На правах рукописи



КАРТАВЫХ Андрей Валентинович

# ИНЖЕНЕРИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ TiAl(Nb), TiAl(Nb,Cr,Zr) ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, МИКРОЛЕГИРОВАНИИ БОРОМ И ЛАНТАНОМ

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

доктора технических наук

**Москва – 2016**

Работа выполнена в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный консультант:

**Калошкин Сергей Дмитриевич,** д.ф.-м.н., профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий (ИНМиН) МИСиС.

Официальные оппоненты:

- **Бородин Алексей Владимирович**, д.т.н. (05.16.09), начальник лаборатории ФГУП «Экспериментальный завод научного приборостроения со Специальным конструкторским бюро РАН» (ФГУП ЭЗАН);
- **Коллеров Михаил Юрьевич**, д.т.н. (05.16.01), профессор, Институт материаловедения и технологий материалов МАИ (Национального исследовательского университета);
- **Разумовский Игорь Михайлович**, д.ф.-м.н. (01.04.07), профессор, главный научный сотрудник ОАО «Композит».

Ведущая организация:

**Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН).**

Защита состоится 22 декабря 2016 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект 6, ауд. А - 305.

Отзывы в 2-х экземплярах, заверенных печатью, просим присылать на имя ученого секретаря диссертационного совета по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект 4, НИТУ «МИСиС».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» по адресу: Москва, Ленинский проспект 4.

Автореферат разослан «_____»_____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.132.12

**Горшенков Михаил Владимирович**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность и степень разработанности темы исследования**

Жаропрочные титан-алюминиевые интерметаллиды с управляемой микроструктурой предназначены для эксплуатации в качестве материалов лопаток газосжигающих турбин тепловых электростанций и авиационных газотурбинных двигателей (ГТД). Применение лёгких сплавов на основе TiAl, имеющих плотность 4-4.5 г/см$^3$ позволит в будущем до 35% повысить эффективность энергопроизводящих турбин и до 20 % увеличить отношение «подъёмная сила/вес» авиадвигателей[1] по сравнению с современными аналогами, созданными на основе никелевых спецсплавов (superalloys) с плотностью 8-8.5 г/см$^3$. «Тяжёлые» никелевые сплавы составляют около 40% от общей массы современного авиадвигателя, и потенциал её снижения существенен.

Сплав GE47-2-2 на основе γ-TiAl (состава Ti-47Al-2Nb-2Cr ат.%) впервые использован в 2011 г. в серийном двигателе GEnx-1B (General Electric, США) для оснащения пассажирского лайнера Boeing 787 Dreamliner[2]. Из GE47-2-2 изготовлены только 2 оконечных турбинных диска (ступени) с наиболее «мягким» температурным режимом эксплуатации до 650$^0$C. Даже такое ограниченное применение γ-TiAl позволило на 180 кг снизить массу турбины (на 720 кг массу оснащённого самолёта), а также способствовало снижению потребления керосина и объёма выбросов $CO_2$ на 15% по сравнению с двигателем-прототипом. Дальнейший прогресс применения TiAl-интерметаллидов в авиатурбинах связан с последовательной заменой никелевых турбинных лопаток на легкосплавные в более «горячих» зонах ГТД. Он требует повышения жаропрочности и жаростойкости новых материалов до температур 800$^0$C и более. В США, странах Евросоюза и Китае проводятся интенсивные исследования в этом направлении. В Европейском консорциуме IMPRESS в 2004-2009 гг. разработаны новые сплавы второго поколения Ti-46Al-8Nb и Ti-46Al-8Ta, а также их борсодержащие производные (TNB-сплавы), имеющие специальную мелкодисперсную (convoluted) микроструктуру после закалки от высоких температур. В последние годы в странах ЕС разрабатываются инновационные β-стабилизированные γ-сплавы 3-го поколения – так называемые TNM-сплавы на основе системы Ti-Al-Nb-Mo.

По оценкам Rolls-Royce[3] и ESA, максимально возможная замена лопаток авиатурбины Trent (для оснащения самолётов Airbus), изготовленных из Ni-сплава INC713LC, на аналоги из

[1] Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? // Intermetallics. 2006. V.14. No.10-11. P.1123-1129

[2] URL: http://www.geaviation.com/commercial/engines/genx/

[3] Lavery N.P., Jarvis D.J., Voss D. Emission mitigation potential of lightweight intermetallic TiAl components // Intermetallics. 2011. V.19. No.6. P.787-792

TiAl-интерметаллидов, способна привести к сокращению выбросов $SO_2$ в атмосферу на 25-30%, а $CO_2$ – на 35-40%.

Согласно экспертной оценке ВИАМ для отечественных авиатурбин, применение γ-алюминидов титана только в стационарных деталях двигателя с рабочими температурами $T_{раб}$<800 $^0$C взамен некоторых сталей и сплавов способно снизить их вес до 25% и дополнительно обеспечить пожаробезопасность конструкции двигателя[4].

Тема и объект исследований диссертационной работы соответствуют приоритетным направлениям Технологической платформы (ТП) «Материалы и технологии металлургии» в части разработки «…нового поколения сверхлегких, высокожаропрочных (в том числе интерметаллидных) … титановых, алюминиевых сплавов с улучшенными до 25% характеристиками прочности, усталости, трещиностойкости, усталостной долговечности». Применённый способ обработки интерметаллидного сплава соответствует приоритетному направлению ТП «ресурсосберегающие технологии изготовления заготовок деталей перспективных летательных аппаратов и двигателей различного назначения, включая высокоградиентную (в т.ч. с управляемым градиентом) направленную кристаллизацию» (цитируется по тексту Меморандума ТП[5]).

Тема и объект исследований отвечают приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Индустрия наносистем» по критической технологии «Технологии получения и обработки конструкционных наноматериалов».

Актуальность темы и объекта исследований согласуются с директивой Консультативного Совета по исследованиям и инновациям в области авиации в Европе (ACARE), предписывающей снижение к 2020 г. выбросов $CO_2$ авиационными двигателями на 38 % для допуска воздушных судов (в том числе Российского производства) на рынок грузопассажирских перевозок в странах ЕС[6].

Современная технология конструкционных интерметаллидов на основе гамма-алюминидов титана находится на стадии становления, активных поисковых исследований и разработок. Для соответствия требованиям конечных потребителей, на сегодняшний день всё ещё не определены:

– оптимальные химические составы сплавов;

– оптимальный тип и состав фазовой интерметаллической микроструктуры;

– оптимальные способы изготовления, обработки сплавов и изделий из них.

---

[4] Анташов В.Г., Ночовная Н.А., Иванов В.И. Тенденции развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения, URL: http://viam.ru/public/files/2001/2001-203464.pdf

[5] URL: http://tpmtm.ru/files/mem.pdf

[6] URL: www.acare4europe.com/sria/exec-summary/volume-1

В современных разработках нового поколения TiAl-интерметаллидов актуальным является решение следующих задач:

1) улучшение баланса механической прочности/пластичности при комнатной температуре; прочности и стойкости при высоких температурах;

2) достижение воспроизводимого уровня содержания охрупчивающей фоновой примеси кислорода в сплавах и литых изделиях ниже 1000 масс.ppm;

3) адаптация режимов термомеханической обработки сплавов к возможностям промышленного оборудования.

Диссертация является результатом поисковых исследований, выполненных автором в 2004-2016 гг. и направленных на решение двух первых перечисленных проблем.

**Целью диссертационной работы** является разработка и экспериментальное опробование фундаментальных научных и технологических основ управления структурой, фазовым составом и физико-механическими свойствами интерметаллических γ-сплавов на базе исходной композиции Ti-46Al-8Nb (ат.%), с применением функционального легирования и методов направленной кристаллизации.

В рамках поставленной цели решались следующие частные фундаментальные и прикладные задачи:

- Поиск и тестирование более термостабильных и химически инертных к расплаву TiAl(Nb) бескислородных тигельных материалов взамен традиционно применяемых для этой цели одноразовой алундовой (на основе $Al_2O_3$) и иттриевой ($Y_2O_3$) керамики;
- Экспериментальная верификация политермического сечения температурно-фазовой диаграммы системы Ti-Al-Nb для состава Ti-46Al-8Nb (ат.%), известной с недостаточной точностью для прикладного использования в технологических экспериментах;
- Установление фундаментальных закономерностей формирования первичной пост-кристаллизационной и итоговой многофазной микроструктуры после твердотельных трансформаций в слитках Ti-46Al-8Nb и его производных, полученных направленной кристаллизацией в тигле, а также высокоградиентной индукционной бестигельной зонной плавкой (БЗП);
- Оптимизация кристаллизационных режимов на базе численного моделирования процессов гидродинамики расплавов и тепломассопереноса в высокотемпературных зонах ростовых установок;
- Разработка технологических принципов инженерии микроструктуры, позволяющих получать материал с заранее заданным структурным типом, фазовым составом и размерными параметрами структурно-фазового расслоения (сегрегации), а также с низким (менее 1000

масс.ppm) содержанием растворённого кислорода;

- Экспериментальное применение для этой цели микролегирования структурно-модифицирующей примесью бора, лантанового кислородного геттера и примесей-стабилизаторов высокотемпературной пластичной фазы β(Ti) – циркония и хрома;
- Комплексный структурный, фазовый и элементный анализ полученных образцов; определение физико-механических свойств сплавов, производных от их микроструктуры и состава – пределов текучести и прочности, модуля упругости (Юнга), максимальной деформации при температурах до 1000 $^0$C и устойчивости к высокотемпературной ползучести при нагрузках до 200 МПа;
- Проведение трибологических и трибохимических испытаний интерметаллических сплавов в условиях высокотемпературного «сухого» трения с хромистой сталью, имитирующих взаимодействие трибопары «γ-TiAl/ось ГТД».

При решении поставленных задач применялись следующие методы:

- Микролегирование исходной композиции Ti-46Al-8Nb (ат.%) бором в химической форме $TiB_2$;
- Совместное микролегирование бором и лантаном – геттером растворённого кислорода в химической форме $LaB_6$;
- Совместное легирование β-стабилизаторами – цирконием и хромом;
- Вертикальная направленная кристаллизация (ВНК) сплавов в трубчатом тигле с управляемым температурным градиентом в диапазоне 5-50 $^0$C/см;
- Высокоградиентная (300 $^0$C/см) индукционная бестигельная зонная плавка (БЗП);

**Научная новизна.**

- Экспериментально верифицирована расчётная политермическая диаграмма состояния – псевдобинарная изоплета TiAl-8ат.%Nb для состава Ti-46Al-8Nb для надёжного использования её в технологических разработках.
- Впервые испытана химическая совместимость расплава Ti-Al-Nb с тиглями из нитридной керамики. Показана непригодность BN и перспективность применения AlN взамен оксидных тиглей из $Al_2O_3$ и $Y_2O_3$ для снижения содержания кислорода в слитке.
- Впервые синтезированы, структурно модифицированы и исследованы сплавы на основе систем TiAl(Nb,Zr,Cr) и TiAl(Nb,Zr,Cr)B,La. Гексаборид лантана ($LaB_6$) впервые применен в качестве лигатуры в металлургии TiAl-интерметаллидов.
- Впервые методом ВНК получены сплавы систем TiAl(Nb) и TiAl(Nb)B с устойчивой равноосно-зернистой и ориентированной столбчатой морфологией структурного зерна.

- Методом БЗП впервые сформирована ориентированная фазовая структура сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, содержащая области аксиально направленной наноразмерной ламельной $\alpha_2$-$Ti_3Al$+γ-TiAl текстуры (80% объёмн.), зернистой γ-TiAl фракции (15%), и 3-5% межгранулярных прослоек стабилизированной β-Ti (B2) фазы.
- Показано, что такая структура значительно улучшает пределы текучести и прочности литого сплава, а также модуль Юнга и сопротивление ползучести, определённые вплоть до температуры 1050 $^0$C.
- Впервые показана высокая трибохимическая стойкость сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr и его бор-лантан-содержащих производных против хромистой стали при имитации трибопары «γ-TiAl/стальная ось ГТД».

**Теоретическая и практическая значимость** полученных результатов:

- Предложен и защищён патентом РФ способ применения AlN в качестве материала тиглей и литейных форм в металлургии TiAl-интерметаллидов.
- Разработаны и опробованы способы создания мелкозернистой изотропной структуры в слитках γ-TiAl-интерметаллидов при микролегировании боридами $TiB_2$ и $LaB_6$.
- Доказана двойная эффективность лигатуры $LaB_6$ как модификатора дисперсности микроструктуры и как кислородного геттера, в 3-4 раза (до 300-400 масс.ppm) снижающего концентрацию растворённого кислорода в слитке.
- Разработана и применена математическая модель кристаллизации, гидродинамики расплавов и тепломассопереноса в активных зонах установок для оптимизации режимов ВНК и БЗП.
- Установлены фундаментальные закономерности формирования первичной пост-кристаллизационной и вторичной (итоговой) ориентированной фазовой микроструктуры в слитках при ВНК и БЗП;
- Высокоградиентная индукционная БЗП заявлена к патентованию как способ обработки и структурной инженерии интерметаллидов на основе TiAl;
- Получен и заявлен к патентованию экспериментальный, микроструктурированный методом БЗП сплав Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (ат.%) и его B,La-содержащие производные с высокой кратковременной прочностью до 900-950 $^0$C и трибохимической стойкостью.

**Методология и методы исследования.**

В качестве исходного «сырого» материала (прекурсора) в работе использован сертифицированный сплав состава Ti-46Al-8Nb (ат.%) производства фирмы GfE Metalle und

Materialien GmbH (Нюрнберг, Германия)[7], разработанный в рамках Европейского проекта IMPRESS. Исследования его химической совместимости с бескислородной керамикой выполнены в тиглях из AlN (производства ГИРЕДМЕТ, Россия) и BN (Boralloy™, США) методом изотермической выдержки/закалки расплава с использованием специально созданного низкоинерционного стенда-электропечи и последующего анализа образцов. Верификация диаграммы состояния TiAl-8ат.%Nb выполнена методами закалки сплава от высоких температур, высокотемпературной дилатометрии на приборе NETZSCH DIL 402C и сопоставлена с данными дифференциально-термического анализа (ДТА).

Пластичность сплава можно улучшить путём измельчения (повышения степени дисперсности) первичной равноосно-зернистой микроструктуры. Для формирования и стабилизации мелкодисперсной микроструктуры целесообразно ввести в расплав контролируемое количество высокоактивных точечных центров кристаллизации (частиц-нуклеантов). В работе применено прецизионное легирование расплава бором, приводящее к преципитации (высаживанию) микрочастиц боридов титана при снижении температуры в процессе кристаллизации сплава. Лигатура применена в форме $TiB_2$.

Новизной является опробование комплексной лигатуры гексаборида лантана $LaB_6$ вместо шихты $TiB_2$. Предполагалось, что $LaB_6$ благодаря удачной стехиометрической формуле будет проявлять при растворении в расплаве TiAl(Nb) не только активность микроструктурного модификатора дисперсности, но и заметное геттерирующее действие, приводящее к удалению фоновой примеси растворённого кислорода из кристаллизуемого слитка. Редкоземельные лантаноиды обладают сильным химическим сродством к кислороду.

Перспективным подходом в инженерии структуры и свойств является затвердевание и отжиг сплавов в управляемых направленных тепловых полях (в градиенте температуры). Метод ВНК использован в качестве исследовательского инструмента, позволяющего экспериментально проследить эволюцию микроструктуры по длине слитка при изменении тепловых и кинетических режимов вблизи фронта затвердевания в течение кристаллизационного процесса. Эксперименты выполнены на трёхзонных резистивных печах с электронным управлением ТЕМ 01-3М (Astrium, Германия) и Nabertherm-3000 (Германия). Использованы трубчатые тигли из керамики $Y_2O_3$ производства фирмы Reetz (Германия).

При ВНК TiAl-сплавов методом управляемого теплового поля (power-down technique) максимально достижимая величина осевого температурного градиента составляет 50-70 $^0$C/см. Применение БЗП позволяет его повысить. Индукционная зонная плавка без контакта с тиглем с градиентом 300 $^0$C/см в потоке аргона выполнена впервые для получения

[7] URL: www.gfe.com

микро/наноструктурированных алюминидов титана с содержанием кислорода менее 1000 масс.ppm.

Эксперименты поддержаны численным моделированием процессов гидродинамики и тепломассопереноса в активной зоне установок ВНК и БЗП. Расчеты выполнены с использованием комплекса программ GIGAN для сред с фазовыми переходами. Параметрические численные исследования являются необходимым этапом оптимизации кристаллизационных режимов.

Полученные на основе систем TiAl(Nb) и TiAl(Nb)B, TiAl(Nb,Zr,Cr) и TiAl(Nb,Zr,Cr)B,La образцы подвергались структурному, фазовому и элементному анализу: использованы методы металлографии/оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии на обратное рассеяние (РЭМ) и просвет (ПЭМ), рентгено- и электронно-фазового микроанализа (EBSD), электронно-зондового микроанализа состава (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия EDX и Оже-спектрометрия нанометрового разрешения на базе спектрометра PHI-680 Auger Nanoprobe Analyser (США), а также анализ на газосодержание (на растворённый межузельный кислород) методом «горячей» экстракции в несущий инертный газ на анализаторе LECO PO-316.

С их помощью определены: размеры и морфология структурных зерен сплава и частиц-нуклеантов (боридов); химический, фазовый состав и кристаллографическая форма боридных преципитатов; толщина ламелей $\lambda$ основных интерметаллических фаз после твердотельной структурно-фазовой трансформации; относительное количество образовавшихся фазовых составляющих $(\gamma+\alpha_2)/\gamma/B2$; состав ламелей; однородность распределения основных компонентов, легирующих примесей и содержание межузельного растворённого кислорода в слитках.

На основе аналитических данных рассчитаны: объёмная плотность частиц-нуклеантов $N_c$; относительная эффективность боридных частиц как затравок кристаллизационного процесса; функции распределения диаметра структурного зерна в зависимости от уровня легирования бором.

Образцы подвергались прочностным испытаниям методом одноосного сжатия (осадки) и растяжения в диапазоне температур от 20 до 1050 $^0$C с использованием аппаратуры “Gleeble System 3800” и закалочно-деформационного дилатометра DIL805A/D. С их помощью оценены характеристики устойчивости сплавов к «горячей» и «холодной» деформации - пределы текучести, прочности, модуль упругости и скорость ползучести как функции температуры, состава и структуры сплава.

Экспериментальные сплавы Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La и Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La (ат.%) впервые испытаны на фрикционный износ при

скольжении по эталону стали 40Х, применяющейся в авиационном турбостроении. Тестирование проведено на установке Tribometer методом однонаправленного скольжения.

**На защиту выносятся:**

- Методы и результаты тестирования химической совместимости расплава Ti-46Al-8Nb с тигельной керамикой AlN, BN, определяющие патентную защиту AlN и непригодность BN тиглей для использования в металлургии TiAl-интерметаллидов.
- Принципы и результаты структурной инженерии сплавов методом ВНК в трёхзонных трубчатых печах. Теоретически обоснованные и экспериментально подтверждённые технологические режимы формирования микроструктур равноосно-зернистого, переходного и ориентированного столбчатого типа в слитках Ti-46Al-8Nb.
- Обнаруженный вредный эффект осевой перитектической структурно-композиционной макросегрегации в слитках Ti-46Al-8Nb при ВНК. Математическая модель, механизм возникновения локальной осевой ликвации по Al и методы её предотвращения для получения однородного сплава.
- Механизмы и результаты формирования мелкодисперсных микроструктур со средним диаметром зерна 120 мкм и 30 мкм, соответственно, в интерметаллидах TiAl(Nb) и TiAl(Nb,Cr,Zr) при легировании их расплавов боридами $TiB_2$ и $LaB_6$.
- Экспериментально установленный механизм и показатели эффективности геттерирования кислорода лантаном в интерметаллидах TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La.
- Особенности структурно-фазовых трансформаций β-стабилизированного сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr в поле высокого градиента температур при БЗП. Управляемая ориентированная ламельно-зернистая фазовая микроструктура слитка, заявленная к патентной защите.
- Результаты сравнительных физико-механических испытаний литого сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr до и после БЗП, доказывающие повышение кратковременных прочностных свойств материала и его сопротивления ползучести при температурах вплоть до $1050^0$C.
- Результаты трибологических испытаний, исследований поверхностей износа сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr и его B,La-содержащих производных в паре с эталоном стали 40Х. Физико-химические механизмы износа контртела и испытуемых сплавов, демонстрирующие высокую трибохимическую стойкость интерметаллидов.

**Личный вклад автора.** Основные исследования выполнены диссертантом в период 2004-2016 гг. Степень личного участия автора состояла в постановке задач, координации работ, совместном с соавторами проведении технологических экспериментов, расчётов, анализов и испытаний, обработке и публикации результатов. Участие соавторов распределялось

следующим образом: Е.А. Аснис, Н.В. Пискун, И.И. Статкевич (ИЭС им. Патона, Киев) – синтез сплавов, проведение экспериментов по БЗП, прочностные испытания; S. Rex, U. Hecht, B. Schmitz, D. Grothe, F. Lemoisson, W. Herfs, D. Voss (IMPRESS, Евросоюз) – синтез сплавов, предоставление ростового оборудования, участие в экспериментах и обсуждение их результатов; В.П. Гинкин, С.М. Ганина, К.Г. Чернов (ФЭИ, Обнинск) – математическое моделирование; М.В. Горшенков, А.В. Коротицкий, Т.А. Свиридова, Д.А. Подгорный, Н.А. Андреев – металлография, электронная микроскопия, микроанализ, рентгенофазовый анализ, физико-механические испытания образцов; В.В. Чердынцев, Ю.В. Борисова, Ф.С. Сенатов, А.В. Максимкин, В.А. Сударчиков – пробоподготовка; А.А. Степашкин – дилатометрия; В.Д. Данилов – трибологические испытания. Автор благодарен научному консультанту и соавтору, проф. С.Д. Калошкину за постоянный интерес к работе, обсуждение результатов и критические замечания.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы представлены в 23 статьях в ведущих профильных Российских и международных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus. По результатам работы получен 1 патент РФ и поданы в ФИПС 2 патентные заявки.

**Основные результаты получены в ходе выполнения следующих научно-технических проектов под руководством автора:**

***Прикладные проекты:***

- «Intermetallics Processing in Relation to Earth and Space Solidification» (IMPRESS) - интеграционный проект 6-й Рамочной программы Евросоюза (FP 6) при софинансировании Европейским Космическим Агентством[8], контракт EC NMP3-CT-2004-500635. (Диссертант - руководитель Российской партнёрской исследовательской группы ИХПМ (ICHPM) в составе Евроконсорциума).

Общая информация о проекте со списком организаций-участников и руководителей групп доступна в интернет-системе EC CORDIS[9]. Официальное коммюнике по итогам выполнения проекта доступно по ссылке[10]. В 2012 г. решением Еврокомиссии IMPRESS вошёл в десятку лучших среди более 900 технологических проектов Европейских Рамочных

[8] URL: www.spaceflight.esa.int/impress
[9] URL: http://cordis.europa.eu/project/rcn/74352_en.html
[10] URL: http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/the-executive-summary-of-impress-project_en.pdf

программ FP5, FP6 и FP7 по результатам выполнения и наибольшему социально-экономическому эффекту. Подробности доступны на сайте[11].

- «Исследование условий наноразмерной структурно-фазовой сегрегации в слитках жаропрочного интерметаллида TiAlNb при кристаллизации в тиглях из бескислородной спецкерамики», Госконтракт № 02.513.11.3316 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Мероприятие 2.2.
- «Разработка подходов и способов создания материалов на основе легированных гамма-алюминидов титана с упорядоченной наноструктурой для применения в жаропрочных компонентах газотурбинных двигателей», Соглашение № 14.575.21.0042 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», Мероприятие 1.2, идентификатор проекта ID RFMEFI57514X0042.
- «Жаропрочные гамма-алюминиды титана с многокомпонентным легированием для применения в авиационном турбостроении», НИР в рамках проектной части Государственного задания № 11.951.2014/К Минобрнауки России.

***Проекты по фундаментальным исследованиям:***

- «Фундаментальные процессы формирования поликристаллических микроструктур и текстур при направленной кристаллизации жаропрочных интерметаллидов на основе TiAl в перитектической области их диаграмм состояния», грант РФФИ 10-03-00338.
- «Управление микро- и наноструктурой лёгких жаропрочных интерметаллидов TiAl-Nb(B) методом прецизионного легирования бором при направленной кристаллизации из расплава», грант РФФИ 13-03-00500.
- «Фундаментальные основы создания, инженерии микроструктуры и свойств нового поколения жаропрочных TiAl интерметаллидов со стабилизированной beta(Ti)-фазой», грант РФФИ 16-03-00757.

**Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях, симпозиумах и конгрессах:**

- 5th International Conference on Solidification and Gravity (SG'08), Hungary, 2008;
- 5th International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM2010), Germany, 2010;
- 3rd IRC International Workshop on TiAl-intermetallics, Birmingham, United Kingdom, 2010;
- XII и XIII Международных семинарах «Супервычисления и математическое моделирование», Саров, Россия, 2010 и 2011;
- 7th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL 2011), Portugal, 2011;

[11] URL: http://industrialtechnologies2012.eu/best-project-award

- 7th Australasian Congress on Applied Mechanics (ACAM 7), Australia, 2012;
- 19th, 20th and 21th International Symposiums on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), Russia, Italy and Mexico, 2012, 2013 and 2014;
- 2nd and 3rd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congresses & Exhibitions (InterM), Turkey, 2014 and 2015;
- Шестой Международной Конф. «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Россия, 2015;
- III Международном технологическом форуме «Инновации. Технологии. Производство», НПО Сатурн, Рыбинск, Россия, 2016;
- XV International Conference on intergranular and interphase boundaries in materials (iib-2016), Russia, 2016.

**Полученные в работе результаты презентовались на интерактивных стендах, а образцы экспериментальных сплавов экспонировались в составе экспозиций МИСиС на следующих выставках:**

- XII Международном авиакосмическом салоне МАКС-2015, 25-30 августа 2015, г. Жуковский;
- IV Национальной выставке-форуме ВУЗПРОМЭКСПО-2015, 14-15 декабря 2015, Москва;
- Международном военно-техническом форуме «Армия–2016», 6-11 сентября 2016, Кубинка.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 11 глав и заключения. Объём диссертации 319 страниц, включая 161 рисунок, 41 таблицу, список сокращений и условных обозначений и библиографию из 236 наименований. К диссертации приложены акты о практическом применении результатов работ.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы исследований, изложены цели диссертационной работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту. Даётся информация о структуре диссертации и апробации её результатов.

**Первая глава** посвящена анализу литературных данных по современному состоянию и тенденциям мировых разработок жаропрочных интерметаллидов на основе γ-TiAl. В разделе 1.1 рассмотрены требования к потребительским свойствам и фундаментальные основы формирования микроструктуры сплавов. Применительно к кристаллизации TiAl из расплава критическими являются как распределение примесей и основных компонентов, так и целенаправленное формирование фазовой микроструктуры слитка, обеспечивающей трещиностойкость, пластичность и прочность изделия - турбинной лопасти на сжатие, изгиб и кручение. Интерметаллиды (естественные композиты) TiAl интересны с точки зрения

формирования заданной микро- и наноструктуры благодаря особенностям фазового расслоения при составах, близких к эквиатомному. При медленной кристаллизации расплава TiAl образуются сначала поликристаллические равноосные зёрна, в пределах которых при снижении температуры происходит каскад твердотельных фазовых трансформаций. В итоге формируется тонкая композитная текстура, состоящая из параллельных чередующихся ламелей двух различных кристаллических фаз: тетрагональной γ-фазы (TiAl) и гексагональной $\alpha_2$-фазы ($Ti_3Al$) (рисунок 1). Таким образом, образуется двухуровневая структура: каждое поликристаллическое α-зерно формирует ограниченную ламельную колонию.

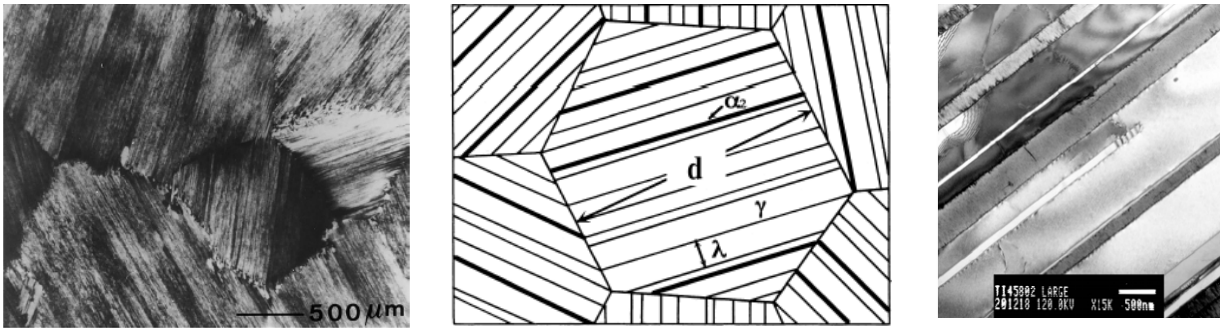



Рисунок 1 – Ламельные колонии TiAl при равновесной кристаллизации из состава, близкого к эквиатомному; двухуровневая структура колонии размера d с толщиной ламелей λ; вид ламелей в просвечивающем электронном микроскопе.

Теория Холла-Петча (Hall-Petch) даёт следующую зависимость величины кратковременного предела текучести материала $\sigma_{0.2}$ от величины зерна d и толщины ламелей λ при сегрегации фаз:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + k_d/d^{1/2} + k_\lambda/\lambda^{1/2} \quad (1),$$

где $\sigma_0$ – предел текучести нетекстурированного материала; $k_d$, $k_\lambda$ – константы материала. Таким образом, механические свойства двухуровневой структуры можно улучшить при переходе параметров структурно-фазовой сегрегации d и λ с микронного на наноразмерный уровень. Помимо термических условий, параметры сегрегации оптимизируются введением модифицирующих легирующих примесей, влияющих на значения коэффициентов $k_d$, $k_\lambda$. Наилучший результат достигается при совместном действии этих факторов.

Турбинные лопатки последней ступени испытывают давление до 150 МПа при $700^0$C [12]. Поскольку требуется относительная деформация ползучести не более 1% при наработке $10^4$ часов в этих условиях, скорость такой деформации должна быть не более $10^{-10}$ /с [13]. Для

[12] Appel F., Oehring M., Paul J. et al. Physical aspects of hot-working gamma based titanium aluminides // Intermetallics. 2004. V.12. P.791-802

[13] Dimiduk D. Gamma titanium aluminide alloys – an assessment within the competition of aerospace structural materials // Mater. Sci. Eng. 1999. V. A263. P.281-288

некоторых применений, требующих более короткого времени эксплуатации изделий, требуется деформация ползучести не более 0.5% при наработке 1000 ч при 200 МПа и $750^0$C, но при этом не допускается относительное удлинение лопатки более 1.5% при комнатной температуре[14]. Необходимые сочетания таких высоко- и низкотемпературных свойств могут быть обеспечены только специальной микроструктурой многофазных сплавов.

Раздел 1.2 посвящён выбору способа кристаллизации и пути фазовых превращений с использованием фазовых диаграмм состояния. Показано, что кристаллизационное поведение, фазовые равновесия и кинетика фазовых трансформаций в тройных γ-TiAl сплавах изучены на сегодняшний день недостаточно. В частности, запас накопленных знаний по физико-химическому поведению системы Ti-Al-Nb противоречив и неполон.

В разделе 1.3 рассмотрено влияние модифицирующих лигатур Nb, B и примеси кислорода на структуру и свойства TiAl-интерметаллидов. Легирование Nb важно для придания материалу высокотемпературной прочности и стойкости к окислению, а также пластичности при комнатной температуре. Кислород поступает в расплав TiAl(Nb) из керамического материала тиглей и литейных форм, существенно изменяя состав и структуру первичной кристаллической фазы. Он является трудноконтролируемой и нежелательной фоновой примесью. С этим связана одна из основных проблем воспроизводимости свойств литого сплава. Известен эффект уменьшения размера первичных поликристаллических зерен TiAl при содержании в расплаве следов бора или диборида титана. Несмотря на положительную практику применения борсодержащих лигатур в литейных процессах, механизм этого явления до конца не исследован.

Раздел 1.4 содержит анализ применения тигельных материалов в процессах кристаллизации TiAl-интерметаллидов. Расплавы TiAl обладают высокой активностью в реакциях с большинством химических элементов. Приведён термодинамический анализ стабильности оксидов MgO, $Al_2O_3$, $ZrO_2$, CaO и $Y_2O_3$, а также даны результаты их тестирования в расплавах. Показано, что среди оксидных керамических материалов относительно пригодными являются только CaO и $Y_2O_3$.

В разделе 1.5 рассмотрено аппаратурное оформление процессов направленной кристаллизации TiAl сплавов. Основными технологиями изготовления турбинных лопаток являются литьё по выплавляемым моделям и центрифужное литьё в атмосфере инертного газа. Однако, литейные технологии малоэффективны с точки зрения контроля и воспроизводимого поддержания локальных тепловых условий на фронте кристаллизации, что часто приводит к браку готовых изделий по микроструктуре и пористости. Более перспективным является метод направленной кристаллизации, позволяющий создавать и прецизионно контролировать

[14] Dimiduk D., там же

условия на кристаллизационном фронте. Проанализированы различные модификации метода Бриджмена, в том числе применённые для кристаллизации NiAl и TiAl-сплавов в странах Евросоюза. Для выполнения исследовательских работ выбран метод ВНК с электронным управлением тепловым полем (power-down process), а также метод индукционной БЗП, обладающий наибольшей технологической чистотой и высоким температурным градиентом.

В разделе 1.6 в результате анализа литературы по TiAl-сплавам второго поколения (TNB-сплавам) Ti-45Al-8Nb-0.5(B,C), Ti-44Al-8Nb-1B и Ti-46Al-8Ta (ат.%), определены целевые показатели свойств разрабатываемого материала[10], контролируемые в диссертационной работе. Приведенные в таблице 1 базовые показатели являются приемлемыми с точки зрения соответствия зарубежным пилотным аналогам.

Таблица 1 – Современный уровень достигнутых кратковременных свойств экспериментальных сплавов на основе γ-TiAl

| | |
|---|---|
| Плотность, г/см$^3$ | не более 4,2 |
| Предел прочности при комнатной температуре ($\sigma_{max}^{20}$), МПа | не менее 1000 |
| Предел текучести при комнатной температуре ($\sigma_{0.2}^{20}$), МПа | не менее 500 |
| Предел прочности при 700 $^0$C ($\sigma_{max}^{700}$), МПа | не менее 500 |
| Предел прочности при 900 $^0$C ($\sigma_{max}^{900}$), МПа | не менее 200 |
| Относительное удлинение при комнатной температуре ($\delta^{20}$), % | не менее 1,0 |
| Максимальная деформация на сжатие (осадку) при комнатной температуре ($\varepsilon^{20}_{max}$,%) | не менее 20 |

В разделе 1.7 по литературным данным рассмотрена технология модификации микроструктуры литых сплавов TiAl(Nb) и TiAl(Ta) с помощью «массивной» γ-трансформации, как пример удачного способа формирования мелкозернистой структуры и сбалансированных свойств γ-TiAl интерметаллидов методами термообработки.

В разделе 1.8 приведены принципы создания, формирования структуры при термообработках, и свойств экспериментальных β-стабилизированных TiAl-сплавов третьего поколения. Инновационные гамма-титаналюминиды (TNM-сплавы) содержат 42-46 ат.% алюминия, и в качестве лигатур в сумме до 10 ат.% переходные металлы, стабилизирующие первичную β-Ti фазу (известную в низкотемпературном упорядоченном состоянии как B2-фаза с решёткой ОЦК). Помимо обязательного Nb, могут использоваться такие β-стабилизаторы, как Mo, Ta, Zr, Cr, W, V. Их применение приводит к сохранению в затвердевшем сплаве относительно малой объёмной фракции третьей, стабилизированной остаточной B2-фазы на основе ОЦК решётки, пластичной при высоких температурах. Исторически впервые был использован молибден, имеющий высокую β-стабилизирующую активность (отсюда аббревиатура TNM = TiAl-Nb-Mo)[15]. Влияние β-стабилизаторов на

[15] Clemens H., Mayer S. Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys // Adv. Eng. Mater. 2013. V.15. No.4. P.191-215

трансформацию фазовой диаграммы легированного материала впервые было изучено именно на примере сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo (ат.%)[16]. Разработка нового поколения TiAl-интерметаллидов направлена на решение проблемы недостаточной механической пластичности при комнатной температуре; прочности и стойкости изделий при высоких температурах, а также адаптации режимов термомеханической обработки (прокатки, горячего прессования) сплавов к возможностям промышленного металлообрабатывающего оборудования.

Во **второй главе** описан созданный лабораторный технологический стенд (низкоинерционная высокотемпературная электропечь-реактор) с резистивным плоским нагревателем. Рассмотрены области применения стенда и решаемые с его помощью материаловедческие задачи. В таблице 2 приведены конструктивные и эксплуатационные характеристики стенда, установленные при его испытаниях[17].

Таблица 2 - Спецификация специализированного высокотемпературного стенда.

| Характеристика | Единица измерения | Значение (обозначение) |
|---|---|---|
| Материал корпуса камеры (реактора) | | кварц, сапфир |
| Длина камеры (реактора) | мм | 800 |
| Внутренний диаметр реактора | мм | 85 |
| Материал нагревателя | | SiC/графит |
| Посадочное место на нагревателе для установки тигля | $мм^2$ | 30×30 |
| Параметр чистоты используемого аргона (точка росы)* | $^0C$ | - 70 |
| Предельная температура нагревателя в среде аргона | $^0C$ | 2400 |
| Ресурс непрерывной работы нагревателя при предельной температуре в среде высокочистого аргона | ч | 80 |
| Регулируемый расход аргона через проточный реактор | л/ч | 0÷500 |
| Постоянное рабочее напряжение на нагревателе | В | 6 |
| Регулируемый ток питания нагревателя | А | 0÷1000 |
| Мощность нагревателя при предельной температуре | кВт | 5.2 |
| Точность контроля пирометрической температуры | $^0C$ | ± 20 |
| Скорость нагревания теплового узла при проведении тестов | $^0C/с$ | 1.5÷2.0 |
| Скорость регулируемого охлаждения (закалки) образцов | $^0C/с$ | 5÷20 |

* Возможно также применение технологических атмосфер He, $H_2$ и форвакуума до $10^{-2}$ атм.

[16] Schwaighofer E., Clemens H., Mayer S. et al. Microstructural design and mechanical properties of a cast and heattreated intermetallic multi-phase γ-TiAl based alloy // Intermetallics. 2014. V.44. P.128-140

[17] Картавых А.В., Чинаров В.В. Стенд для высокотемпературного тестирования материалов и его применение в металлургии жаропрочных интерметаллидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т.76. №7. С. 36-41. http://zldm.ru/content/article.php?ID=992

В **третьей главе** с использованием стенда проведены исследования химической совместимости сплава Ti-46Al-8Nb с тигельной бескислородной спецкерамикой AlN и BN методом изохронных выдержек расплава в течение 5, 12 и 25 мин. при $1670^0$C в тестовых тиглях-лодочках и закалки струёй Ar. BN неприменим в металлургии TiAl-сплавов вследствие образования фазы $Ti_2AlN$ в слитке за счёт избирательной реакции с основной $\alpha_2$-$Ti_3Al$ фазой:

$$Ti_3Al + BN \rightarrow Ti_2AlN + TiB \quad (2)$$

Напротив, применение тиглей из AlN перспективно. На поверхности контакта тигель/расплав происходит реакция образования твёрдого покрытия TiN:

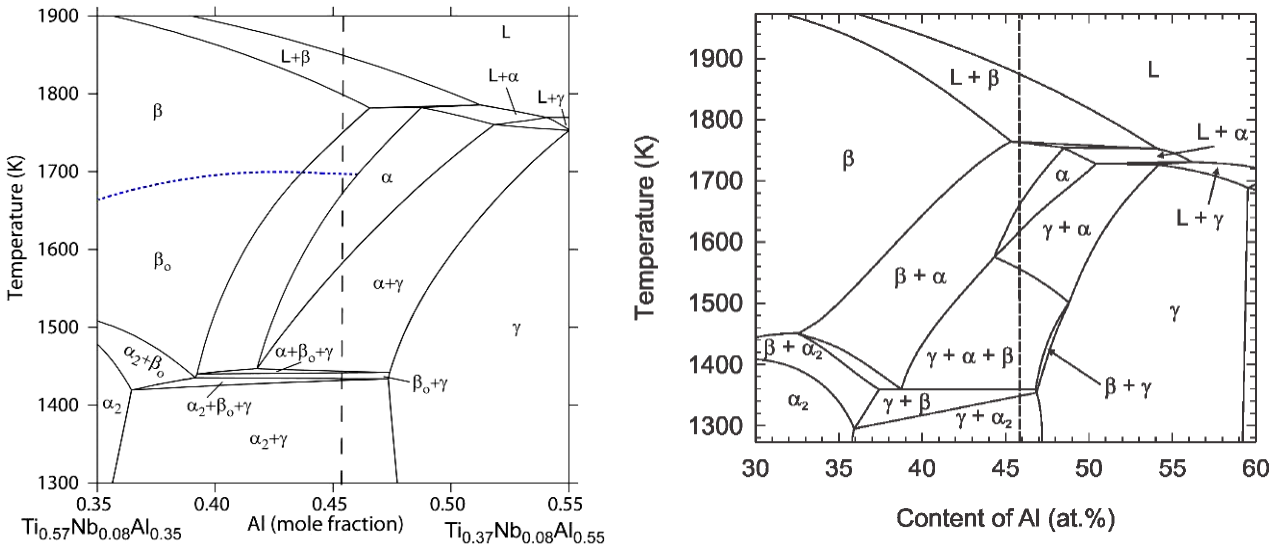
$$AlN\ (тв.) + Ti\ (расплав) \rightarrow TiN\ (тв.) + Al\ (расплав) \quad (3)$$

Диффузионный барьер TiN затрудняет проникновение азота и остаточного кислорода из пор тигля в расплав. Кроме того, между стенкой тигля и TiN при медленной термической диссоциации AlN непрерывно образуется слой расплавленного Al, действующего как геттер остаточного кислорода. Оксидные частицы в слитках отсутствуют, однако в сплаве после 25-минутной выдержки в 300-микронной придонной области обнаружены единичные частицы микровыделений двух нитридных фаз $(Ti,Al)_xN_y$ и NbN. Уровень кислородного загрязнения слитка составил 600 и 1100 масс.ppm при выдержке расплава в тигле 12 и 25 мин., соответственно. Полученные результаты защищены патентом РФ.

В **четвёртой главе** изложены результаты экспериментальной проверки альтернативных расчётных фазовых диаграмм состояния Ti-Al-Nb, известных из литературы (рисунок 2). Установлено, что первичной кристаллической фазой сплава Ti-46Al-8Nb (ат.%) в диапазоне температур ликвидус-солидус является β(Ti). Выявлена важнейшая фундаментальная особенность сплава Ti-46Al-8Nb, состоящая в близкорасположенном про-перитектическом характере равновесного кристаллизационного пути L→L+β(Ti)→β(Ti). Методом высокотемпературной дилатометрии доказана адекватность и применимость диаграммы Витусевича (рисунок 2а) для разработки технологических процессов.

В **пятой главе** изложены принципы и математическая модель вертикальной направленной кристаллизации TiAl-интерметаллидов. В разделе 5.1 приведены технические данные трёхсекционных трубчатых печей Nabertherm-3000, ТЕМ 01-3М с электронным управлением мощностью нагревателей (тепловых зон) (рисунок 3). Метод является более гибким и прецизионным по сравнению с классическим методом Бриджмена. Он позволяет в широких пределах варьировать форму исходного температурного профиля (величину температурного градиента) вдоль слитка по любому нелинейному закону, а также задавать любой закон изменения внешнего теплового поля путём варьирования скоростей нагрева/охлаждения независимых секций нагревателя. В едином кристаллизационном процессе можно изменять локальные условия роста кристаллитов на фронте затвердевания

(как осевой градиент температуры $G_{ax}$, так и скорость кристаллизации V), руководствуясь результатами численного моделирования.




а б

Рисунок 2 – Альтернативные расчетные сечения-изоплеты тройной диаграммы Ti-Al-Nb для 8 ат.% Nb по данным[18] (а) и[19] (б). Штриховой линией отмечен путь фазовых трансформаций сплава Ti-46Al-8Nb. Отметим фундаментальные противоречия в определении механизма кристаллизации сплава как β-однофазного (а) и перитектического (β+α)-двухфазного (б).

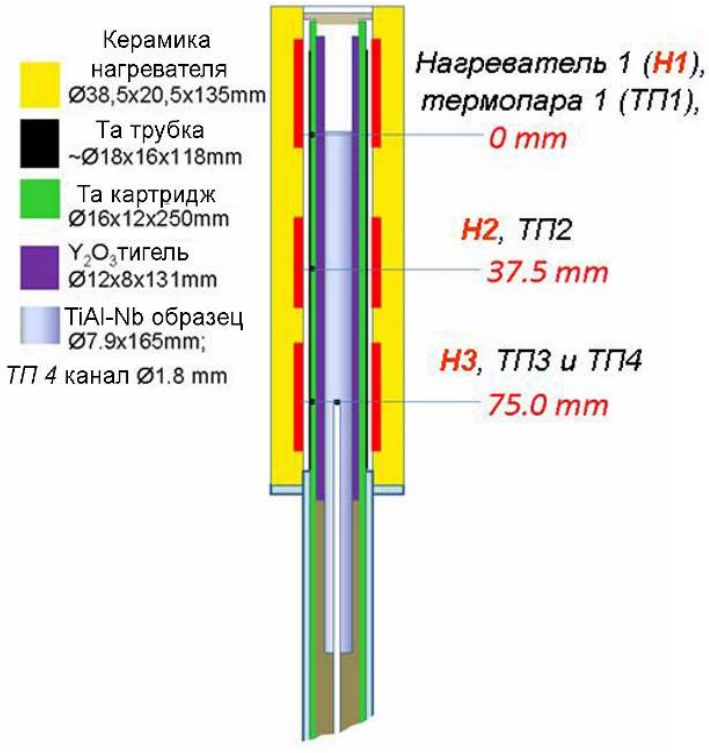



Рисунок 3 – Схема теплового узла установки ТЕМ 01-3М с расположением образца TiAl(Nb), нагревательных секций (*Н1-Н3*) и термопар (*ТП1-ТП4*). Их координаты даны относительно верхнего («горячего») торца образца. Образец кристаллизуется снизу вверх.

Вспомогательная термопара *ТП4* введена в осевой канал образца с его «холодной» стороны и ограничивает нижнюю координату расчетно-модельной области кристаллизационной системы. Её показания используются при моделировании для определения текущих температурных условий на нижней границе модельной области.

[18] Witusiewicz V.T., Bondar A.A., Hecht U., Velikanova T.Ya. The Al–B–Nb–Ti system IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems // J. Alloys Compd. 2009. V. 472. № 1-2. P.133-161.

[19] Saunders N. TiAl data, thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multicomponent TiAl alloys. 2007. Guilford: Thermotech Ltd. Surrey Technology Centre. 406 p.

В разделе 5.2 представлена математическая модель и алгоритм численного моделирования гидродинамики расплава и тепломассопереноса в активных зонах установок в режиме реального времени. Приведены теплофизические свойства твёрдого сплава Ti-46Al-8Nb и его расплава, использованные в расчётах. Моделирование проведено в среде программного пакета GIGAN[20], разработанного в ГНЦ РФ ФЭИ, г. Обнинск с использованием компьютерного кластера ФЭИ. Модель описывает процесс тепломассопереноса при затвердевании расплава в среде с двухфазной переходной областью (mushy zone) L+β(Ti). Численно решается задача Стефана с двумя границами: «твердая фаза – переходная двухфазная зона» и «двухфазная зона – жидкая фаза», с учетом конвекции в расплаве и в двухфазной зоне. В расплаве решаются уравнения Навье-Стокса в приближении Буссинеска. Двухфазная зона моделируется пористой средой «жидкость+твёрдая фракция» (уравнением Козени-Кармана). Модель позволяет выполнить картирование температурных полей в системе «расплав/слиток» в зависимости от времени процесса; получать распределение векторов и скоростей гидродинамических течений в расплаве; исследовать ликвацию компонентов (например, Al); отслеживать эволюцию переходной двухфазной зоны (mushy zone) и динамику затвердевания системы «расплав/слиток» Ti-Al-Nb при различных виртуальных операционных режимах.

В **шестой главе** исследован эффект локальной перитектической макросегрегации сплава Ti-46Al-8Nb в слитках ВНК, проведено его численное моделирование и установлен механизм возникновения. Сегрегация проявляется в форме «канала», обогащённого алюминием на 1-1.5 ат.% и локализованного по геометрической оси слитка (рисунок 4). В этой зоне кристаллизация расплава происходит по перитектическому механизму L→L+β→β+α. Для возникновения эффекта локального аккумулирования Al в расплаве, достаточного для достижения перитектического состава (47 ат.% согласно верифицированной диаграмме состояния, рисунок 2а), необходимо одновременное совпадение ряда условий. Они таковы:

(1) наличие устойчивого радиального градиента температуры $G_R$ вблизи текущей изотермы ликвидус (1570 $^0$C), когда температура в центре поперечного сечения расплава выше, чем на его периферии;
(2) коэффициент распределения Al меньше единицы ($k_S$=0.923 при температуре ликвидус);
(3) формирование устойчивой одиночной конвективной ячейки в расплаве;
(4) стабильный ламинарный характер потоков в колонне расплава.

[20] Гинкин В. Численное моделирование процессов кристаллизации расплавов и растворов. Монография. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2016. 209 с.

Механизм обогащения центральных областей колонны расплава алюминием при его оттеснении на фронте затвердевания и захвате осевым восходящим конвективным потоком изображён на рисунке 5.

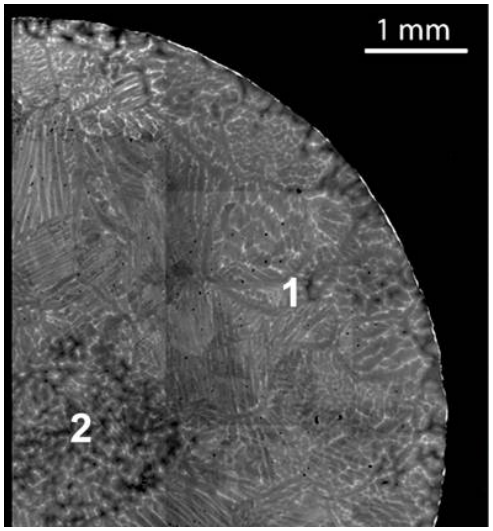



Рисунок 4 – Поперечное сечение слитка Ti-46Al-8Nb после ВНК с областью осевой перитектической структурно-композиционной макросегрегации по данным РЭМ. В кольцевой области (1) сплав кристаллизуется по схеме L→β, в центральной области (2) по схеме L→β+α.

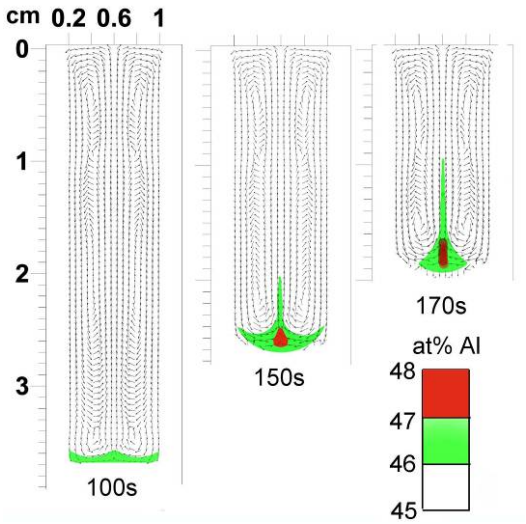



Рисунок 5 – Векторное поле конвективных течений в колонне расплава Ti-46Al-8Nb для избранных моментов времени ВНК. Оттеснённые от фронта кристаллизации и стратифицированные области расплава, обогащённые Al, наложены на картину гидродинамических потоков. Область с концентрацией Al 46÷47 ат.% показана зелёным цветом, выше 47 ат.% - красным.

Осевая ликвация является следствием фундаментальных свойств сплава (близости его номинального состава к перитектике) и параметров процесса ВНК, т.е. она является аппаратурно-зависимым эффектом. Из 4 необходимых условий её возникновения только условие (2) ($k_S<1$) является фундаментальным и неуправляемым, остальные являются управляемыми производными от параметров теплового поля. Управление величиной $G_R$ возможно путём тонкой «подстройки» скорости охлаждения нагревателей. Результирующее разрушение единой конвективной ячейки приводит к дезинтеграции стратифицированного обогащённого Al осевого потока в расплаве, и к предотвращению ликвации.

В **седьмой главе** установлены зависимости между условиями кристаллизации и формированием первичных микроструктур различного типа в Ti-46Al-8Nb. Определены условия возникновения структурно-морфологического перехода (Columnar-to-Equiaxed Transition, CET) в образцах при ВНК с привлечением структурной диаграммы Ханта[21]. Смена морфологического типа первичного зерна (рисунок 6а) происходит при критических термодинамических условиях на межфазном фронте: а именно при локальной скорости

затвердевания $(2.0\div2.3)\times10^{-2}$ см/с и осевом градиенте температуры $G_{ax}$ 13÷15 $^0$C/см. При докритических значениях $V<2.0\times10^{-2}$ см/с и текущем $G_{ax}>15$ $^0$C/см в слитках формируется столбчатая микроструктура (рисунок 6б). При сверхкритических значениях $V>2.3\times10^{-2}$ см/с, $G_{ax}<13$ $^0$C/см формируется микроструктура равноосно-зернистого типа (рисунок 6в).

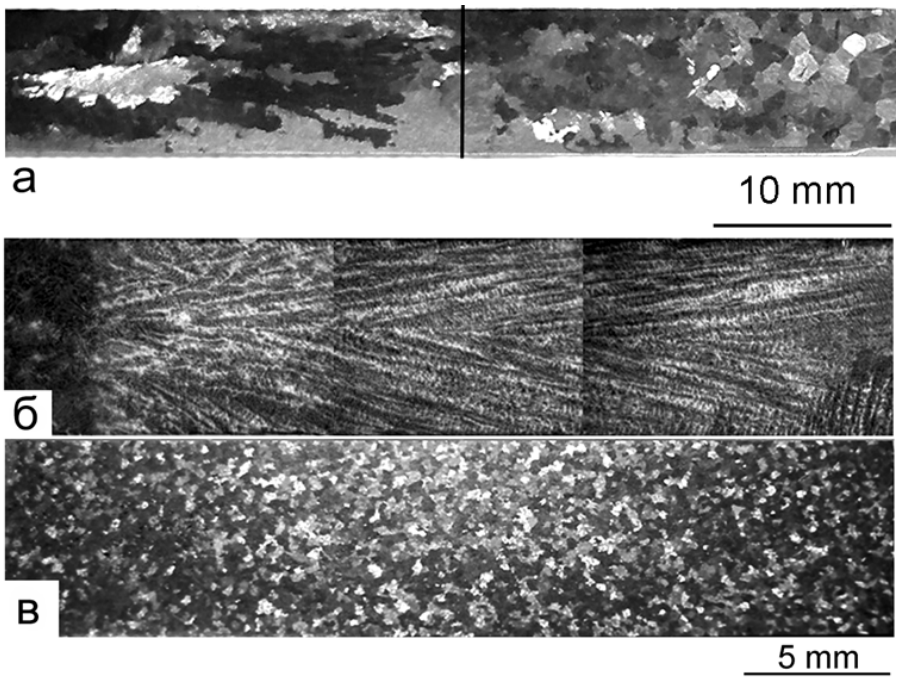



Рисунок 6 – (а) Структурно-морфологический переход (СЕТ) в продольном сечении образца Ti-46Al-8Nb, сформированный при целенаправленном изменении V и $G_{ax}$; (б) ориентированная столбчатая и (в) равноосно-зернистая первичные структуры, полученные методом ВНК[22].

В **восьмой главе** проведены эксперименты по легированию базового сплава Ti-46Al-8Nb бором с применением лигатуры $TiB_2$ и последующей ВНК состава Ti-44Al-7Nb-2B (ат.%). В слитках получена мелкозернистая микроструктура со средним диаметром зерна 120 мкм и малым разбросом его размерных характеристик (рисунок 7а,б). Исходная лигатура $TiB_2$ была полностью растворена и подверглась ре-преципитации с образованием микрокристаллов моноборида (Ti,Nb)B с орторомбической структурой B27, символом Пирсона oP8 и пространственной группой симметрии Pnma, действующих как случайно распределённые точечные затравки для искусственной нуклеации (зарождения) зёрен первичной твёрдой фазы β-Ti. По данным Оже-спектрометрии частицы-нуклеанты являются твёрдым раствором на

[21] Hunt J.D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic // Mater. Sci. Engineering. 1984. V.65. №.1. P.75-83.

[22] Kartavykh A.V., Tcherdyntsev V.V., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D. Microstructure engineering of TiAl-based refractory intermetallics within power-down directional solidification process // J. Alloys Compd. 2014. V.586. P. S180-S183

основе TiB с эквиатомным замещением Ti атомами Nb. Обоснована и опубликована[23] гипотеза о способности ниобия формировать непрерывный ряд твёрдых растворов в преципитатах TiB по схеме $TiB+Nb \rightarrow Ti_{(1-x)}Nb_xB$, вплоть до изоморфного замещения $TiB \rightarrow NbB$. Степень замещения зависит от концентраций Nb, B в расплаве, тепловых и кинетических режимов затвердевания сплава. Микрокристаллы (Ti,Nb)B с различным соотношением Ti/Nb обладают разной поверхностной энергией. Как следствие, замещение атомов Ti на Nb в TiB приводит к ухудшению нуклеационной способности боридов в TiAl-расплавах. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке принципов инженерии микроструктуры Nb-содержащих сплавов с участием бора. По результатам исследований автор пришёл к необходимости разработки более сложных составов борсодержащих сплавов, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками. В последующих главах к разработке принята система более высокого ранга с β-стабилизирующими добавками Cr и Zr, а также с легированием РЗЭ (лантаном).

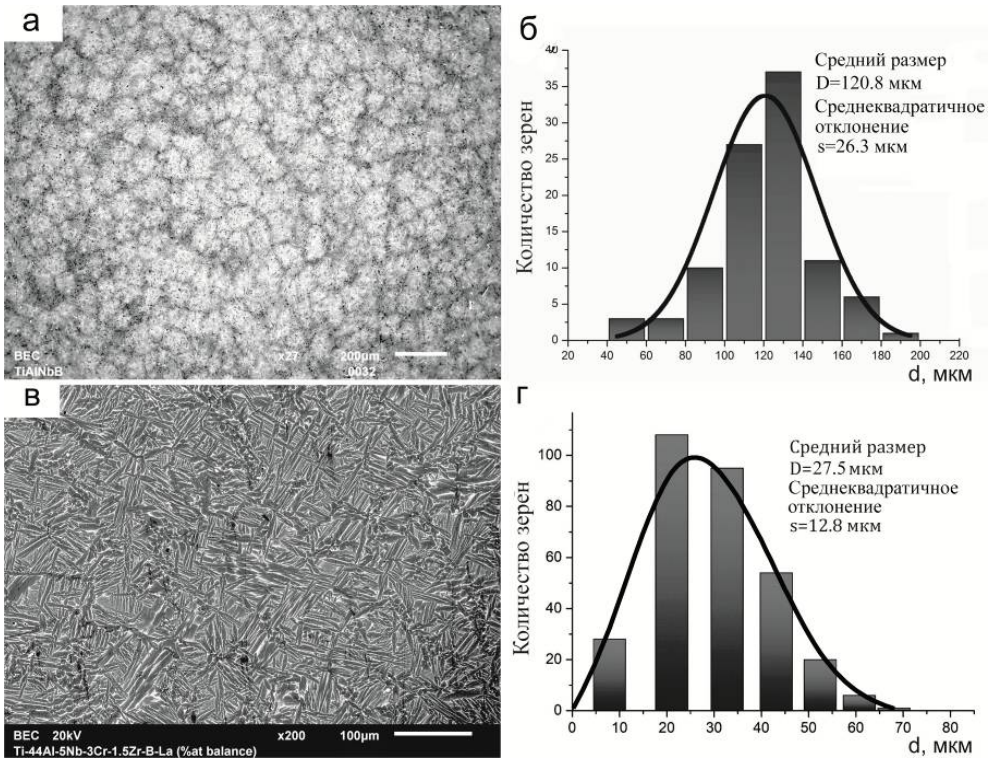



Рисунок 7 – Изотропные мелкозернистые микроструктуры сплавов по данным РЭМ, и функции распределения их зёрен по диаметру:
(а, б) - Ti-44Al-7Nb-2B (ат.%), с микролегированием $TiB_2$[24];
(в, г) - Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-1B-0.17La (ат.%), с микролегированием $LaB_6$[25].

[23] Kartavykh A.V., Gorshenkov M.V., Tcherdyntsev V.V., Podgorny D.A. On the state of boride precipitates in grain refined TiAl-based alloys with high Nb content // J. Alloys Compd. 2014. V.586. P. S153-S158

[24] Kartavykh A.V., Tcherdyntsev V.V., Gorshenkov M.V. et al. Tailored microstructure creation of TiAl-based refractory alloys within VGF solidification // Mater. Chem. Phys. 2013. V.141. No.2-3. P.643-650

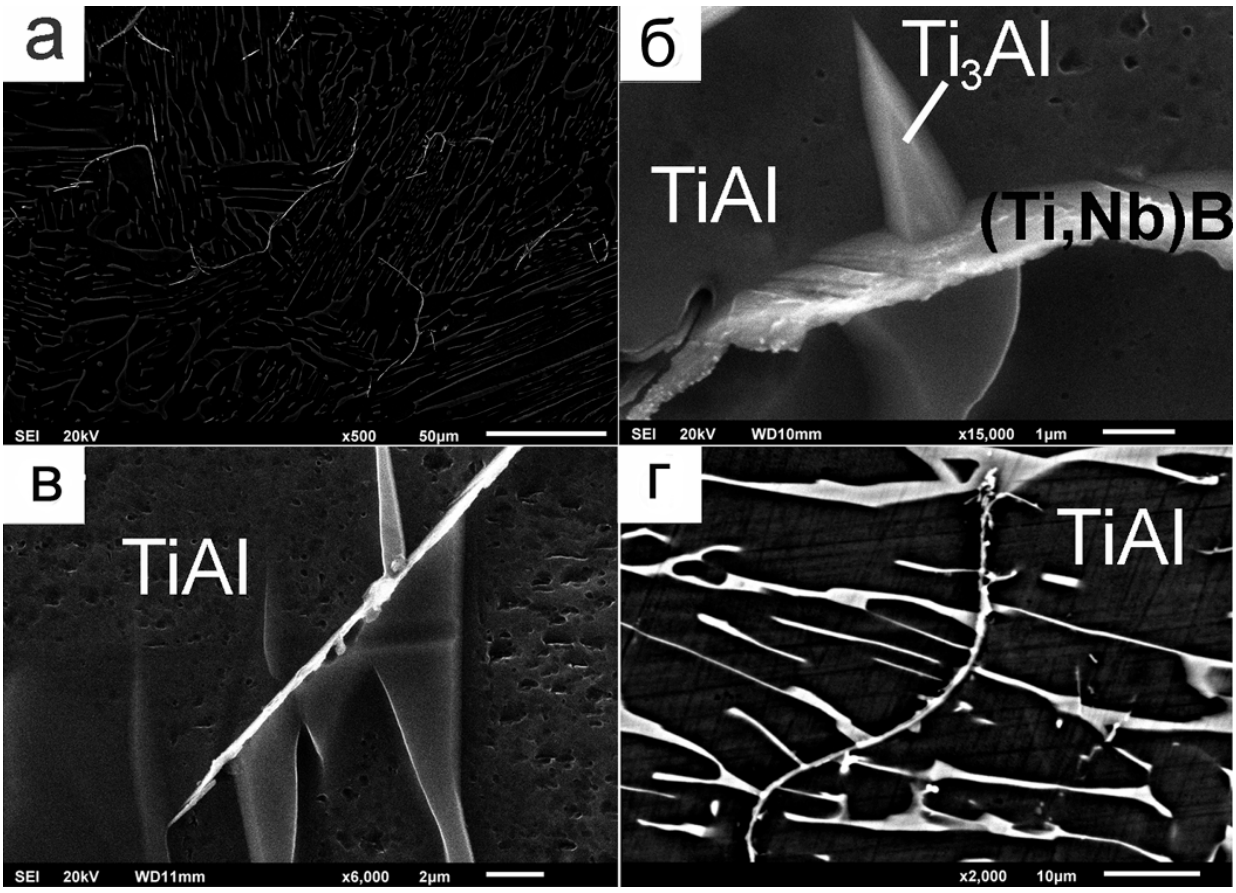



Рисунок 8 – «Ленточные» бориды в сплаве TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La (а) и три последовательные стадии формирования ультра-мелкодисперсной вторичной микроструктуры: элементарный акт зарождения $\alpha_2$-$Ti_3Al$-фазы на грани боридной колонии (б); развитие $\alpha_2$-ламелей и их прорастание через матрицу γ-TiAl фазы (в); формирование новой межгранулярной границы боридной частицей, окружённой $\gamma+\alpha_2$ субструктурой внутри разделённых зёрен (г)[25].

В **девятой главе** описано изготовление β-стабилизированных экспериментальных сплавов с номинальными составами Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (базовый); Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La; Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La (ат.%) методом электронно-лучевой плавки с микролегированием расплава гексаборидом лантана $LaB_6$. Работа выполнена в сотрудничестве с ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины, г. Киев. В экспериментах впервые получена ультра-мелкодисперсная микроструктура сплавов TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La со средним диаметром структурного зерна 30 мкм, и низким (320 масс.ppm, таблица 3) содержанием растворённого кислорода благодаря совместному действию бора и лантанового внутреннего геттера. Повышенная эффективность $LaB_6$ относительно $TiB_2$ видна на рисунке 7 при сравнении дисперсности микроструктур TiAl(Nb)B и TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La. Различия микроструктур

[25] Kartavykh A.V.,Gorshenkov M.V.,Podgorny D.A.Grain refinement mechanism in advanced γ-TiAl boron-alloyed structural intermetallics: The direct observation // Mater. Lett. 2015. V.142. P. 294-298

связаны с разными механизмами фазообразования. В системе TiAl(Nb) точечные бориды (Ti,Nb)B действуют как затравки первичной фазы β(Ti). В образцах TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La бориды выявляются РЭМ в виде волокнообразных (или ленточных, ribbon-like) образований. В системе TiAl(Nb,Cr,Zr) они проявляют активность в низкотемпературной области фазовой диаграммы $\alpha_2+\gamma$. Здесь они являются центрами зарождения фазы $\alpha_2$-$Ti_3Al$, прорастающей далее в виде псевдо-ламелей (laths) сквозь матрицу основной γ-TiAl фазы (рисунок 8). Особый механизм фазо- и структурообразования в β-стабилизированном сплаве, инициируемый боридами, исследован и опубликован с участием автора впервые[25]. С учётом данных Оже-спектрометрии, природа ленточных боридов в сплавах TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La определена как твёрдый раствор на основе TiB с замещением атомов Ti на ⅓ атомами Nb.

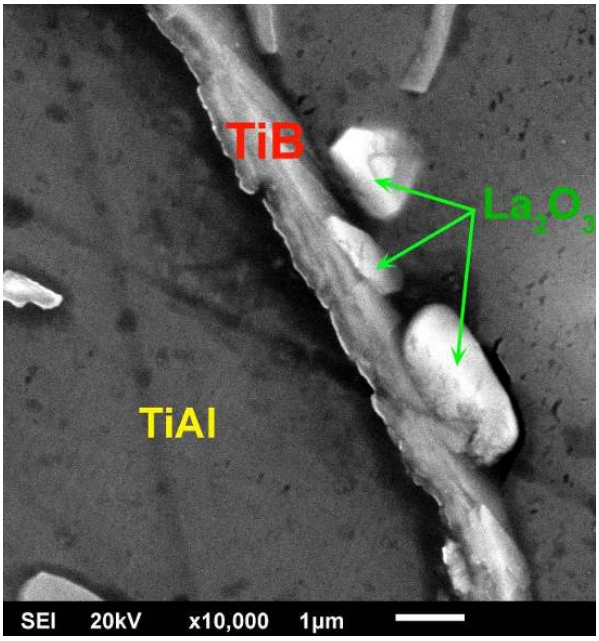



Рисунок 9 – Гранулы $La_2O_3$, расположенные на поверхности колонии боридов в результате их совместного образования (со-преципитации) в образце Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La. Данные РЭМ[26].

Таблица 3 – Эффективность геттерирования кислорода в сплавах TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La [26]

| Состав, ат.% | Содержание La, ат.% | Содержание растворённого кислорода, масс.ppm |
|---|---|---|
| Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr | 0 | 1210 |
| Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La | 0.07 | 430 |
| Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La | 0.17 | 320 |

[26] Kartavykh A.V., Asnis E.A., Piskun N.V. et al. Lanthanum hexaboride as advanced structural refiner/getter in TiAl-based refractory intermetallics // J. Alloys Compd. 2014. V.588. P. 122-126.

Экстракция и химическое связывание (геттерирование) растворённого кислорода, приводящее к снижению его концентрации в матрице сплава (таблица 3), приводит к локальному высаживанию (преципитации) микрогранул оксида лантана $La_2O_3$. Они имеют размер 1-2 мкм и располагаются на поверхности боридов (Ti,Nb)B (рисунок 9). Это следствие одновременного формирования (со-преципитации) частиц боридной и оксидной фаз в расплаве в соответствии со следующей суммарной реакцией:

$$2LaB_6 + 12Ti + 3O + (Nb) \rightarrow 12(Ti,Nb)B\downarrow + La_2O_3\downarrow. \quad (4)$$

Процесс геттерирования кислорода $2La+3O \rightarrow La_2O_3\downarrow$ вероятно продолжается и в твёрдом сплаве после формирования основных интерметаллических фаз. Во время твёрдотельных трансформаций при охлаждении слитка остаточный кислород оттесняется из γ-структуры в $\alpha_2$-регионы. С этой точки зрения интересны нано-преципитаты, которые обнаруживаются методом ПЭМ в образцах с $LaB_6$-легированием. Имея диаметр 10-30 нм, и располагаясь в пограничной зоне $\alpha_2$-ламелей, эти наночастицы могут быть выделениями $La_2O_3$, которые формируются при геттерировании остаточного кислорода в насыщенных областях $\alpha_2$-фазы[26].

**Десятая глава** посвящена применению индукционной бестигельной зонной плавки к инженерии структуры и свойств TiAl-интерметаллидов. При вертикальной направленной кристаллизации TiAl-сплавов в тигле методом управляемого теплового поля максимально достигнутая нами величина осевого температурного градиента $G_{ax}$ составляет 45-50 $^0$C/см. В системе Ti-46Al-8Nb (ат.%) она способна привести к ориентации первичной структуры сплава при формировании столбчатых зёрен, вытянутых в направлении кристаллизации (рисунок 6б). В итоге получаем микроструктуру, состоящую из вытянутых ламельных колоний, внутри которых ламели ($\alpha_2$-$Ti_3Al$+γ-TiAl) направлены случайным образом, несогласованно с колонией-соседом. Применение технологии БЗП с узкой зоной позволяет значительно повысить $G_{ax}$ вблизи фронта затвердевания. Индукционная БЗП применена с участием диссертанта впервые к β-стабилизированному сплаву Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (ат.%) в работах[27] и[28].

[27] Kartavykh A.V., Asnis E.A., Piskun N.V. et al. Microstructure and mechanical properties control of γ-TiAl(Nb,Cr,Zr) intermetallic alloy by induction float zone processing // J. Alloys Compd. 2015. V.643. P.S182-S186.

[28] Kartavykh A.V., Asnis E.A., Piskun N.V. et al. A promising microstructure/deformability adjustment of β-stabilized γ-TiAl intermetallics // Mater. Lett. 2016. V.162. P. 180-184.

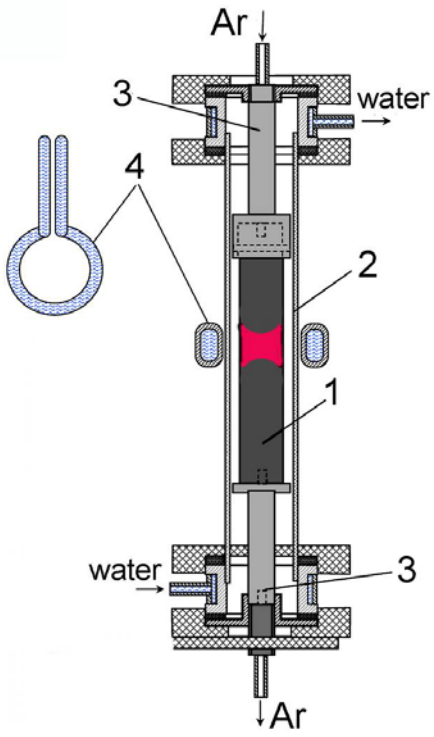



Рисунок 10 – Схема лабораторной установки индукционной БЗП [27]:

1 - образец TiAl(Nb,Cr,Zr) в процессе его зонной перекристаллизации снизу вверх в потоке высокочистого аргона;

2 - кварцевая труба с внутренним диаметром 20 мм;

3 – держатели образца, обеспечивающие его вращение;

4 – водоохлаждаемая петля индуктора, обеспечивающая образование узкой зоны расплава и перемещаемая со скоростью V вдоль слитка.

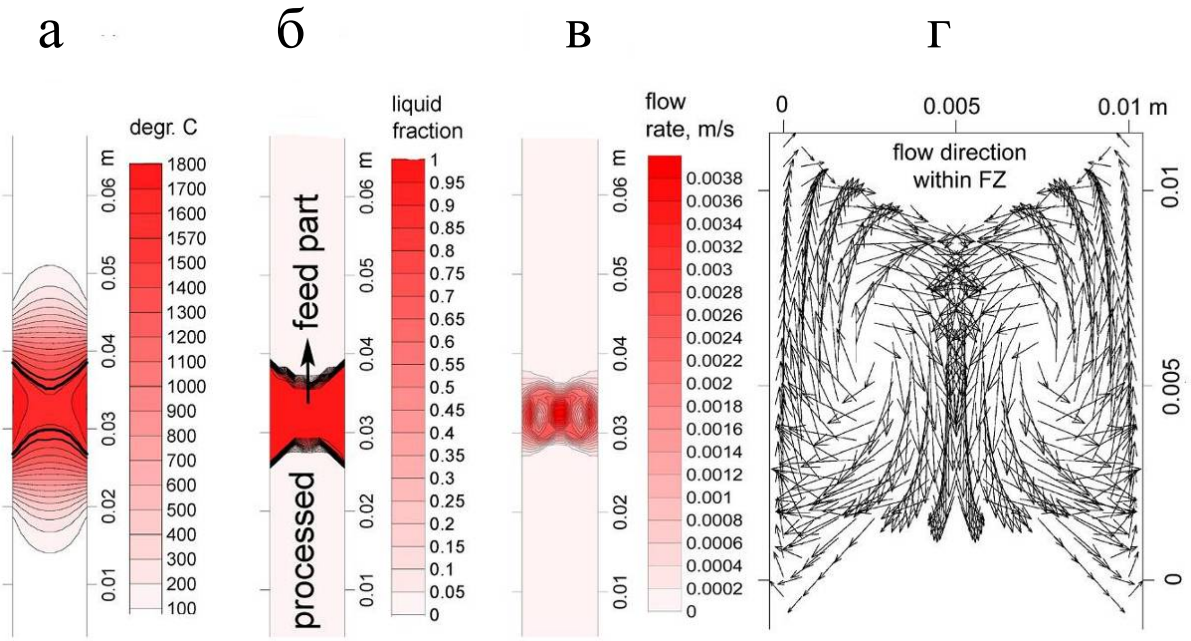



Рисунок 11 – Примеры численного моделирования процессов тепломассопереноса в зоне нагрева образца TiAl(Nb,Cr,Zr) при БЗП: (а) – изолинии полей температур; (б) – фракция расплава; (в) – изолинии скорости течения расплава; (г) – векторное поле гидродинамических течений в расплавленной зоне [27].

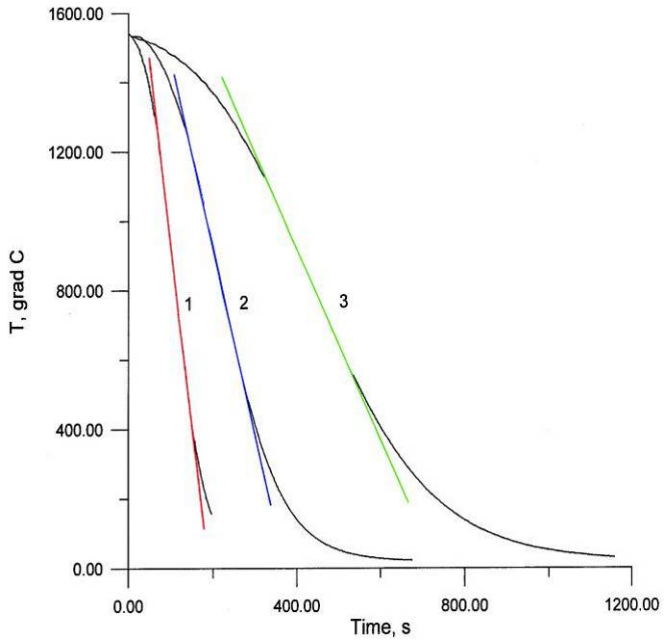



Рисунок 12 – Кривые охлаждения перекристаллизованного сплава при разных скоростях движения индукционного нагревателя V:
1 – 300 мм/ч,
2 – 150 мм/ч,
3 – 75 мм/ч.
Данные математического моделирования.




Рисунок 13 – Слиток TiAl(Nb,Cr,Zr) после БЗП с индикацией позиций проб, вырезанных для прочностных испытаний.

Схема лабораторной установки БЗП дана на рисунке 10. В работе использованы заготовки «сырого» синтезированного литого сплава в форме стержней Ø10×120 мм. Применялись следующие технологические режимы: мощность индуктора 700 В·А; частота тока индуктора 400 кГц; скорости перемещения зоны 75, 150 и 300 мм/ч; $G_{ax}$ на фронте кристаллизации 300 $^0$С/см. Режимы получены путём численной оптимизации по результатам проведённого математического моделирования. Примеры результатов численного моделирования даны на рисунках 11 и 12, а внешний вид типичного полученного методом БЗП слитка Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr – на рисунке 13.

Результатом сильного β-стабилизирующего легирования переходными металлами Nb, Cr, Zr является закономерное изменение фазовой диаграммы и схем твердотельных температурно-фазовых трансформаций сплава с участием фазы β(Ti)/B2 во всех технологически важных фазовых полях. Особенностями диаграмм TNM-сплавов являются расширение области первичной β(Ti) фазы в сторону Al и меньших температур, а также

сужение и сдвиг в сторону Al высокотемпературных областей α и (α+γ). Последняя особенность во многом определяет специфику образования микроструктуры Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr в сравнении с «обычными» композициями, включая прекурсор Ti-46Al-8Nb нового сплава. Механизм фазовых трансформаций TiAl(Nb,Cr,Zr) упрощённо описывается следующей последовательностью стадий:

$$\text{Расплав} \rightarrow \beta(\text{Ti}) \xrightarrow{\text{(а)}} \beta(\text{Ti})/\text{B2}+\alpha \xrightarrow{\text{(б)}} \text{B2}+\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}+\gamma\text{-TiAl} \qquad (5).$$

Стадия (б) характеризуется двумя кинетическими механизмами, протекающими в процессе БЗП неравновесно, и приводящими к формированию γ-зернистой и ($\alpha_2$-$Ti_3Al$+γ-TiAl)-ламельной субструктур, сосуществующих с остаточной стабилизированной B2-прослоечной фазой, расположенной вдоль границ разрушенных α-зёрен:

$$\alpha \rightarrow (\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}+\gamma\text{-TiAl})\text{-ламельн.} \qquad (6);$$

$$\text{B2} \rightarrow \gamma\text{-TiAl-зернист.} \qquad (7).$$

На рисунке 14а изображена микроструктура исходной отливки «сырого» Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr. Компоненты структуры состоят из трёх фаз: основной γ-TiAl (серая фаза), неосновной $\alpha_2$-$Ti_3Al$ (тёмно-серая), и стабилизированной фазы B2(β-Ti) (светлая фаза). Для сравнения на рисунке 14б дана ориентированная микроструктура того же сплава после БЗП, содержащая области аксиально-направленной ламельной $\alpha_2$-$Ti_3Al$+γ-TiAl текстуры (80% объёмн.), зернистой γ-TiAl фракции (15%), и 5% светлых межгранулярных прослоек β-Ti (B2) фазы. Таким образом, структурная формула сплава после БЗП, характеризующая отношения объёмных фракций составляющих субструктур, представлена как ($\gamma+\alpha_2$)/γ/B2=80:15:5. Ламельная текстура, состоящая из чередующихся ламелей γ-TiAl и $\alpha_2$-$Ti_3Al$ фаз субмикронной толщины, выстроенных вдоль направления высокотемпературного градиента, увеличена на рисунке 14г. Рисунок 14в представляет увеличенную пограничную область между ламельной и γ-зернистой фракциями, где видны детали структурного перехода и «демпфирующие» зёрна B2, пластичные при высоких температурах. Таким образом, в результате БЗП диспергирована и ориентирована микроструктура сплава при сохранении неизменного набора составляющих его фаз, т.е. выполнена целенаправленная инженерия микроструктуры сплава.

Структура после БЗП сформирована в поле высокого градиента температуры, способного «вытянуть» растущие $\alpha_2+\gamma$ ламели вдоль оси слитка при их образовании из α-фазы по реакции (6). γ-зернистая фракция образуется при трансформации B2-фазы по реакции (7), и расположена по бывшим границам α-зёрен, также вытянутых в направлении температурного градиента. Полнота протекания реакции (7) зависит от скорости охлаждения сплава после БЗП, а значит от скорости зонного прохода V (рисунок 12). Поэтому объёмное соотношение структурных фракций ($\gamma+\alpha_2$)/γ/B2 можно оптимизировать, изменяя скорость зонной плавки.

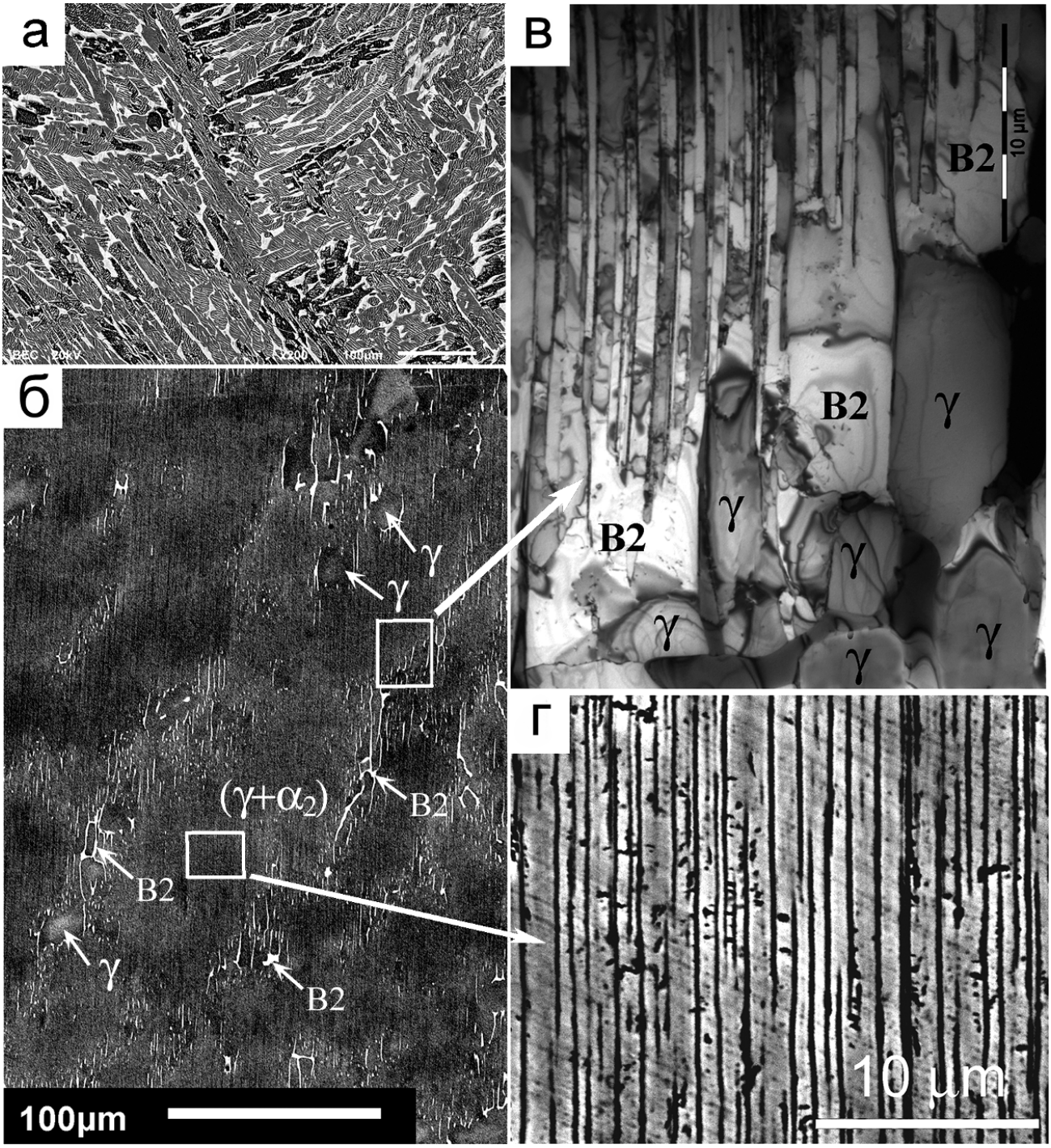



Рисунок 14 – (а) Микроструктура исходного литого сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr; (б) ориентированная микроструктура того же сплава после БЗП; (в) увеличенная пограничная область между ламельной и γ-зернистой фракциями с зёрнами прослойки B2, релаксирующими напряжения в областях с ламельной структурой при осевом нагружении; (г) увеличенная ламельная текстура, состоящая из чередующихся ламелей γ-TiAl и $\alpha_2$-$Ti_3Al$ фаз субмикронной толщины[28]. Изображения (а), (б), (г) получены методом РЭМ, (в) – методом ПЭМ.

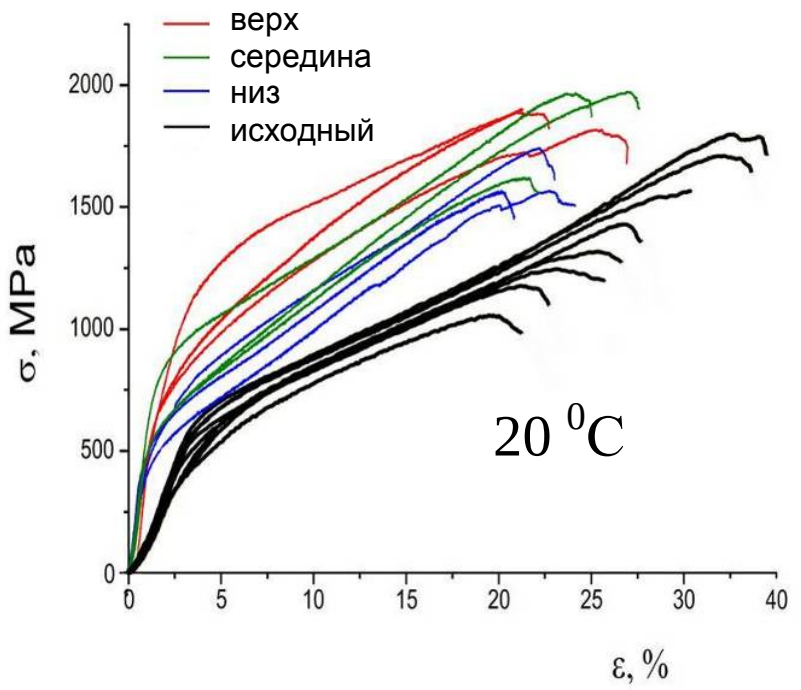



Рисунок 15 – Кривые одноосной деформации исходного синтезированного сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (чёрные), и сплава после структурной инженерии методом БЗП (цветные, для позиций тестовых проб в слитке, изображённых на рисунке 13) [27].

Полученная специфическая структура улучшает кратковременные пределы текучести ($\sigma_{0.2}$) и прочности ($\sigma_{max}$) сплава TiAl(Nb,Cr,Zr) при комнатной температуре (рисунок 15). При испытаниях на сжатие усреднённые значения $\sigma_{0.2}$ улучшены с 490 до 550 МПа, а $\sigma_{max}$ с 1410 до 1780 МПа, находясь в соответствии также с эффектом очистки материала от кислорода (1200 → 900 масс.ppm) в результате БЗП. Степень максимальной деформации $\varepsilon_{max}$ структурно-модифицированного сплава несколько ухудшилась (в среднем 22.8 % против 26.4 %). Однако значительно улучшился статистический разброс – относительное среднеквадратичное отклонение величины $\varepsilon_{max}$ (9.2 % против 17.5 %) в пределах слитка.

При испытаниях на растяжение при $20^0$C по двум пробам получены следующие усреднённые результаты: $\sigma_{0.2}$=837 МПа, $\sigma_{max}$=983 МПа, относительное удлинение $\delta^{20}$=1.45%.

Полученная структура улучшает высокотемпературные механические свойства сплава – кратковременный предел текучести, модуль Юнга и сопротивление ползучести, экспериментально определённые вплоть до температуры 1050 $^0$C (рисунок 16).

Структура после БЗП обладает повышенной прочностью и высоким сопротивлением ползучести за счёт объёмно-преобладающей ориентированной жёсткой ламельной фракции ($\alpha_2+\gamma$). Первые признаки ползучести под нагрузкой 200 МПа появляются при температуре выше 950 $^0$C.

Повышение пластичности и упругости сплава происходит за счёт двухфазных упругих ($\gamma$+B2) прослоек (рисунок 14в), релаксирующих напряжения в ламельных областях при внешнем нагружении. За счёт ограниченной упругой подвижности $\gamma$-зёрен в среде B2-фазы повышается температурный порог разрушения (межламельного растрескивания) сплава и,

таким образом, на 100-150 $^0$C может быть расширен температурный диапазон его конструкционного применения.

По принципу действия полученная трёхмерная ячеистая микроструктура напоминает эспандер – механическую конструкцию, сочетающую в своём составе жёсткие малодеформируемые области повышенной прочности, разделённые прослойками с повышенной упругостью и пластичностью.

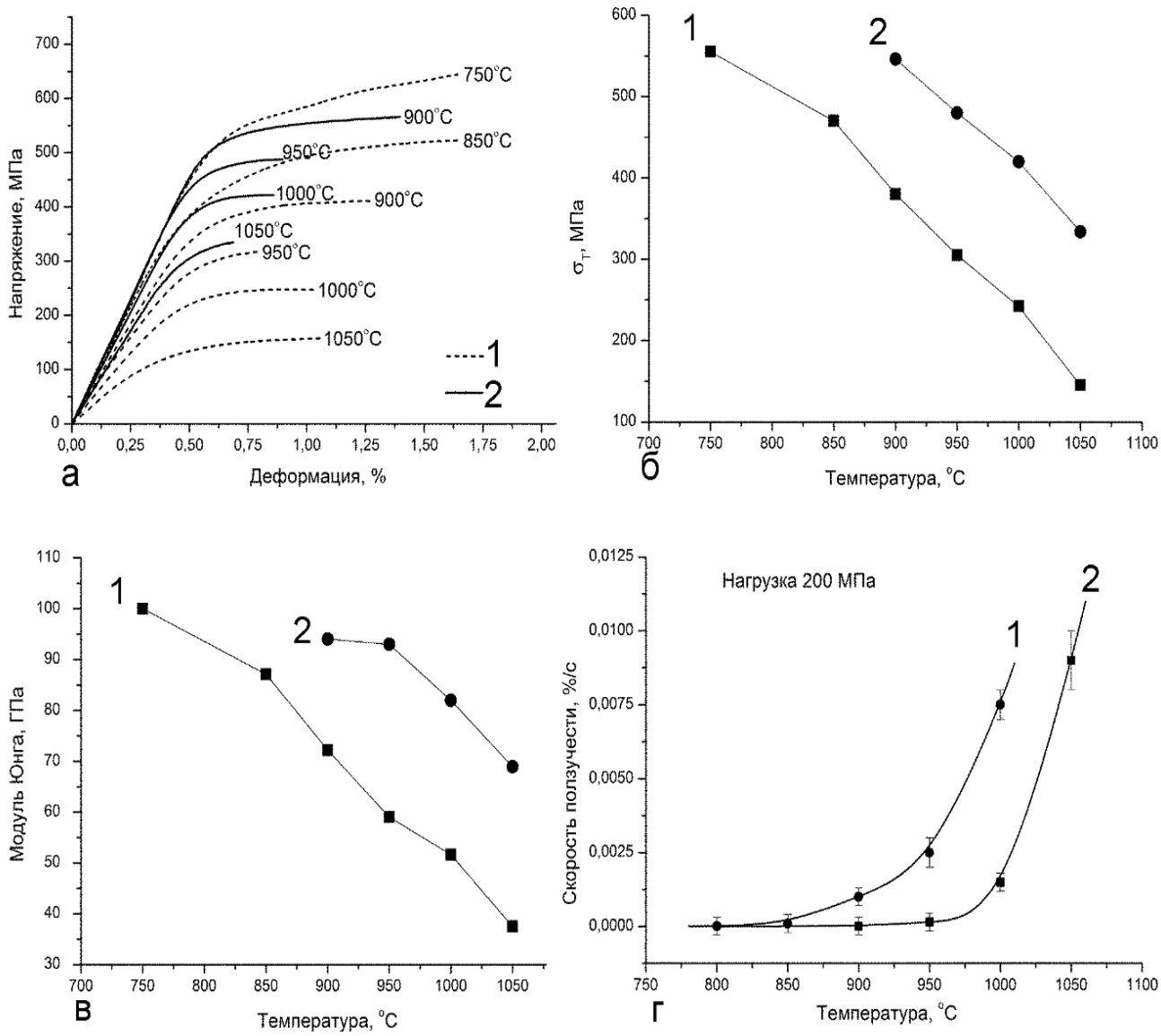



Рисунок 16 – Сравнительные температурные зависимости физико-механических свойств образцов сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, полученные при испытаниях на закалочно-деформационном дилатометре DIL805A/D [28]:

(а) кривые деформации; (б) предел текучести; (в) модуль упругости; (г) скорость ползучести при нагрузке 200 МПа. 1 – исходный литой сплав, 2 – сплав после БЗП.

В последней, **<u>одиннадцатой главе</u>** установлены окислительные процессы и физико-химические механизмы износа β-стабилизированных сплавов при трибологических испытаниях[29]. В условиях сухого трения в воздушной среде исследовано влияние микроструктуры и состава сплавов Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La и Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La (ат.%) на фрикционный износ, коэффициент «сухого» трения и трибохимию сопряжённых поверхностей при скольжении по эталону хромистой стали 40Х (с твёрдостью HRC 55), применяющейся в авиационном турбостроении. Тестирование проведено методом однонаправленного скольжения при линейной скорости 0.9 м/с, контактном давлении трибопары 2 МПа и пути трения до 550 м. Для всех трёх сплавов коэффициент трения возрастал как функция пути скольжения в диапазоне 0.16 – 0.39, выходя затем на насыщение (рисунок 17). Ни величина структурного зерна, ни содержание абразивных частиц (Ti,Nb)B и $La_2O_3$ в интерметаллической матрице не оказывали влияния на ***стационарное*** значение коэффициента трения f. Однако, зависимость ***начального*** коэффициента «холодного» трения (до фрикционного разогрева трибопары) от содержания B, La (а следовательно, и абразивов) в сплавах прослежена достаточно чётко.

Столь необычное трибологическое поведение сплавов объяснено кинетикой формирования пограничного покрытия на их поверхности износа. Эта адгезионно-диффузионная плёнка состоит из FeO и образуется локальным высокотемпературным окислением материала контртела (стали) при разогреве за счёт трения и дефиците кислорода в контактном зазоре (рисунок 18). Образование поверхностного слоя оксида Fe(II) на образце интерметаллида приводит к смене трибопары с «γ-TiAl/40Х» на «FeO/40Х», выводя коэффициент трения на насыщение при достижении пути скольжения ≈ 350 м (рисунок 17). Продемонстрирована высокая износостойкость интерметаллических сплавов TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La относительно хромистой стали, интенсивность износа которой оказалась в 1.7 раз выше.

[29] Kartavykh A.V., Gorshenkov M.V., Danilov V.D. et al. Tribochemistry of dry-sliding wear of structural TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La intermetallics family against the chromium steel // Tribology International. 2015. V.90. P. 270-277.

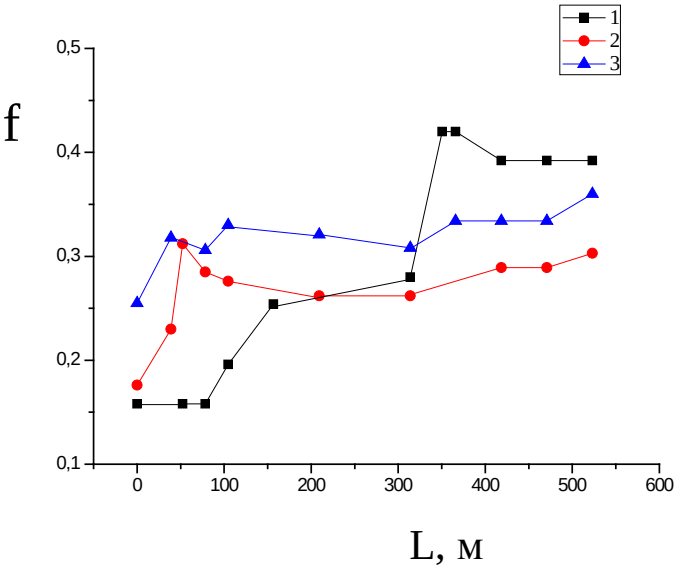



Рисунок 17 – Изменение коэффициента трения f в функции пути трения L при однонаправленном скольжении по стали 40Х:

1 – образец Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr;

2 – Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La;

3 – Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La.

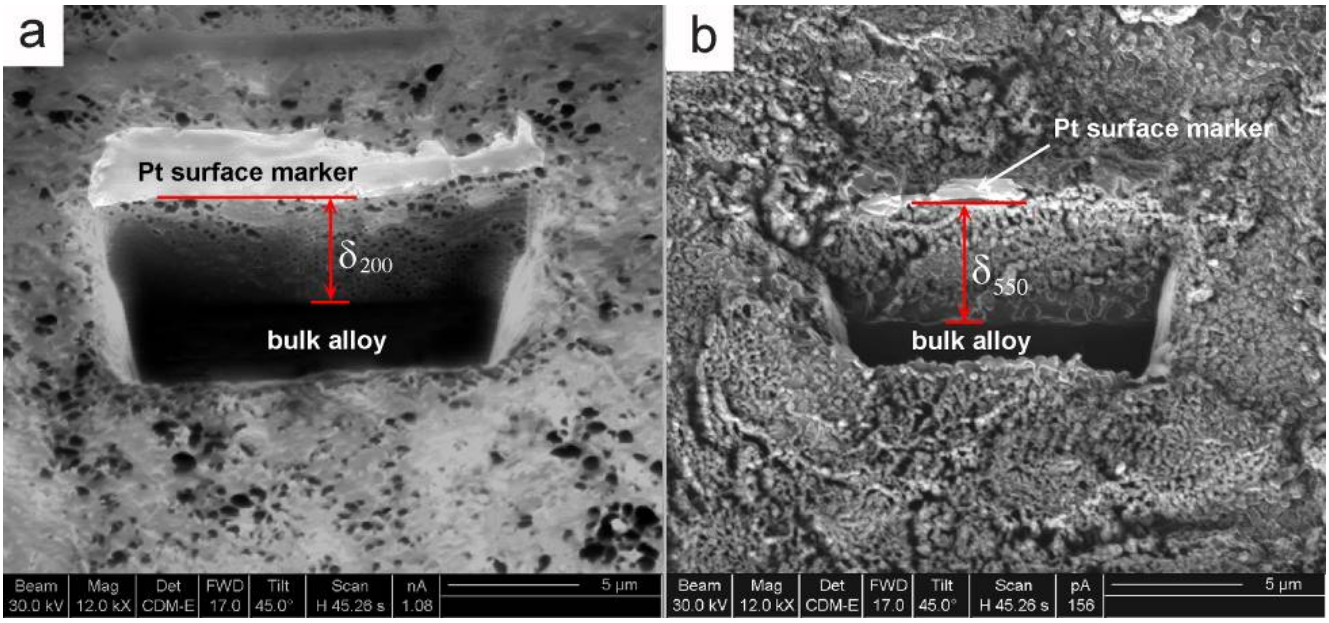



Рисунок 18 – Трибохимически-модифицированный слой на контактной поверхности TiAl(Nb,Cr,Zr) после пути скольжения 200 м (а) и 550 м (б) по данным РЭМ [29]. Толщина слоя измерена путём сквозного ионного травления и составляет $\delta_{200}$= 5.4 μm и $\delta_{550}$= 6.5 μm, а его состав изменяется от смеси оксидов $(Ti,Al,Fe)_xO_y$ до FeO, соответственно.

В **заключении** к диссертационной работе сформулированы её основные результаты и выводы. В кратком изложении они совпадают с формулировками, приведёнными ниже.

## ВЫВОДЫ

В диссертационной работе на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и практические научно обоснованные технологические решения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области материаловедения конструкционных интерметаллических сплавов на основе γ-TiAl.

1. Проведены тестирования и анализ реакционных взаимодействий расплава Ti-Al-Nb с тиглями из нитридной спецкерамики BN и AlN. Защищен патентом РФ способ применения AlN в качестве материала тиглей и литейных форм для снижения уровня фонового кислорода в слитках TiAl-интерметаллидов.
2. Экспериментально уточнена расчётная фазовая диаграмма состояния – псевдобинарная изоплета Ti-Al-8ат.%Nb для состава Ti-46Al-8Nb (ат.%). Показано, что первичной твёрдой фазой сплава является β(Ti), а путь его фазовых трансформаций расположен близко (в пределах 1-1.5 ат.%) от перитектики β+α.
3. Впервые разработаны принципы и приёмы структурной инженерии интерметаллических сплавов на основе γ-TiAl методами тигельной вертикальной направленной кристаллизации в многозонных трубчатых печах (ВНК) и высокоградиентной (300 $^0$C/см) бестигельной индукционной зонной плавки (БЗП). Высокоградиентная БЗП заявлена к патентованию как способ обработки интерметаллидов на основе TiAl.
4. На основе программного пакета GIGAN разработаны и применены математические модели для численного моделирования процессов гидродинамики расплава, тепломассопереноса в активных зонах кристаллизационных установок и расчётной оптимизации параметров технологических процессов.
5. Впервые установлены **граничные** ростовые режимы формирования столбчатой и равноосно-зернистой первичных микроструктур в слитках Ti-46Al-8Nb при ВНК. Получены сплавы систем TiAl(Nb) и TiAl(Nb)B с устойчивой равноосно-зернистой и ориентированной столбчатой морфологией структурного зерна.

Впервые обнаружен и промоделирован эффект осевой структурно-композиционной перитектической сегрегации в слитках Ti-46Al-8Nb при ВНК. Установлен механизм возникновения такой сегрегации и сформулированы методы её предотвращения для получения структурно-однородных изделий.

6. Гексаборид лантана ($LaB_6$) впервые применен в качестве лигатуры в металлургии TiAl-интерметаллидов. Доказана двойная эффективность $LaB_6$ как дешёвого модификатора дисперсности микроструктуры и кислородного геттера, снижающего концентрацию

растворённого кислорода в кристаллизуемом слитке. Получены экспериментальные образцы γ-TiAl сплава с экстремально низким содержанием кислорода вплоть до 320 масс.ppm.

7. Впервые синтезированы, структурно модифицированы на основе разработанных кристаллизационных режимов и всесторонне исследованы сплавы на базе β-стабилизированных систем TiAl(Nb,Zr,Cr) и TiAl(Nb,Zr,Cr)B,La.

8. Исследованы механизмы формирования мелкодисперсных структур с диаметром зерна 120 и 30 мкм в слитках γ-TiAl(Nb) и γ-TiAl(Nb,Zr,Cr) при микролегировании борсодержащими лигатурами $TiB_2$ и $LaB_6$.

Доказано, что исходные лигатуры подвергаются растворению и ре-преципитации в Nb-содержащих расплавах TiAl с образованием микрокристаллов твёрдых растворов $Ti_{(1-x)}Nb_xB$ на основе моноборида титана. В системе TiAl(Nb) они являются центрами зарождения зёрен первичной β-фазы. Нуклеационная (структурно-модифицирующая) способность $Ti_{(1-x)}Nb_xB$ снижается с увеличением содержания Nb.

Впервые обнаружен особый механизм фазо- и структурообразования в β-стабизизированных TiAl-сплавах, инициируемый боридами $Ti_{(1-x)}Nb_xB$. В системе TiAl(Nb,Cr,Zr) они проявляют активность в низкотемпературной области фазовой диаграммы $\alpha_2+\gamma$, являясь центрами зарождения фазы $\alpha_2$-$Ti_3Al$.

9. Впервые методом БЗП сформирована ориентированная трёхфазная ($\gamma+\alpha_2+B2$) структура сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (рисунок 14), обладающая высокой прочностью до 900-950 $^0$C (рисунки 15, 16). В частности, достигнуты следующие свойства:

– **при 20$^0$C:** предел текучести $\sigma_{0.2}$ = 550 МПа; предел прочности $\sigma_{max}$ = 1780 МПа; степень максимальной деформации на сжатие $\varepsilon_{max}$= 22.8 %, максимальное относительное удлинение $\delta^{20}$=1.45%, плотность 4.11 г/см$^3$;

– **при 950$^0$C:** $\sigma_{0.2}$ = 470 МПа; $\varepsilon_{max}$ > 50 %; модуль упругости (Юнга) $M_ю$ = 95 ГПа при нулевой скорости ползучести под нагрузкой 200 МПа.

**Эти свойства достигнуты без горячего изостатического прессования (ГИП-обработки) полученных слитков.**

Сплав TiAl(Nb,Cr,Zr) с ориентированной трёхфазной микроструктурой и улучшенными механическими свойствами заявлен к патентованию.

10. Впервые установлены окислительные процессы и физико-химические механизмы износа β-стабилизированных сплавов при трибологических испытаниях. Доказана высокая трибохимическая стойкость сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr и его бор-лантан-содержащих производных в воздушной среде, с интенсивностью износа в 1.7 раза ниже, чем у контртела из хромистой стали 40Х.

Материалы диссертационной работы использованы в создании и преподавании двух научно-образовательных курсов на семинарах кафедры ФХ и ЦКМ МИСиС – (1) Материалы авиационной техники; (2) Авиационные двигатели: перспективы развития.

Результаты диссертационной работы и полученные в её ходе экспериментальные материалы применялись в АО «ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского» и ООО «Технологические Системы Защитных Покрытий», что подтверждено соответствующими актами.

Среди предприятий и организаций, которые могут быть заинтересованы в полученных результатах, последующем развитии, масштабировании и трансфере лабораторных технологий, предполагаются следующие:

- АО «Композит»;
- ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП ВИАМ);
- АО «Авиадвигатель»;
- АО «Пермский моторный завод»;
- ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова» (ФГУП ЦИАМ);
- ПАО «Уфимское моторостроительное производственное объединение» (ПАО УМПО) и др.

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях, удовлетворяющих требованиям ВАК, и охранных документах:

***Статьи в Российских журналах и их англоязычные версии (♦):***

1. Картавых, А.В. Химическая совместимость расплава TiAl-Nb с бескислородной тигельной керамикой из нитрида алюминия / А.В. Картавых, В.В. Чердынцев // Металлы. – 2008. – №6. – С.52-62.

   ♦ Kartavykh, A.V. Chemical Compatibility of a TiAl-Nb Melt with Oxygen-Free Crucible Ceramics Made of Aluminum Nitride / A.V. Kartavykh, V.V. Cherdyntsev // Russian Metallurgy (Metally). – 2008. – No.6. – P. 491-499. doi: 10.1134/S0036029508060074
2. Картавых, А.В. Стенд для высокотемпературного тестирования материалов и его применение в металлургии жаропрочных интерметаллидов / А.В. Картавых, В.В. Чинаров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. – Т.76; №7. – С. 36-41. (URL: http://zldm.ru/content/article.php?ID=992)

   ♦ Kartavykh, A.V., Chinarov V.V. Bench for High-Temperature Material Testing and Its Application in Metallurgy of Refractory Intermetallides / A.V. Kartavykh, V.V. Chinarov // Inorganic Materials. – 2011. – V. 47; No.15. – P. 1649–1654. doi: 10.1134/S0020168511150088

3. Картавых, А.В. Электронная микроскопия первичной микроструктуры быстро закристаллизованного сплава Ti-46Al-8Nb /А.В. Картавых// Металлы.–2011.–№1.–С. 85-91.

♦ Kartavykh, A.V. Electron microscopy of the primary microstructure of rapidly solidified Ti-46Al-8Nb alloy / A.V. Kartavykh // Russian Metallurgy (Metally). – 2011. – No.1. – P. 72-77. doi: 10.1134/S0036029511010101

4. Картавых, А.В. Применение микроструктурированных интерметаллидов в турбостроении. Часть I: Современное состояние и перспективы / А.В. Картавых, С.Д. Калошкин, В.В. Чердынцев, М.В. Горшенков, Т.А. Свиридова, Ю.В. Борисова, Ф.С. Сенатов, А.В. Максимкин // Материаловедение. – 2012. – №5. – С.3-11.

♦ Kartavykh, A.V. Application of Microstructured Intermetallides in Turbine Manufacture. Part 1: Present State and Prospects (a Review) / A.V. Kartavykh, S.D. Kaloshkin, V.V. Cherdyntsev, M.V. Gorshenkov, T.A. Sviridova, Yu.V. Borisova, F.S. Senatov, A.V. Maksimkin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – V.4; №1. – P.12-20. doi: 10.1134/S207511331301005X

5. Картавых, А.В. Применение микроструктурированных интерметаллидов в турбостроении. Часть II: Проблемы разработки жаропрочных сплавов на основе TiAl / А.В. Картавых, С.Д. Калошкин, В.В. Чердынцев, М.В. Горшенков, Т.А. Свиридова, Ю.В. Борисова, Ф.С. Сенатов, А.В. Максимкин // Материаловедение. – 2012. – №6. – С.3-13.

♦ Kartavykh, A.V. Application of Microstructured Intermetallides in Turbine Manufacture. Part 2: Problems in Development of Heat-Resistant Alloys Based on TiAl (a Review) / A.V. Kartavykh, S.D. Kaloshkin, V.V. Cherdyntsev, M.V. Gorshenkov, T.A. Sviridova, Yu.V. Borisova, F.S. Senatov, A.V. Maksimkin // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – V.4; №1. – P.36-45. doi: 10.1134/S2075113313010061

6. Картавых, А.В. Высокотемпературная дилатометрия жаропрочного сплава Ti-46Al-8Nb / А.В. Картавых, В.В. Чердынцев, А.А. Степашкин, М.В. Горшенков // Металлы. – 2013.– №4.– С.62-69.

♦ Kartavykh, A.V. High-Temperature Dilatometry of Ti–46Al–8Nb Refractory Alloy / A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, A.A. Stepashkin, M.V. Gorshenkov // Russian Metallurgy (Metally). – 2013. – No.7. – P.528–534. doi: 10.1134/S0036029513070082

***Статьи в международных изданиях, индексируемые в Web of Science и Scopus:***

7. Kartavykh, A.V. TiAl-Nb melt interaction with AlN refractory crucibles / A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, J. Zollinger // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V.116; No.1. – P.300-304. doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.03.032

8. Kartavykh, A.V. TiAl-Nb melt interaction with pyrolythic boron nitride crucibles / A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, J. Zollinger // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – V.119; No.3. – P.347-350. doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.09.021

9. Kartavykh, A. Numerical simulation of TiAl-Nb alloy solidification experiment in TEM 01-3M facility aboard MAXUS 8 / A. Kartavykh, S. Ganina, D. Grothe, F. Lemoisson, W. Herfs // Materials Science Forum. – 2010. – V.649. – P.223-228. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.649.223
10. Kartavykh, A. Numerical study of convection-induced peritectic macro-segregation effect at the directional counter-gravity solidification of Ti-46Al-8Nb alloy / A. Kartavykh, V. Ginkin, S. Ganina, S. Rex, U. Hecht, B. Schmitz, D. Voss // Intermetallics. – 2011. – V.19; No.6. – P. 769-775. doi: 10.1016/j.intermet.2010.11.016
11. Kartavykh, A. Convection-induced peritectic macro-segregation proceeding at the directional solidification of Ti-46Al-8Nb intermetallic alloy / A. Kartavykh, V. Ginkin, S. Ganina, S. Rex, U. Hecht, B. Schmitz, D. Voss // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – V.126; No.1-2. – P. 200-206. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.039
12. Kartavykh, A.V. On the Primary Phase Microstructure of Solidifying Ti-46Al-8Nb Refractory Intermetallic Alloy / A.V. Kartavykh // American Journal of Materials Science. – 2012. – V.2; No.2. – P. 28-33. doi: 10.5923/j.materials.20120202.06
13. Kartavykh, A. Heat-Mass Transfer and Related Microstructures in TiAl-Based Alloys Directionally Solidifying in the Earth Gravity and Microgravity / A. Kartavykh, V. Ginkin, S. Ganina, S. Rex, U. Hecht, D. Voss // Defect and Diffusion Forum. – 2012. – V. 326-328. – P. 561-566. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.561
14. Kartavykh, A.V. Tailored microstructure creation of TiAl-based refractory alloys within VGF solidification / A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, M.V. Gorshenkov, D.A. Podgorny, Yu.V. Borisova // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – V.141; No.2-3. – P.643-650. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.05.037
15. Kartavykh, A.V. On the state of boride precipitates in grain refined TiAl-based alloys with high Nb content / A.V. Kartavykh, M.V. Gorshenkov, V.V. Tcherdyntsev, D.A. Podgorny // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.586. – P. S153-S158. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.104
16. Kartavykh, A.V. Microstructure engineering of TiAl-based refractory intermetallics within power-down directional solidification process / A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.586. – P. S180-S183. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.10.175
17. Kartavykh, A.V. Numerical modeling of power-down directional solidification process of Ti-46Al-8Nb refractory alloy / A.V. Kartavykh, V.P. Ginkin, S.M. Ganina // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.586. – P. S267-S273. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.12.063
18. Kartavykh, A.V. Lanthanum hexaboride as advanced structural refiner/getter in TiAl-based refractory intermetallics / A.V. Kartavykh, E.A. Asnis, N.V. Piskun, I.I. Statkevich, M.V.

Gorshenkov, V.V. Tcherdyntsev // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.588. – P. 122-126. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.11.017

19. Kartavykh, A.V. Grain refinement mechanism in advanced γ-TiAl boron-alloyed structural intermetallics: The direct observation / A.V. Kartavykh, M.V. Gorshenkov, D.A. Podgorny // Materials Letters. – 2015. – V.142. – P. 294-298. doi: 10.1016/j.matlet.2014.12.025
20. Kartavykh A.V., Gorshenkov M.V., Podgorny D.A. The Direct Observation of Grain Refinement Mechanism in Advanced Multicomponent γ-TiAl Based Structural Intermetallics Doped with Boron / E.K. Polychroniadis, M. Y. Ozer et al. (Eds): 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress // Springer Proceedings in Physics. – 2015. – V.164. – P.175-181. doi: 10.1007/978-3-319-16919-4_23
21. Kartavykh, A.V. Microstructure and mechanical properties control of γ-TiAl(Nb,Cr,Zr) intermetallic alloy by induction float zone processing / A.V. Kartavykh, E.A. Asnis, N.V. Piskun, I.I. Statkevich, M.V. Gorshenkov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V.643. – P.S182-S186. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.210
22. Kartavykh, A.V. Tribochemistry of dry-sliding wear of structural TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La intermetallics family against the chromium steel / A.V. Kartavykh, M.V. Gorshenkov, V.D. Danilov, V.V. Tcherdyntsev, N.V. Andreev // Tribology International. – 2015. – V.90. – P. 270-277. doi: 10.1016/j.triboint.2015.04.035
23. Kartavykh, A.V. A promising microstructure/deformability adjustment of β-stabilized γ-TiAl intermetallics / A.V. Kartavykh, E.A. Asnis, N.V. Piskun, I.I. Statkevich, M.V. Gorshenkov, A.V. Korotitskiy // Materials Letters. – 2016. – V.162. – P. 180-184. doi: 10.1016/j.matlet.2015.09.139

***Охранные документы РИД, патентные заявки:***

1. Пат. 2362651 C1 РФ, МПК B22D 27/00. Способ получения слитков и литых изделий из интерметаллических сплавов / А.В. Картавых, В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин; заявитель и патентообладатель Ин-т Хим. Проблем Микроэлектроники (ИХПМ). – № 2007143618/02; заявл. 27.11.07; опубл. 27.07.09, Бюл. № 21.
2. Способ обработки интерметаллических сплавов на основе гамма-алюминида титана / А.В. Картавых, С.Д. Калошкин, М.Г. Горшенков, А.В. Коротицкий (МИСиС). Заявка на патент РФ № 2015149049, приоритет от 17.11.2015 г.
3. Интерметаллический сплав на основе TiAl / А.В. Картавых, С.Д. Калошкин, А.А. Степашкин, В.А. Сударчиков (МИСиС). Заявка на патент РФ № 2015154794, приоритет от 21.12.2015 г.