца (условно обозначим его  $Al-Mn$ ) (рисунок 4.26, б), а также соединения  $Al_3Ti$  с тетрагональной решеткой (рисунок 4.26, в). Начало отмеченных выше реакций



а



б

Рисунок 4.25 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения в тройной системе *Ti-Al-Mn*; б – рентгенограмма, полученная после охлаждения спеченного материала

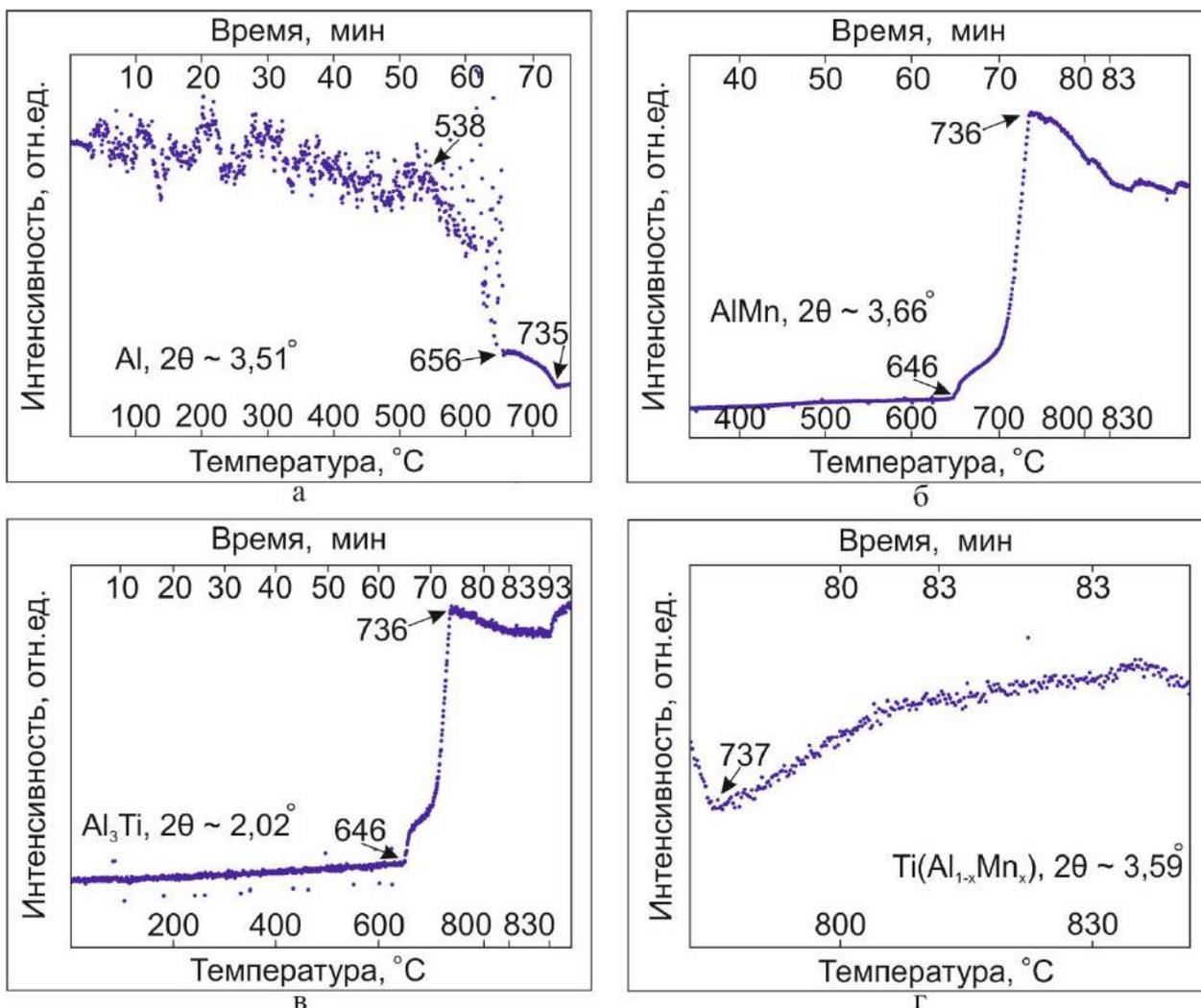


Рисунок 4.26 – Влияние температуры на интенсивность характеристических пиков, соответствующих алюминию (а), соединению  $AlMn$  (б), соединению  $Al_3Ti$  (в), соединению  $Ti(Mn_{x-1}Al_x)_3$  (г), фазе  $Al_2Ti$  (д)

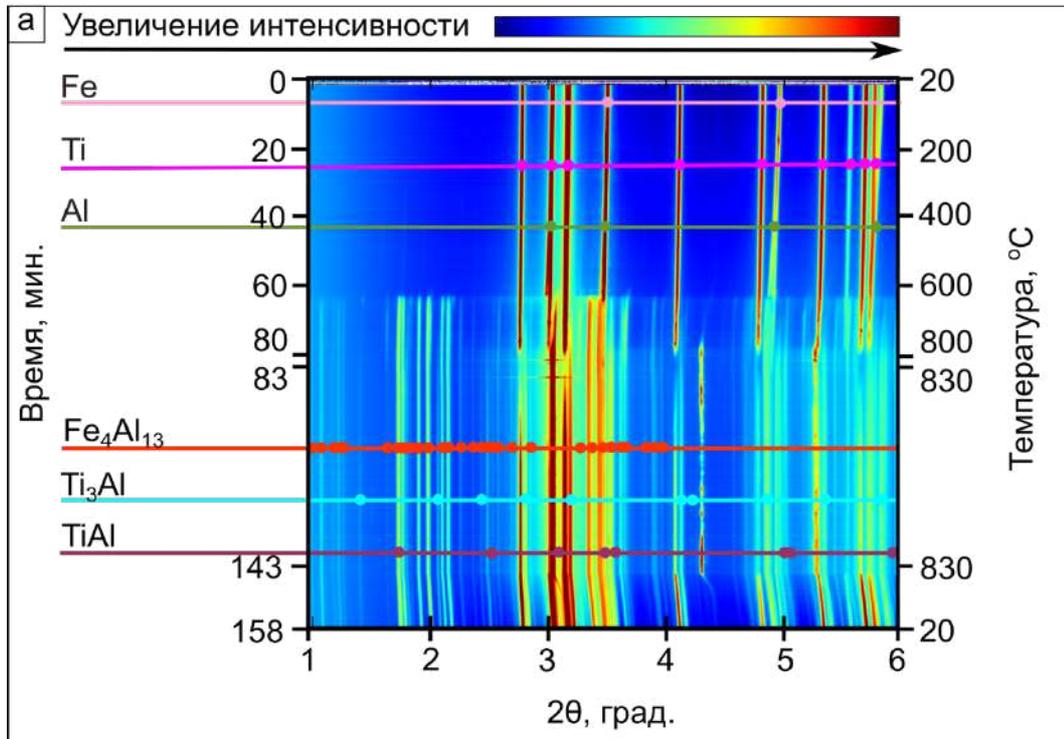
приходится на диапазон температур от 646 до 656 °C. Тип двойного соединения  $Al-Mn$  достоверно определить не удалось вследствие крайне низкой интенсивности рефлексов, которые слабо отличимы от фона даже при представлении интенсивности в логарифмической шкале (рисунок 4.25, а). При температуре 736 °C интенсивность рефлексов от обеих фаз достигает максимума, после чего начинает снижаться, причем, снижение интенсивности рефлексов от соединения  $Al-Mn$  более значительно. После охлаждения материала отмеченного интерметаллида среди продуктов реакции обнаружено не было, что свидетельствует о полном его расходовании на последующие реакции (рисунок 4.26, б). При нагреве до 737 °C появляются слабые рефлексы, обусловленные образованием триалюминида титана с  $L1_2$  структурой ( $a = 3,96 \text{ \AA}$ ) (рисунок 4.26, г) и двойных соединений алюминия и титана. Слабая

интенсивность рефлексов от двойных и тройных соединений, содержащих марганец, связана, вероятно, с высокой его растворимостью в других соединениях, сформированных в системе.

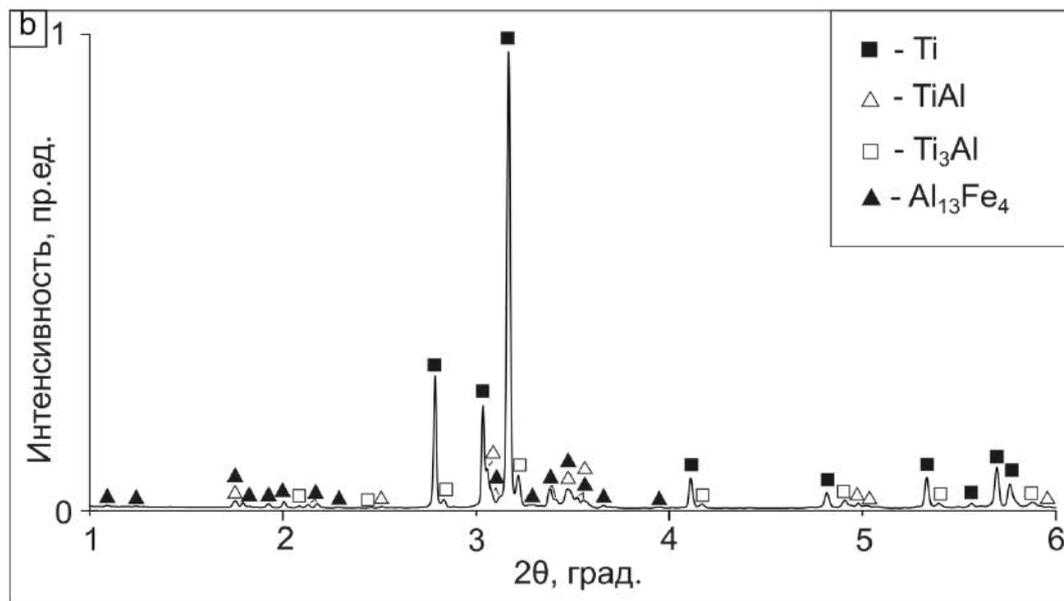
В системе *Al-Fe* легкоплавких соединений нет, однако присутствует ряд обогащенных алюминием интерметаллидов:  $FeAl_3$  (или  $Fe_4Al_{13}$ ,  $C2/m$ ),  $Fe_2Al_5$  ( $Cmcm$ ),  $FeAl_2$  ( $P1$ ).

Анализ карты фазовых превращений свидетельствует о том, что ни на одном из этапов нагрева  $L1_2$  твердый раствор не формируется (рисунок 4.27, а). Интересная особенность данной системы заключается в том, что соединение  $Al_3Ti$  с  $D0_{22}$  структурой также не образуется при взаимодействии жидкого раствора на основе алюминия с титаном. Сразу после плавления алюминия и растворения в нем железа кристаллизуется наиболее обогащенное алюминием двойное соединение –  $Fe_4Al_{13}$ , которое остается в материале и после его охлаждения (рисунок 4.27, б). Оставшийся в системе алюминий участвует в формировании соединений  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ .

В системе *Al-Co* согласно диаграмме состояния образуются следующие фазы:  $Co_2Al_9$  ( $P2_1/c$ ),  $Al_{13}Co_4$  ( $C2/m$ ),  $Al_3Co$  ( $Pnmm$ ),  $Co_2Al_5$  ( $P6_3/mmc$ ),  $AlCo$  ( $Pm\bar{3}m$ , тип  $CsCl$ ). Из них только одна промежуточная фаза –  $Co_2Al_9$  – была зафиксирована в диапазоне температур от  $\sim 620$  °C до  $830$  °C (рисунок 4.28). В процессе выдержки образца в течение  $\sim 10$  минут при максимальной температуре это соединение исчезло. Снижение интенсивности пиков  $Co_2Al_9$  сопровождалось появлением рефлексов, соответствующих фазе  $Co_2Al_5$  и двойным соединениям алюминия и титана. Следует отметить, что температура инконгруэнтного плавления соединения  $Co_2Al_9$  составляет  $970$  °C. Исчезновение его пиков при выдержке в районе  $830$  °C может происходить по двум причинам. Первой причиной может быть сильный перегрев внутри образца и достижение температур, значительно превышающих регистрируемые термопарой. Вторая причина может быть обусловлена взаимодействием  $Co_2Al_9$  с титаном, которое приводит к формированию двойных соединений *Al-Ti* различного состава. При этом моноклинный алюминид кобальта обедняется по алюминию и по достижении определенного соотношения *Co:Al* трансформируется в фазу  $Co_2Al_5$  с гексагональной решеткой.

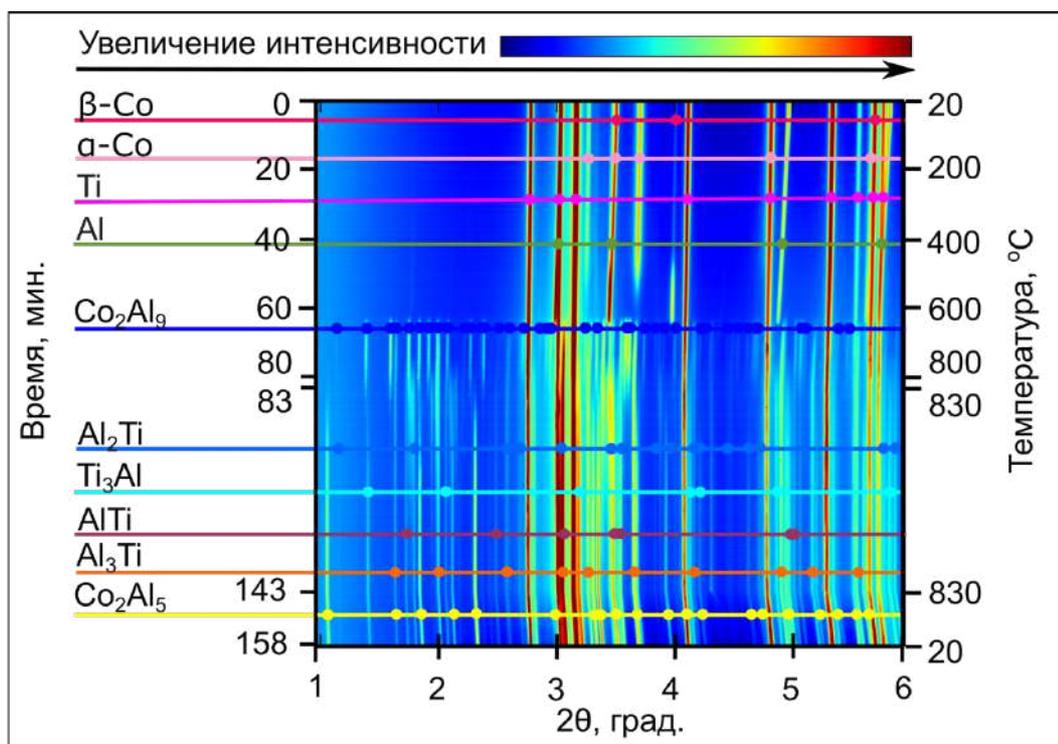


а

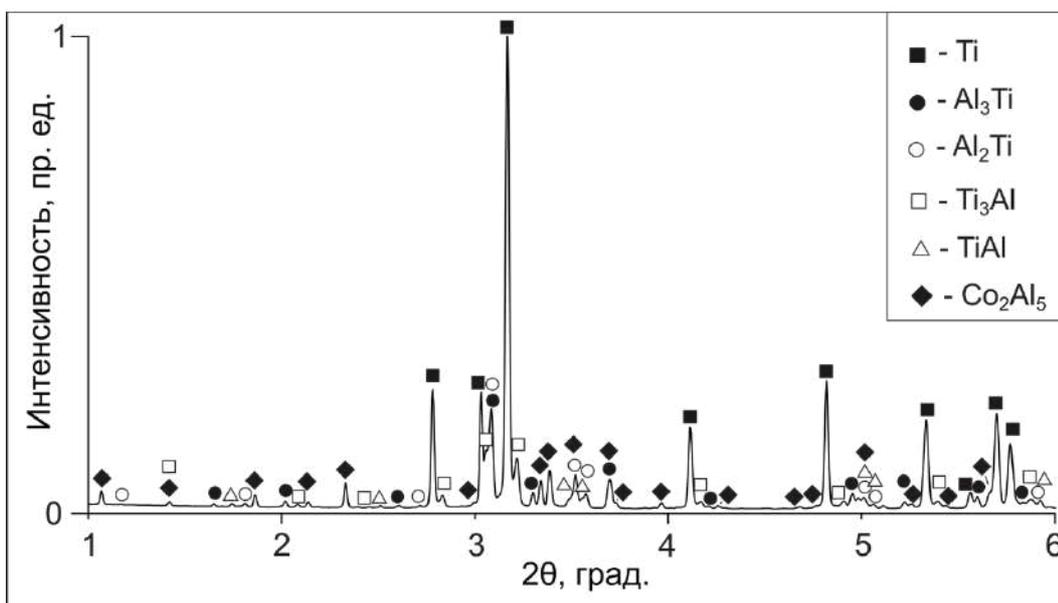


б

Рисунок 4.27 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, развивающиеся в тройной системе *Ti-Al-Fe*; б – рентгенограмма, полученная после охлаждения спеченного образца



а



б

Рисунок 4.28 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, развивающиеся в тройной системе *Ti-Al-Co*; б – рентгенограмма, полученная после охлаждения спеченного образца

Таким образом, анализ тройных систем, содержащих относительно легкоплавкий металл с ОЦК решеткой, показал, что формирование  $L1_2$  твердого раствора

в них при нагреве от комнатной температуры до 830 °С преимущественно подавляется. Исключением является система с самым легкоплавким элементом – марганцем. Однако содержание  $L1_2$  фазы по завершении реакции в системе с марганцем было крайне мало (таблице 4.10).

Таблица 4.10 – Фазы, формирующиеся в системе  $Ti-Al-Mn$  при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
$Ti$	+		+
$Ti_3Al, P6_3/mmc$			+
$TiAl, P4/mmm$			+
$TiAl_2, I4_1/amd$			-
$TiAl_3, I4/mmm$			+
$Al-Mn$		+	
$Ti(Al_{1-x}Mn_x)_3, Fm\bar{3}m$			+
$Al$	+		
$Mn$	+		

В системе с железом подавлялось не только формирование триалюминида титана с  $L1_2$  структурой, но также тетрагонального  $D0_{22}$  триалюминида титана. Железо и кобальт в тройных системах с алюминием и титаном были израсходованы на образование двойных соединений с алюминием (таблица 4.11-4.12). При этом наиболее богатое железом соединение  $Fe_4Al_{13}$ , сформированное из жидкости, оставалось в системе  $Ti-Al-Fe$  вплоть до окончания процесса спекания, в то время как в тройной системе  $Ti-Al-Co$  при температуре выдержки (830 °С) происходило взаимодействие наиболее обогащенного алюминием соединения  $Co_2Al_9$  с титаном, сопровождающееся высвобождением атомов  $Al$  и формированием соединения с меньшим его содержанием ( $Co_2Al_5$ ).

Таблица 4.11 – Фазы, формирующиеся в системе  $Ti-Al-Fe$  при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
$Ti$	+		+
$Ti_3Al, P6_3/mmc$			+
$TiAl, P4/mmm$			+
$TiAl_2, I4_1/amd$			-
$TiAl_3, I4/mmm$			-
$Fe_4Al_{13}, C2/m$			+
$Ti(Al_{1-x}Fe_x)_3, Fm\bar{3}m$			-
$Al$	+		
$Fe$	+		

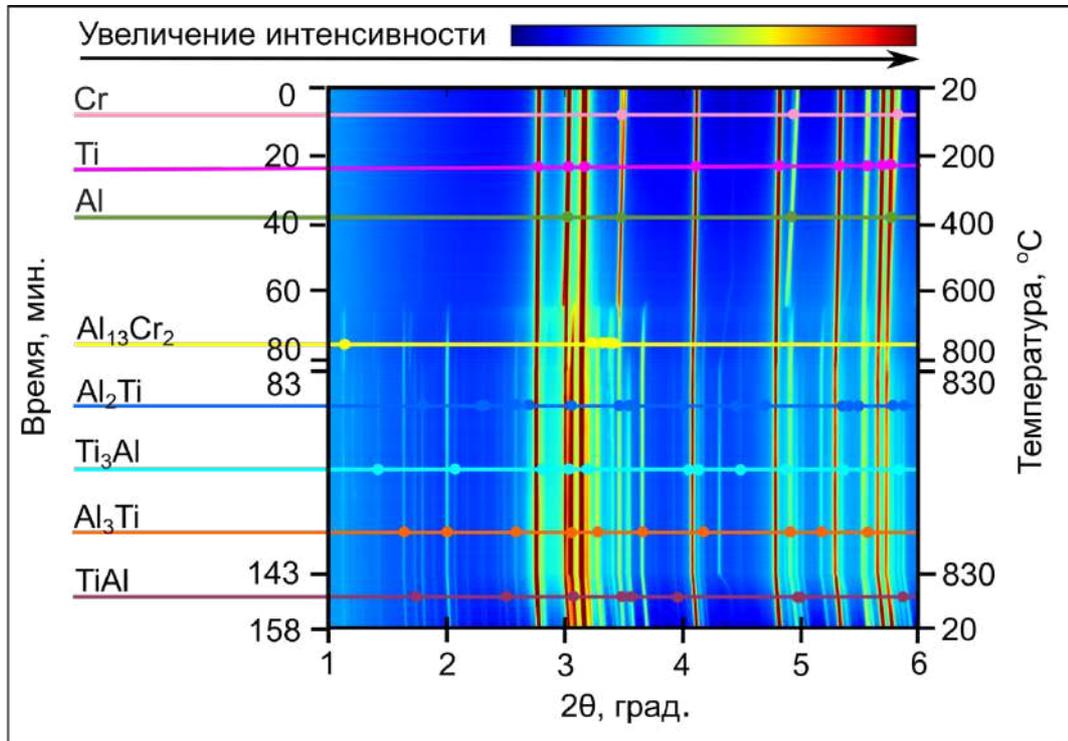
Таблица 4.12 – Фазы, формирующиеся в системе *Ti-Al-Co* при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
<i>Ti</i>	+		+
<i>Ti<sub>3</sub>Al</i> , <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>			+
<i>TiAl</i> , <i>P4/mmm</i>			+
<i>TiAl<sub>2</sub></i> , <i>I4<sub>1</sub>/amd</i>			+
<i>TiAl<sub>3</sub></i> , <i>I4/mmm</i>			+
<i>Al<sub>9</sub>Co<sub>2</sub></i> , <i>P2<sub>1</sub>/c</i>		+	
<i>Al<sub>5</sub>Co<sub>2</sub></i> , <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>			+
<i>Ti(Al<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>3</sub></i> , <i>Fm3m</i>			-
<i>Al</i>	+		
<i>Co</i>	+		

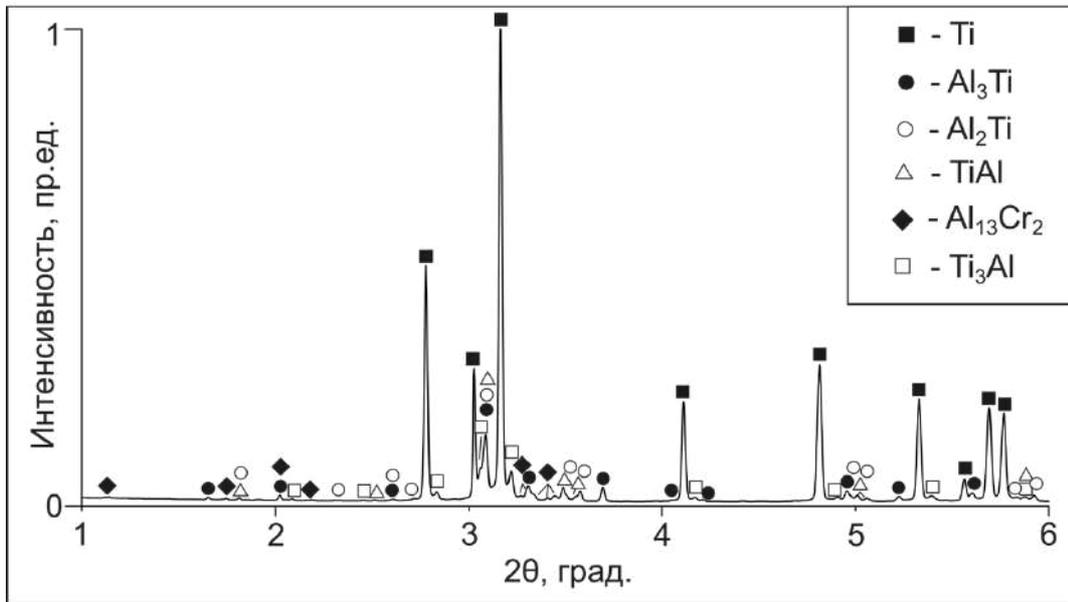
#### 4.2.5 Влияние тугоплавкого металла с объемно-центрированной кубической решеткой (*Cr*) на реакции в системе *Ti-Al*

Подробный анализ процессов, имеющих место при взаимодействии элементов в тройной системе с хромом, оказался сложно разрешимой задачей. Для двойной системы *Al-Cr* характерно присутствие большого количества интерметаллидных соединений, как обогащенных хромом (например, *Cr<sub>2</sub>Al* (*P4/mmm*)), так и алюминием (например, *Cr<sub>2</sub>Al<sub>13</sub>* (или *CrAl<sub>7</sub>*, *C2/m*)). Дифракционный анализ показал, что после охлаждения среди продуктов реакции в тройной системе присутствует двойное соединение *Cr<sub>2</sub>Al<sub>13</sub>* (рисунок 4.29, б).

Однако, помимо прочего, на малых углах рентгенограмм было обнаружено множество рефлексов крайне малой интенсивности, надежно идентифицировать которые не представляется возможным (рисунок 4.29, а). Это обстоятельство может свидетельствовать о формировании соединений с большими элементарными ячейками (такowymi являются большинство соединений, возникающих в двойной системе *Al-Cr*). Появление дополнительных слабых рефлексов было зафиксировано также в диапазоне температур ~ 700 – 800 °С. Можно полагать, что формированию фазы *Cr<sub>2</sub>Al<sub>13</sub>* предшествует, вероятно, появление более легкоплавких соединений алюминия и хрома. Однако надежно идентифицировать это двойное соединение также не удалось.



а



б

Рисунок 4.29 – а – карта, иллюстрирующая фазовые превращения, развивающиеся в тройной системе *Ti-Al-Cr*; б – рентгенограмма, полученная после охлаждения спеченного образца

Присутствия  $L1_2$  твердого раствора в указанной системе зафиксировано не было, как и иных тройных соединений, однако был обнаружен ряд двойных интерметаллидов алюминия и титана:  $Al_3Ti$ ,  $Al_2Ti$ ,  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$  (таблица 4.13).

Из проведенного анализа можно сделать вывод о том, что действие хрома в тройной системе аналогично эффекту, оказываемому кобальтом. При нагреве образуется промежуточное соединение типа  $M-Al$ , которое далее участвует в формировании обедненных по алюминию двойных  $M-Al$  соединений, а высвободившийся алюминий расходуется на образование соединений  $Ti-Al$ .

Таблица 4.13 – Фазы, формирующиеся в системе  $Ti-Al-Cr$  при нагреве до 830 °С

Фазы в системе	Исходные фазы	Промежуточные фазы	Итоговые фазы
$Ti$	+		+
$Ti_3Al$ , $P6_3/mmc$			+
$TiAl$ , $P4/mmm$			+
$TiAl_2$ , $I4_1/amd$			+
$TiAl_3$ , $I4/mmm$			+
$Al-Cr$		+	
$Cr_2Al_{13}$ , $C2/m$			+
$Ti(Al_{1-x}Cr_x)_3$ , $Fm\bar{3}m$			-
$Al$			
$Cr$			

### 4.3 Выбор легирующих элементов в тройных системах $Ti-Al-M$ , стабилизирующих твердый раствор типа $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ с $L1_2$ структурой при совместном спекании чистых элементов

Анализ данных, полученных методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения, позволяет сделать некоторые выводы и обобщения по выбору эффективного элемента-стабилизатора, способного зафиксировать  $L1_2$  структуру триалюминида титана в композиционном материале с избытком титана. Эффективным следует считать элемент, который не только способствует формированию твердого раствора типа  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ , но и не приводит к появлению побочных продуктов в виде двойных соединений  $Al-M$  и тройных соединений при нагреве до температуры 830 °С (или приводит к формированию их минимального количества).

Легкоплавкие металлы с ГПУ решеткой, в данном случае цинк, можно отнести к эффективным стабилизаторам кубической модификации триалюминида

титана. Фаза  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  формируется уже на начальных этапах спекания порошковой смеси, непосредственно из жидкости состава  $Al-M$ , взаимодействующей с титаном. Следует отметить, что цинк имеет минимальную температуру плавления среди рассмотренных элементов ( $420\text{ }^\circ\text{C}$ ) и формирует с алюминием крайне легкоплавкие фазы. Кроме того, наличие эвтектики способствует формированию жидкости уже при  $381\text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, уже при температуре  $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  объемная доля  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  достигает максимума и только при дальнейшем повышении температуры начинают формироваться дополнительные фазы. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что при использовании в качестве стабилизатора  $L1_2$  структуры цинка целесообразно выбирать температуру спекания, не превышающую  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Далее рассмотрим легкоплавкие металлы с ГЦК решеткой (металлы группы меди). Опираясь на полученные данные, можно сделать вывод, что все рассматриваемые элементы могут эффективно стабилизировать кубическую модификацию триалюминид титана, растворяясь в решетке его тетрагональной модификации, которая образуется при более низкой температуре по сравнению с кубической ( $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Формирование твердого раствора типа  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  начинается во всех трех системах при температуре  $\sim 745\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом, если в системе возникают какие-либо обогащенные алюминием двойные соединения типа  $M-Al$ , температура их появления примерно соответствует началу образования тетрагонального соединения  $Al_3Ti$ . В случае формирования достаточно легкоплавкого соединения (т.е. температура его существования лежит ниже  $745\text{ }^\circ\text{C}$ , как в системе  $Al-Cu$ , наблюдается его полное расходование на образование  $L1_2$  твердого раствора), если же обогащенное алюминием двойное соединение имеет достаточно высокую температуру плавления (как, например,  $Al_2Au$ ), то оно сохраняется в структуре материала на протяжении всего процесса спекания. Таким образом, легирующий элемент расходуется преимущественно на образование двойного соединения, а не на стабилизацию кубической модификации триалюминид титана. Следовательно, наиболее рациональным является выбор легирующих элементов, которые не образуют двойных соединений, обогащенных алюминием ( $Ag$ ) или формируют с ним легкоплавкие соединения ( $Cu$ ).

Металлы группы никеля (*Ni*, *Pd* и *Pt*) также имеют ГЦК структуру, но характеризуются более высокими температурами плавления, по сравнению с металлами группы меди. Все указанные элементы формируют с алюминием множество двойных соединений, обогащенных алюминием. Интерметаллиды с максимальным содержанием алюминия, как правило, легкоплавки ( $Al_3Ni - 654\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Al_4Pt - 806\text{ }^\circ\text{C}$  и  $Al_3Pd - 790\text{ }^\circ\text{C}$ ). При повышении температуры они подвергаются трансформации в соединения, содержание алюминия в которых несколько ниже ( $Ni_2Al_3$ ,  $Al_{21}Pt_8$  и  $Al_3Pd_2$ ). Последние – более тугоплавки, температура их плавления превышает начало реакции, приводящей к формированию  $L1_2$  структуры и, таким образом, они остаются в структуре материала на протяжении всего процесса спекания. Отсюда следует, что металлы ГЦК решеткой, формирующие тугоплавкие двойные соединения с алюминием, не могут быть эффективными стабилизаторами  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  твердого раствора.

К следующей группе относятся металлы с ОЦК решеткой: легкоплавкие – *Mn*, *Co* и *Fe*, и тугоплавкий *Cr*. Среди металлов указанной группы единственным элементом, стабилизирующим  $L1_2$  твердый раствор типа  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  в выбранных температурно-временных условиях, является наиболее легкоплавкий марганец ( $1244\text{ }^\circ\text{C}$ ). Этот элемент формирует с алюминием как легкоплавкие, так и тугоплавкие соединения. Однако, перекристаллизации легкоплавких фаз в тугоплавкие в процессе нагрева не происходит, и далее легкоплавкое двойное соединение участвует в формировании  $L1_2$  твердого раствора. В связи с этим следует отметить интересную особенность. В структуре композитов после завершения процесса спекания, как правило остаются богатые алюминием (доля легирующего компонента не превышает  $\sim 33$  ат. %) двойные соединения *Al-M*, температура плавления которых выше  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . В системе *Al-Mn* обогащенные алюминием соединения плавятся при более низкой температуре. Вероятно, по причине отсутствия в рассматриваемой системе тугоплавких двойных соединений *Al-M*, обогащенных алюминием, возможной стала стабилизация  $L1_2$  твердого раствора.

Кобальт и хром ( $T_{пл} = 1495\text{ }^\circ\text{C}$  и  $T_{пл} = 1857\text{ }^\circ\text{C}$ ) при добавлении в систему *Al-Ti* ведут себя сходным образом. Промежуточные легкоплавкие соединения *Al-M*,

формирующиеся в этих системах, при последующем нагреве вступают в реакцию с образованием более тугоплавких интерметаллидов, которые не участвуют в стабилизации фазы  $L1_2$ .

Совершенно иные реакции развиваются при добавлении к алюминию и титану железа. В этой системе подавляется формирование фазы  $Al_3Ti$  с тетрагональной решеткой, на базе которого строится  $L1_2$  структура. Из жидкой фазы в первую очередь выпадает двойное соединение  $Fe_4Al_{13}$ . Энергия его формирования  $-4,562$  эВ/ат [328], в то время как свободная энергия формирования  $Al_3Ti$  ( $D0_{22}$ ) составляет  $-0,478$  эВ/ат [329]. Отсюда следует, что образование двойного соединения  $Fe_4Al_{13}$  предпочтительнее.

На основании проведенного анализа можно сформулировать некоторые рекомендации по выбору элемента-стабилизатора твердого раствора типа  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  с  $L1_2$  структурой в условиях нагрева трехкомпонентной системы  $Ti-Al-M$  от комнатной температуры до  $830$  °С:

1. Предпочтительным является элемент с ГЦК или ГПУ решеткой и низкой температурой плавления.
2. Элемент-стабилизатор по возможности не должен формировать обогащенных алюминием тугоплавких двойных соединений (температура которых превышает  $\sim 1000$  °С). При этом допускается образование легкоплавких соединений, даже в системах с металлами с ОЦК решеткой.
3. Спекание трехкомпонентных систем, содержащих элемент, температура плавления которого ниже, чем температура плавления алюминия, необходимо производить при температуре, существенно ниже  $830$  °С.

#### Выводы по главе 4

1. Образование триалюминида титана с решеткой типа  $D0_{22}$ , обладающего низкими показателями пластичности и трещиностойкости, является одной из причин проявления склонности к разрушению слоистых композиционных материалов типа  $Ti-Al_3Ti$ . Эффективным решением данной проблемы может являться

легирование триалюминид титана с целью модифицирования его структуры и формирования  $L1_2$  твердого раствора состава  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ . Выбор стабилизаторов  $L1_2$  решетки триалюминид титана проводили с учетом данных, полученных методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ* при спекании трехкомпонентных систем  $Ti-Al-M$ , (где  $M$  – элемент-стабилизатор твердого раствора типа  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  с  $L1_2$  структурой). Полученные данные свидетельствуют об эффективности использования следующих модифицирующих компонентов:  $Zn, Cu, Au, Ag, Pd, Pt, Ni, Mn$ . В системах, содержащих  $Fe, Co, Cr$  триалюминид титана с кубической структурой не зафиксирован.

2. Наиболее эффективно твердые растворы типа  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  с  $L1_2$  структурой стабилизируют ГЦК и ГПУ металлы, обладающие низкой температурой плавления и не формирующие тугоплавких двойных соединений, обогащенных алюминием. Твердый раствор с  $L1_2$  структурой в этих системах может быть получен тремя путями - кристаллизоваться напрямую из жидкости, содержащей алюминий и легирующий элемент при контакте ее с находящимся в твердом состоянии титаном (при добавлении  $Zn$ ); при взаимодействии жидкости с триалюминидом титана и титаном (при добавлении  $Ag$ ); через двойное соединение  $Al-M$ , которое, вступая в реакцию с фазой  $Al_3Ti$ , формирует  $L1_2$  твердый раствор (при добавлении  $Cu$  и  $Au$ ). Появление тугоплавких двойных соединений  $Al-M$  нежелательно, поскольку после завершения процесса спекания они остаются в композитах, а металл-стабилизатор кубической модификации триалюминид титана тратится преимущественно на их образование.

3. При добавлении в порошковую смесь  $Al-Ti$  металлов группы никеля ( $Ni, Pd, Pt$ ) с ГЦК решеткой и последующем спекании материалов развиваются реакции, приводящие к образованию фазы  $Al_3Ti$  и соединения  $Al-M$ , вместо которого при дальнейшем нагреве формируется более тугоплавкая фаза. Высвобождающийся при этом алюминий расходуется на образование соединений, характерных для системы  $Al-Ti$ . Тугоплавкая фаза, в свою очередь, участвует в формировании твердого раствора  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  и тройных соединений со сложной кубической решеткой (в системе с  $Ni$  и  $Pd$ ), либо других двойных соединений  $Al-M$  с более низким содержанием алюминия (в системе с  $Pt$ ).

4. Из группы рассмотренных металлов с ОЦК решеткой стабилизировать твердый раствор на базе соединения  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$  в выбранных температурно-временных условиях способен лишь наименее тугоплавкий элемент – *Mn*. При добавлении в систему *Ti-Al* кобальта и хрома формируются соединения  $Al_3Ti$  ( $D0_{22}$ ), а также легкоплавкий интерметаллид типа *Al-M*, который при повышении температуры трансформируется в более тугоплавкую фазу, не принимающую участия в формировании  $L1_2$  твердого раствора и каких-либо иных двойных и тройных соединений. При добавлении в порошковую смесь *Ti-Al* железа формирование  $Al_3Ti$  ингибируется появлением в системе интерметаллида  $Fe_4Al_{13}$ , характеризующегося меньшим уровнем свободной энергии. Дальнейший рост температуры сопровождается формированием лишь обогащенных титаном интерметаллидов системы *Ti-Al*.

5. Количество побочных фаз, которыми являются двойные интерметаллиды системы *Ti-Al*, зависит от длительности выдержки трехкомпонентной смеси при температуре спекания (830 °C). При кратковременной выдержке (10 минут) их объемная доля низка, а выделения некоторых из них (например, соединений  $TiAl$  и  $TiAl_2$ ) может не происходить. При увеличении длительности выдержки или температуры спекания объемная доля и количество нежелательных (побочных) фаз возрастает.

## **ГЛАВА 5 КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ ТИТАНА, УПРОЧНЕННЫЕ ТВЕРДОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ**

В настоящее время в промышленном производстве неуклонно возрастает роль сплавов и композиционных материалов на интерметаллидной основе. Как правило, их разработка связана с необходимостью решения каких-либо специальных задач. Так, например, необходимым условием эффективной работы газотурбинных двигателей летательных аппаратов является высокий уровень прочности и долговечности элементов их конструкций при воздействии повышенных температур. Такие элементы конструкций, как лопатки и диски компрессоров газотурбинных двигателей и газовых турбин, камеры сгорания, корпуса турбин и другие детали, работающие в условиях воздействия высоких температур, производят из жаропрочных сплавов. В настоящее время широко используемыми материалами такого рода являются стали, а также сплавы на никелевой и кобальтовой основе. Так, например, сталь Х23Н18, жаропрочность которой обеспечивается введенными в нее никелем и хромом, применяется для изготовления камер сгорания, труб и сопел турбин турбокомпрессоров, нагреваемых в процессе эксплуатации до 900 °С. Такие стали как ХН38ВТ, ЭП126 и 22-11-2,5 способны работать при температурах до 1000 °С [330].

По сравнению с жаропрочными сталями, никелевые сплавы обладают более высокими показателями прочности при повышенных температурах и широко применяются в авиастроении для изготовления деталей реактивных двигателей. Сплавы на никелевой основе являются высоколегированными и содержат в своей структуре интерметаллидные соединения. При повышении температуры для них характерно формирование пересыщенного твердого раствора [330]. Ряд сплавов (например, ЭИ929, ЖС6-КП) сохраняет некоторый запас прочности даже при 1000 °С.

Повышение рабочих температур сплавов на никелевой основе может быть достигнуто за счет формирования в них интерметаллидной составляющей.

Примером могут служить сплавы, содержащие дендритную  $\gamma'$ -фазу ( $Ni_3Al$ ) в сочетании с  $\gamma$ -фазой (твердый раствор на основе никеля) и частицами  $\beta$ -фазы в междендритном пространстве. Рабочие температуры материалов такого рода достигают 1250 °С [331]. Однако, существенным их недостатком является высокий удельный вес [332].

Более низкой плотностью характеризуются интерметаллидные сплавы на основе алюминидов титана, структура которых представлена смесью  $\alpha_2$  и  $\gamma$  фаз. Они обладают такими свойствами, как высокая удельная прочность, удельная жесткость и стойкость к окислению при повышенных температурах. Используются эти материалы для изготовления лопаток газотурбинных двигателей, автомобильных клапанов и колес турбокомпрессоров, эксплуатирующихся при температурах до 900 °С [151-156], что уступает параметрам, соответствующим сталям и сплавам на никелевой основе.

Разработка алюминидов титана, характеризующихся более высокими показателями жаропрочности, является в настоящее время актуальной научной и прикладной задачей, над решением которой работают коллективы отечественных и зарубежных специалистов. Повышение комплекса механических характеристик таких сплавов достигается главным образом путем легирования [69]. В то же время решение проблемы повышения низко- и высокотемпературных характеристик сплавов на основе алюминидов титана может быть связано и с формированием различного рода композитов. В данном разделе проанализированы решения, основанные на получении многослойных композиционных материалов системы  $Ti-Al$  на интерметаллидной основе и проведена оценка эффективности этого подхода для решения материаловедческих задач, актуальных для авиастроения [333].

### 5.1 Материалы и методы исследования

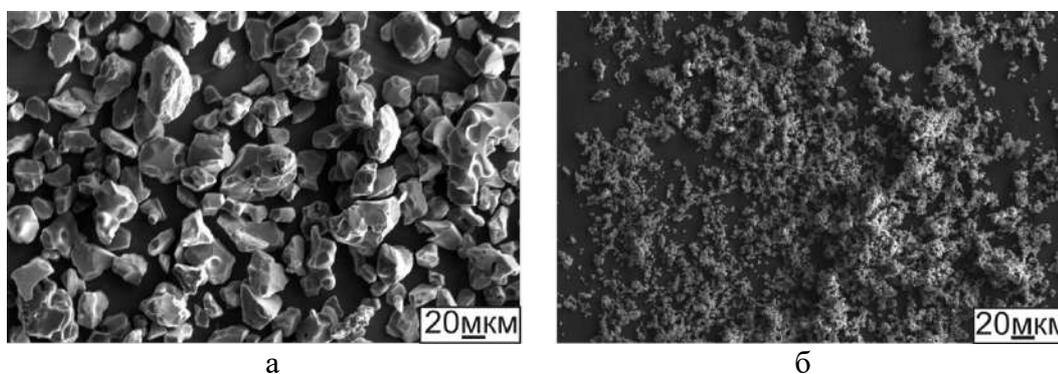
Для синтеза алюминида титана, выполнявшего функцию матрицы в многослойных композитах, использовали титановые и алюминиевые фольги толщиной 50 мкм, состав которых приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав титановых и алюминиевых заготовок, вес. %

Титановая фольга	99,2 % Ti	0,18 % Fe	0,06 % C	0,1 % Si	0,04 % N	0,12 % O
Алюминиевая фольга	99,5 % Al	0,26 % Fe	0,03 % Ti	0,3 % Si	0,02 % Cu	0,06 % Cu

В качестве упрочняющих фаз были выбраны порошки  $TiB_2$  и  $TiC$  (рисунок 5.1). На рисунке 5.2 схематически показано исходное перед спеканием состояние материалов. Титановые и алюминиевые фольги поочередно со слоями порошка помещали в титановый контейнер с внутренним диаметром 26 мм. Закрытый крышкой контейнер предотвращал вытекание расплавленного алюминия в процессе спекания образцов. Вес порошков  $TiB_2$  или  $TiC$ , использованных для получения одного слоя, составлял 0,047 г и 0,052 г соответственно. Такое их соотношение обеспечивало в процессе спекания формирование керамических слоев толщиной 20 мкм.

Собранные заготовки устанавливали в графитовую матрицу и спекали методом искрового плазменного спекания в установке *Labox 1575*. Процедура спекания проводилась в два этапа. На первом этапе образцы нагревали до 830 °С и выдерживали изотермически в течение 10 минут. Давление, приложенное к материалу, составляло 40 МПа. Ранее было показано, что такая длительность нагрева приводит к полному расходу алюминия на формирование интерметаллидной фазы и получению композита, состоящего из чередующихся прослоек титана и триалюминида титана.

Рисунок 5.1 – РЭМ изображения порошков  $TiB_2$  (а) и  $TiC$  (б)

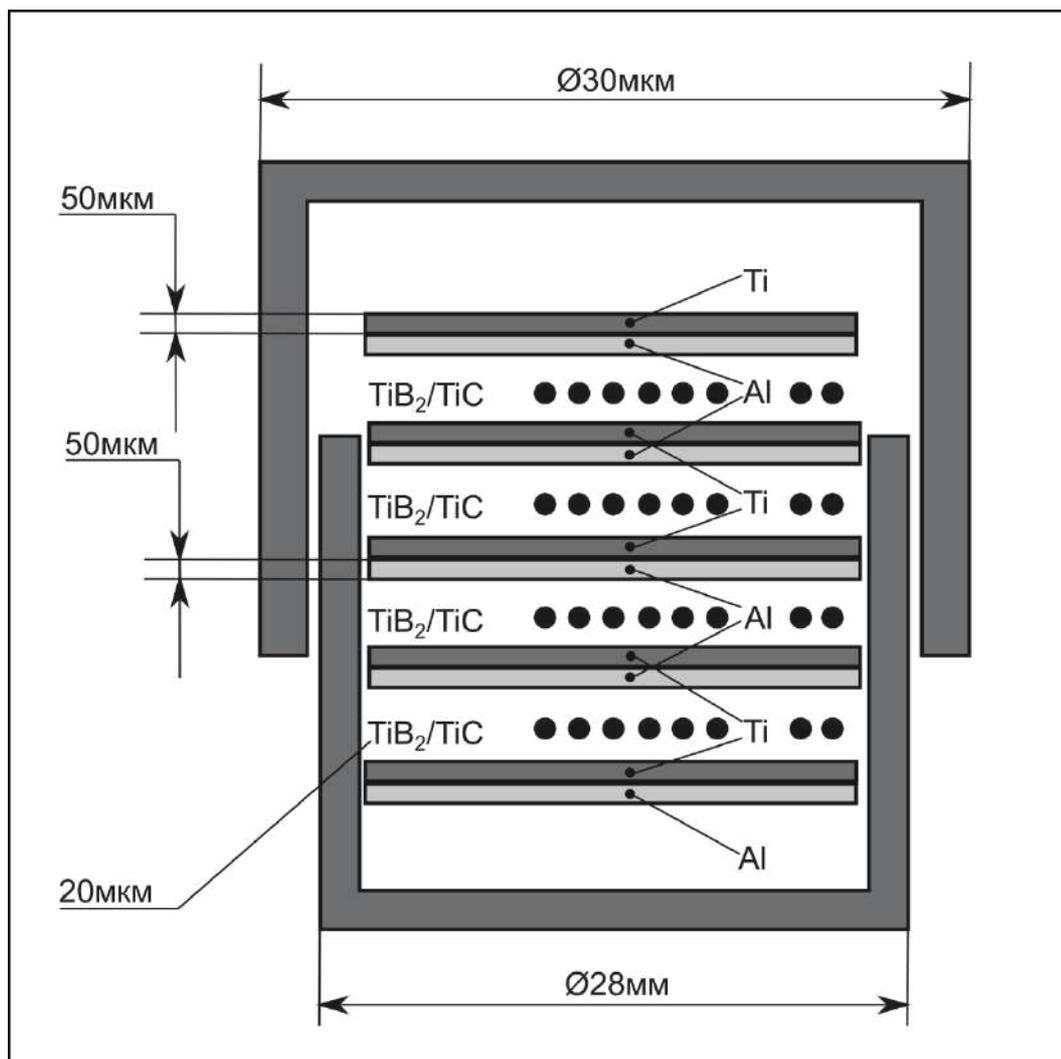


Рисунок 5.2 – Схема сборки материалов для спекания в титановом контейнере

На втором этапе температура нагрева материала была повышена до 1250 °С. Задача, решаемая при этом, заключалась в развитии реакции между титаном и триалюминидом титана с образованием богатых титаном интерметаллидных соединений ( $\gamma$ -TiAl  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al). Длительность спекания при 1250 °С составляла 5 минут, давление в форме было снижено до 10 МПа. В процессе спекания температуру контролировали термопарой, установленной в графитовую матрицу. Скорость нагрева образца составляла 50 °С в минуту, скорость охлаждения – 100 °С в минуту.

Микроструктуру образцов после первого и второго этапов спекания исследовали на сканирующем электронном микроскопе *LEO Gemini 1530*, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским детектором *Octane Plus (AMETEK EDAX)*. Образцы для микроскопии готовили следующим образом. Заготовки, полученные путем спекания, разрезали на электроискровом станке *Sodick AG400L*. Далее

рабочие поверхности (поперечные сечения образцов) шлифовали абразивными шкурками (зернистостью до  $P2500$ ) и обрабатывали на виброполировальной машине *VibroMet 2 (Buhler)*. Тонкую структуру материалов исследовали с использованием просвечивающего электронного микроскопа *Philips CM200*. Образцы для ПЭМ были подготовлены по стандартной методике на установках *Gatan Model 656* и *Gatan Model 691*. Фазовый состав материалов исследовали методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения. Локальные области были изучены на просвечивающем электронном микроскопе методом дифракции электронов.

С целью изучения последовательности реакций, развивающихся между титаном и алюминием при нагреве до  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , использовали метод дифракции рентгеновского синхротронного излучения. Для проведения экспериментов такого рода были использованы порошки *Ti* и *Al* технической чистоты, которые смешивались в эквиатомном соотношении и помещались в тонкостенный цилиндрический титановый контейнер. Контейнер с порошками помещали в индукционную печь дилатометра *DIL805A/D* и нагревали со скоростью  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  в минуту. В течение 10 минут материал выдерживали при  $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а затем его температуру повышали до  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Время выдержки контейнера при  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляло 5 минут. Таким образом, температурно-временные параметры обработки были аналогичны условиям искрового плазменного спекания. Охлаждение материала проводили со скоростью  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  в минуту. Температуру измеряли платинородий-платиновой термопарой (тип *S*), приваренной к стенке титанового контейнера. Эксперименты проводили в атмосфере аргона высокой чистоты при давлении  $0,8$  мбар. С целью минимизации влияния кислорода на порошковую смесь камеру с установленным в нее образцом трижды вакуумировали до давления  $2 \times 10^{-4}$  мбар и продували аргоном.

Эксперименты были проведены на источнике синхротронного излучения *Petra III (Deutsches Elektronen-Synchrotron - DESY)* на высокоэнергетической линии *P07* (Германия, г. Гамбург). Энергия рентгеновского излучения составляла  $100\text{ кэВ}$ , что соответствует длине волны  $0,124\text{ \AA}$ . Размер облучаемой области был равен  $1 \times 1$  мм. Дифракционные кольца регистрировали с использованием *2D*-детектора *Perkin Elmer XRD1621* с размерами пикселя  $200 \times 200$  мкм и разрешением  $2048 \times 2048$

пикселей. Расстояние от образца до детектора составляло 1837 мм. Дифракционные кольца Дебая – Шеррера в непрерывном режиме регистрировали на стадиях нагрева, выдержки и охлаждения материалов. Частота съемки дифракционных картин составляла 0,1 Гц. Конечные изображения получали путем суммирования 40 кадров со временем выдержки 0,1 секунды на кадр. Таким образом, общее время экспозиции составляло 4 секунды. Двумерные дифракционные кольца были азимутально проинтегрированы и отображены в координатах «интенсивность –  $2\theta$ ».

Механические свойства локальных областей в многослойных материалах оценивали методом микроиндентирования с использованием прибора *Wolpert Group 402 MVD*. Нагрузка на алмазную пирамидку составляла 0,2 кг. Для оценки влияния армирующей фазы на высокотемпературные свойства материалов были проведены испытания на ползучесть (испытательный комплекс *SATEC Mentor M3*). Образцы имели форму цилиндров диаметром 2 мм и длиной 3 мм. Нагрузка, обеспечивающая давление на уровне 250 МПа, прикладывалось к образцам в направлении, параллельном, либо перпендикулярном слоям композита. Испытания проводились при 750 °С в воздушной атмосфере. Прочностные свойства материалов при комнатной температуре определяли по схеме испытаний на сжатие на приборе *Instron 3369*. Образцы имели форму куба со стороной 5 мм. Скорость перемещения подвижной траверсы составляла 10 мм в минуту.

## 5.2 Структурные исследования композиционных материалов

*Анализ структурных преобразований в системе Ti-Al методом дифракции синхротронного излучения в режиме in situ*

Слоистые композиты на основе *Ti-Al* могут быть получены при взаимодействии компонентов, находящихся в твердофазном либо в смешанном (твердая фаза + расплав) состоянии. В последнем случае процесс реализуется гораздо быстрее. Основной проблемой, характерной для него, является вытеснение расплавленного алюминия из зоны реакции даже при низком давлении или при полном его отсутствии. Отмеченная проблема может быть решена путем спекания заготовок в

титановых контейнерах, предотвращающих выдавливание жидкой фазы из формы, и обеспечивающих полный расход алюминия на образование интерметаллидных соединений.

Режимы спекания были выбраны на основании исследований, представленных в разделах 3 и 4 диссертационной работы. Многослойные заготовки в титановых контейнерах получали в два этапа. На первом этапе образцы в течение 10 минут выдерживали при 830 °С. Результатом этого процесса, сопровождавшегося полным расходом алюминия, являлось формирование соединения  $Al_3Ti$ . Алюминий в процессе реакции находился в виде расплава, титан – в твердофазном состоянии. Образование  $\alpha_2+\gamma$ -структуры ожидается при реализации второй стадии спекания (нагрев до 1250 °С и выдержка в течение 5 минут) за счет взаимодействия титана и триалюминида титана.

Для выявления природы структурных преобразований, развивающихся при спекании чистых компонентов на различных этапах технологического процесса, был проведен *in situ* анализ смеси порошков *Ti* и *Al* методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения.

Реакции, развивающиеся при нагреве чистых компонентов, отражены на рисунке 5.3. Каждая точка на диаграмме характеризует интенсивность рентгеновского излучения при определенном угле  $2\theta$  и соответствующей температуре. В исходном состоянии (до нагрева) на рентгенограмме наблюдаются лишь рефлексы, соответствующие ГПУ-*Ti* и ГЦК-*Al*. По завершении реакции (после охлаждения образца) в сплаве присутствовали фазы  $\alpha_2-Ti_3Al$  и  $\gamma-TiAl$ . Наблюдаемые после охлаждения материала пики  $\alpha-Ti$  (рисунок 5.3) обусловлены использованием титанового контейнера, который в процессе спекания лишь частично прореагировал с помещенной в него порошковой смесью. Конечные продукты являются результатом реакций, сопровождающихся образованием промежуточных фаз. Их подробный анализ приведен ниже.

На начальных этапах нагрева каких-либо фазовых преобразований в порошковой смеси не происходило. При этом нагрев сопровождался смещением пиков титана и алюминия в сторону меньших углов, что является результатом теплового

расширения материалов. В интервале температур от 605 и 630 °C пики алюминия исчезают, что хорошо видно на рисунке 5.4, а. Обусловлено это плавлением алюминия и началом реакции между алюминием и титаном. Температура 630 °C соответствует интенсивному образованию соединения  $Al_3Ti$ .

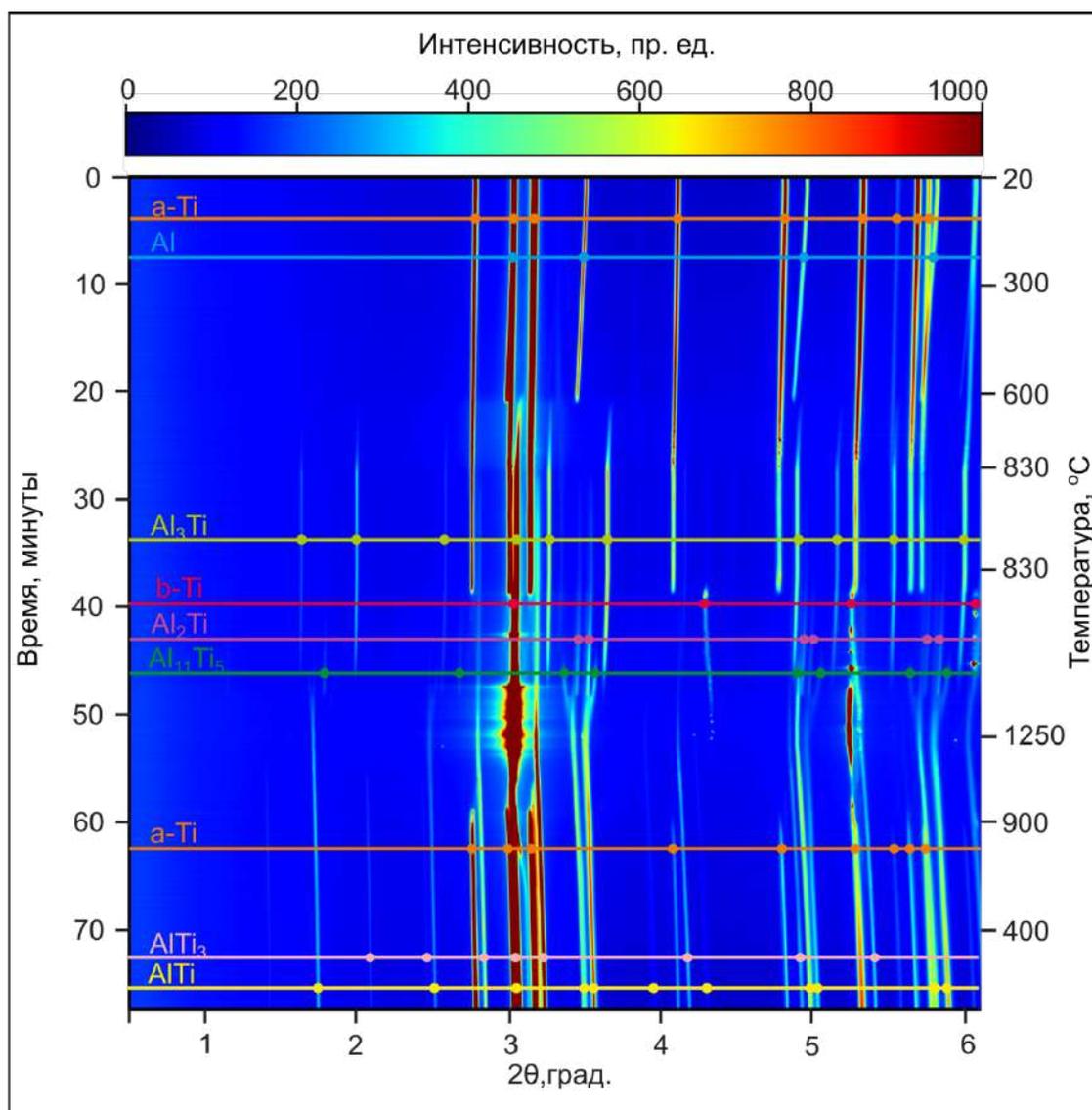


Рисунок 5.3 - Рентгенограммы, полученные методом дифракции синхротронного излучения и представленные в координатах « $2\theta$  - температура/время». Каждый ряд «карты» (горизонтальная линия) соответствует одномерной дифракционной картине, полученной при определенных температуре и времени.

Карта иллюстрирует фазовые превращения, происходящие в системе  $Ti-Al$  при нагреве до 1250 °C и последующем охлаждении

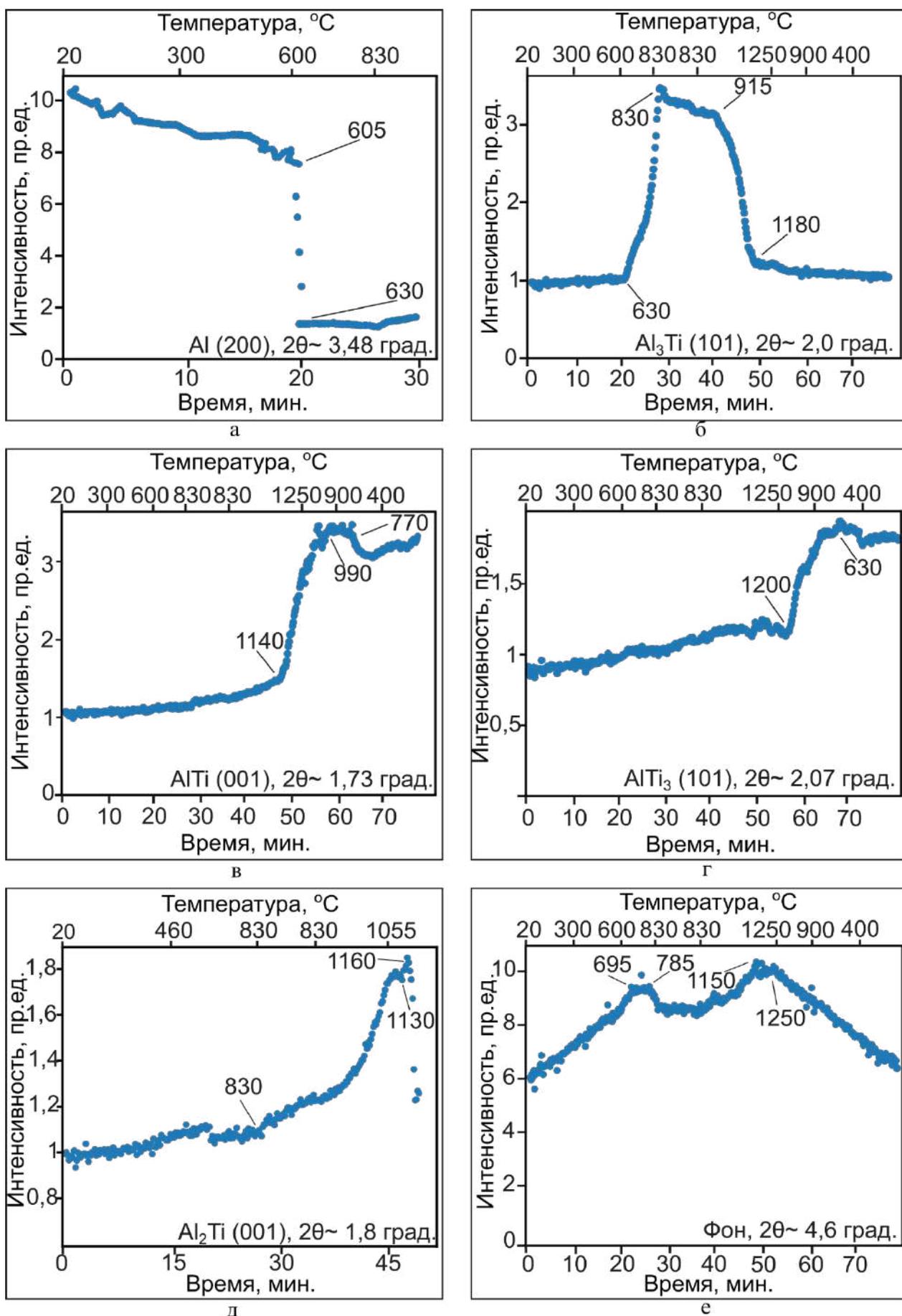


Рисунок 5.4 – Изменение интенсивности отдельных пиков различных фаз ( $Al$ ,  $Al_3Ti$ ,  $AlTi$ ,  $Ti_3Al$ ,  $Al_2Ti$ ) в процессах нагрева и охлаждения порошковой смеси алюминия и титана

Существенный рост интенсивности пиков, соответствующих триалюминиду титана, наблюдается в интервале температур от 630 до 830 °С (рисунок 5.4, б). Это соединение обнаруживается в системе вплоть до 1180 °С. Дальнейший нагрев материала приводит к взаимодействию титана с соединением  $Al_3Ti$  и образованию фаз, обогащенных титаном. Так, например, интерметаллид состава  $TiAl$  формируется при 1140 °С (рисунок 5.4, в). Пики, соответствующие соединению  $Ti_3Al$ , появляются при температуре около 1200 °С (рисунок 5.4, г).

Следует отметить, что соединение  $TiAl$  формировалось при реализации нескольких промежуточных реакций (рисунки 5.4, е и 5.5). С началом образования соединения  $Al_2Ti$  (при температуре 830 °С) интенсивность пиков триалюминида титана снижалась. Фаза  $Al_2Ti$  существовала до температуры 1140 °С, соответствующей началу зарождения соединения  $TiAl$ . В интервале температур от 1035 до 1200 °С наблюдалось промежуточное соединение  $Al_{11}Ti_5$ . Эта фаза известна как антифазная доменная структура (1d-APS) [46] или «длиннопериодная структура».

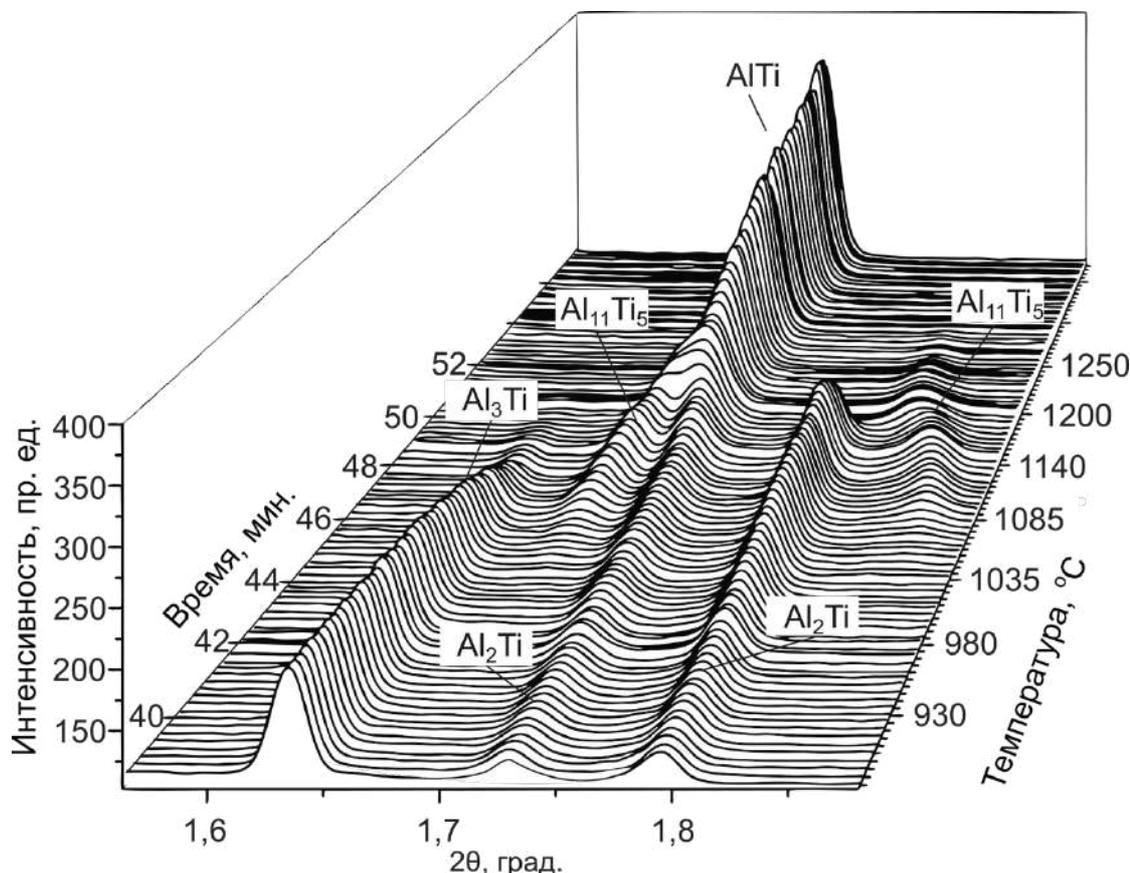


Рисунок 5.5 – Образование фаз  $Al_{11}Ti_5$  и  $TiAl$  при нагреве порошковой смеси алюминия и титана

На рисунке 5.3 можно также наблюдать полиморфное  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение титана, реализуемое при нагреве сплава. Обратное превращение происходит при его охлаждении. На стадии охлаждения пики всех фаз сдвигаются в сторону больших углов, что указывает на уменьшение параметров решетки металлической и интерметаллидных фаз вследствие теплового сжатия материала.

Совместный анализ экспериментальных данных и фазовой диаграммы *Ti-Al* позволил подробно описать последовательность реакций, происходящих в системе при нагреве и приводящих к формированию фазового состава ( $\alpha_2 + \gamma$ ) при реакционном спекании чистых компонентов. Результаты анализа приведены на рисунке 5.6. Являясь термодинамически наиболее стабильным, соединение  $Al_3Ti$  возникает в системе в первую очередь. Процесс его формирования продолжается до полного расходования алюминия. Поскольку интенсивность пиков  $Al_3Ti$  возрастала до 830 °С, можно предположить, что алюминий оставался в образце вплоть до этой температуры.

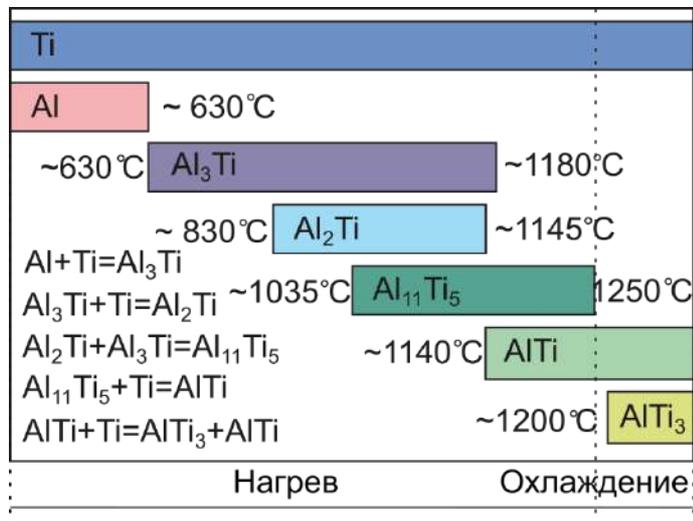


Рисунок 5.6 – Последовательность реакций в бинарной системе *Ti-Al*, развивающихся при нагреве порошковой смеси *Ti-Al* до 1250 °С и последующего охлаждения

Следует подчеркнуть, что алюминий переходит в жидкое состояние при температуре титанового контейнера, равной 630 °С (термопара была припаяна к его стенке). Эта на 30 °С меньше температуры плавления алюминия в нормальных условиях. Наблюдаемый характер поведения алюминия можно объяснить тем, что

процесс образования соединения  $Al_3Ti$  представляет собой экзотермическую реакцию, сопровождающуюся выделением тепла. Таким образом, дополнительный локальный нагрев вызывает переход алюминия в жидкое состояние вблизи фронта экзотермической реакции, где температура достигает температуры его плавления.

Образование жидкого алюминия подтверждается также увеличением интенсивности фона рентгенограммы, которая достигает максимума при  $695\text{ }^\circ\text{C}$  и уменьшается в интервале температур от  $785$  до  $830\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 5.4, е). Таким образом, выдержка образца при  $830\text{ }^\circ\text{C}$  способствует полному расходованию алюминия на формирование соединения  $Al_3Ti$  и дальнейшие фазовые превращения являются результатом реакции между титаном и фазой  $Al_3Ti$ . Первым продуктом этой реакции является соединение  $Al_2Ti$ .

Согласно фазовой диаграмме  $Al-Ti$ , при температуре около  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  эвтектическая смесь  $Al_3Ti$  и  $Al_2Ti$  преобразуется в структуру типа  $1d-APS$  (фаза  $Al_{11}Ti_5$ ) [46]. Насыщение отмеченной фазы титаном приводит к формированию соединения  $TiAl$ .

Благодаря широкой области гомогенности фазы  $TiAl$ , ее состав может варьироваться. Содержание титана в соединении  $TiAl$  достигает  $53\text{ ат. \%}$  при  $1120\text{ }^\circ\text{C}$  и уменьшается при понижении температуры. Содержащийся в соединении  $TiAl$  избыток алюминия при охлаждении образца выделяется и, взаимодействуя с титаном, участвует в образовании обогащенного титаном соединения –  $\alpha_2$ -фазы, увеличение интенсивности пиков которой наблюдается на рентгенограммах.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ожидаемый состав материала в виде смеси алюминидов титана ( $TiAl + Ti_3Al$ ) может быть достигнут путем нагрева металлических фольг до температуры  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , которая гарантирует полное завершение реакции и образование двухфазной ( $\gamma + \alpha_2$ ) структуры.

Структурные исследования композитов, сформированных методом искрового плазменного спекания металлических фольг и частиц керамической фазы

На рисунках 5.7, а и б показано поперечное сечение композитов, армированных частицами  $TiB_2$  и  $TiC$  после первой стадии спекания ( $830\text{ }^\circ\text{C}$ ). Материалы имеют четко выраженную слоистую структуру. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что более светлые слои соответствуют титану, а темные - триалюминиду титана (таблица 5.2). Армирующие частицы ( $TiB_2$  - рисунок 5.7, а и  $TiC$  - рисунок 5.7, б) располагаются между слоями  $Al_3Ti$ .

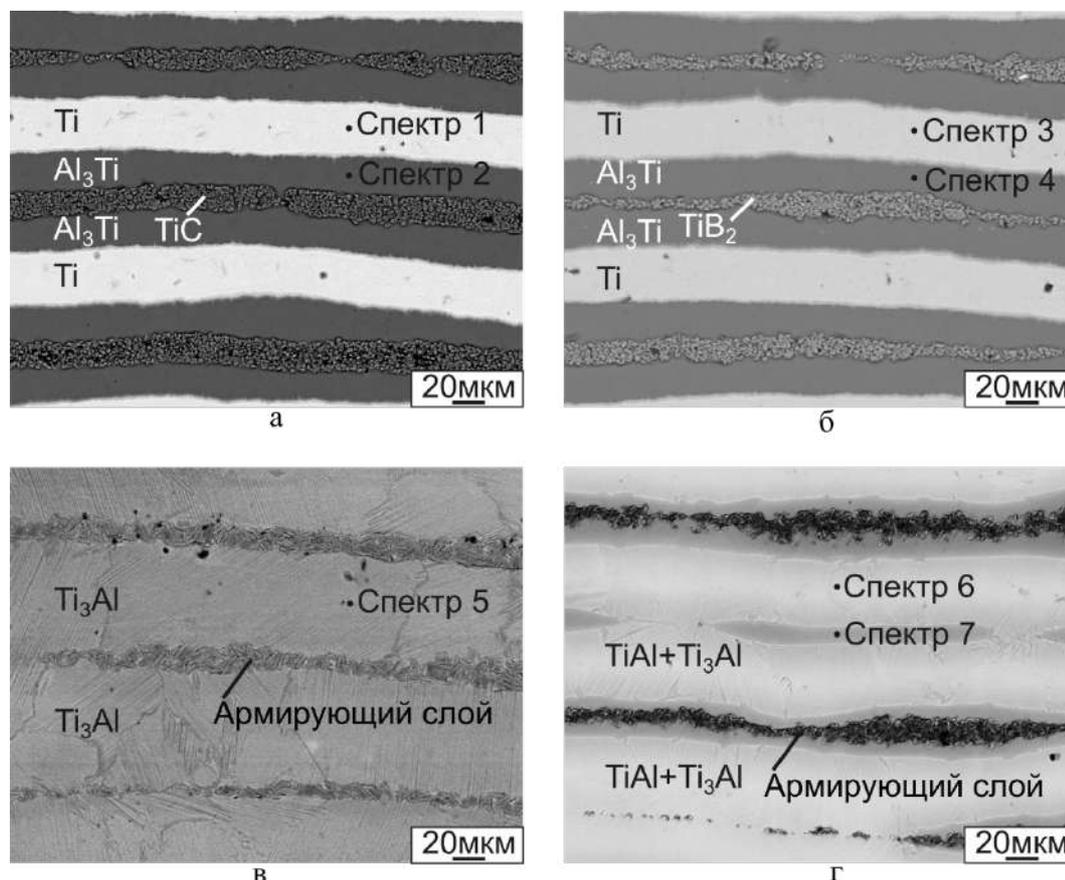


Рисунок 5.7 – Структура материалов в поперечном сечении. а – армированный частицами  $TiC$  композит после первого этапа спекания; б – армированный частицами  $TiB_2$  композит после первого этапа спекания; в – композит, армированный частицами  $TiC$ , после второго этапа спекания; г – композит, армированный частицами  $TiB_2$  после второго этапа спекания

Кроме светлых и темных слоев в анализируемых композитах на границах раздела  $Ti$  и  $Al_3Ti$  наблюдаются более тонкие прослойки (рисунок 5.8). Поскольку

РЭМ-изображения были получены с использованием детектора обратно-рассеянных электронов, постепенное изменение тона внутри слоев указывает на различия в соотношении  $Al/Ti$ : чем ярче слой, тем выше содержание в нем титана. Результаты элементного анализа промежуточных слоев приведены в таблице 5.2. Образование интерметаллидных прослоек промежуточного состава при искровом плазменном спекании композита типа « $Ti-Al_3Ti$ » ранее уже было описано в главе 3. Исследования этих прослоек методом ПЭМ показали, что промежуточные слои состоят из трех фаз:  $Al_2Ti$ ,  $AlTi$  и  $AlTi_3$ . Формирование их является результатом реакции между титаном и соединением  $Al_3Ti$ , имеющей место после полного расходования алюминия.

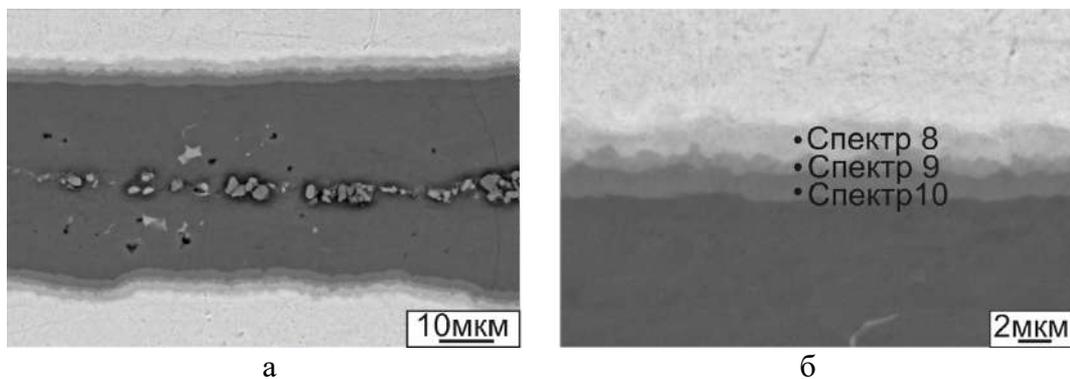


Рисунок 5.8 – Структура переходного слоя между соединением  $Al_3Ti$  и титаном в образцах, сформированных методом искрового плазменного спекания при 830 °С

Таблица 5.2 – Результаты энергодисперсионного анализа локальных зон, выделенных на рисунках 5.7 и 5.8

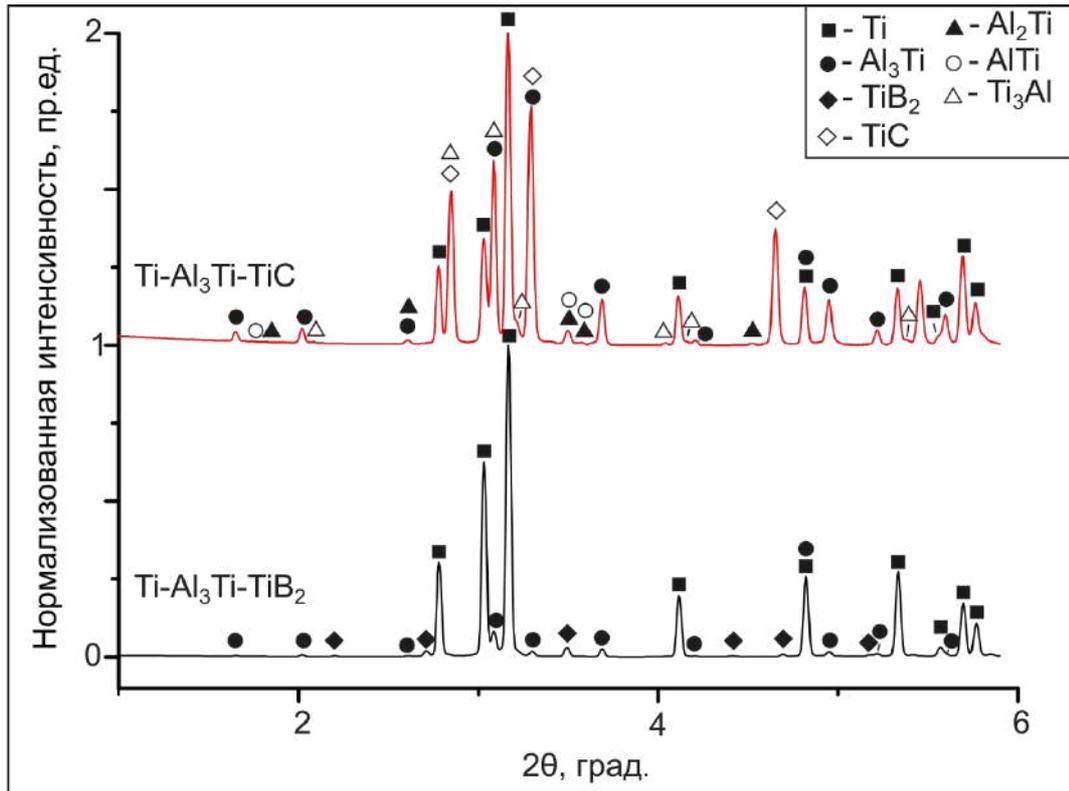
Номер спектра	$Al$ , ат. %	$Ti$ , ат. %
Спектр 1	-	100
Спектр 2	74,75	25,25
Спектр 3	-	100
Спектр 4	74,4	25,6
Спектр 5	37,3	62,7
Спектр 6	36,9	63,1
Спектр 7	51,8	48,2
Спектр 8	12,8	87,2
Спектр 9	44,1	55,9
Спектр 10	63,5	36,5

Рентгеноструктурный анализ подтвердил образование дополнительных фаз в анализируемых композитах (рисунок 5.9, а). На дифракционной картине, снятой с образца, содержащего карбид титана, присутствуют относительно слабые пики, соответствующие фазам  $Al_2Ti$ ,  $AlTi$  и  $Ti_3Al$ . Основные (интенсивные) пики принадлежат титану, фазе  $Al_3Ti$  и упрочняющим фазам ( $TiB_2$  или  $TiC$ ). Фазовых превращений, обусловленных взаимодействием армирующих фаз и компонентов матрицы в процессе спекания при 830 °С, не наблюдалось.

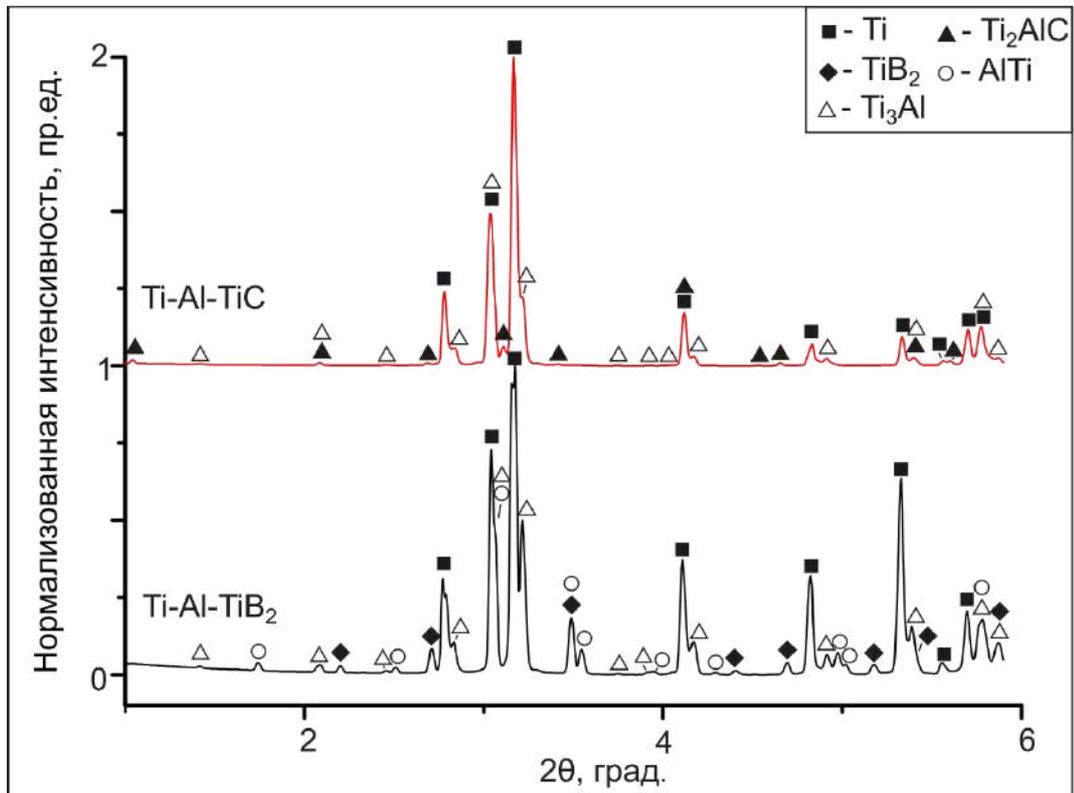
Следует отметить, что *in situ* анализ методом дифракции синхротронного излучения образования обогащенных титаном соединений при температуре 830 °С не выявил. Следовательно, промежуточные слои из  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  могли появиться в результате локального перегрева материалов при искровом плазменном спекании, вызванного неоднородным распределением тепла по образцу. Перегрев можно объяснить особенностями процесса ИПС [334], а также выделением тепла при реакции между титаном и алюминием [91].

На втором этапе искрового плазменного спекания образцы нагревали до более высокой температуры (1250 °С) и выдерживали в этих условиях в течение 5 минут. Микроструктура полученных композитов показана на рисунках 5.7 в и г. Оба материала состояли из поочередно расположенных слоев интерметаллида и спеченной керамической фазы. Следует отметить, что в композите, армированном частицами  $TiC$ , наблюдалось два типа слоев, тогда как в материале, содержащем включения  $TiB_2$ , были сформированы прослойки трех типов. Темные слои в образце, содержащем  $TiB_2$ , состояли из 51,8 ат. %  $Al$  и 48,2 ат. %  $Ti$ , т.е. имели состав, близкий к эквиатомному  $TiAl$ . Располагались они по контуру керамических слоев. В состав более светлых слоев входит примерно 37 ат. %  $Al$  и 63 ат. %  $Ti$ .

Согласно фазовой диаграмме  $Al-Ti$ , сплавы, концентрация алюминия в которых находится в диапазоне от 33 до 50 ат. % содержат смесь фаз  $\gamma$  и  $\alpha_2$ . Двухфазная структура этих слоев была подтверждена микроструктурным анализом. Результаты этого исследования свидетельствуют о присутствии в материале кристаллитов пластинчатой морфологии (рисунок 5.7 в и г). Структура пластинчатого типа была зафиксирована также в процессе исследований композита методом просвечивающей



а



б

Рисунок 5.9 – Фазовый состав многослойных композитов, армированных частицами  $\text{TiB}_2$  и  $\text{TiC}$ , после искрового плазменного спекания при 830 °C (а) и 1250 °C (б)

электронной микроскопии (рисунок 5.10). Анализ картин, полученных методом дифракции электронов (рисунок 5.10, а) и рентгеновского излучения (рисунок 5.9, б), подтвердил присутствие в образцах  $\gamma$  и  $\alpha_2$  фаз.

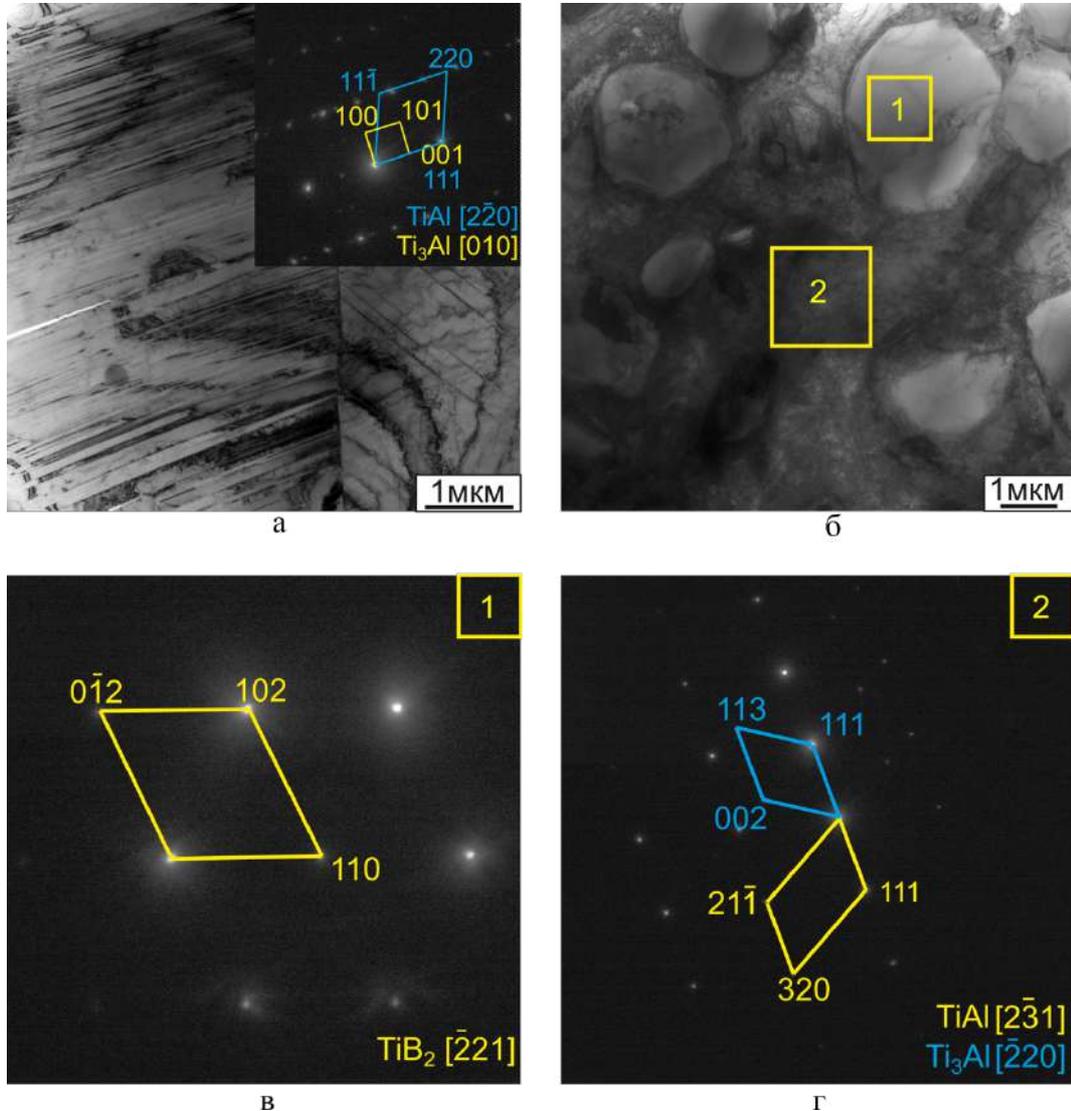


Рисунок 5.10 – Результаты исследований материала, армированного частицами  $TiB_2$ , проведенных методом ПЭМ. а – интерметаллидный слой; б – упрочняющий слой; в – дифракционная картина, полученная при анализе упрочняющей частицы; г – дифракционная картина, полученная при анализе участка между упрочняющими частицами

Материал, армированный прослойками  $TiC$ , содержал около 37 ат. % алюминия. Низкое содержание  $Al$  в интерметаллидных слоях объясняется взаимодействием его с армирующей фазой. По той же причине в анализируемом материале не было зафиксировано формирования  $\gamma$  фазы. По данным структурного анализа (рисунок 5.7, а и в) морфология частиц  $TiC$  после спекания при 1250 °С изменилась:

равноосные зерна, присутствующие в образце после ИПС при 830 °С, преобразовались в вытянутые.

Результаты рентгеноструктурных исследований образцов, армированных прослойками  $TiC$ , свидетельствуют о том, что взаимодействие алюминия с частицами упрочняющей фазы при 1250 °С приводит к образованию соединения  $Ti_2AlC$  (рисунок 5.9, б). Согласно изотермическому разрезу тройной диаграммы состояния  $Ti-Al-C$  при температуре 1250 °С эта фаза является стабильной [335]. Соединение  $Ti_2AlC$  является типичным представителем так называемых  $MAX$ -фаз, формирующихся по схеме  $M_n+1AX_n$  [336]. Таким образом, существование  $MAX$ -фазы в анализируемом материале объясняет снижение количества алюминия в матричном материале и отсутствие в нем  $\gamma$ -фазы (рисунок 5.9, б).

Следует отметить, что реакции между диборидом титана и матричным материалом в процессе спекания не происходило. Подтверждением этого является присутствие непрореагировавшего диборида титана в конечной структуре спеченного материала (рисунок 5.5, б). При исследовании композиций, полученных методом искрового плазменного спекания, наблюдали формирование фазы  $TiB$ , вызванное взаимодействием соединения  $TiB_2$  с титаном [337]. Имеет смысл подчеркнуть, что инициирование отмеченной реакции требует нагрева сплава до температур, превышающих 1250 °С.

На примере композита  $Ti-Al-TiB_2$  было показано, что частицы армирующей фазы не формируют сплошной слой, а, плотно прилегая друг к другу, распределяются в интерметаллидной матрице (рисунок 5.10, б). Дифракционные картины, соответствующие двум соседним областям, указывают на сосуществование в армирующем слое фазы  $TiB_2$  и смеси ( $\alpha_2 + \gamma$ ).

### 5.3 Механические свойства материалов, упрочненных керамическими прослойками

Полученные в работе композиты имели явно выраженную неоднородную микроструктуру, представленную слоями различного состава. Для материалов

такого типа вполне ожидаемы анизотропия механических свойств в различных направлениях. При выполнении работы для оценки свойств локальных микрообъемов был использован метод микроиндентирования материалов. Прочностные характеристики композитов при комнатной и повышенной температурах измерялись в различных направлениях.

Экспериментально установлено, что микротвердость интерметаллидных слоев составляет 4,3 ГПа. Микротвердость прослоек, содержащих частицы  $TiB_2$  и  $Ti_2AlC$ , была значительно выше: 15,6 ГПа и 7,8 ГПа соответственно. Следует отметить, что значения микротвердости прослоек  $Ti_2AlC$ , зафиксированные при выполнении данной работы (7,8 ГПа), были несколько выше по сравнению с результатами других авторов (диапазон от 3 до 6 ГПа, [338, 339]).

Микротвердость соединения  $TiB_2$  обычно близка к значению 25 ГПа [340]. Более низкий уровень микротвердости слоев, зафиксированный нами, обусловлен присутствием в них менее прочной интерметаллидной матрицы. Распределение твердых частиц в слое неоднородно. Пониженный уровень микротвердости (~ 12 ГПа) наблюдается при индентировании участков с меньшей объемной долей включений диборида титана. На участках с более плотным распределением частиц  $TiB_2$  микротвердость материала достигает 19 ГПа.

Для оценки прочностных свойств композитов при комнатной температуре были проведены испытания на сжатие. Результаты, соответствующие различным схемам испытаний (нагружение силой, ориентированной параллельно или перпендикулярно слоям), показаны на рисунке 5.11. Предел прочности при сжатии образцов с включениями  $TiB_2$  был выше по сравнению с композитом, армированным фазой  $Ti_2AlC$ . Следует отметить, что влияние ориентации слоев проявилось только в случае армирования включениями  $Ti_2AlC$ .

Максимальной прочностью на сжатие, составляющей 1600 МПа, обладает материал, армированный слоями  $TiB_2$ . Согласно литературным данным [341-343], значение предела прочности при сжатии двухфазного ( $\alpha_2+\gamma$ ) сплава составляет 1415 – 1430 МПа. Анализ приведенных выше данных позволяет сделать вывод о благоприятном влиянии прослоек  $TiB_2$  на прочностные свойства композита. В то же

время введение частиц  $Ti_2AlC$  с позиции упрочнения анализируемых материалов не эффективно. Полученные экспериментально данные хорошо согласуются с работами [341, 342], согласно которым введенные в композит частицы типа  $TiB_2$  приводят к более значительному росту прочности на сжатие по сравнению с присутствующими одновременно фазами –  $TiB_2$  и  $Ti_2AlC$ .

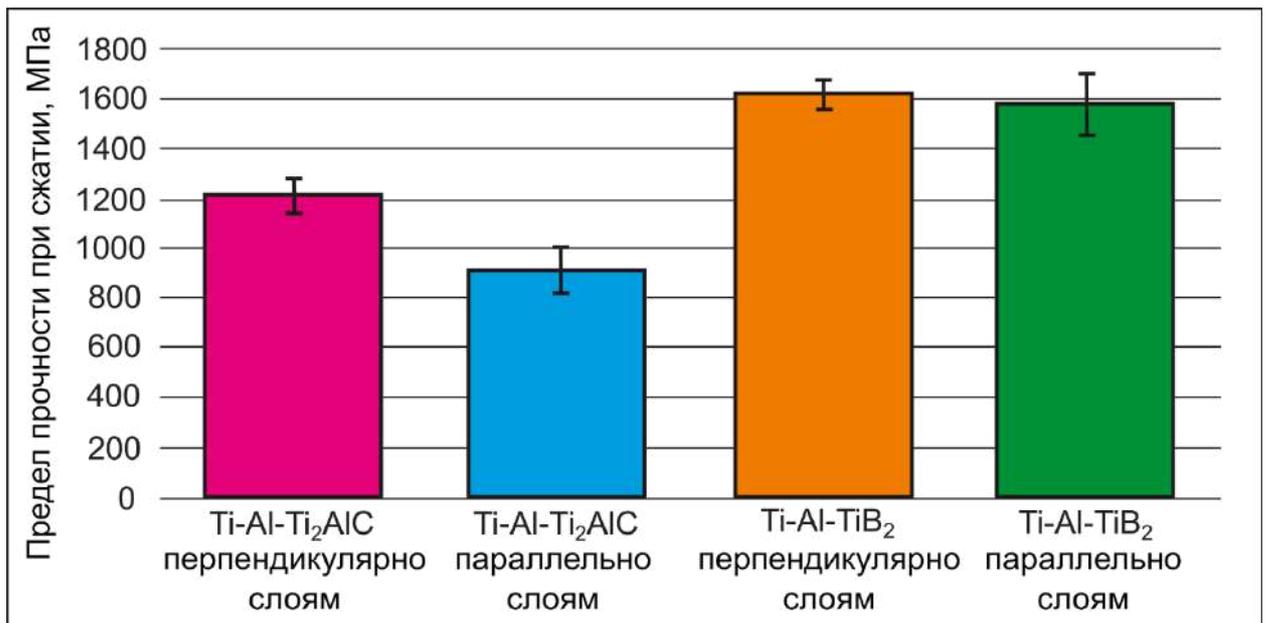


Рисунок 5.11 – Предел прочности при сжатии образцов, упрочненных фазами  $TiB_2$  и  $Ti_2AlC$

Результаты фрактографических исследований образцов, деформированных по схеме сжатия, свидетельствуют о том, что нагружение материалов в направлении, ориентированном параллельно слоям, сопровождается разрушением пакетов расслоением (рисунок 5.12, в). Воздействие силы, перпендикулярной слоям, приводит к осадке многослойных пакетов и зарождению трещин в направлении нагружения (рисунок 5.12, а и д). На поверхности разрушения композита, армированного диборидом титана, зафиксированы признаки скольжения в виде множества параллельных бороздок (рисунок 5.12 е и з). Такого рода следы были оставлены, вероятно, высокопрочными армирующими частицами при сдвиге смежных интерметаллидных слоев друг относительно друга. Деформация образцов, содержащих частицы  $Ti_2AlC$ , сопровождалась проявлением механизма хрупкого разрушения, о чем свидетельствуют следы межкристаллитного излома (рисунок 5.12, б и г).

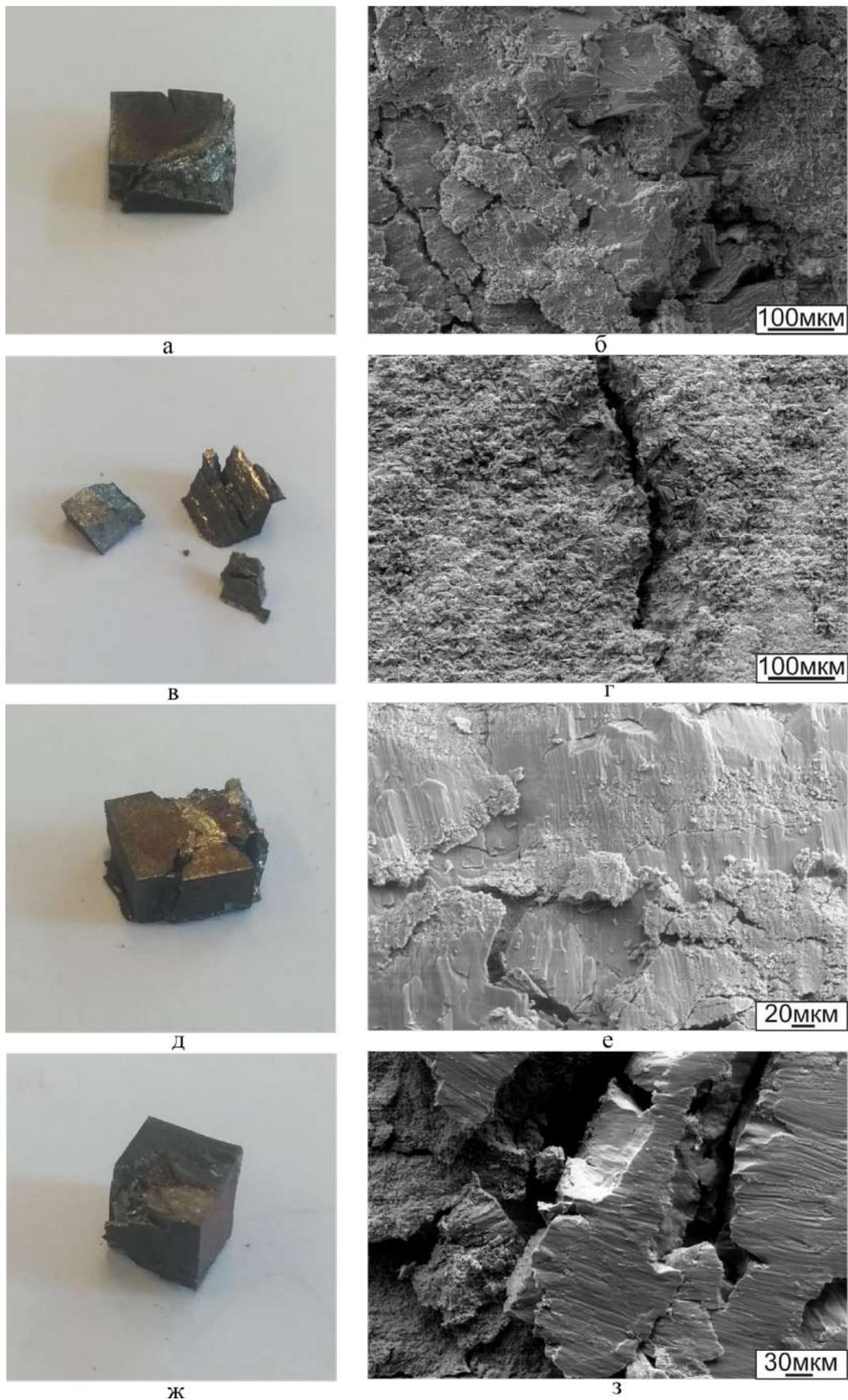


Рисунок 5.12 – Результаты фрактографических исследований образцов, упрочненных фазами  $Ti_2AlC$  (а-г) и  $TiB_2$  (д-з), после нагружения в направлении параллельном (а, б, д, е) и перпендикулярном (в, г, ж, з) слоям

Различие прочностных характеристик композиционных материалов в зависимости от схемы испытаний можно объяснить особенностями их пластической деформации (рисунок 5.12). При нагружении в направлении, параллельном межслойным границами, армирующие слои существенным образом ограничивают деформацию материала, что приводит к преждевременному хрупкому разрушению композита (рисунок 5.12, а и д). При нагружении в направлении, перпендикулярном границам раздела, некоторый запас пластичности обеспечивают алюминиды титана, которые в данном случае являются единственными компонентами, способными деформироваться в слоистом интерметаллидно-керамическом пакете.

По данным испытаний на ползучесть более высокий уровень сопротивления деформации в высокотемпературном состоянии ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) соответствует образцам, нагруженным параллельно межслойным границам (рисунок 5.13). Ориентированные таким образом слои керамических частиц существенно ограничивали осадку материалов, в то время как при нагружении образцов силой, перпендикулярной слоям, армирующая компонента заметного влияния на результат испытаний не оказывала (рисунок 5.14). После 150 часов нагружения перпендикулярно границам при температуре  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  композиты, упрочненные слоями частиц  $Ti_2AlC$  и  $TiB_2$ , были продеформированы на 5,2 и 6 % соответственно. Деформация параллельно слоям вызвала осадку пакетов на 2,7 и 4 % соответственно. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о более благоприятном влиянии слоев диборида титана на характер поведения анализируемых композитов в высокотемпературном состоянии по сравнению со слоями спеченного  $Ti_2AlC$ .

Наиболее существенная анизотропия свойств при испытаниях на ползучесть наблюдалась в материале, упрочненном слоями  $Ti_2AlC$ . При нагружении в направлении, параллельном слоям, композит характеризуется более низким значением скорости ползучести.

В работе [344] сообщалось, что скорость ползучести интерметаллидного сплава состава  $Ti-Al48$ , структура которого представлена равноосными зёрнами, в температурно-силовых условиях, соответствующих данной работе, составляет  $9 \times 10^{-5}\text{ с}^{-1}$ . Также авторы отмечают, что сплав  $Ti-Al48$  со структурой пластинчатого

типа характеризовался скоростью ползучести  $9 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, сравнение полученных в диссертационной работе значений с литературными данными свидетельствует о том, что армирование сплавов на основе соединения  $TiAl$  керамической фазой замедляет их ползучесть на 2-3 порядка. Близкие к полученным в работе характеристики сопротивления ползучести, могут быть достигнуты комплексным легированием сплава на основе  $TiAl$ . Например, скоростью ползучести порядка  $10^{-8} \text{ с}^{-1}$  характеризуются сплавы состава  $Ti-47Al-2Cr-2Nb$  [345, 346],  $Ti-48Al-2Cr-2Nb-1B$  [347],  $Ti-46Al-2W-0,5Si-B$  [347],  $Ti-46Al-1,8Cr-3,0Nb-0,2W-0,1C-0,2Si$  [344] и т. д.

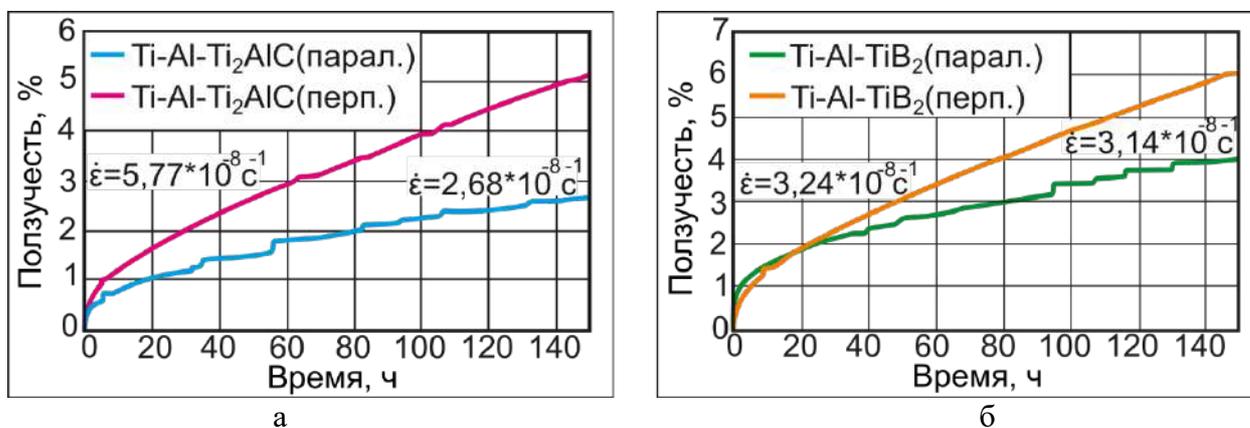


Рисунок 5.13 – Результаты испытаний на ползучесть многослойных пакетов, упрочненных слоями  $Ti_2AlC$  (а) и  $TiB_2$  (б)

По данным металлографических исследований образцов, армированных фазой  $Ti_2AlC$ , количество дефектов в структуре слоистого типа минимально в случае приложения силы, ориентированной перпендикулярно границам раздела (рисунок 5.14, в и г). При нагружении пакетов параллельно слоям наблюдается их фрагментация (рисунок 5.14, а и б). Частицы армирующей фазы образуют конгломераты в интерметаллидной матрице. Исследования образцов, содержащих  $TiB_2$ , выявили слабо выраженные следы слоистой структуры после испытаний в направлении, параллельном слоям (рисунок 5.14, д и е). Нагружение в направлении, перпендикулярном слоям, вызвало полное нарушение слоистой структуры (рисунок 5.14, ж и з). Вследствие высокой твердости, в образце были сформированы трещины.

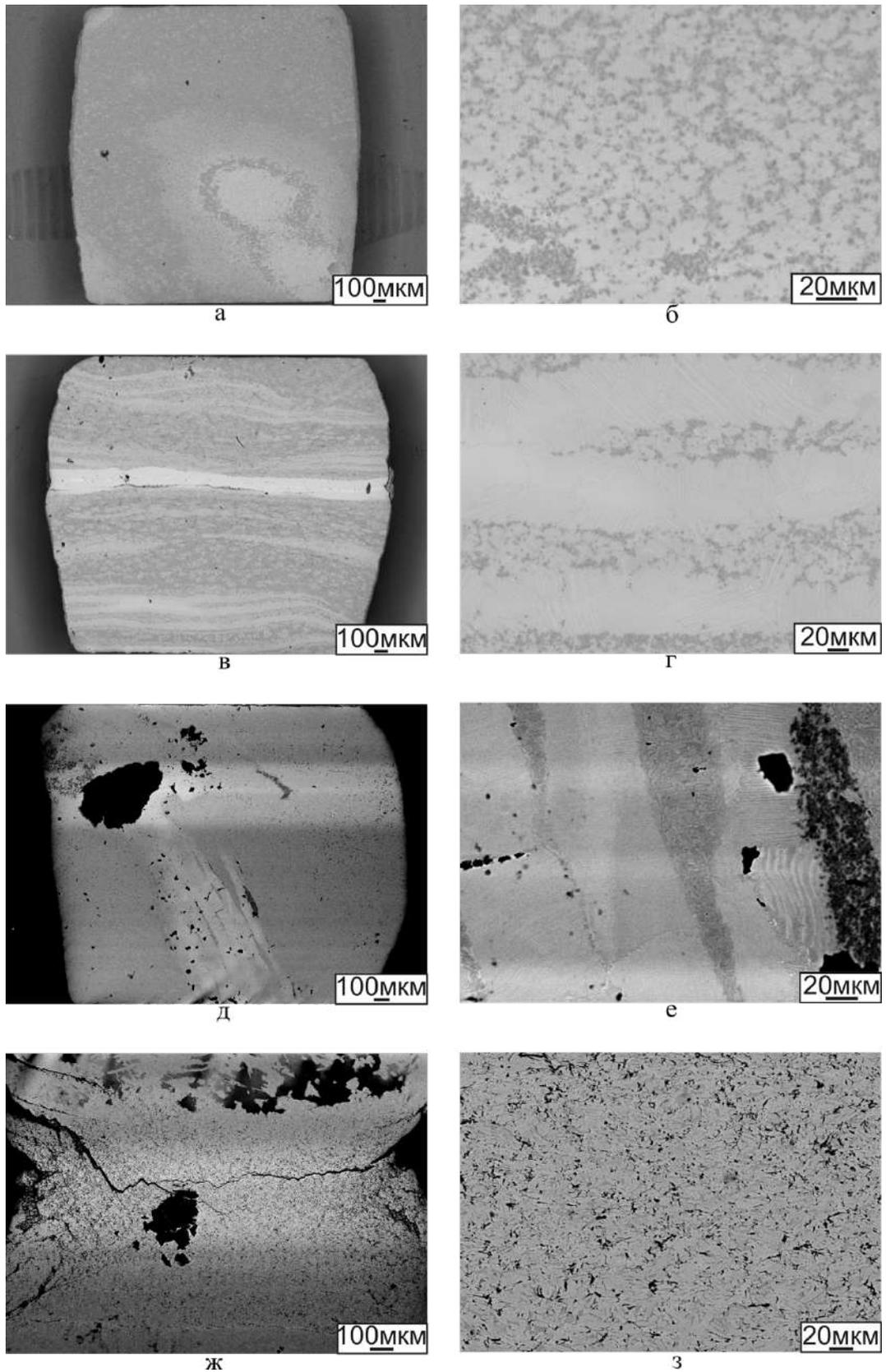


Рисунок 5.14 – Микроструктура композитов, упроченных слоями  $Ti_2AlC$  (а-г) и  $TiB_2$  (д-з) после испытаний на ползучесть. Нагрузка прилагалась параллельно (а, б, д, е) и перпендикулярно (в, г, ж, з) межслойным границам

Поскольку испытания на ползучесть проводились в воздушной атмосфере, на поверхности всех образцов было обнаружено образование оксидного слоя (рисунок 5.15).

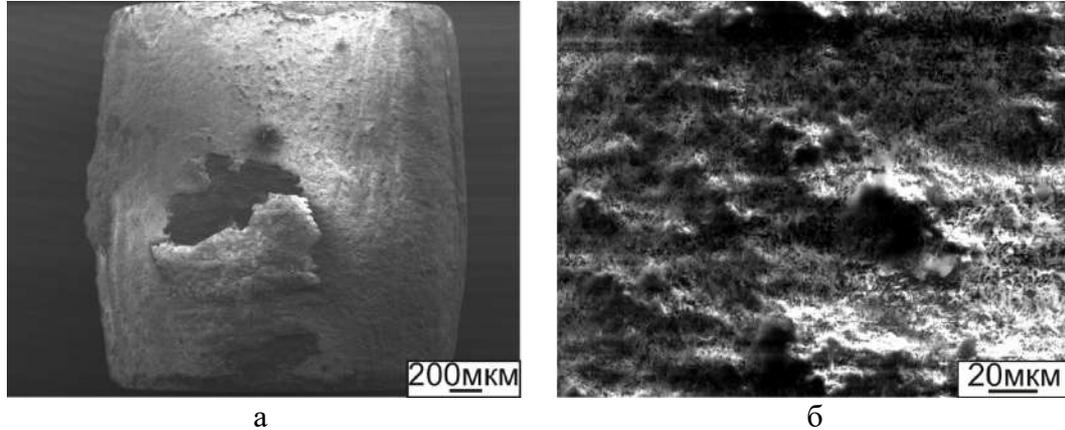


Рисунок 5.15 – Поверхность образца с прослойками  $Ti_2AlC$  после испытаний на ползучесть. а – общий вид образца; б – структура оксидного слоя

## Выводы по главе 5

1. Эффективным способом повышения механических и эксплуатационных характеристик интерметаллидных сплавов на основе алюминидов титана является армирование их частицами твердой фазы. Показано, что скорость ползучести композитов с частицами  $TiB_2$  и  $Ti_2AlC$ , распределенными в интерметаллидной матрице в виде слоев, на 2-3 порядка ниже, чем у сплавов на основе  $\gamma-TiAl$ .

2. Методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ* изучена последовательность превращений, приводящих к образованию двухфазной ( $\alpha_2+\gamma$ ) структуры при совместном нагреве алюминиевых и титановых фольг. Полученные данные легли в основу выбора температурно-временных параметров процесса получения композиционных материалов с интерметаллидной матрицей, армированной керамическими прослойками. Установлено, что первым образующимся в системе соединением является интерметаллид  $Al_3Ti$ , увеличение объемной доли которого продолжается до полного расходования алюминия. Результатом взаимодействия фазы  $Al_3Ti$  с титаном в процессе дальнейшего нагрева системы является соединение  $Al_2Ti$ . При повышении температуры нагрева эвтектоидная

смесь  $Al_3Ti$  и  $Al_2Ti$  трансформируется в соединение  $Al_{11}Ti_5$ , взаимодействие которого с титаном сопровождается формированием соединения  $TiAl$ . Дальнейший нагрев системы приводит к насыщению фазы  $TiAl$  титаном. Избыточный титан, выделяющийся при охлаждении сплава, участвует в образовании интерметаллида типа  $Ti_3Al$ .

3. Установлено, что переход алюминия в жидкое состояние начинается при температуре контейнера, равной  $630\text{ }^\circ\text{C}$ , что на  $30\text{ }^\circ\text{C}$  меньше температуры плавления алюминия в нормальных условиях. Отмеченная особенность является следствием выделения тепла вблизи фронта экзотермической реакции при образовании соединения  $Al_3Ti$  из взаимодействующих между собой компонентов порошковой смеси.

4. Результатом первого этапа спекания (при  $830\text{ }^\circ\text{C}$ ) является преобразование многослойного пакета  $Al-Ti$  в твердофазную композицию  $Ti-Al_3Ti$  с прослойками частиц упрочняющей фазы в центре каждого интерметаллидного слоя. На границах раздела  $Ti-Al_3Ti$  возникают тонкие переходные слои на базе соединений  $Al_2Ti$ ,  $AlTi$  и  $Ti_3Al$ . Упрочняющие частицы каких-либо структурно-фазовых преобразований на этом этапе не претерпевают.

5. В процессе спекания материалов при  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  сформирован слоистый композит, состоящий из интерметаллидной матрицы с распределенными в ней в виде плоских скоплений частицами  $TiB_2$ . Пластинчатая структура интерметаллида представляет собой механическую смесь  $\alpha_2-Ti_3Al$  и  $\gamma-TiAl$  фаз. Реакций между керамическими частицами и матрицей в образце, армированном  $TiB_2$ , не зафиксировано.

6. Нагрев до  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  многослойных заготовок с частицами  $TiC$  приводит к развитию реакции между металлическими и керамическими компонентами, результатом которой является образование  $MAX$ -фазы состава  $Ti_2AlC$ . Недостаток алюминия, частично затраченного на формирование  $MAX$ -фазы, является причиной появления однофазной пластинчатой структуры интерметаллидной матрицы в виде соединения  $Ti_3Al$ .

## ГЛАВА 6 ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗАГОТОВОК ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Поскольку титан и сплавы на его основе характеризуются уникальным комплексом свойств, среди которых особо следует выделить низкую плотность в сочетании с высокими показателями прочности и химической стойкости, они во многих случаях отвечают требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам в таких отраслях промышленности, как авиа- и ракетостроение, судостроение, химическое машиностроение и др. Однако при высоких температурах и в условиях фрикционного нагружения применение титановых сплавов ограничено их высокой реакционной способностью, взаимодействием с атмосферными газами, склонностью к образованию задиров при трении, низкими значениями износостойкости и сопротивления ползучести. Один из эффективных подходов к решению отмеченных выше проблем основан на формировании на заготовках из титановых сплавов защитных поверхностных слоев, способных эффективно предотвращать окисление и уменьшать износ материалов.

В качестве рационального решения задачи, связанной с модифицированием структуры титановых заготовок, может быть предложено формирование на их поверхности защитных интерметаллидных слоев [348], обладающих по сравнению с титаном и его сплавами более высокой износостойкостью и стойкостью к окислению. Интерметаллидные сплавы системы *Ti-Al*, являясь менее плотными по сравнению с титаном и обладая более высокими значениями твердости и ряда других свойств [14], считаются одними из наиболее перспективных материалов для решения отмеченных выше задач.

В данном разделе проведен анализ возможностей формирования интерметаллидных поверхностных слоев с использованием одного из наиболее эффективных методов высокоэнергетической обработки металлов – вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей [349-356]. Для поверхностно упрочненных изделий, подверженных интенсивному изнашиванию, критичным параметром является толщина модифицированных слоев, определяющая возможность

длительной эксплуатации изделия [174]. Во многих случаях необходима наплавка поверхностных слоев повышенной толщины (1 мм и более). В работах [178, 195-197, 357, 358] отмечается, что наплавка материалов лазерным лучом позволяет получать на поверхности титановых заготовок интерметаллидные покрытия толщиной до 1,5 мм.

Важное практическое значение имеет производительность метода модифицирования поверхности. С этой точки зрения электронный луч имеет ряд преимуществ перед лазерным. Во-первых, низкая эффективность обработки лазерным лучом обусловлена существенным его отражением от оплавленного металла. Во-вторых, пучок электронов, проникающих вглубь заготовки, в отличие от лазерного луча, представляет собой объемный, более эффективный источник нагрева материала. С учетом этих обстоятельств электронно-лучевая обработка может рассматриваться в качестве приоритетного способа формирования интерметаллидных слоев системы *Ti-Al* на заготовках из титана и сплавов на его основе [349, 350, 359, 360].

## **6.1 Структура и свойства поверхностных слоев системы *Ti-Al* с различным содержанием алюминия**

В данном разделе приведены результаты работы по формированию на титановых заготовках поверхностно легированных слоев повышенной толщины методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей *Al-Ti*. Цель исследования заключалась в анализе влияния содержания алюминия на структуру поверхностных слоев, а также на их стойкость к окислению и износу.

### **6.1.1 Материалы и методы исследования**

*Оборудование для реализации процесса электронно-лучевой наплавки и режимы обработки материалов*

В качестве основного материала использовали заготовки размерами 50×100×12 мм из титана технической чистоты (0,09 вес. % *Fe*, 0,02 вес. % *Cr*, 0,02

вес. %  $Ni$ , 0,01 вес. %  $V$ , 0,01 вес. %  $C$ ). Перед наплавкой порошковых смесей поверхности титановых заготовок были отфрезерованы. Порошки алюминия, титана и флюса ( $LiF$ ), смешанные в различных пропорциях, были равномерно распределены по поверхностям заготовок (таблица 6.1). Электронно-микроскопические изображения исходных порошков и микроструктура основного материала показаны на рисунке 6.1. Выбор в качестве флюса фторида лития ( $LiF$ ) обоснован его плотностью, которая должна быть ниже, чем у алюминия – основного легирующего компонента.

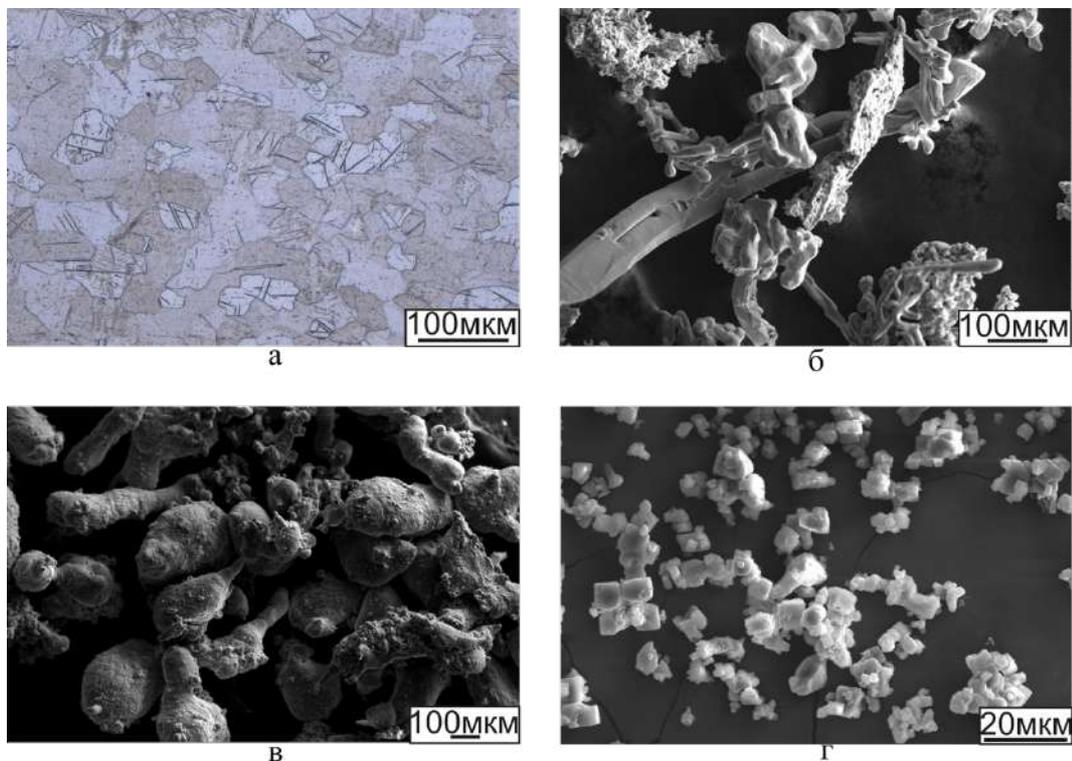


Рисунок 6.1 – Структура исходных материалов. а – основной металл (технически чистый титан ВТ1-0), б – титановый порошок, в – порошок алюминия; г – флюс  $LiF$

Для наплавки порошковых материалов использовали ускоритель электронов ЭЛВ-6, оснащенный системой выпуска концентрированного электронного пучка в атмосферу. По сравнению с обычными, широко используемыми в производственных условиях установками, ускоритель ЭЛВ-6 не требует применения вакуумной камеры. Высокая начальная энергия электронов и специальная выпускная система позволяют проводить обработку материалов на воздухе или в защитной атмосфере. Такой подход снижает трудоемкость процесса наплавки и снимает ограничения на

размеры обрабатываемых заготовок. Схема ускорителя ЭЛВ-6 приведена на рисунке 6.2.

Таблица 6.1 – Состав исходных порошковых смесей и маркировка соответствующих им образцов

Образец		Массовая доля элемента в исходной порошковой насыпке, вес. %		
№	Обозначение	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>LiF</i> (флюс)
1	<i>Ti-Al</i> (10/35)	10	35	55
2	<i>Ti-Al</i> (25/25)	25	25	50
3	<i>Ti-Al</i> (32/20)	32	20	48
4	<i>Ti-Al</i> (38/15)	38	15	47
5	<i>Ti-Al</i> (45/10)	45	10	45
6	<i>Ti-Al</i> (51/5)	51	5	44

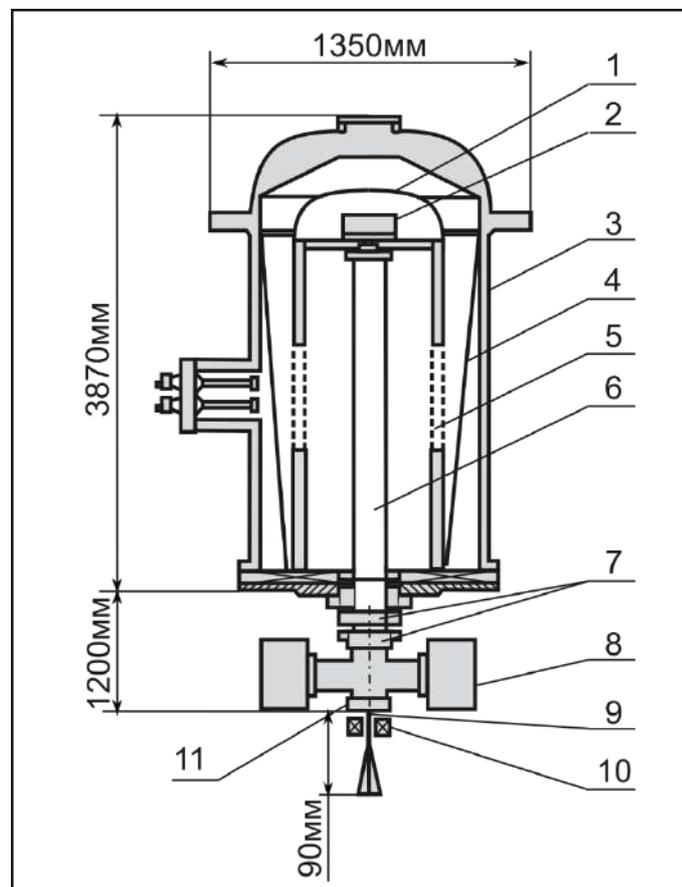


Рисунок 6.2 - Схема ускорителя электронного пучка ЭЛВ-6: 1 - высоковольтный электрод; 2 - блок управления инжектором; 3 - корпус; 4 - первичная обмотка; 5 - высоковольтный ускоритель; 6 - ускоряющая трубка; 7 - электромагниты; 8 - вакуумная система; 9 - электронный пучок; 10 - магнитная катушка; 11 – выпускное отверстие

При проведении всех экспериментов начальная энергия электронов составляла 1,4 МэВ. Известно, что при обработке электронным пучком наиболее интенсивное выделение энергии происходит в подповерхностном слое [361, 362].

Глубина этого слоя в значительной степени зависит от ускоряющего напряжения и плотности облучаемого материала. В том случае если толщина порошкового слоя слишком мала, большая часть энергии электронов рассеивается в основном материале (титановой пластине). Результатом этого процесса является чрезмерное разбавление наплавляемого слоя, которое может привести к снижению функциональных свойств материала. При повышенной толщине порошкового слоя основной материал не прогревается до температуры плавления и по этой причине между подложкой и оплавленным материалом не возникнет прочной адгезионной связи. В работе [361] *T. Tabata* и *R. Ito* предложен подход, позволяющий оптимизировать параметры порошковой смеси, которая обеспечивает формирование поверхностного слоя с высокими адгезионными и защитными свойствами.

Расчеты проводились для двух крайних случаев, соответствующих порошковым смесям с максимальным и минимальным содержанием алюминия. Распределение интенсивности потерь энергии в слое порошка, состоящего из *Al*, *Ti* и *LiF*, приведено на рисунке 6.3, а-г. На рисунке 6.3 а, б показаны кривые, соответствующие интенсивности потерь энергии по глубине, умноженной на плотность. В этом случае интенсивность потерь энергии является величиной, не зависящей от плотности порошкового слоя. Из графиков следует, что варьирование соотношением долей титана, алюминия и флюса в порошковом слое лишь незначительно сдвигает пик кривой. Снижение глубины проникновения электронов, обусловленное увеличением количества титана, мало, и происходит в основном из-за увеличения электронной плотности порошковой смеси. Учитывая плотность порошковых смесей (1,5 и 1,9 г/см<sup>3</sup>), можно вычислить глубину слоя, соответствующую максимальной потере энергии (рисунок 6.3, в-г). Интегрирование этих кривых позволяет определить суммарные потери энергии электронного пучка на различном расстоянии от поверхности (рисунок 6.3, д-з).

Проанализировав рисунок 6.3, д-з, можно сделать вывод о том, что при содержании на одном квадратном сантиметре подложки 0,45 г наплавочного материала в слое порошковой смеси теряется до 90 % энергии. Это означает, что на нагрев поверхностного слоя титановой пластины будет затрачено 10 % энергии пучка. Для

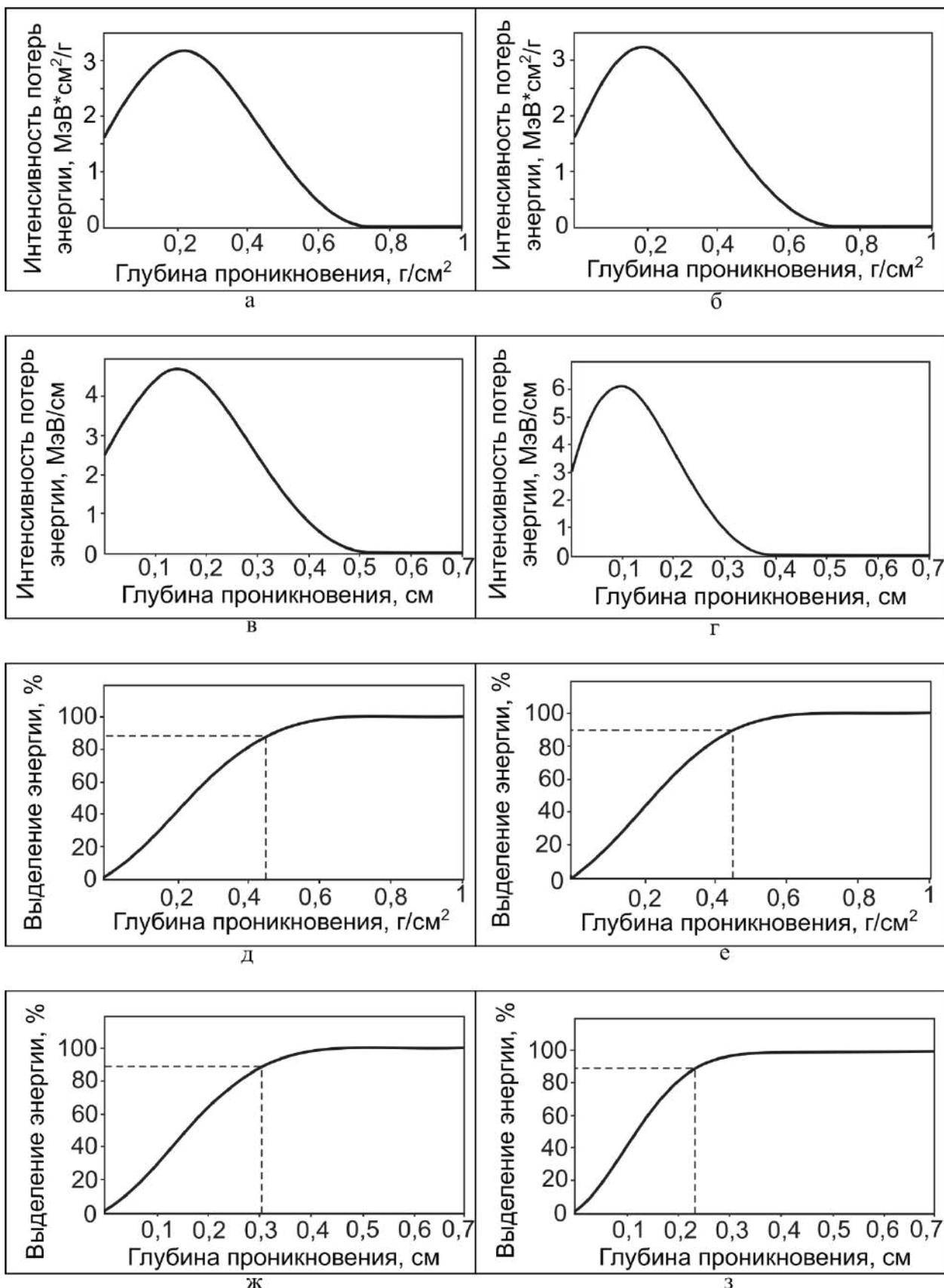


Рисунок 6.3 – Результаты расчетов взаимодействия электронного луча с материалом: а-г - распределение интенсивности потерь энергии по глубине слоя; д-з – абсолютные значения потерь энергии; а, в, д, ж – для образца *Ti-Al(10/35)*; б, г, е, з – для образца *Ti-Al(51/5)*. На рисунках а, б, д и е приведены значения интенсивности потерь энергии, умноженные на плотность; графики на в, г, ж и з отражают глубину проникновения в см, вычисленные с учетом реальных плотностей порошковых смесей

обеих анализируемых порошковых смесей это значение практически одинаково. Общая масса порошковой смеси, распределенной по всей поверхности заготовки ( $50 \text{ см}^2$ ), была равна 22,5 г.

Очевидно, что из-за разницы в плотности алюминия и титана общая толщина порошкового слоя должна изменяться в зависимости от содержания в нем компонентов. Для образца с максимальным содержанием алюминия толщина порошкового слоя составила 3,1 мм. Минимальному содержанию алюминия соответствует порошковый слой толщиной 2,3 мм. Выбранная плотность насыпки порошковой смеси позволяет свести к минимуму переплав основного материала и с высокой точностью получить желаемый состав переплавленного материала.

Варьируемыми параметрами обработки были ток пучка и скорость передвижения образца. Ток пучка, равный 18 мА, и скорость линейного перемещения держателя образца величиной 10 мм/с были выбраны экспериментально и обеспечивали равномерный переплав порошкового слоя и минимальное его разбавление основным материалом. Следует отметить, что чрезмерно высокий ток пучка приводит к перегреву материала и выгоранию легирующих элементов. Более низкий ток пучка не приемлем, поскольку не может обеспечить полное растворение легирующих компонентов.

Для увеличения площади обработки заготовок использовали сканирование их поверхности электронным лучом с частотой 50 Гц. Размах сканирования соответствовал ширине образцов и составлял 50 мм. Пилообразный профиль тока был выбран таким образом, чтобы достичь максимальной однородности распределения энергии, подводимой к поверхности обрабатываемого образца.

Расстояние от выпускного устройства ускорителя до поверхности заготовок, равное 90 мм, обеспечивало пятно, формируемое электронным лучом на поверхности заготовки диаметром  $\sim 10$  мм. Расчетная плотность энергии была равна  $5 \text{ кДж/см}^2$ , а плотность мощности –  $6,42 \text{ кВт/см}^2$ . Схема обработки материалов пучком электронов, выпущенным в воздушную атмосферу, приведена на рисунке 6.4.

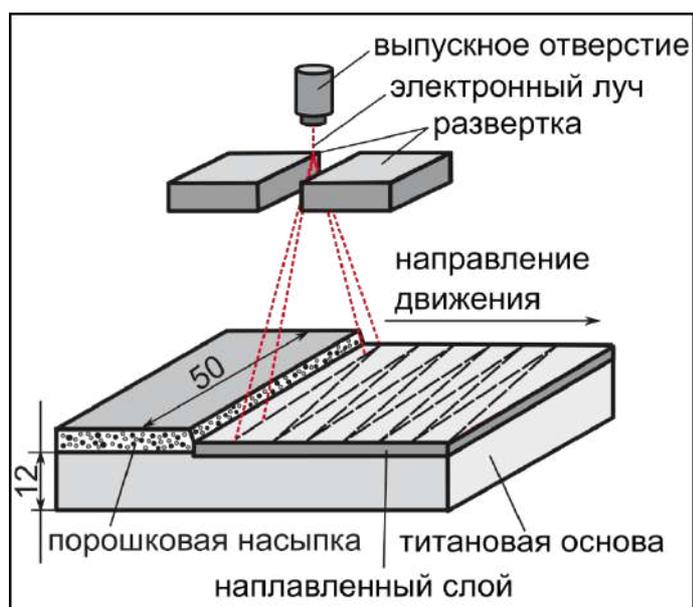


Рисунок 6.4 – Схема электронно-лучевой обработки. Размеры указаны в мм

### Методы исследования наплавленных материалов

Элементный состав поверхностных слоев определяли на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе *X-Act (Oxford Instruments)*. Фазы, возникшие в наплавленных слоях, идентифицировали путем анализа дифрактограмм, зафиксированных рентгеновским дифрактометром *ARL X'TRA* в пошаговом режиме с размером шага  $0,05^\circ$  и временем выдержки 2 с на точку. Металлографические исследования образцов проводили на микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Z1m* в режиме дифференциально-интерференционного контраста. Образцы готовили по стандартной методике с использованием абразивной бумаги различной зернистости, оксида алюминия и коллоидного раствора оксида кремния.

Структурные исследования микрошлифов после травления смесью 25 мл  $H_2O$ , 50 мл глицерина, 25 мл  $HNO_3$  и 2 мл  $HF$  выполнены на сканирующем электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO 50 XVP*. Тонкое строение материалов анализировали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе *FEI Technai G2 20*. Фольги для исследований готовили с использованием установки *Dimple Grinder Gatan Model 656* и системы прецизионного ионного полирования *Gatan Model 691*. Фазовый состав локальных областей определяли электронографическим методом.

Относительную износостойкость образцов оценивали в условиях трения о закрепленные абразивные частицы (абразивная шкурка с размерами зерен электрокорунда от 63 до 80 мкм). В процессе испытаний цилиндрические образцы диаметром 2 мм с силой 8 Н прижимали к вращающемуся со скоростью 100 об/мин стальному диску с закрепленным на нем абразивной шкуркой. Длительность испытания каждого образца составляла 50 с. Износостойкость материалов оценивали по потере массы образцов в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 17367-7. В качестве эталонного материала был выбран титан технической чистоты ВТ1-0.

Перед проведением испытаний на стойкость к окислению поверхностно легированные слои методом электроискровой резки отделялись от титановой заготовки, что позволило исключить влияние титана на полученный результат. Размеры образцов, использованных для проведения экспериментов, составляли 20,5×10×1 мм. С целью подготовки поверхности образцы шлифовали с использованием абразивной шкурки P1000 и промывали в ацетоне. Обработанные таким образом материалы помещали в корундовые тигли и нагревали в лабораторной печи до 800 °С в воздушной атмосфере. Общее время окисления составляло 100 часов. Через каждые 5 часов образцы извлекали из печи, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали с использованием аналитических весов с точностью до 10<sup>-4</sup> г. Таким образом для каждого материала было выполнено 20 циклов измерений. Прирост массы образца, обусловленный окислением, на единицу его площади ( $\Delta m$ ), рассчитывали следующим образом:

$$\Delta m = \frac{\Delta w}{s}, \quad (6.3)$$

где  $\Delta w$  - изменение массы образцов после каждого цикла испытаний, мг;

$s$  - площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>.

Количественный анализ продуктов окисления проводили с использованием рентгеновского флуоресцентного спектрометра *ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific)*.

## 6.1.2 Структурные исследования материалов после электронно-лучевой наплавки

Оценка влияния соотношения компонентов в исходной порошковой смеси на структуру, элементный и фазовый состав наплавленных слоев была проведена по результатам металлографических исследований, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа, а также по результатам исследований, выполненных методом просвечивающей электронной микроскопии.

Из таблицы 6.1 следует, что соотношение алюминия и титана в исходных порошковых смесях варьируется в широком диапазоне – от 3,5:1 (вес. % *Al* : вес. % *Ti*) до 1:10. Концентрация алюминия в исходной порошковой смеси и в наплавленных слоях изменяется в 1,5-2 раза, что свидетельствует о разбавлении легирующих компонентов материалом основы (таблица 6.2). Распределение элементов по глубине слоев было однородным.

Таблица 6.2 – Результаты элементного и фазового анализа наплавленных электронным лучом материалов

№	Образец Обозначение	Элементный состав, ат. %		Фазовый состав (согласно результатам рентгеновской дифракции)
		<i>Ti</i>	<i>Al</i>	
1	<i>Ti-Al</i> (10/35)	40,7	59,3	<i>TiAl</i> , <i>Al<sub>2</sub>Ti</i> , <i>Ti<sub>3</sub>Al</i>
2	<i>Ti-Al</i> (25/25)	60,0	40,0	<i>Ti<sub>3</sub>Al</i>
3	<i>Ti-Al</i> (32/20)	70,6	29,4	<i>Ti<sub>3</sub>Al</i>
4	<i>Ti-Al</i> (38/15)	76,3	23,7	<i>Ti<sub>3</sub>Al</i>
5	<i>Ti-Al</i> (45/10)	84,6	15,4	<i>Ti</i>
6	<i>Ti-Al</i> (51/5)	93,3	6,7	<i>Ti</i>

Результаты рентгеноструктурного анализа исследуемых материалов приведены на рисунке 6.5. Основными фазами, возникшими в поверхностно легированных слоях, являются соединения, соответствующие титановой части фазовой диаграммы *Ti-Al*. Образование в процессе наплавки преимущественно обогащенных титаном интерметаллидов можно объяснить разбавлением легирующего материала титаном. Таким образом, конечная концентрация титана в наплавленных слоях была выше по сравнению с его содержанием в исходных порошковых смесях (таблица 6.2).

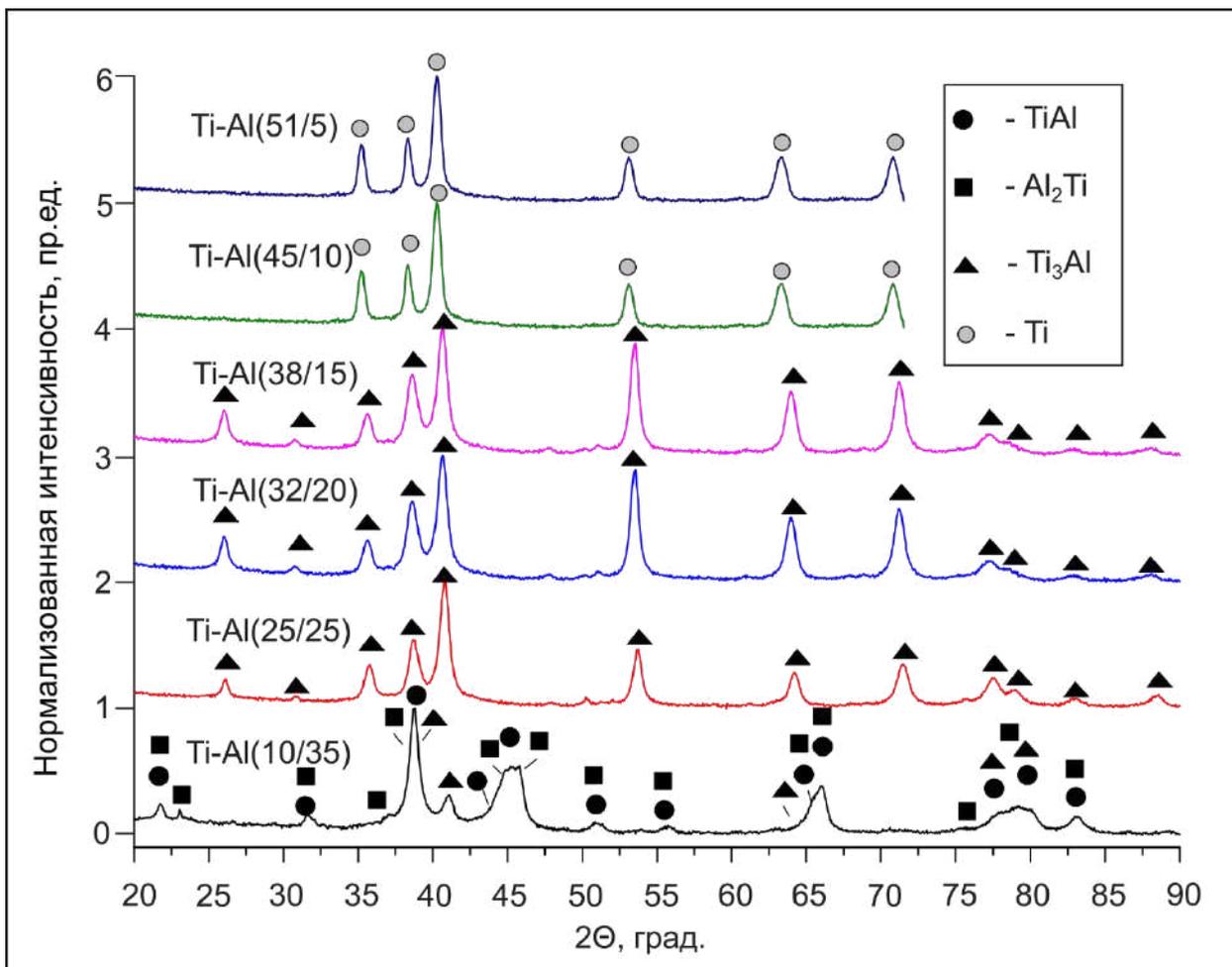


Рисунок 6.5 – Результаты рентгенофазового анализа поверхностно-легированных слоев

Единственной фазой из алюминиевой части диаграммы состояния, обнаруженной в наплавленных слоях, было соединение  $Al_2Ti$ . Зафиксировано оно в сплаве типа  $Ti-Al(10/35)$ . Однако интенсивность пиков, соответствующих фазе  $Al_2Ti$ , была низкой. Более того, наиболее интенсивные рефлексы этого соединения совпадают с рефлексами основной фазы ( $AlTi$ ), обнаруженными в сплаве. Другие пики могут соответствовать как титану, так и соединению  $Ti_3Al$ , однако присутствие чистого титана в анализируемом материале маловероятно из-за большой концентрации алюминия в легированном слое.

На рентгенограмме, полученной при исследовании материала  $Ti-Al(25/25)$ , зафиксированы пики, соответствующие лишь фазе  $Ti_3Al$ . Однако элементный анализ данного сплава показал, что содержание алюминия в нем составляет 40 ат. %. Это указывает на то, что в локальных микрообъемах наплавленного слоя может

присутствовать  $\gamma$ -фаза. Содержание алюминия в образцах  $Ti-Al(32/20)$  и  $Ti-Al(38/15)$  составляет 23,7 - 29,4 ат. %, что соответствует области гомогенности фазы  $Ti_3Al$ . Это предположение было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. Единственной фазой, зафиксированной в обоих отмеченных выше материалах, является соединение  $Ti_3Al$ . В двух оставшихся образцах ( $Ti-Al(45/10)$  и  $Ti-Al(51/5)$ ) алюминий содержался в количестве 15,4 и 6,7 ат. % соответственно. Первое из этих значений соответствует двухфазной области ( $\alpha+\alpha_2$ ), в то время как содержание алюминия, равное 6,7 ат. %, не превышает его растворимости в титане при комнатной температуре и соответствует  $\alpha$ -фазе. Рентгенограмма, соответствующая последнему образцу, хорошо согласуется с фазовой диаграммой, однако при дифракционном анализе образца  $Ti-Al(45/10)$   $\alpha_2$ -фазы обнаружено не было, что может свидетельствовать о формировании в нем пересыщенного твердого раствора алюминия в  $\alpha-Ti$ .

На рисунке 6.6 приведены результаты оптической металлографии исследуемых материалов. Для образцов с высоким содержанием алюминия характерно крупнокристаллическое строение материалов. В поверхностном слое, полученном при наплавке смеси состава  $Ti-Al(10/35)$ , наблюдается четко выраженная ориентация зерен в направлении теплоотвода (рисунок 6.6, а). В сплаве ( $Ti-Al(25/25)$ ), полученном при наплавке порошковой смеси с равными долями алюминия и титана, доминирует равноосная крупнозернистая структура (рисунок 6.6, б). Для кристаллитов, возникших при наплавке других материалов, характерна пластинчатая форма. Следует отметить, что по мере снижения концентрации алюминия в наплавленных слоях средний размер зерен становится меньше.

Дефектами, характерными для сплавов с самым высоким содержанием алюминия ( $Ti-Al(10/35)$ ), являются трещины межкристаллитного типа (рисунок 6.6, а). Распределенные хаотично трещины были обнаружены также в образце типа  $Ti-Al(25/25)$ . Образование такого рода дефектов обусловлено, вероятно, разницей в коэффициентах линейного расширения между титановой основой и поверхностно легированными слоями.

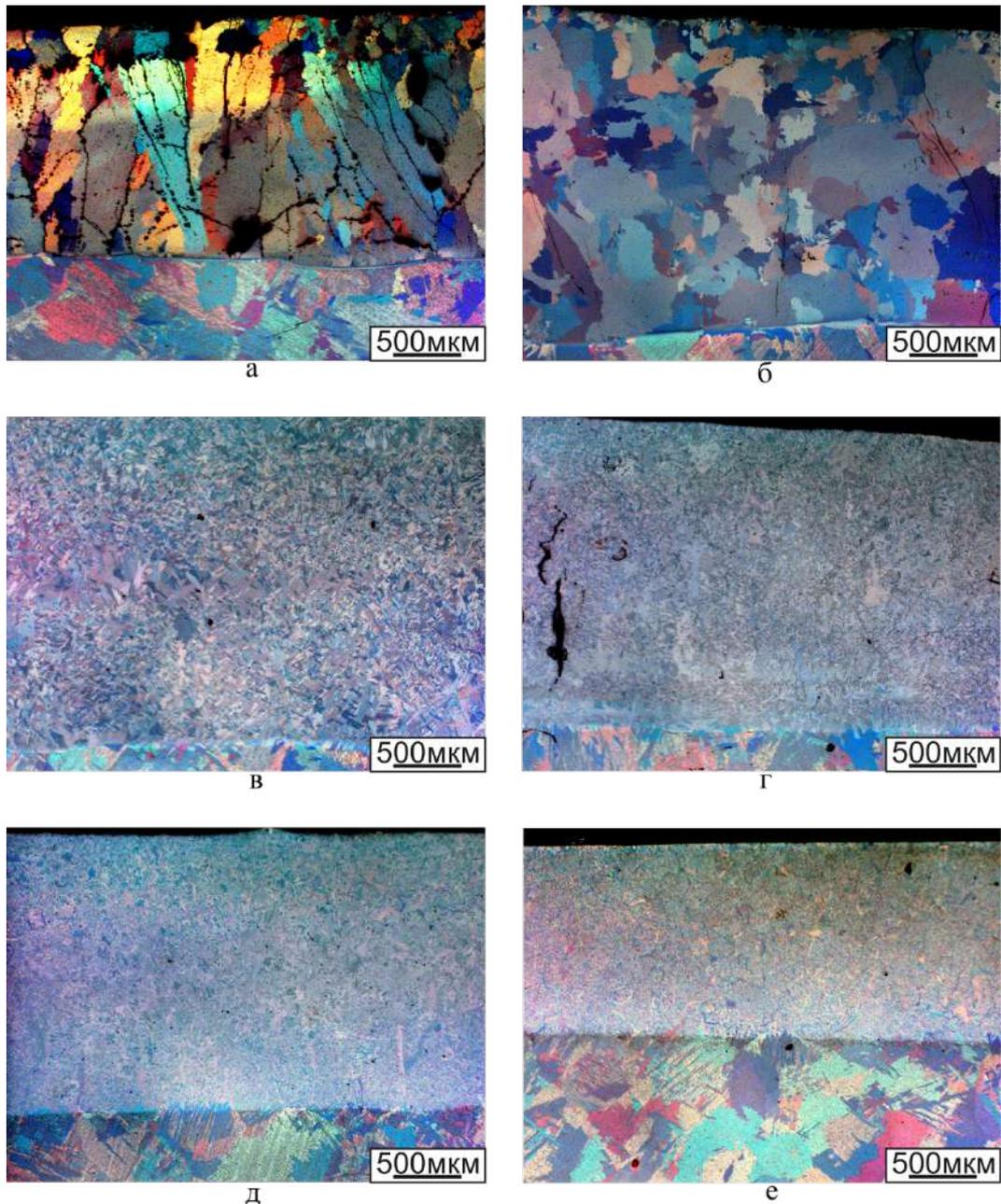


Рисунок 6.6 – Результаты металлографических исследований наплавленных слоев: а -  $Ti-Al(10/35)$ ; б -  $Ti-Al(25/25)$ ; в -  $Ti-Al(38/15)$ ; г -  $Ti-Al(32/20)$ ; д -  $Ti-Al(45/10)$ ; е -  $Ti-Al(51/5)$ . Съемка проводилась в режиме дифференциально-интерференционного контраста

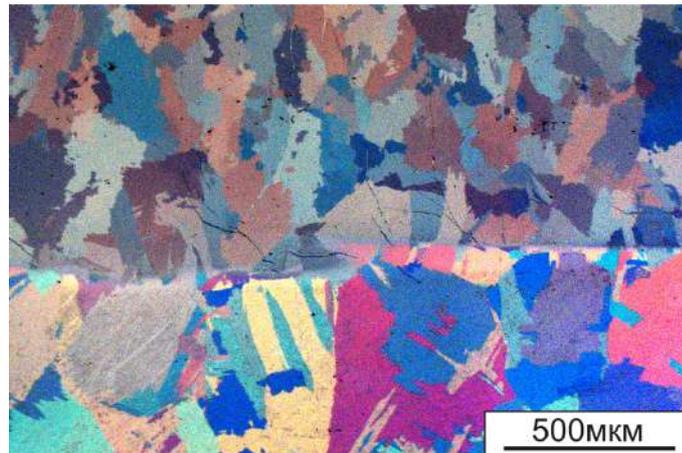
Возникающие при наплавке остаточные напряжения приводят к растрескиванию фаз с повышенным содержанием алюминия, которые характеризуются меньшей пластичностью по сравнению с фазами, обогащенными титаном. Количество дефектов в поверхностных слоях снижалось при уменьшении содержания алюминия. Образцы ( $Ti-Al(45/10)$  и  $Ti-Al(51/5)$ ), структура которых была представлена твердым раствором алюминия в титане, обладали более высокой пластичностью и меньшей разницей в коэффициентах линейного расширения с титановой

подложкой. Склонность к растрескиванию этих материалов была ниже, чем наплавленных слоев, в структуре которых доминируют интерметаллиды.

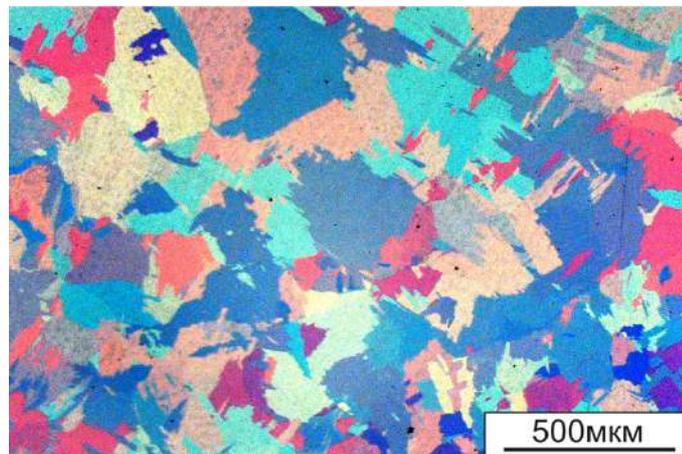
Границы раздела между поверхностно легированными слоями и основным металлом во всех шести случаях были относительно ровными (рисунок 6.6). В анализируемых образцах явно выделяются три области: 1 – наплавленный слой; 2 – зона термического влияния; 3 – основной материал. Примеры этих областей, зафиксированных металлографически, представлены на рисунке 6.7.

Особенности тонкого строения наплавленных слоев были выявлены с использованием электронно-микроскопических методов исследования. На рисунке 6.8 приведены снимки, полученные методом растровой электронной микроскопии. Дендритное строение, характерное для переплавленного материала, показано на примере сплава  $Ti-Al(10/35)$  (рисунок 6.8, а). В локальных микрообъемах зафиксирована пластинчатая структура, представленная, вероятно,  $\alpha_2$ - и  $\gamma$ -фазами. Аналогичная структура была сформирована и в сплаве  $Ti-Al(25/25)$ , что указывает на возможное присутствие в этом образце соединения  $\gamma-TiAl$  (рисунок 6.8, г, д). Наиболее типичные элементы структуры, характерные для этого материала, имеют форму пластин (рисунок 6.8, в). В слое с низким содержанием алюминия, полученном при электронно-лучевой наплавке порошковой смеси ( $Ti-Al(38/15)$ ), зафиксирована структура мартенситного типа (рисунок 6.8, е).

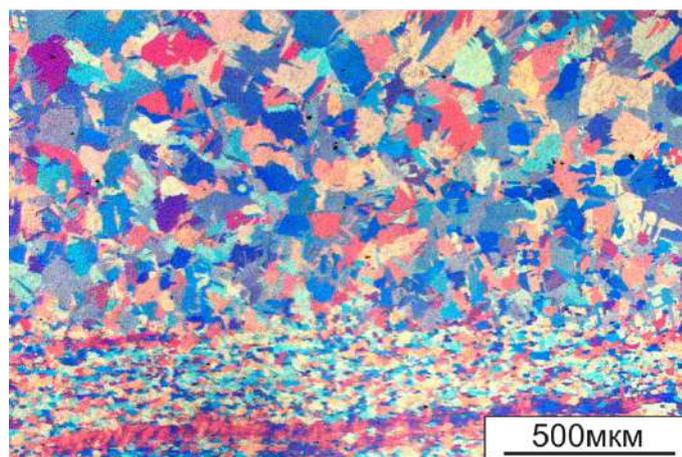
Результаты исследований, проведенных методом просвечивающей электронной микроскопии, отражены на рисунке 6.9. В поверхностном слое  $Ti-Al(10/35)$  зафиксировано образование отдельных микрообъемов соединения  $Ti_3Al$ , (рисунок 6.9, б) с границами зерен антифазного типа (рисунок 6.9, а). Формирование такого рода структуры характерно для  $\alpha_2+\gamma$ -сплавов [363]. Основным условием формирования антифазных границ является закалка материала от высоких температур (свыше 1300 °С). Следует подчеркнуть, что после прохождения электронного луча скорость отвода тепла в ненагретую подложку достаточно высока. Таким образом, формирование антифазных границ является естественным следствием процессов, развивающихся на конечной стадии наплавки порошковых материалов.



а



б



в

Рисунок 6.7 – Структура образца  $Ti-Al(25/25)$  в поперечном сечении: а – поверхностный слой и зона термического влияния; б – зона термического влияния; в – переходной слой между зоной термического влияния и основным материалом

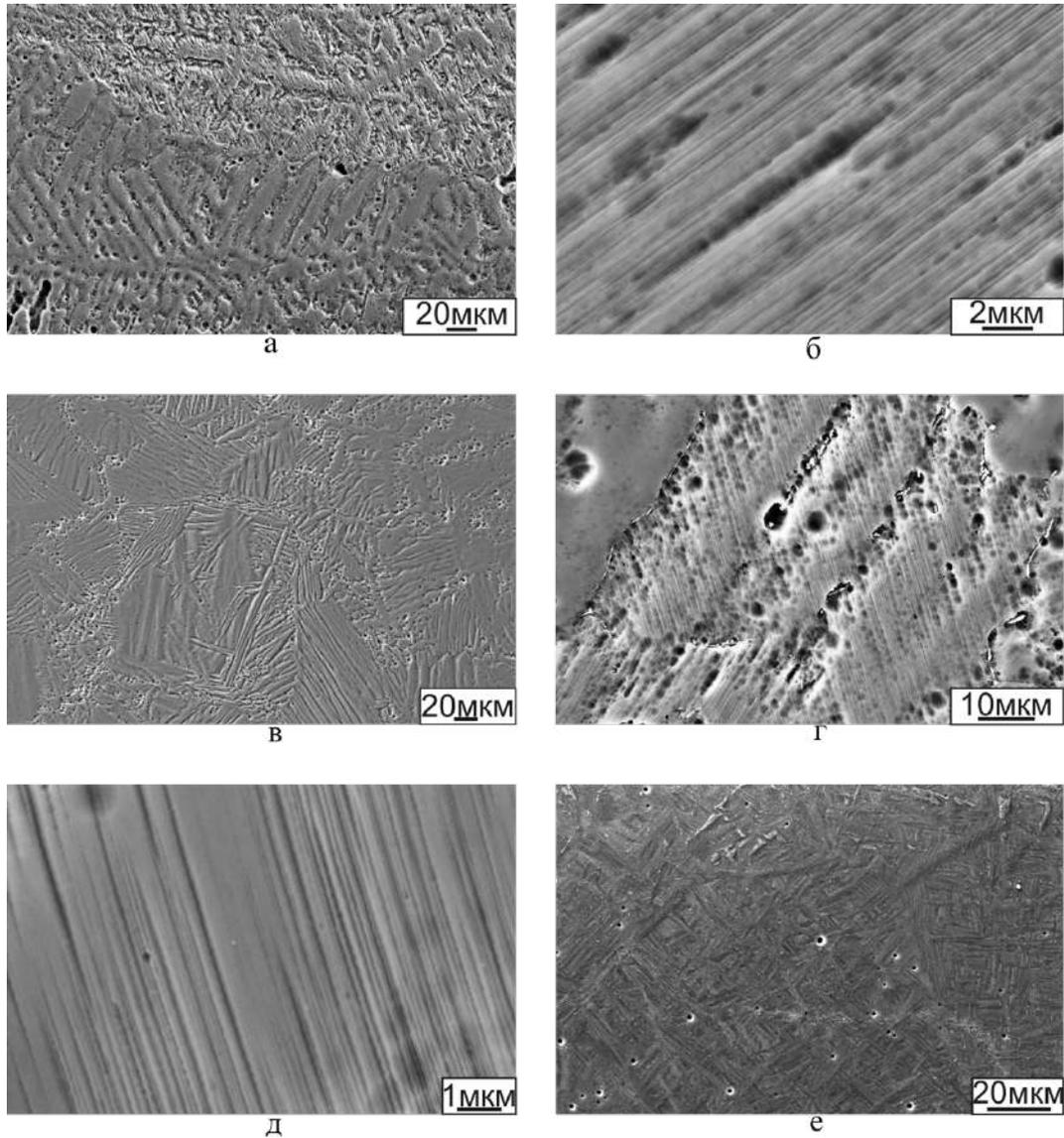


Рисунок 6.8 – РЭМ изображения поверхностных слоев, полученных при наплавке порошковых смесей  $Ti-Al(10/35)$  (а, б),  $Ti-Al(25/25)$  (в, г, д) и  $Ti-Al(38/15)$  (е). Съемка проводилась в режиме вторичных электронов

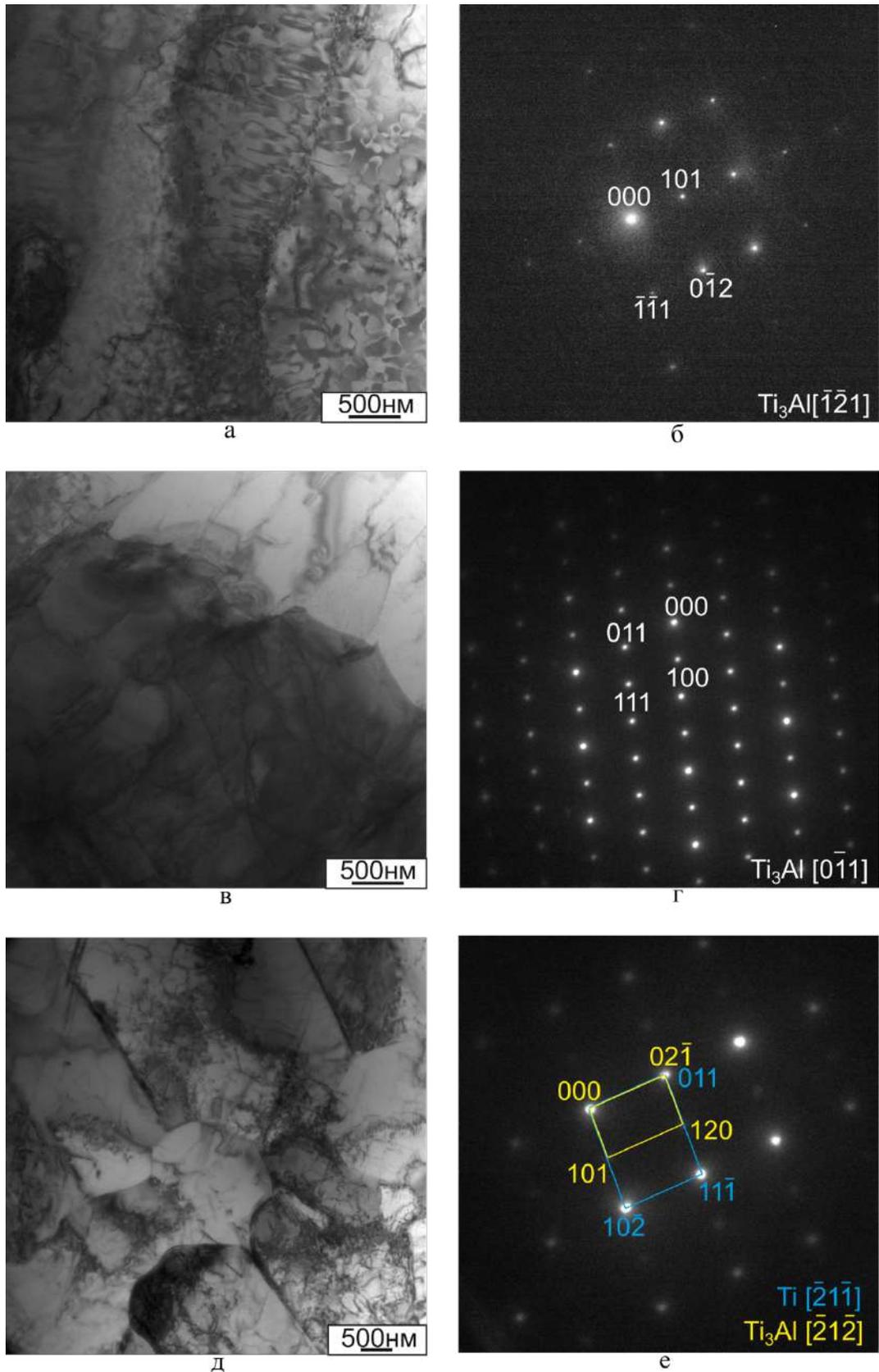


Рисунок 6.9 – Тонкая структура и электронография наплавленных материалов.  
 а, б - *Ti-Al*(10/35); в, г - *Ti-Al*(25/25); д, е - *Ti-Al*(38-15)

Электроннограммы, зафиксированные при исследовании образца  $Ti-Al(25/25)$ , свидетельствуют о том, что фазой, доминирующей в поверхностно модифицированном слое, является интерметаллид  $Ti_3Al$  (рисунок 6.9, г). Переплавленный электронным лучом материал имеет зеренное строение, формирования антифазных границ в слое не наблюдалось (рисунок 6.9, в).

По данным электронографического анализа фазовый состав сплава  $Ti-Al(38-15)$  соответствует  $\alpha$ -титану (рисунок 6.9, е), что согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований. Однако на электроннограммах присутствуют сверхструктурные рефлексы, обычно наблюдаемые при образовании соединения  $Ti_3Al$ . Элементный анализ отдельного кристаллита показал, что содержание алюминия и титана в нем составляло 11 ат. % и 89 ат. % соответственно. Это соотношение соответствует пределу растворимости алюминия в  $\alpha$ -титане при комнатной температуре. Следует отметить, что формирование зародышей  $\alpha_2$ -фазы в титановых сплавах происходит в тех случаях, когда содержание алюминия превышает 12 ат. % [364].

Авторы работы [365] наблюдали появление рядов сверхструктурных рефлексов в сплавах почти такого же состава, как и в анализируемом нами случае (10 ат. %  $Al$  и 90 ат. %  $Ti$ ). Объяснение этого явления было связано с упорядочением алюминия в титане, которое происходит в сплавах, содержащих более 7 ат. %  $Al$ . В образцах, содержание алюминия в которых превышает 10 ат. %, по данным авторов отмеченной выше работы, могут происходить процессы дальнего упорядочения. С учетом отмеченных выше обстоятельств можно предположить, что в полученном в диссертационной работе материале также наблюдается упорядочение алюминия, растворенного в титане.

### **6.1.3 Механические, антифрикционные и высокотемпературные свойства поверхностно легированных материалов**

Для оценки влияния состава исходных порошковых композиций на прочностные свойства поверхностно легированных материалов были проведены

дюрOMETрические исследования. Диаграммы, представленные на рисунке 6.10, свидетельствуют о существенном различии прочностных свойств наплавленных материалов. Самые низкие значения твердости ( $\sim 350-400 HV$ ) соответствуют образцами, полученным при наплавке порошковой смеси  $Ti-Al(51/5)$ . В процессе формирования указанного слоя весь алюминий был растворен в  $\alpha$ -титане. Эффект, обусловленный твердорастворным упрочнением, составил около  $150-180 HV$ . Такой же механизм упрочнения был реализован и в сплаве  $Ti-Al(45/10)$ . Более значительный прирост микротвердости, составляющий в данном случае  $\sim 250-260 HV$ , объясняется высокой концентрацией алюминия в исходной порошковой насыпке, близкой к границе растворимости алюминия в титане.

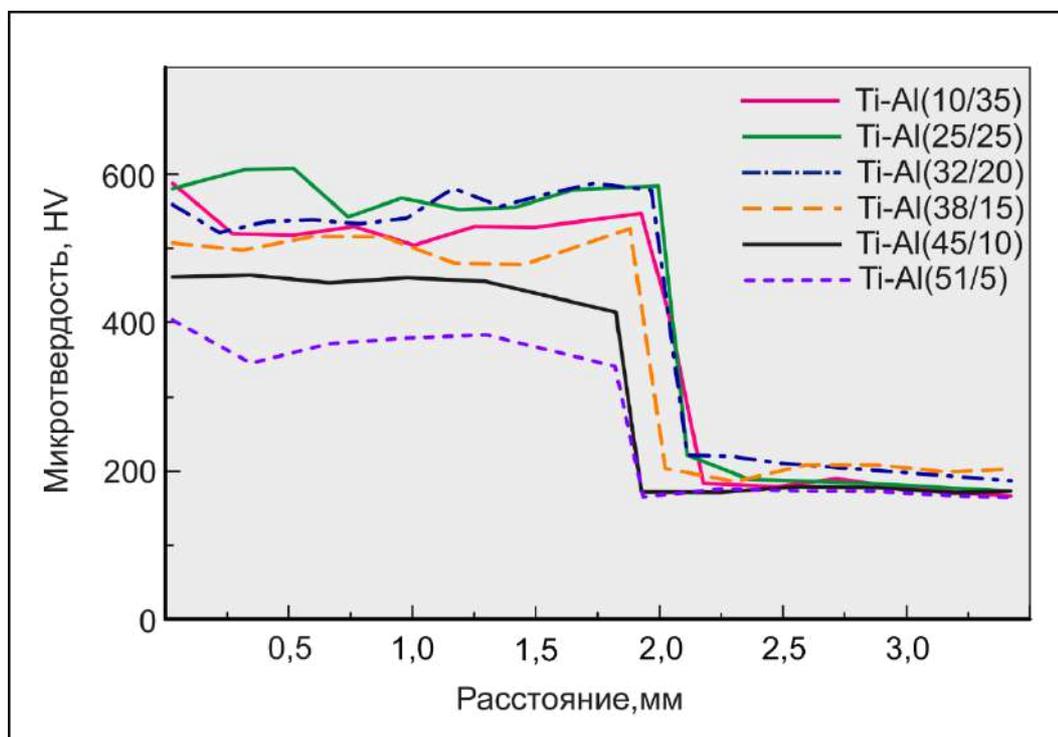


Рисунок 6.10 – Уровень микротвердости композиций с наплавленными слоями

Максимальный уровень микротвердости ( $540-610 HV$ ) был зафиксирован при исследовании сплава  $Ti-Al(25/25)$  со структурой  $Ti_3Al$ . Близкие по уровню свойства характерны и для образца типа  $Ti-Al(32/20)$ . Объяснить это можно тем, что прочностные свойства соединения  $Ti_3Al$  выше по сравнению со свойствами  $\gamma$ -фазы [14]. Микротвердость сплава  $Ti-Al(10/35)$  со структурой типа  $\alpha_2+\gamma$  и сплава  $Ti-Al(38/15)$ , содержащего стехиометрическую  $\alpha_2$ -фазу, составляла  $\sim 500-530 HV$ . На границах

наплавленных слоев с основным материалом происходит резкое падение уровня микротвердости до 200 *HV*.

Трибологические испытания показали, что в условиях трения о закрепленные абразивные частицы износостойкость находится в тесной корреляции с микротвердостью наплавленных слоев. На рисунке 6.11 представлены результаты проведенных испытаний. В качестве эталонного материала был выбран титан технической чистоты. Максимальной износостойкостью характеризуются образцы типа *Ti-Al*(25/25) и *Ti-Al*(32/20). Уровень их износостойкости в 2,3-2,5 раза выше по сравнению с технически чистым титаном. Самой низкой износостойкостью обладает сплав *Ti-Al*(51/5), твердость которого также минимальна. Износостойкость сплавов *Ti-Al*(10/35) и *Ti-Al*(38/15) занимает промежуточные положения.

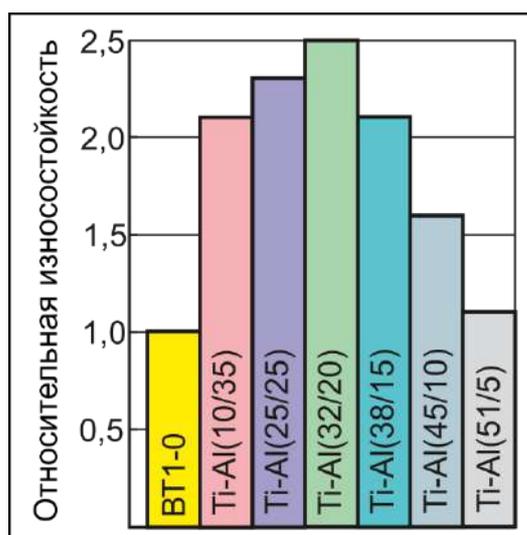


Рисунок 6.11 – Относительная износостойкость наплавленных материалов в условиях трения о закрепленные частицы абразива

Результаты испытаний на стойкость сплавов к окислению при 800 °С приведены на рисунке 6.12. По сравнению с технически чистым титаном все поверхностно легированные материалы показали более высокие свойства. Сплав *Ti-Al*(10/35), содержание алюминия в котором было максимальным, после испытаний в течение 100 часов характеризовался наименьшим приростом массы (2,5 г/см<sup>2</sup>). Окисление поверхностно легированного слоя, полученного при наплавке порошковой смеси *Ti-Al*(45/10), было более значительным (12,48 г/см<sup>2</sup>). Однако и в этом случае прирост массы образцов по сравнению с титаном технической чистоты был

в два раза ниже. Стойкость к окислению однофазных слоев ( $Ti_3Al$ ) находилась примерно на одинаковом уровне. Увеличение массы образцов со структурой этого типа в течение 100 часов при 800 °С составило 7,17-8,66 г/см<sup>2</sup>.

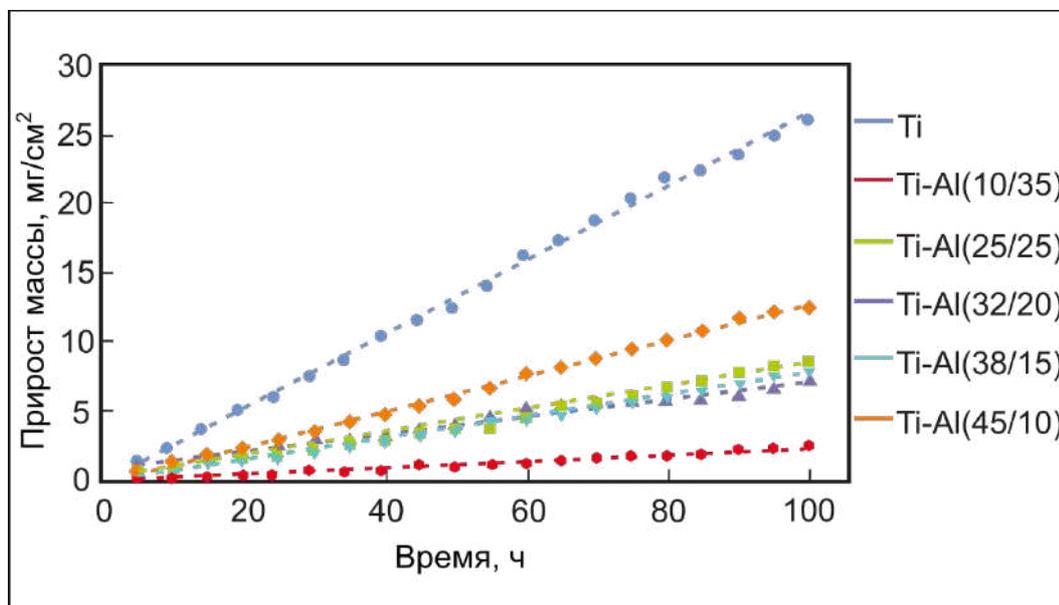


Рисунок 6.12 – Кинетика окисления наплавленных материалов

Поверхностные пленки, образующиеся на поверхности образцов в процессе испытаний на стойкость к окислению, были проанализированы с использованием методов рентгенофлуоресцентной спектрометрии и рентгеновской дифракции. Экспериментально установлена корреляция между содержанием оксида алюминия в пленке и стойкостью материалов к окислению. Результаты исследований образцов  $Ti-Al(10/35)$ ,  $Ti-Al(32/20)$  и  $Ti-Al(38/15)$  приведены на рисунке 6.13.

На поверхности двух первых материалов зафиксированы диоксид титана и незначительное количество оксида алюминия. В сплаве, полученном при наплавке смеси  $Ti-Al(38/15)$ , оксида алюминия методом рентгеноструктурного анализа в окалине не обнаружено. В то же время по данным рентгенофлуоресцентного анализа, свидетельствующего о наличии в поверхностной пленке алюминия, можно сделать вывод о том, что в окалине, возникшей при высокотемпературных испытаниях, оксид алюминия присутствует (таблица 6.3). Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, в соответствии с которыми интерметаллиды с

высоким содержанием алюминия характеризуются более высокой стойкостью к окислению [366].

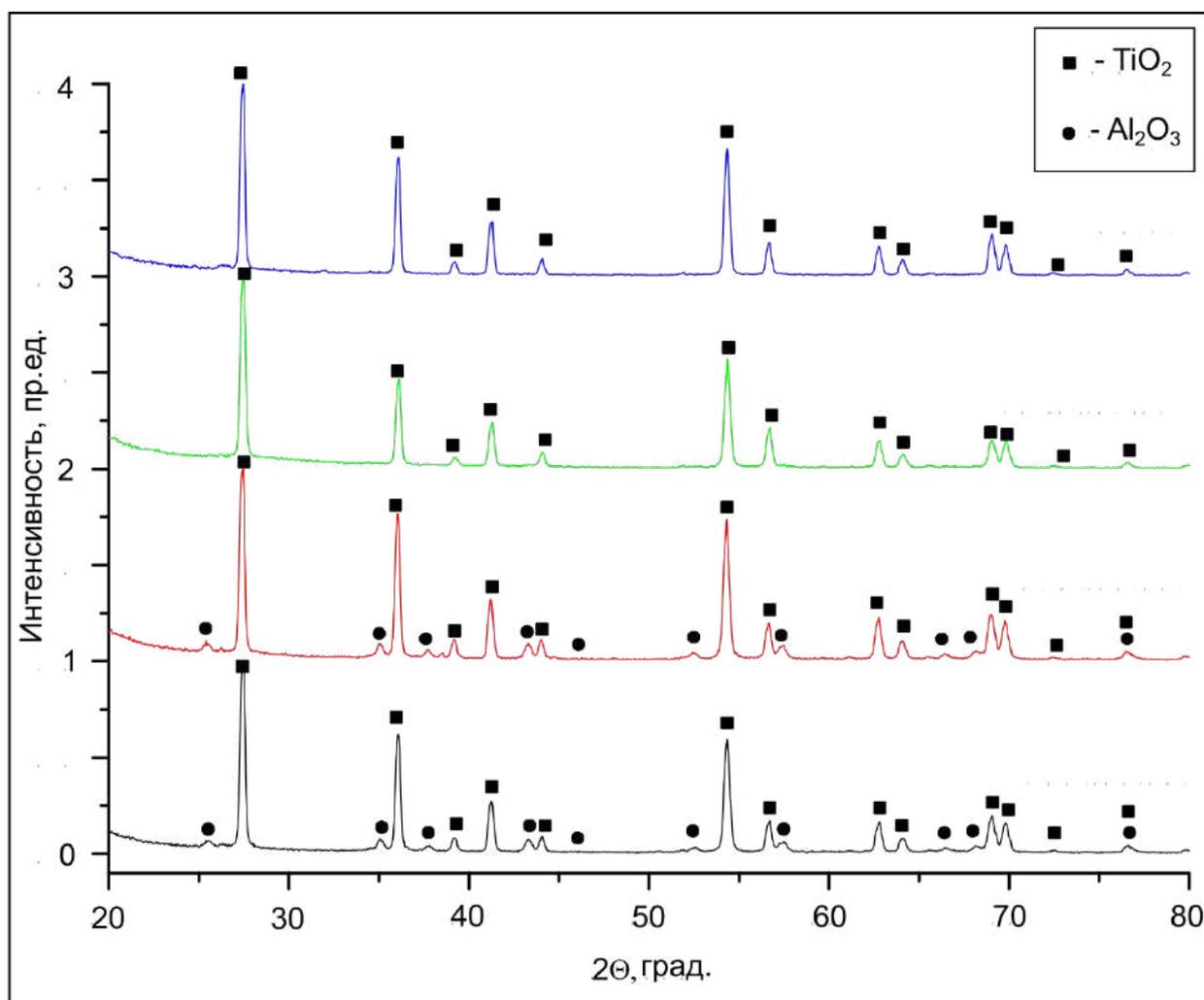


Рисунок 6.13 – Результаты рентгенофазового анализа оксидных пленок, сформированных на интерметаллидных слоях в процессе испытаний на окисление. Рентгенограммы соответствуют образцам  $Ti-Al(10/35)$ ,  $Ti-Al(32/20)$ ,  $Ti-Al(38/15)$  и  $Ti$  (снизу вверх)

Таблица 6.3 – Результаты количественного анализа оксидных пленок, сформированных на наплавленных материалах в процессе испытаний на стойкость к окислению

Состав оксида / Образец	$Ti$	$Ti-Al(10/35)$	$Ti-Al(32/20)$	$Ti-Al(38/15)$
$Al_2O_3$ , вес. %	4,6	21,41	18,02	14,22
$TiO_2$ , вес. %	93,64	77,82	80,02	83,93
Другие, вес. %	1,76	0,77	1,96	1,85

Следует отметить, что одновременное сочетание высоких значений твердости, износостойкости и стойкости к окислению не было зафиксировано ни для одного из наплавленных материалов. Наибольшей износостойкостью обладал однофазный ( $Ti_3Al$ ) материал, соответствующий образцу  $Ti-Al(32/20)$ , в то время как

сплав  $Ti-Al(10/35)$  со структурой типа  $\alpha_2+\gamma$  характеризовался самой низкой износостойкостью и максимальной стойкостью к окислению. Таким образом, в практических целях выбор наплавочной смеси должен определяться областью применения материала. Учитывая, что скорость окисления сплава  $Ti-Al(10/35)$  почти в 4 раза выше, а износостойкость всего в 1,15 раза ниже по сравнению со слоем, сформированным при наплавке порошковой смеси  $Ti-Al(32/20)$ , свойства двухфазного сплава  $Ti-Al(10/35)$  являются наиболее сбалансированными.

## **6.2 Структура и свойства поверхностно легированных материалов, полученных при электронно-лучевой наплавке порошковых смесей с различным содержанием алюминия и титана**

Ранее было показано, что электронно-лучевая обработка порошковых смесей типа  $Al-Ti$ , нанесенных на поверхности титановых заготовок, позволяет формировать слои с двухфазной ( $\gamma+\alpha_2$ ) структурой. По сравнению с технически чистым титаном эти материалы характеризуются более высокой жаростойкостью и в то же время повышенной хрупкостью. Трещины в них возникают уже на этапе наплавки порошковых смесей. При уменьшении доли алюминия в исходной смеси склонность поверхностно легированных слоев к трещинообразованию снижается, однако меньше становится и их жаростойкость.

Один из эффективных путей повышения трещиностойкости, жаростойкости и жаропрочности интерметаллидных сплавов системы  $Ti-Al$  основан на их легировании [69]. Так, добавление всего 2 ат. %  $Nb$  и 2 ат. %  $Cr$  к сплаву состава  $Ti-48Al$  позволяет существенно улучшить его высокотемпературные свойства и обеспечить приемлемую пластичность при комнатной температуре. Сплавы, содержащие любой из указанных элементов, обсуждаются в технической литературе. Особое значение имеют сплавы с ниобием. Они обладают повышенным уровнем прочности, сопротивления ползучести и окислению. Для сплавов, содержащих хром, характерен особо высокий уровень жаростойкости, который обеспечивается формированием на поверхности изделия стабильной оксидной пленки  $Al_2O_3$ . С точки зрения

повышения комплекса физико-химических и механических свойств анализируемых материалов более эффективным представляется легирование их ниобием [367].

В данном разделе приводятся результаты исследований по наплавке на титановые заготовки трехкомпонентных (*Ti-Al-Nb*) слоев, изучению их структуры, пластичности, а также стойкости к износу и окислению в зависимости от содержания ниобия в сплаве.

### 6.2.1 Материалы и методы исследования

В качестве заготовок для наплавки порошковых материалов использовали пластины из титана технической чистоты (0,09 мас. % *Fe*, 0,02 мас. % *Cr*, 0,02 мас. % *Ni*, 0,01 мас. % *V*, 0,01 мас. % *C*, остальное - *Ti*) размерами 100×50×12 мм, изготовленные методом гидроабразивной резки. С целью удаления окислов поверхности заготовок были предварительно отфрезерованы. Перед наплавкой порошки алюминия, титана, ниобия и флюса (*LiF*), смешанные в различных пропорциях, были равномерно распределены по поверхности заготовок (таблица 6.4).

Таблица 6.4 - Обозначения образцов и соответствующие им составы исходных порошковых материалов, используемых для электронно-лучевой наплавки

Образец		Массовая доля элемента в порошковой насыпке, мас. %			
№	Обозначение	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Nb</i>	<i>LiF</i> (флюс)
2	<i>Ti-48Al-2Nb</i>	12	33	5	50
3	<i>Ti-46Al-8Nb</i>	5	28	17	50
4	<i>Ti-43Al-14Nb</i>	-	24	27	49
5	<i>Ti-40Al-20Nb</i>	-	20	34	46

Наплавку материалов проводили на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 в ИЯФ СО РАН при токе пучка 20 мА, сканирующего с частотой 50 Гц. Скорость продольного перемещения образцов составляла 10 мм/с, расстояние от выпускного отверстия до образца – 90 мм. При диаметре пучка 12 мм удельная мощность достигала 24,8 кВт/см<sup>2</sup>.

Наплавленные материалы были исследованы в Новосибирском государственном техническом университете и Исследовательском центре Гельмгольца (г. Гестахт, Германия). Образцы, вырезанные на станке *Struers Discotom-65*, запрессовывали в полимер на установке *Buehler SimpliMet 1000* и шлифовали абразивными шкурками различной зернистости (от *P80* до *P2500*). Окончательную обработку шлифов осуществляли оксидом алюминия с размером частиц 3 мкм и коллоидным раствором оксида кремния с размером зерна 0,04 мкм в смеси 30 % перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) и реагента *Kroll* (92 %  $H_2O$ , 6 %  $HNO_3$ , 2 %  $HF$ ).

Металлографические исследования образцов выполняли на микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*. Изображения фиксировали камерой *AxioCam MRc5*. Более тонкие детали строения поверхностно легированных материалов выявляли методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа *LEO Gemini 1530*, оснащенного микрорентгеноспектральным анализатором. Тонкую структуру материалов изучали на просвечивающем электронном микроскопе *Philips CM200*. Образцы для этого вида исследований готовили методом механического утонения до 100 мкм в сочетании с последующим электролитическим полированием при напряжении 30 В на установке *Fischione Model 120* в охлажденном до  $-39\text{ }^\circ\text{C}$  растворе, состоящем из 18 мл хлорной кислоты, 430 мл метанола и 250 мл 2-бутанола.

Фазовый состав материалов изучали методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения. Дифракционные картины были получены на источнике синхротронного излучения *Petra III (Deutsches Elektronen-Synchrotron - DESY)* на линии высоких энергий (*P07*). Энергия излучения составляла 100 кэВ, что соответствовало длине волны 0,124 Å. Размер облучаемой области был равен 1×1 мм. Дифракционные кольца Дебая – Шеррера регистрировали 2D-детектором *Perkin Elmer XRD1621* с разрешением 2048×2048 пикселей при размере пикселя 200×200 мкм. Расстояние от образца до детектора составляло 1837 мм. Съемку дифракционных картин проводили в режиме «на просвет». Полученные на приборе дифракционные кольца были преобразованы в порошковые 1D-рентгенограммы и проанализированы с применением базы данных *PDF-4+*. Для оценки фазового состава

оксидных пленок использовали лабораторный рентгеновский дифрактометр *ARL X'TRA*.

Рентгеновскую микротомографию ( $\mu$ СТ) проводили в Федеральном институте исследований и испытаний материалов – *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)*, г. Берлин, Германия) с использованием томографа, оборудованного рентгеновской трубкой *Nikon*, работающей под напряжением 320 кВ и плоскопанельного детектора *Perkin-Elmer 4k PE 1611 CP3* с разрешением 0,1 мм ( $4096 \times 4096$ ) пикселей. Суммарно было снято 3000 проекций в диапазоне углов от 0 до  $360^\circ$ . Реконструкция трехмерного изображения была выполнена с использованием алгоритма Фельдкамп [368], в результате чего был получен трехмерный массив с разрешением 5,4 мкм, который далее был скомпонован до размера вокселя 21,7 мкм и импортирован в программное обеспечение *VGStudio MAX 3.2* для визуализации и дальнейшего анализа.

ДюрOMETрические свойства наплавленных слоев оценивали при комнатной температуре методом микроиндентирования на полуавтоматическом твердомере *Wolpert Group 402 MVD* при нагрузке на алмазный индентор 0,2 Н. Триботехнические свойства материалов изучали при использовании схемы трения о закрепленные частицы абразива. Образцы для испытаний имели форму цилиндров диаметром 2 мм и длиной 12 мм, вырезанных в направлении, перпендикулярном границе раздела «основной металл – наплавленный слой».

Эксперименты проводили в соответствии с ГОСТ 17367-71. В качестве абразива использовали карбид кремния зернистостью 8. Исследуемый образец устанавливали в держатель и с силой 3 Н прижимали к вращающемуся диску с закрепленной на нем абразивной шкуркой. Длительность испытаний составляла 60 с, частота вращения диска – 60 об/мин. В процессе испытания образец перемещался относительно диска по спирали Архимеда. В качестве эталонного образца использовали технически чистый титан ВТ1-0, износостойкость которого была принята за единицу. Относительную износостойкость исследуемых материалов вычисляли по формуле:

$$\varepsilon = \Delta m_{\text{э}} / \Delta m_{\text{и}} (\rho_{\text{и}} / \rho_{\text{э}}), \quad (6.4)$$

где  $\rho_{и}$ ,  $\rho_{э}$  – значения плотности исследуемого и эталонного материалов;

$\Delta m_{э}$ ,  $\Delta m_{и}$  – потеря массы эталонного и анализируемого образцов.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Стойкость материалов к окислению оценивали путем измерения прироста массы после нагрева образцов до 900 °С, выдержки при этой температуре в течение 20 часов и охлаждения до комнатной температуры. Общая длительность высокотемпературного испытания каждого образца составила 200 часов (10 циклов нагрева длительностью по 20 часов). Для оценки влияния содержания ниобия на характеристики ползучести наплавленных материалов использовали установку *SATEC mentor M3*. Цилиндрические образцы диаметром 1,5 мм и длиной 2,3 мм вырезали из наплавленного слоя в поперечном направлении. Нагрузка на образцы составляла 250 МПа, температура испытаний – 800 °С. Испытания проводились в воздушной атмосфере.

### 6.2.2 Структура и состав наплавленных слоев

Первичную оценку структуры наплавленных материалов выполняли методом световой микроскопии. На примере образцов *Ti-46Al-8Nb* и *Ti-40Al-20Nb* показано типичное строение титановых заготовок с нанесенными на них интерметаллидными слоями (рисунок 6.14). В структуре образцов отчетливо выделяются переплавленный электронным лучом материал, зона термического влияния и основной металл. По мере увеличения ниобия в структуре проявляется тенденция к уменьшению зоны термического влияния. Отмеченное явление связано, вероятно, с глубиной прогрева титановой основы, которая определяется проникновением электронного луча в порошковую смесь.

Для расчета глубины, на которой выделяется максимальное количество энергии, был использован метод, приведенный в работе *T. Tabata* и *R. Ito* [369]. Кривые, характеризующие соотношение глубины проникновения электронного луча и энергии, выделяемой в соответствующем слое, показаны на рисунке 6.15.

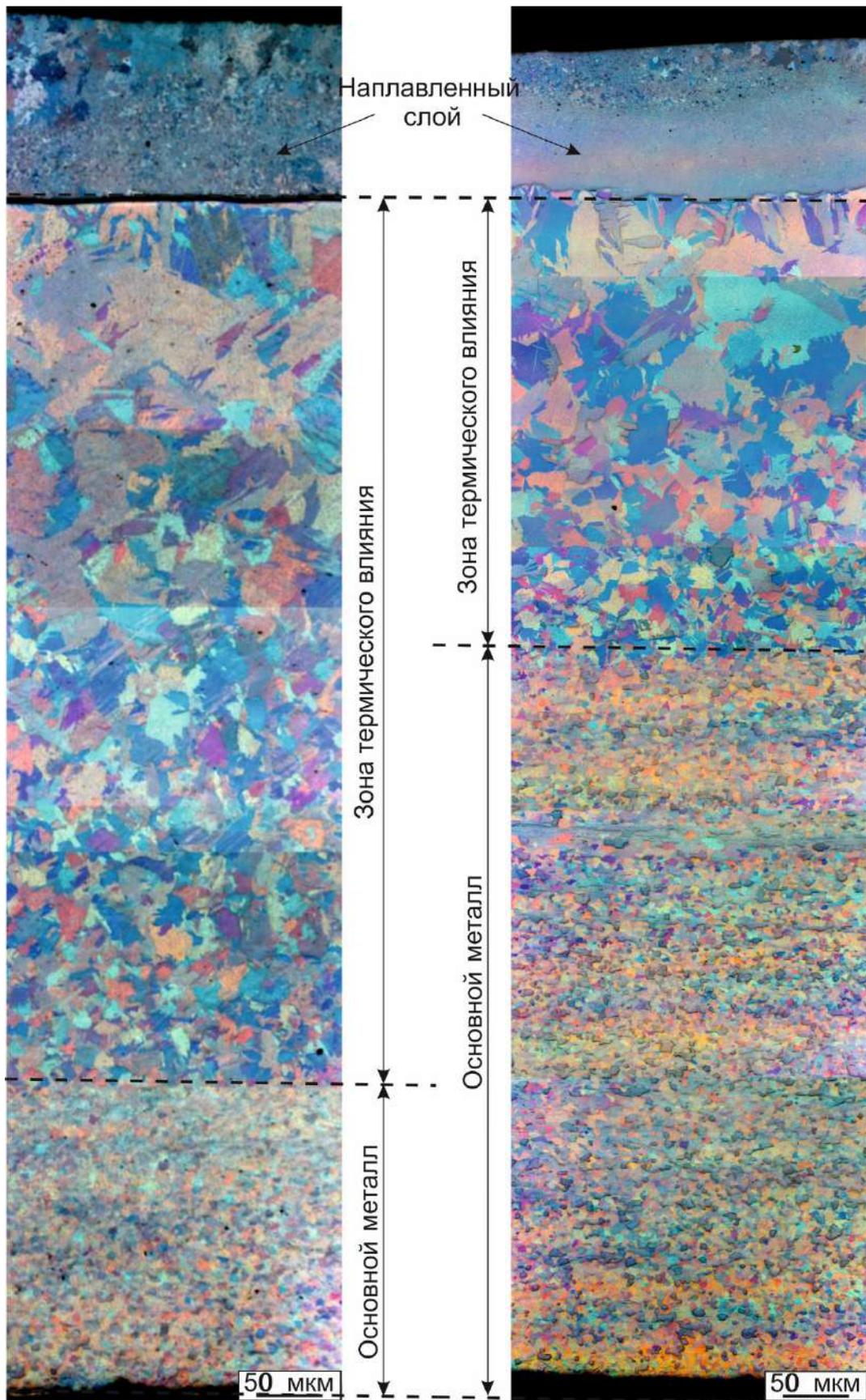


Рисунок 6.14 – Структура образцов с наплавленными слоями составов  $Ti-46Al-8Nb$  (а) и  $Ti-40Al-20Nb$  (б)

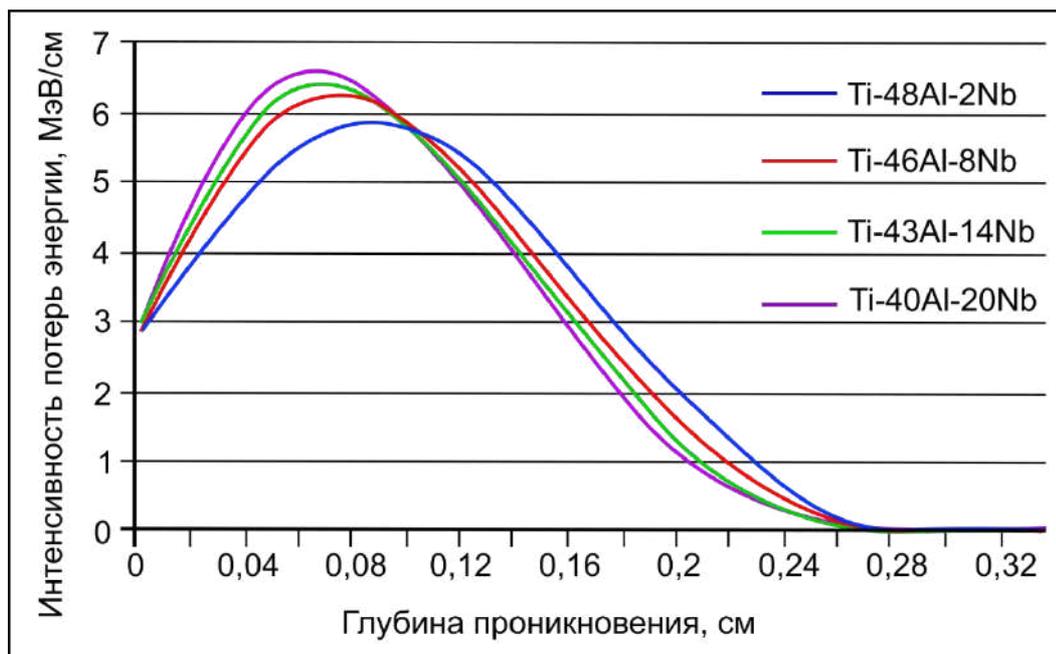


Рисунок 6.15 – Графики, иллюстрирующие соответствие энергии, выделяемой при обработке электронным лучом, и глубины его проникновения

Расчеты показали, что глубина, соответствующая максимальным значениям выделяемой при наплавке энергии, снижается по мере увеличения содержания ниобия в насыпном слое. Объясняется это тем, что, по сравнению с алюминием и титаном, электронная плотность ниобия выше. Следовательно, при увеличении содержания доли ниобия в порошковой смеси средняя электронная плотность обрабатываемого материала возрастает. Снижение глубины проникновения электронного пучка, обусловленное ростом электронной плотности, оказывает влияние на глубину прогрева титановой заготовки и величину зоны термического влияния.

Следует отметить, что добавки ниобия оказали положительное влияние на качество наплавленных слоев: в структуре покрытий тройной системы *Ti-Al-Nb* в отличие от ранее изученных легированных слоев, содержащих только титан и алюминий (раздел 6.1), трещин обнаружено не было. Тем не менее, методом рентгеновской томографии в наплавленных слоях были выявлены дефекты строения материалов (рисунок 6.16).

Анализ образца состава *Ti-46Al-8Nb*, выполненный с использованием *VGStudio MAX 3.2*, показал, что плотность пор составляла  $\sim 100$  шт. на  $1 \text{ см}^3$ , а количество включений  $\sim 30$  шт. на  $1 \text{ см}^3$  наплавленного слоя. На рисунке 6.16, а приведена трехмерная визуализация наплавленного слоя, содержащего поры и

включения. Распределение пор и включений по размерам показано на рисунке 6.16, б. Все включения имеют сферическую форму, их диаметр менее 100 мкм, а средний размер – 70 мкм. Плотность включений примерно на 80 % выше, чем плотность окружающего материала. Это может свидетельствовать о наличии нерасплавленных частиц ниобия высокой плотности. Средний диаметр пор составляет ~ 190 мкм.

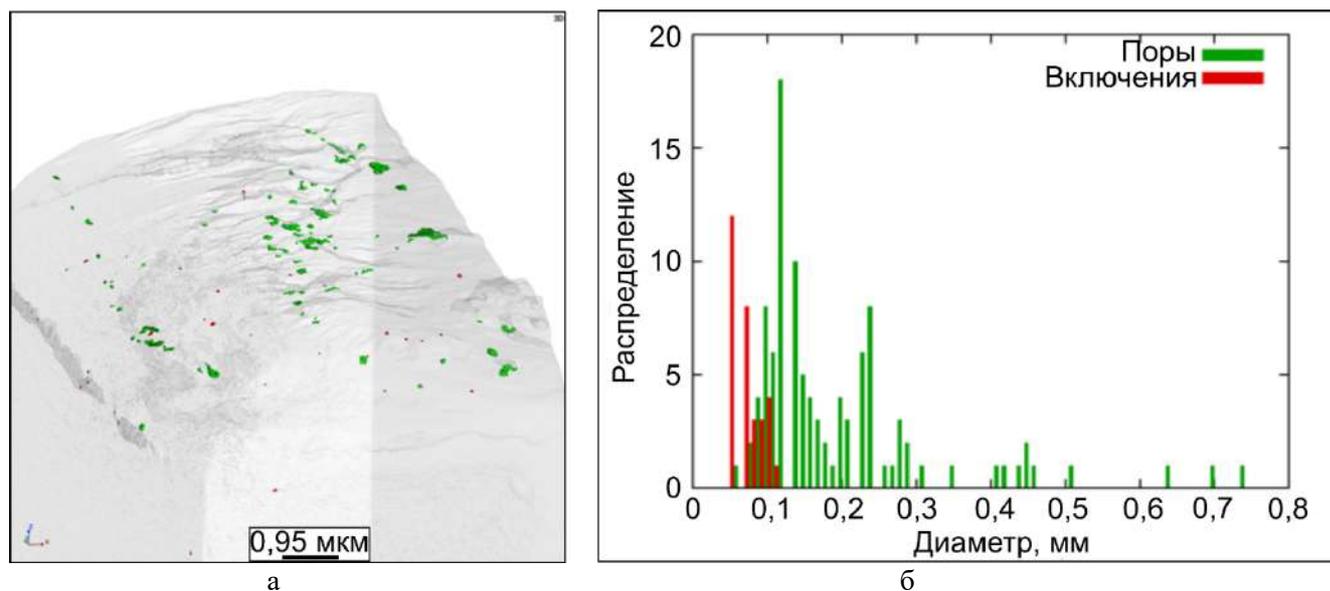


Рисунок 6.16 – Результаты рентгеновской томографии образца Ti-46Al-8Nb: а - 3D-рендеринг распределения пор (зеленый) и включений (красный) в исследуемом образце; б - распределение пор по размерам (зеленый) и включений (красный)

Для оценки эффективности применения метода электронно-лучевой обработки при наплавке анализируемых в работе материалов был проведен их подробный анализ. Структура поверхностно легированных материалов показана на рисунке 6.17, распределение легирующих элементов приведено в таблице 6.5.

Таблица 6.5 также содержит информацию о возможных фазах, присутствующих в различных точках элементного анализа, которые определялись на основании фазовой диаграммы *Ti-Al-Nb*, и фактических фазах, зафиксированных методом дифракции рентгеновских лучей.

Одна из особенностей анализируемых материалов связана с неравномерностью распределения элементов в них и соответственно фаз, которая возрастает с увеличением содержания ниобия и снижением алюминия. Дендритное строение материалов с неравномерным распределением элементов между ветвями

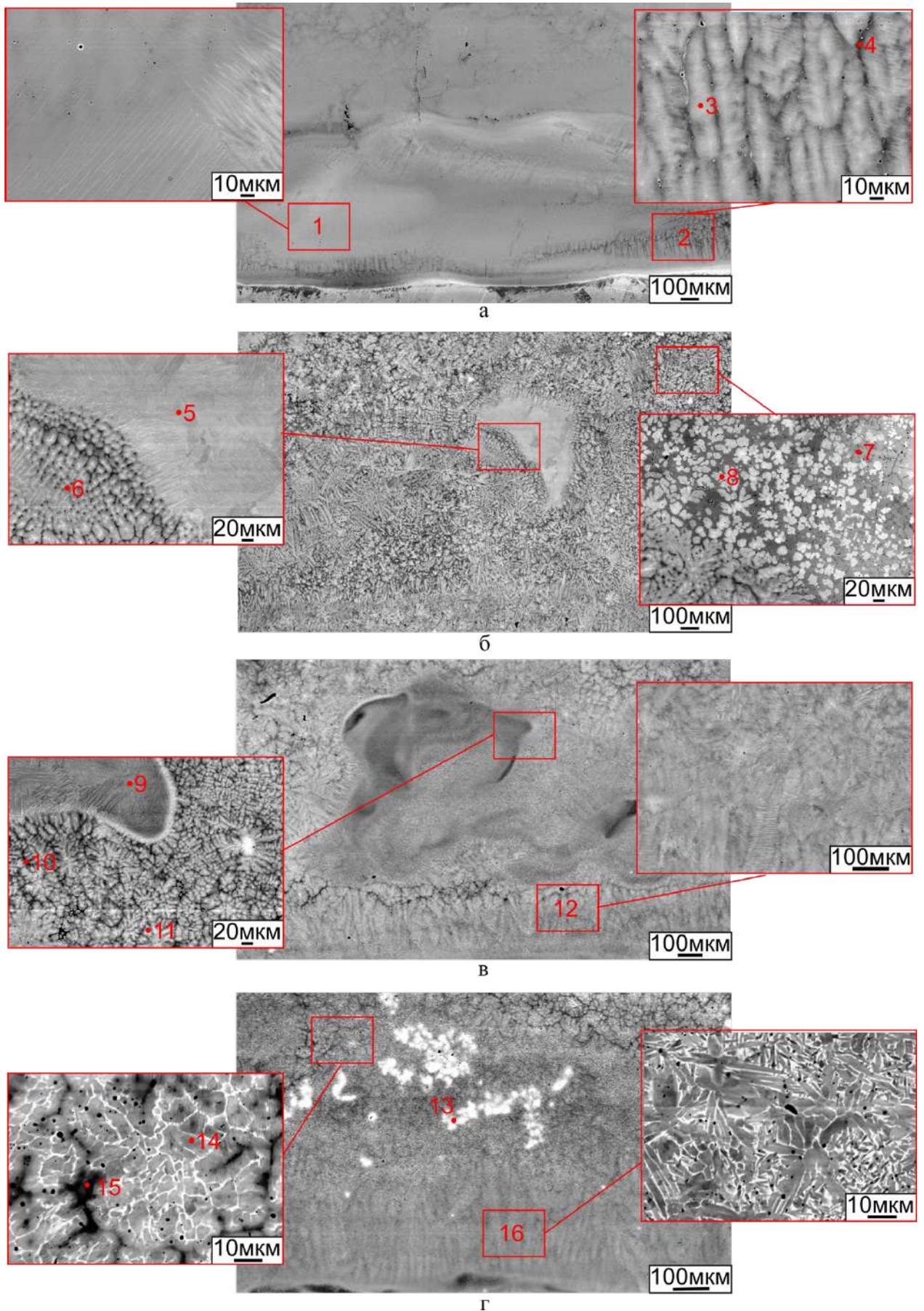


Рисунок 6.17 – Микроструктура поверхностно легированных слоев. а -  $Ti-48Al-2Nb$ ; б -  $Ti-46Al-8Nb$ ; в -  $Ti-43Al-20Nb$  г -  $Ti-40Al-20Nb$ . Точки и области на рисунке, отмеченные цифрами от 1 до 16 соответствуют точкам и областям элементного анализа (таблица 6.5)

Таблица 6.5 – Результаты элементного анализа наплавленных материалов, ат. %. Анализ проводился по всей толщине слоев и в локальных зонах

Анализ по площади/ анализ в точке (в соответствии с рисунком 6.17)	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Nb</i>	<i>Ta</i>	Ожидаемые фазы (на основании тройной диаграммы состояния)* [370]	Экспериментально зафиксированные фазы
<i>Ti-48Al-2Nb</i>						
Анализ по площади	55,22	43,61	1,17	-		$\alpha_2$
1	61,69	37,34	0,97		$\alpha_2+\gamma$	
2	45,84	52,7	1,47		$\gamma$	
3	48,94	49,61	1,45		$\gamma$	
4	44,38	54,61	1,01		$\gamma$	
<i>Ti-46Al-8Nb</i>						
Анализ по площади	43,84	49,92	6,23			$\alpha_2+\omega(\beta)+\alpha$
5	49,39	44,84	5,77		$\gamma+\omega$	
6	46,84	47,39	5,77		$\gamma+\omega$	
7	33,17	58,29	8,54		$\gamma+\omega$	
8	41,25	50,6	8,15		$\gamma$	
<i>Ti-43Al-14Nb</i>						
Анализ по площади	42,77	45,65	11,58			$\alpha_2+\omega(\beta)$
9	53,48	37,03	9,49		$\alpha_2+\gamma+\omega$	
10	34,78	53,16	12,06		$\gamma+\varepsilon$	
11	35,9	48,96	15,15		$\gamma+\omega$	
12	46,65	42,85	10,49		$\gamma+\omega$	
<i>Ti-40Al-20Nb</i>						
Анализ по площади	41,68	42,01	16,32			$\alpha_2+Al_3Ti+\gamma_1+\alpha$
13	4,26	25,8	69,95		$\sigma+\delta$	
14	40,3	33,75	25,71	0,53	$\omega+O_2+\sigma$	
15	27,17	55,54	17,29		$\gamma+\varepsilon$	
16	33,01	46,96	20,01		$\gamma+t+c$	

дендритов и в пространстве между ними была выявлена во всех наплавленных слоях вне зависимости от состава.

Так, например, в междендритном пространстве слоя состава *Ti-48Al-2Nb* концентрация алюминия была несколько выше, чем в ветвях. При больших увеличениях отчетливо видно, что ветви дендритов состоят из тонких пластин (рисунок 6.17, а, область 2). Пластинчатая структура была сформирована также в больших однородных областях плакированного слоя (рисунок 6.17, а, таблица 6.5, зона 1). Следует отметить, что пластины, обнаруженные в дендритных областях (Таблица 6.5, область 2), содержат более высокую долю алюминия, по сравнению с крупными участками пластинчатой структуры, где алюминия содержится менее 37 ат. % (Таблица 6.5, зона 1).

Фактический состав наплавленного слоя на образце с маркировкой *Ti-48Al-2Nb* соответствует *Ti-43,6Al-1,2Nb*, т. е. содержание легирующих элементов (алюминия и ниобия) в этом покрытии было несколько ниже, чем ожидалось. Обусловлено это частичным разлетом порошковой смеси при обработке ее электронным пучком.

Наплавленные слои состава *Ti-46Al-8Nb* и *Ti-43Al-14Nb* в основном имеют дендритную структуру. Области с пластинчатым строением образуются в этих образцах в виде изолированных «островков» и имеют пониженное содержание алюминия по сравнению с дендритными зонами. Средний состав наплавленных материалов типа *Ti-46Al-8Nb* и *Ti-43Al-14Nb* описывается следующим образом: *Ti-49,9Al-6,2Nb* и *Ti-45,7Al-11,6Nb* соответственно. Покрытие с самым высоким содержанием ниобия (20 ат. %) также содержало алюминий в большем количестве, чем ожидалось. Этот эффект, вероятно, связан с глубиной проникновения электронного пучка в материал. Как отмечалось выше, максимальное выделение энергии в зоне, расположенной ближе к поверхности покрытия, происходило в образце с максимальной концентрацией ниобия. Таким образом, глубина проплавления отмеченного образца была ниже и, следовательно, разбавление материала покрытия титаном, поступившим из расплавленной основы, было также более слабым. Кроме того, в покрытии *Ti-40Al-20Nb* наблюдались участки с повышенным содержанием ниобия (до 70 ат. %). Это указывает на то, что для получения однородного плакированного слоя требуется увеличивать энергозатраты. Фактический состав анализируемого образца соответствовал сплаву *Ti-41,7Al-16,3Nb*.

Элементный анализ локальных областей позволяет предположить возможность образования набора фаз в анализируемых материалах. Соответствие элементного состава и ожидаемых фаз приведено в таблице 6.5. При малом содержании ниобия (до 2 ат. %) формирования каких-либо соединений на его основе не ожидается. Соотношение алюминия и титана в локальных областях покрытия *Ti-48Al-2Nb* свидетельствуют о возможности формирования двух соединений – *TiAl* и *Ti<sub>3</sub>Al* [348]. В работе [371] отмечается, что легирующие добавки переходных металлов растворяются в соединениях *TiAl* и *Ti<sub>3</sub>Al*, частично замещая в них атомы титана. В

работе *W. Diao* с соавторами [372] также было показано, что *Nb* может замещать атомы *Al* в *TiAl* при некоторых соотношениях *Ti:Al*.

Увеличение содержания ниобия приводит к образованию дополнительных фаз. Будучи  $\beta$ -стабилизатором, *Nb* способствует образованию  $\beta(B2)$ -фазы. При дальнейшем увеличении содержания *Nb* формируются тройные соединения, такие как  $\omega$ -фаза с гексагональной решеткой,  $O$ -фаза, соответствующая соединению  $Ti_2NbAl$ , и некоторые другие. Однако, идентифицировать тройные соединения, полагаясь лишь на данные элементного анализа, проблематично. Учитывая это обстоятельство, в работе был проведен рентгеноструктурный анализ, позволивший с высокой точностью определить фазовый состав покрытий. Результаты анализа приведены на рисунке 6.18.

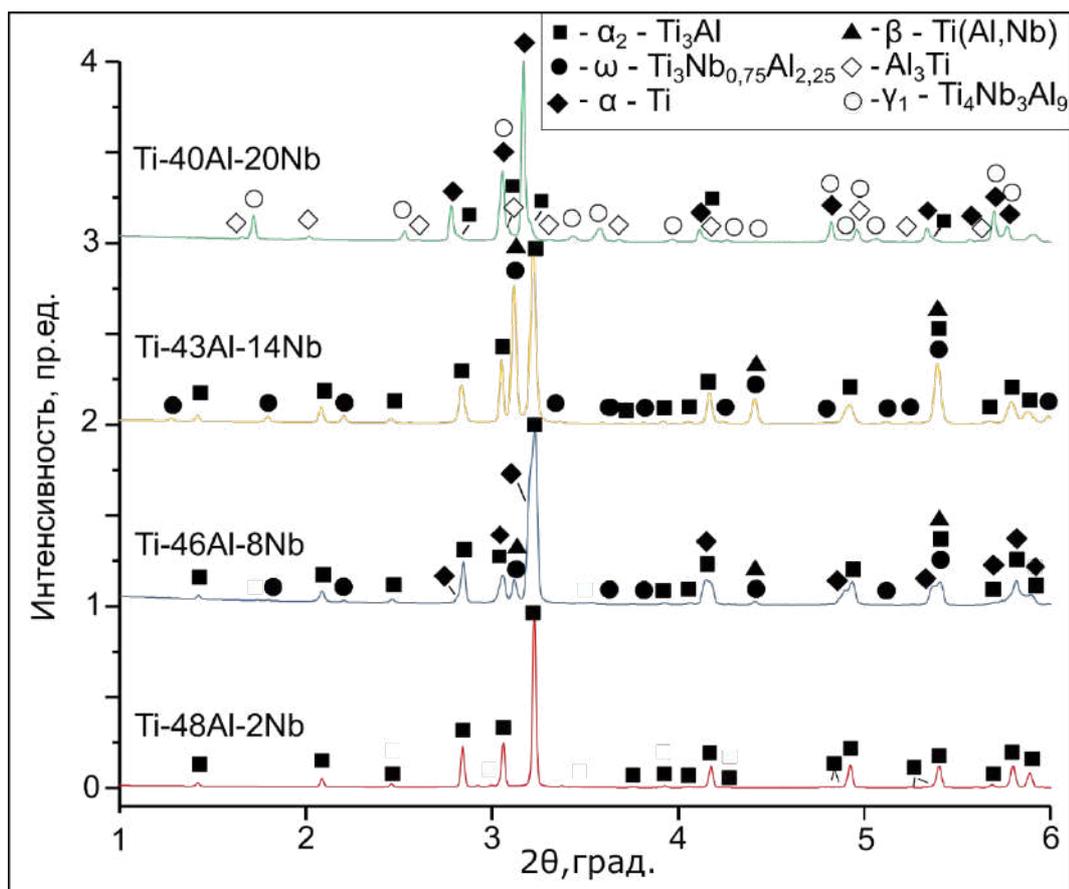


Рисунок 6.18 – Результаты рентгенофазового анализа наплавленных материалов с различным содержанием легирующих элементов

Было обнаружено, что фактический фазовый состав отличается от ожидаемого и формируемого, как правило, в сплавах при литье. Согласно работе *X.F. Ding*

и др. [373] в промышленных сплавах системы  $Ti-Al-Nb$  наблюдается следующее распределение фаз: дендритные ветви содержат преимущественно  $\alpha_2$ -фазу, а междендритное пространство заполнено соединением  $\gamma-TiAl$ . В нашем случае образец  $Ti-48Al-2Nb$  содержал только одну фазу -  $\alpha_2-Ti_3Al$ .

В покрытии  $Ti-46Al-8Nb$ , кроме  $\alpha_2-Ti_3Al$  были также обнаружены рефлексы, соответствующие  $\alpha-Ti$  и  $\omega$ -фазе. Авторы работы [373] отмечают, что в сплавах с высоким содержанием ниобия (около 8 ат. %) тонкие прослойки, соответствующие  $\beta$ -фазе, появляются в центральных зонах дендритных ветвей. Однако, согласно работе *L. Song* и др. [374],  $\beta(B2)$  представляет собой матричную фазу, в которой выделяются частицы  $\omega$ -фазы. Механизм образования  $\beta(B2)$  и его превращения в  $\omega$ -фазу в сплавах с высоким содержанием  $Nb$  подробно описан в работах [374, 375]. При кристаллизации, как правило,  $\beta$ -фаза, содержащая повышенное количество  $Nb$ , локализуется в центральной части дендритов и в тройных стыках границ зерен. Далее происходит упорядочение  $\beta$ -фазы и образование структуры типа  $B2$ . Однако анализ, проведенный в работе [375], свидетельствует о том, что  $B2$ -фаза на самом деле представляет собой смесь  $\omega$ -фазы, распределенной в матрице со структурой  $B2$ . Частицы  $\omega$ -фазы формируются из структуры  $B2$  путем гетерогенного зарождения на границах зерен  $B2/\gamma$  или гомогенного зарождения в матрице  $B2$ .

Рефлексы, наблюдаемые на рентгенограммах, полученных при исследовании сплавов типа  $Ti-46Al-8Nb$  и  $Ti-43Al-14Nb$ , соответствуют  $\omega$ -фазе. При этом делать надежные выводы о присутствии в наплавленных слоях  $\beta(B2)$ -фазы не представляется возможным, поскольку соответствующие ей пики на углах  $\sim 3,12^\circ$ ,  $\sim 4,42^\circ$  и  $\sim 5,91^\circ$  совпадают с пиками  $\omega$ -фазы. Поверхностные слои  $Ti-46Al-8Nb$  и  $Ti-43Al-14Nb$  по фазовому составу очень близки друг другу, за исключением того, что в сплаве с 14 %  $Nb$  пики, соответствующие  $\alpha$ -фазе, обнаружены не были.

В наплавленном электронным лучом слое с высоким содержанием ниобия объемная доля  $\alpha_2$ -фазы крайне низка и соединением, преобладающим в структуре сплава  $Ti-40Al-20Nb$ , является  $\gamma_1 (Ti_4Nb_3Al_9)$ . Эта фаза относится к пространственной группе  $P4/mmm$  и имеет тетрагональную решетку с параметрами  $a = 0,558$ -

0,584 нм и  $c = 0,815-0,845$  нм. Образуется она в результате упорядочения атомов  $Nb$  в решетке  $\gamma$ -фазы [376]. Элементарная ячейка соединения  $Ti_4Nb_3Al_9$  формируется путем сложения восьми ячеек  $\gamma$  ( $TiAl$ ). В равновесном состоянии фаза выделяется в  $\gamma$ -матрице в форме иголок, ориентированных вдоль направления [001] [377]. Оба соединения ( $\gamma$  и  $\gamma_1$ ) имеют отрицательную энергию образования, однако, значение, соответствующее  $\gamma$ -фазе (-0,449 эВ/ат.), меньше, чем  $\gamma_1$  (-0,369 эВ/ат.). Отсюда можно сделать вывод о том, что обе фазы стабильны, однако  $\gamma$ -фаза будет более предпочтительной. Образование  $\gamma_1$ -фазы в нашем случае могло быть вызвано неравновесными условиями охлаждения материала, которые, как известно, могут привести к появлению широкого спектра как стабильных, так и метастабильных фаз [234]. Формирование соединения  $Al_3Ti$  в анализируемом поверхностном слое, по всей вероятности, произошло вследствие неоднородного распределения легирующих элементов.

В целом фазовые составы наплавленных слоев не соответствовали ожидаемым. Наряду с образованием ряда метастабильных фаз, таких как  $\gamma_1$ , происходили и другие неравновесные фазовые превращения. Примером может служить отсутствие  $\gamma$ -фазы в структуре наплавленных слоев. В работе [378] отмечается, что превращение типа  $\alpha \rightarrow \alpha_2$  вместо  $\alpha \rightarrow \gamma$  преобразования наблюдается в условиях быстрого охлаждения тройных сплавов  $Ti-Al-Nb$ . Авторы полагают, что для зарождения  $\gamma$ -фазы необходима определенная степень переохлаждения ниже температуры  $T_0$ , соответствующей  $\alpha \rightarrow \gamma$  переходу. Однако если ранее были достигнуты условия, соответствующие переходу  $\alpha \rightarrow \alpha_2$ , сплав подвергается  $\alpha_2$  упорядочению без образования  $\gamma$ -фазы. Скорость охлаждения материала при этом должна быть не ниже  $4,4 \times 10^3$  К/с.

Другим примером может служить присутствие на дифрактограммах, полученных от слоев состава  $Ti-46Al-8Nb$  и  $Ti-40Al-20Nb$ , рефлексов, соответствующих  $\alpha$ -титану. Одна из причин их появления может быть связана с наличием на анализируемом образце остатков основного металла. Другой причиной может являться формирование  $\alpha$ -фазы в условиях быстрого охлаждения оплавленного слоя за счет

отвода тепла в ненагретые слои массивной титановой заготовки. В структуре сплава  $Ti-46Al-8Nb$  присутствие фазы  $\alpha-Ti$  может быть вызвано неравновесными условиями кристаллизации материала. Авторы работы [379] полагают, что  $\alpha-Ti$  и  $\beta-Ti$  являются первичными фазами, формирующимися при кристаллизации расплава. В этой же работе отмечается, что при охлаждении сплава даже при скоростях, достигающих 20 К/с, первичные фазы распадаются на смесь  $\alpha_2+\gamma$  пластинчатого типа. Следовательно, можно предположить, что в нашем случае скорости охлаждения были выше.

Таким образом, для объяснения таких явлений, как разупорядочение  $\alpha_2$  структуры и фиксация в покрытиях  $\alpha$ -фазы, подавление  $\alpha \rightarrow \gamma$  превращения, формирование  $\gamma_1$ , важно оценить скорости охлаждения наплавленных слоев, формируемых методом поверхностного легирования титана электронным лучом. Оценка скорости охлаждения проводилась следующим образом. Для упрощения расчетов предположим, что теплопередача регулируется теплопроводностью через плакированный слой в подложку. Учитывая, что тепло преимущественно рассеивается в направлении, перпендикулярном плакированному слою, для этого случая можно решать одномерную задачу. Таким образом, уравнение теплопроводности можно записать в виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3)$$

где  $T = T(x, t)$  - функция, которая описывает изменение температуры и зависит от времени ( $t$ ) и расстояния ( $x$ ) от верхней до нижней поверхности образца;  $\alpha$  - коэффициент температуропроводности.

Предполагая, что конвективный теплообмен с окружающей средой происходит на границах расчетной области и принимая средние значения теплофизических свойств материала, это уравнение легко решается с использованием метода конечных разностей. Выбор начальных условий был сделан с учетом следующих допущений. Поскольку режимы обработки электронным пучком обеспечивали выделение большей части энергии электронов в плакированном слое, полагали, что основа

существенно не нагревается. В то же время температура, достигаемая в наплавленном слое, превышает температуру плавления ниобия.

Результаты проведенного анализа приведены на рисунке 6.19. На рисунке 6.19 а показано изменение температуры с течением времени в центральной части плакированного слоя, а на рисунке 6.19, б представлена скорость охлаждения. В начальный момент времени градиент температуры в центре плакированного слоя является низким (при условии, что он был нагрет электронным пучком относительно равномерно), таким образом, скорость охлаждения также относительно мала. Поскольку градиент температуры возрастает из-за быстрого переноса тепла от покрытия к основе, скорость охлаждения достигает пикового значения в несколько десятков тысяч  $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . После этого скорость охлаждения начинает снижаться, поскольку температура выравнивается и градиент температуры снова уменьшается.

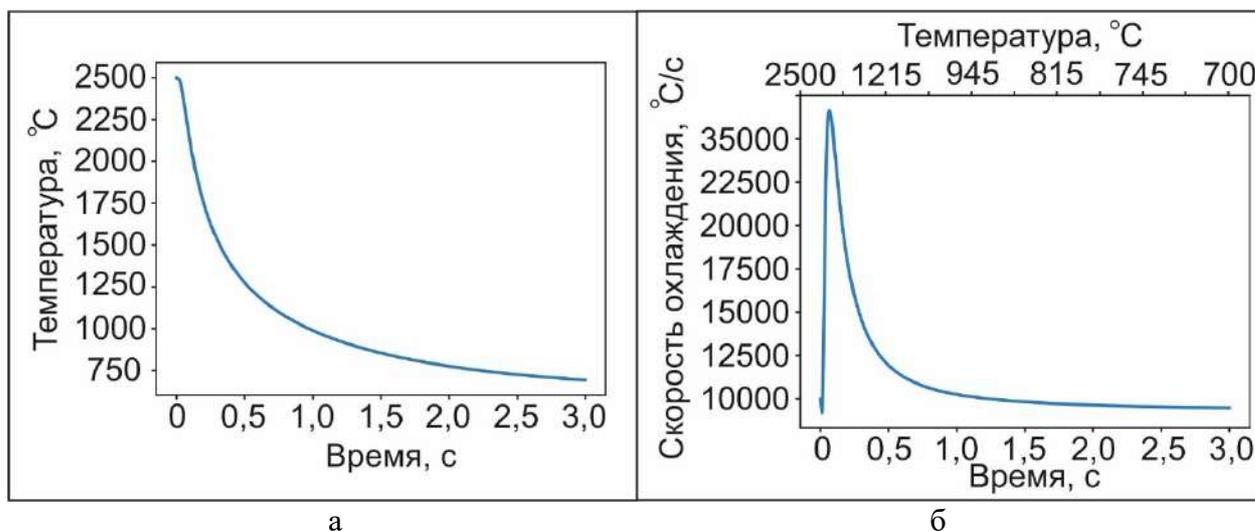


Рисунок 6.19 - Изменения температуры (а) и скорости охлаждения (б) в средней части наплавленного слоя после завершения процесса облучения электронным пучком

Метастабильные фазы, зафиксированные в данной работе, образуются в результате твердофазовых превращений. Следовательно, значение имеет главным образом скорость охлаждения материала, находящегося в твердом состоянии. Как следует из расчетов, скорость охлаждения при температурах ниже температуры плавления может достигать  $10^4$   $^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Полученное значение хорошо согласуется с результатами, полученными в работах [380, 381], где процессы, происходящие при

обработке поверхности электронным пучком, проанализированы более подробно. Таким образом, несмотря на ряд допущений, сделанных в наших расчетах, можно сделать вывод о том, что скорость охлаждения материала после наплавки электронным пучком достаточно высока и сопоставима со скоростями охлаждения, достигаемыми при закалке.

Для более точного определения структурно-фазового состояния наплавленных материалов были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что доминирующая в образцах фаза –  $Ti_3Al$  кристаллизуется в виде зерен с характерными антифазными границами, что является следствием высоких скоростей охлаждения (рисунок 6.20, а-в). Методом просвечивающей электронной микроскопии было также подтверждено присутствие в наплавленных слоях  $\alpha-Ti$ , в частности в образце состава  $Ti-46Al-8Nb$  (рисунок 6.20, г-д).

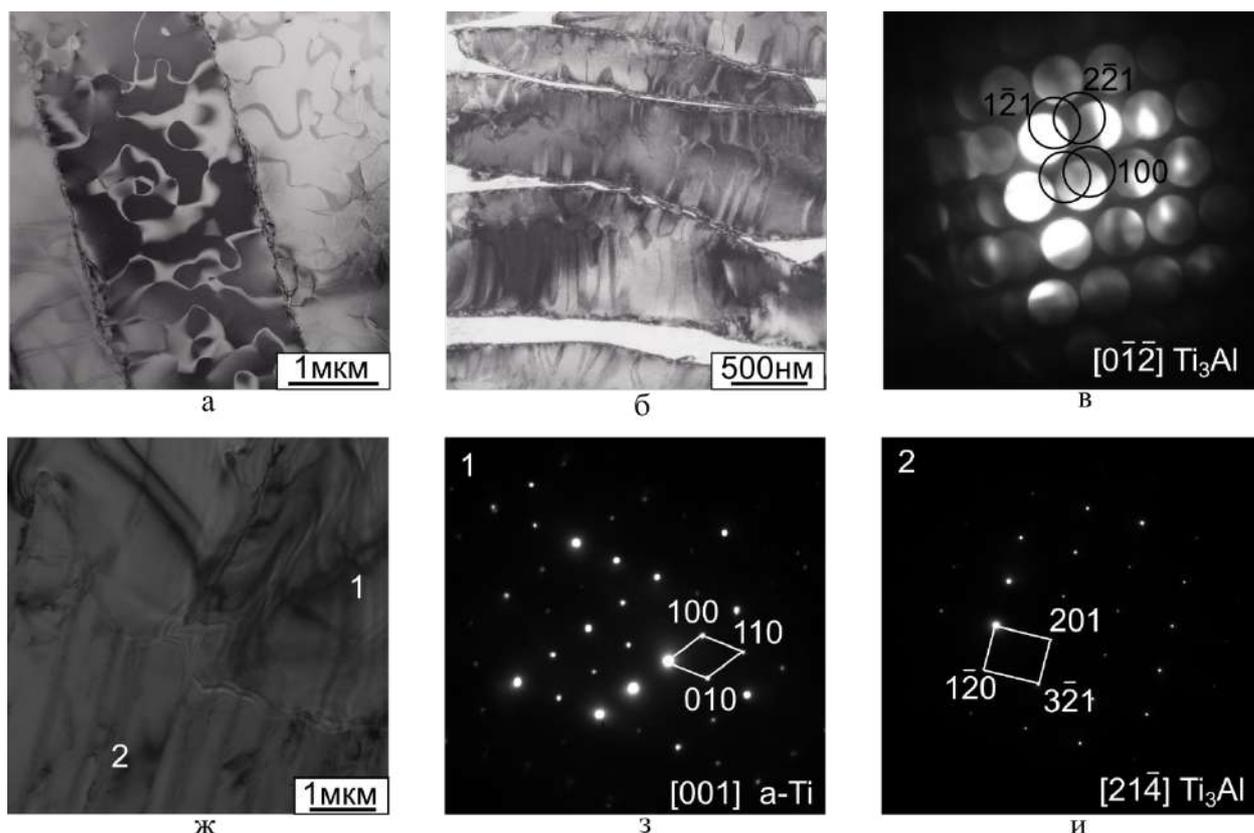


Рисунок 6.20 – Тонкая структура поверхностных слоев  $Ti-48Al-2Nb$  (а),  $Ti-46Al-8Nb$  (г) и картины электронной дифракции, полученные от различных участков образцов  $Ti-48Al-2Nb$  (в) и  $Ti-46Al-8Nb$  (д-е)

Одна из задач, решаемых методом ПЭМ, была связана с идентификацией  $\omega$ -фазы, пики которой совпадают с рефлексами, соответствующими  $\beta$ -титану. По

данным анализа полученных в работе электронограмм и тонких структурных исследований в наплавленных электронным лучом слоях  $\omega$ -фаза выделяется в виде отдельных зерен, соседствующих преимущественно с зернами  $Ti_3Al$ . В некоторых случаях (как показано, например, на рисунке 6.21, в) надежно идентифицировать  $\omega$ -фазу не удастся, поскольку при определенной ориентации кристаллитов измеренные углы и межплоскостные расстояния соответствуют как  $\beta$ -, так и  $\omega$ -фазе. В случае ориентации, приведенной на рисунке 6.21, д,  $\omega$ -фаза идентифицируется достаточно четко.

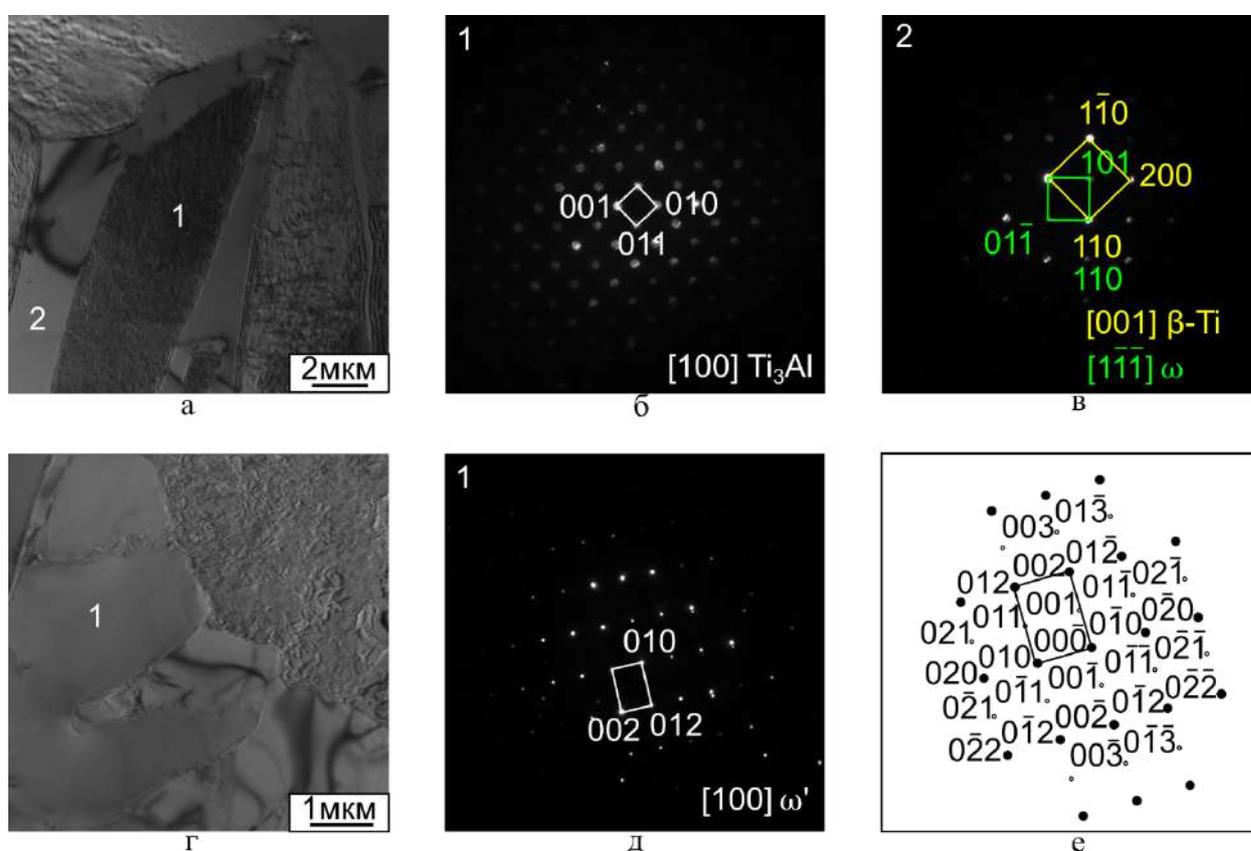


Рисунок 6.21 – Тонкая структура поверхностных слоев сплавов  $Ti-46Al-8Nb$  (а),  $Ti-40Al-20Nb$  (ж) и электронограммы, полученные при анализе образцов  $Ti-46Al-8Nb$  (б-в),  $Ti-43Al-14Nb$  (г-е)

На рисунке 6.21, д отражена одна из особенностей, обнаруженных при анализе электронограмм, соответствующих сплаву  $Ti-43Al-14Nb$ . На приведенном рисунке отсутствуют ряды рефлексов (021), (011), (001) и т.д., которые были предсказаны моделированием дифракционной картины методом кинематической аппроксимации полностью упорядоченной  $\omega$ -фазы (рисунок 6.21, е). Представленная на

рисунке 6.21, д электронограмма может соответствовать метастабильной фазе  $\omega'$ , являющейся промежуточным продуктом процесса трансформации  $\beta(B2) \rightarrow \omega$ . Эта фаза формируется путем бездиффузионного превращения  $B2$ -фазы. Решетка ее относится к пространственной группе  $P\bar{3}m1$  с четырьмя различными позициями Вайкоффа ( $1a$ ,  $1b$ ,  $2d_1$  и  $2d_2$ ). Однако заполненными из них являются лишь позиции, которые атомы занимают в  $B2$  структуре (то есть позиции  $1a$ ,  $1b$ ) [375]. Таким образом, метастабильная фаза  $\omega'$ , по сути, обладает структурой, унаследованной от фазы типа  $B2$ , но характеризуется более низкой симметрией.

Моделирование структуры  $\omega$ -фазы с занятыми лишь двумя позициями ( $1a$ ,  $1b$ ) дает дифракционную картину, приведенную на рисунке 6.21, д. Фаза, обнаруженная методом рентгеновской дифракции (см. рисунок 6.18), также имеет симметрию  $P\bar{3}m1$ , о чем свидетельствует появление пиков на углах величиной до 2 градусов. Триклинная модификация  $\omega$ - $Ti(Al, Nb)$  является доминирующей фазой в анализируемых слоях, о чем свидетельствует анализ изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 6.21, г). Как упоминалось выше [374, 375],  $\omega$ -фаза зарождается в  $\beta(B2)$ -матрице и в сплавах присутствует обычно в виде мелких включений. В данном случае  $\omega(\omega')$ -фаза зафиксирована в виде крупных кристаллитов, которые возникли, вероятно, на месте бывших зерен  $\beta(B2)$ . Поскольку превращение  $\beta(B2) \rightarrow \omega'$  развивается по бездиффузионному механизму, то в данном случае мы наблюдаем перестройку решетки из кубической в триклинную в пределах целого зерна, в то время как для зарождения  $\omega$ -фазы с гексагональной решеткой требуется протекание диффузионных процессов, которые подавляются высокими скоростями охлаждения обработанного электронным лучом материала.

### 6.2.3 Свойства наплавленных материалов

Для оценки степени упрочнения поверхностных слоев титана при электронно-лучевой наплавке анализируемых порошковых смесей в работе были

проведены дюрOMETрические исследования. Экспериментально установлено, что средний уровень микротвердости основного металла (титана VT1-0) составляет 150 *HV*, в то время как микротвердость поверхностно легированных слоев находится в диапазоне от 445 *HV* до 537 *HV*. Скачки уровня микротвердости на диаграммах соответствуют переходу из наплавленного слоя в основной материал (рисунок 6.22). Разброс микротвердости по глубине наплавленного слоя обусловлен неравномерностью распределения структурных составляющих.

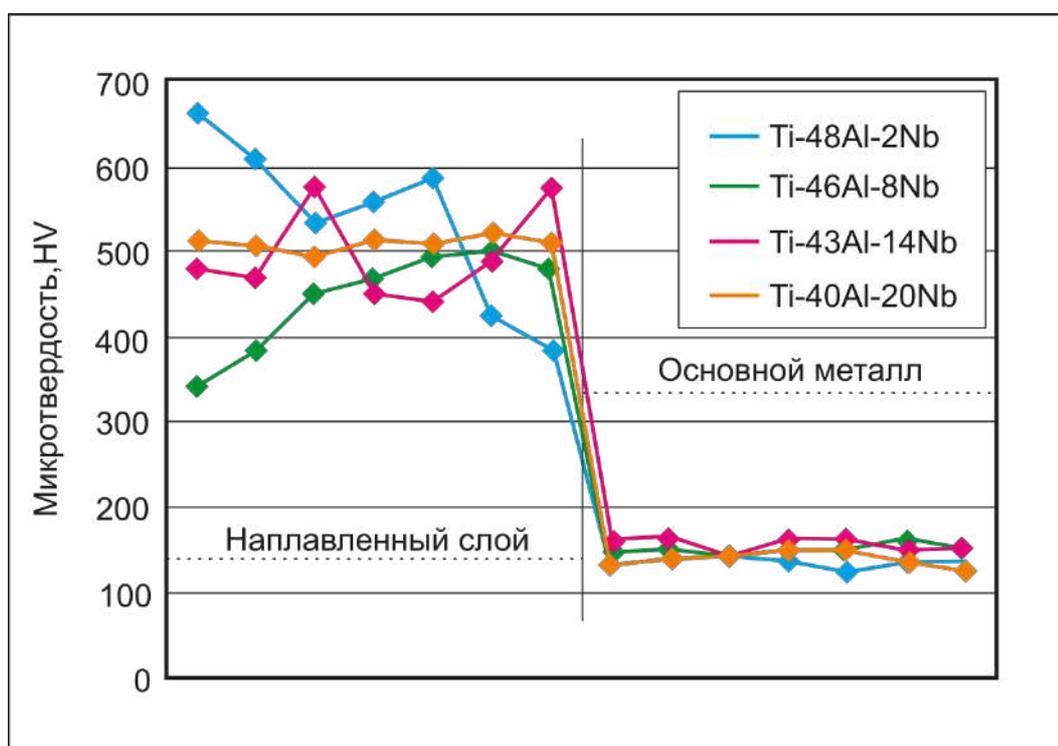


Рисунок 6.22 – Результаты измерения микротвердости наплавленных слоев и основного материала

В среднем микротвердость наплавленных слоев была в 3-3,5 раза выше, чем у титана вследствие формирования в них интерметаллидов. Как правило, микротвердость бинарного сплава *Ti-48Al* значительно ниже сформированных в процессе наплавки слоев. В зависимости от микроструктуры она колеблется от 225 *HV* (для дуплексной структуры) до 305 *HV* (для пластинчатой структуры) [382]. Легирование *Ti-48Al* не приводит к значительному увеличению микротвердости [383, 384]. Однако важную роль играет технологический процесс производства сплава. Например, образцы, полученные методом порошковой металлургии, обладают

твердостью около 350 *HV* [384]. В нашем случае микротвердость была выше, чем у сплавов, полученных другими методами. Это может быть связано с высокими скоростями охлаждения, способствующими образованию более тонкой микроструктуры с высокими значениями деформации решетки.

Триботехнические свойства, в частности стойкость анализируемых материалов в условиях трения о закрепленные частицы абразива, коррелируют с уровнем их твердости. Результаты испытаний такого рода приведены на рисунке 6.23.

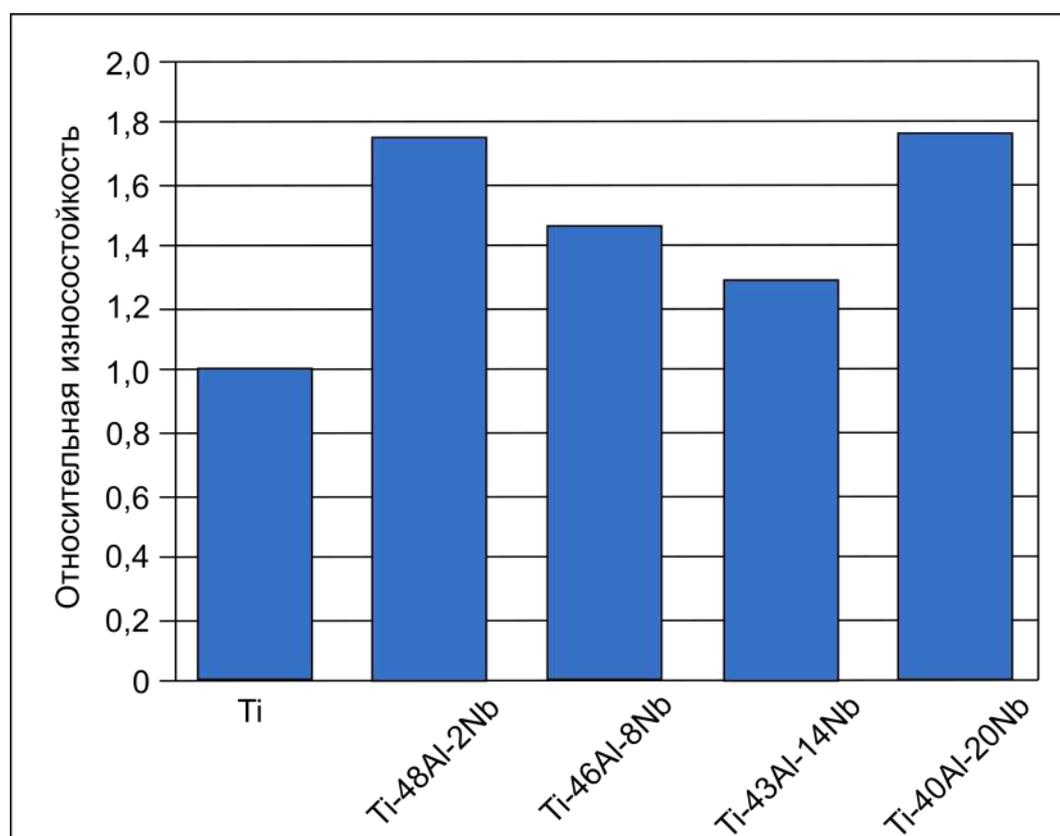


Рисунок 6.23 – Результаты испытаний материалов в условиях трения о закрепленные частицы абразива

Максимальный рост свойств, по сравнению с контрольным материалом, функцию которого выполнял технически чистый титан, наблюдался на образцах из сплавов *Ti-48Al-2Nb* и *Ti-40Al-20Nb*. В условиях трения о закрепленные частицы абразива их стойкость была в 1,75 раз выше. Возможной причиной пониженной износостойкости образцов типа *Ti-46Al-8Nb* и *Ti-43Al-14Nb* является присутствие в них  $\beta/\omega$ -фазы, характеризующейся более низкой микротвердостью ( $\sim 200-250$  *HV*) [385-387]. Наиболее низкий уровень износостойкости был зафиксирован при

испытании сплава *Ti-43Al-14Nb*. Количественная оценка содержания  $\beta/\omega$ -фазы в наплавленном слое, выполненная по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения *MAUD* [317], показала, что ее объемная доля достигает 30 %.

Для оценки поведения наплавленных материалов в условиях воздействия высоких температур были проведены испытания на ползучесть и стойкость к окислению. Испытания образцов, вырезанных из поверхностных слоев, показали, что, по сравнению с основным материалом (BT1-0), все поверхностно легированные сплавы обладают более высокой жаростойкостью (рисунок 6.24).

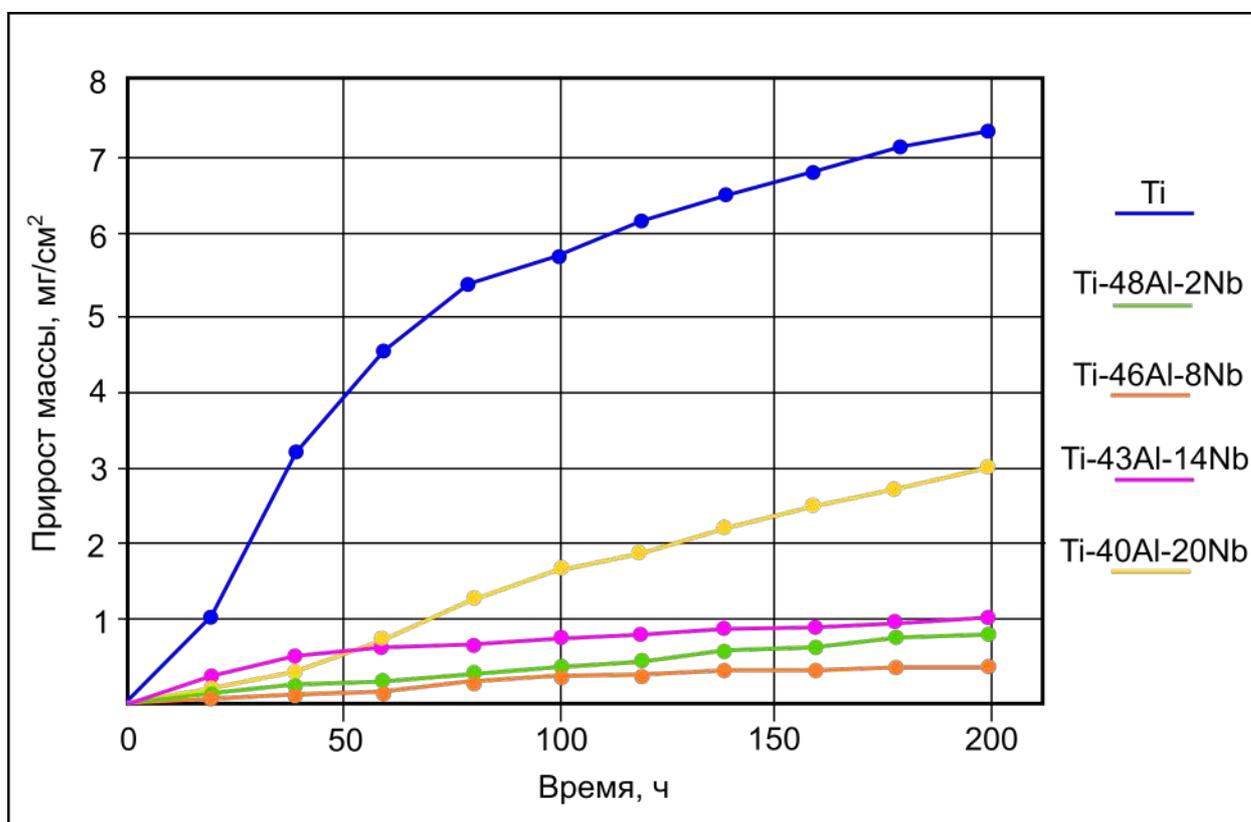


Рисунок 6.24 – Кривые, характеризующие прирост массы образцов в процессе их окисления

Минимальный прирост массы наблюдали при окислении образцов состава *Ti-48Al-2Nb*, *Ti-46Al-8Nb* и *Ti-43Al-14Nb*. После выдержки при 900 °C в течение 200 часов он не превышал 1 мг/см². Хорошо известно, что небольшие добавки Nb (около 2 ат. %) в конструкционные ( $\gamma + \alpha_2$ ) интерметаллидные сплавы значительно увеличивают их стойкость к окислению по таким причинам как: сниженная

скорость роста оксидной пленки при высоких температурах; хорошая адгезия между оксидной пленкой и поверхностью материала; низкое растворение кислорода в интерметаллическом слое, соседствующем с оксидной пленкой и рост гомогенной нитридной зоны, богатой титаном, в этой области; отсутствие обедненной алюминием зоны непосредственно под оксидной пленкой [388].

Имеющиеся в литературе данные по влиянию более высокого содержания ниобия довольно противоречивы. В то время как в некоторых публикациях утверждается, что для обеспечения наилучшей стойкости к окислению достаточно небольшого количества легирующего элемента [389-391], другими авторами сообщалось, что увеличение содержания ниобия может дополнительно улучшить анализируемую характеристику [392, 393]. В частности, в работе [388] было показано, что предпочтительным является легирование алюминидов титана 8,5 ат. % *Nb*. Проведенные в диссертационной работе экспериментальные исследования также показали, что добавление около 8 ат. % *Nb* обеспечивает более высокую стойкость к окислению. Положительный эффект от увеличения количества ниобия (до величины ~ 10 ат. %) можно объяснить повышением интенсивности образования слоя из оксида алюминия [393].

Сплав, полученный при наплавке материала *Ti-40Al-20Nb*, с кислородом взаимодействовал намного активнее. Прирост его массы после 200 часов испытаний составил 3 мг/см<sup>2</sup>. Одна из причин такого поведения анализируемого материала связана с низким содержанием в нем алюминия. Кроме того, микрорентгено-спектральный анализ выявил крайне неравномерное распределение легирующих элементов в слое (см. таблицу 6.5) и наличие участков, обедненных алюминием. Как известно, стойкость к окислению сплавов на основе алюминидов титана возрастает с повышением содержания в них алюминия, который при нагреве на поверхности образцов формирует плотную защитную пленку состава  $Al_2O_3$ . В зонах, содержание алюминия в которых не превышает 5 ат. %, при взаимодействии с кислородом, преимущественно формируется оксид титана.

Состав пленок, сформированных на поверхности образцов в процессе 200-часового окисления, анализировали методом рентгеновской дифракции (рисунок

6.25). Оксидные пленки, возникшие на трех наиболее стойких к окислению образцах (*Ti-48Al-2Nb*, *Ti-46Al-8Nb* и *Ti-43Al-14Nb*) имеют одинаковый состав:  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  (рутил). На поверхности образца *Ti-40Al-20Nb* кроме оксидов отмеченных типов образуется соединение  $AlNbO_4$  с моноклинной решеткой. В работах [394, 395] отмечается прерывистость оксидной пленки такого состава, что негативно отражается на скорости окисления материалов.

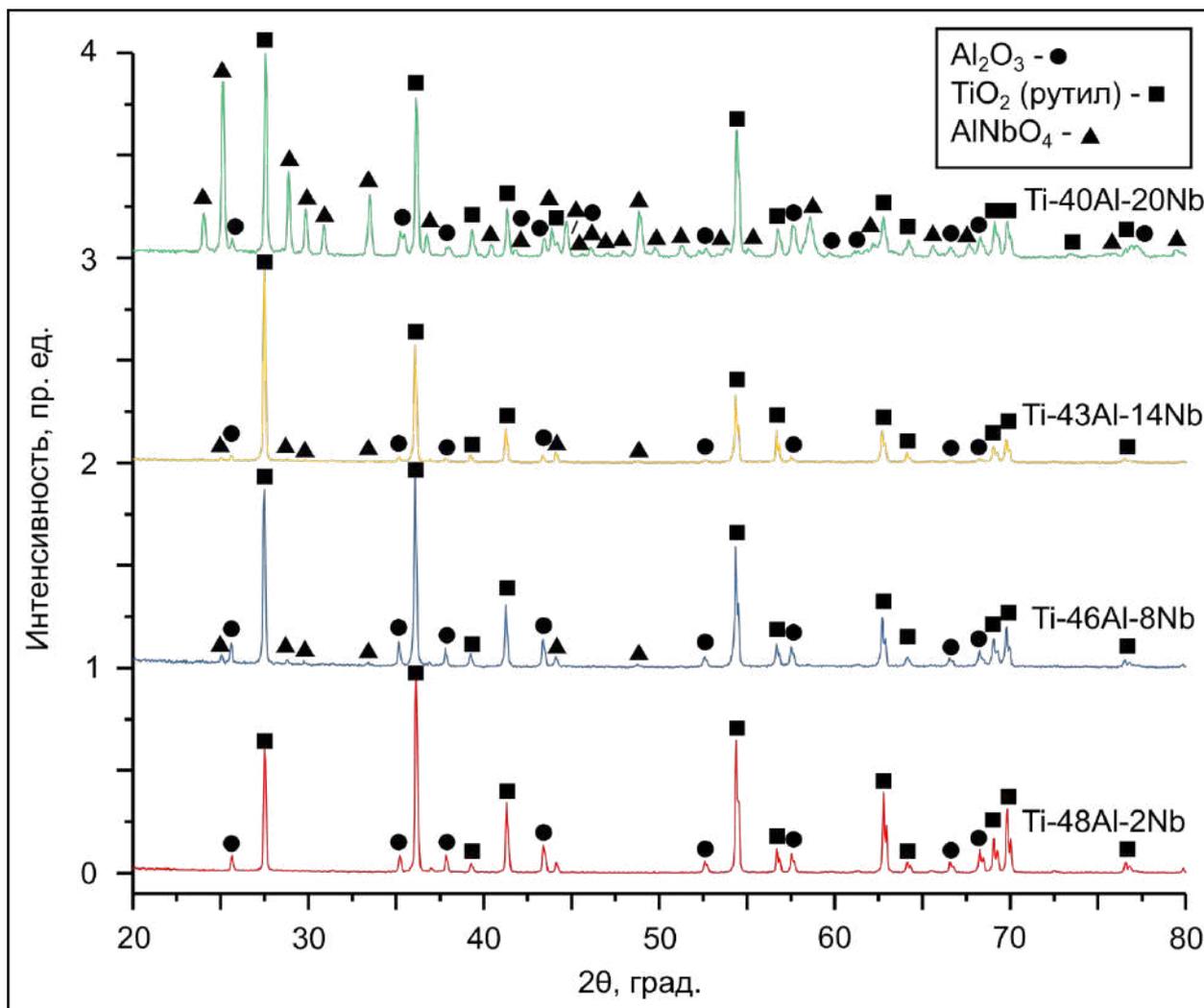


Рисунок 6.25 – Фазовый состав оксидных пленок, сформированных на образцах в процессе окисления

Хорошо известно, что сопротивление ползучести алюминидов титана зависит от многих факторов, таких как тип микроструктуры, наличие примесей, способ обработки и т. д. Например, скорость ползучести сплава *Ti-48Al* при почти тех же условиях испытаний, которые применялись в диссертационной работе, может

варьироваться в диапазоне примерно от  $5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  до  $10^{-7} \text{ с}^{-1}$  [396, 397]. Максимальная скорость ползучести характерна для равноосной микроструктуры [396]. Скорость ползучести материалов со структурой пластинчатого типа составляет  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$ , при этом измельчение ламелей позволяет снизить скорость ползучести до  $10^{-7} \text{ с}^{-1}$  [396, 398, 399]. Скорость ползучести типичной дуплексной микроструктуры составляет около  $10^{-7} \text{ с}^{-1}$  [399]. Однако промышленные сплавы на основе *TiAl*, как правило, содержат легирующие элементы, которые улучшают механические свойства и функциональные характеристики. Сопротивление ползучести сплавов с добавками *Nb*, *Cr*, *V*, *W* и т. д. обычно находится в том же диапазоне, что и у *Ti-48Al*, и зависит от количества и типов легирующих элементов и режимов термообработки [69, 400, 401]. Таким образом, ожидается, что значения скорости ползучести алюминидов титана с добавками *Nb*, исследуемые в диссертационной работе, будут того же порядка, что и значения, приведенные в литературе.

Испытания на сжатие при температуре 800 °С и нагрузке 250 МПа показали, что наименьшим сопротивлением ползучести обладают образцы из сплава *Ti-40Al-20Nb* (рисунок 6.26). При указанных условиях скорость ползучести материала составила  $4,5 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . По мере увеличения содержания алюминия свойства сплавов возрастали. Минимальная скорость ползучести ( $2,3 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ ) зафиксирована при испытании образцов из сплава *Ti-48Al-2Nb*. По порядку величины она сопоставима с ползучестью литых алюминидов титана [402]. Дальнейшее повышение сопротивления ползучести титановых сплавов можно достичь путем комплексного легирования поверхностных слоев.

## Выводы по главе 6

1. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка смесей порошков титана и алюминия позволяет формировать на поверхности титановых заготовок интерметаллидные слои повышенной толщины (до 1,5 мм). Фазовый состав наплавленных материалов определяется содержанием в исходных порошковых смесях алюминия и титана. Для наплавленных слоев с высоким содержанием алюминия характерно

присутствие соединений типа  $TiAl$ ,  $Al_2Ti$ ,  $Ti_3Al$ . С уменьшением в наплавочной смеси доли алюминия фазовый состав поверхностно легированных слоев изменяется в последовательности:  $Ti_3Al \rightarrow Ti_3Al + \alpha-Ti \rightarrow$  твердый раствор на основе  $\alpha$ -титана.

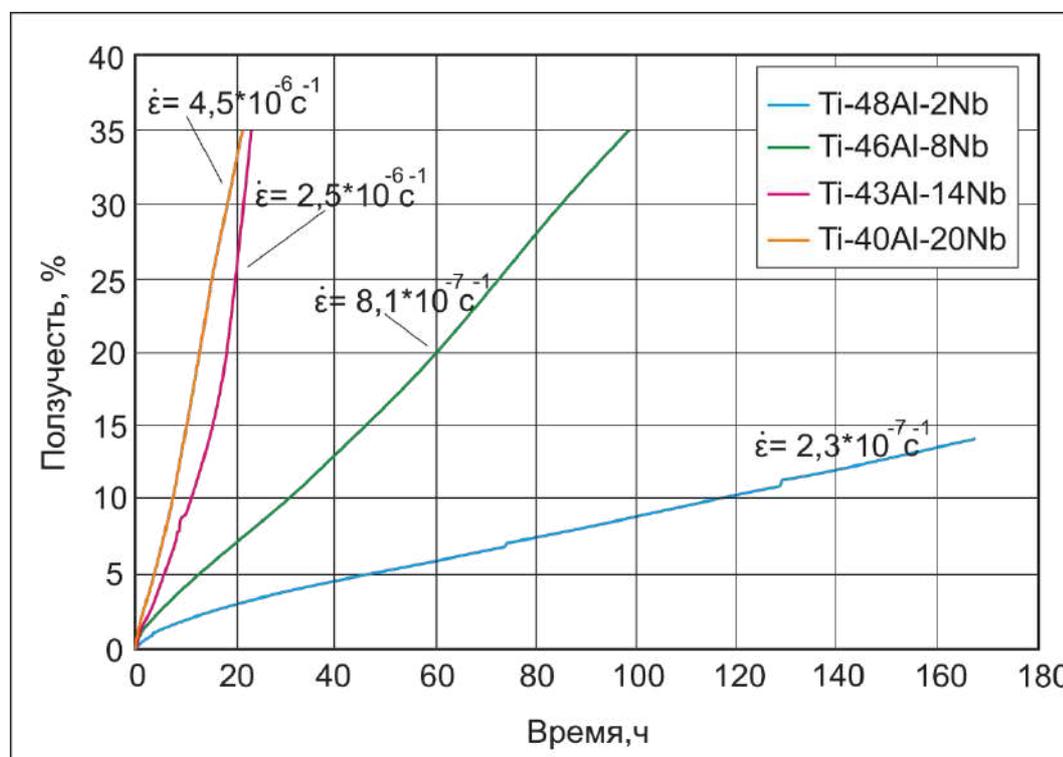


Рисунок 6.26 – Результаты испытаний на ползучесть поверхностно легированных слоев при температуре 800 °C и нагрузке 250 МПа

2. Наплавленные электронным лучом интерметаллидные слои характеризуются формированием кристаллитов пластинчатой морфологии. В сплавах на основе соединения  $Ti_3Al$  обнаружены антифазные домены. В образцах с содержанием алюминия, незначительно превышающим его граничную растворимость в титане, формируется мартенситная структура и развиваются процессы упорядочения твердого раствора.

3. Максимальным уровнем микротвердости и износостойкости характеризуются слои интерметаллида  $Ti_3Al$ . Стойкость поверхностно легированных сплавов к окислению возрастает с увеличением содержания в них алюминия, что обусловлено формированием стабильной оксидной пленки  $Al_2O_3$ .

4. Эффективным решением, способствующим повышению высокотемпературных свойств сплавов на основе  $Ti-Al$  является легирование ниобием.

Технологические эксперименты по добавлению в наплавочные смеси 2 – 20 % *Nb* позволили выявить оптимальное соотношение легирующих компонентов для достижения максимальной жаропрочности и жаростойкости наплавленных слоев, сформированных методом электронно-лучевой наплавки. Установлено, что минимальной скоростью ползучести характеризуется слой *Ti-48Al-2Nb*, при этом минимальный прирост массы при испытаниях на окисление при 900 °С соответствует сплаву с 8 ат. % *Nb* (0,4 г/см<sup>2</sup>). Полученное значение в 18 раз ниже по сравнению с приростом массы для титановой основы.

5. Во всех наплавленных слоях, вне зависимости от концентрации алюминия и ниобия, образуется интерметаллид *Ti<sub>3</sub>Al* ( $\alpha_2$ -фаза). Помимо этой фазы в поверхностно легированных слоях формируются микрообъемы с соединениями метастабильного типа:  $\gamma_1$ -фаза (*Ti-40Al-20Nb*) и  $\omega'$ -фаза (*Ti-43Al-14Nb* и *Ti-46Al-8Nb*). Твердый раствор на основе  $\alpha$ -титана зафиксирован в сплавах с 8 и 20 ат. % *Nb*. Причиной полного подавления фазы  $\gamma$ -*TiAl* и формирования метастабильных соединений являются высокие скорости охлаждения, достигаемые при вневакуумной электронно-лучевой наплавке (до 10<sup>3</sup> °С/с).

6. Фазовый состав оказывает существенное влияние на прочностные и эксплуатационные свойства поверхностно легированных слоев. Максимальной твердостью и износостойкостью обладают сплавы, в структуре которых не содержится  $\omega$ -фаза (*Ti-48Al-2Nb* и *Ti-40Al-20Nb*). В условиях трения о закрепленные частицы абразива износостойкость наплавленных слоев почти в 2 раза превышает аналогичный показатель, соответствующий титану.

## ГЛАВА 7 ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

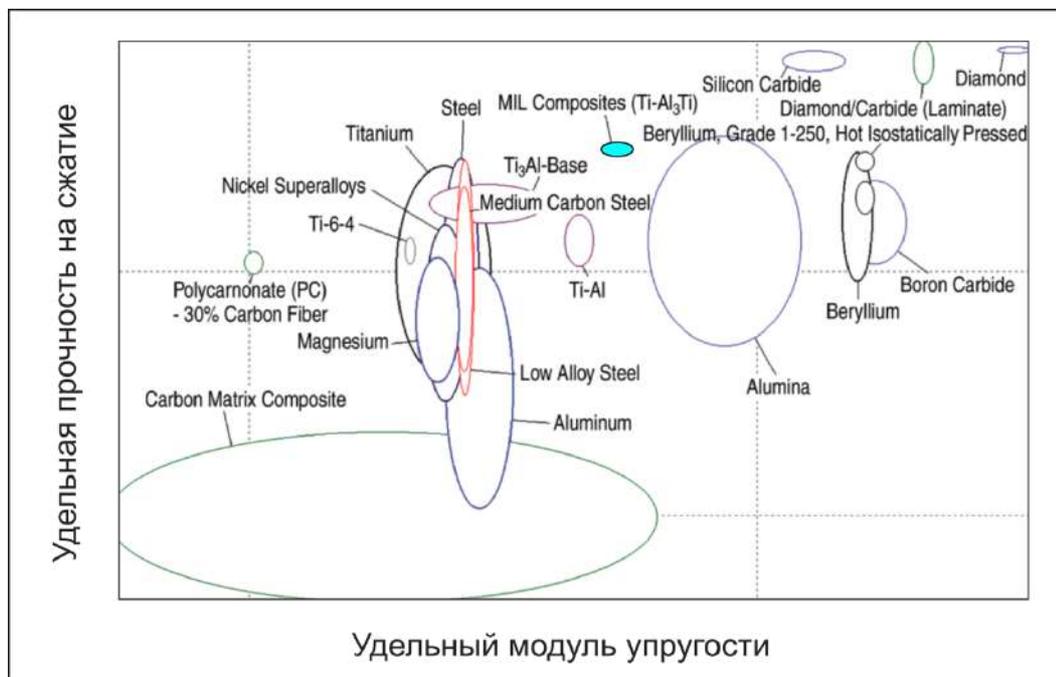
### 7.1 Перспективы использования слоистых композиционных материалов типа « $Ti-Al_3Ti$ ». Повышение их трещиностойкости

Слоистые металл-интерметаллидные композиты являются перспективными материалами конструкционного назначения, обладающими повышенными значениями удельной прочности и жесткости. *K.S. Vecchio* в своей работе [92] сопоставил свойства слоистых композитов типа  $Ti-Al_3Ti$  с используемыми в промышленном производстве монокристаллическими и композиционными материалами (рисунок 7.1, а). По соотношению отмеченных выше параметров слоистые материалы типа «титан – триалюминид титана» превосходят большинство конструкционных сплавов, таких как стали, титановые сплавы, никелевые суперсплавы, алюминиевые сплавы и интерметаллиды на основе титана. Из металлов более высокой удельной жесткостью обладают только бериллиевые сплавы. Аналогичный вывод можно сделать лишь о некоторых керамических материалах ( $SiC$ ,  $B_4C$ ,  $Al_2O_3$ ) и алмазе.

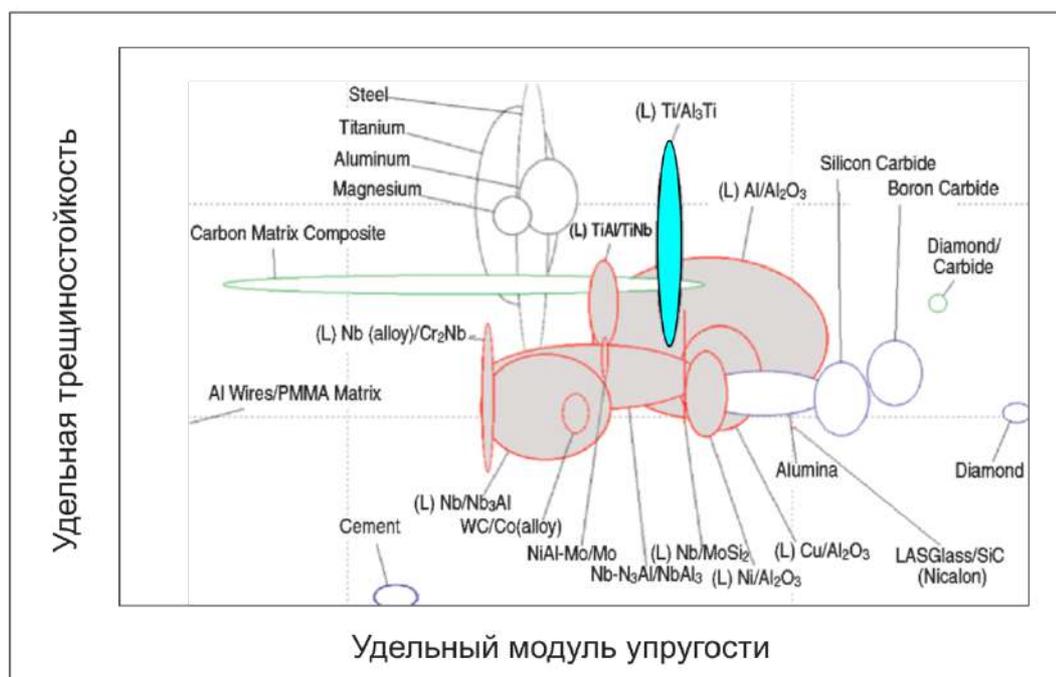
По сравнению с другими многослойными системами слоистые композиты типа « $Ti-Al_3Ti$ » характеризуются повышенной трещиностойкостью. Более высоким уровнем удельной жесткости обладает лишь система «металл -  $Al_2O_3$ ». По сравнению с композитами системы  $\gamma-TiAl/TiNb$  анализируемые металл-интерметаллидные материалы имеют повышенную удельную вязкость разрушения и более высокий удельный модуль упругости при той же объемной доле пластичной фазы. Анализируя свойства материалов типа « $Ti-Al_3Ti$ », следует отметить также их преимущества по уровню удельной вязкости разрушения при одной и той же объемной доле пластичной фазы по сравнению с композитами «металл -  $Al_2O_3$ » (рисунок 7.1, б).

Особенности разрушения слоистых композитов позволяют сделать вывод о перспективности этих материалов для отраслей, в которых наряду со стойкостью к высокотемпературному воздействию высокие требования предъявляются также к уровню усталостной трещиностойкости. В работе [92] отмечается, что материалы

такого типа, благодаря хорошему сопротивлению ударным нагрузкам могут быть эффективны как демпфирующие материалы, а высокая теплоемкость и теплопроводность делают их перспективными для изготовления элементов теплообменных конструкций [403].



а



б

Рисунок 7.1 – Свойства слоистых металл-интерметаллидных композитов системы *Al-Ti* (выделено голубым цветом) в сравнении с другими промышленными сплавами и материалами. а – соотношение удельной прочности и удельной жесткости; б – соотношение удельной трещиностойкости и удельной жесткости [92]

Тем не менее, материалы такого типа до сих пор не нашли широкого применения в промышленном производстве, что связано с повышенной хрупкостью интерметаллидной составляющей. Так, например, трещиностойкость фазы  $Al_3Ti$  составляет всего  $\sim 2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а пластичность ее близка к нулю. Другим недостатком является длительность изготовления металл-интерметаллидных композитов при использовании технологии твердофазного спекания. Скорость роста прослоек алюминидов титана ограничена процессом диффузии и поэтому длительность спекания материала составляет десятки часов.

Анализируемая в работе технология получения металл-интерметаллидных композитов, заключающаяся в искровом плазменном спекании при температуре  $830 \text{ }^\circ\text{C}$ , и предполагающая диффузионное взаимодействие титана с алюминием, находящимся в жидкой фазе, позволяет на несколько порядков сократить время их изготовления по сравнению с традиционно используемыми технологиями, основанными на твердофазном диффузионном взаимодействии компонентов. Для предотвращения вытекания алюминия, переходящего в процессе высокотемпературного спекания в жидкую фазу, было предложено использовать герметичные титановые контейнеры.

Проблему низкой трещиностойкости предлагается решать путем модифицирования триалюминидов титана [404]. Введение легирующих элементов в структуру интерметаллида позволяет трансформировать его тетрагональную кристаллическую решетку в кубическую, характеризующуюся большим запасом пластичности. В диссертационной работе были проведены исследования по выбору эффективных модификаторов кристаллической структуры триалюминидов титана. В данном разделе представлена оценка возможности формирования слоистых металл-интерметаллидных композитов с модифицированным медью алюминидом титана при температуре, существенно превышающей температуру плавления алюминия.

На рисунке 7.2 представлена схема, иллюстрирующая технологию получения слоистого композиционного материала « $Ti-Al_3Ti$ » с модифицированной структурой интерметаллида. Титановые и алюминиевые фольги, а также слои медного порошка попеременно чередовались в титановом контейнере с внутренним

диаметром 26 мм. Полученную заготовку накрывали титановой крышкой, наружный диаметр которой составлял 30 мм. Толщина металлических фольг составляла 50 мкм. Масса каждой титановой и алюминиевой фольги составляла ~ 0,12 и ~ 0,072 грамм соответственно, масса одного слоя медного порошка – ~ 0,03 грамм.

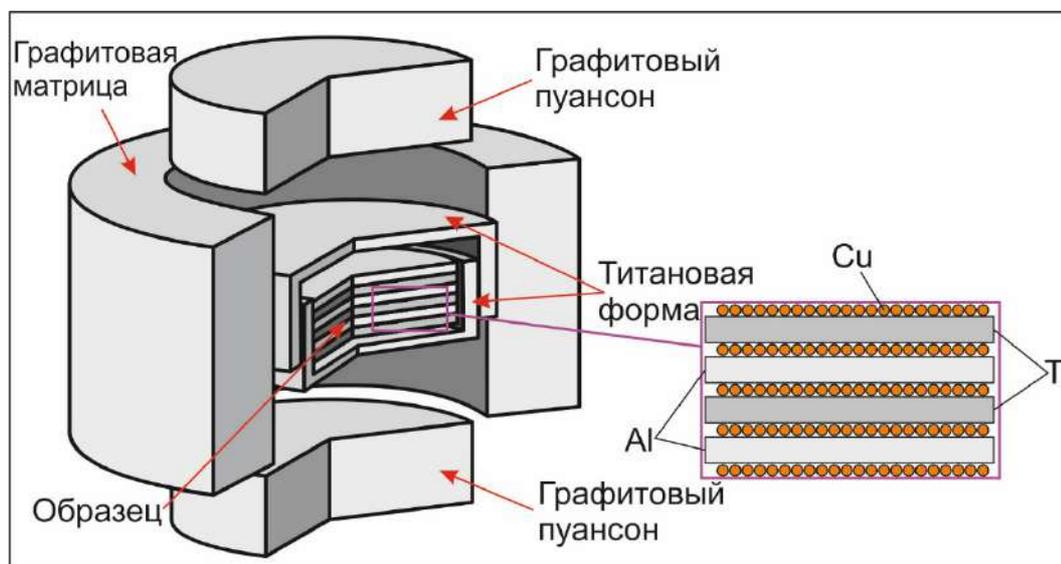


Рисунок 7.2 – Схема формирования многослойного композита с прослойками триалюминид титана с  $L1_2$  структурой

Содержание компонентов в порошковой смеси выбиралось таким образом, чтобы после спекания заготовки была сформирована фаза  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$  (44,47 мас. %  $Al$  - 34,93 мас. %  $Ti$  - 20,6 мас. %  $Cu$ ) со структурой  $L1_2$  и при этом в многослойном пакете оставалась часть титана, не вступившего в реакцию. Контейнер размещали в графитовой матрице, зажимали двумя графитовыми пуансонами и нагревали путем пропускания через конструкцию электрического тока. Спекание пакета проводили в течение 10 минут в вакууме с использованием установки искрового плазменного спекания *LABOX-1575* при температуре 830 °С и давлении 40 МПа. В качестве контрольного материала использовали композит типа « $Ti-Al_3Ti$ », изготовленный по той же технологии без добавления меди.

На рисунке 7.3 представлен снимок поперечного сечения синтезированного композиционного материала и приведены результаты элементного анализа в выделенной квадратом зоне. В полученном материале наблюдаются три типа слоев, один из которых представлен исходным титаном, а два других – возникшими при

взаимодействии компонентов тройными интерметаллидами. Широкие интерметаллидные прослойки имели в своем составе 61 ат. % *Al*; 25,5 ат. % *Ti* и 13,5 ат. % *Cu* и соответствовали  $\tau_3$ -фазе со структурой  $L1_2$ . Таким образом, можно сделать вывод о том, что одна из поставленных в работе задач - синтез в составе слоистого композиционного материала триалюминида титана кубической модификации была достигнута. Интерметаллидные слои другого типа были значительно тоньше (около 10 мкм) и имели химический состав, соответствующий  $\tau_2$ -фазе (40,3 ат. % *Al*; 33,7 ат. % *Ti*; 26,0 ат. % *Cu*).

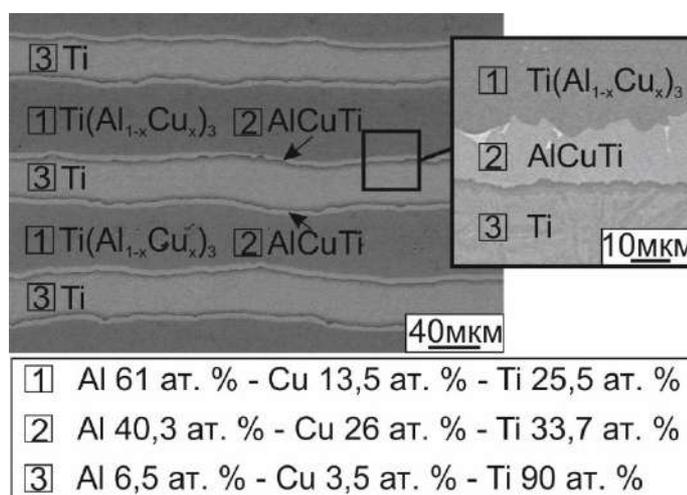


Рисунок 7.3 – Строение композита, содержащего слои титана, интерметаллида  $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$  кубической модификации ( $\tau_3$ -фаза, структурный тип  $L1_2$ ) и  $\tau_2$ -фазы ( $AlCuTi$ , структурный тип  $C14$ )

Рентгенограммы, представленные на рисунке 7.4, хорошо согласуются с данными энергодисперсионного анализа и подтверждают наличие в композите трех отмеченных выше фаз ( $\alpha$ -*Ti*,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ). Следует отметить, что пики  $\tau_3$ -фазы ( $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$ ) на рентгенограммах смещены в сторону больших углов по сравнению с положением, указанным в работе [74]. Такое смещение могло быть вызвано уменьшением параметра ячейки, обусловленным повышенным содержанием меди в составе слоя  $\tau_3$ -фазы (13,5 ат. %). Так, например, содержание меди в  $\tau_3$ -фазе, по данным авторов работы [74] составляет 7,5 ат. %. Анализ тройной фазовой диаграммы свидетельствует о том, что содержание титана в  $\tau_3$ -фазе является неизменным (около 25 ат. %). При этом атомы *Cu* и *Al* могут замещать друг друга в широком диапазоне концентраций. Поскольку атомный радиус меди меньше радиуса

алюминия (128 и 143 мкм соответственно), увеличение количества меди может привести к уменьшению параметра решетки. Точный анализ  $\tau_3$ -фазы, выполненный с использованием функции Нельсона – Райли [316], показал, что параметр решетки сформированной в композите  $\tau_3$ -фазы, составляет 3,918 Å. Это значение хорошо согласуется с данными, представленными в работах [74, 75, 405], авторами которых было показано, что увеличение содержания меди с 7,5 до 12,5 ат. % сопровождается уменьшением параметра решетки от 3,945 Å до 3,927 Å.

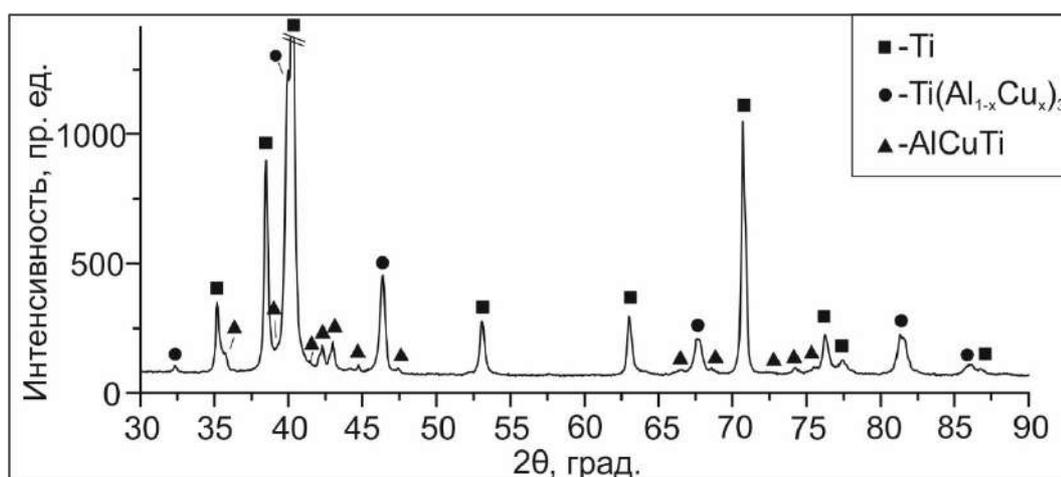


Рисунок 7.4 – Рентгенограмма слоистого композита, полученного искровым плазменным спеканием фольг алюминия и титана с порошком меди

Основными показателями, определяющими область применения конструкционных материалов, являются значения их прочностных свойств и вязкости разрушения. Уровень прочности, в частности величина предела текучести используемого материала, является важнейшей характеристикой, определяющей материалоемкость конструкций. Вязкость разрушения характеризует способность материала поглощать энергию и сопротивляться распространению трещин в условиях внешнего нагружения. В большинстве случаев прочностные свойства и трещиностойкость материалов находятся в явном противоречии друг с другом.

Основная проблема, связанная с оценкой механических свойств анализируемых композитов, обусловлена малыми размерами заготовок. Используемая в работе установка искрового плазменного спекания не позволяет получать образцы, диаметр которых превышает 30 мм. Этот параметр ограничивает размеры образцов для проведения механических испытаний спеченных материалов. В первую

очередь проблема проявляется при проведении стандартных испытаний по определению вязкости разрушения, прочностных свойств и показателей пластичности композитов. Выбор методов исследования механических свойств полученных материалов был обусловлен отмеченными выше обстоятельствами.

Для определения трещиностойкости исследуемых композитов использовали подход, основанный на индентировании подготовленных для этого шлифов [406]. Предложенный *S. Palmqvist* метод позволяет оценивать вязкость разрушения материала с учетом количественных параметров трещин, которые возникают в окрестности отпечатка, полученного при вдавливании в образец алмазной пирамидки [407].

В данной работе твердость и трещиностойкость композитов, полученных методом искрового плазменного спекания, оценивали, измеряя параметры отпечатков алмазной пирамиды, полученных при индентировании образцов по методу Виккерса, и определяя минимальную нагрузку, необходимую для возникновения трещин (рисунок 7.5).

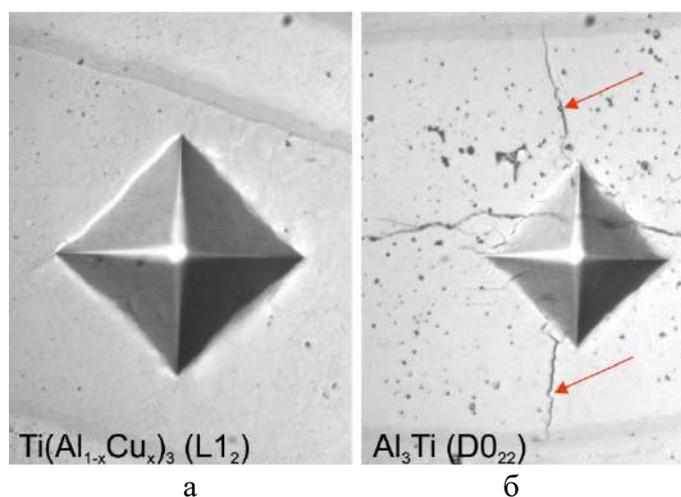


Рисунок 7.5 – Микрофотографии отпечатков, полученных при индентировании интерметаллидных прослоек (при нагрузке на алмазную пирамидку 0,5 кг). а - с  $L1_2$  структурой; б – со структурой типа  $D0_{22}$

Экспериментально установлено, что значения твердости, соответствующие материалу с кубической  $L1_2$  структурой и тетрагональному триалюминиду титана, составляют  $\sim 520 HV$  и  $\sim 570 HV$  соответственно. Учитывая полученное статистически соотношение между твердостью и прочностью материалов, в соответствии с

которым величина предела прочности в 3,295 раза превышает значение  $HV$ , можно оценить средние показатели прочности материалов с кубической и тетрагональной структурой. Эти значения, составляющие  $\sim 1,7$  ГПа и  $\sim 1,9$  ГПа соответственно, примерно в четыре раза выше по сравнению с технически чистым титаном (434 МПа) и в двадцать раз по сравнению с алюминием технической чистоты (90 МПа).

Оценка условий, требуемых для инициирования трещин, показала, что в случае тетрагонального триалюминид титана дефекты такого рода появляются вблизи отпечатков при воздействии на индентор нагрузки величиной 0,2 кг и выше. В слоях с кубической  $L1_2$  структурой трещины не возникали даже при нагрузке 1 кг. Нагрузка на алмазный индентор свыше 1 кг приводит к появлению отпечатков, размер которых превышает толщину интерметаллидных слоев и по этой причине не позволяет получить адекватный результат. Однако в работе [76] отмечалось, что формирование трещин в триалюминиде титана с кубической структурой, стабилизированной медью, происходило при нагрузках на индентор свыше 3 кг. Если принять во внимание приведенные выше значения твердости (прочности) и нагрузки, необходимой для образования трещин, можно сделать вывод о том, что вязкость разрушения триалюминид титана с кубической  $L1_2$  структурой намного выше, чем триалюминид титана тетрагональной модификации.

Анализ микрофотографий, приведенных на рисунке 7.5, б, свидетельствует о том, что выделенные красными стрелками трещины, сформированные в процессе микроиндентирования, соответствуют дефектам, которые *S. Palmqvist* наблюдал в своей работе. Соотношение между средней длиной трещины ( $l$ ) и половиной длины отпечатка индентора ( $a$ ), равное 0,22, находится в пределах диапазона, соответствующего такому виду дефектов [408, 409]. С учетом этого обстоятельства вязкость разрушения материалов ( $K_{IC}$ ) можно определить, используя предложенное *D.K. Shetty* с соавторами [410] полуэмпирическое соотношение (7.1):

$$K_{IC} = 0,0937(HW)^{1/2}, \quad (7.1)$$

где  $K_{IC}$  - вязкость разрушения,

$H$  - твердость по Виккерсу (ГПа),

$W = P/4l$ ,

$P$  - нагрузка (Н),

$l$  - длина радиальной трещины *S. Palmqvist* (м).

Используя уравнение (7.1) и подставляя измеренные параметры  $l$  (4,29 мкм),  $H$  (5,59 ГПа) и  $P$  (1,96 Н), получаем значение  $K_{IC}$  для тетрагональной фазы, равное 2,36 МПа\*м<sup>1/2</sup>. Это значение соответствует трещиностойкости керамики такого типа как  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiC$  [411, 412]. Учитывая тот факт, что нагрузка, требуемая для зарождения трещины в слоях триалюминид титана кубической модификации, превышает 1 кг, трещиностойкость этой фазы будет более 5 МПа\*м<sup>1/2</sup>.

Важным также является то, что слои интерметаллидной фазы с боковых сторон ограничены титаном, вносящим значимый вклад в трещиностойкость композита. На рисунке 7.5, б видно, что концы отмеченных стрелками трещин упираются в пластичные титановые прослойки, которые предотвращают дальнейшее их распространение в объем материала.

Приведенный выше анализ описывает свойства материала в пределах отдельного слоя. Однако, важным является поведение композиционного материала в целом. Оценить свойства слоистого композита можно, проанализировав характер взаимодействия составляющих его элементов. Полученный в работе материал представляет собой композит с ориентированными в пространстве непрерывными и параллельными слоями, прочно связанными друг с другом. Для материала такого типа характерна анизотропия механических свойств. В силу совместности деформаций  $\varepsilon$ , которые композит в целом и составляющие его слои испытывают в продольном направлении, можно записать [413]:

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{Ti} = \varepsilon_{\tau_3} = \varepsilon_{\tau_2}, \quad (7.2)$$

где,  $\varepsilon_k$ ,  $\varepsilon_{Ti}$ ,  $\varepsilon_{\tau_3}$ , и  $\varepsilon_{\tau_2}$  – значения продольной деформации композиционного материала, слоев титана, триалюминид титана кубической модификации и соединения  $AlTiCu$  ( $\tau_2$ -фазы) соответственно.

В соответствии с правилом смесей предел прочности волокнистого (слоистого) композита в продольном направлении определяется прочностью и объемной долей его составляющих:

$$\sigma_k = \sigma_{Ti}V_{Ti} + \sigma_{\tau_3}V_{\tau_3} + \sigma_{\tau_2}V_{\tau_2}, \quad (7.3)$$

где  $\sigma_k$  – предел прочности композита,

$\sigma_{Ti}$ ,  $\sigma_{\tau_3}$  и  $\sigma_{\tau_2}$  – значения предела прочности титана, кубической фазы и соединения  $AlTiCu$  соответственно.

Согласно экспериментальным данным  $V_{Ti} \approx 30\%$ ,  $V_{\tau_3} \approx 57\%$  и  $V_{\tau_2} \approx 13\%$ . Из уравнения (7.3) следует, что прочность композита будет тем выше, чем выше прочность отдельных его составляющих.

Следует отметить, что присутствие прослойки  $\tau_2$ , возникшей в композите, содержащем медь, является нежелательным вследствие высокой хрупкости данной фазы. Однако отмеченный промежуточный слой является довольно тонким. Следует ожидать, что при более низкой температуре спекания или меньшем времени выдержки можно достичь дальнейшей минимизации его толщины. Так, например, снижение температуры спекания композитов двойной системы  $Ti-Al$  значительно уменьшило толщину промежуточных прослоек  $AlTi$ ,  $Al_2Ti$  и  $Ti_3Al$  (см. раздел 3). Необходимо подчеркнуть также, что хрупкая фаза в композите окружена пластичной компонентой, предотвращающей растрескивание материала в объеме.

## **7.2 Формирование стыковых соединений из разнородных материалов с использованием промежуточных вставок, полученных методом сварки взрывом**

Одна из основных проблем, характерных для сварки заготовок из разнородных металлов, связана с формированием интерметаллидных фаз в высокотемпературных зонах соединений. Обладая высоким уровнем твердости и прочности, интерметаллиды в большинстве случаев охрупчивают сварные швы. По этой причине применение сварки плавлением для формирования сварных швов между разнородными материалами, склонными к образованию интерметаллидов, весьма ограничено. Малоприменим также реализуемый в твердом состоянии метод диффузионной сварки. На примере титановых и стальных пластин в представленной работе было показано, что диффузионное взаимодействие разнородных сплавов приводит

к формированию сплошных интерметаллидных прослоек по всей длине сварного соединения.

Сварка взрывом представляет эффективный способ получения неразъемных соединений, позволяющий минимизировать или предотвратить формирование охрупчивающей фазы в зоне сопряжения разнородных металлических пластин. В настоящее время этот вид сварки широко применяется для формирования биметаллических листов или плакирования трубных заготовок. Однако в ряде случаев из разнородных металлов необходимо получить стыковые соединения. Примером может служить комбинация «титан - алюминий». Так, в авиации конструкции из алюминиевых «сотов» соединяют с титановыми пластинами. Другим примером могут служить направляющие кресел, при производстве которых с целью предотвращения коррозии алюминий предлагается частично заменять титаном [414].

Для реализации надежных стыковых соединений с минимальным количеством интерметаллидов в диссертационной работе предложен подход, основанный на формировании промежуточных вставок и их дальнейшего соединения со свариваемыми элементами. Промежуточные вставки предлагается изготавливать методом сварки взрывом. Подходы, разработанные с участием автора диссертационной работы, описаны в патентах Российской Федерации на изобретения № 2470755 и № 2651101 (Приложения А, Б).

Согласно патенту № 2470755 промежуточную вставку из двух разнородных металлов, аналогичных по химическому составу тем, что подлежат стыковой сварке, предварительно сваривают взрывом и вырезают из полученной биметаллической заготовки согласно схеме, приведенной на рисунке 7.6, а. Далее каким-либо методом сварки плавления вставку соединяют со свариваемыми заготовками, причем каждый из материалов промежуточной вставки соединяется со свариваемой заготовкой из аналогичного по составу материала. Важным параметром процесса является расстояние  $l$  от зоны высокотемпературного нагрева до зоны сопряжения разнородных материалов. Выбирая соответствующим образом это расстояние, можно исключить образование интерметаллидов на стадии формирования сварных швов термическим методом (рисунок 7.6, позиции 2 и б).

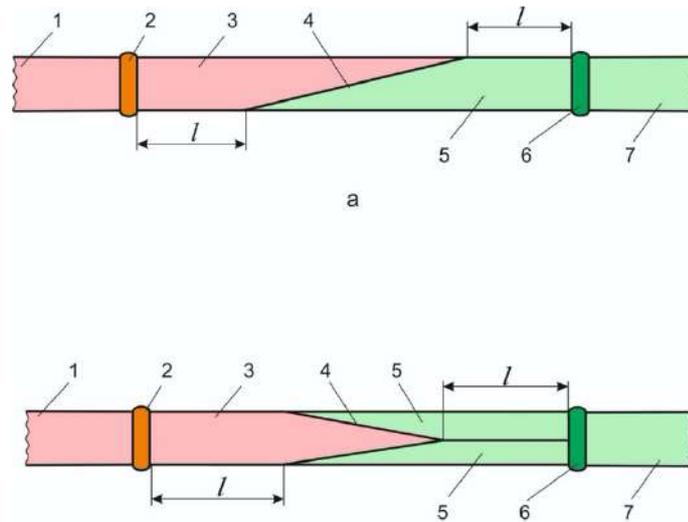


Рисунок 7.6 – Соединение элементов 1 и 7 из разнородных материалов посредством промежуточных вставок (элементы 3 и 5, сваренные методом сварки взрывом). 2, 6 – сварные швы, сформированные по технологии сварки плавлением, 4 – сварной шов, полученный методом сварки взрывом.

а – сварка в соответствии с патентом РФ № 2470755; б – сварка по патенту РФ № 2651101

Способ изготовления промежуточной вставки симметричной формы, защищенный патентом Российской Федерации № 2651101, основан на соединении трех пластин одним зарядом взрывчатого вещества. Центральная пластина имеет форму клина (рисунок 7.6, б). Полученная таким образом заготовка также соединяется с основными свариваемыми элементами с использованием метода термической сварки.

Использование промежуточных вставок является рациональным решением, позволяющим избежать формирования охрупчивающих фаз в зоне сварного шва и обеспечивающим прочное неразъемное соединение на большой площади разнородных заготовок.

### **7.3 Обеспечение прочностных свойств неразъемных соединений, сформированных методом сварки взрывом заготовок из разнородных материалов**

В реальных условиях промышленного производства возникают задачи, связанные с необходимостью получения неразъемных соединений с уровнем прочностных свойств не ниже, чем прочность составляющих их заготовок. В тех случаях, когда оба соединяемых методами сварки элемента изготовлены из одного и того же материала задачи решаются относительно просто. Основным фактором, препятствующими формированию надежных сварных швов, является образование метастабильных структур, склонных к разрушению. Причины их появления связаны с быстрым снижением температуры материала на стадии охлаждения сваренных конструкций. Характерным примером является образование структуры мартенсита либо бейнита при сварке сталей различного состава.

Если же сварке подвергаются заготовки, изготовленные из разнородных по составу материалов, то во многих случаях высока вероятность образования интерметаллидов, присутствие которых сопровождается охрупчиванием сварных соединений. Избавиться от такого рода структурных составляющих во многих случаях не удастся. В первую очередь речь идет о способах сварки плавлением, при реализации которых происходит перемешивание разнородных материалов. Следует подчеркнуть, что формирование охрупчивающих фаз происходит достаточно быстро и по этой причине времени высокотемпературного взаимодействия металлических сплавов при реализации промышленных способов сварки, как правило, достаточно для образования интерметаллидов. Эти соединения могут возникать даже при таком высокоскоростном процессе как сварка материалов взрывом.

Учитывая результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, и обстоятельства, отмеченные выше, с целью формирования прочных неразъемных соединений из разнородных по составу сплавов реализован подход, основанный на введении промежуточных вставок между соединяемыми заготовками. С участием автора представленной диссертационной работы было предложено

техническое решение, на которое получен патент Российской Федерации № 2470755 (Способ получения сварного соединения разнородных металлических материалов) (Приложение А). Технология сварки пяти типов соединений была проверена на Новосибирском опытном заводе измерительных приборов (НОЗИП) и передана предприятию (Приложение В). Результаты оценки прочностных свойств пяти типов соединений приведены ниже. Объектами анализа являлись пары:

- «технически чистый титан ВТ1-0 – медь М1»,
- «медь М1 – углеродистая сталь 10»,
- «углеродистая сталь 10 – хромоникелевая сталь 12Х18Н10Т»,
- «алюминиевый сплав АМг6БМ – углеродистая сталь 10»,
- «алюминиевый сплав АМг6БМ – технически чистый титан ВТ1-0»).

В каждом из представленных сочетаний метаема пластина была изготовлена из материала, указанного первым.

Размеры каждой из соединяемых пластин составляли 400×150×4 мм. Функцию взрывчатого вещества выполняла композиция, в состав которой входили аммиачная селитра и дизельное топливо. Толщина слоя ВВ составляла 34 – 44 мм, по периметру его ограничивали деревянной рамкой соответствующей высоты. Процесс сварки был реализован во взрывной камере предприятия НОЗИП. Сварку осуществляли по схеме с параллельным расположением пластин. Расстояние между заготовками составляло 5 – 9 мм.

Прочностные испытания сваренных взрывом биметаллов проведены на образцах в форме лопаток (рисунок 7.7). В рабочих зонах образцов на поверхности обеих пластин методом электроэрозионной резки были вырезаны пазы шириной 5 мм каждый. Расстояние  $t$  между ними составляло 20 мм и 40 мм.

Результаты испытаний сваренных взрывом биметаллических образцов показали, что при растяжении композиций типа «медь М1 – углеродистая сталь 10», «углеродистая сталь 10 – сталь 12Х18Н10Т» и «технически чистый титан ВТ1-0 – медь М1» по схеме, показанной на рисунке 7.7, имело место поперечное разрушение наименее прочных в каждой паре заготовок. Такими материалами являлись медь М1 ( $\sigma_B = 260...275$  МПа) и низкоуглеродистая сталь 10 ( $\sigma_B = 440$  МПа).

Разрушения по механизму среза вдоль плоскости сварки не происходило даже при минимальном расстоянии между пазами ( $t = 20$  мм).

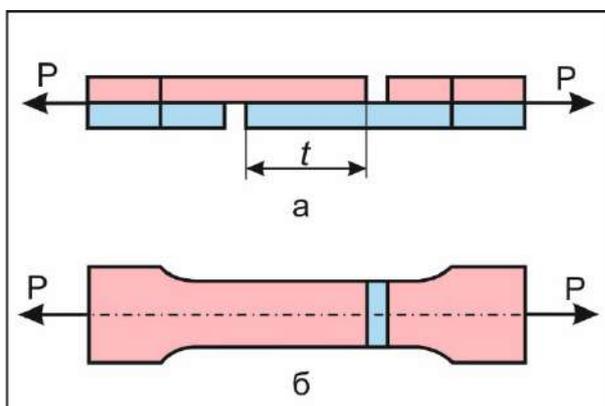


Рисунок 7.7 – Образец для прочностных испытаний из биметаллического материала, полученного методом сварки взрывом

Биметаллические образцы типа «сплав АМг6БМ – титан ВТ1-0» при нанесении пазов на расстоянии  $t = 20$  мм разрушаются по механизму среза вдоль сварного шва ( $\sigma_{ср} = 19$  МПа), а при  $t = 40$  мм - по сплаву АМг6БМ при напряжении  $\sigma_{в} = 360$  МПа.

На примере биметалла «сплав АМг6БМ – сталь 10» показана возможность определения геометрических параметров заготовок, обеспечивающих их надежное соединение методом сварки взрывом. Для проведения расчетов использованы выражения, определяющие значения пределов прочности материала по механизму среза ( $\sigma_{ср}$ ) и разрыва в поперечном сечении ( $\sigma_{в(р)}$ ):

$$\sigma_{в(р)} = \frac{F_p}{bs}, \quad (7.4)$$

$$\sigma_{ср} = \frac{F_{ср}}{bt}, \quad (7.5)$$

где

$b$  – ширина образца,

$s$  – толщина образца в зоне поперечного разрушения,

$t$  – длина зоны среза,

$F_p$  – усилие разрушения образца в поперечном сечении,

$F_{ср}$  – усилие среза биметалла по границе сопряжения заготовок.

Приравняв значения  $F_p$  и  $F_{ср}$ ,

$$bs\sigma_{в(р)} = bt\sigma_{ср}, \quad (7.6)$$

определим длину сварного шва, обеспечивающую равную вероятность проявления каждого из анализируемых механизмов разрушения:

$$t = s\sigma_{в(р)} / \sigma_{ср}. \quad (7.7)$$

Экспериментально было установлено, что напряжение среза при испытаниях композита «сплав АМгбБМ – сталь 10» на растяжение составляет 19 МПа. Величина  $\sigma_{в(р)}$  алюминиевого сплава АМгбБМ, который в анализируемой паре является наименее прочным, составляет 310 МПа. При толщине заготовок  $s = 4$  мм длина сварного шва, обеспечивающая разрушение биметалла по механизму среза должна превышать 65 мм. Аналогично были проведены испытания и расчеты для других сочетаний разнородных материалов, представляющих практический интерес.

#### **7.4. Применение технологии сварки взрывом при производстве электрододержателей руднотермических печей**

Важнейшими видами сырья, широко используемыми в современном металлургическом производстве, являются ферросплавы, в том числе феррохром, ферромарганец, ферросилиций, ферроникель, ферроалюминий, силикокальций, силикохром. Получают их в дуговых руднотермических печах. Материал в такого рода металлургических агрегатах нагревают электрической дугой и теплом, выделяющимся в шихте и расплаве при прохождении через них электрического тока. В Российской Федерации основным разработчиком руднотермических печей является предприятие «СКБ Сибэлектротерм». Основные достоинства руднотермических агрегатов по сравнению с отражательными печами обусловлены экономичностью технологического процесса при выплавке продукции, пониженным расходом флюсов и рядом других особенностей.

В процессе производства ферросплавов руднотермические печи расходуют большое количество электрической энергии. Надежность электрического питания агрегатов лежит в основе стабильности их работы. Подвод электрической энергии к электродам осуществляется через элементы узлов, к конструкции которых

предъявляются особые требования. В число основных требований входит необходимость жесткого крепления электродов и передача электрической энергии к электроду с минимальными потерями. Отмеченные особенности объясняют повышенное внимание, которое разработчики печей уделяют конструкции электрододержателей.

Конструкции современных руднотермических печей предусматривают использование одного, двух, трех или шести электродов. Самоспекающиеся электроды представляют собой стальные кожухи, заполняемые электродной массой, загружаемой сверху. Под воздействием тепла, распространяющегося из нижней части кожуха, находящаяся в нем масса размягчается и в дальнейшем спекается, постепенно приобретая необходимую прочность. Диаметр самоспекающихся электродов может достигать 1700 мм. Изделия такого типа крепятся щечковыми держателями. С целью снижения электрического сопротивления щеки электрододержателей выполняют в виде медных массивных конструкций. Это обстоятельство является фактором, существенно удорожающим стоимость дуговых руднотермических печей.

Техническое решение, сделанное совместно со специалистами ООО «СКБ Сибэлектротерм» и способствующее существенной экономии дорогостоящей меди, заключается в изготовлении биметаллических щечковых электрододержателей (Приложение Г). На основании расчетов, выполненных с использованием метода гидродинамики сглаженных частиц, определены режимы сварки взрывом, обеспечивающие качественное соединение медных пластин со стальными подложками. Решались задачи по обеспечению прочного соединения разнородных материалов и недопущению образования дефектов в зонах сварных швов.

Два варианта конструкции электрододержателей для крупной руднотермической печи представлены на рисунке 7.8. На левой части рисунка приведена схема с медными щечковыми электрододержателями, на правой – с биметаллическими элементами типа «углеродистая сталь - медь».

Предприятие «СКБ Сибэлектротерм» проектирует и выпускает руднотермические печи различных конструкций. Печь типа РКЗ-80 мощностью 80 МВА

представляет собой крупный металлургический агрегат, оснащенный тремя самоспекающимися электродами диаметром 1700 мм. Электродный узел, обеспечивающий подвод электричества, оснащен двенадцатью медными щеками. Для изготовления одной щеки используется медная заготовка размерами 1600 x 435 x 90 мм, масса которой составляет 530 кг. При цене меди на уровне 550 руб./кг стоимость материала, используемого для изготовления одной щеки, составляет 291500 руб. Для оснащения электрододержателями всех трех электродов (36 медных щек) необходимо 19,8 тонн толстолистовой меди.

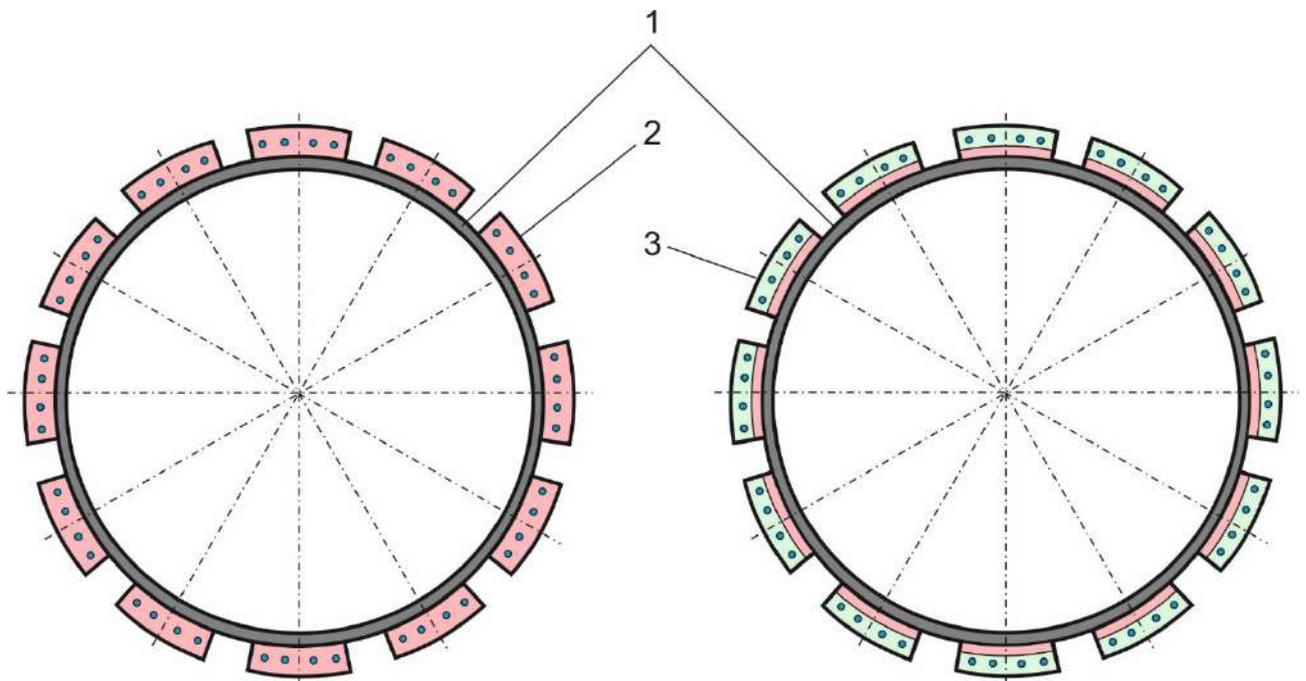


Рисунок 7.8 – Расположение щек электрододержателей относительно стального кожуха самоспекающегося электрода руднотермической печи РКЗ-80 (в поперечном сечении электрода). а – с медными щеками электрододержателя, б – с биметаллическими щеками электрододержателя. 1 – стальной кожух самоспекающегося электрода, 2 – медная щека с водоохлаждающими отверстиями, 3 – биметаллическая щека с водоохлаждающими отверстиями

В соответствии с расчетами, выполненными специалистами «СКБ Сибэлектротерм», при замене медной щеки на биметаллическую, полученную с использованием метода сварки взрывом, толщина медной пластины должна составлять 16 мм, а ее масса – 91,6 кг. Функцию подложки при производстве биметаллической заготовки выполняет пластина из низкоуглеродистой стали 10 толщиной 80 мм (масса 435 кг). Таким образом, с учетом затрат на изготовление биметаллических

заготовок методом сварки взрывом экономия при получении каждой щеки составляет 201740 рублей, а при производстве всех 36 аналогичных элементов - 7 262 640 рублей.

### **7.5 Повышение качества изделий, выпускаемых акционерным обществом «Катод»**

Акционерное общество «Катод» представляет собой современное высокотехнологичное российское предприятие, имеющее многолетний опыт проектирования и производства изделий электронной техники. Его продукция широко востребована в Российской Федерации и экспортируется в десятки зарубежных стран. В общей сложности специалистами предприятия разработано около трехсот типов электронно-оптических преобразователей (ЭОП), на базе которых выпускаются различные типы приборов ночного видения. Речь идет о современных приборах, которые применяются для патрулирования границ, охраны объектов, навигации воздушных и морских судов, проведения специальных операций, в том числе контртеррористических, проведения ночных фото- и видеосъемок, наблюдения за животными. Кроме того, приборы ночного видения используются в экстремальном спорте и спелеологии.

В настоящее время АО «Катод» является единственным отечественным предприятием, освоившим серийное производство электронно-оптических преобразователей третьего поколения. Особенностью этих изделий является использование фотокатодов на основе арсенида галлия, которые обеспечивают приборам высокую чувствительность, достигающую 1800-2700 мкА/лм. Получаемое с использованием этих приборов изображение характеризуется высокой четкостью при усилении яркости от 45000 до 60000. Современные электронно-оптические преобразователи производства АО «Катод» обеспечивают высокоэффективную эксплуатацию оборудования в условиях особо низкой освещенности, характерной для ночного неба, затянутого облаками. Приборы ночного видения, при производстве которых использованы ЭОП третьего поколения, в настоящее время являются одними из

наиболее совершенных в мире. Именно этот фактор определяет их широкую востребованность.

Выпуск изделий такого типа предусматривает тщательный контроль качества на каждой стадии производства. Принятая на предприятии система менеджмента качества (ГОСТ Р ИСО 9001-2001, ГОСТ РВ 15.002–2003, международный стандарт *AQAP–2110*) способствует выполнению жестких требований, которые обеспечивают производство продукции мирового уровня и в итоге в максимальной степени удовлетворяют запросы многочисленных отечественных и зарубежных потребителей.

В реальном производстве специалистами предприятия анализируется множество параметров, определяющих свойства конечной продукции. Особое значение имеет контроль структурного состояния элементов ЭОП, с которым тесно связаны механические и технологические свойства используемых материалов. Производство элементов электронно-оптических преобразователей предполагает выполнение технологических операций, основанных на обработке материалов давлением. Одним из факторов, негативно отражающихся на реализации такого рода процессов, является плохая деформируемость металлических сплавов, результатом которой может быть появление микротрещин. Низкий уровень пластичности используемых на предприятии сплавов и проявляющееся в ряде случаев охрупчивание локальных микрообъемов обусловлены образованием прочных кристаллов интерметаллидных фаз. Особо опасны крупные кристаллы, ограничивающие пластическую деформацию материала.

В соответствии с заказами акционерного общества «Катод» в течение семи лет на кафедре материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета проводятся исследования качества элементов электронно-оптических приборов. Выполняемые в лабораториях НГТУ работы ориентированы на выявление природы дефектов, возникающих на различных стадиях высокотехнологичного производства. Исследования выполняются сотрудниками университета методами растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Проблемы, связанные с образованием кристаллов

высокопрочных интерметаллидов, природой их происхождения, анализом размеров и формы кристаллов, полностью соответствуют теме представленной к защите диссертационной работы. Выводы, заключения и рекомендации, сформулированные в ходе исследования элементов ЭОП, не реже чем раз в месяц передаются заказчику. Акт внедрения результатов исследований в акционерном обществе «Катод» приведен в Приложении Д.

### **7.6 Обработка и анализ данных, полученных при регистрации картин дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ***

Метод дифракции синхротронного излучения, использованный в работе для анализа фазовых преобразований в тройных системах  $Ti-Al-X$  (где  $X$  – переходной металл), лежит в основе уникального подхода к проблеме изучения строения материалов в условиях внешнего воздействия непосредственно в режиме *in situ*. Высокоэнергетические источники рентгеновского излучения позволяют с высокой точностью исследовать структурные особенности материала в режиме «на просвет», а современные детекторы – с высокой частотой регистрировать дифракционные картины [404, 415-418]. Особенности, характерные для данного метода, позволяют получать исчерпывающую информацию о структурно-фазовых превращениях в материалах, подвергаемых нагреву или деформации. В то же время для анализа больших объемов данных, которые получает исследователь, необходимы особые подходы.

Для анализа фазовых превращений в данной работе были использованы решения, основанные на применении библиотек *OS*, *NumPy* и *Matplotlib* для языка программирования *Python*, и подготовке программных кодов, позволяющих с высокой степенью информативности представлять данные в графическом виде.

Программные коды были подготовлены для нескольких этапов анализа данных:

- 1) Для азимутального интегрирования дифракционных колец Дебая – Шеррера, регистрируемых двумерным детектором, и построения порошковых

дифрактограмм в координатах « $2\theta$  - интенсивность». Обработка такого рода данных может быть реализована с использованием информационных баз типа *PDF-4* или иного программного обеспечения, предназначенного для фазового анализа материалов и профильного анализа порошковых дифрактограмм.

2) Для построения карт, отображающих последовательность фазовых превращений, развивающихся при нагреве трехкомпонентных систем. Карты, построенные в координатах « $2\theta$  - интенсивность / температура / время», позволяют наглядно отображать все этапы преобразований, происходящих при изменении температуры.

3) Для точного определения температурно-временных диапазонов, в пределах которых реализуются фазовые переходы. В этом случае анализируются параметры отдельных пиков при изменении температуры и фиксируются все точки, соответствующие началу и окончанию преобразований какой-либо фазы.

На основании подходов к проблеме анализа больших объемов данных, полученных методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения, были разработаны методические рекомендации по оценке дефектного состояния и фазового состава при нагреве и пластической деформации металлических сплавов с гексагональной и кубической кристаллической решеткой, а также композиционных материалов на их основе. Рекомендации, предназначенные для специалистов, проводящих структурно-фазовый анализ материалов с использованием методов дифракции рентгеновского излучения, были переданы в Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина, в филиал ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова» и приняты предприятиями для оценки качества материалов, используемых при производстве авиационной техники (Приложения Е-3).

## **7.7 Использование результатов исследований в учебном процессе**

Диссертационная работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете на кафедре «Материаловедение в машиностроении»,

реализующей подготовку бакалавров по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» и аспирантов по направлению 22.06.01 «Технологии материалов». Результаты проведенных в работе исследований используются при проведении лекционных и практических занятий по дисциплинам «Технология производства композиционных и порошковых материалов», «Компьютерные технологии в науке и производстве», «Физика металлов», «Рентгеноструктурный анализ материалов», «Физические методы исследования материалов» и «Электронная микроскопия» (Приложение И).

Использование в учебных целях метода гидродинамики сглаженных частиц (*SPH*) при моделировании процессов деформации и нагрева в условиях высокоскоростного соударения металлических заготовок обеспечивает наглядную демонстрацию структурных преобразований, происходящих при производстве композиционных материалов. Задачи, решаемые студентами при изучении данного метода, связаны с определением начальных и граничных условий, а также выбором уравнений, описывающих в упрощенной форме реальные процессы.

На основании результатов моделирования решаются такие инженерные задачи, как выбор режимов формирования биметаллов и многослойных композиционных материалов, состава сплавов и толщины исходных заготовок. Многочисленные экспериментальные данные, полученные в диссертационной работе, позволяют проводить сравнение расчетов с результатами технологических экспериментов.

Различные химические соединения и сверхструктурные фазы, подробно изученные в диссертационной работе, являются удобными объектами исследований для освоения современных методов структурного анализа, в том числе дифракционных методов и электронной микроскопии, изучаемых в ряде дисциплин. На примере полученных в работе материалов демонстрируются процессы упорядочения и разупорядочения, аморфизации и кристаллизации металлов и сплавов, фазовые преобразования, происходящие в материалах при внешнем воздействии. Результаты диссертационной работы дают студентам и аспирантам возможность

ознакомиться с уникальными методами структурных исследований, такими как дифракция рентгеновского синхротронного излучения и самостоятельно применить разработанные в рамках ее выполнения подходы к анализу данных, полученных в режиме *in situ*.

Предложенные в работе технические решения по формированию слоистых композиционных материалов с интерметаллидной составляющей, а также подходы, использованные для исследования их структуры и свойств, легли в основу ряда выпускных квалификационных работ бакалавров и магистров, а также диссертационных работ двух аспирантов, обучающихся на кафедре «Материаловедение в машиностроении» НГТУ.

### Выводы по главе 7

Результаты исследований, выполненных в диссертационной работе, свидетельствуют о их практической значимости, возможности применения при разработке технических решений, обеспечивающих получение композиционных материалов с высоким комплексом механических свойств. Полученные в работе данные легли в основу оптимизации режимов обработки материалов и разработки образовательных программ.

1. Методом искрового плазменного спекания при 830 °С порошковой смеси алюминия и титана с добавлением меди синтезирован новый тип многослойных композитов с интерметаллидными слоями, представляющими собой  $L1_2$  модификацию триалюминида титана (стабилизированную медью). Полученный композит состоит из титана, тонкого слоя в виде соединения  $\tau_2$  ( $TiAlCu$ ) и широкого слоя – соединения  $\tau_3$  ( $Ti(Al_{1-x}Cu_x)_3$ ). Формирование фазы  $\tau_2$  в структуре композита не рационально вследствие ее повышенной хрупкости. Однако малая доля этого соединения в полученном материале делает его влияние на свойства композита незначительным.

2. Методом микроиндентирования шлифов установлено, что вязкость разрушения интерметаллидного слоя  $\tau_3$  со структурой  $L1_2$  значительно выше по

сравнению с трещиностойкостью триалюминида титана тетрагональной модификации ( $D0_{22}$ ). Нагрузка, требуемая для зарождения трещины в структуре типа  $D0_{22}$ , составила 0,2 кг, что соответствует трещиностойкости  $2,36 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , в то время как для зарождения трещин в  $L1_2$  фазе требуется нагрузка величиной более 1 кг (более  $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ). Разработка новых композитов, армированных триалюминидом титана с кубической структурой типа  $L1_2$ , представляет собой эффективный подход к проблеме повышения прочностных свойств и трещиностойкости материалов на основе сплавов с низким удельным весом.

3. По заказу АО «Катод» выполнены работы, ориентированные на выявление дефектов, возникающих на различных стадиях производства электронно-оптических приборов третьего поколения и связанных с природой происхождения, морфологией и размерами интерметаллидных кристаллов повышенной прочности. Результаты исследований используются в АО «Катод» при производстве продукции, уровень которой соответствует мировому.

4. Предложено эффективное техническое решение по изготовлению биметаллических щечковых электрододержателей для руднотермических печей, разработанных на предприятии «СКБ Сибэлектротерм». Применение технологии сварки взрывом при производстве дуговой печи мощностью 80 МВА обеспечивает экономию 15,78 тонн меди. Расчет режимов сварки медных и стальных заготовок выполнен методом гидродинамики сглаженных частиц. На два технических решения, ориентированных на повышение качества сварки разнородных по химическому составу материалов, получены патенты Российской Федерации. Технология сварки пяти типов соединений апробирована на федеральном казенном предприятии «Новосибирский опытный завод измерительных приборов» и передана предприятию для практического использования.

5. Для филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова» и Сибирского научно-исследовательского института имени С.А. Чаплыгина разработана методика оценки дефектного состояния и фазового состава сплавов на основе титана и других металлических материалов с кристаллической решеткой гексагонального и кубического типов. Методика

предназначена для оценки качества материалов, используемых при производстве авиационной техники на основе данных, полученных на лабораторных дифрактометрах и циклических ускорителях, генерирующих синхротронное излучение.

6. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при проведении лекционных и практических занятий по дисциплинам «Физические методы исследования материалов», «Электронная микроскопия» «Технология производства композиционных и порошковых материалов», «Компьютерные технологии в науке и производстве», «Физика металлов», «Рентгеноструктурный анализ материалов».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Являясь процессом, протекающим преимущественно в твердой фазе, сварка взрывом не позволяет полностью исключить образование интерметаллидных включений в локальных зонах сварных швов между разнородными материалами, склонными к формированию химических соединений, в частности в паре «титан – сталь». Образующиеся при этом соединения, а также аморфные и квазикристаллические структуры существенно охрупчивают сварные швы. Предложенное в работе решение отмеченной проблемы заключается в использовании промежуточных вставок, материалы которых не вступают в химическое взаимодействие друг с другом и с соединяемыми сплавами. При сварке взрывом заготовок из титана и стали в качестве промежуточных прослоек предложено использовать пары «медь - тантал» и «медь - ниобий», формирующие с указанными материалами непрерывные ряды твердых растворов и механические смеси. Возникающие в вихрях смеси находятся в нанодисперсном состоянии и вносят вклад в повышение прочностных характеристик композиций.

2. Комбинирование в едином пакете разнородных материалов является эффективным решением по созданию слоистых композитов с повышенным комплексом свойств. К композитам такого типа относятся материалы типа « $Ti-Al_3Ti$ ». Традиционные технологии получения металл-интерметаллидных композитов, основанные на процессах твердофазной диффузии, малоэффективны в связи с их большой длительностью. Предварительная сварка взрывом титановых и алюминиевых пластин позволяет ускорить процесс формирования многослойных материалов типа « $Ti-Al_3Ti$ » в 5 раз. Структурные преобразования, имеющие место в приграничных зонах пластин при сварке взрывом, а именно увеличение площади сопряжения заготовок при образовании волнообразных межслойных границ, очистка поверхностей свариваемых заготовок обратной струей, возникающей при сварке взрывом, и активизация диффузионных процессов, обусловленная повышенной плотностью дислокаций в приграничных зонах металлических слоев, способствуют

интенсификации процессов роста прослоек  $Al_3Ti$  при последующем твердофазном спекании многослойных пакетов.

3. С использованием методов структурного анализа выявлен вклад вихревых зон в процессы зарождения и роста триалюминида титана на границах раздела сваренных взрывом титановых и алюминиевых пластин. Стабильные ( $Al_3Ti$  и  $AlTi$ ) и метастабильные ( $Al_5Ti_3$ , разупорядоченный  $AlTi_3$ ) фазы, аморфные структуры и упорядоченные твердые растворы в этих зонах при нагреве слоистых пакетов преобразуются в стабильный  $Al_3Ti$ . На месте бывших вихревых зон формируются интерметаллидные «узлы», между которыми в безвихревых зонах в условиях нагрева образуются равномерные по толщине интерметаллидные пленки. В процессе термической обработки растущие ускоренно интерметаллидные узлы поглощают выделения пленочной формы. С увеличением длительности термического воздействия различия между морфологическими типами интерметаллидов исчезают. В верхних сварных швах, характеризующихся повышенным количеством вихревых зон, процессы роста триалюминида титана развиваются быстрее. С увеличением длительности термической обработки разница в толщине интерметаллидных прослоек по сечению композита нивелируется.

4. Несмотря на эффективность предварительной сварки взрывом титановых и алюминиевых пластин, существенно ускоряющей рост триалюминида титана на их границах раздела при нагреве, процесс формирования композита типа « $Ti-Al_3Ti$ » в твердой фазе занимает десятки часов. Экспериментально установлено, что сократить длительность процесса до 10 минут позволяет искровое плазменное спекание слоистых пакетов при температуре на 200 - 400 °С превышающей температуру плавления алюминия. Для предотвращения вытекания алюминия из зоны взаимодействия при спекании предложено использовать герметичные титановые контейнеры. Повышение температуры спекания до 1250 °С не приводит к росту толщины прослоек  $Al_3Ti$  вследствие расходования алюминия на формирование дополнительных промежуточных слоев -  $Al_2Ti$ ,  $AlTi$ ,  $AlTi_3$  и твердого раствора  $Al$  в  $Ti$ . В качестве эффективного технологического процесса, позволяющего формировать композит

типа « $Ti-Al_3Ti$ » с пониженным количеством побочных продуктов реакции, предложено искровое плазменное спекание при 830 °С.

5. Образование триалюминидов титана с решеткой типа  $D0_{22}$ , обладающего низкими показателями пластичности и трещиностойкости, является одной из причин проявления склонности к хрупкому разрушению слоистых композиционных материалов типа  $Ti-Al_3Ti$ . Эффективным подходом, способствующим повышению вязкости разрушения металл-интерметаллидных композитов, является формирование вместо соединения  $Al_3Ti$  со структурой типа  $D0_{22}$  более пластичной кубической модификации триалюминидов титана. Такой подход реализуется путем добавления в систему третьего компонента – переходного или благородного металла. Исследования методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ* показали, что в смесях нестехиометрического состава соединения с  $L1_2$  структурой формируются при добавлении элементов из группы  $Zn, Cu, Au, Ag, Pd, Pt, Ni, Mn$ .

6. Методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ* впервые изучена последовательность реакций, развивающихся в тройных системах  $Ti-Al-M$  ( $M$  – переходной или благородный металл) и приводящих к формированию структуры триалюминидов титана типа  $L1_2$ . Установлено, что наиболее эффективными добавками являются элементы с ГЦК и ГПУ решеткой, имеющие низкую температуру плавления и не формирующие с алюминием тугоплавких двойных соединений. Введение в сплав элементов такого типа сопровождается формированием максимальной объемной доли твердого раствора  $Ti(Al_{1-x}M_x)_3$ , обеспечивающего повышенный уровень трещиностойкости композита, и минимальное количество нежелательных побочных фаз. Полученные данные рационально использовать при выборе температурно-временных режимов обработки слоистых материалов.

7. Экспериментально установлено, что формирование слоистых композитов на основе алюминидов титана, упрочненных твердыми керамическими прослойками, путем электроискрового спекания титановых и алюминиевых фольг и порошков  $TiB_2$  и  $TiC$  является эффективным способом обработки, позволяющим снизить

скорость ползучести материала на 2-3 порядка по сравнению с неармированным интерметаллидным сплавом. Методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ* изучена последовательность фазовых превращений, приводящих к образованию двухфазной ( $\alpha_2+\gamma$ ) структуры в процессе совместного нагрева алюминия и титана. На основании полученных данных определены оптимальные температурно-временные условия формирования композита с интерметаллидной матрицей, упрочненной прослойками твердой фазы. Структурные исследования полученных слоистых композитов показали, что в процессе спекания частицы  $TiC$  реагируют с матричным материалом, формируя  $MAX$ -фазу состава  $Ti_2AlC$ , характеризующуюся пониженной твердостью. Частицы  $TiB_2$ , не вступающие в реакцию при спекании, образуют в композите высокопрочные слои из дисперсных включений, распределенных в интерметаллидной матрице.

8. Метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки интерметаллидных слоев системы  $Ti-Al$  на заготовки из титана технической чистоты позволяет значительно улучшить показатели твердости, износостойкости и высокотемпературные свойства материалов. Максимальным уровнем микротвердости и износостойкости характеризуются слои интерметаллида  $Ti_3Al$ . Стойкость наплавленных слоев к окислению возрастает с увеличением содержания в них алюминия. Добавление в наплавочные смеси ниобия в количестве 2-8 ат. % позволяет повысить высокотемпературные характеристики наплавленных слоев. Жаростойкость сплава  $Ti-46Al-8Nb$  при 900 °C в 18 раз выше по сравнению с титановой основой, а максимальной стойкостью к ползучести обладает сплав с 2 %  $Nb$ .

9. Методом искрового плазменного спекания при 830 °C синтезирован новый тип многослойных композитов типа « $Ti-Al_3Ti$ » с модифицированной медью  $L1_2$  структурой триалюминида титана. Экспериментально показано, что трещиностойкость интерметаллидной составляющей с решеткой типа  $L1_2$  более чем в 2 раза превышает трещиностойкость триалюминида титана тетрагональной модификации.

10. Результаты, полученные в диссертационной работе, используются в акционерном обществе «Катод», на предприятии «СКБ Сибэлектротерм», федеральном казенном предприятии «Новосибирский опытный завод измерительных приборов»,

в ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова», в Сибирском научно-исследовательском институте авиации имени С.А. Чаплыгина и при реализации учебного процесса в Новосибирском государственном техническом университете.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы**

Алюминиды титана и композиционные материалы на их основе привлекают повышенное внимание специалистов, связанных с решением проблем, актуальных для современного автомобилестроения, аэрокосмического машиностроения, энергетики и др. Обусловлено это физико-механическими характеристикам сплавов на интерметаллидной основе, сочетающих в себе высокую твердость, жесткость, низкую плотность, коррозионную стойкость и высокотемпературные свойства. Способность интерметаллидов эксплуатироваться при повышенных температурах является ключевым фактором, определяющим возможность эффективного использования их в авиастроении. В настоящее время множество российских и зарубежных научных коллективов ориентированы на разработку новых сплавов и композиционных материалов, обладающих повышенными показателями жаростойкости и сопротивлением ползучести.

Перспективы разработки композиционных материалов на основе интерметаллидов вообще и алюминидов титана, в частности, весьма широки. Упрочнение частицами твердой фазы лежит в основе разработки сплавов на основе алюминидов титана второго и третьего поколений. Выполненные в диссертационной работе исследования по введению в алюминиды титана слоев высокопрочной фазы свидетельствуют о перспективности данного подхода, который может быть эффективно использован и в других комбинациях материалов.

Одно из важных направлений исследований в анализируемой области связано с разработкой способов производства изделий из сплавов на основе алюминидов титана. Проявляя крайне высокую хрупкость при комнатной температуре, эти материалы, как правило, плохо поддаются обработке резанием и давлением. По этой причине основными способами их производства являются литье и порошковая

металлургия. В последние годы активно проводятся работы в области аддитивного производства с применением высокоэнергетических инструментов, таких, как лазерный и электронный луч. Проблемами, связанными с аддитивным производством изделий из алюминидов титана, активно занимаются в ряде зарубежных лабораторий. Ожидается, что лопатки газотурбинных двигателей, произведенные данным методом, будут внедрены в летательные аппараты в ближайшие годы. По этой причине исследования, связанные с электронно-лучевой обработкой алюминидов титана, являются крайне важными. В диссертационной работе были показаны возможности использования электронного луча для производства сплавов системы *Ti-Al* и *Ti-Al-Nb* путем обработки чистых компонентов. Производство сплавов на интерметаллидной основе указанным методом не требует предварительного получения порошков алюминидов титана сложного химического состава. В дальнейшем такой подход может быть использован для формирования интерметаллидных сплавов второго и третьего поколений с использованием аддитивных методов.

Как уже отмечалось выше, алюминиды титана, обладая повышенными высокотемпературными свойствами, достаточно хрупки при низких температурах. Это существенно ограничивает их использование в конструкциях, не подвергающихся воздействию высоких температур. Решением отмеченной проблемы является комбинирование интерметаллидов с вязкой металлической составляющей. Исследования композиционных материалов с интерметаллидными прослойками, реализованные при выполнении диссертационной работы, в полной мере согласуются с современными тенденциями развития научных интересов как в России, так и за рубежом.

Большое количество работ, опубликованных в последние десятилетия, касается проблем производства и перспектив применения металл-интерметаллидных композиционных материалов со слоистой структурой. При выполнении данных работ важным является поиск баланса между удельной прочностью, жесткостью и трещиностойкостью композитов. Предложенный в диссертационной работе подход, основанный на легировании интерметаллидной составляющей композитов с целью повышения ее пластичности, является перспективным для решения отмеченной проблемы.

Результаты исследований, полученные методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения в режиме *in situ*, можно рассматривать в качестве основы выбора эффективных температурно-временных диапазонов спекания слоистых композиционных материалов на основе *Ti-Al* с различными модифицирующими добавками, обеспечивающими оптимальный уровень физико-механических свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schulze, G. E. R. *Metallphysik* / G. E. R. Schulze. – Berlin : Akademie-Verlag, 1967. – 458 p.
2. Girgis, K. *Physical Metallurgy* / K. Girgis, R. W. Cahn, P. Haasen. – Amsterdam : North-Holland Physics publishing, 1983. – P. 219–269.
3. Mitra, R. *Structural Intermetallics and Intermetallic Matrix Composites* / R. Mitra. – Taylor & Francis, 2015. – 318 p.
4. Gottstein, G. *Physical Foundations of Materials Science* / G. Gottstein. – Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 2004. – 502 p.
5. Ferro, R. *Intermetallic Chemistry* / R. Ferro, A. Saccone. – Elsevier, 2010. – 813 p.
6. Pearson, W. B. *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys* / W. B. Pearson. – Pergamon Press, 1967. – Pt. 2. – 1044 p.
7. Andersson, S. *An attempted exact, systematic, geometrical description of crystal structures* / S. Andersson, B. G. Hyde // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1982. – Vol. 158, iss. 1–2. – P. 119–131.
8. Paufler, P. B. G. Hyde, S. Andersson. *Inorganic crystal structures*. John Wiley & Sons. New York–Chichester – Brisbane – Toronto – Singapore 1989. XVIII + 430 p. £ 41.55. ISBN 0-471-62897-2 [Book Review] / P. Paufler // *Crystal Research and Technology*. – 1990. – Vol. 25, iss. 6. – P. 676–676.
9. Ferraris, G. *Crystallography of Modular Materials* / G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino. – Oxford University Press, 2004. – 384 p.
10. Westbrook, J. H. *Magnetic, electrical and optical properties and applications of intermetallic compounds* / J. H. Westbrook, R. L. Fleisher. – England : Buffins Lane ; Chichester, 2000. – 221 p.
11. Buschow, K. H. J. *Hydrogen absorption in intermetallic compounds* / K. H. J. Buschow // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – Amsterdam : North-Holland Physics publishing, 1984. – P. 1.
12. Cahn, R. W. *Metastable states of alloys* / R. W. Cahn, A. L. Greer // *Physical Metallurgy*. – Amsterdam : North-Holland Physics publishing, 1996. – P. 1723.

13. Zaitsev, A. I. *Thermodynamic approach to quantitative assessment of propensity of metallic melts to amorphization* / A.I. Zaitsev, N. E. Zaitseva // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2005. – Vol. 26, iss. 3. – P. 240–253.
14. Sauthoff, G. *Intermetallics* / G. Sauthoff. – Weinheim : VCH, 1995. – 165 p.
15. Koch, C. C. *High-temperature ordered intermetallic alloys* / C. C. Koch, C. T. Liu, N. S. Stoloff. – United States : Materials Research Society, 1985. – 560 p.
16. Nieh, T. G. *Superplasticity of a nickel silicide, Ni<sub>3</sub>Si* / T. G. Nieh, W. C. Oliver // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – Vol. 23, iss. 6. – P. 851–854.
17. Taub, A. I. *Composition dependence of ductility in boron-doped, nickel-base L1<sub>2</sub> alloys* / A. I. Taub, C. L. Briant // *Acta Metallurgica*. – 1987. – Vol. 35, iss. 7. – P. 1597–1603.
18. Uhlig, H. H. *Corrosion and corrosion control* / H. H. Uhlig, R. W. Revie. – New York : Wiley-Interscience, 1985. – 458 p.
19. Rivlin, V. G. *Phase equilibria in iron ternary alloys 4. Critical evaluation of constitution of aluminium-iron-silicon system* / V. G. Rivlin, G. V. Raynor // *International metals reviews*. – 1981. – Vol. 26, iss. 3. – P. 133–152.
20. Saburi, T. *Anti-phase domains and dislocation configurations in the Fe-13 at. % Si alloy* / T. Saburi, S. Nenno // *Philosophical Magazine*. – 1967. – Vol. 15, iss. 136. – P. 813–824.
21. Westbrook, J. H. *Intermetallic Compounds, Structural Applications of Intermetallic Compounds* / J. H. Westbrook, R. L. Fleischer. – Wiley, 2000. – 346 p.
22. Frommeyer, G. *Microstructure and properties of the refractory intermetallic Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> compound and the unidirectionally solidified eutectic Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> alloy* / G. Frommeyer, R. Rosenkranz, C. Ludecke // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1990. – Vol. 81, iss. 5. – P. 307–313.
23. Meschter, P. J. *Silicide-matrix materials for high-temperature applications* / P. J. Meschter, D. S. Schwartz // *JOM*. – 1989. – Vol. 41, iss. 11. – P. 52–55.
24. Reuss, S. *Temperature dependence of the fracture toughness of single phase and two phase intermetallics* / S. Reuss, H. Vehoff // *Scripta Metallurgica et Materialia* – 1990. – Vol. 24, iss. 6. – P. 1021–1026.

25. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : в 3 т. / Н. П. Лякишев. – Москва : Машиностроение, 1996. – 992 с.
26. Pohla, C. *Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al-Ni alloys* / C. Pohla, P. L. Ryder // *Acta Materialia*. – 1997. – Vol. 45, iss. 5. – P. 2155–2166.
27. Colgan, E. G. *A review of thin-film aluminide formation* / E. G. Colgan // *Materials Science Reports*. – 1990. – Vol. 5, iss. 1. – P. 1–44.
28. Tonejc, A. *Mechanical and structural properties of Al-Ni alloys rapidly quenched from the melt* / A. Tonejc, D. Ročák, A. Bonefačić // *Acta Metallurgica*. – 1971. – Vol. 19, iss. 4. – P. 311–316.
29. Khadkikar, P. S. *An investigation of the Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> phase* / P. S. Khadkikar, K. Vedula // *Journal of Materials Research*. – 1987. – Vol. 2, iss. 2. – P. 163–167.
30. Taub, A. I. *Intermetallic compounds for high-temperature structural use* / A. I. Taub, R. L. Fleischer // *Science*. – 1989. – Vol. 243, iss. 4891. – P. 616–621.
31. Гринберг, Б. А. Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение / Б. А. Гринберг, М. А. Иванов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2002. – 358 с.
32. Синельникова, В. С. Алуминиды / В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин. – Киев : Наукова думка, 1965. – 242 с.
33. Liu, C. T. *Intergranular fracture and boron effects in Ni<sub>3</sub>Al and other intermetallics – Introductory paper* / C. T. Liu // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – Vol. 25, iss. 6. – P. 1231–1236.
34. Liu, C. T. *Ni<sub>3</sub>Al and its alloys* / C. T. Liu, D. P. Pope // *Intermetallic Compounds*. – Chichester : Wiley, 1994. – Vol. 2. – P. 17–51.
35. Stoloff, N. S. *Emerging applications of intermetallics* / N. S. Stoloff, C. T. Liu, S. C. Deevi // *Intermetallics*. – 2000. – Vol. 8, iss. 9. – P. 1313–1320.
36. Han, Y. F. *Development and engineering application of a DS cast Ni<sub>3</sub>Al alloy IC6* / Y. F. Han, Z. P. Xing, M. C. Chaturvedi // *Structural Intermetallics TMS*. – Warrendale, 1997. – P. 713–719.

37. Cinca, N. *An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings* / N. Cinca, C. R. C. Lima, J. M. Guilemany // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2013. – Vol. 2, iss. 1. – P. 75–86.
38. Vedula, K. *FeAl and Fe<sub>3</sub>Al* / K. Vedula // *Intermetallic Compounds*. – Chichester : Wiley, 1994. – Vol. 2. – P. 199–209.
39. Horton, J. A. *Alloying effects and microstructure of iron aluminides* / J. A. Horton, C. T. Liu, C. C. Koch // *Conference on high temperature alloys: theory and design, USA, Bethesda, 9–11 Apr. 1984*. – Metallurgical Society of AIME, 1984. – P. 309–321.
40. Morris, D. G. *The influence of Cr addition on the ordered microstructure and deformation and fracture behaviour of a Fe<sub>28%</sub>Al intermetallic* / D. G. Morris, M. M. Dadras, M. A. Morris // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – Vol. 41, iss. 1. – P. 97–111.
41. *Microstructure engineering for optimizing the room temperature mechanical properties of Fe<sub>3</sub>Al-based aluminides* / Z. Q. Sun, Y. D. Huang, W. Y. Yang, G. L. Chen // *MRS Online Proceedings Library*. – 1993. – Vol. 288 : Symposium L – High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V. – P. 885–890.
42. *A structural study of ordered precipitates in an ordered matrix within the Fe-AlNb system* / D. M. Dimiduk, M. G. Mendiratta, D. Banerjee, H. A. Lipsitt // *Acta Metallurgica*. – 1988. – Vol. 36, iss. 11. – P. 2947–2958.
43. Maziasz, P. J. *Microstructural characterization of precipitates formed during high temperature testing and processing of iron-aluminide alloys* / P. J. Maziasz, C. G. McKamey // *Materials Science and Engineering: A* – 1992. – Vol. 152, iss. 1-2. – P. 322–334.
44. Yamagata, T. *Deformation behavior of FeAl single crystals* / T. Yamagata, H. Yoshida // *Materials Science and Engineering*. – 1973. – Vol. 12, iss. 2. – P. 95–100.
45. *Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl* / Y. A. Chang, L. M. Pike, C. T. Liu, A. R. Bilbrey, D. S. Stone // *Intermetallics*. – 1993. – Vol. 1, iss. 2. – P. 107–115.
46. Schuster, J.C. *Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram* / J. C. Schuster, M. Palm // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2006. – Vol. 27, iss. 3. – P. 255–277.

47. Murray, J. L. *The Al-Ti (Aluminum-Titanium) System* / J. L. Murray // *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*. – ASM, 1987. – P. 12–24.
48. Kainuma, R. *Solid-phase equilibria in the Ti-rich part of the TiAl system* / R. Kainuma, M. Palm, G. Inden // *Intermetallics*. – 1994. – Vol. 2, iss. 4. – P. 321–332.
49. Massalski, T. B. *The Current Status of Ti-Al and Al-Li Binary Phase Diagrams* / T. B. Massalski, K. Muraleedharan // *Advanced Light Alloys and Composites*. – Springer, Dordrecht, 1998. – P. 1-10.
50. Loiseau, A. *A model structure for the  $Al_{5-x}Ti_{3+x}$  phase using high-resolution electron microscopy* / A. Loiseau, A. Lasalmonie, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx // *Acta Crystallographica*. – 1985. – Vol. B 41. – P. 411–418.
51. Nakano, T. *Formation and stability of transitional long-period superstructures in Al-rich Ti-Al single crystals* / T. Nakano, K. Hayashi, Y. Umakoshi // *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*. – 2002. – Vol. 82, iss. 4. – P. 763–777.
52. Hori, S. *Microstructures of rapidly solidified al-ti alloys containing titanium up to 40% and its thermal stability* / S. Hori, H. Tai, Y. Narita // *Rapidly Quenched Metals : proc. 5 Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Germany, Wurzburg, 3–7 Sept. 1984*. – Amsterdam : North-Holland Physics publishing 1985. – P. 911-914.
53. Majumdar, A. *Microstructure in rapidly solidified Al Ti alloys* / A. Majumdar, B.C. Muddle // *Materials Science and Engineering: A*. – 1993. – Vol. 169, iss. 1. – P. 135–147.
54. Srinivasan, S. *Metastable phases in the  $Al_3X$  ( $X = Ti, Zr, \text{ and } Hf$ ) intermetallic system* / S. Srinivasan, P. B. Desch, R. B. Schwarz // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – Vol. 25, iss. 11. – P. 2513–2516.
55. Winnicka, M. B. *Microstructure and ordering of  $L1_2$  titanium trialuminides* / M. B. Winnicka, R. A. Varin // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1992. – Vol. 23 A, iss. 11. – P. 2963–2972.
56. Minonishi, Y. *Plastic deformation of single crystals of  $Ti_3Al$  with  $D0_{19}$  structure* / Y. Minonishi // *Philosophical Magazine A*. – 1991. – Vol. 63, iss. 5. – P. 1085–1093.

57. Umakoshi, Y. *The role of ordered domains and slip mode of  $\alpha_2$  phase in the plastic behaviour of TiAl crystals containing oriented lamellae* / Y. Umakoshi, T. Nakano // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1993. – Vol. 41, iss. 4. – P. 1155–1161.
58. Ильин, А. А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства : справочник / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Полькин. – Москва : ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
59. *High Temperature Aluminides and Intermetallics* / D. A. Koss, D. Banerjee, D. A. Lukasak, A. K. Gogia // *Warrendale : TMS*, 1990. – P. 175–196.
60. Kim, Y.-W. *High-Temperature Aluminides and Intermetallics* / Y.-W. Kim, F. H. Froes // *Warrendale : TMS*, 1990. – P. 465–492.
61. Rowe, R. G. *High Temperature Aluminides and Intermetallics* / R. G. Rowe // *Warrendale : TMS*, 1990. – P. 375–401.
62. Kim, Y. W. *Progress in the understanding of gamma titanium aluminides* / Y. W. Kim, D. M. Dimiduk // *JOM*. – 1991. – Vol. 43, iss. 8. – P. 40–47.
63. Whang, S. H. *Formation of dislocation loop at 800 °C in  $L1_0$  Ti<sub>35</sub>Al<sub>55</sub>V<sub>10</sub> compound* / S. H. Whang, Y. D. Hahn // *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*. – 1993. – Vol. 68, iss. 1. – P. 183–192.
64. Li, Z. C. *Planar defects in (113) planes of  $L1_0$  type TiAl their structures and energies* / Z. C. Li, S. H. Whang // *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*. – 1993. – Vol. 68, iss. 1. – P. 169–182.
65. Denquin, A. *Various transformation modes observed in two-phase  $\gamma+\alpha_2$  TiAl-based alloys* / A. Denquin, S. Naka // *Journal De Physique*. – 1993. – Vol. 3 : Colloque C7, suppl. au Journal de Physique III. – P. 383–388.
66. Simmons, J. P. *Effect of planar fault energies on dislocation core structures and mobilities in  $L1_0$  compounds* / J. P. Simmons, S. I. Rao, D. M. Dimiduk // *MRS Online Proceedings Library*. – 1993. – Vol. 288 : Symposium L – High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys V. – P. 335–342.

67. Yoo, M. H. *Fundamental Aspects of Deformation and Fracture in High-temperature Ordered Intermetallics* / M. H. Yoo, C. L. Fu // *ISIJ International* – 1991. – Vol. 31, iss. 10. – P. 1049–1062.

68. *Dislocation transformations and the anomalies of deformation characteristics in TiAl-III. The structure of dislocation ensemble: Experiment and theory* / B. A. Greenberg, O. V. Antonova, V. N. Indenbaum, L. E. Karkina, A. B. Notkin, M. V. Ponomarev, L. V. Smirnov // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – Vol. 39, iss. 2. – P. 243–254.

69. Appel, F. *Gamma Titanium Aluminide Alloys* / F. Appel, J. D. H. Paul, M. Oehring – Weinheim : Wiley-VCH, 2011. – 752 p.

70. Patriarca, L. *Digital image correlation-based analysis of strain accumulation on a duplex  $\gamma$ -TiAl* / L. Patriarca, M. Filippini, S. Beretta // *Intermetallics*. – 2016. – Vol. 75, iss. – P. 42–50.

71. Температурная зависимость предела текучести сплавов на основе триалюмида титана с  $L1_2$ -решеткой / Я. И. Евич, Ю. Н. Подрезов, М. В. Ремез, Н. П. Коржова, Т. Н. Легкая, В. Х. Мельник // *Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер.: Физическое материаловедение, структура и свойства материалов*. – Київ : ІПМ НАН України, 2009. – С. 98–103.

72. Yamaguchi, M. *Deformation of the Intermetallic Compound  $Al_3Ti$  and Some Alloys with An  $Al_3Ti$  Base* / M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, T. Yamane // *Materials Research Society*. – 1986. – Vol. 81 – P. 275.

73. Winnicka, M. B. *Compression ductility and fracture of boron-free and highly boron-doped  $Al_5CuTi_2$  intermetallic compound* / M. B. Winnicka, R. A. Varin // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 24, iss. 4. – P. 611–615.

74. Nic, J. P. *Observations on the systematic alloying of  $Al_3Ti$  with fourth period elements to yield cubic phases* / J. P. Nic, S. Zhang, D. E. Mikkola // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 24, iss. 6. – P. 1099–1104.

75. Kogachi, M. *Long-range order in  $L1_2$  ternary intermetallic compounds  $Al_3Ti-X$  ( $X = Fe, Ni, Cu, Ag$ )* / M. Kogachi, S. Minamigawa, K. Nakahigashi // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 27, iss. 4. – P. 407–412.

76. *Alloying of  $Al_3Ti$  to Form Cubic Phases* / D. E. Mikkola, J. P. Nic, S. Zhang, W. W. Milligan // *ISIJ International*. – 1991. – Vol. 31, iss. 10. – P. 1076–1079.

77. Lipsitt, H. A. *High-temperature structural applications* / H. A. Lipsitt, M. J. Blackburn, D. M. Dimiduk // *Intermetallic Compounds, Principles and Practice*. – Chichester : Wiley, 2002. – P. 471–499.

78. *Aircraft engine applications for gamma titanium aluminide* / C. M. Austin, T. J. Kelly, K. G. McAllister, J. C. Chestnut // *Structural Intermetallics*. – Warrendale : TMS, 1997. – P. 413–425.

79. Froes, F. H. *Production, Characteristics, and Commercialization of Titanium Aluminides* / F. H. Froes, C. Suryanarayana, D. Eliezer // *ISIJ International*. – 1991. – Vol. 31, iss. 10. – P. 1235–1248.

80. Dimiduk, D. M. *Development of intermetallic materials for aerospace systems* / D. M. Dimiduk, D. B. Miracle, C. H. Ward // *Materials Science and Technology (United Kingdom)*. – 1992. – Vol. 8, iss. 4. – P. 367–375.

81. Umakoshi, Y. *Oxidation resistance of intermetallic compounds  $Al_3Ti$  and  $TiAl$*  / Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami, T. Yamane // *Journal of Materials Science*. – 1989. – Vol. 24, iss. 5. – P. 1599–1603.

82. Smialek, J. L. *Oxidation kinetics of cast  $TiAl_3$*  / J. L. Smialek, D. L. Humphrey // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1992. – Vol. 26, iss. 11. – P. 1763–1768.

83. Chianeh, V. A. *Micro structural features and mechanical properties of  $Al-Al_3Ti$  composite fabricated by in-situ powder metallurgy route* / V. A. Chianeh, H. R. Madaah Hosseini, M. Nofar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 473, iss. 1–2. – P. 127–132.

84. Chen, H. Yu. H. *Preparation of  $Al-Al_3Ti$  in situ composites by direct reaction method* / H. Yu. H. Chen, L. Sun, G. Min // *Rare Metals*. – 2006. – Vol. 25, iss. 1. – P. 32–36.

85. *Preparation of Ti-aluminide reinforced in situ aluminium matrix composites by reactive hot pressing* / D. Roy, S. Ghosh, A. Basumallick, B. Basu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 436, iss. 1–2. – P. 107–111.

86. Wang, X. *In situ fabrication of  $Al_3Ti$  particle reinforced aluminium alloy metal-matrix composites* / X. Wang, A. Jha, R. Brydson // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 364, iss. 1–2. – P. 339–345.

87. *Microstructures of Al–Al<sub>3</sub>Ti functionally graded materials fabricated by centrifugal solid-particle method and centrifugal in situ method* / W. Yoshimi, Z. Qi, S. Hisashi, F. Toshiyuki, I. Tomonari // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2017. – Vol. 56, iss. 1S. – Art. 01AG01.

88. *Tochae, E. B. Fabrication of high strength in-situ Al–Al<sub>3</sub>Ti nanocomposite by mechanical alloying and hot extrusion: Investigation of fracture toughness* / E. B. Tochae, H. R. M. Hosseini, S. M. S. Reihani // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 658. – P. 246–254.

89. *Effect of reaction temperature on the microstructures and mechanical properties of high-intensity ultrasonic assisted in-situ Al<sub>3</sub>Ti/2024 Al composites* / J. Qin, G. Chen, X. Ji, X. Song, N. Hu, F. Han, Z. Du // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 666. – P. 58–64.

90. *Factors affecting the microstructure and mechanical properties of Ti–Al<sub>3</sub>Ti core-shell-structured particle-reinforced Al matrix composites* / B. Guo, J. Yi, S. Ni, R. Shen, M. Song // *Philosophical Magazine*. – 2016. – Vol. 96, iss. 12. – P. 1197–1211.

91. *Harach, D. J. Microstructure evolution in metal-intermetallic laminate (MIL) composites synthesized by reactive foil sintering in air* / D. J. Harach, K. S. Vecchio // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2001. – Vol. 32, iss. 6. – P. 1493–1505.

92. *Vecchio, K. S. Synthetic multifunctional metallic-intermetallic laminate composites* / K. S. Vecchio // *JOM*. – 2005. – Vol. 57, iss. 3. – P. 25–31.

93. *Gai, P. T. Microstructure analysis of Ti–Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites synthesized by hot-press sintering* / P. T. Gai, W. Wu, Y. S. Zeng // *Cailiao Kexue yu Gongyi*. – 2013. – Vol. 21, iss. 2. – P. 45–49.

94. *Peng, L. M. Processing and mechanical behavior of laminated titanium-titanium tri-aluminide (Ti–Al<sub>3</sub>Ti) composites* / L. M. Peng, H. Li, J. H. Wang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 406, iss. 1–2. – P. 309–318.

95. *Synthesis and microstructural characterization of Ti–Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites* / L. M. Peng, J. H. Wang, H. Li, J. H. Zhao, L. H. He // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol. 52, iss. 3. – P. 243–248.

96. Rawers, J. C. *Fracture characteristics of metal/intermetallic laminar composites produced by reaction sintering and hot pressing* / J. C. Rawers, D. E. Alman // *Composites Science and Technology*. – 1995. – Vol. 54, iss. 4. – P. 379–384.
97. Alman, D. E. *Microstructural and failure characteristics of metal-Intermetallic layered sheet composites* / D. E. Alman, J. C. Rawers, J. A. Hawk // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1995. – Vol. 26, iss. 3. – P. 589–599.
98. *Fabrication of multilayered Ti-Al intermetallics by spark plasma sintering* / Y. Sun, S. K. Vajpai, K. Ameyama, C. Ma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 585. – P. 734–740.
99. Thiyaneshwaran, N. *Work hardening behavior of Ti/Al-based metal intermetallic laminates* / N. Thiyaneshwaran, K. Sivaprasad, B. Ravisankar // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – Vol. 93, iss. 1–4. – P. 361–374.
100. *Interface tensile and fracture behavior of the Ti/Al<sub>3</sub>Ti Metal-Intermetallic Laminate (MIL) composite under quasi-static and high strain rates* / P. Zhou, C. Guo, E. Wang, Z. Wang, Y. Chen, F. Jiang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 665. – P. 66–75.
101. Sujata, M. *On the formation of TiAl<sub>3</sub> during reaction between solid Ti and liquid Al* / M. Sujata, S. Bhargava, S. Sangal // *Journal of Materials Science Letters*. – 1997. – Vol. 16, iss. 13. – P. 1175–1178.
102. *Damascus steel, part III: The Wadsworth-Sherby mechanism* / J. D. Verhoeven, H. H. Baker, D. T. Peterson, H. F. Clark, W. M. Yater // *Materials Characterization*. – 1990. – Vol. 24, iss. 3. – P. 205–227.
103. *Microstructural studies of a roll-bonded laminated ultrahigh carbon steel bar* / J. A. Jiménez, O. A. Ruano, O. M. Smirnov, O. D. Sherby // *Materials Characterization*. – 1991. – Vol. 27, iss. 3. – P. 141–145.
104. Hertzberg, R. W. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials* / R. W. Hertzberg. – New York : Wiley, 1983. – 784 p.
105. *Mechanical behaviour of laminated metal composites* / D. R Lesuer, C. K. Syn, O. D. Sherby, J. Wadsworth, J. J. Lewandowski, W. H. Hunt // *International Materials Reviews*. – 1996. – Vol. 41, iss. 5. – P. 169–197.

106. *Wadsworth, J. Ancient and modern laminated composites - From the Great Pyramid of Gizeh to Y2K / J. Wadsworth, D. R. Lesuer // Materials Characterization. – 2000. – Vol. 45, iss. 4–5. – P. 289–313.*

107. *Crossland, B. Fundamentals, of explosive welding / B. Crossland, A. S. Bahrani // Contemporary Physics. – 1968. – Vol. 9, iss. 1. – P. 71–87.*

108. *Structure and fatigue crack resistance of multilayer materials produced by explosive welding / I. Bataev, A. Bataev, V. Mali, V. Burov, E. Golovin, A. Smirnov, E. Prikhodko // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 287–290. – P. 108–111.*

109. *Peculiarities of weld seams and adjacent zones structures formed in process of explosive welding of sheet steel plates / I. Bataev, A. Bataev, V. Mali, M. Esikov, B. V. // Materials Science Forum. – 2011. – Vol. 673. – P. 95–100.*

110. Трыков, Ю. П. Комплексные технологические процессы производства композиционных материалов и изделий / Ю. П. Трыков // Наука производству. – 2000. – № 1. – С. 20–23.

111. Трыков, Ю. П. Титан-сталь: от биметалла до интерметаллидных композитов / Ю. П. Трыков, В. Г. Шморгун, Л. М. Гуревич // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 5–14.

112. *Examination of the fine structure of the weld zone of explosion-welded, titanium-steel joints / Y. P. Trykov, V. N. Arisova, S. A. Volobuev, A. F. Trudov, V. M. Volchkov // Welding international. – 1999. – Vol. 13, iss. 1. – P. 64–66.*

113. Формирование структуры в многослойных соединениях титана со сталями с различным содержанием углерода после высокотемпературных нагревов / В. Г. Шморгун, Ю. П. Трыков, Д. Ю. Донцов, О. В. Слаутин // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2009. – Т. 11, № 3. – С. 23–26.

114. Трыков, Ю. П. Структура и свойства композита титан-сталь с интерметаллидными слоями / Ю. П. Трыков, А. П. Ярошенко, О. В. Слаутин // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2007. – № 5. – С. 31–33.

115. Влияние деформации растяжения на микромеханические свойства и кинетику диффузии в трехслойном композите системы *Ti-Fe* / Ю. П. Трыков, В. Г.

Шморгун, О. В. Слаутин, В. Ф. Даниленко, Д. Ю. Донцов // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2007. – № 5. – С. 27–30.

116. Структура и свойства слоистых интерметаллидных композиционных материалов системы титан-железо / Ю. П. Трыков, В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин, Д. В. Пронищев // Конструкции из композиционных материалов. – 2004. – № 1. – С. 48–53.

117. Слоистые интерметаллидные композиты системы *Ti-Fe* с повышенными жаропрочными свойствами / В. Г. Шморгун, Ю. П. Трыков, О. В. Слаутин, В. Н. Арисова // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2005. – № 3. – С. 16–21.

118. Исследование тепло- и электропроводности СИК титан-сталь / Ю. П. Трыков, Д. В. Пронищев, Л. М. Гуревич, О. В. Слаутин [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2010. – № 4. – С. 17–21.

119. *Zhang, J. J. Effect of thickness of interfacial intermetallic compound layers on the interfacial bond strength and the uniaxial tensile behaviour of 5052 Al/AZ31B Mg/5052 Al clad sheets / J. J. Zhang, W. Liang, H. T. Li // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, iss. 127. – P. 104954–104959.*

120. *Effect of annealing on the microstructures and mechanical properties of Al/Mg/Al laminates / H. Nie, W. Liang, H. Chen, L. Zheng [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Vol. 732. – P. 6–13.*

121. *Effect of inter-metallic phases on the bonding strength and forming properties of Al/Mg sandwiched composite / H. Saleh, S. Reichelt, M. Schmidtchen, F. Schwarz, [et al.] // Key Engineering Materials. – 2014. – Vol. 622–623. – P. 467–475.*

122. *A coupled EBSD/TEM study on the interfacial structure of Al/Mg/Al laminates / H. Nie, W. Liang, H. Chen, F. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 781. – P. 696–701.*

123. *Microstructure studies on Fe-Al laminate materials / G. Shao, P. Tsakiroopoulos, C. Loader, D. Dunford, M. C. Ward-Close // Synthesis/processing of lightweight metallic materials II : proc. of a symp. TMS annual meeting, Orlando, 9–13 Feb. 1997. – P. 149–156.*

124. Wang, Y. *Microstructure evolution in a martensitic 430 stainless steel-Al metallic-intermetallic laminate (MIL) composite* / Y. Wang, K. S. Vecchio // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 643. – P. 72–85.

125. Wang, Y. *Microstructure evolution in Fe-based-aluminide metallic-intermetallic laminate (MIL) composites* / Y. Wang, K. S. Vecchio // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 649. – P. 325–337.

126. Wang, Y. *Annealing effects on the microstructure and properties of an Fe-based Metallic-Intermetallic Laminate (MIL) composite* / Y. Wang, S. Zhou, K. S. Vecchio // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 665. – P. 47–58.

127. *Resistance-curve and fracture behavior of Ti-Al<sub>3</sub>Ti metallic-intermetallic laminate (MIL) composites* / A. Rohatgi, D. J. Harach, K. S. Vecchio, K. P. Harvey // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51, iss. 10. – P. 2933–2957.

128. *Effects of ductile laminate thickness, volume fraction, and orientation on fatigue-crack propagation in Ti-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate composites* / R. R. Adharapurapu, K. S. Vecchio, F. Jiang, A. Rohatgi // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – Vol. 36, iss. 6. – P. 1595–1608.

129. Трыков, Ю. П. Слоистые композиты на основе алюминия и его сплавов / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун. – Москва : Металлургия, 2004. – 230 с.

130. Ерохин, А. В. Свойства титано-алюминиевых соединений, полученных сваркой взрывом / А. В. Ерохин, Н. Н. Казак, В. С. Седых // *Сварочное производство*. – 1972. – № 7. – С. 26–27.

131. Структура и микромеханические свойства в биметалле ВТ1-0+АД1, полученном сваркой взрывом по угловой схеме / Л. М. Гуревич, Ю. П. Трыков, В. Н. Арисова, О. С. Киселев [и др.] // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2010. – № 4. – С. 38–42.

132. Кусков, Ю. П. Прочность сваренных взрывом титано-алюминиевых соединений и ее расчетная оценка / Ю. П. Кусков, В. С. Седых, Ю. П. Трыков // *Сварочное производство*. – 1975. – № 9. – С. 11–13.

133. Trykov, Y. P. *Diffusion processes in heating a Ti Al composite produced by explosion welding* / Y. P. Trykov, I. M. Gurevich, D. N. Gurulev // *Welding international*. – 2001. – Vol. 15, iss. 5. – P. 399–401.

134. Трыков, Ю. П. Комплексные технологии изготовления композиционных теплозащитных элементов / Ю. П. Трыков, В. Г. Шморгун, Д. В. Проничев // *Сварочное производство*. – 2000. – № 6. – С. 40–43

135. *Structural properties of Ti/Al clads manufactured by explosive welding and annealing* / D. M. Fronczek, J. Wojewoda-Budka, R. Chulist, A. Sypien [et al.] // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 91. – P. 80–89.

136. *Growth kinetics of  $TiAl_3$  phase in annealed Al/Ti/Al explosively welded clads* / D. M. Fronczek, R. Chulist, Z. Szulc, J. Wojewoda-Budka // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 198. – P. 160–163.

137. *A study on the formation of intermetallics during the heat treatment of explosively welded Al-Ti multilayers* / F. Foadian, M. Soltanieh, M. Adeli, M. Etminanbakhsh // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2014. – Vol. 45, iss. 4. – P. 1823–1832.

138. *The formation of  $TiAl_3$  during heat treatment in explosively welded Ti-Al multilayers* / F. Foadian, M. Soltanieh, M. Adeli, M. Etminanbakhsh // *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 11, iss. 4. – P. 12–19.

139. Свойства интерметаллидных прослоек в слоистых титано-алюминиевых композитах / Л. М. Гуревич, Ю. П. Трыков, Д. В. Проничев, В. Н. Арисова [и др.] // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2009. – № 11. – С. 35–40.

140. Диффузия в слоистом титано-алюминиевом композите ВТ1-АД1 при повышенных температурах / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, А. Н. Жоров, В. Н. Арисова, Д. Н. Гурулев // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2007. – № 5. – С. 3–6.

141. Диффузионное взаимодействие в титано-алюминиевом биметалле ВТ1-АД1 в присутствии жидкой фазы / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, А. Н. Жоров, В. Н. Арисова // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2005. – № 3. – С. 9–12.

142. Структура и свойства слоистых титано-алюминиевых композитов, упрочненных частицами интерметаллидов / Л. М. Гуревич, Ю. П. Трыков, В. Н. Арисова, О. С. Киселев [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2009. – № 11. – С. 5–11.

143. Luo, J. G. *Using cold roll bonding and annealing to process Ti/Al multi-layered composites from elemental foils* / J. G. Luo, V. L. Acoff // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 379, iss. 1–2. – P. 164–172.

144. *Fabrication of multilayered titanium aluminide sheets by self-propagating high-temperature synthesis reaction using hot rolling and heat treatment* / J. Oh, S. G. Pyo, S. Lee, N. J. Kim // *Journal of Materials Science*. – 2003. – Vol. 38, iss. 17. – P. 3647–3651.

145. Ai, T. *Fabrication and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl composites* / T. Ai // *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. – 2009. – Vol. 24, iss. 5. – P. 732–735.

146. Исследование процесса получения биметаллов при прокатке в вакууме / А. В. Крупин, И. М. Павлов, В. М. Годин [и др.] // Промышленные металлы. – Москва : ВИЛС, 1966. – С. 34–37.

147. Исследование процесса прокатки биметалла титан АМГБ / И. М. Павлов, Ю. В. Кнышев, С. Ф. Бурханов [и др.] // Промышленные металлы. – Москва : ВИЛС, 1966. – С. 49–56.

148. Mouritz, A. P. *Superalloys for gas turbine engines* / A. P. Mouritz // *Introduction to Aerospace Materials*. – Philadelphia : Woodhead Publishing, 2012, – Chap. 12. – P. 251–267.

149. Stoloff, N. S. *Physical and mechanical metallurgy of Ni<sub>3</sub>Al and its alloys* / N. S. Stoloff // *International Materials Reviews*. – 1989. – Vol. 34, iss. 1. – P. 153–184.

150. Jozwik, P. *Applications of Ni<sub>3</sub>Al based intermetallic alloys-current stage and potential perceptivities* / P. Jozwik, W. Polkowski, Z. Bojar // *Materials*. – 2015. – Vol. 8, iss. 5. – P. 2537–2568.

151. Gupta, R. K. *Theory and practice of  $\gamma + \alpha_2$  Ti aluminide: A review* / R. K. Gupta, B. Pant, P. P. Sinha // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2014. – Vol. 67, iss. 2. – P. 143–165.

152. Tetsui, T. *Effects of high niobium addition on the mechanical properties and high-temperature deformability of gamma TiAl alloy* / T. Tetsui // *Intermetallics*. – 2002. – Vol. 10, iss. 3. – P. 239–245.

153. Huang, S. C. *Gamma TiAl and its Alioys* / S. C. Huang, J. C. Chesnutt // *Intermetallic Compounds*. – New York, 1995. – Vol. 2 – P. 73–90.

154. *Structural Intermetallics* / M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, [et al.]. – Warrendale : TMS, 1997. – 157 p.

155. Tetsui, T. *Development of a TiAl turbocharger for passenger vehicles* / T. Tetsui // *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. – Vol. 329–331. – P. 582–588.

156. Loria, E. A. *Gamma titanium aluminides as prospective structural materials* / E. A. Loria // *Intermetallics*. – 2000. – Vol. 8, iss. 9-11. – P. 1339–1345.

157. Westbrook, J. H. *Applications of Intermetallic Compounds* / J. H. Westbrook // *MRS Bulletin*. – 2013. – Vol. 21, iss. 5. – P. 26–29.

158. Cheng, T. T. *Effect of major alloying additions on the microstructure and mechanical properties of  $\gamma$ -TiAl* / T. T. Cheng, M. R. Wills, I. P. Jones // *Intermetallics*. – 1999. – Vol. 7, iss.1. – P. 89–99.

159. Kevorkijan, V. S. *Fabrication and characterization of TiAl/Ti<sub>3</sub>Al-based intermetallic composites (IMCS) reinforced with ceramic particles* / V. S. Kevorkijan, D. Škapin // *Association of Metallurgical Engineers of Serbia AMES*. – 2009. – Vol. 15, iss. 2. – P. 75–89.

160. *Fabrication of TiAl/B<sub>4</sub>C composites from an Al-Ti-B<sub>4</sub>C system reinforced by TiC, TiB<sub>2</sub> in-situ* / L. Dong, W. Zhang, J. Li, Y. Yin // *Advanced Materials Research*. – 2009. – Vol. 79–82. – P. 477–480.

161. *Combustion Synthesis of TiAl-Base Composite under High Pressure* / A. Kakitsuji, H. Miyamoto, H. Shingu, H. Mabuchi, H. Tsuda, K. Morii // *Koatsuryoku No Kagaku To Gijutsu*. – 1998. – Vol. 7. – P. 1075–1077.

162. Ai, T. T. *Microstructures and mechanical properties of in-situ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl composites by exothermic dispersion method* / T. T. Ai // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2008. – Vol. 21, iss. 6. – P. 437–443.

163. *Fabrication and Mechanical Properties of TiC/TiAl Composites* / Y. L. Yue, Y. S. Gong, H. T. Wu, C. B. Wang, L. M. Zhang // *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. – 2004. – Vol. 19, iss. 1. – P. 1–4.

164. *Formation of TiC/Ti<sub>2</sub>AlC and  $\alpha_2+\gamma$  in in-situ TiAl composites with different solidification paths* / R. Chen, H. Fang, X. Chen, Y. Su [et al.] // *Intermetallics*. – 2017. – Vol. 81s. – P. 9–15.

165. *The phase transformation and microstructure of TiAl/Ti<sub>2</sub>AlC composites caused by hot pressing* / Y. L. Chen, M. Yan, Y. M. Sun, B. C. Mei, J. Q. Zhu // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35, iss. 5. – P. 1807–1812.

166. *Dry-sliding tribological properties of TiAl/Ti<sub>2</sub>AlC composites* / J. Cheng, F. Li, L. Fu, Z. Qiao [et al.] // *Tribology Letters*. – 2014. – Vol. 53, iss. 2. – P. 457–467.

167. *Lee, T. W. Microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub>/TiAl composites produced by reactive sintering using a powder extrusion technique* / T.W. Lee, C.H. Lee // *Journal of Materials Science Letters*. – 1999. – Vol. 18, iss. 10. – P. 801–803.

168. *Hashimoto, K. Oxidation behavior of SiC/TiAl composite material* / K. Hashimoto, Y. Fujino, T. Kuramata // *Solid State Phenomena*. – 2007. – Vol. 127. – P. 109–114.

169. *High temperature oxidation of TiAl/SiCp composites manufactured by MA-SPS process* / D. B. Lee, J. H. Park, Y. H. Park, Y. J. Kim // *Materials Transactions*. – 1997. – Vol. 38, iss. 4. – P. 306–311.

170. *Mechanical properties and microstructure of in situ formed Ti<sub>2</sub>AlN/TiAl (WMS) composites* / W. L. Liang, R. Hu, Y. W. Liu [et al.] // *Rare Metals*. – 2014.

171. *Investigation on the crystallographic orientation relationships and interface atomic structures in an in-situ Ti<sub>2</sub>AlN/TiAl composite* / P. Liu, D. Sun, X. Han, Q. Wang // *Materials and Design*. – 2017. – Vol. 130. – P. 239–249.

172. *Parlikar, C. Effect of Al<sub>3</sub>Ti diffusion aluminide coating on tensile properties of a near  $\alpha$ -Ti alloy* / C. Parlikar, M. Z. Alam, D. K. Das // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 530, iss. 1. – P. 565–573.

173. *Leyens, C. Influence of intermetallic Ti-Al coatings on the creep properties of timetal 1100* / C. Leyens, M. Peters, W. A. Kaysser // *Scripta Materialia*. – 1996. – Vol. 35, iss. 12. – P. 1423–1428.

174. Leyens, C. *Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior* / C. Leyens, M. Peters, W.A. Kaysser // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – Vol. 94–95, iss. 1–3. – P. 34–40.

175. *Titanium aluminide coating on titanium surface using three-dimensional microwelder* / N. Mizuta, K. Matsuura, S. Kirihara, Y. Miyamoto // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 492, iss. 1–2. – P. 199–204.

176. Zhang, Y. *Investigation of the laser melting deposited TiAl intermetallic alloy on Titanium alloy* / Y. Zhang, H. Li, K. Zhang // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 146–147. – P. 1638–1641.

177. *Intermetallic coatings produced by TIG surface melting* / S. Mridha, H. S. Ong, L. S. Poh, P. Cheang // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2001. – Vol. 113, iss. 1–3. – P. 516–520.

178. *Phase composition and tribological properties of Ti-Al coatings produced on pure Ti by laser cladding* / B. Guo, J. Zhou, S. Zhang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2007. – Vol. 253, iss. 24. – P. 9301–9310.

179. *Novel method to fabricate Ti-Al intermetallic compound coatings on Ti-6Al-4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition* / Y. Liu, D. Wang, C. Deng [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 628, iss. – P. 208–212.

180. *Aluminizing of TiAl-based alloy using thermal spray coating* / T. Sasaki, T. Yagi, T. Watanabe, A. Yanagisawa // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205, iss. 13–14. – P. 3900–3904.

181. Miyake, M. *Fabrication of TiAl<sub>3</sub> coating on TiAl-based alloy by Al electro-deposition from dimethylsulfone bath and subsequent annealing* / M. Miyake, S. Tajikara, T. Hirato // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205, iss. 21–22. – P. 5141–5146.

182. Smialek, J. L. *Oxidation behaviour of TiAl<sub>3</sub> coatings and alloys* / J. L. Smialek // *Corrosion Science*. – 1993. – Vol. 35, iss. 5–8. – P. 1199–1208.

183. *The influence of activator on vapour phase aluminizing of TiAl intermetallics* / M. Góral, A. Gradzik, J. Sieniawski [et al.] // *Solid State Phenomena*. – 2015. – Vol. 227. – P. 357–360.

184. *Hot-dip aluminizing fabrication of TiAl<sub>3</sub> coating on TA15 alloy and its high temperature oxidation behaviors* / Z. G. Zhang, Y. P. Peng, Y. L. Mao [et al.] // *High Temperature Materials and Processes*. – 2012. – Vol. 30, iss. 6. – P. 519–525.

185. *Effect of hot-dip aluminizing on the oxidation resistance of Ti-6Al-4V alloy at high temperatures* / Z. G. Zhang, Y. P. Peng, Y. L. Mao [et al.] // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 55. – P. 187–193.

186. *Improvement of oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl at 900 and 1000 °C through hot-dip aluminizing* / Z. G. Zhang, X. Teng, Y. L. Mao [et al.] // *Oxidation of Metals*. – 2010. – Vol. 73, iss. 3–4. – P. 455–466.

187. *Gas phase aluminizing of TiAl intermetallics* / M. Goral, G. Moskal, L. Swadzba // *Intermetallics*. – 2009. – Vol. 17, iss. 8. – P. 669–671.

188. *TiAl<sub>3</sub> coating on Ti substrate by Al electrodeposition from DMSO 2 bath and annealing* / M. Miyake, S. Tajikara, T. Hirato // *High Temperature Materials and Processes*. – 2011. – Vol. 30, iss. 4. – P. 485–489.

189. *Oxidation-resistant Ti-90Al coatings with lotus effect surface morphology deposited on a  $\gamma$ -TiAl alloy* / P. Zhang, A. Flores-Renteria, E. Wild [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2009. – Vol. 61, iss. 12. – P. 1156–1159.

190. *Fabrication of Ti-Al coatings by mechanical alloying method* / S. Romankov, W. Sha, S.D. Kaloshkin, K. Kaevitser // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201, iss. 6. – P. 3235–3245.

191. *Pulsed plasma treatment of Ti-Al coatings produced by mechanical alloying method* / S. Romankov, A. Mamaeva, S. D. Kaloshkin, S. V. Komarov // *Materials Letters*. – 2007. – Vol. 61, iss. 30. – P. 5288–5291.

192. *Structural evolution of the Ti-Al coatings produced by mechanical alloying technique* / S. Romankov, S. D. Kaloshkin, Y. Hayasaka [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 483, iss. 1–2. – P. 386–388.

193. *Improvement of oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl at 800 and 900 °C in air by TiAl<sub>2</sub> coatings* / Z. Liu, G. Wang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 397, iss. 1–2. – P. 50–57.

194. *In situ synthesis of titanium-aluminides in coating with supersonic free-jet PVD using Ti and Al nanoparticles / A. Yumoto, F. Hiroki, I. Shiota, N. Niwa // Surface and Coatings Technology.* – 2003. – Vol. 169. – P. 499–503.

195. *Laser cladding of TiAl intermetallic alloy on Ti6Al4V. Process optimization and properties / B. Cárcel, A. Serrano, J. Zambrano [et al.] // Physics Procedia.* – 2014. – Vol. 56, iss. C. – P. 284–293.

196. *Tribological properties of titanium aluminides coatings produced on pure Ti by laser surface alloying / B. Guo, J. Zhou, S. Zhang [et al.] // Surface and Coatings Technology.* – 2008. – Vol. 202, iss. 17. – P. 4121–4129.

197. *Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser-cladding Ti<sub>3</sub>Al coating at elevated temperature / C. Guo, J. Zhou, J. Zhao [et al.] // Tribology Letters.* – 2011. – Vol. 42, iss. 2. – P. 151–159.

198. *Oxidation performance of cold spray Ti-Al barrier coated  $\gamma$ -TiAl intermetallic substrates / J. Cizek, O. Man, P. Roupčova [et al.] // Surface and Coatings Technology.* – 2015. – Vol. 268, iss. – P. 85–89.

199. *Preparation of TiAl<sub>3</sub>-Al composite coating by cold spray and its high temperature oxidation behavior / L. Y. Kong, L. Shen, B. Lu [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology.* – 2010. – Vol. 19, iss. 6. – P. 1206–1210.

200. *Oxidation behavior of TiAl<sub>3</sub>/Al composite coating on orthorhombic-Ti<sub>2</sub>AlNb based alloy at different temperatures / L. Kong, B. Lu, X. Cui [et al.] // Journal of Thermal Spray Technology.* – 2010. – Vol. 19, iss. 3. – P. 650–656.

201. *Preparation of TiAl<sub>3</sub>-Al composite coating by cold spraying / L. Shen, L. Kong, T. Xiong [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition).* – 2009. – Vol. 19, iss. 4. – P. 879–882.

202. *Oxidation resistance of TiAl<sub>3</sub>-Al composite coating on orthorhombic Ti<sub>2</sub>AlNb based alloy / L. Kong, J. Qi, B. Lu [et al.] // Surface and Coatings Technology.* – 2010. – Vol. 204, iss. 14. – P. 2262–2267.

203. *The effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of multilayered composites welded by explosion / E. A. Prikhodko, I. A. Bataev, A. A. Bataev [et al.] // Advanced Materials Research.* – 2012. – Vol. 535–537. – P. 231–234.

204. *On the structure and mechanical properties of multilayered composite, obtained by explosive welding of high-strength titanium alloys / D. V. Lazurenko, I. Bataev, I. Maliutina [et al.] // Journal of Composites Science. – 2018. – Vol. 2, iss. 3. – P. 39.*

205. Геометрические преобразования тонколистовых заготовок в процессе сварки взрывом многослойных пакетов / В. И. Мали, И. А. Батаев, А. А. Батаев [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14, № 6. – С. 117–124.

206. Неоднородность пластической деформации титановых сплавов при высокоскоростном нагружении в процессе сварки взрывом / Д. В. Павлюкова, И. А. Батаев, В. И. Мали [и др.] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2011. – № 2. – Р. 46–47.

207. Структурные преобразования, происходящие в процессе сварки взрывом легированной стали и высокопрочного титана / Д. В. Лазуренко, В. И. Мали, И. А. Батаев, В. А. Батаев [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2018. – Т. 119, № 5. – С. 495–503.

208. *Explosively welded multilayer Ni-Al composites / I. A. Bataev, T. S. Ogneva, A. A. Bataev [et al.] // Materials and Design. – 2015. – Vol. 88. – P. 1082–1087.*

209. *Structural and mechanical properties of metallic–intermetallic laminate composites produced by explosive welding and annealing / I. A. Bataev, A. A. Bataev, V. I. Mali, D. V. Pavliukova // Materials and Design. – 2012. – Vol. 35. – P. 225–234.*

210. *Explosively welded multilayer Ti-Al composites: Structure and transformation during heat treatment / D. V. Lazurenko, I. A. Bataev, V. I. Mali, A. A. Bataev [et al.] // Materials and Design. – 2016. – Vol. 102. – P. 122–130.*

211. *Titanium and Titanium Alloys: fundamentals and applications / ed.: C. Leyens, M. Peters. – Weinheim, 2003. – 532 p.*

212. *Donachie, M. J. Titanium: a technical guide / M. J. Donachie. – 2nd ed. – Ohio : [S p.], 2000. – 381 p.*

213. *Structure and deformation behavior of submicrocrystalline titanium at creep / G. P. Grabovetskaya, L. V. Chernova, Y. R. Kolobov, N. V. Girsova // Physical Mesomechanics. – 2002. – Vol. 5, iss. 6. – P. 87–94.*

214. *The effect of cold severe plastic deformation on structure, deformation behavior and mechanical properties of ultrafine-grained titanium / G. P. Grabovetskaya, G. P.*

Kolobov, K. V. Ivanov, O. V. Zabudchenko // *Physical Mesomechanics*. – 2004. – Vol. 7, iss. 2. – P. 22–25.

215. *Plastic deformation behavior and localization in submicrocrystalline titanium at meso- and macroscale levels* / E. F. Dudarev, G. P. Bakach, G. P. Grabovetskaya [et al.] // *Physical Mesomechanics*. – 2001. – Vol. 4, iss. 1. – P. 97–104.

216. *Influence of severe plastic deformation and subsequent annealing on true grain-boundary sliding in coarse-grained and ultrafine-grained titanium* / E. F. Dudarev, G. P. Pochivalova, Y. R. Kolobov [et al.] // *Physical Mesomechanics*. – 2004. – Vol. 7, iss. 2. – P. 30–33.

217. *Laminated metal composites by infiltration* / A. Çetin, J. Krebs, A. Durussel [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2011. – Vol. 42, iss. 11. – P. 3509–3520.

218. *Chaudhari, G. P. Cold roll bonding of multi-layered bi-metal laminate composites* / G. P. Chaudhari, V. Acoff // *Composites Science and Technology*. – 2009. – Vol. 69, iss. 10. – P. 1667–1675.

219. *Influence of interfacial defects on the impact toughness of solid state diffusion bonded Ti-6Al-4V alloy based multilayer composites* / C. M. Cepeda-Jiménez, F. Carreño, O. A. Ruano [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 563. – P. 28–35.

220. *Alizadeh, M. Fabrication of nanostructured Al/Cu/Mn metallic multilayer composites by accumulative roll bonding process and investigation of their mechanical properties* / M. Alizadeh, M. Samiei // *Materials and Design*. – 2014. – Vol. 56. – P. 680–684.

221. *Eslami, A. H. Study on mechanical and magnetic properties of Cu/Ni multilayer composite fabricated by accumulative roll bonding process* / A. H. Eslami, S. M. Zebarjad, M. M. Moshksar // *Materials Science and Technology*. – 2013. – Vol. 29, iss. 8. – P. 1000–1005.

222. *Inhomogeneous deformation of multilayered roll-bonded brass/Cu composites* / N. Jia, M. W. Zhu, Y. R. Zheng [et al.] // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2015. – Vol. 28, iss. 5. – P. 600–607.

223. Korzhov, V. P. *Structure of multilayer microcomposite Ni/Al obtained by diffusion welding* / V. P. Korzhov, V. M. Kiiko, M. I. Karpov // *Inorganic Materials*. – 2012. – Vol. 3, iss. 4. – P. 314–318.

224. Ege, E. S. *Response surface study on production of explosively-welded aluminum-titanium laminates* / E. S. Ege, O. T. Inal, C. A. Zimmerly // *Journal of Materials Science*. – 1998. – Vol. 33, iss. 22. – P. 5327–5338.

225. *Metallic layered composite materials produced by explosion welding: Structure, properties, and structure of the transition zone* / L. A. Mal'tseva, D. S. Tyushlyaeva, T. V. Mal'tseva [et al.] // *Russian Metallurgy*. – 2014. – Vol. 2014, iss. 10. – P. 817–825.

226. Mousavi, S. A. A. A. *Bond strength of explosively welded specimens* / S. A. A. Mousavi, S. T. S. Al-Hassani, A. G. Atkins // *Materials and Design*. – 2008. – Vol. 29, iss. 7. – P. 1334–1352.

227. *Towards better understanding of explosive welding by combination of numerical simulation and experimental study* / I. A. Bataev, S. Tanaka, (...), A. A. Bataev [et al.] // *Materials and Design*. – 2019. – Vol. 169. – Art. 107649.

228. *Single-shot explosive welding technique for the fabrication of multilayered metal base composites: effect of welding parameters leading to optimum bonding condition* / K. Hokamoto, A. Chiba, M. Fujita, T. Izuma // *Composites Engineering*. – 1995. – Vol. 5, iss. 8. – P. 1069–1079.

229. *Explosive welding of Titanium/stainless steel by controlling energetic conditions* / P. Manikandan, K. Hokamoto, A. A. Deribas, K. Raghukandan // *Materials Transactions*. – 2006. – Vol. 47, iss. 8. – P. 2049–2055.

230. Stelly, M. *Adiabatic shearing* / M. Stelly, R. Dormeal // *Metallurgical applications of shock-wave and high-strain-rate phenomena*. – New York : [S p.], 1986. – Chap. 32. – P. 607–632.

231. Cho, K. *Microscopic observations of adiabatic shear bands in three different steel* / K. Cho, Y. C. Chi, J. Duffy // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1990. – Vol. 21, iss. 5. – P. 1167–1675.

232. *Microstructure of adiabatic shear bands in Ti6Al4V* / J. Peirs, W. Tirry, B. Amin-Ahmadi [et al.] // *Materials Characterization*. – 2013. – Vol. 75. – P. 79–92.

233. *Shear localization in dynamic deformation of materials: microstructural evolution and self-organization* / M. A. Meyers, V. F. Nesterenko, J. C. LaSalvia, Q. Xue // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Vol. 317, iss. 1–2. – P. 204–225.

234. *High cooling rates and metastable phases at the interfaces of explosively welded materials* / I. A. Bataev, D. V. Lazurenko, S. Tanaka [et al.] // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 135. – P. 277–289.

235. *Cowan, G. R. Flow configurations in colliding plates: explosive bonding* / G. R. Cowan, A. H. Holtzman // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – Vol. 34, iss. 4. – P. 928–939.

236. Дерibas, А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом / А. А. Дерibas. – 2-е изд., доп. и перераб. – Новосибирск : Наука, 1980. – 188 с.

237. *Modeling the elastic properties and damage evolution in Ti-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites* / T. Li, F. Grignon, D. J. Benson [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 374, iss. 1. – P. 10–26.

238. *The impact properties of laminated composites containing ultrahigh carbon (UHC) steels* / D. W. Kum, T. Oyama, J. Wadsworth, O. D. Sherby // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 1983. – Vol. 31, iss. 2. – P. 133–137.

239. *Impact properties of a laminated composite based on ultrahigh carbon steel and brass* / S. Lee, T. Oyama, J. Wadsworth, O. D. Sherby // *Materials Science and Engineering: A*. – 1992. – Vol. 154, iss. 2. – P. 133–137.

240. *Lee, S. Impact properties of a laminated composite based on ultrahigh carbon steel and a Ni-Si-steel* / S. Lee, J. Wadsworth, O. D. Sherby // *Journal of Engineering Materials and Technology*. – 1992. – Vol. 114, iss. 3. – P. 278–81.

241. *Lison, R. Diffusion welding of reactive and refractory metals to stainless steel* / R. Lison, J. F. Stelzer // *Welding Journal*. – 1979. – Vol. 59, iss. 10. – P. 306–314.

242. *Mohammadi, M. R. S. Mechanical assessment of dissimilar diffusion joints of Cp-Ti to stainless steel* / M. R. S. Mohammadi, S. F. K. Bozorg // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vol. 264–265, iss. 1–2. – P. 1737–1745.

243. *Investigation of the strength of steel-titanium diffusion welded joints* / M. E. Rodin, A. N. Semenov, M. I. Senov [et al.] // *Welding International*. – 2013. – Vol. 27, iss. 6. – P. 482–484.

244. *Influence of interface microstructure on the strength of the transition joint between Ti-6Al-4V and stainless steel* / M. Ghosh, S. Kundu, S. Chatterjee, B. Mishra // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – Vol. 36, iss. 7. – P. 1891–1899.

245. *Effect of interface microstructure on the bond strength of the diffusion welded joints between titanium and stainless steel* / M. Ghosh, S. Chatterjee // *Materials Characterization*. – 2005. – Vol. 54, iss. 4–5. – P. 327–337.

246. *Akbarimousavi, S. A. A. Investigations on the mechanical properties and microstructure of dissimilar cp-titanium and AISI 316L austenitic stainless steel continuous friction welds* / S. A. A. Akbarimousavi, M. GohariKia // *Materials and Design*. – 2011. – Vol. 32, iss. 5. – P. 3066–3075.

247. *Improving tensile strength and bend ductility of titanium/AISI 304L stainless steel friction welds* / A. Fuji, T. H. North, K. Ameyama, M. Futamata // *Materials Science and Technology*. – 1992. – Vol. 8, iss. 3. – P. 219–235.

248. Влияние состава атмосферы на образование соединения титана со сталью при сварке взрывом / О. Л. Первухина, А. А. Бердыченко, Л. Б. Первухин, О. Д. В. Олейников // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2006. – № 9. – С. 51–54.

249. Захаренко, И. Д. Сварка металлов взрывом / И. Д. Захаренко. – Минск : Наука и техника, 1990. – 205 с.

250. *Song, J. Hierarchical microstructure of explosive joints: Example of titanium to steel cladding* / J. Song, A. Kostka, M. Veehmayer, D. Raabe // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528, iss. 6. – P. 2641–2647.

251. *Song, J. Hierarchical microstructure of explosive joints: Example of titanium to steel cladding* / J. Song, A. Kostka, M. Veehmayer, D. Raabe // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528, iss. – P. 2641–2647.

252. Сверхвысокие скорости охлаждения на границе свариваемых взрывом материалов и их влияние на формирование структуры зон перемешивания / И. А. Батаев, Д. В. Лазуренко, Ю. Н. Малютина [и др.] // *Физика горения и взрыва*. – 2018. – Т. 54, ч. 2. – С. 122–130.

253. Влияние упрочняющей термической обработки на структуру и свойства трехслойного композита «ВТ23 - 08ПС - 45ХНМ», полученного по технологии

сварки взрывом / Д. В. Лазуренко, И. А. Батаев, В. И. Мали [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. – Т. 10 (760). – Р. 36–43.

254. *Anthony, T. R. Surface rippling induced by surface-tension gradients during laser surface melting and alloying / T. R. Anthony, H. E. Cline // Journal of Applied Physics*. – 1977. – Vol. 48, iss. 9. – P. 3888–3894.

255. *Godunov, S. K. Wave formation in explosive welding / S. K. Godunov, A. A. Deribas, N. S. Kozin // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*. – 1971. – Vol. 12, iss. 3. – P. 398–406.

256. *Oehring, M. The formation of metastable Ti–Al solid solutions by mechanical alloying and ball milling / M. Oehring, T. Klassen, R. Bormann // Journal of Materials Research*. – 2011. – Vol. 8, iss. 11. – P. 2819–2829.

257. *Evolution of microstructures of Ti/Al binary powders during mechanical alloying process / L. Xiaoqiang, H. Lianxi, W. Erde [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering*. – 2001. – Vol. 30, iss. 3. – P. 185–186.

258. *Formation and physical properties of Al base alloys by sputtering / M. Naka, T. Shibayanagi, M. Maeda [et al.] // Vacuum*. – 2000. – Vol. 59, iss. 1. – P. 252–259.

259. *Passivity and its breakdown on sputter-deposited amorphous AlTi alloys in a neutral aqueous solution with Cl / Q. Yan, H. Yoshioka, H. Habazaki [et al.] // Corrosion Science*. – 1990. – Vol. 31, iss. C. – P. 401–406.

260. *The pitting corrosion behavior of sputter-deposited amorphous AlTi alloys in a neutral chloride-containing solution / Q. Yan, H. Yoshioka, H. Habazaki [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1990. – Vol. 125, iss. 1–2. – P. 25–31.

261. *Pei, Q. X. The rapid solidification of Ti<sub>3</sub>Al: A molecular dynamics study / Q. X. Pei, C. Lu, M. W. Fu // Journal of Physics Condensed Matter*. – 2004. – Vol. 16, iss. 24. – P. 4203–4210.

262. *Hall, E. L. Microstructures of rapidly-solidified binary TiAl alloys / E. L. Hall, S.-C. Huang // Acta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 38, iss. 4. – P. 539–549.

263. *Eshchenko, R. N. Effect of plastic deformation on disordering and ordering processes in the intermetallic compound Ti<sub>3</sub>Al / R. N. Eshchenko, O. A. Elkina, A. M. Patselov, V. P. Pilyugin // The Physics of Metals and Metallography*. – 2006. – Vol. 102, iss. 6. – P. 611–618.

264. Liu, G. R. *Smoothed Particle Hydrodynamics: A Meshfree Particle Method* / G. R. Liu, M. B. Liu. – World Scientific, 2003. – 473 p.

265. Johnson, R. *A constitutive model and data for metals subjected to large strains high strain rates and high temperatures* / R. Johnson, W. K. Cook // 7 International Symposium on Ballistics, Netherlands, Hague, 19-21 Apr. 1983. – Hague : [S p.], 1983. – P. 541–547.

266. *Numerical investigation of CP-Ti-Cu110 impact welding using smoothed particle hydrodynamics and arbitrary Lagrangian-Eulerian methods* / A. Nassiri, S. Zhang, T. Lee [et al.] // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2017. – Vol. 28, iss. – P. 558–564.

267. Nellis, W. J. *Equation-of-state measurements for aluminum, copper, and tantalum in the pressure range 80-440 GPa (0.8-4.4 Mbar)* / W. J. Nellis, A. C. Mitchell, D. A. Young // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93, iss. 1. – P. 304–310.

268. Chung, D.-S. *Microstructural analysis and mechanical properties of in situ Nb/Nb-aluminide layered materials* / D.-S. Chung, M. Enoki, T. Kishi // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 3, iss. 2. – P. 129–135.

269. Alman, D. E. *Processing, structure and properties of metal-intermetallic layered composites* / D. E. Alman, C. P. Doğan, J. A. Hawk, J. C. Rawers // *Materials Science and Engineering: A*. – 1995. – Vol. 192–193. – P. 624–632.

270. *Tensile and fracture properties of NiAl/Ni micro-laminated composites prepared by reaction synthesis* / H. Y. Kim, D. S. Chung, M. Enoki, S. H. Hong // *Journal of Materials Research*. – 2006. – Vol. 21, iss. 5. – P. 1141–1149.

271. *Crack Propagation Behavior of Ni/NiAl Laminate Materials* / M. Enoki, K. Sakai, B.-N. Kim, T. Kishi // *Journal of the Japan Institute of Metals*. – 1999. – Vol. 63, iss. 7. – P. 838–843.

272. Konieczny, M. *Mechanical properties and deformation behavior of laminated Ni-(Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>+NiAl<sub>3</sub>) and Ni-(Ni<sub>3</sub>Al+NiAl) composites* / M. Konieczny // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 586, iss. – P. 11–18.

273. Kuk, S.W. *Effects of interfacial Al oxide layers: Control of reaction behavior in micrometer-scale Al/Ni multilayers* / S.W. Kuk, J. Yu, H. J. Ryu // *Materials and Design*. – 2015. – Vol. 84, iss. – P. 372–377.

274. *Formation of sheet metal-intermetallic composites by self-propagating high-temperature reactions* / J. C. Rawers, J. S. Hansen, D. E. Alman, J. A. Hawk // *Journal of Materials Science Letters*. – 1994. – Vol. 13, iss. 18. – P. 1357–1360.

275. *A novel structure of Ferro-Aluminum based sandwich composite for magnetic and electromagnetic interference shielding* / X. Ma, Q. Zhang, Z. Luo [et al.] // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 89, iss. – P. 71–77.

276. *The effect of annealing on the interface microstructure and mechanical characteristics of AZ31B/AA6061 composite plates fabricated by explosive welding* / N. Zhang, W. Wang, X. Cao, J. Wu // *Materials and Design*. – 2015. – Vol. 65, iss. – P. 1100–1109.

277. *Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composites* / R. D. Price, F. Jiang, R. M. Kulin, K. S. Vecchio // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528, iss. 7–8. – P. 3134–3146.

278. *Properties of Ti-Aluminides-Reinforced Ti-Matrix Laminate Fabricated by Pulsed-Current Hot Pressing (PCHP)* / K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka [et al.] // *Materials Transactions*. – 2004. – Vol. 45, iss. 2. – P. 249–256.

279. *Damage evolution in Ti6Al4V-Al<sub>3</sub>Ti metal-intermetallic laminate composites* / T. Li, F. Jiang, E. A. Olevsky [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 443, iss. 1–2. – P. 1–15.

280. *Reaction behaviors occurring in Ti/Al foil metallurgy* / Z. Z. Shen, J. P. Lin, Y. F. Liang [et al.] // *Rare Metals*. – 2016. – Vol. 35, iss. 1. – P. 100–105.

281. *Lazurenko, D. B. Structure and Properties of Al–Ti Multilayered Composites with Intermetallic Layers* / D. B. Lazurenko, V. I. Mali, K. E. Shevtsova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 682. – P. 132–137.

282. *Influence of the explosively welded composites structure on the diffusion processes occurring during annealing* / D. V. Pavliukova, V. I. Mali, A. A. Bataev [et al.] // *8 International forum on strategic technology (IFOST 2013) : MUST, Mongolia, Ulaanbaatar, 2013. – [Ulaanbaatar], 2013. – P. 183–186.*

283. *Formation of the intermetallic layers in Ti-Al multilayer composites / V. I. Mali, D. V. Pavliukova, I. A. Bataev [et al.] // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 311–313. – P. 236–239.*

284. Зарождение и рост алюминида титана в слоистом композите, сваренном взрывом / И. А. Батаев, А. А. Батаев, В. И. Мали [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2012. – Т. 113, ч. 10. – С. 998.

285. *The structural particularities of multilayered metal-intermetallic composites fabricated by the spark plasma sintering technology / D. V. Lazurenko, V. I. Mali, A. G. Anisimov [et al.] // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 800–804.*

286. *Relation between the structure and mechanical properties of Ti-Al-based MIL composites and a thickness of initial metallic components used for their producing / D. V. Lazurenko, T. S. Ogneva, V. S. Lozhkin [et al.] // Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS 2015), Tomsk, Russia, 2015. – [Tomsk], 2015. – Art. 7414955.*

287. *Metal-Intermetallic Laminate Ti-Al<sub>3</sub>Ti Composites Produced by Spark Plasma Sintering of Titanium and Aluminum Foils Enclosed in Titanium Shells / D. V. Lazurenko, V. I. Mali, I. A. Bataev [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46, iss. 9. – P. 4326–4334.*

288. *Nassik, M. Calorimetric study of the aluminium-titanium system / M. Nassik, F. Z. Chrifi-Alaoui, K. Mahdouk, J. C. Gachon // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 350, iss. 1–2. – P. 151–154.*

289. *Kubaschewski, O. The heats of formation in the systems titanium-aluminium and titanium-iron / O. Kubaschewski, W. A. Dench // Acta Metallurgica. – 1955. – Vol. 3, iss. 4. – P. 339–346.*

290. *Kubaschewski, O. Heats of formation of transition-metal aluminides / O. Kubaschewski, G. Heymer // Transactions of the Faraday Society. – 1960. – Vol. 56, iss. – P. 473–478.*

291. *Stuve, J. M. Low-temperature heat capacity and high-temperature enthalpy of TiAl<sub>3</sub> : Tech. Rep. / J. M. Stuve, M. J. Ferrante. – Washington : US Bureau of Mines, 1974. – 14 p.*

292. Schuster, J. C. *Phases and phase relations in the partial system TiAl<sub>3</sub>-TiAl* / J. C. Schuster, H. Ipser // *Zeitschrift für metallkunde*. – 1990. – Vol. 81, iss. 6. – P. 389–396.
293. Rawers, J. C. *Reaction-sintered hot-pressed TiAl* / J. C. Rawers, W. R. Wrzesinski // *Journal of Materials Science*. – 1992. – Vol. 27, iss. 11. – P. 2877–2886.
294. *Thermodynamic description of the Ti-Al system* / F. Zhang, S. L. Chen, Y. A. Chang, U. R. Kattner // *Intermetallics*. – 1997. – Vol. 5, iss. 6. – P. 471–482.
295. Бокштейн, Б. С. Диффузия в металлах и сплавах / Б. С. Бокштейн. – Москва : Металлургия, 1978. – 248 с.
296. *Fabrication of Ti–Al Micro/ Nanometer-Sized Porous Alloys through the Kirkendall Effect* / Y. H. He, Y. Jiang, N. P. Xu [et al.] // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19, iss. 16. – P. 2102–2106.
297. Herzig, C. *Self-diffusion in  $\gamma$ -TiAl: an experimental study and atomistic calculations* / C. Herzig, T. Przeorski, Y. Mishin // *Intermetallics*. – 1999. – Vol. 7, iss. 3. – P. 389–404.
298. Герцрикен, С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. – Москва : Физ. мат. лит., 1960. – 564 с.
299. McQuillan, M. K. *Phase transformations in titanium and its alloys* / M. K. McQuillan // *Metallurgical Reviews*. – 1963. – Vol. 8, iss. 1. – P. 41–104.
300. Vecchio, K. S. *Fracture toughness of Ceramic-Fiber-Reinforced Metallic-Intermetallic-Laminate (CFR-MIL) composites* / K. S. Vecchio, F. Jiang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – Vol. 649, iss. – P. 407–416.
301. Suzuki, A. *Microstructure control of Ni base alloys with high volume fraction of D0<sub>22</sub> compound* / A. Suzuki, T. Matsuo, M. Takeyama // *Superalloys 2004 : proc. 10 Intern. Symp. on Superalloys, USA, Champion 19–23 Sept. 2004*. – Warrendale : Minerals, Metals and Materials Soc., 2004. – P. 115–124.
302. Pope, D. P. *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys* / D. P. Pope // *MRS Proceedings*. – 2011. – Vol. 81. – P. 3.
303. Nayak, S. S. *Synthesis and stability of L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Ti by mechanical alloying* / S. S. Nayak, B. S. Murty // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 367, iss. 1. – P. 218–224.

304. Schwarz, R. B. *Phase Stability of Al<sub>3</sub>X Alloys (X = Ti, Zr, Hf)* / R. B. Schwarz, P. B. Desch, S. Srinivasan // *Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations*. – Boston : Springer, 1994. – P. 81–101.

305. Ghosh, G. *First-Principles Phase Stability Calculations of Pseudobinary Alloys of (Al,Zn)<sub>3</sub>Ti with L1<sub>2</sub>, D0<sub>22</sub>, and D0<sub>23</sub> Structures* / G. Ghosh, A.V.D. Walle, M. Asta // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2007. – Vol. 28. – P. 9–22.

306. Zhang, S. *New cubic phases formed by alloying Al<sub>3</sub>Ti with Mn and Cr* / S. Zhang, J. P. Nic, D. E. Mikkola // *Scripta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 24, iss. 1. – P. 57–62.

307. Winnicka, M. B. *Structure and compression behaviour of the L1<sub>2</sub> Al<sub>5</sub>CuTi<sub>2</sub> intermetallic compound* / M. B. Winnicka, R. A. Varin // *Scripta Metallurgica*. – 1989. – Vol. 23, iss. 7. – P. 1199–1202.

308. Winnicka, M. B. *Microhardness and compressive mechanical behavior of L1<sub>2</sub> titanium trialuminides* / M. B. Winnicka, R. A. Varin // *Metallurgical Transactions A*. – 1993. – Vol. 24, iss. 4. – P. 935–946.

309. Lerf, R. *Plastic deformation of an iron-modified titanium trialuminide alloy* / R. Lerf, D. G. Morris // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – Vol. 39, iss. 10. – P. 2419–2430.

310. Nakayama, Y. *Formation of ternary L1<sub>2</sub> compounds in Al<sub>3</sub>Ti-base alloys* / Y. Nakayama, H. Mabuchi // *Intermetallics*. – 1993. – Vol. 1, iss. 1. – P. 41–48.

311. Morris, D. G. *Strengthening mechanisms in cubic titanium trialuminide alloys* / D. G. Morris, S. Gunther, J. C. Joye // *Intermetallics*. – 1993. – Vol. 1, iss. 1. – P. 49–58.

312. Morris, D. G. *Ordering and mechanical strength in L1<sub>2</sub> cubic titanium trialuminides* / D. G. Morris // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1994. – Vol. 25, iss. 2. – P. 449–451.

313. Varin, R. A. *Observations of crack tip process zones in cubic titanium trialuminide intermetallics* / R. A. Varin, L. Zbroniec, C. Chiu // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9, iss. 10. – P. 937–941.

314. *Morris, D. G. Ordering, ternary atom location and ageing in  $L1_2$  trialuminide alloys / D. G. Morris, S. Günter // Acta Metallurgica Et Materialia. – 1992. – Vol. 40, iss. 11. – P. 3065–3073.*

315. *In situ experiments with synchrotron high-energy X-rays and neutrons / P. Staron, T. Fischer, T. Lippmann [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2011. – Vol. 13, iss. 8. – P. 658–663.*

316. *Nelson, J. B. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals / J. B. Nelson, D. P. Riley // Proceedings of the Physical Society. – 1945. – Vol. 57, iss. 3. – P. 160–177.*

317. *Lutterotti, L. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction / L. Lutterotti, S. Matthies, H.-R. Wenk // IUCr: Newsletter of the CPD. – 1999. – P. 14–15.*

318. *Wilson, A. J. C. The thermal expansion of aluminium from 0 to 650 C / A. J. C. Wilson // Proceedings of the Physical Society. – 1941. – Vol. 53, iss. 3. – P. 235–244.*

319. *Kaminsky, V. Obtaining intermetallic compounds in Al–Ti–Zn system / V. Kaminsky, S. Petrovich, V. Lapin // Journal of Mining Institute. Metallurgy and Mineral Processing. – 2018. – Vol. 233. – P. 512–517.*

320. *Schubert, K. Crystallography and Crystal Perfection / K. Schubert // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1965. – Vol. 45, iss. 1–2. – P. 128–128.*

321. *The crystal structure, microhardness and thermal stability of the  $Ti_{26}Al_{55}Zn_{19}$  alloy / Q. Luo, Q. Li, F. Jin [et al.] // Intermetallics. – 2012. – Vol. 26. – P. 136–141.*

322.  *$Ti_5Al_{11}$  ( $Ti_{1.25}Al_{2.75}$  ht) Crystal Structure [Electronic resource] / chef ed. P. Villars // SpringerMaterials : database. – Mode of access: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0528887](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0528887). – Title from screen.*

323. *Казанцев Е. И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования / Е. И. Казанцев. – Москва : Metallurgiya, 1975. – 368 с.*

324. *Lukas, H. L. Ag–Al–Ti Ternary Phase Diagram Evaluation [Electronic resource] : Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data / H. L. Lukas ; ed. G. Effenberg // MSI Eureka in Springer Materials. – Mode of access: [https://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_021188\\_02](https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_021188_02). – Title from screen.*

325. Hashimoto, K. *Experimental Study on Phase Diagram of the Ternary Ti-Al-Ag System* / K. Hashimoto, H. Doi, T. Tsujimoto // *Journal of the Japan Institute of Metals*. – 1983. – Vol. 47, iss. 12. – P. 1036–1041.

326. Biranvand, K. H. *Study of NiAl<sub>3</sub>-Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> nanostructure intermediate: Kinetic parameters and thermodynamic modeling* / K. H. Biranvand, M. R. Vaezi, M. Razavi // *Calphad*. – 2019. – Vol. 66. – Art. UNSP 101632.

327. Wu, K. *Thermodynamic assessment of the Al-Pt binary system* / K. Wu, Z. Jin // *Journal of Phase Equilibria*. – 2000. – Vol. 21, iss. 3. – P. 221–226.

328. *DFT calculations based insight into bonding character and strength of Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> and Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub> intermetallics at Al-Fe joints* / M. Z. Khalid, J. Friis, P. H. Ninive [et al.] // *Procedia Manufacturing*. – 2018. – Vol. 15, iss. – P. 1407–1415.

329. *Microstructure of in situ Al<sub>3</sub>Ti/6351Al composites fabricated with electromagnetic stirring and fluxes* / G.-R. Li, H.-M. Wang, Y.-T. Zhao [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2010. – Vol. 20, iss. 4. – P. 577–583.

330. Вульф, Б. К. *Авиационное материаловедение : учебник для авиационных вузов* / Б. К. Вульф. – Москва : Машиностроение, 1967. – 393 с.

331. Stoloff, N. S. *The Physical and Mechanical Metallurgy of Ni<sub>3</sub>Al and Its Alloys* / N. S. Stoloff, C. T. Liu // *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*. – Boston : Springer, 1996. – P. 159–211.

332. Аргинбаева, Э. Г. *Интерметаллидные сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al* / Э. Г. Аргинбаева, О. А. Базылева, Е. Ю. Туренко // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2012. – № 5. – С. 27–29.

333. *Ceramic-reinforced  $\gamma$ -TiAl-based composites: Synthesis, structure, and properties* / D.V. Lazurenko, A. Stark, M. A. Esikov, J. Paul, I. A. Bataev [et al.] // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, iss. 4. – Art. 629.

334. *Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering* / K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van Der Biest // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, iss. 16. – P. 4379–4388

335. *Materials Science International Team, Partial isothermal section at 1250 °C* [Electronic resource] / L. Cornish, G. Cacciamani, D. M. Cupid, J. De Keyzer // *MSI Eureka in Springer Materials*. – Mode of access:

[http://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_014870\\_02\\_full\\_LnkDia2](http://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_014870_02_full_LnkDia2). – Title from screen.

336. Investigation of  $Ti_2AlC$  formation mechanism through carbon and  $TiAl$  diffusional reaction / Z. Xiao, X. Zhu, Z. Chu, W. Xu [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, iss. 4. – P. 1246–1252.

337. Mukhopadhyay, A. Spark plasma sintering may lead to phase instability and inferior mechanical properties: A case study with  $TiB_2$  / A. Mukhopadhyay, T. Venkateswaran, B. Basu // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 69, iss. 2. – P. 159–164.

338. Fabrication of  $Ti_2AlC$  by hot pressing of  $Ti$ ,  $TiC$ ,  $Al$  and active carbon powder mixtures / X. Hong, B. Mei, J. Zhu, W. Zhou // *Journal of Materials Science*. – 2004. – Vol. 39, iss. 5. – P. 1589–1592.

339. Barsoum, M. W. Processing and characterization of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , and  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$  / M. W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali // *Metallurgical and Materials Transaction A*. – 2000. – Vol. 31, iss. 7. – P. 1857–1865.

340. Munro, R. G. Material Properties of Titanium Diboride / R. G. Munro // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. – 2000. – Vol. 105, iss. 5. – P. 709–720.

341. Effect of  $Mn$ ,  $Fe$  and  $Co$  on the compression strength and ductility of in situ nano-sized  $TiB_2/TiAl$  composites / S. Shu, C. Tong, F. Qiu, Q. Jiang // *Springer Plus*. – 2015. – Vol. 4, iss. 1. – P. 1–8.

342. Effect of ceramic content on the compression properties of  $TiB_2-Ti_2AlC/TiAl$  composites / S. Shu, C. Tong, F. Qiu, Q. Jiang // *Metals*. – 2015. – Vol. 5, iss. 4. – P. 2200–2209.

343. Effect of strain rate on the compression behavior of  $TiAl$  and  $TiAl-2Mn$  alloys fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation / S. Shu, F. Qiu, B. Xing, S. Jin [et al.] // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 43. – P. 24–28.

344. Mechanisms and effect of microstructure on creep of  $TiAl$ -based alloys / S. Karthikeyan, G. B. Viswanathan, P. I. Gouma, V. K. Vasudevan [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2002. – Vol. 329–331. – P. 621–630.

345. *Creep of a fine-grained, fully-lamellar, two-phase TiAl alloy at 760 °C* / C. N. Wang, A. J. Schwartz, T. G. Nieh, C. T. Liu [et al.] // *TMS Annual Meeting*. – 1995. – P. 949–957.

346. *A model for creep and creep damage in the  $\gamma$ -titanium aluminide Ti-45Al-2Mn-2Nb* / W. Harrison, Z. Abdallah, M. Whittaker // *Materials*. – 2014. – Vol. 7, iss. 3. – P. 2194–2209.

347. *Creep and microstructure of near-gamma TiAl alloys* / A. Dlouhý, K. Kuchařová // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12, iss. 7–9 : *Intermetallic and Advanced Metallic Materials : symp., USA, San Diego, 3–6 March 2003*. – P. 705–711.

348. *ASM Handbook. Volume 3: Alloy Phase Diagrams* / ed. H. Baker. – *Materials Park : ASM International*, 1992. – 1741 p.

349. *Formation of Ti-Al intermetallics on a surface of titanium by non-vacuum electron beam treatment* / D. V. Lazurenko, I. A. Bataev, I. S. Laptev, A. A. Ruktuev [et al.] // *Materials Characterization*. – 2017. – Vol. 134, iss. – P. 202–212.

350. *Influence of the Ti/Al/Nb ratio on the structure and properties on intermetallic layers obtained on titanium by non-vacuum electron beam cladding* / D. V. Lazurenko, I. S. Laptev, M. G. Golkovsky, A. Stark [et al.] // *Materials Characterization*. – 2020. – Vol. 163. – Art. 110246.

351. *Formation of wear-resistant copper-bearing layers on the surfaces of steel substrates by non-vacuum electron beam a cladding using powder mixtures* / D. V. Lazurenko, G. I. Alferova, M. G. Golkovsky, K. I. Emurlaev, Y. Y. Emurlaeva [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 395. – Art. 125927.

352. *Influence of electron beam treatment regimes on the structure and properties of intermetallic clads obtained on titanium substrates* / D. V. Lazurenko, I. A. Bataev, O. G. Lenivtseva, I. N. Maliutina [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Art. 012128.

353. *Structure and Properties of Ti-Nb-C Coatings Obtained by Non-vacuum Electron Beam Cladding* / O. G. Lenivtseva, I. A. Polyakov, D. V. Lazurenko, V. S. Lozhkin // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – Art. 012036.

354. *The structure and wear resistance of the surface layers obtained by the atmospheric electron beam cladding of TiC on titanium substrates* / O. G.

*Lenivtseva, D. V. Lazurenko, V. V. Samoilenko // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 14–20.*

355. *Influence of chemical composition of initial powders on structure and properties of Ti-Ta-Zr coatings fabricated on cp-titanium substrates by electron beam cladding / V. V. Samoilenko, D. V. Lazurenko, O. G. Lenivtseva, I. A. Polyakov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 66. – Art. 012026.*

356. Влияние прокатки и термической обработки на структуру и свойства слоёв, сформированных на титановых заготовках методом электронно-лучевой наплавки / В. В. Самойленко, Д. В. Лазуренко, И. А. Поляков, А. А. Руктуев [и др.] // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты).* – 2015. – Т. 2, № 67. – С. 55–63.

357. *Structure and oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy / I. N. Maliutina, H. Si-Mohand, D. V. Lazurenko, I. A. Bataev [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 319. – P. 136–144.*

358. *Influence of laser cladding regimes on structural features and mechanical properties of coatings on titanium substrates / Y. N. Malyutina, D. V. Lazurenko, I. A. Bataev, I. A. Movtchan // AIP Conference Proceedings. – 2015. – Vol. 1683, iss. 1. – Art. 020141.*

359. *Surface alloying of titanium with aluminium by non-vacuum electron beam cladding of powder mixtures / I. A. Bataev, D. V. Lazurenko, M. G. Golkovsky, I. S. Laptev [et al.] // Obrabotka metallov: metal working and material science. – 2017. – Vol. 1, iss. 74. – P. 51–60.*

360. Поверхностное упрочнение титана при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковой смеси, содержащей алюминий / И. А. Батаев, Д. В. Лазуренко, М. Г. Голковский, А. А. Батаев [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2018. – Т. 10 (760). – С. 4–10.

361. *Tabata, T. An Algorithm for the Energy Deposition by Fast Electrons / T. Tabata, R. Ito // Nuclear Science and Engineering. – 1974. – Vol. 53, iss. 2. – P. 226–239.*

362. *Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum* / M. G. Golkovski, I. A. Bataev, A. A. Bataev, A. A. Ruktuev [et al.] // *Materials Science and Engineering A*. – 2013. – Vol. 578. – P. 310–317.

363. *Lütjering, G. Titanium* / G. Lütjering, J. C. Williams. – Berlin : Springer ; New York : Heidelberg, 2007. – 442 p.

364. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Е. А. Борисова, Г. А. Бочвар, М. Ю. Брун, С. Г. Глазунов [и др.]. – Москва: Металлургия, 1980. – 464 с.

365. *The effect of aluminium on twinning in binary alpha-titanium* / A. Fitzner, D. G. L. Prakash, J. Q. Da Fonseca, M. Thomas [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 103. – P. 341–351.

366. *Titanium and titanium alloys. Fundamentals and application*. – Wiley-VCH, 2003. – 513 p.

367. *Microstructure evolution and enhanced creep property of a high Nb containing TiAl alloy with carbon addition* / L. Song, X. Hu, L. Wang, D. Lazurenko [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 807. – Art. 151649.

368. *Feldkamp, L. A. Practical cone-beam algorithm* / L. A. Feldkamp, L. C. Davis, J. W. Kress // *Journal of the Optical Society of America A: Optics and Image Science, and Vision*. – 1984. – Vol. 1, iss. 6. – P. 612–619.

369. *Tabata, T. Energy-deposition distributions in materials irradiated by plane-parallel electron beams with energies between 0.1 and 100 MeV* / T. Tabata, P. Andreo, R. Ito // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 1994. – Vol. 56, iss. 1. – P. 105–131.

370. *Al-Nb-Ti (Aluminium - Niobium - Titanium)* // *Light Metal Systems. Pt. 3: Selected Systems from Al-Fe-V to Al-Ni-Zr*. – Berlin : Springer, 2005. – P. 1–46.

371. *Preferential site occupancy of alloying elements in TiAl-based phases* / D. Holec, R. K. Reddy, T. Klein, H. Clemens // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 119, iss. 20. – Art. 205104.

372. *Site Occupation of Nb in  $\gamma$ -TiAl: Beyond the Point Defect Gas Approximation* / W. Diao, L.-H. Ye, Z.-W. Ji, R. Yang, Q.-M. Hu // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2019. – Vol. 32. – P. 1511-1520.

373. *Effects of heat treatment on microstructure of directionally solidified Ti-45Al-8Nb-(W, B, Y) alloy* / X. F. Ding, J. P. Lin, L. Q. Zhang, G. L. Chen // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. – 2011. – Vol. 21, iss. 1. – P. 26–31.

374. *Omega phase in as-cast high-Nb-containing TiAl alloy* / L. Song, L. Q. Zhang, X. J. Xu, J. Sun, J. P. Lin // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68, iss. 12. – P. 929–932.

375. *The formation of ordered  $\omega$ -related phases in alloys of composition  $Ti_4Al_3Nb_9$*  / L. A. Bendersky, W. J. Boettinger, B. P. Burton, F. S. Biancaniello, C. B. Shoemaker // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1990. – Vol. 38, iss. 6. – P. 931–943.

376. *A comparative first-principles study of tetragonal TiAl and  $Ti_4Al_3Nb_9$  intermetallic compounds* / Y. Wen, X. Zeng, Z. Hu, R. Peng [et al.] // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 101. – P. 72–80.

377. *Interpretation of the morphology and crystallography of precipitate  $\gamma_1$ - $Ti_4Al_3Nb_9$  in  $L1_0$ -TiAl(Nb)-based intermetallics by invariant line theory* / L. Hong-Wei, L. Cheng-Ping, Y. Yong, L. Jun-Ming, L. Zhi-Guo // *Intermetallics*. – 2007. – Vol. 15, iss. 12. – P. 1497–1503.

378. *Kenel, C. Influence of Nb and Mo on microstructure formation of rapidly solidified ternary Ti-Al-(Nb, Mo) alloys* / C. Kenel, C. Leinenbach // *Intermetallics*. – 2016. – Vol. 69. – P. 82–89.

379. *Kartavykh, A. V. Electron microscopy of the primary microstructure of rapidly solidified Ti-46Al-8Nb alloy* / A. V. Kartavykh // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2011. – Vol. 2011, iss. 1. – P. 72–77.

380. *Numerical simulation of temperature field in steel under action of electron beam heating Source* / V. Y. Skeebe, V. V. Ivancivsky, N. V. Martyushev, D. V. Lobanov [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 712. – P. 105–111.

381. *Effect of Electron Beam Power Density on the Structure of Titanium Under Non-Vacuum Electron-Beam Treatment* / I. V. Ivanov, A. Thoemmes, V. Y. Skiba, A. A. Ruktuev, I. A. Bataev // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2019. – Vol. 60, iss. 9–10. – P. 625–632.

382. *Relationships between interstitial content, microstructure and mechanical properties in fully lamellar Ti-48Al alloys, with special reference to carbon* / F. Perdrix,

M. F. Trichet, J. L. Bonnentien, M. Cornet, J. Bigot // *Intermetallics*. – 2001. – Vol. 9, iss. 9. – P. 807–815.

383. Klimová, A. *Microstructure evolution during annealing of cast TiAl-based alloy* / A. Klimová, J. Lapin // *METAL 2014 : 23 intern. conf. on Metallurgy and Materials : conf. Proc.* – 2014. – P. 1145–1150.

384. Garip, Y. *A study of the cycle oxidation behavior of the Cr/Mn/Mo alloyed Ti–48Al-based intermetallics prepared by ECAS* / Y. Garip, O. Ozdemir // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 818. – Art. 152818.

385. *Structure and Phase Composition of Biomedical Alloys of the Ti – Nb System in Cast Condition and After Heat Treatment* / A. Thoemmes, I. V. Ivanov, A. A. Ruktuev, D. V. Lazurenko, I. A. Bataev // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2019. – Vol. 60, iss. 9–10. – P. 659–665.

386. Ahmed, T. *Martensitic transformations in Ti-(16-26 at %) Nb alloys* / T. Ahmed, H. J. Rack // *Journal of Materials Science*. – 1996. – Vol. 31, iss. 16. – P. 4267–4276.

387. *Factors influencing the elastic moduli, reversible strains and hysteresis loops in martensitic Ti-Nb alloys* / M. Bönisch, M. Calin, J. Van Humbeeck, W. Skrotzki, J. Eckert // *Materials Science and Engineering C*. – 2015. – Vol. 48. – P. 511–520.

388. Haanappel, V. A. C. *The high temperature oxidation behaviour of high and low alloyed TiAl-based intermetallics* / V. A. C. Haanappel, H. Clemens, M. F. Stroosnijder // *Intermetallics*. – 2002. – Vol. 10, iss. 3. – P. 293–305.

389. *The high-temperature oxidation behaviour of Ti-47Al-2Cr-0.2Si and Ti-48Al-2Cr-2Nb compared with Ti-48Al-2Cr* / J. D. Sunderkötter, H. J. Schmutzler, V. A. C. Haanappel, R. Hofman [et al.] // *Intermetallics*. – 1997. – Vol. 5, iss. 7. – P. 525–534.

390. Shida, Y. *The effect of various ternary additives on the oxidation behavior of TiAl in high-temperature air* / Y. Shida, H. Anada // *Oxidation of Metals*. – 1996. – Vol. 45, iss. 1. – P. 197–219.

391. *The effect of niobium ion implantation on the oxidation behavior of a  $\gamma$ -TiAl-based intermetallic* / M. F. Stroosnijder, N. Zheng, W. J. Quadackers, R. Hofman [et al.] // *Oxidation of Metals*. – 1996. – Vol. 46, iss. 1. – P. 19–35.

392. *High temperature oxidation behavior of Ti-Al-Nb ternary alloys / Y. Shen, X. Ding, F. Wang, Y. Tan, J. M. Yang // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol. 39, iss. 21. – P. 6583–6589.*

393. *Yoshihara, M. Effects of Nb addition on oxidation behavior of TiAl / M. Yoshihara, K. Miura // Intermetallics. – 1995. – Vol. 3, iss. 5. – P. 357–363.*

394. *Ralison, A. Oxidation of orthorhombic Ti<sub>2</sub>AlNb alloys at 800 °C in air / A. Ralison, F. Dettenwanger, M. Schütze // Werkstoffe und Korrosion. – 2000. – Vol. 51, iss. 5. – P. 317–328.*

395. *Meier, G. H. Research on oxidation and embrittlement of intermetallic compounds in the U.S / G. H. Meier // Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion. – 1996. – Vol. 47, iss. 11. – P. 595–618.*

396. *Mechanisms and effect of microstructure on creep of TiAl-based alloys / S. Karthikeyan, G. B. Viswanathan, P. I. Gouma, V. K. Vasudevan [et al.] // Materials Science and Engineering. A. – 2002. – Vol. 329–331. – P. 621–630.*

397. *Karthikeyan, S. Evaluation of the jogged-screw model of creep in equiaxed  $\gamma$ -TiAl: Identification of the key substructural parameters / S. Karthikeyan, G. B. Viswanathan, M. J. Mills // Acta Materialia. – 2004. – Vol. 52, iss. 9. – P. 2577–2589.*

398. *Creep properties of a fully-lamellar Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy / G. B. Viswanathan, S. Kartikeyan, M. J. Mills, V. K. Vasudevan // Materials Science and Engineering. A. – 2001. – Vol. 319–321. – P. 833–837.*

399. *Influence of purity level on the structural evolution and the mechanical properties of the Ti-48Al alloys / P. Hitier, J. L. Bonnentien, C. Bertrand, M. Cornet, J. Bigot // Physica Status Solidi (A). Applied Research. – 1997. – Vol. 160, iss. 2. – P. 541–547.*

400. *Sujata, M. Microstructural characterization and creep behaviour of as-cast titanium aluminide Ti-48Al-2V / M. Sujata, D. H. Sastry, C. Ramachandra // Intermetallics. – 2004. – Vol. 12, iss. 7–9 : Intermetallic and Advanced Metallic Materials : symp., USA, San Diego, 3–6 March 2003. – P. 691–697.*

401. *Kim, H. Y. The effect of microstructures on creep behavior of Ti-48Al-2W intermetallic compounds / H. Y. Kim, S. H. Hong // Materials Science and Engineering. A. – 2002. – Vol. 329–331. – P. 788–794.*

402. *Lapin, J. Creep of a cast intermetallic TiAl-based alloy / J. Lapin // Kovove Materialy. – 2005. – Vol. 43, iss. 1. – P. 81–92.*

403. Гуревич, Л. М. Теоретические и технологические основы создания слоистых металло-интерметаллидных титано-алюминиевых композитов / Л. М. Гуревич. – Волгоградский государственный технический университет, 2013. – С. 362.

404. *Synthesis of metal-intermetallic laminate (MIL) composites with modified Al<sub>3</sub>Ti structure and in situ synchrotron X-ray diffraction analysis of sintering process / D. V. Lazurenko, I. A. Bataev, V. I. Mali, A. M. Jorge [et al.] // Materials and Design. – 2018. – Vol. 151. – P. 8–16.*

405. *Raman, A. Über den Aufbau einiger zu TiAl<sub>3</sub> verwandter Legierungsreihen. III. Untersuchungen in einigen T-Ni-Al- und T-Cu-Al-Systemen / A. Raman, K. Schubert // Zeitschrift für Metallkunde. – 1965. – Vol. 56. – P. 99–104.*

406. *Niihara, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics / K. Niihara // Journal of Materials Science Letters. – 1983. – Vol. 2, iss. 5. – P. 221–223.*

407. *Palmqvist, S. A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard materials / S. Palmqvist // Jernkontorets Ann. – 1957. – Vol. 141. – P. 303–307.*

408. *Ponton, C. B. Vickers indentation fracture toughness test. Pt. 2: Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations / C. B. Ponton, R. D. Rawlings // Materials Science and Technology (United Kingdom). – 1989. – Vol. 5, iss. 10. – P. 961–976.*

409. *Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals / W. Schubert, H. Neumeister, G. Kinger, B. Lux // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1998. – Vol. 16, iss. 2. – P. 133–142.*

410. *Indentation fracture of WC-Co cermets / D. K. Shetty, I. G. Wright, P. N. Mincer, A. H. Clauer // Journal of Materials Science. – 1985. – Vol. 20, iss. 5. – P. 1873–1882.*

411. *A damage-tolerant glass / M. D. Demetriou, M. E. Launey, G. Garrett, J. P. Schramm [et al.] // Nature Materials. – 2011. – Vol. 10, iss. 2. – P. 123–128.*

412. *Fracture behaviour of mullite fibre reinforced-mullite matrix composites under quasi-static and ballistic impact loading* / A. R. Boccaccini, S. Atiq, D. N. Boccaccini, I. Dlouhy, C. Kaya // *Composite Science Technology*. – 2005. – Vol. 65, iss. 2. – P. 325–333.

413. *Agarwal, B. D. Analysis and performance of fiber composites* / B. D. Agarwal, L. J. Broutman, K. Chandrashekhara. – John Wiley & Sons, 2017. – P. 584.

414. *Casalino, G. Modeling and experimental analysis of fiber laser offset welding of Al-Ti butt joints* / G. Casalino, M. Mortello // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2016. – Vol. 83, iss. 1–4. – P. 89–98.

415. *A Novel Device for Quasi In Situ Studies of Materials Microstructure during Friction* / A. A. Bataev, V. G. Burov, A. A. Nikulina, I. A. Bataev [et al.] // *Materials Performance and Characterization*. – 2018. – Vol. 7, iss. 3. – P. 330–339.

416. Применение синхротронного излучения для анализа структурных преобразований, происходящих в процессе трения образцов из углеродистой стали / И. А. Батаев, А. А. Батаев, Д. В. Лазуренко, В. Г. Буров [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2018. – Т. 61, № 3. – С. 93–99.

417. *Rearrangements of dislocations during continuous heating of deformed  $\beta$ -TiNb alloy observed by in-situ synchrotron X-ray diffraction* / I. V. Ivanov, K. I. Emurlaev, D. V. Lazurenko, A. Stark, I. A. Bataev // *Materials Characterization*. – 2020. – Vol. 166. – P. 110403.

418. *Application of Different Diffraction Peak Profile Analysis Methods to Study the Structure Evolution of Cold-Rolled Hexagonal  $\alpha$ -Titanium* / I. V. Ivanov, D. V. Lazurenko, A. Stark, F. Pyczak [et al.] // *Metals and Materials International*. – 2020. – Vol. 26, iss. 1. – P. 83–93.

# Приложение «А» Патент на изобретение «Способ получения сварного соединения из разнородных материалов»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 470 755** (13) **C2**

(51) МПК  
*B23K 20/08* (2006.01)  
*B23K 103/18* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011109489/02, 14.03.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
14.03.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.03.2011

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2012 Бюл. № 26

(45) Опубликовано: 27.12.2012 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 7752728 B2, 13.07.2010. SU 196534 A,  
16.05.1967. SU 562392 A, 25.06.1977. US  
2010233501 A1, 16.09.2010.

Адрес для переписки:

630092, г.Новосибирск, 92, пр. К. Маркса, 20,  
ГОУ ВПО НГТУ

(72) Автор(ы):

Батаев Иван Анатольевич (RU),  
Батаев Анатолий Андреевич (RU),  
Мали Вячеслав Иосифович (RU),  
Батаев Владимир Андреевич (RU),  
Буров Владимир Григорьевич (RU),  
Приходько Елена Алексеевна (RU),  
Павлюкова Дарья Викторовна (RU),  
Журавина Татьяна Владимировна (RU),  
Макарова Евгения Борисовна (RU),  
Ложкин Василий Сергеевич (RU),  
Головин Евгений Дмитриевич (RU),  
Дробяз Алексей Андреевич (RU),  
Гонтаренко Александра Сергеевна (RU),  
Попелюх Альберт Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

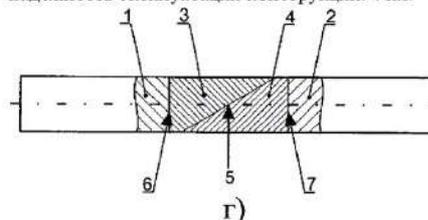
Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования "Новосибирский  
государственный технический университет"  
(RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении сварных конструкций из разнородных материалов, в частности, в самолетостроении, судостроении, химическом и энергетическом машиностроении. Соединение заготовок из разнородных материалов осуществляют через промежуточную вставку, изготовленную из двух пластин методом сварки взрывом из разнородных материалов, соответствующих по химическому составу материалам соединяемых заготовок. С помощью механической обработки вставки после ее изготовления взрывом получают наклонную плоскость соединения ее частей с образованием на одном ее конце поверхности материала, соответствующего материалу одной из свариваемых заготовок, а на другом конце -

поверхности материала, соответствующего материалу другой из свариваемых заготовок. В предлагаемом способе за счет особенности расположения волн, обеспечивающих механическое зацепление частей вставки друг за друга, достигаются прочностные характеристики соединения, в частности предел текучести и временное сопротивление разрушению, обеспечивающие требуемую надежность эксплуатации конструкции. 4 ил.



Фиг. 1

**Приложение «Б» Патент на изобретение «Вставка для сварки разнородных материалов»**

501

**РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ**



**ПАТЕНТ**  
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2651101**

**ВСТАВКА ДЛЯ СВАРКИ РАЗНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" (RU)**

Авторы: **Батаев Анатолий Андреевич (RU), Батаев Иван Анатольевич (RU), Никулина Аэлига Александровна (RU), Лазуренко Дарья Викторовна (RU), Огнева Татьяна Сергеевна (RU), Тюрин Андрей Геннадиевич (RU)**

Заявка № 2016126869  
 Приоритет изобретения 04 июля 2016 г.  
 Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 18 апреля 2018 г.  
 Срок действия исключительного права на изобретение истекает 04 июля 2036 г.



*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлиев*

**Приложение «В» Акт внедрения технологии изготовления промежуточных вставок для соединения разнородных материалов**

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Директор федерального  
 казенного предприятия  
 «Новосибирский опытный  
 завод измерительных приборов»  
  
 \_\_\_\_\_ А. Т. Морозов  
 «07» февраля 2018 г.

**АКТ**

внедрения технологии изготовления промежуточных вставок  
 для соединения разнородных материалов

Работа выполнена сотрудниками кафедры «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета доцентами И.А. Батаевым, А.А. Никулиной, Д.В. Лазуренко.

Для проведения испытаний на Федеральном казенном предприятии «Новосибирский опытный завод измерительных приборов» (НОЗИП) методом сварки взрывом были изготовлены биметаллические пластины пяти типов: «медь М1 – сталь 10», «сталь 10 – сталь 12Х18Н10Т», «титан ВТ1-0 – медь М1», «сплав АМг6БМ – титан ВТ1-0», «сплав АМг6БМ – сталь 10». Заготовками служили металлические листы размерами 400x150x5 мм. Функцию взрывчатого вещества выполняла смесь на основе аммиачной селитры и дизельного топлива. Технологические параметры сварки материалов взрывом представлены в таблице.

Таблица. Параметры сварки взрывом разнородных материалов

№ п/п	Метаемая пластина		Неподвижная пластина		Толщина слоя ВВ, мм	Зазор между пластинами, k, мм
	Материал	Толщина, мм	Материал	Толщина, мм		
1	Медь М1	4	Сталь 10	4	35	8
2	Сталь 10	4	Сталь 12Х18Н10Т	4	35	9
3	Титан ВТ1-0	4	Медь М1	4	35	9
4	Сплав АМг6БМ	4	Титан ВТ1-0	4	35	5
5	Сплав АМг6БМ	4	Сталь 10	4	35	6

Из сваренных взрывом пластин в соответствии с методикой, изложенной в описании патента РФ № 2470755 (Способ получения сварного соединения разнородных металлических материалов), соавторами которого являются сотрудники НГТУ, были изготовлены промежуточные вставки в количестве 5 штук на каждую композицию.

Проведенные испытания показали, что при растяжении сварных соединений 1, 2 и 3 (см. Таблицу) разрушение по механизму среза вдоль межслойных границ отсутствует при длине сварных швов, равной 20 мм. Надежность сварного шва в биметалле № 4 (сплав АМг6БМ - титан ВТ1-0) обеспечивается при длине сварного шва ~ 40 мм. В соответствии с расчетами длина сварного шва во вставке № 5 (сплав АМг6БМ – сталь 10) должна превышать 65 мм.

Результаты проведенных испытаний позволяют использовать технологию сварки разнородных материалов, основанную на применении промежуточных вставок для повышения надежности сварных соединений.

Главный инженер НОЗИП

К.т.н., доцент НГТУ

К.т.н., доцент НГТУ

К.т.н., доцент НГТУ



А.А. Федоров

И.А. Батаев

А.А. Никулина

Д.В. Лазуренко

**Приложение «Г» Акт использование результатов в  
ОАО «СКБ Сибэлектротерм»**

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор  
ОАО «СКБ Сибэлектротерм»

А.В. Речкалов

«19» февраля 2018 г.

**АКТ**

использования результатов исследований

В течение 2013 – 2018 гг. сотрудниками кафедры материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета И.А. Батаевым и Д.В. Лазуренко проведены исследования структуры и свойств слоистых материалов, полученных методом сварки взрывом. Методами структурного анализа выявлены особенности строения сварных швов соединения «медь – сталь».

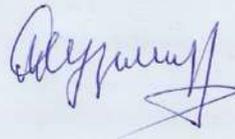
Выявлены дефекты, характерные для зон перемешивания меди и стали, присутствие которых определяет долговечность биметаллических держателей электродов дуговых электрических печей конструкции ОАО «СКБ Сибэлектротерм». Одним из факторов, ускоряющих процесс разрушения плакированных электрододержателей является воздействие на плакированный материал водорода, образующегося при водяном охлаждении нагретой до высоких температур конструкции. При проникновении водорода в поры, находящиеся на межслойных границах, и вступлении его в реакцию с кислородом образуются пары воды, давление которых является причиной расслоения биметалла. Диффузионные процессы интенсифицируются вибрационным воздействием, характерным для работы электрических печей.

С целью снижения опасности разрушения слоистой композиции режимы сварки меди и стали должны обеспечивать минимально возможный уровень пористости. Решением проблемы, связанной с присутствием в зоне электрододержателей водорода, может быть замена водяного охлаждения на воздушное. Применение для изготовления электрододержателей заготовок из бескислородной меди позволит снизить опасность проявления «водородной бо-

лезни». Результаты исследований, проведенных сотрудниками НГТУ, переданы в ОАО «СКБ Сибэлектротерм» для принятия решений по разработке и изготовлению плакированных электрододержателей.

На основании проведенных исследований И.А. Батаевым и Д.В. Лазуренко разработаны и переданы в ОАО «СКБ Сибэлектротерм» рекомендации по контролю качества сварных соединений и инструкция по эксплуатации плакированных электрододержателей сверхмощных дуговых сталеплавильных электропечей с рабочими токами до 100 000 А.

Главный специалист  
ОАО «СКБ Сибэлектротерм»,  
кандидат технических наук



М.Г. Кузьмин

Начальник бюро  
ОАО «СКБ Сибэлектротерм»,  
кандидат технических наук



А.В. Чередниченко

## Приложение «Д» Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в АО «Катод»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
АО «Катод»

  
А.В. Еременко



СОГЛАСОВАНО

Проректор НГТУ  
по научной работе

  
А.Г. Вострецов



01.2020

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа выполнялась в период с 2012 г. по 2020 г. по заказу АО «Катод» (г. Новосибирск) сотрудниками кафедры «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета Д.В. Лазуренко, А.А. Руктуевым, И.А. Батаевым. Задачи, решаемые сотрудниками НГТУ, заключались в повышении качества продукции, выпускаемой предприятием, в том числе электронно-оптических преобразователей и приборов ночного видения. По заказу АО «Катод» проведены исследования, направленные на:

- выявление природы дефектов, возникающих при производстве электронно-оптических преобразователей третьего поколения,
- снижение склонности к разрушению сварных соединений из разнородных материалов,
- ограничение роста кристаллов интерметаллидов, препятствующих пластической деформации и сварке разнородных материалов.

Результаты проведенных исследований используются в АО «Катод» при реализации технологических процессов производства приборов, уровень которого соответствует мировому.

Главный конструктор АО «Катод»



В.А. Рахманин

## Приложение «Е» Методические рекомендации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Новосибирский государственный технический  
университет»



УТВЕРЖДАЮ

Проректор НГТУ по научной работе

А.Г. Вострецов

03 2020 г.

### МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

**по оценке дефектного состояния и фазового состава металлических сплавов с гексагональной и кубической кристаллической решеткой, а также композиционных материалов на их основе при нагреве и пластической деформации**

г. Новосибирск - 2020

## Приложение «Ж» Акт внедрения результатов научно-исследовательских работ в СибНИА им. С.А. Чаплыгина

«УТВЕРЖДАЮ»

Научный руководитель  
Сибирского научно-исследовательского института  
имени С.А. Чаплыгина  
д.т.н., профессор  
С. Н. Серьезнов



2020 г.

### АКТ

внедрения результатов научно-исследовательских работ аспирантов НГТУ И.В. Иванова, А. Теммеса и докторанта Д.В. Лазуренко

Сотрудниками кафедры материаловедения в машиностроении Новосибирского государственного технического университета докторантом Д.В. Лазуренко, аспирантами И.В. Ивановым и А. Теммесом при выполнении диссертационных работ разработаны методические рекомендации по исследованию дислокационной структуры пластически деформированных сплавов на основе титана и железа, а также по анализу структурно-фазовых преобразований в процессе нагрева материалов. Используемые диссертантами подходы основаны на дифракции рентгеновского излучения. Переданные в СибНИА рекомендации содержат разделы по оценке дислокационного состояния сплавов (автор И.В. Иванов), изменению модуля упругости титановых сплавов (автор А. Теммес), анализу структурно-фазовых превращений непосредственно в процессе нагрева материалов (автор Д.В. Лазуренко).

Переданные сотрудниками НГТУ методические рекомендации и программные коды приняты СибНИА им. С.А. Чаплыгина для проведения структурных исследований используемых в институте металлических материалов.

Рудзей Галина Фёдоровна, д.т.н.  
начальник отдела испытаний  
материалов и элементов конструкций

Рудзей Г.Ф.

**Приложение «З» Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в филиале ПАО «Компания «Сухой» «НАЗ им. В.П. Чкалова»**

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Технический директор  
 Филиала ПАО «Компания  
 «Сухой» «НАЗ им.  
 В.П.Чкалова»  
  
 А.Б. Социховский  
 делами

**АКТ**

внедрения результатов научно-исследовательской работы докторанта НГТУ  
 Лазуренко Дарья Викторовны

Комиссия в составе директора совместного с НГТУ Базового учебного научно-производственного центра «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» (Базового центра) Рынгача Н.А., начальника Центральной заводской лаборатории (ЦЗЛ) Корелиной О.В., инженера ЦЗЛ Семеновой А.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Лазуренко Д.В. «Роль интерметаллидной фазы в формировании структуры и свойств слоистых композиционных материалов», представляемой на соискание ученой степени доктора технических наук, могут быть использованы в проектно-конструкторской и проектно-технологической деятельности Филиала ПАО «Компания «Сухой» «Новосибирский авиационный завод имени В.П. Чкалова» в виде:

- Методических рекомендаций «Методика оценки дефектного состояния и фазового состава металлических сплавов с гексагональной и кубической кристаллической решеткой, а также композиционных материалов на их основе при нагреве и пластической деформации», предназначенных для характеристики материалов в различных условиях внешнего воздействия.

- Программных кодов, предназначенных для представления и анализа данных, полученных методом дифракции рентгеновского синхротронного излучения, которые позволяют строить карты, отражающие изменение фазового состава при нагреве/охлаждении, определять с высокой точностью температуры структурно-фазовых преобразований, происходящих в материалах, вычислять изменения параметров ячеек, оценивать размеры кристаллитов, определять плотность дислокаций и размеры областей упругих искажений при температурном и деформационном воздействии на материалы.

Переданные сотрудниками НГТУ методические рекомендации и программные коды приняты предприятием для оценки состояния, структуры и фазового состава материалов, используемых при проведении на базе базового учебного научно-производственного центра «Технологии высокоресурсных авиационных конструкций» опытных и исследовательских работ, необходимых для подготовки производства перспективной авиационной техники.

Директор Базового центра  
 Начальник ЦЗЛ  
 Инженер ЦЗЛ

  
 Н.А. Рынгач  
 О.В. Корелина  
 А.А. Семенова

Примечание: Акт не является основанием для перечисления денежных средств.

## Приложение «И» Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор  
Новосибирского государственного  
Технического университета  
д.т.н., профессор

Г.И. Расторгуев



2020 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы  
докторанта Д.В. Лазуренко в учебный процесс

В 2017-2019 гг. докторантом кафедры «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета проведен комплекс исследований, направленных на формирование и исследование слоистых композиционных материалов с интерметаллидным упрочнением. Объектами исследования являлись: многослойные композиты на основе титановых сплавов в сочетании с алюминием, сталью, как напрямую, так и через промежуточные вставки, алюминиды титана; трехкомпонентные интерметаллидные сплавы типа Ti-Al-X, где X – переходной металл; интерметаллидные слои состава Ti-Al и Ti-Al-Nb, нанесенные на титановые основы. Для формирования композитов использованы технологии сварки взрывом, искрового плазменного спекания и электронно-лучевой обработки. Технологические эксперименты проведены в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН и в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН. Аналитические исследования выполнены на современном исследовательском оборудовании в центре коллективного пользования НГТУ, а также на оборудовании лаборатории физики металлов в Исследовательском центре им. Гельмгольца в г. Гестахт, Германия. Синхротронные исследования реализованы на Немецком электронном синхротроне DESY (г. Гамбург, Германия).

В работе представлены результаты исследований композиционных материалов, содержащих стабильные и метастабильные интерметаллиды, упорядоченные сверхструктуры, аморфные и квазикристаллические фазы. Диссертантом использованы методы и подходы, позволяющие провести комплексный анализ такого рода структур. Электронная микроскопия, дифракционные методы исследования в совокупности с методами математического моделирования позволили установить структурные особенности композиционных материалов и изучить условия их формирования.

Особое внимание в работе уделено фазовым преобразованиям в трехкомпонентных системах, склонных к формированию интерметаллидных соединений, которые исследовали на циклическом ускорителе PETRA III (источнике синхротронного излучения). Дифракционные исследования в режиме *in situ* при нагреве и охлаждении и анализ полученных данных с использованием библиотек для языка программирования Python позволили получить обоснованные представления о фазовых преобразованиях в тройных системах и выделить температурно-временные диапазоны существования сверхструктур, отличающихся повышенными механическими характеристиками. Полученные сведения легли в основу реализации технологического процесса изготовления нового типа композиционных материалов с модифицированной интерметаллидной составляющей.

Полученные в работе результаты многократно докладывались на Всероссийских и международных конференциях и были опубликованы в ведущих мировых журналах первого и второго квартала.

Использованные в работе методы и подходы к изучению сверхструктур были внедрены в учебный процесс, реализуемый на механико-технологическом факультете НГТУ. Полученные в работе материалы используются в качестве объектов исследования в курсах «Технология производства композиционных и порошковых материалов», «Компьютерные технологии в науке и производстве», «Физика металлов», «Рентгеноструктурный анализ материалов», «Физические методы исследования материалов» и «Электронная микроскопия».

Декан механико-технологического  
факультета  
к.т.н., доцент



В.В. Янпольский

Докторант,  
к.т.н., доцент



Д.В. Лазуренко