

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)**

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)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора технических наук

Научный консультант:

Калошкин Сергей Дмитриевич,

доктор физико-математических наук, профессор

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
ВВЕДЕНИЕ.....	8
<u>Глава 1.</u> СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ МИРОВЫХ РАЗРАБОТОК КОНСТРУКЦИОННЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ TiAl. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	27
1.1 TiAl – требования к потребительским свойствам и фундаментальные основы формирования микроструктуры сплавов..	27
1.2 Выбор способа кристаллизации и пути фазовых превращений с использованием фазовых диаграмм состояния.....	35
1.3 Влияние лигатур Nb, В и технологических примесей на структуру и свойства TiAl-интерметаллидов.....	42
<i>1.3.1 Легирование Nb.....</i>	42
<i>1.3.2 Фоновая примесь кислорода.....</i>	43
<i>1.3.3 Поведение бора в TiAl.....</i>	46
<i>1.3.4 Образование карбидов.....</i>	50
1.4 Тигельные материалы в процессах кристаллизации интерметаллидов на основе TiAl.....	51
<i>1.4.1 Сравнительное тестирование различных тигельных материалов.....</i>	52
1.5 Аппаратурное оформление процессов направленной кристаллизации тугоплавких материалов.....	55
<i>1.5.1 Способы направленной кристаллизации в тигле.....</i>	56
<i>1.5.1.1 Метод Бриджмена.....</i>	56
1.5.1.1.1 Вертикальный метод Бриджмена.....	59
1.5.1.1.2 Горизонтальный метод Бриджмена.....	60
1.5.1.1.3 Вертикальный метод Бриджмена с МГД-воздействием.....	61
<i>1.5.1.2 Применение метода Бриджмена для кристаллизации сплавов на основе TiAl.....</i>	65

1.5.1.3 Технические характеристики пилотных и исследовательских печей Бриджмена стран Евросоюза.....	66
1.5.1.4 Направленная кристаллизация методом электронного управления тепловым полем.....	68
1.5.1.5 Направленная кристаллизация TiAl в «холодном» тигле при индукционном нагреве расплава.....	72
1.5.2 Направленная кристаллизация методом индукционной бестигельной зонной плавки (БЗП).....	74
1.6 Современный уровень технологии и достигнутых свойств литых γ -TiAl сплавов.....	76
1.7 Модификация микроструктуры литых сплавов TiAl(Nb) и TiAl(Ta) с помощью «массивной» γ -трансформации.....	86
1.8 Новые экспериментальные β -стабилизированные γ -TiAl-сплавы.....	87
<u>Глава 2. СТЕНД ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕСТИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ</u>	95
Выводы по главе 2	101
<u>Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ РАСПЛАВА Ti-46Al-8Nb С ТИГЕЛЬНОЙ КЕРАМИКОЙ AlN И BN</u>	102
3.1 Характеризация исходных материалов.....	102
3.1.1 Сплав Ti-46Al-8Nb.....	102
3.1.2 Тигли из нитрида алюминия.....	106
3.1.3 Тигли из пиролитического нитрида бора.....	107
3.2 Режимы тестирования.....	109
3.3 Результаты тестирования расплава в тиглях из AlN.....	109
3.4 Результаты тестирования в тиглях из BN.....	120
Выводы по главе 3	124

<u>Глава 4.</u> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ РАСЧЁТНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ Ti-Al-Nb ДЛЯ СОСТАВА Ti-46Al-8Nb.....	125
4.1 Электронная микроскопия первичной микроструктуры быстро закристаллизованного сплава Ti-46Al-8Nb.....	127
4.2 Высокотемпературная дилатометрия сплава Ti-46Al-8Nb.....	135
Выводы по главе 4.....	143
<u>Глава 5.</u> ПРИНЦИПЫ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ TiAl-ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ МЕТОДОМ УПРАВЛЯЕМОГО ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ.....	145
5.1 Управление процессом направленной кристаллизации в трёхзонных трубчатых печах.....	145
5.2 Математическая модель и метод расчета направленной кристаллизации расплавов TiAl(Nb).....	153
<i>5.2.1 Уравнения теплопереноса.....</i>	155
<i>5.2.2 Модели для проницаемости двухфазной зоны потоками расплава.....</i>	158
<i>5.2.3 Взаимосвязь гидродинамической пористости вещества в переходной зоне и энтальпии.....</i>	159
<i>5.2.4 Метод решения системы нелинейных дифференциальных уравнений созданной модели.....</i>	161
<i>5.2.5 Реализация модели и её возможности.....</i>	163
Выводы по главе 5.....	164
<u>Глава 6.</u> ЭФФЕКТ ЛОКАЛЬНОЙ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ МАКРОСЕГРЕГАЦИИ СПЛАВА Ti-46Al-8Nb И ЕГО ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	166
6.1 Структурно-аналитические исследования.....	166

	<i>Стр.</i>
6.2 Математическое моделирование и численные исследования....	169
6.2.1 Эволюции осевого, радиального градиентов температуры и скорости направленного затвердевания сплава	170
6.2.2 Распределение, скорость конвективных потоков и перенос Al в расплаве.....	173
6.3 Механизм, технологические условия возникновения структурно-композиционной перитектической сегрегации и методы её предотвращения.....	175
Выводы по главе 6.....	179
Глава 7. УПРАВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ СПЛАВА Ti-46Al-8Nb В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	181
7.1 Принципы формирования микроструктуры сплава заданного типа в кристаллизационном процессе Ti-Al-Nb. Диаграмма Ханта.....	184
7.2 Экспериментальное определение критических режимов структурно-морфологического перехода для сплава Ti-46Al-8Nb	190
7.3 Выращивание слитков Ti-46Al-8Nb с заданным типом первичной микроструктуры	195
Выводы по главе 7.....	197
Глава 8. МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА Ti-46Al-8Nb ПРИ МИКРОЛЕГИРОВАНИИ БОРОМ В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	199
8.1 Материалы, метод легирования, режимы кристаллизации.....	199
8.2 Методы и алгоритм анализа слитков Ti-44Al-7Nb-2B.....	201
8.3 Микроструктура слитков Ti-44Al-7Nb-2B и её толерантность к режимам кристаллизации.....	202
8.4 Характеризация боридных микропреципитатов в матрице сплава.....	206
8.5 Обсуждение экспериментальных результатов.....	209
Выводы по главе 8.....	216

Глава 9. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ β-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СЕМЕЙСТВА $TiAl(Nb, Cr, Zr)B, La$.....	218
9.1 Принципы дизайна экспериментального сплава с использованием системы $TiAl(Nb, Cr, Zr)$.....	218
9.2 Принципы и цели микролегирования системы $TiAl(Nb, Cr, Zr)$ гексаборидом лантана LaB_6.....	221
9.3 Изготовление сплавов семейства $TiAl(Nb, Cr, Zr)B, La$.....	222
9.4 Структура и фазовый состав сплавов	225
9.5 Характеризация боридов и особый механизм их структурно-модифицирующего действия в сплавах $TiAl(Nb, Cr, Zr)B, La$.....	229
9.6 Со-преципитация $(Ti, Nb)B$, La_2O_3 и эффективность геттерирования примеси кислорода.....	235
Выводы по главе 9.....	239
Глава 10. ИНДУКЦИОННАЯ БЕСТИГЕЛЬНАЯ ЗОННАЯ ПЛАВКА β-СТАБИЛИЗИРОВАННОГО СПЛАВА $TiAl(Nb, Cr, Zr)$.....	241
10.1 Свойства расплавов $TiAl(Nb)$, критичные для применения технологии БЗП.....	241
10.2 Сырьё, аппаратура и режимы бестигельной зонной плавки....	243
10.3 Методы исследования и характеристики сплавов.....	247
10.4 Условия тепломассопереноса в «горячей» зоне обрабатываемого слитка.....	248
10.5 Результаты обработки сплава $Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr$ методом БЗП.....	251
<i>10.5.1 Инженерия фазового состава и микроструктуры.....</i>	<i>251</i>
<i>10.5.1.1 Контроль баланса интерметаллических фаз.....</i>	<i>251</i>
<i>10.5.1.2 Осевая ориентация ламельной матрицы.....</i>	<i>256</i>
<i>10.5.2 Межфазная сегрегация примесей Cr и Zr.....</i>	<i>259</i>

	<i>Стр.</i>
<i>10.5.3 Эффект очистки сплава от растворённого кислорода.....</i>	263
<i>10.5.4 Улучшение механических свойств сплава при комнатной температуре.....</i>	264
<i>10.5.5 Улучшение высокотемпературной прочности, модуля упругости и сопротивления ползучести.....</i>	268
Выводы по главе 10.....	271
Глава 11. ТРИБОХИМИЯ ИЗНОСА И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВОВ TiAl(Nb,Cr,Zr), TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La В КОНТАКТЕ СО СТАЛЬЮ 40X.....	273
11.1 Методика трибологического тестирования	274
11.2 Результаты трибологических испытаний.....	276
11.3 Исследование поверхностей и частиц износа.....	278
11.4 Установленный механизм изнашивания.....	283
Выводы по главе 11.....	285
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	287
Список сокращений и условных обозначений.....	292
Список литературы.....	296

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Жаропрочные титан-алюминиевые интерметаллиды с управляемой микроструктурой предназначены для эксплуатации в качестве материалов лопастей (лопаток) газосжигающих турбин тепловых электростанций и авиационных газотурбинных двигателей (ГТД). Применение лёгких сплавов на основе TiAl, имеющих плотность 4-4.5 г/см³ позволит в будущем до 35% повысить эффективность энергопроизводящих турбин и до 20 % увеличить отношение «подъёмная сила/вес» авиадвигателей по сравнению с современными аналогами, созданными на основе никелевых спецсплавов (superalloys) с плотностью 8-8,5 г/см³ [1]. «Тяжёлые» никелевые сплавы составляют около 40% от общей массы современного авиадвигателя, и потенциал её снижения существенен.

Сплав GE47-2-2 на основе TiAl (состава Ti-47Al-2Nb-2Cr ат.%) впервые использован в 2014 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 650⁰С. 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 CO₂ на 15% по сравнению с двигателем-прототипом. Дальнейший прогресс применения TiAl-интерметаллидов в авиатурбинах связан с последовательной заменой никелевых турбинных дисков на легкосплавные в более «горячих» зонах ГТД. Он требует повышения жаропрочности и жаростойкости новых материалов до температур 800⁰С 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 и ESA [3], максимально возможная замена лопаток авиатурбины Trent (для оснащения самолётов Airbus), изготовленных из Ni-сплава INC713LC, на аналоги из TiAl-интерметаллидов, способна привести к сокращению выбросов SO₂ в атмосферу на 25-30%, а CO₂ – на 35-40%.

Согласно экспертной оценке ВИАМ для отечественных авиатурбин, применение γ -алюминидов титана только в стационарных деталях двигателя с рабочими температурами $T_{\text{раб}} < 800$ °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) [6], предписывающей снижение к 2020 г. выбросов CO₂ авиационными двигателями на 38 % для допуска воздушных судов (в том числе Российского производства) на рынок грузопассажирских перевозок в странах ЕС.

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.

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 вертикального сечения температурно-фазовой диаграммы системы Ti-Al-Nb вблизи 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 $\beta(Ti)$ – 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 °С 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, имитирующего взаимодействие трибопары « γ -TiAl/ось ГТД».

При решении поставленных задач применялись следующие методы:

- Микролегирование исходной композиции Ti-46Al-8Nb (ат.%) бором в химической форме TiB₂;
- Совместное микролегирование бором и лантаном – геттером растворённого кислорода в химической форме LaB₆;
- Совместное легирование β -стабилизаторами – цирконием и хромом;
- Вертикальная направленная кристаллизация (ВНК) сплавов в трубчатом тигле с управляемым температурным градиентом в диапазоне 5-50 °C/см;
- Высокотемпературная (300 °C/см) индукционная бестигельная зонная плавка (БЗП);

Научная новизна.

- Экспериментально верифицирована расчётная диаграмма состояния – квазибинарная 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 Al₂O₃ и Y₂O₃ 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 (LaB₆) 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 α_2 -Ti₃Al+ 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 °С.
- 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 TiB₂ и LaB₆.
- Доказана двойная эффективность лигатуры LaB₆ 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 V,La-содержащие производные с высокой кратковременной прочностью до 900-950 °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 выполнено в тиглях из AlN (производства ГИРЕДМЕТ, Россия) и BN (Boralloy™, США) методом высокотемпературной 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 TiB₂.

Новизной является опробование комплексной лигатуры гексаборида лантана LaB₆ вместо шихты TiB₂. Предполагалось, что LaB₆ 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 TEM 01-3M (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 °C/см. Применение БЗП позволяет его повысить. Индукционная зонная плавка без контакта с тиглем с градиентом 300 °C/см в потоке аргона выполнена впервые для получения 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 межзельный 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 λ основных интерметаллических фаз после твердотельной структурно-фазовой трансформации; относительное количество образовавшихся фазовых составляющих $(\gamma+\alpha_2)/\gamma/B_2$; состав ламелей; однородность распределения основных компонентов, легирующих примесей и содержание межзельного 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 °С 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 40X, 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 TiB₂ и LaB₆.
- 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 lamельно-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 1050⁰С.
- 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 испытываемых 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 30 статьях: 7 из них опубликованы в Российских журналах из списка ВАК и 23 – в международных изданиях, 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 ЕС 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 ЕС 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 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;
- 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 γ -TiAl сплавов экспонировались в составе экспозиций НИТУ 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.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях и охранных документах:

Статьи в рекомендованных Российских журналах из списка ВАК:

1. Картавых А.В., Чердынцев В.В. Химическая совместимость расплава TiAl-Nb с бескислородной тигельной керамикой из нитрида алюминия // *Металлы*. – 2008. – №6. – С.52-62.
2. 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. (URL: <http://zldm.ru/content/article.php?ID=992>)

3. Картавых А.В. Электронная микроскопия первичной микроструктуры быстро закристаллизованного сплава Ti-46Al-8Nb // *Металлы*. – 2011. – №1. – С. 85-91.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Жаропрочные интерметаллиды на основе γ -TiAl с метастабильной β (Ti) фазой: инженерия состава, микроструктуры и механических свойств / А.В. Картавых, С.Д. Калошкин, М.В. Горшенков, А.В. Коротыцкий // *Материаловедение*. 2016. – в печати.

Статьи в международной периодике, индексируемые в Web of Science и Scopus:

8. Kartavykh A.V., Cherdynitsev V.V. Chemical Compatibility of a TiAl-Nb Melt with Oxygen-Free Crucible Ceramics Made of Aluminum Nitride // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2008. – No.6. – P. 491-499. doi: [10.1134/S0036029508060074](https://doi.org/10.1134/S0036029508060074)

9. Kartavykh A.V., Tcherdyntsev V.V., Zollinger J. TiAl-Nb melt interaction with AlN refractory crucibles // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – V.116; No.1. – P.300-304. doi: [10.1016/j.matchemphys.2009.03.032](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.032)
10. Kartavykh A.V., Tcherdyntsev V.V., Zollinger J. TiAl-Nb melt interaction with pyrolytic boron nitride crucibles // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – V.119; No.3. – P.347-350. doi: [10.1016/j.matchemphys.2009.09.021](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.021)
11. 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](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.649.223)
12. Kartavykh A.V., Chinarov V.V. Bench for High-Temperature Material Testing and Its Application in Metallurgy of Refractory Intermetallides // *Inorganic Materials*. – 2011. – V. 47; No.15. – P. 1649–1654. doi: [10.1134/S0020168511150088](https://doi.org/10.1134/S0020168511150088)
13. Kartavykh A.V. Electron microscopy of the primary microstructure of rapidly solidified Ti-46Al-8Nb alloy // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2011. – No.1. – P. 72-77. doi: [10.1134/S0036029511010101](https://doi.org/10.1134/S0036029511010101)
14. 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](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.016)
15. 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](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.11.039)
16. Kartavykh A.V. On the Primary Phase Microstructure of Solidifying Ti-46Al-8Nb Refractory Intermetallic Alloy // *American Journal of Materials Science*. – 2012. – V.2; No.2. – P. 28-33. doi: [10.5923/j.materials.20120202.06](https://doi.org/10.5923/j.materials.20120202.06)
17. 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](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.561)
18. 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](https://doi.org/10.1134/S207511331301005X)
19. 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](https://doi.org/10.1134/S2075113313010061)
20. 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](https://doi.org/10.1134/S0036029513070082)
21. 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](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.037)
22. 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](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.104)
23. 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](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.175)

24. Kartavykh A.V., Ginkin V.P., Ganina S.M. Numerical modeling of power-down directional solidification process of Ti-46Al-8Nb refractory alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.586. – P. S267-S273. doi: [10.1016/j.jallcom.2012.12.063](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.063)
25. 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](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.017)
26. Kartavykh A.V., Gorshenkov M.V., Podgorny D.A. Grain refinement mechanism in advanced γ -TiAl boron-alloyed structural intermetallics: The direct observation // Materials Letters. – 2015. – V.142. – P. 294-298. doi: [10.1016/j.matlet.2014.12.025](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.025)
27. 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 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](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16919-4_23)
28. 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](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.210)
29. Tribochemistry of dry-sliding wear of structural TiAl(Nb,Cr,Zr)B₂La 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](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.035)
30. 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](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.139)

Охранные документы РИД, патентные заявки:

1. Пат. 2362651 С1 РФ, МПК В22D 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-алюминиды титана / А.В. Картавых, С.Д. Калошкин, М.Г. Горшенков, А.В. Коротыцкий (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.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 11 глав и заключения. Объем диссертации 319 страниц, включая 161 рисунок, 41 таблицу, список сокращений и условных обозначений и библиографию из 236 наименований.

Глава 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ МИРОВЫХ РАЗРАБОТОК КОНСТРУКЦИОННЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ TiAl. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 TiAl – требования к потребительским свойствам и фундаментальные основы формирования микроструктуры сплавов

Одним из ключевых условий создания новых материалов с заданными потребительскими характеристиками является установление критического соответствия между составом, структурой и свойствами материала, а затем оптимальных технологических режимов, гарантирующих воспроизводимость такого соответствия. Применительно к кристаллизации TiAl из расплава критическими являются как распределение примесей и основных компонентов, так и целенаправленное формирование текстурированной микроструктуры слитка, обеспечивающей трещиностойкость, пластичность, микротвердость и механическую стойкость изделия – турбинной лопатки на сжатие/растяжение, изгиб и кручение.

Интерметаллиды (природные композиты) TiAl интересны с точки зрения формирования заданной микро- и наноструктуры благодаря фундаментальным особенностям кристаллизации, отраженным в равновесной диаграмме состояния (рисунок 1.1).

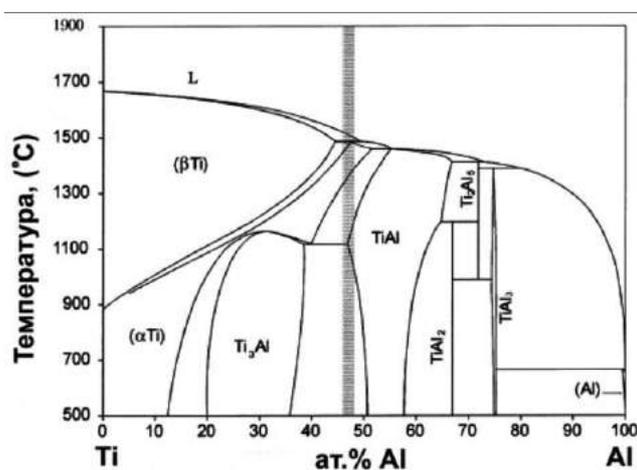


Рисунок 1.1 –

Диаграмма состояния системы Ti-Al по данным [12]. Вертикальной полосой отмечен узкий диапазон составов сплавов, представляющих коммерческий интерес на момент опубликования статьи (2000 г.). Видно, что кристаллизация таких сплавов проходит через перитектическую область при температурах, близких к 1500°C.

При кристаллизации расплава в условиях, близких к равновесным, в твердой фазе образуются сначала поликристаллические равноосные зерна, в пределах которых при дальнейшем снижении температуры происходит реакция перитектической, а затем твердофазной эвтектоидной сегрегации. В итоге она приводит к образованию тонкой композитной текстуры, состоящей из параллельных чередующихся ламелей двух различных кристаллографических фаз: так называемой γ -фазы (TiAl) и α_2 -фазы (Ti₃Al) (рисунок 1.2). Таким образом, каждое первоначальное поликристаллическое зерно формирует ограниченную ламельную колонию.

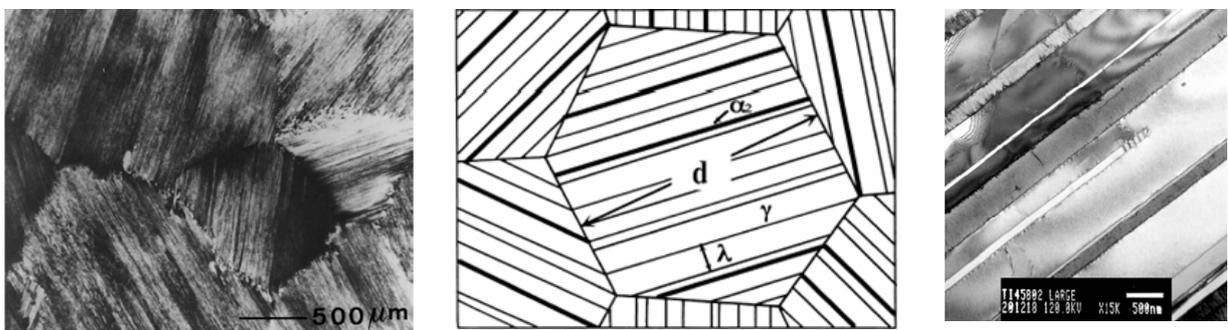


Рисунок 1.2 -

Ламельные колонии TiAl при кристаллизации из состава, близкого к эквипотному;
схема колонии размера d с толщиной внутренних ламелей λ ;
вид ламелей в просвечивающем электронном микроскопе.

Сплавы на основе TiAl с двухфазной структурой, содержащие основную γ - и неосновную α_2 -фазы наиболее интенсивно исследуются и применяются в опытно-промышленных разработках. Среди преимуществ таких сплавов важнейшими являются два. Во-первых, их малый удельный вес, прочность при высоких температурах, приемлемая пластичность при комнатной температуре и высокая стойкость к окислению являются привлекательными с точки зрения создания новых классов материалов со структурно-зависимыми областями применения. Во-вторых, к таким сплавам в принципе применимы основные приемы обработки, обычные для титановых сплавов – литье, направленная кристаллизация, прокатка, механическая обработка и т.д.

γ - и α_2 -фазы кристаллизуются в различных кристаллических решетках (рисунок 1.3), удачно дополняя друг друга механическими характеристиками, полезными для готового изделия в целом. Поскольку усредненная толщина ламелей λ лимитируется процессами твердофазной высокотемпературной диффузии основных компонентов, она может контролироваться скоростью неравновесного охлаждения (заковки) расплава V_q при кристаллизации. Так как V_q – конечная величина, на практике зависящая в том числе и от массы кристаллизуемого расплава, на сегодняшний день достигнутые в опытно-промышленных процессах значения λ характеризуются микронными величинами (рисунок 1.4), что явно неоптимально с точки зрения качества и изотропии механических свойств изделия в целом.

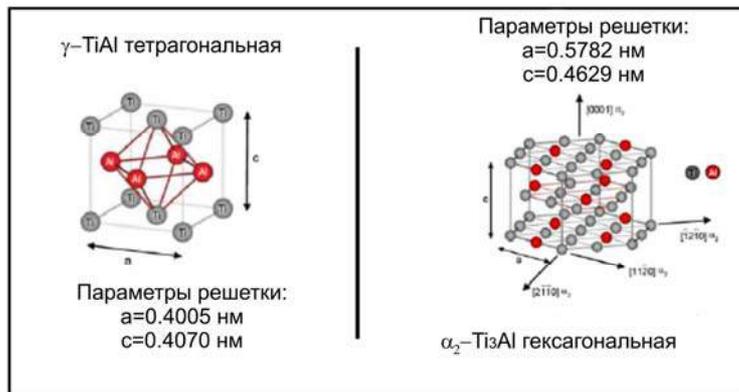


Рисунок 1.3 - Кристаллографическая структура γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al фаз и параметры их кристаллических решеток.

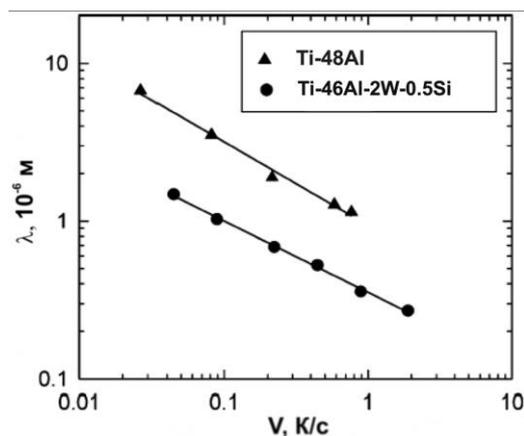


Рисунок 1.4 - Экспериментальная зависимость усредненной толщины ламелей (λ) от скорости охлаждения слитков TiAl-интерметаллидов двух различных составов-соотношений Ti/Al при кристаллизации (V_q).

По данным Institute of Metallurgy SAS (Словакия) [13].

Полуэмпирическая теория Холла-Петча (Hall-Petch) [14] дает следующую зависимость величины порога текучести материала $\sigma_{0.2}$ (важнейшей характеристики механической прочности) от величины зерна d и толщины ламелей λ при сегрегации фаз:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + k_d/d^{1/2} + k_\lambda/\lambda^{1/2} \quad (1.1),$$

где σ_0 – порог текучести нетекстурированного материала; k_d , k_λ – константы материала. Вид зависимости (1.1) для интерметаллидов на основе TiAl подтверждается экспериментально.

Таким образом, механические свойства материала можно улучшить при переходе параметров структурно-фазового расслоения (сегрегации) с микронного на наноразмерный уровень.

Помимо термических условий кристаллизации, параметры структурно-фазовой сегрегации оптимизируются введением модифицирующих легирующих примесей. Например, величину поликристаллического зерна d уменьшают эмпирическим введением примеси бора [15]. Величины констант σ_0 и k_λ в выражении (1.1) возрастают при сильном легировании примесью Nb за счет упрочнения химических связей в решетках TiAl и Ti₃Al-фаз при замещении в них части узлов титановой подрешетки атомами Nb, формирующими твердые растворы в обеих фазах. Коэффициенты распределения (partition coefficients) Nb близки к единице и в γ -, и в α_2 -ламелях, что приводит к достаточно однородному объемному распределению лигатуры и сохранению псевдобинарного вида диаграммы состояния с относительно небольшими концентрационными изменениями границ фазовых полей (рисунок 1.1) [16]. Эти обстоятельства определяют состав материала Ti-46Al-8Nb (ат.%) как один из наиболее перспективных для опытно-промышленных разработок.

Перспективными технологиями для изготовления заготовок TiAlNb являются литьё в керамическую форму и направленная кристаллизация лопатки в керамическом тигле сложной формы методом Бриджмена в среде высокочистого аргона с последующей минимальной механической обработкой. Однако, высокая температура кристаллизации (около 1600 °С) и химическая агрессивность расплава приводит к необходимости поиска и тестирования более термостабильных и химически инертных материалов для изготовления тиглей, взамен традиционно применяемой для этой цели одноразовой алундовой (на основе Al₂O₃) и иттриевой (Y₂O₃) керамики.

При кристаллизации TiAl-сплавов в тиглях из оксидной керамики в объеме слитков всегда обнаруживаются частицы кислородсодержащих микропреципитатов (рисунок 1.5), а иногда и механических оксидных включений (рисунок 1.6), размеры и количество (объемная плотность) которых зависят от температуры и времени контакта расплава со стенками тигля.

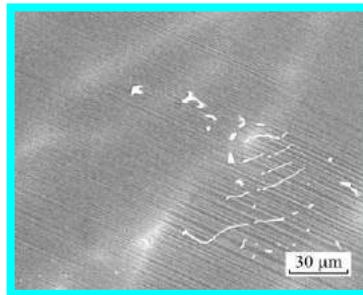
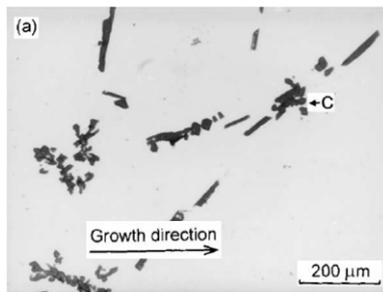


Рисунок 1.5 - Керамические частицы Al_2O_3 (а) и Y_2O_3 (б) в слитках Ti-46Al-8Nb после их кристаллизации в литейных формах из соответствующей оксидной керамики. По данным [13].

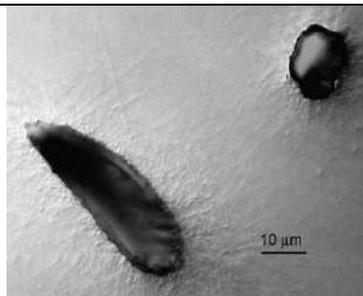
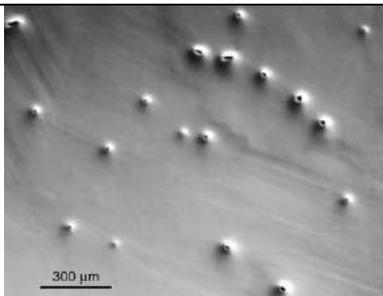


Рисунок 1.6 - Механические включения микрочастиц TiO_2 (разное увеличение) в слитках Ti-46Al-8Nb после трехкратного гомогенизирующего плазменного переплава. По нашим данным (МИСиС).

Располагаясь по границам ламельных колоний, эти микрочастицы существенно ухудшают пластичность и трещиностойкость материала, увеличивают его хрупкость и снижают в итоге качество и время службы изделий. Наиболее результативными прикладными подходами для подавления образования таких частиц являются, на наш взгляд, поиск и применение в кристаллизационных процессах тиглей и форм из альтернативных бескислородных химически устойчивых высокотемпературных материалов, а также разработка бестигельных методов кристаллизации.

Наиболее передовой разрабатываемой технологией для изготовления заготовок TiAl(Nb) является направленная кристаллизация лопатки в керамическом тигле сложной формы в среде высокочистого аргона с последующей минимальной механической обработкой. В этих условиях

основной проблемой становится обеспечение одинаковых оптимальных температурных условий вблизи фронта кристаллизации для получения воспроизводимой микроструктуры материала по всей длине слитка (лопатки). Эти тепловые режимы детально не изучены, что часто приводит к неконтролируемой смене первичной микроструктуры кристаллизующегося материала с равноосно-зернистой на столбчатую в опытно-промышленных изделиях, и в результате к литейному (ростовому) браку (рисунок 1.7).

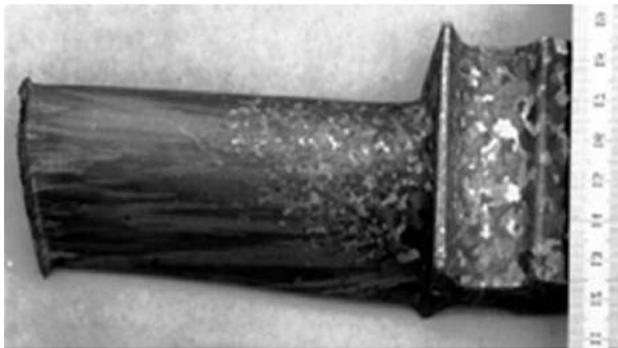


Рисунок 1.7 - Фрагмент турбинной лопатки из TiAl, в процессе затвердевания которой произошла неконтролируемая смена микроструктуры кристаллизующегося материала.

Таким образом, отработка тепловых режимов кристаллизации, приводящих к формированию заданной текстуры и микроструктуры слитка по всей его длине является ключевым подходом для получения однородных механических свойств материала и изделий с высокими эксплуатационными характеристиками.

Наилучший результат должен достигаться при совместном действии функционального легирования и оптимальных ростовых режимов.

TiAl-интерметаллиды являются перспективными материалами для изготовления лопастей авиационных турбин и энергогенерирующих турбин, работающих на газовом топливе. Турбинные лопатки последней ступени авиадвигателя (ТНД) испытывают давление до 150 МПа при 700⁰С [17]. Поскольку при этом требуется относительная деформация ползучести не более 1% при наработке 10⁴ часов в этих условиях, скорость такой деформации должна быть не более 10⁻¹⁰ /с [18]. Для некоторых применений, требующих более короткого времени эксплуатации изделий, требуется относительная деформация ползучести не более 0.5% при наработке 1000 ч при 200 МПа и 750⁰С, но при

этом не допускается относительное удлинение лопатки более 1.5% при комнатной температуре [18]. Необходимые сочетания таких высоко- и низкотемпературных свойств могут быть обеспечены только специфической микроструктурой двухфазных сплавов.

Происхождение структурно-фазовой сегрегации, которая сейчас интенсивно исследуется в широкой области составов TiAl-сплавов, может быть понятно из рассмотрения даже схематичной фазовой диаграммы. На рисунке 1.8 изображены важнейшие фазовые поля с точки зрения формирования микроструктуры: высокотемпературная α -фазовая область и $(\alpha+\gamma)$ -фазовая область. Они определяют происхождение ламельной двухфазной микроструктуры закристаллизованного слитка.

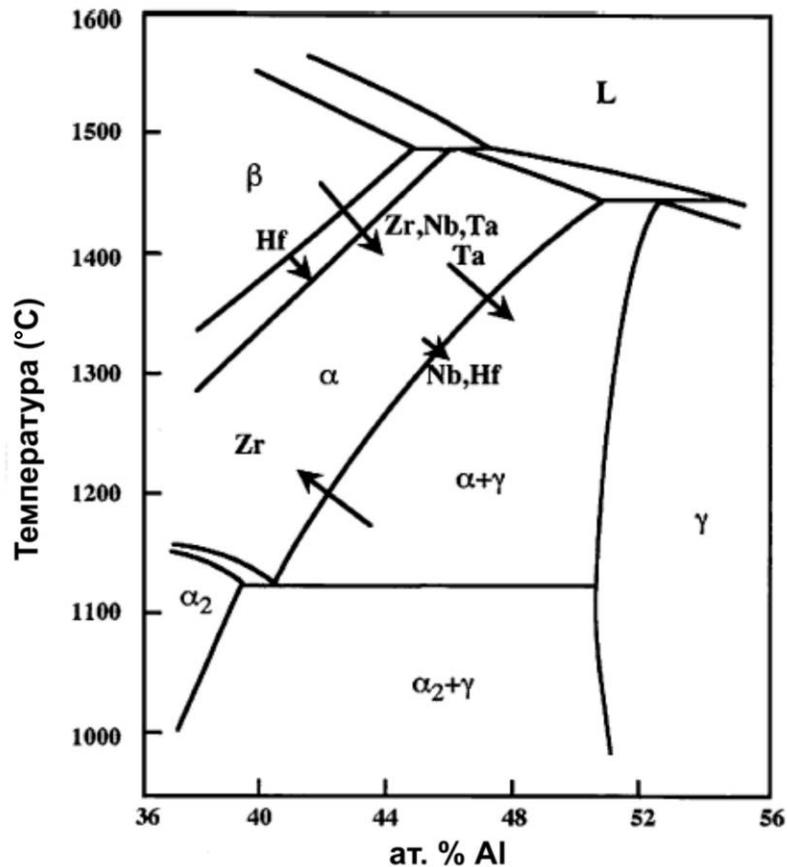


Рисунок 1.8 - Схематичное изображение центральной части бинарной фазовой диаграммы Ti-Al. Стрелки обозначают направления сдвига фазовых границ при добавлении модифицирующих легирующих примесей. Длина каждой стрелки служит индикатором относительной величины сдвига фазовой границы для соответствующего химического элемента. По данным [15].

Если образец сплава содержит более ~42% Al, при относительно медленном охлаждении из α -фазовой области происходит трансформация α в ламельную ($\alpha+\gamma$)-фазу, как это показано на рисунке 1.9. В этом случае может быть получена полностью ламельная структура слитка, где первоначальный размер зерна в поле α -фазы определяет размер ламельной колонии, а параллельные ламели в пределах каждого зерна выстраиваются в кристаллографическом направлении (0001).

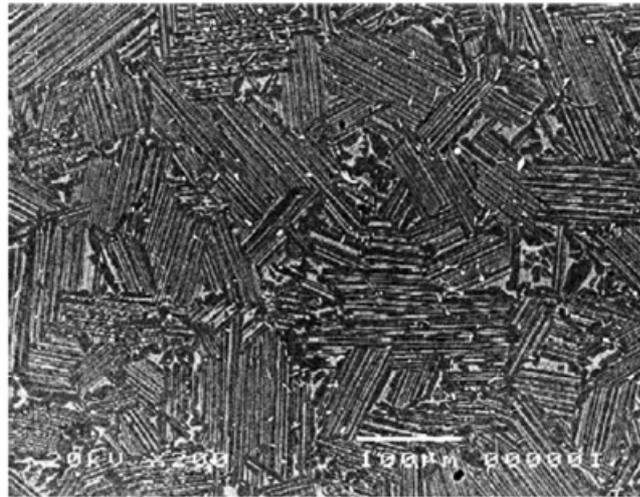


Рисунок 1.9 - Изображение полностью ламельной структуры слитка TiAl, полученное методом растровой электронной микроскопии. По данным [15].

При температуре около 1100°C α -фаза переходит в α_2 посредством эвтектоидной трансформации. При этом окончательно формируется ламельная структура, состоящая из механически прочной упорядоченной фазы Ti_3Al , и более слабой пластичной фазы $\gamma\text{-TiAl}$. Большинство из границ ламелей разделяют α_2 и γ , но встречаются и двойниковые (или псевдо-двойниковые) соседствующие γ -ламели. Типичный размер колонии (зерна) в полностью ламельном образце составляет несколько сотен микрон, но сильно зависит от содержания Al, модифицирующего легирования (в частности, может быть существенно уменьшен при легировании бором), режима кристаллизации исходного сплава и последующей термообработки слитка.

1.2 Выбор способа кристаллизации и пути фазовых превращений с использованием фазовых диаграмм состояния

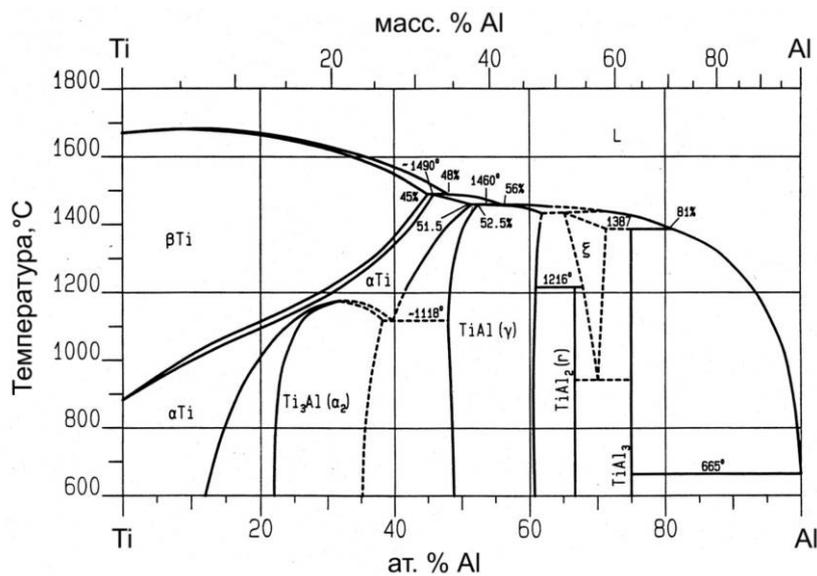
Многочисленные исследования показывают, что γ -TiAl сплавы с мелкозернистой тонкой ламельной структурой обладают наилучшим балансом прочности и ударной вязкости. Требуемая ориентация ламелей может быть достигнута как направленной кристаллизацией (направление ламелей вдоль оси слитка), так и контролем физико-химического кристаллизационного пути при соответствующем составе расплава [13, 19-23]. Направленно-закристаллизованные слитки обнаруживают значительное улучшение трещиностойкости в связи с отсутствием границ зерен, перпендикулярных оси слитка [24]. Пластичность сплава может быть улучшена созданием мелкозернистой структуры. Порог пластической деформации возрастает с уменьшением размера зерна. Кроме того, механические свойства γ -TiAl сплавов обнаруживают также сильную зависимость от толщины ламелей. Более тонкая ламельная структура также повышает предел текучести и улучшает трещиностойкость (границы ламелей служат препятствиями движению дислокаций). Шаг ламелей λ растет с увеличением размера исходного кристаллического зерна ($d \sim \lambda^2$). По данным [21], ключом к достижению высокой прочности является уменьшение именно шага ламелей, а не размера зерна.

В сплавах кристаллизация может происходить по разным физико-химическим механизмам, которые могут быть предварительно оценены, например, из фазовых диаграмм. Оценка кристаллизационного пути может быть полезна при определении степени микросегрегации закристаллизованной фракции, относительных соотношений кристаллографических фаз в слитке и т.д. [21, 25, 26]. Для получения изотропной равноосно-зернистой структуры сплава предпочтительными являются составы с однофазным β -отвердеванием, формирующие первичные структурные зёрна одного сорта и типа симметрии с минимальным разбросом по диаметру. Сплавы с перитектическим типом кристаллизации характеризуются повышенной степенью неоднородности

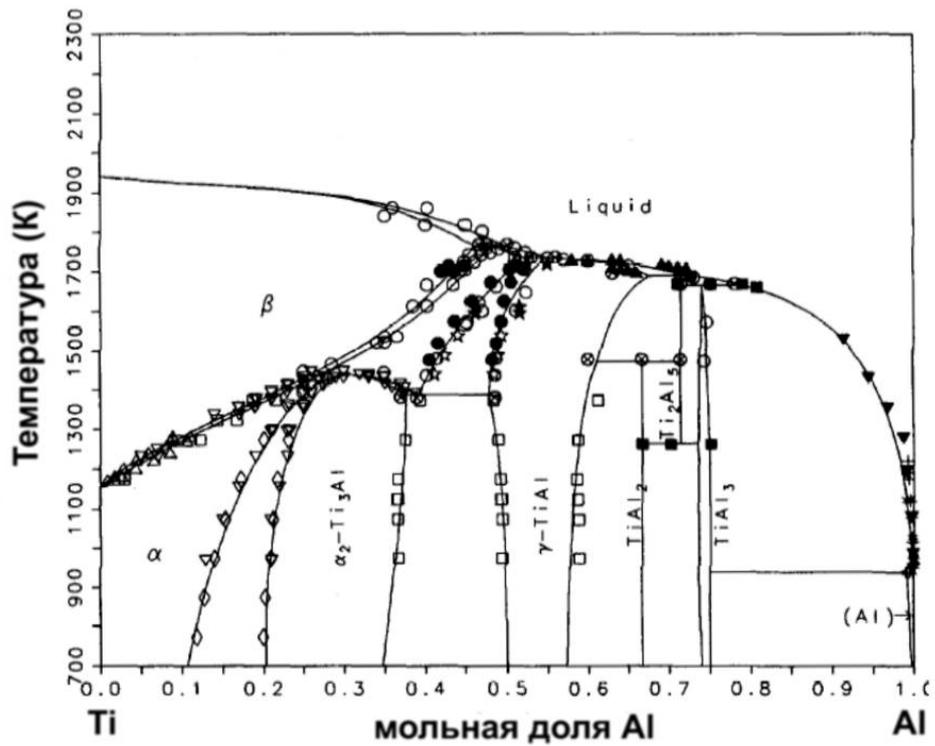
свойств и сегрегации компонентов ввиду формирования смеси α и β первичных зёрен с разными характерными размерами. Функции распределения первичных зёрен по диаметру для таких сплавов могут быть бимодальными (могут иметь два максимума).

В действительности, запас накопленных знаний по кристаллизационному поведению большинства тройных γ -TiAl систем, в частности, Ti-Al-Nb, весьма ограничен. Действительно, «термодинамический» расчётно-аналитический подход, использующий уравнения термодинамики для описания путей кристаллизации [27, 28], становится мощным инструментом для технологических применений в многокомпонентных технических системах [29]. Однако серьёзными препятствиями в применении этого метода являются ошибки и неточности, происходящие из ранних работ по двойным системам. Они проникают в описания систем более высокого ранга и снижают их точность.

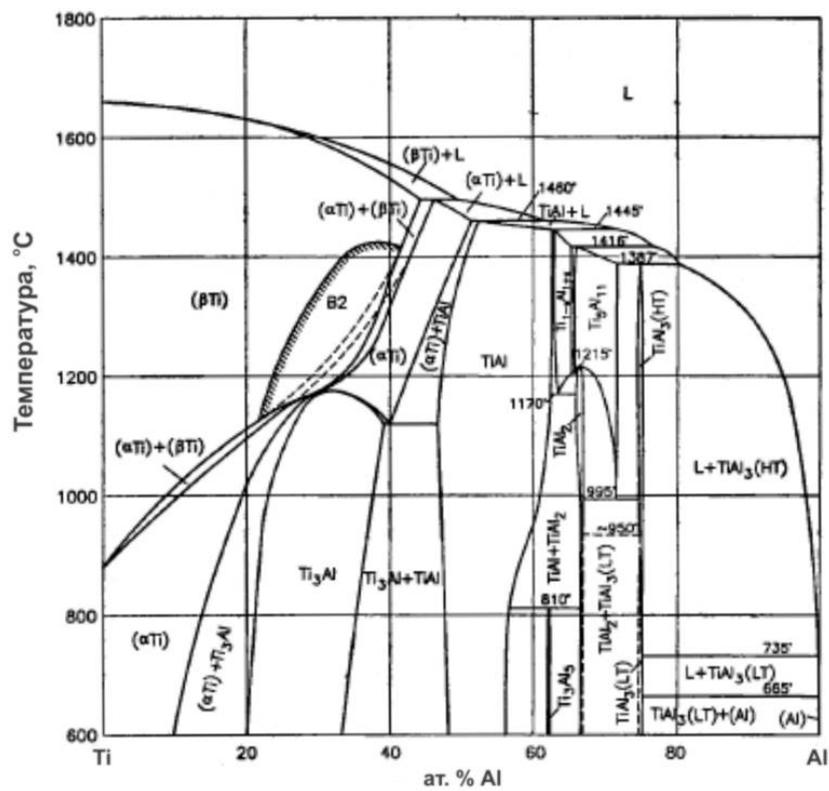
В настоящее время множество вариантов двойных Ti-Al диаграмм [30-37], тройных диаграмм Ti-Al-X (X=Nb, Cr, Ta, Mo, V) [21, 38-46] и четверных [47, 48] фазовых диаграмм представлено в литературе. Однако, диаграмма системы Ti-Al-Nb вблизи температуры плавления практически не определена, и даже фазовые диаграммы TiAl вблизи эквиатомного состава при высоких температурах имеют большие расхождения. Наиболее надёжные двойные диаграммы TiAl приведены на рисунке 1.10.



a



б



в

Рисунок 1.10 - Двойные Ti-Al фазовые диаграммы, «синтезированные»:

а) Gama [38]; б) Zhang и др. [35]; в) Raghavan [36] по данным многочисленных авторов.

Kattner и Boettinger [31], Zdziobek и др. [45], а также Yamamoto и Takeyama [44] провели предварительную оценку фазового равновесия в тройной системе Ti-Al-Nb. Соответственные экспериментальные данные и термодинамические экстраполяции двойных систем были использованы для расчета тройной фазовой диаграммы. Рисунки 1.11 и 1.12 демонстрируют расчетные и экспериментальные поверхности ликвидуса тройной системы Ti-Al-Nb вблизи точки состава сплава, принятого базовым в диссертационной работе. Как видно, расхождения в составе первичной кристаллической фазы для исходного состава расплава Ti-46Al-8Nb весьма велики – для расчетной диаграммы это α -фаза, для экспериментальной – это вероятнее всего β -фаза (β -Ti).

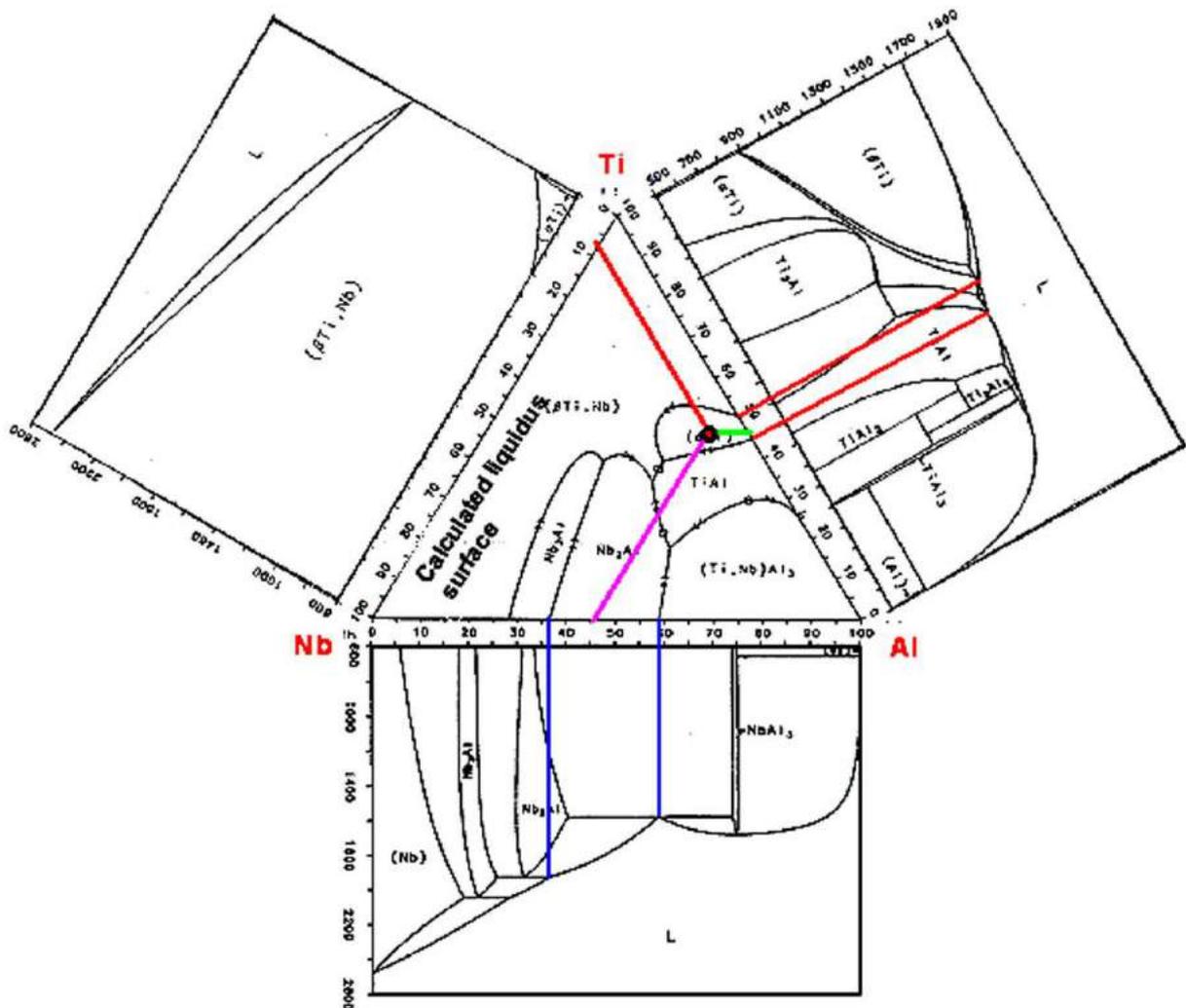


Рисунок 1.11 - Расчетная поверхность ликвидуса тройной системы Ti-Al-Nb по данным [31].

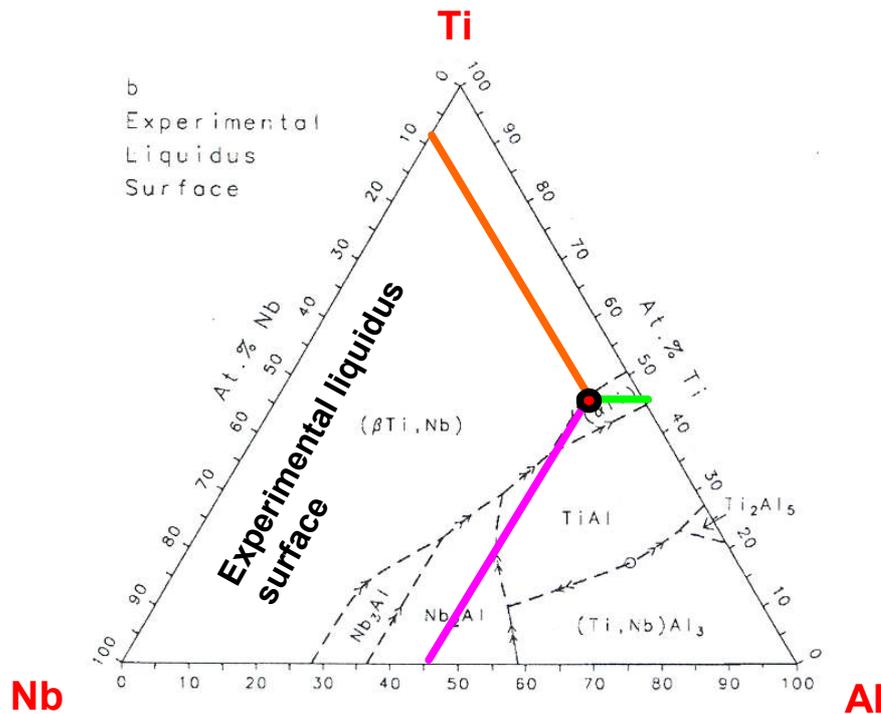


Рисунок 1.12 - Экспериментально определенная поверхность ликвидуса тройной системы Ti-Al-Nb по данным [44].

Jung и др. [30] исследовали высокотемпературную часть двойной фазовой диаграммы вблизи состава Ti-50at%Al (см. рисунок 1.13а) с помощью направленной кристаллизации и технологии закалки. Температуры фазовых переходов подтверждались дифференциальным термическим анализом (ДТА). Вид диаграммы расходится с данными [37], но согласуется с [38] (см. рисунок 1.10). Вероятно, эти данные наиболее надежно на сегодняшний день описывают реальную природу равновесных трансформаций в двойной системе TiAl в диапазоне составов, представляющем коммерческий интерес. Они отражают крайне сложное строение фазовой диаграммы, содержащей непрерывный каскад двух перитектик (см. рисунок 1.13б). Детальная характеристика этой части диаграммы важна с практической точки зрения, по крайней мере, по двум причинам:

а) для предсказания состава первичной кристаллизационной фазы (β , α или γ), и соответственного типа перитектической трансформации;

б) для оценки толерантной ошибки в составе исходного расплава при выборе *a priori* первичной кристаллической фазы.

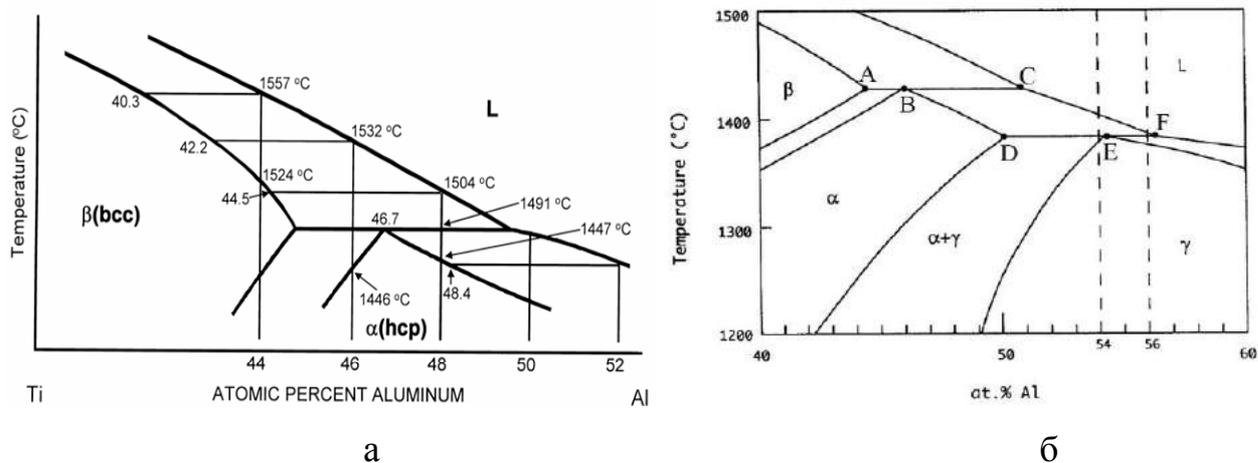


Рисунок 1.13 - Бинарная фазовая диаграмма Ti-Al вблизи эквиатомного состава:

а – по данным [30], б – по данным [49, 50].

В таблице 1.1 представлена попытка объединить экспериментальные данные, описывающие перитектический каскад двойной диаграммы. Как видно, расхождения в данных различных авторов весьма существенны, особенно при определении перитектических температур.

Таблица 1.1 - Характеристики перитектического каскада вблизи эквиатомной области фазовой диаграммы TiAl (см. также рисунок 1.13б)

Ссылки	Температура α -перитектики, °C	Содержание Al в тройной перитектической точке, ат.%			Температура γ -перитектики, °C	Содержание Al в тройной перитектической точке, ат.%		
		A	B	C		D	E	F
[30]	1491	44.8	46.7	49.5	--	--	--	--
[49]	1430	44.5	46.0	51.0	1390	49.8	54.2	56.2
[50]	--	45.0	47.0	49.0	--	51.0	≈ 54	≈ 55
[38]	1490	45.0	46.0	48.0	1460	51.5	52.5	56.0

Appel [51] подтвердил в соответствии с данными таблицы 1, что реакции перитектической кристаллизации, протекающие в диапазоне составов (45-49) ат.% Al, приводят к неизбежной дендритной ликвации, степень которой зависит

от фактического состава расплава по Al и от содержания тугоплавкого легирующего элемента. Алюминий оттесняется в междендритную область, в то время как тугоплавкий элемент (в частности, Nb), концентрируется в центре дендрита (или кристаллического зерна). Перепад концентраций может составлять несколько атомных процентов на характеристической длине около 1 мм.

Считается наиболее вероятным, что кристаллизационный путь сплава Ti-46Al-8Nb напоминает поведение обогащенных алюминием бинарных расплавов. Первичная кристаллизация начинается на поверхности β -ликвидуса, затем точка состава движется последовательно с появлением α и γ жидких фаз через каскад двух перитектических реакций (см. рисунок 1.14) следующим образом [52, 53]:

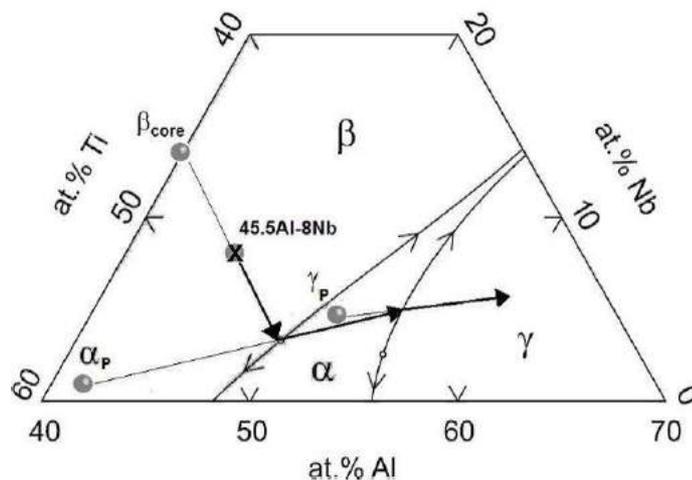


Рисунок 1.14 - Путь кристаллизации, определенный для сплава Ti-45.5Al-8Nb и построенный на расчетной проекции поверхности ликвидуса Ti-Al-Nb по данным [53]: β_{core} , α_p , γ_p – составы областей слитка, содержащие β -дендритную основу, первичную перитектическую α -фазу, и междендритную γ -фазу.

Для практических применений при разработке технологических процессов наиболее удобными являются квазибинарные (псевдодвойные) политермические разрезы фазовых диаграмм Ti-Al для фиксированных содержаний легирующих примесей (изоплеты). Однако, известные из литературы расчётные изоплеты TiAl-8at.%Nb, полученные с помощью коммерческих программных пакетов CALPHAD и ThermoCalc, также имеют значительные расхождения и требуют

экспериментальной проверки, по крайней мере для фиксированных составов использованных в работе сплавов. Верификация изоплеты TiAl-8ат.%Nb для состава Ti-46Al-8Nb рассмотрена в четвёртой главе диссертации.

1.3 Влияние лигатур Nb, В и технологических примесей на структуру и свойства TiAl-интерметаллидов

1.3.1 Легирование Nb

Легирование тугоплавкой примесью Nb наиболее важно для применения изделий в условиях, где критичными свойствами являются максимально возможная высокотемпературная прочность и стойкость к окислению, а также пластичность при комнатной температуре. Измеренный предел текучести сплава Ti-45Al-10Nb, например, оказывается гораздо выше чем у обычных TiAl сплавов, имеющих сходную микроструктуру [54]. Добавка Nb оказывает незначительный эффект на содержание объемной фракции α_2 -фазы и среднее межламелльное расстояние. В то же время высокое (до 10%) содержание Nb улучшает высокотемпературную устойчивость микроструктуры TiAl сплавов к деградации, приводя к гораздо более сильному взаимодействию между дислокациями и, таким образом, к улучшению прочности материала при высоких температурах [55]. Сильнолегированный Nb материал демонстрирует также улучшенную устойчивость к ползучести [56]. Хотя прочность улучшается, одновременно снижается величина максимального удлинения образца при статичных нагрузках [57]. Легирование Nb вплоть до уровня 7.5 ат.% повышает стойкость TiAl сплавов к окислению [58]. Возможный механизм этого эффекта состоит в том, что Nb повышает термодинамическую активность Al по сравнению с Ti, способствуя тем самым образованию устойчивого защитного слоя Al_2O_3 на поверхности слитка [59]. Nb-содержащие фазы в интерметаллидах на основе TiAl обладают также высокой коррозионной устойчивостью по отношению к различным кислотам и солевым растворам [60].

Nb является стабилизатором β -фазы, и сдвигает фазовую границу состава первичных кристаллов псевдобинарной диаграммы в сторону Al (см. рисунок 1.8), что может быть упрощенно описано в рамках этой диаграммы как эквивалентная добавка 0.3 ат.% Al вместо каждого 1 ат.% Nb [24]. Исходя из первых принципов квантовомеханических расчетов, атомы Nb инвариантно занимают места титановой субрешетки вне зависимости от общего состава сплава по основным компонентам (т.е. в случаях $Ti/Al = 1$, обогащенного или обедненного по Al сплава) [61]. Это подтверждено также экспериментально при выращивании монокристаллов Ti-55Al-2Nb. Как показано в [62], эффективный коэффициент распределения Nb в γ -TiAl кристаллической решетке имеет значение $k_{eff} \approx 1$, независимо от изменения содержания Al вдоль направления выращивания кристалла. В случае относительно низкой концентрации Nb его атомы распределяются по узлам Ti-подрешетки случайным образом. Однако, при увеличении содержания Nb до ~ 12 ат.% начинает формироваться упорядоченная фаза. Развитие этого процесса с увеличением содержания как Nb, так и Al в конце концов приводит к формированию тройной фазы состава $\gamma_1-Ti_4Nb_3Al_9$ с труднопредсказуемым поведением и свойствами [16].

1.3.2 Фоновая примесь кислорода

Кислород поступает в расплав TiAlNb из технологической атмосферы (Ar) в случае недостаточной чистоты инертного газа, а главным образом из керамического материала тиглей и литейных форм путем диффузии и при термохимическом разрушении кислородсодержащей (оксидной) керамики. Таким образом, кислород является трудноконтролируемой и нежелательной примесью, и с этим связана одна из основных проблем воспроизводимости свойств кристаллизуемого сплава.

Влияние кислорода на кристаллизационное поведение γ -TiAl при различном соотношении основных компонентов сплава Ti:Al (60:40, 57:43, 55:45, 52:48) и содержании кислорода (0-2 ат.%) исследовалось в [63]. Кислород

существенно изменяет состав и структуру первичной кристаллической фазы. Увеличение содержания О в сплаве Ti-45Al до 2 ат.% изменяет состав первичной кристаллической фазы от β до α (см. рисунок 1.15). Предварительные результаты свидетельствуют о большей степени сегрегации (и неоднородности распределения) Al и О в случае, если первичная кристаллизация начинается с α -фазы вместо β [63].

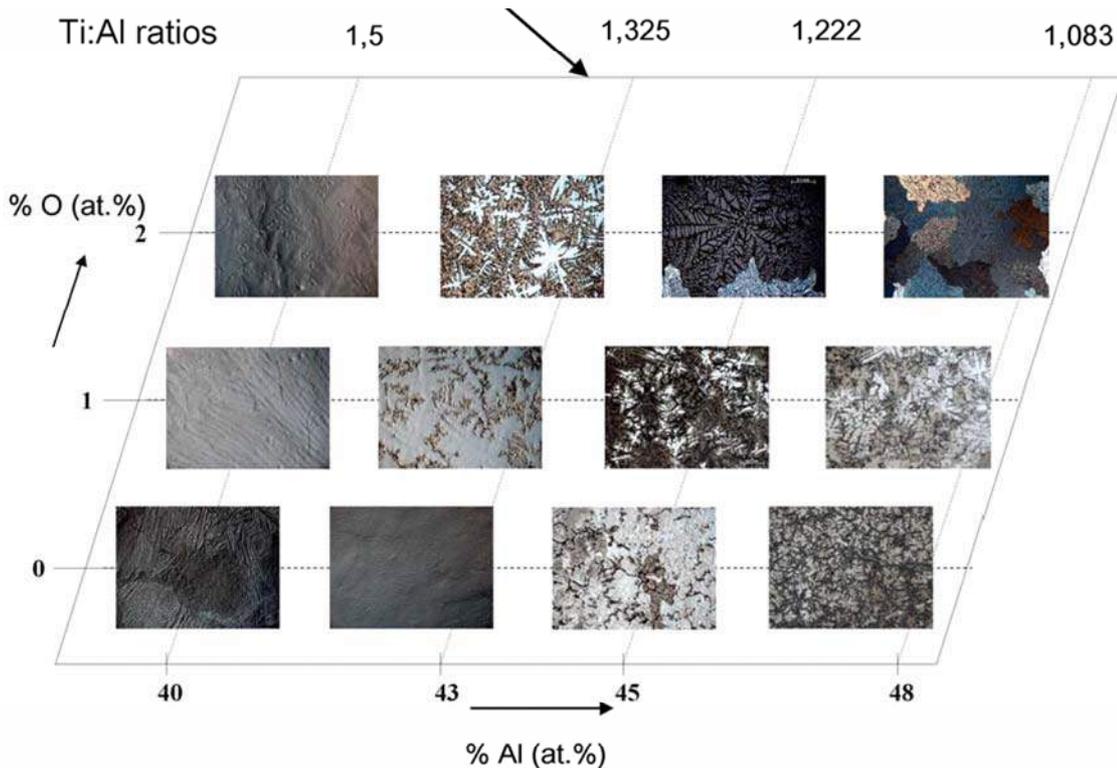


Рисунок 1.15 - Влияние высокой концентрации примеси кислорода на структуру сплавов γ -TiAl по данным [63].

Lefebvre и др. [64] показали, что в случае двухфазного материала ($\alpha_2 + \gamma$) кислород преимущественно занимает октаэдрические междузельные пустоты Ti_6 в кристаллической решетке α_2 -ламелей. Общая концентрация этой междузельной примеси может достигать 3000 ат.ррм в промышленных сплавах на основе TiAl. Кислород имеет относительно низкую растворимость в γ -фазе (порядка 230 масс.ррм), в то время как его растворимость в α_2 -фазе на порядок величины выше.

Busse и др. [65] показали, что во время твердофазных высокотемпературных трансформаций $\alpha \rightarrow \gamma$, имеющих место в TiAl, кислород должен оттесняться из γ -структуры в остаточные α -области, где его растворимость гораздо выше. Однако, из-за кинетических эффектов в случае высоких скоростей нагрева/охлаждения кислород не успевает диффундировать, что может приводить к пересыщению γ -фазы кислородом.

Этот эффект обычно приводит к выпадению в объеме слитка кислородсодержащих микропреципитатов – оксидных частиц размером единицы/десятки микрон на границах единичных ламелей и их колоний. Элементами, связывающимися в оксиды, могут быть как Al и Ti, так и диффундирующие из тигельных стенок металлы (Y, Ca, Mg и др.) – см. рисунок 1.16 [66].

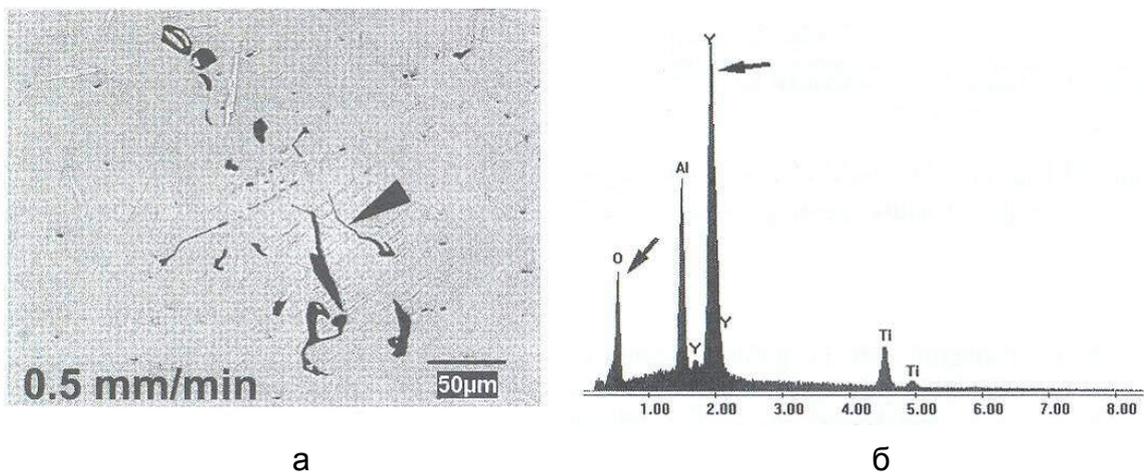


Рисунок 1.16 - Типичные микропреципитаты Y_2O_3 , обнаруженные в слитке γ -TiAl после кристаллизации в тигле из оксида иттрия: а – оптическая микроскопия; б – рентгеновский спектр частицы, полученный с помощью электронного микроскопа (EDX) по данным [66].

Межзельный кислород в TiAl-сплавах является охрупчивающей примесью. Ухудшение пластичности материала при повышении содержания в нём кислорода особенно заметно и критично при комнатной температуре. В связи с этим считается, что TiAl-интерметаллиды с содержанием O выше 1000 масс.ррт непригодны для изготовления ответственных нагруженных деталей и узлов авиационных двигателей [1]. В частности, зависимость величины

максимального удлинения сплава при испытаниях на разрыв от содержания кислорода по данным [67] приведена на рисунке 1.17.

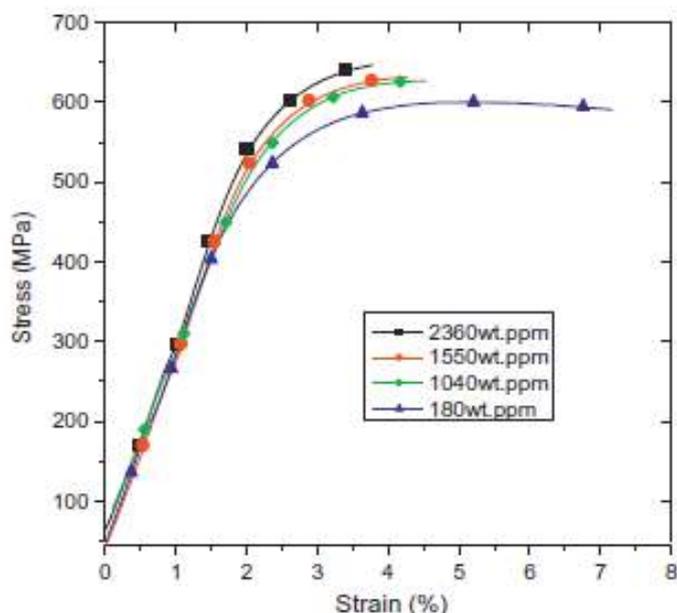


Рисунок 1.17 – Влияние концентрации примеси кислорода (масс. ppm) на поведение направленно-закристаллизованного сплава Ti–47Al–2Cr–2Nb (ат.%) при испытании на растяжение (кривые деформации в координатах «удлинение-напряжение» [67].

1.3.3 Поведение бора в TiAl

Gröbner и др. [41] считают, что в тройной системе Al–B–Ti существуют два боридных соединения TiB_2 и AlB_2 . Оба кристаллизуются в гексагональной структуре с близкими параметрами решетки. Точно не известно, образуют ли они непрерывный ряд твердых растворов $(Al,Ti)B_2$, или сосуществуют в состоянии двухфазного равновесия AlB_2+TiB_2 . Ключевой особенностью фазовой диаграммы Al–B–Ti является то, что совместная растворимость B и Ti в алюминии исключительно мала, так что она часто описывается произведением растворимости, $[масс.\%Ti][масс.\%B]^2$ (см. рисунок 1.18). Для сравнения на этом рисунке даны также экспериментально измеренные растворимости TiB_2 в обогащенных алюминием расплавах.

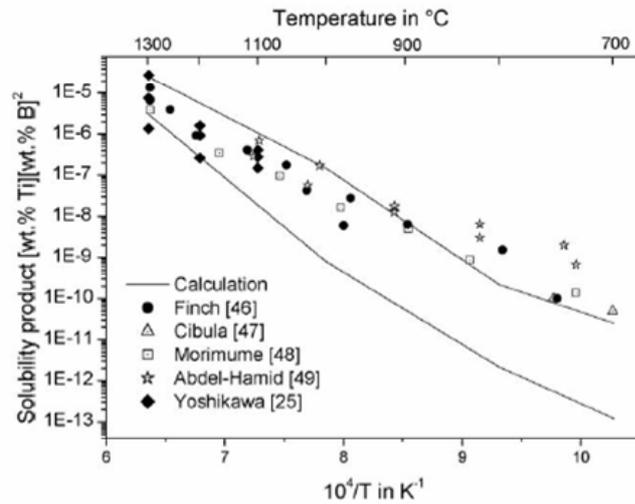


Рисунок 1.18 - Температурная зависимость растворимости TiB_2 в расплавах TiAl , сильно обогащенных алюминием [41].

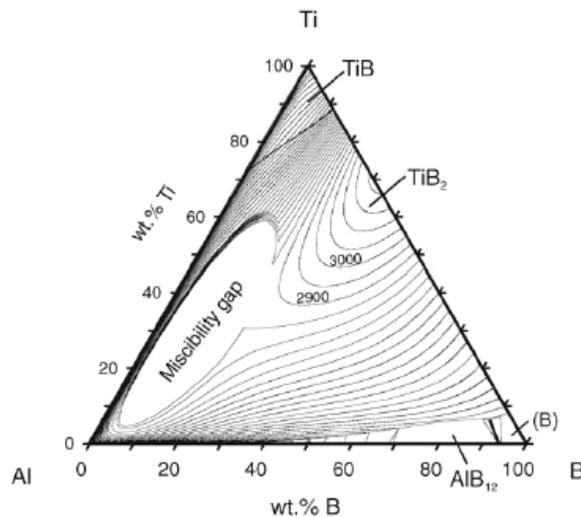


Рисунок 1.19 - Расчетная поверхность ликвидуса тройной системы Al-Ti-B с жидкофазной границей растворимости [41].

Экстремально малая растворимость отражается сильной крутизной поверхности ликвидуса TiB_2 . Высокая термодинамическая устойчивость и температура плавления TiB_2 приводят к существованию границы растворимости, появляющейся в трехкомпонентной жидкой фазе при очень высоких температурах. Это показано на проекции общей поверхности ликвидуса на рисунке 1.19.

Известен эффект уменьшения размера первичных поликристаллических зерен TiAl при содержании в расплаве следов бора или диборида титана.

Попытка инициировать зародышеобразование в сплавах Ti-45Al-2Nb-2Mn и Ti-47Al-2Nb-2Mn добавкой 0.8 объемных % частиц TiB₂ при проведении направленной кристаллизации в тиглях из Y₂O₃ была впервые предпринята в работе [66]. Она привела к массовой преципитации боридов в виде игольчатых частиц, направленных преимущественно вдоль оси выращивания слитка (см. рисунок 1.20). Длина игл TiB₂ росла с уменьшением скорости вытягивания слитка, что свидетельствует о неравновесной кинетике образования боридных преципитатов. Результаты работы [68] показывают, что изменения в фазовой диаграмме Al-Ti, связанные с добавками В не могут быть использованы для объяснения эффекта тонкодисперсности поликристаллического зерна. Несмотря на положительные результаты применения борсодержащих лигатур в практике литейных процессов TiAl-сплавов за рубежом [15, 69], механизм этого явления на сегодняшний день неизвестен. Он может быть связан с кинетикой зародышеобразования твердой фазы на наночастицах TiB₂, и требует значительного объема детальных исследований.

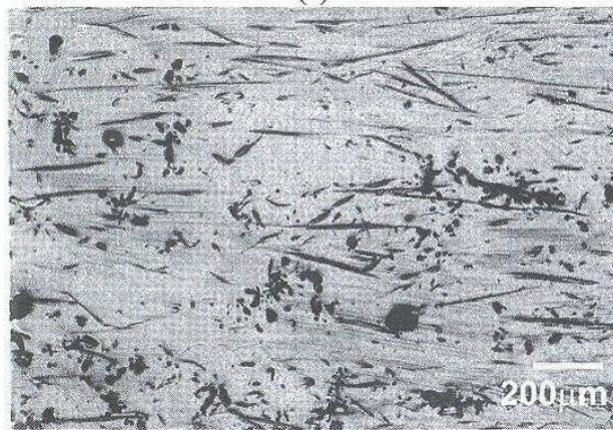


Рисунок 1.20 - Игольчатые преципитаты TiB₂, параллельные направлению кристаллизации слитка Ti-45Al-2Nb-2Mn. По данным работы [66].

Например, авторы работ [70, 71] считают, что природа борсодержащих преципитатов в TiAl-интерметаллидах зависит от состава и легирования сплава: такие легирующие элементы, как Nb, W и Ta, легко образующие твёрдые боридные преципитаты в матричном расплаве, могут изменять преимущественную форму содержания частиц-нуклеантов с диборида титана

TiB₂ на его моноборид TiB при прочих равных условиях кристаллизационного процесса. Кроме того, в работе [70] экспериментально установлено, что размер первичного кристаллического зерна в борсодержащих TiAl-сплавах сильно зависит от содержания алюминия: при снижении концентрации Al с 50 до 44% диаметр зерна может быть снижен с 300 до 50 мкм при том же уровне содержания бора в расплаве и аналогичных условиях литья. Cheng [72] объясняет эффект тонкодисперсности поликристаллического зерна явлением нуклеации (зарождения) первичной фазы $\beta(\text{Ti})$ на боридах в про-перитектических TiAl-сплавах, легированных бором до уровня 1 ат.% и выше. В противоположность ему, авторы [71, 73] считают, что эффект тонкодисперсности микроструктуры связан не с первичной нуклеацией зёрен $\beta(\text{Ti})$ на боридах в расплаве, а скорее с последующей твердофазной $\beta \rightarrow \alpha$ трансформацией, при которой зарождение фазы $\alpha(\text{Ti})$ происходит на боридных точечных затравках, что характерно для более низких уровней легирования бором (менее 1 ат.%), и сплавов перитектического состава по основным компонентам. Действительно, по данным [74, 75], влияние бора на формирование тонкозернистой структуры прослеживается при твердофазных термообработках TiAl-сплавов. Однако, никто на сегодняшний день не может предсказать или предварительно рассчитать ожидаемую эффективность борсодержащих лигатур на практике. Весьма вероятно, что действие боридных преципитатов многопланово; каждый предполагаемый механизм формирования тонкозернистой микроструктуры не является единственным и универсальным, а действует с различным относительным вкладом при различных составах TiAl-сплава и условиях его кристаллизационного процесса.

Исследование механизмов формирования, размерных параметров первичного равноосного зерна, зародышеобразования на внесённых в расплав боридных микропреципитатах в процессе кристаллизации TiAl-сплавов с содержанием Nb порядка 5-8 ат.% является одной из прикладных задач диссертационной работы. Такие исследования проведены в главах 8 и 9.

1.3.4 Образование карбидов

Углерод может поступать в расплав TiAl в качестве технологического загрязнения при возгонке графита, из которого изготовлены детали оснастки высокотемпературных камер (реакторов) плавильных печей. Как считается, малые добавки С полезны для улучшения высокотемпературной прочности материала по дисперсионному механизму упрочнения. По данным [48], углерод является α -стабилизирующей добавкой, эффект которой противоположен действию легирующей примеси Nb (β -стабилизатора) – см. рисунок 1.8.

В работе [76] показано, что для межузельных атомов таких элементов, как О, N или С предел растворимости в α -фазе (Ti_3Al) по крайней мере на один порядок величины выше, чем в γ ($TiAl$). Таким образом, в новообразованных ламелях γ -фазы концентрации этих элементов могут легко превысить предел растворимости, что может привести к преципитации оксидов, нитридов или карбидов (рисунок 1.21).

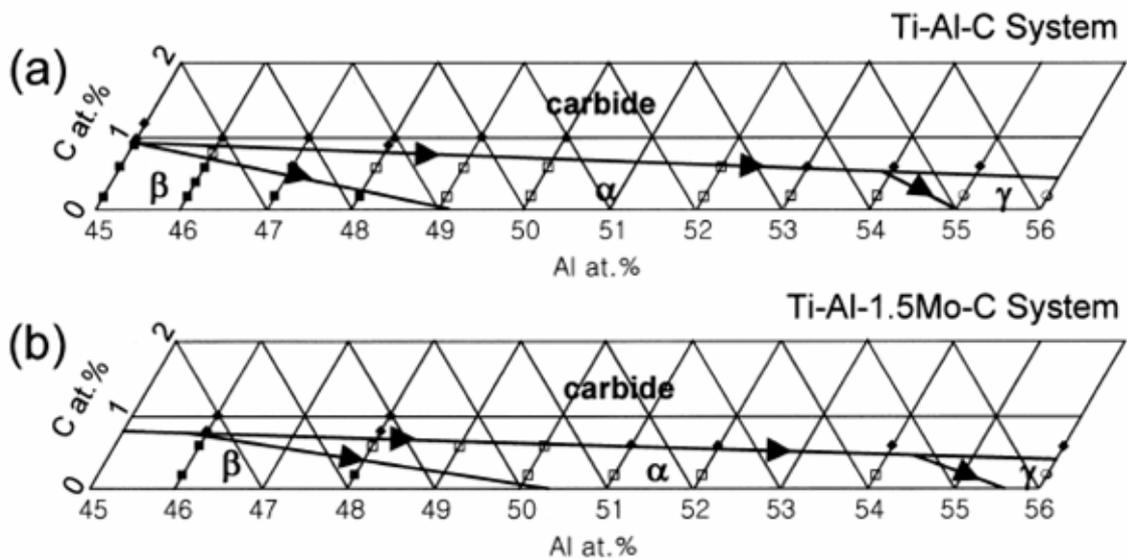


Рисунок 1.21 - Проекция части поверхности ликвидуса:

- а) тройной системы Ti-Al-C; б) четверной системы Ti-Al-1.5at.%Mo-C с видимой областью образования карбидов. По данным [48].

1.4 Тигельные материалы в процессах кристаллизации интерметаллидов на основе TiAl

Титан, титановые сплавы и алюминиды титана – весьма проблемные материалы, сложные в металлургической обработке из-за высокой активности в реакциях с большинством химических элементов, и особенно с кислородом. Хотя приповерхностные реакционные слои материала могут быть удалены химическим или электрохимическим травлением, эти операции дорогостоящи и могут разрушить тонкие детали, полученные с помощью литья [77].

Выбор тигельного материала в процессах кристаллизации является критической стадией технологического процесса. Он не должен реагировать с расплавом, и по возможности не должен им смачиваться [78]. С термодинамической точки зрения, потенциальными кандидатами для изготовления тиглей и литьевых форм могут быть такие материалы, энергия образования оксидов которых меньше, чем свободная энергия образования оксидов титана и алюминия. Это CaO, BeO, CeO, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, MgO, HfO₂ и ThO₂. Однако, использование некоторых из них невозможно или затруднено из-за относительно низкой температуры плавления (Al₂O₃, CeO), радиоактивности (ThO₂), или высокой стоимости (Y₂O₃, HfO₂, BeO) [79, 80].

На рисунке 1.22 показаны свободные энергии Гиббса реакций образования некоторых термостойких оксидов. Из этих данных следует, что термодинамическая стабильность оксидов при 1650⁰C (примерной температуре расплава Ti-Al-Nb при литье) возрастает в следующем порядке: MgO, Al₂O₃, ZrO₂, CaO и Y₂O₃, причем оксид иттрия должен быть наилучшим кандидатом. Эти данные послужили основанием для реального использования указанных материалов в качестве тиглей для литья титана, титановых сплавов и алюминидов титана. Относительно смачивания проблема до сих пор не разрешена. Чрезвычайно трудно найти материал, который бы не смачивался расплавом Ti-Al-Nb, поскольку традиционно Ti добавляется в малых количествах

в композиты специально для увеличения эффекта смачивания там, где это необходимо.

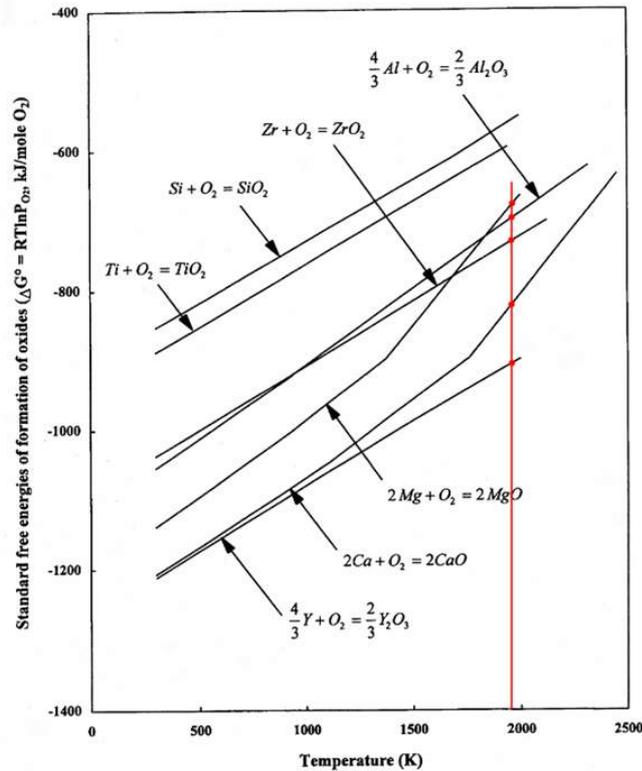


Рисунок 1.22 - Стандартные свободные энергии Гиббса реакций образования некоторых термостойких оксидов по данным [81]. Красная вертикальная черта соответствует температуре плавления базового сплава Ti-46Al-8Nb, 1920 К (проведена диссертантом).

Кроме того, термостойкие тигли обычно содержат контролируемое количество пор для улучшения их устойчивости к термическому шоку. Поскольку исследуемые сплавы хорошо смачивают любой тигель, наилучшим путем является использование плотного материала в контакте с расплавом для снижения общей эффективной поверхности гетерогенных химических реакций. Например, можно применять плотное внутреннее покрытие пористого тигля, или использовать функционально градиентные материалы.

1.4.1 Сравнительное тестирование различных тигельных материалов

Исследование различных тугоплавких керамических материалов и композитов в качестве тиглей для плавления и литья γ -TiAl сплавов выполнено в

работах [78, 81]. Результаты приведены в таблице 1.2. Тесты были выполнены при температуре 1550°C (расплав выдерживался в тигле) со скоростью нагрева и охлаждения 10°C/мин и различным временем выдержки (от 15 до 60 минут).

Таблица 1.2 - Влияние тигельных материалов на содержание кислорода в сплаве Ti-48Al-2Nb-2Mn

Тигель	Пористость %	Температура (°C)	Время выдержки (мин)	содержание кислорода (масс.ppm)	Толщина реакционного слоя, мкм	ссылка
Муллит	7.5	1550	15		190	[81]
			30		450	
			60		840	
Магнезия (90.2% MgO + 8% Al ₂ O ₃)	18.5	1550	18	9500	1296	[78]
			30	9600	2033	
			60	10900	3570	
Оксид алюминия	10.1	1550	18	1574	30	[81]
			30	2307	40	
			60	3204	60	
Оксид алюминия	14.2	1550	18	1723	50	[81]
			30	2664	65	
			60	3642	100	
Оксид алюминия (98.1% Al ₂ O ₃ + 1.5% SiO ₂)	21.0	1550	18	9600	107	[78]
			30	10900	198	
			60	13100	247	
Оксид циркония	8.7	1550	15		120	[81]
			30		210	
			60		300	
Оксид кальция >97%	20.1	1550	18	2400	898	[78]
			30	2600	1386	
			60	3000	2167	
Оксид иттрия	15.3	1550	18	917	8	[81]
			30	1307	10	
			60	1623	14	
Оксид иттрия	20.2	1550	18	1089	10	[81]
			30	1534	15	
			60	1936	20	
MgO с внутренним покрытием Y ₂ O ₃	19.4	1550	18	1550	10	[78]
			30	1900	14	
			60	2100	19	

Приведём основные выводы по тестированию различных тигельных материалов в соответствии с [78, 81]:

- Все тигельные материалы смачиваются расплавом TiAl (контактный угол меньше 90^0);
- MgO и CaO-тигли наиболее подвержены проникновению расплава TiAl; оно не так существенно для тиглей из Al_2O_3 , а также для тиглей с покрытием Y_2O_3 ;
- высокое содержание SiO_2 в тиглях из оксида алюминия приводит к значительным химическим реакциям (присутствию частиц Al_2O_3 в расплаве);
- включения чистого Al_2O_3 (в высокой степени) и Y_2O_3 (в меньшей степени) обнаружены в расплаве. Количество этих микрочастиц возрастает с возрастанием пористости тигля;
- смачиваемость расплавом TiAl ухудшается в ряду $MgO \rightarrow CaO \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Y_2O_3$;
- Содержание кислорода снижается при использовании тиглей в ряду $MgO \rightarrow CaO \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Y_2O_3$;
- магнезия и Al_2O_3 , содержащие Si, а также муллит и ZrO_2 непригодны в качестве тигельных материалов;
- чистый Al_2O_3 , CaO и MgO с внутренним покрытием Y_2O_3 , а также чистый Y_2O_3 пригодны в качестве тигельных материалов.

Среди кислородсодержащих керамических материалов наилучшими являются два, т.е. CaO и Y_2O_3 . CaO дешевле, чем Y_2O_3 . Но он неудобен в связи с гигроскопичностью и связыванием углекислого газа в карбонат кальция при хранении на воздухе, реагирует с Al_2O_3 при низкой температуре ($1400^{\circ}C$) с образованием эвтектики, и неустойчив к термическому стрессу. Последний недостаток характерен также и для Y_2O_3 .

Диссертантом проведены поисковые исследования по применению термостойких бескислородных тигельных керамических материалов в металлургии сплавов TiAl. Альтернативным подходом для снижения

кислородного загрязнения является бестигельный способ кристаллизации TiAl-сплавов. В диссертации применена индукционная бестигельная зонная плавка.

1.5 Аппаратурное оформление процессов направленной кристаллизации тугоплавких материалов

Анализ литературы, интернет-источников (в том числе зарубежных баз данных диссертационных работ), и практика участия автора в работе Евроконсорциума IMPRESS показывают, что основными современными пилотными технологиями изготовления турбинных лопаток из интерметаллических сплавов на основе алюминидов титана (TiAl и Ti₃Al) являются обычное промышленное литьё (investment casting) и центрифужное литьё (centrifugal casting) в атмосфере инертного газа в керамические литейные формы [82-86]. Однако, литейные технологии малоэффективны с точки зрения контроля и воспроизводимого поддержания локальных кристаллизационных условий на фронте кристаллизации, что часто приводит к браку готовых изделий по микроструктуре (см. рисунок 1.7). С этой точки зрения более перспективным является метод направленной кристаллизации, позволяющий целенаправленно создавать и прецизионно контролировать локальные условия на кристаллизационном фронте (фронте роста первичных дендритов или кристаллитов) – прежде всего, скорость затвердевания (V) и локальный осевой (аксиальный) градиент температуры (G_{ax}). Направленная кристаллизация по Бриджмену уже используется для изготовления поли- и монокристаллических турбинных лопаток из «тяжёлых» спецсплавов (superalloys), в основном на основе Ni и его алюминидов (Ni₃Al) [87-89] (рисунок 1.23). Для выбора направления исследований требуется анализ применимости метода направленной кристаллизации в различных аппаратурных оформлениях к получению структурно-совершенных слитков/изделий из интерметаллидов γ -TiAl, таких как Ti-Al-Nb, Ti-Al-Nb-B. Для этой цели проведён анализ литературы

по методам, аппаратным и техническим решениям, применяемым при направленной кристаллизации различных тугоплавких материалов.

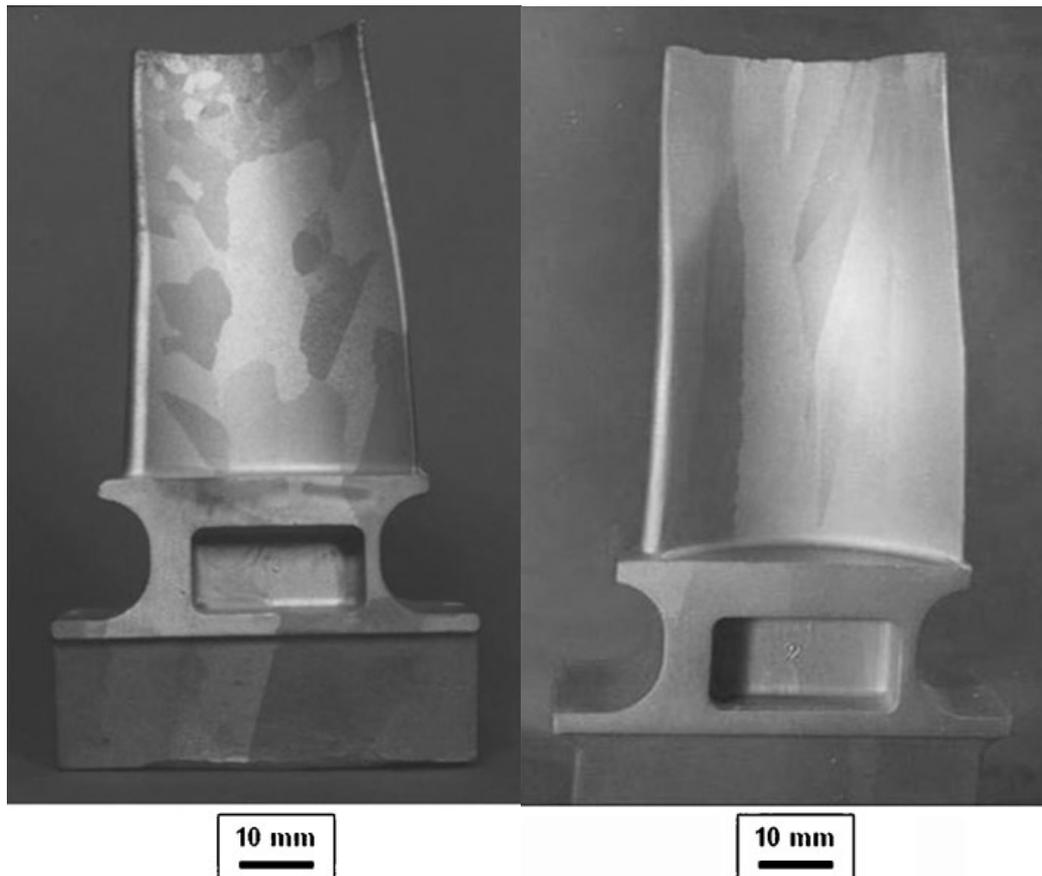


Рисунок 1.23 - Образцы экспериментальных турбинных лопаток, полученных методом направленной кристаллизации из спецсплава инконель IN738LC [89].

1.5.1 Способы направленной кристаллизации в тигле

1.5.1.1 Метод Бриджмена

Метод Бриджмена предусматривает наличие в кристаллизационном оборудовании (трубчатой печи) горячей и холодной зон, разделённых адиабатической зоной, обычно создаваемой с помощью специальных термоизолирующих конструкций. В ростовом процессе материал, содержащийся в цилиндрическом или профилированном тигле (или ампуле), плавится в горячей зоне и затем механически перемещается с заданной скоростью вдоль трубчатой печи в направлении горячей зоны. Кристаллизация происходит в области

адиабатической зоны, где создаётся контролируемый осевой градиент температуры. Направленная кристаллизация обычно проводится в технологической атмосфере инертного газа в печи с нагревателями резистивного типа (например, изготовленными из суперкантала, W, Mo или MoSi_2) или индукционного типа, которые нагревают промежуточный теплораспределяющий элемент (susceptor), выполненный из токопроводящего графита, как показано на рисунках 1.24а и 1.24б, соответственно.

Лабораторные печи Бриджмена в ряде случаев конструктивно снабжают встроенным водяным резервуаром в нижней части для возможности закалки кристаллизуемого образца и металлографического исследования фронта кристаллизации в закалённом слитке.

Для роста кристаллов или кристаллизации на затравку тигель помещают в поле температурного градиента таким образом, чтобы геометрический центр нижнего торца трубчатого тигля был наиболее холодной точкой системы. Тигли, используемые для этой цели обычно имеют коническую нижнюю часть для исключения эффекта паразитной кристаллизации от стенок тигля. Затравочный кристалл помещают в центр конической донной части тигля для обеспечения монокристаллического роста материала или его кристаллизации в направлении заданной кристаллографической оси. Сам тигель обычно устанавливают в жаропрочную трубу, наполненную порошком Al_2O_3 для изоляции от возможных внешних температурных флуктуаций [90-92] (рисунок 1.25). После разогрева кристаллизующийся материал и верхнюю часть затравки поддерживают в расплавленном состоянии некоторое время для стабилизации начального равновесного фронта кристаллизации. Затем тигель начинают перемещать вниз относительно стационарного теплового поля, кристаллизация начинается с затравочной части и происходит снизу вверх. Основными экспериментальными параметрами процесса, обычно описываемыми в литературе, являются: тип нагревателя, размеры образца, скорость кристаллизации (роста) V , градиент температуры G_{ax} , максимальная температура T (см. таблицу 1.3).

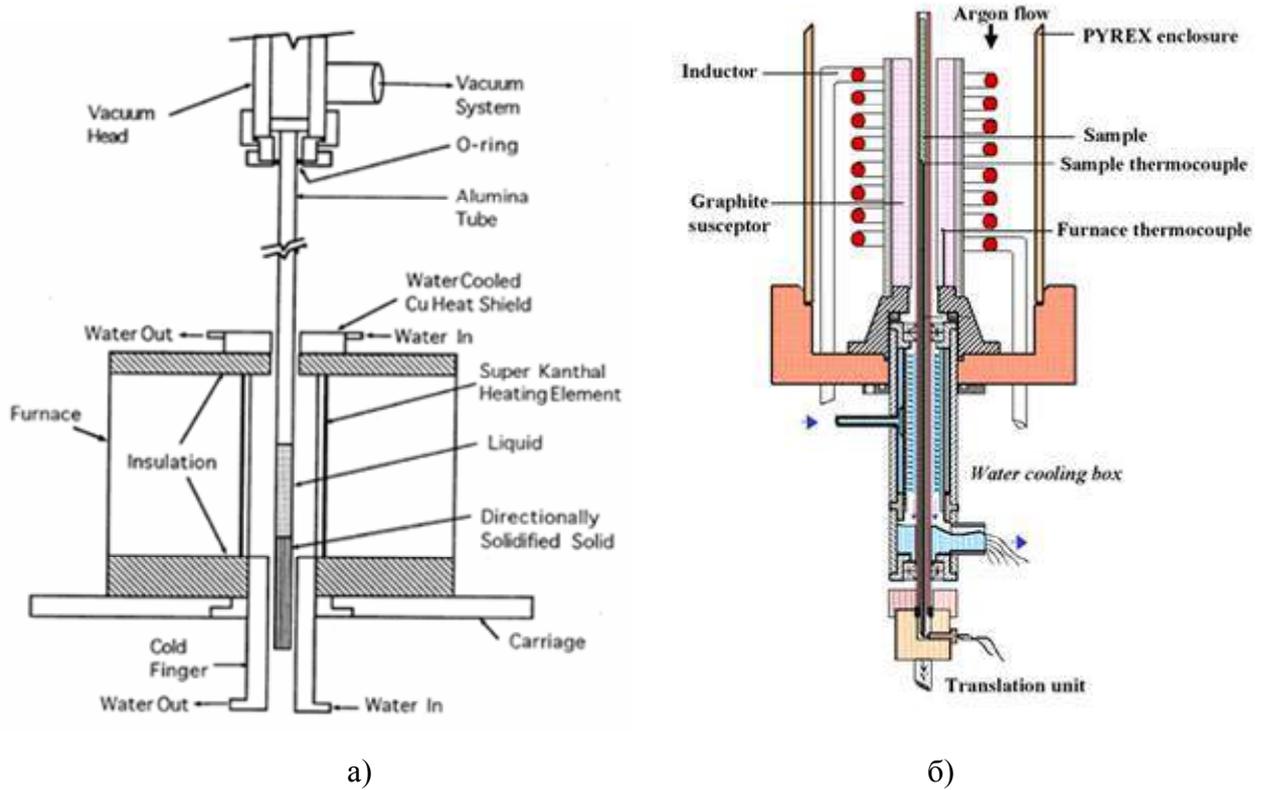


Рисунок 1.24 - Схемы кристаллизационных печей по Бриджмену на основе: а) нагревателей резистивного типа [90], б) индукционного нагревателя с промежуточным графитовым теплораспределительным элементом (susceptor) [83].

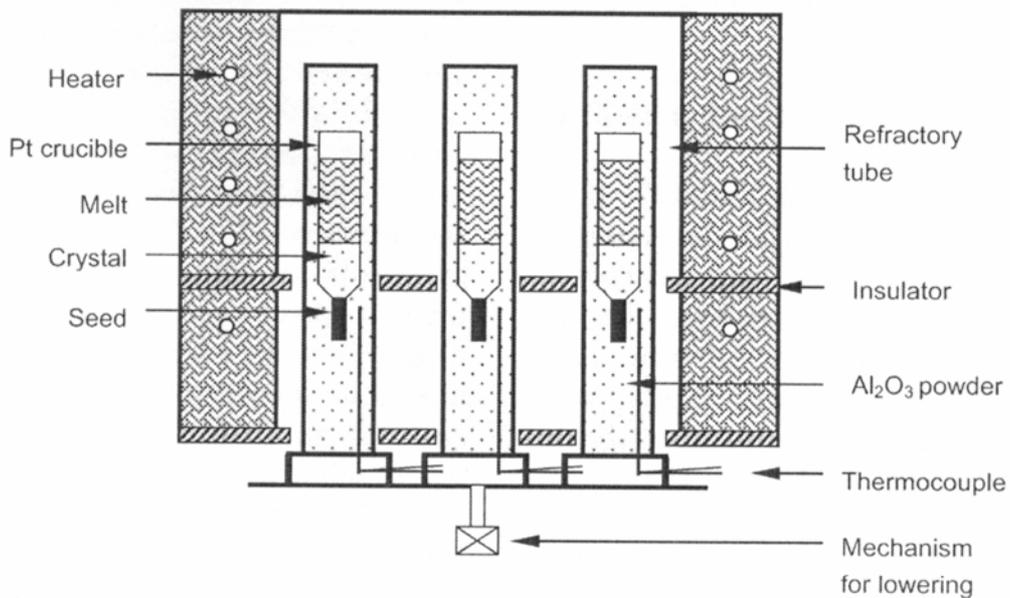


Рисунок 1.25 - Схема универсальной мультизагрузочной печи Бриджмена кассетного типа [91, 92].

1.5.1.1.1 Вертикальный метод Бриджмена

Наиболее широко используется на практике вертикальный метод Бриджмена [93, 94]. Он имеет существенные преимущества для выращивания кристаллов и кристаллизации сплавов: (1) испарение летучих компонентов минимально и может быть сведено к нулю при использовании герметичных (запаянных) Pt тиглей; (2) форма кристаллов в поперечном сечении зависит от формы сечения тигля; (3) мультизагрузочная технология с одновременным использованием нескольких тиглей снижает себестоимость кристаллов или слитков (рисунок 1.25) [95]. Возможен вариант метода с неподвижным тиглем, когда вся печь перемещается относительно него [96]. Это предотвращает механические воздействия на расплав и его вибрацию, что может оказать негативное влияние на процесс кристаллизации и итоговую микроструктуру полученного изделия, соответственно. В [96] описана установка, снабжённая системой ускоренного вращения тигля (ACRT) в диапазоне 0-25 об/мин., встроенной в печь. Вертикальный метод Бриджмена применяется в тонких высокотехнологичных исследовательских экспериментах. Например, вертикальная установка была вмонтирована в лучевой рентгеновский канал ID19 синхротрона в Гренобле [97]. В экспериментах применялся сверхглубокий вакуум. Установка содержала 2 углекомпозитных нагревателя, встроенных в BN-матрицу и независимо контролируемых по температуре. Образцы сплавов Al-5.77масс.%Ni и Al-0.73масс.%Cu кристаллизовались в графитовых тиглях, в свою очередь вмонтированных в держатель с механическим перемещением через трехмерное тепловое поле. Графитовые тигли имели специальную конструкцию, снижающую тепловые напряжения в образце вблизи кристаллизационного фронта.

1.5.1.1.2 Горизонтальный метод Бриджмена

Горизонтальный метод Бриджмена используется в различных конструктивных вариантах [98, 99] (рисунки 1.26 и 1.27). Наиболее совершенная

конструкция применялась в работах Young с соавторами, где кристаллизационная установка была снабжена восемью плоскими прямоугольными резистивными нагревательными элементами. Четыре независимо управляемых нагревателя вдоль верхней и нижней частей печи (HE1-HE4) регулируют температуру горячей и холодной зон, в то время как два комплекта вспомогательных нагревателей (AE1-AE4), расположенных на торцах теплового канала, минимизируют краевые тепловые эффекты (рисунок 1.27). Адиабатическая зона формируется с помощью специальной теплоизолирующей вставки между «холодным» и «горячим» нагревательными элементами. Печь перемещается в направлении торца тигля-лодочки, противоположному тому, где материал начинает кристаллизоваться с затравки. Горизонтальная печь Бриджмена может также управляться с помощью электронного перемещения теплового поля. Этот способ кристаллизации получил название «метода бегущей тепловой волны» в русскоязычной литературе, а в англоязычных публикациях используется термин «a travelling temperature gradient method» [99].

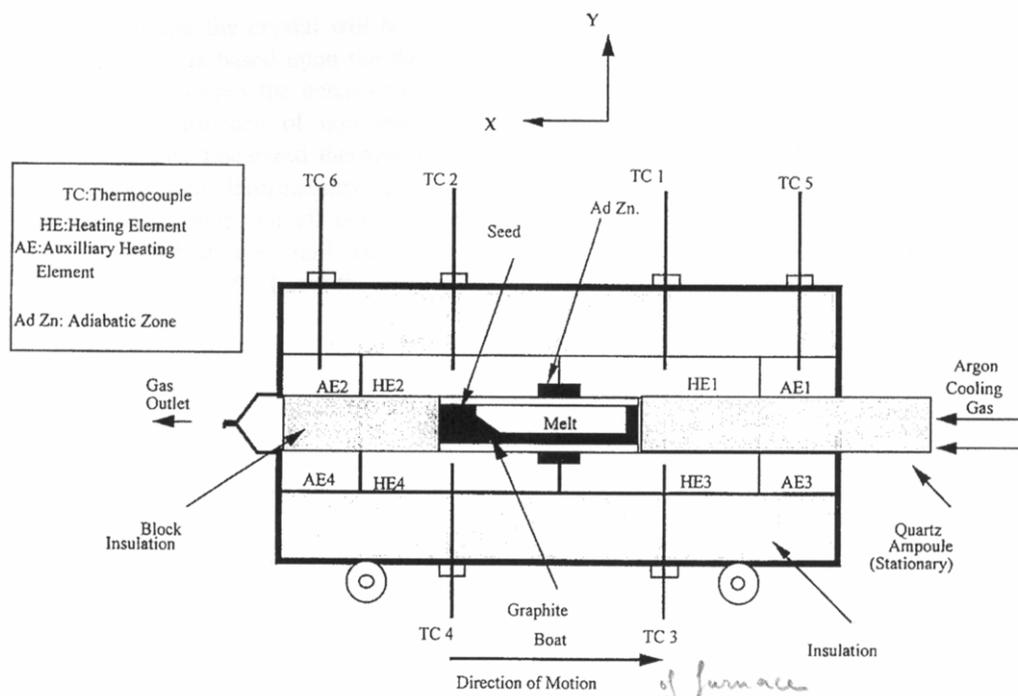


Рисунок 1.26 - Модификация горизонтальной кристаллизационной установки Бриджмена [98].

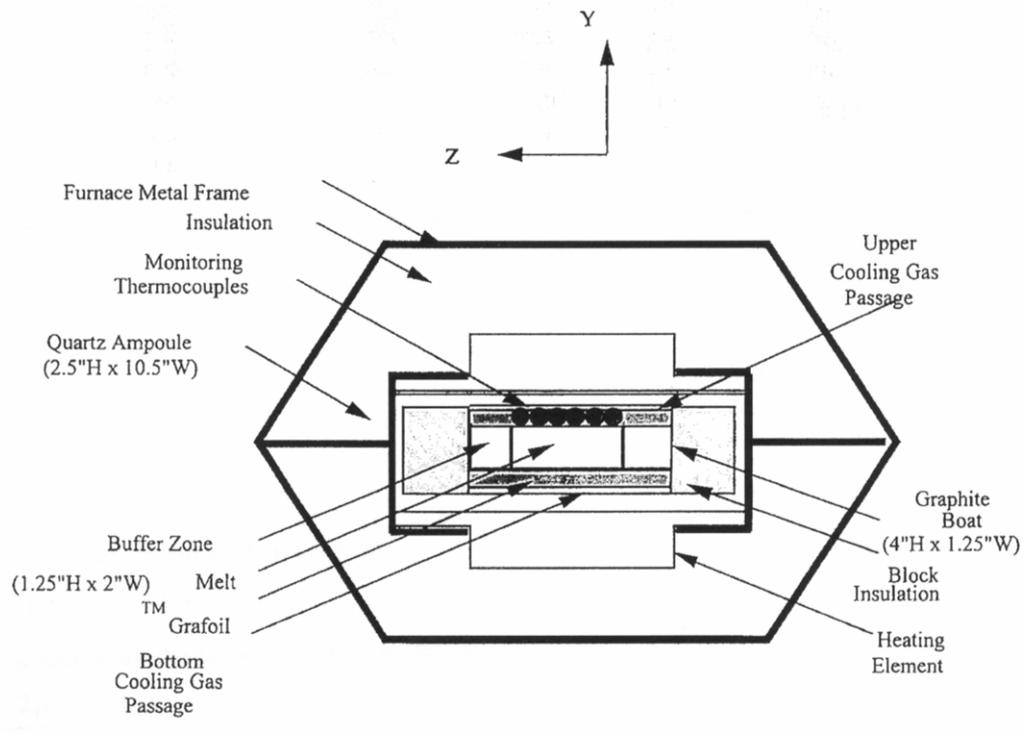


Рисунок 1.27 - Модификация горизонтальной кристаллизационной установки Бриджмена [99].

1.5.1.1.3 Вертикальный метод Бриджмена с МГД-воздействием

Воздействие магнитным полем (магнитогидродинамическое или сокращённо МГД-воздействие) иногда используется, чтобы улучшить перемешивание расплава во всём его объёме (в частности, при внесении лигатур) или в отдельных областях ванны расплава, наиболее критичных для формирования микроструктуры твёрдой фазы (обычно вблизи границы раздела фаз). Например, кристаллы GaInSb выращивались вертикальным методом Бриджмена с применением переменного магнитного поля (2.3 мТ) чтобы улучшить перемешивание и гомогенизацию оттесняемого антимонида индия InSb в расплаве [100]. Резистивный нагреватель имеет форму конуса, рассеивающего флуктуации теплового поля в осевом направлении. Для контроля теплового поля в реальном времени использованы четыре термопары, помещённые на внешней поверхности тигля.

Другой вариант конструкции печи содержит две независимо управляемых «горячих» зоны, водоохлаждаемый медный пьедестал и несколько керамических дисков в качестве изолирующих вставок, а также постоянный кольцевой магнит, изготовленный из AlNiCo, который может вращаться электроприводом, интегрированным в керамический диск (рисунок 1.28) [101]. Вращающееся магнитное поле имеет регулируемую частоту вращения в диапазоне 0-50 Гц. Направленная кристаллизация происходит при вертикальном перемещении ростовой камеры относительно образца, и может быть завершена закалкой образца. Высокая скорость закалки может использоваться как для формирования специальной микроструктуры слитка, так и для исследовательских целей – определения формы и пространственного расположения фронта кристаллизации в различных фазах ростового цикла.

Кристаллизационная установка BATMAF (от английской аббревиатуры Bridgman Apparatus with Travelling Magnetic Field) предназначена для достижения постоянного осевого температурного градиента и минимизации влияния любых остаточных радиальных градиентов температуры, возникающих в окрестностях границы раздела фаз «слиток-расплав» в результате различной теплопроводности расплава и твердой фазы. Конструктивно проблема решена с помощью введения во внутренний объём печи медной трубы, имеющей два поперечных сечения с различной толщиной стенок (2 и 4 мм), что делает возможным компенсацию изменения теплопроводности сплава в момент кристаллизации. Продольное ускоряющее магнитное поле (индуктивностью 0.01-0.4Т, частотой 50Гц, создаваемое трёхфазной обмоткой) применяется, чтобы создать усиленную вынужденную конвекцию с увеличенной скоростью потоков расплава над фронтом кристаллизации. «Горячая» зона создаётся двумя резистивными нагревателями, в «холодной» зоне применяется водяное охлаждение (рисунок 1.29) [102].

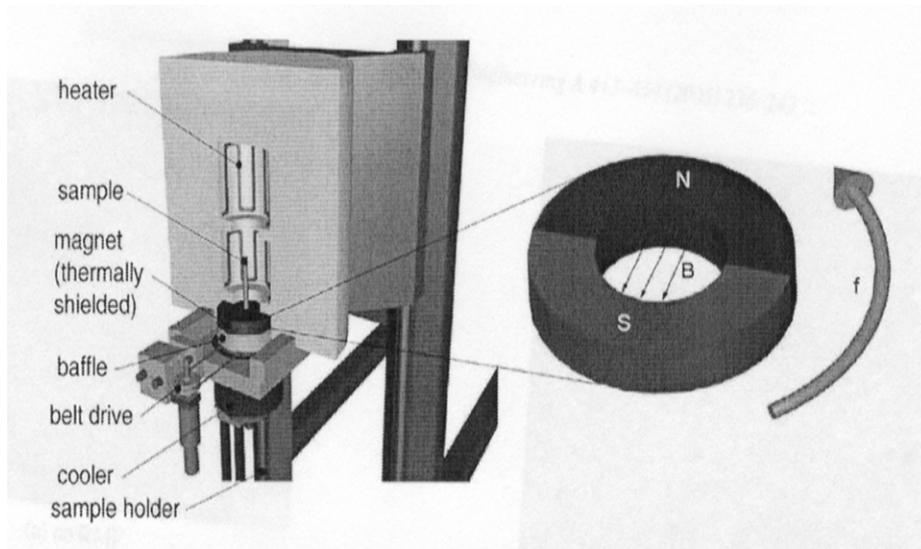


Рисунок 1.28 - Лабораторная установка Бриджмена, снабжённая индуктором вращающегося поперечного магнитного поля [101].

Суммируя результаты рассмотрения технологических приёмов, приведённых в настоящем разделе, приведём примеры использования описанных установок и вариантов направленной кристаллизации по Бриджмену для получения образцов слитков и кристаллов различных материалов, применяемых в промышленности. Обзор технологических процессов с доступными из литературы параметрами дан в виде сводной таблицы 1.3.

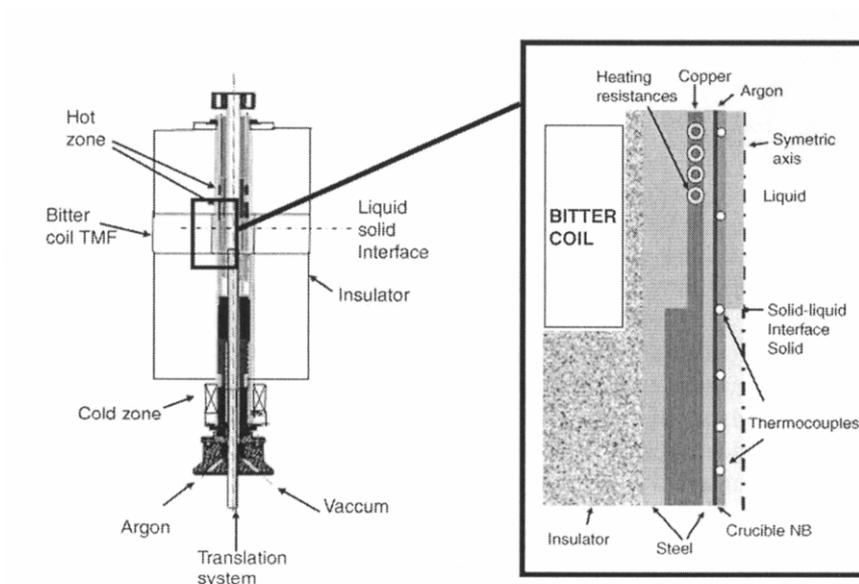


Рисунок 1.29 - Установка Бриджмена VATMAF, снабжённая индуктором продольного магнитного поля [102].

Таблица 1.3 - Экспериментальные параметры процессов получения некоторых тугоплавких материалов и сплавов методом кристаллизации по Бриджмену

ссылка	Авторы, год, материал	Тип нагревателя	размеры образца (слитка) Ø, L мм	скорость кристаллизации V (мм.ч ⁻¹)	осевой градиент температуры G _{ax} (°C.м ⁻¹)	максимальная температура процесса T _{max} (°C)	тигель	применение закалки, скорость закалки или охлаждения
[91]	Chen (2005) Bi ₂ TeO ₅		Ø=25-30 L=200-250	>0.5-0.8	3000-3500	>1000	Pt	да 15-30°C/ч
[99]	Hidaka (2002) CaGa ₂ S ₄		Ø=13 L=300	2.5-5		>1135	С в QA	нет
[103]	Hidaka (2001) CaGa ₂ S ₄		Ø=13 L=120	5	700	>1150	С в QA	нет
[104]	Du (2005) CuGa _x In _{1-x} Se ₂					>1100	BN в QA	
[96]	Kammer (2006) Pb-80wt%Sn		Ø=12	72	1220			
[105]	Kvande (2005) Si		Ø=250 L=100	14.4		>1440	Si ₃ N ₄ в кварце	да 232K/ч
[100]	Mitric (2006) Ga _x In _{1-x} Sb	резистивный графитовый	Ø=11 L=90	3.6	5000-6000	>1000	BN	нет
[106]	Nguyen Thi (2005) Al-1.5wt%Ni	резистивный углеродно-композитный	Ø=8-10	3-14	2400-3500		BN	да V>54мм/ч
[97]	Nguyen Thi (2003) Al-5.7wt%Ni	резистивный углеродно-композитный	37*6*0.16	1-17	2000		графит	
[90]	Peters (2001) Er:Sc ₂ O ₃ Nd:Y ₂ O ₃	индукционный	Ø=18-38 L=10-20		250		рений	нет
[93]	Senguttuvan (2005) CaF ₂	резистивный углеродно-композитный	Ø=250	1-3	1000	1600	углерод	нет, 20°C/ч
[107]	Stelian (2003)	резистивный графитовый			5000		BN, SiO ₂	
[94]	Uda (2004) La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	3-х секционный резистивный, суперкантал	Ø=50 L=200	0.5-1	400 -1500	>1500	Pt	
[108]	Warnken (2005) CMSX-4		Ø=8	180	4000			
[95]	Wu (2005) Sr ₃ Ga ₂ Ge ₄ O ₁₄		Ø=54 L=250	0.6		>1450	Pt	нет, 40°C/ч
[92]	Xu (2005) PbZn _{1/3} Nb _{2/3} O ₃	резистивный MoSi ₂	Ø=30 L=15				Pt	
[109]	Xu (2004) Li ₂ B ₄ O ₇	резистивный MoSi ₂	Ø=105 L=120		2000-4000			
[110]	Xu, Liang (2005) LiNbO ₃	3-х секционный резистивный	Ø=25 L=200	0.5-1	1500	>1700	Pt	нет 50°C/ч
[98]	Young (1997) GaAs	8-секционный резистивный					графит в QA	нет
[102]	Zaidat (2005) Al-3.5wt%Ni	2-х секционный резистивный	Ø=8 и 12 L=150	3.6-360	1500-3000	1000	BN	да, быстрое извлечение слитка
[101]	Zimmermann (2005) Al-7Si-0.6Mg		Ø=8 L=200	15-300	10 000	>1000	Al ₂ O ₃	да, быстрое извлечение слитка

QA: кварцевая ампула. Затенённые ячейки соответствуют кристаллизации металлических расплавов, светлые – процессам роста кристаллов.

* эксперименты, проведенные в канале ID19 синхротрона в Гренобле, Франция [97].

1.5.1.2 Применение метода Бриджмена для кристаллизации сплавов на основе TiAl

Особый интерес представляют эксперименты по направленной кристаллизации интерметаллических сплавов на основе TiAl, краткий анализ которых представлен в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Экспериментальные параметры исследовательских процессов направленной кристаллизации сплавов на основе TiAl методом Бриджмена

ссылка	авторы, год	тип нагревателей	размеры образца (мм)	V (мм.ч ⁻¹)	G _{ax} (°C.м ⁻¹)	T _{max} (°C)	тигель	применение закалки
[83, 115]	Академия наук Словакии (2005, 2007)	резистивный	Ø=8;12 L=110	20,50, 100,2004 25	5000, 7000, 12000	1620 1650 1680	Al ₂ O ₃	нет
[13]	Lapin et al. (2002)	резистивный	Ø=11;15 L=100	от 10 до 425	14000	1680	Al ₂ O ₃	да
[83]	INP de Lorraine (Франция) (2005)	индукционный	Ø=5 L=100	72	8500	1550	Al ₂ O ₃	да
[111]	Charpentier et al. (2003)	индукционный	Ø=5 L=100	72	4000	1530	Al ₂ O ₃	да 3.6·10 ⁵ °C/ч
[112]	Kim et al. (1997)	резистивный, суперкантал	Ø=5;8 L=80	90,180, 360		1600	Al ₂ O ₃	да
[113]	Saari et al. (2005)	резистивный	Ø=20 L=200	от 60 до 720		1600 - 1700	Y ₂ O ₃	нет
[114]	Johnson et al. (1997)	резистивный, графит	Ø=16 L=60 - 80	5 to 40			Y ₂ O ₃ CaO	нет
[65]	Busse et al. (1997)		Ø=8 L=50	3	15000	1650	Al ₂ O ₃	да
[116]	Jung et al. (2002)	резистивный, суперкантал	Ø=15 L=90	90		1600	Y ₂ O ₃	нет

В рамках общеевропейского консорциума IMPRESS (2005-2009гг.), эксперименты по направленной кристаллизации сплава Ti-45.9Al-8Nb (ат.%) проводились при пяти фиксированных скоростях роста 5.56×10^{-6} , 1.39×10^{-5} , 2.78×10^{-5} , 5.56×10^{-5} и 1.18×10^{-4} м·с⁻¹ и трёх максимальных температурах расплава:

1620, 1650 и 1680°C в печи Бриджмена с резистивным нагревом [83]. Стадия фиксирующей микроструктуру закалки при направленной кристаллизации предусматривалась в экспериментальной программе исследования сплава Ti-48Al, она проводилась при скорости роста 2×10^{-5} м·с⁻¹ и температуре 1550°C в установке индукционного нагрева [83].

1.5.1.3 Технические характеристики пилотных и исследовательских печей Бриджмена стран Евросоюза

В разделе проанализированы современные установки Бриджмена, которые применялись в 2005-2009 гг. в лабораториях Евроконсорциума IMPRESS при отработке технологий кристаллизации сплавов TiAl, Ti-48Al, Ti-45.9Al-8Nb и Ti-46Al-8Ta. Характеристики оборудования отражают уровень лабораторной и пилотной техники стран Евросоюза, даны в таблицах 1.5 и 1.6.

Таблица 1.5 - Высокотемпературные исследовательские установки Бриджмена организаций-партнеров консорциума IMPRESS (KUL, IMSAS, LSG2M)

	KUL, Лейвен, Бельгия	IMSAS, Братислава, Словакия	LSG2M, Гренобль, Франция
Название печи	ASPF (advanced solidification processing facility)	High temperature furnace for directional solidification	DS (Directional solidification)
тип нагревателей, материал нагревателей	резистивные синтетические углеродно-композитные элементы (éléments façonnés)	резистивные водоохлаждаемые Mo элементы, работающие в вакууме	индукционные высокочастотные, с графитовым теплоперераспределительным элементом
особенности конструкции теплового узла	3-х зонная резистивная градиентная печь	1 цилиндрический Mo нагреватель 1 «горячая» зона 1 адиабатическая зона 1 «холодная» зона	1 «горячая» градиентная зона, состоящая из набора спиральных обмоток
мощность нагревателя		6500 Вт	12 кВт УВЧ-генератор
максимальная температура и точность её измерения	1600°C ограничена работоспособностью термопар; 2000°C с пирометрическим контролем	1800°C ± 1 °C	1750°C +/- 5°C ограничена работоспособностью термопар; 2500°C с пирометрическим контролем
температурные датчики, измерительная система	8 термопар до 1600°C WRe5%-WRe26%; 3 пирометра до 2000°C	термопары WRe5-WRe26 на поверхности тигля; PtRh30-PtRh6 для измерения температурного градиента; Ni-NiCr для измерения температуры Са-наполнителя	термопары типа В

диапазон скоростей нагрева (min/max)	700°C/ч	min – не ограничена; max - 300 К/мин, с компьютерным контролем	min – не ограничена; max 10°C/мин
тигель для плавки/кристаллизации и образца	Графит (D=8 мм) Al ₂ O ₃	керамика (Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃)	Al ₂ O ₃ , CaO
технологическая атмосфера	инертный газ (Ar), вакуум 50 мбар	высокоочищенный Ar + гранулы Ca при температуре до 400°C для связывания O в случае TiAl-сплавов	Ar или He после предварительного вакуумирования
геометрия образца	диаметр 8.5 мм * 300 мм max	диаметр 8, 11, 12 и 16 мм, max длина 130 мм	диаметр 5 мм, длина 100-200 mm
длина перемещения образца		до 120 мм	0 - 150 мм
скорость перемещения образца (min-max)	0.25-10 мм/мин max (закалка): 3200 мм/мин	0.0008 –7.5 см/мин	0.1 - 25 см/мин
осевой градиент температуры	max: 10 К/мм	40-150 К/см	15 – 150 К/см
закалка (принцип, скорость)	Ga-In теплоносителем, 100 К/с, эвтектическая ванна Ga-In при 25°C (применён термостабилизирующий криостат)	перемещение в водоохлаждаемый холодильник со скоростью 83.4 см/мин	водоохлаждаемый кристаллизатор, 100°C/с
измерение позиции кристаллизационного фронта	ультразвуковое	последовательной закалкой	нет
МГД-воздействие	нет	нет	нет
другое	возможность вращения тигля с образцом: 2-100°/мин		

Таблица 1.6 - Лабораторные установки Бриджмена фирмы ACCESS Materials & Processes e.V., Аахен, Германия

Название печи, вариант Бриджмена	CARLO Вертикальный метод Бриджмена с цилиндрическими нагревателями	GEMSE Вертикальный метод Бриджмена с цилиндрическими нагревателями	SODA Вертикальный метод Бриджмена с цилиндрическими нагревателями	GERO Вертикальный метод Бриджмена с цилиндрическими нагревателями
Тип нагревателей, материал нагревателей	Резистивные, графит, нагреватели типа «корона» (цилиндр с прорезями в форме меандра)	Индукционный, с промежуточным рабочим телом из графита (susceptor)	Резистивные, графит, нагреватели типа «корона» (цилиндр с прорезями в форме меандра)	Резистивные, кантал, в форме проволоочной обмотки
Материал, используемый для термоизоляции	Графитовая фольга	Графитовая фольга	Графитовая фольга	Керамика
Особенности конструкции теплового узла	2 нагревателя 1 адиабатическая зона длиной 30 мм, 1 «холодная» зона с жидкометаллическим охлаждением (Galn)	1 нагреватель 1 адиабатическая зона длиной 55 мм, 1 «холодная» зона с жидкометаллическим охлаждением (Galn)	2 нагревателя длиной 100 мм каждый, 1 адиабатическая зона длиной 10 мм, 1 нагреватель длиной 75 мм, 1 адиабатическая зона длиной 30 мм, 1 «холодная» зона с жидкометаллическим охлаждением (Galn)	1 нагреватель 1 адиабатическая зона длиной 30 мм, 1 «холодная» зона с жидкометаллическим охлаждением (Galn)

Мощность нагревателя (max)	4 кВт	15 кВт	8 кВт	4 кВт
Точность поддержания температуры	1800°C ± 3°C	1000°C ± 5°C	1700°C ± 3°C	1600°C ± 5°C
Тип термодатчиков температуры	Тип В, Pt(Rh)/Pt(Rh)	Тип В, Pt(Rh)/Pt(Rh)	Тип В, Pt(Rh)/Pt(Rh)	Тип В, Pt(Rh)/Pt(Rh)
Скорость нагрева (min-max)	1°C/ч – 1000°C/ч	1°C/ч – 500°C/ч	1°C/ч-2400°C/ч	
Материал картриджа	Керамика/ Al ₂ O ₃	Керамика/ Al ₂ O ₃	Керамика/ Al ₂ O ₃	Керамика/ Al ₂ O ₃
Материал кристаллизационного тигля	Керамика/ Al ₂ O ₃	Керамика/ Al ₂ O ₃	Керамика/ Al ₂ O ₃	Керамика/ Al ₂ O ₃
Технологическая атмосфера	Ar	Ar	Ar	Ar/Воздух
Образец (форма, размеры)	Цилиндр, Ø8 x 200 мм	Цилиндр, Ø8 x 200 мм	Цилиндр, Ø8 мм - Ø20 мм x 200 мм	Цилиндр, Ø8/12 мм x 200 мм
Конструкционная длина кристаллизующегося образца	150 мм	250 мм	150 мм	200 мм
Скорость перемещения образца (min-max) (см/мин)	2 мкм/с - 3 мм/с	2 мкм/с - 20 мм/с	0.2 мкм/с - 250 мкм/с	2 мкм/с - 0.3 мм/с
Осевой градиент температуры (min-max)	5 – 25 К/мм	~ 10 К/мм	0 – 20 К/мм	5 – 15 К/мм
Закалка образца (принцип, скорость)	пневматическая; быстрое перемещение в «холодную» зону со скоростью ~100 мм/с	нет	пневматическая; быстрое перемещение в «холодную» зону со скоростью ~300 мм/с	пневматическая; быстрое перемещение в «холодную» зону со скоростью ~100 мм/с
Контроль текущего положения фронта кристаллизации	Ультразвуковой	нет	нет	нет
МГД-воздействие (max, Тесла)	нет	~1 мТ/ 500 Гц		25 мТ/вращающийся постоянный магнит

1.5.1.4 Направленная кристаллизация методом электронного управления тепловым полем

Метод направленной кристаллизации с электронным управлением тепловым полем является новым и перспективным с точки зрения технологической гибкости процесса и высокой степени компьютеризации его управления. Диссертант является одним из последователей его лабораторного тестирования и внедрения. В работе представлен опыт технологических разработок в области направленной кристаллизации алюминидов титана на

основе двух универсальных высокотемпературных многозонных кристаллизационных установок производства Германии – ТЕМ 01-3М и Nabertherm-3000. Обе лабораторные установки имеют керамическую рабочую (реакторную) зону цилиндрической формы (трубчатого типа), снабжённую вдоль её внешней образующей тремя секциями резистивных нагревательных элементов с независимым контролем температур и компьютерным управлением термическим циклом (рисунок 1.30). Основные конструктивные особенности и характеристики печей сведены в таблицу 1.7.

Таблица 1.7 - Высокотемпературные лабораторные печи ТЕМ 01-3М и Nabertherm-3000 для направленной кристаллизации методом электронного управления тепловым полем

Характеристика	ТЕМ 01-3М	Nabertherm-3000
тип нагревателей, материал нагревателей	блок цилиндрических резистивных элементов, Мо, встроенных в керамическую втулку из Al_2O_3	разъёмные резистивные элементы, Мо (рисунок 1.30)
расположение, направление кристаллизации	вертикальное, снизу вверх	вертикальное или горизонтальное (поворотный технологический блок)
особенности конструкции теплового узла	3-х зонная резистивная градиентная печь + 1 адиабатическая зона на верхнем торце теплового узла	3-х зонная резистивная градиентная печь
мощность нагревателя	5 кВт	20 кВт
максимальная температура и точность её измерения	$1700^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ ограничена работоспособностью термопар	$3000^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$ (паспортные данные), опробована до $1700^{\circ}C$
температурные датчики, измерительная система	3 термопары WRe5%-WRe26% до $1700^{\circ}C$ на секциях нагревателя, 1 термопара в объеме реактора	3 термопары WRe5%-WRe26% до $1700^{\circ}C$ на секциях нагревателя, 2 термопары в краевых адиабатических зонах
диапазон скоростей нагрева (min/max)	min – не ограничена; max - 300 К/мин, с компьютерным контролем	min – не ограничена; max - 100 К/мин, с компьютерным контролем
тигель для плавки/кристаллизац	спецкерамика Y_2O_3	спецкерамика Y_2O_3 , Al_2O_3

ии образца		
технологическая атмосфера	высокоочищенный инертный газ (Ar, He)	высокоочищенный Ar
геометрия образца	диаметр 8.0 мм * 160 мм max длины, из них переплавляется только 80-мм (верхняя половина)	диаметр до 16 мм, max длина 200 мм
метод направленной кристаллизации	электронное динамическое управление тепловым полем (power-down method)	электронное динамическое управление тепловым полем (power-down method)
осевой градиент температуры	max: 50 К/см	max: 50 К/см
закалка (принцип, скорость)	поток холодного инертного газа при отключении нагревателей, ~150 К/мин	нет
измерение позиции кристаллизационного фронта	да, последовательной закалкой	нет

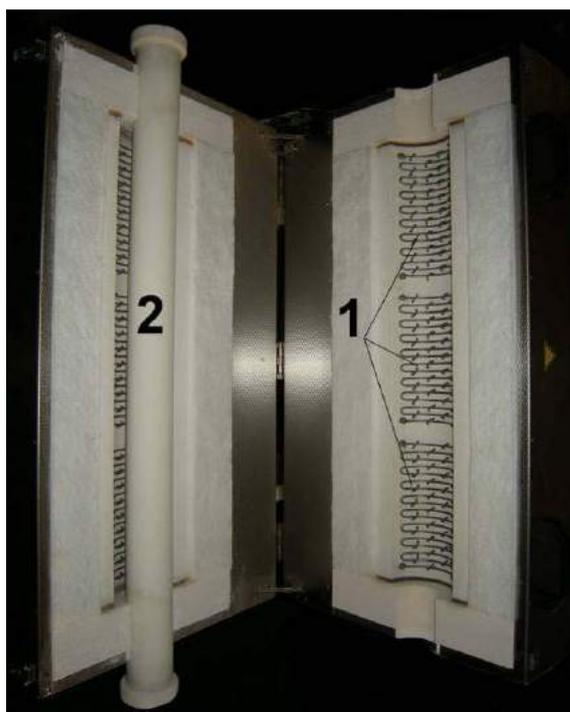


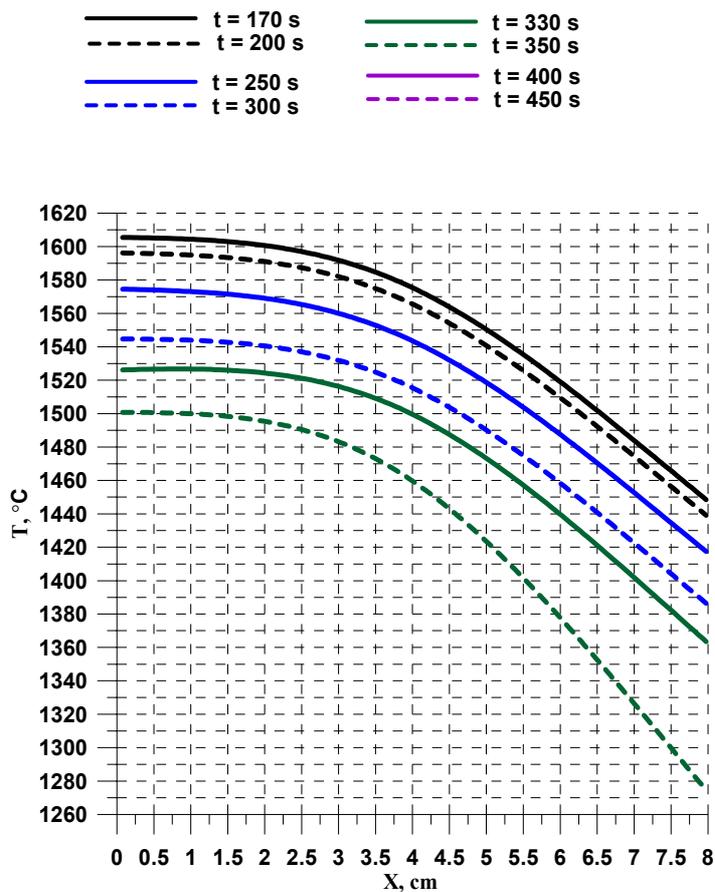
Рисунок 1.30 - Конструкция трёхсекционного нагревателя печи Nabertherm-3000.

Технологический блок открыт. 1 - секции разъёмной резистивной обмотки;

2 – керамический трубчатый тигель для кристаллизуемого слитка.

ТЕМ 01-3М и Nabertherm-3000 являются специальными лабораторными печами общего назначения, не имеющими механического привода перемещения

образца; таким образом, классический метод Бриджмена для реализации тепловых условий направленной кристаллизации на этом оборудовании применяться не может. Для реализации режима направленной кристаллизации на описанном оборудовании используется метод электронного управления тепловым полем, в англоязычной литературе известный как *power-down method*, т.е. метод контролируемого и согласованного снижения мощности нагревателей. Принцип направленной кристаллизации продемонстрирован на рисунке 1.31.



Исходный стационарный осевой профиль температур формируется подбором мощностей электропитания каждой независимой нагревательной секции.

При управляемом снижении температуры (мощности) нагревателей с одинаковой скоростью, профиль смещается вниз по оси температур параллельно самому себе. При этом его градиент $G_{ax}=dT/dX$ остаётся неизменным в каждой точке по длине образца X . Образец начинает кристаллизироваться от «холодного» конца профиля к «горячему» (на рисунке — справа налево).

t – демонстрационное время в секундах с момента начала кристаллизации.

Рисунок 1.31 - Иллюстрация принципа направленной кристаллизации образца методом электронного управления тепловым полем.

Метод управления тепловым полем в тигле из оксида иттрия (Y_2O_3) является более гибким и прецизионным инструментом инженерии кристаллизационного процесса по сравнению с классическим методом Бриджмена [117-119]. Он позволяет в широких пределах варьировать форму

исходного температурного профиля (величину осевого температурного градиента G_{ax}) по любому (в том числе нелинейному) закону, а также задавать любой закон пространственно-временной эволюции внешнего теплового поля путём варьирования скоростей нагрева/охлаждения каждой независимо контролируемой секции нагревателя. В результате в одном кристаллизационном процессе можно прецизионно изменять локальные условия роста первичной кристаллической фазы на фронте кристаллизации (как градиент температуры G_{ax} , так и скорость кристаллизации V), руководствуясь результатами численного моделирования. Таким образом, в идеале возможно получение материала с различной первичной поликристаллической микроструктурой в пределах слитка в результате динамически изменяемых параметров ростового процесса, и последующая оптимизация технологических режимов для устойчивого формирования микроструктур различного типа [120, 121].

1.5.1.5 Направленная кристаллизация TiAl в «холодном» тигле при индукционном нагреве расплава

К 2012 г. в Харбинском технологическом институте (КНР) в целом закончена разработка нового метода направленной кристаллизации TiAl-интерметаллидов, получившего название «направленная кристаллизация в «холодном» тигле при индукционном нагреве расплава» (Electromagnetic Cold Crucible Technique, ECCT) [67, 122, 123]. Метод имеет ряд значительных преимуществ перед другими технологиями направленной кристаллизации:

- достижение осевого градиента температур, многократно превышающего предельные значения для метода Бриджмена (до 300 К/см против 50-70 К/см) [124];
- отсутствие контакта расплава с тиглем из оксидной керамики, применяемым в других методах направленной кристаллизации и приводящим к загрязнению сплава неконтролируемой примесью кислорода [125].

Принципиальная схема ECCT дана на рисунке 1.32.

Применяемый высокочастотный индукционный нагрев, водоохлаждаемый медный тигель и ванна из жидкометаллического Ga-In теплоносителя являются ключевыми техническими решениями новой технологии. В результате получено рекордно низкое содержание кислорода 180 масс.ррм, и достигнуто значительное улучшение механических свойств (пластичности) сплава Ti-47Al-2Cr-2Nb, см. рисунок 1.17. Микроструктура полученных слитков характеризуется ориентированным расположением столбчатых структурных зёрен вдоль действия осевого градиента температуры, рисунок 1.33. Это приводит к улучшению прочности материала при действии осевых нагрузок.

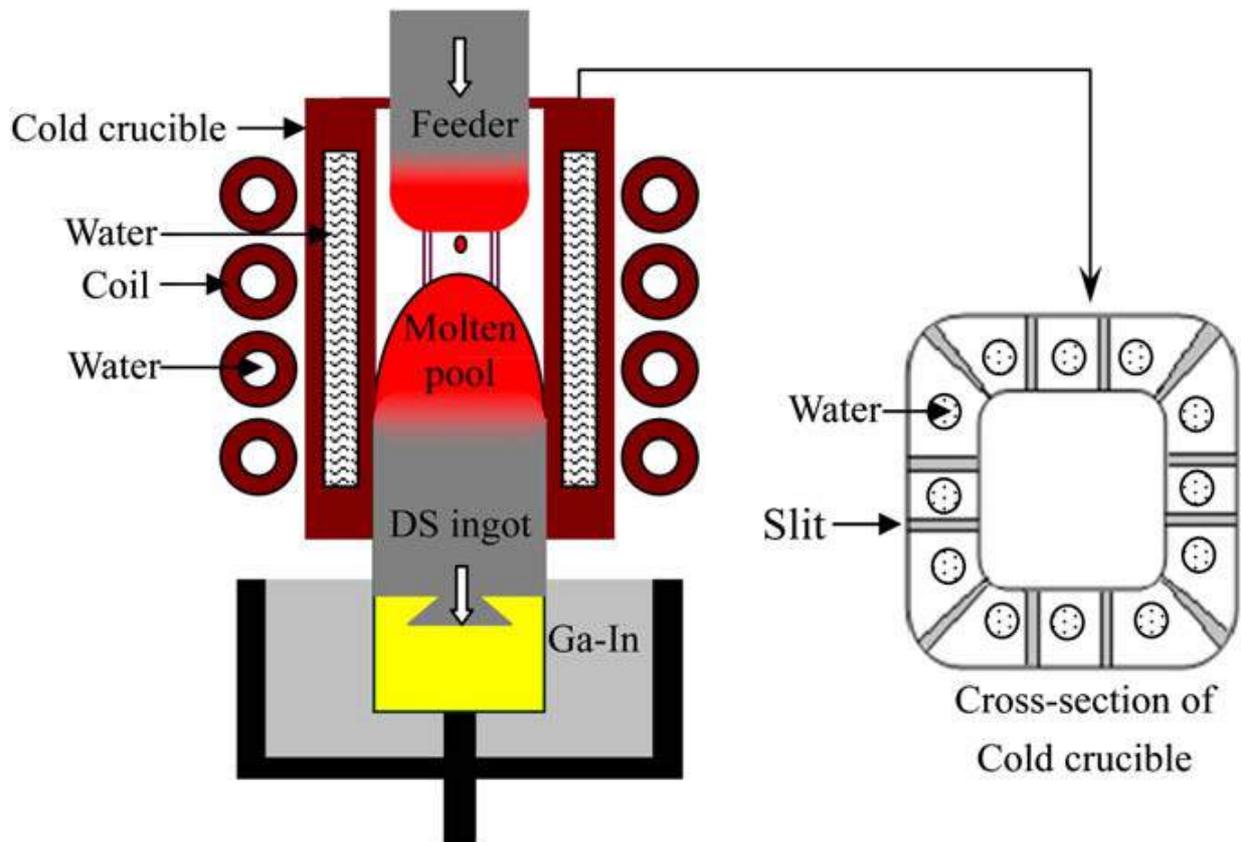


Рисунок 1.32 – Принципиальная схема направленной кристаллизации TiAl в «холодном» тигле при индукционном нагреве расплава по данным [67, 122, 123].

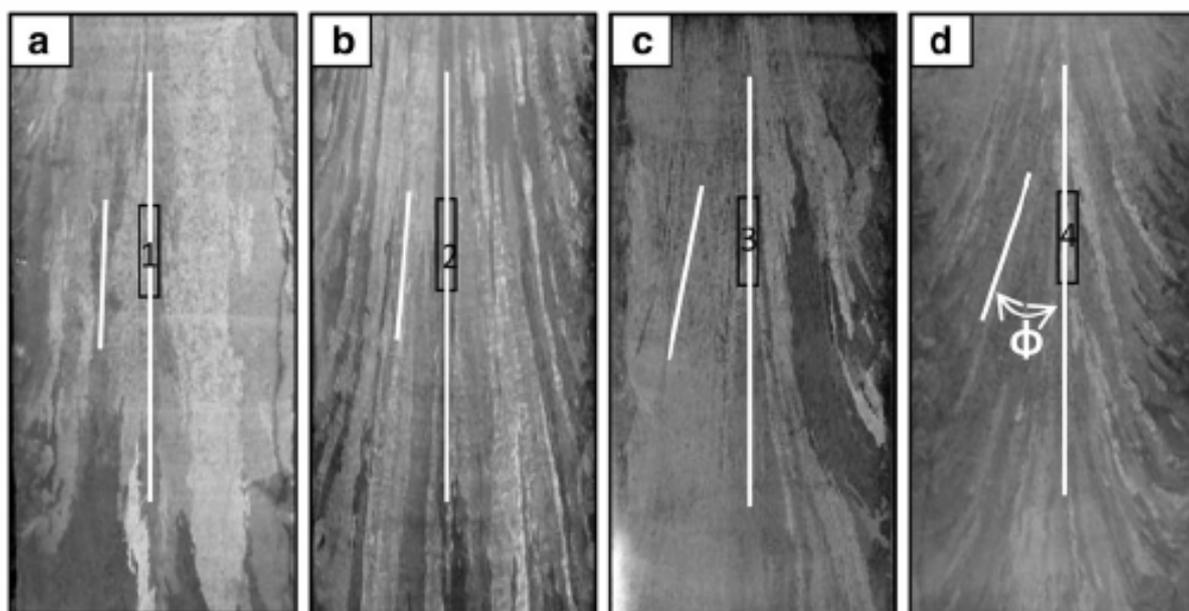
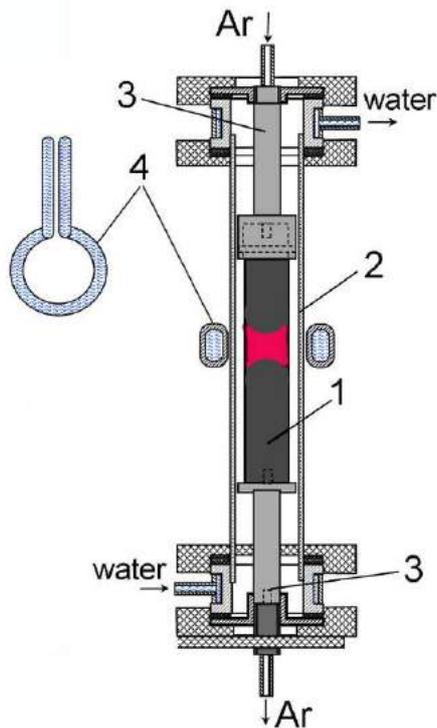


Рисунок 1.33 – Ориентированная микроструктура сплава Ti-46Al-0.5W-0.5Si (ат.%) в слитках, полученных при различных параметрах кристаллизационного процесса ECCT [122].

1.5.2 Направленная кристаллизация методом индукционной бестигельной зонной плавки (БЗП)

Нетрудно заметить, что направленная кристаллизация в «холодном» тигле является разновидностью зонной кристаллизации материала с индуктивным нагревом и «прерванной» расплавленной зоной, где переплавляемая и кристаллизующаяся в осевом температурном градиенте части слитка разделены газовым зазором (рисунок 1.32). С этой точки зрения логичным является опробование в качестве альтернативной и близкой по аппаратурному оформлению технологии «классического» метода БЗП, который будет обладать ещё и преимуществом полного отсутствия загрязняющего, вмещающего расплав тигля. Принципиальная схема направленной кристаллизации методом индукционной БЗП, использованной в настоящей работе [126], дана на рисунке 1.34.



- 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 1.34 – Принципиальная схема лабораторной установки индукционной бестигельной зонной плавки (БЗП) [126].

Несмотря на очевидные преимущества метода, БЗП практически не применялась при обработках TiAl-сплавов. Исключением является работа [127], где применена зонная плавка с оптическим (инфракрасным) нагревом зоны и применением затравочного сплава с ориентированной ламельной структурой. Даже в таком неоптимальном аппаратном оформлении, унаследованная ламельная структура материала характеризуется высокой степенью осевой ориентации и значительным упрочнением в направлении оси слитка (рисунок 1.35), что даёт право рассматривать этот метод как перспективный и развивать его в дальнейшем применительно к новым составам TiAl-интерметаллидов для управления их микроструктурой.

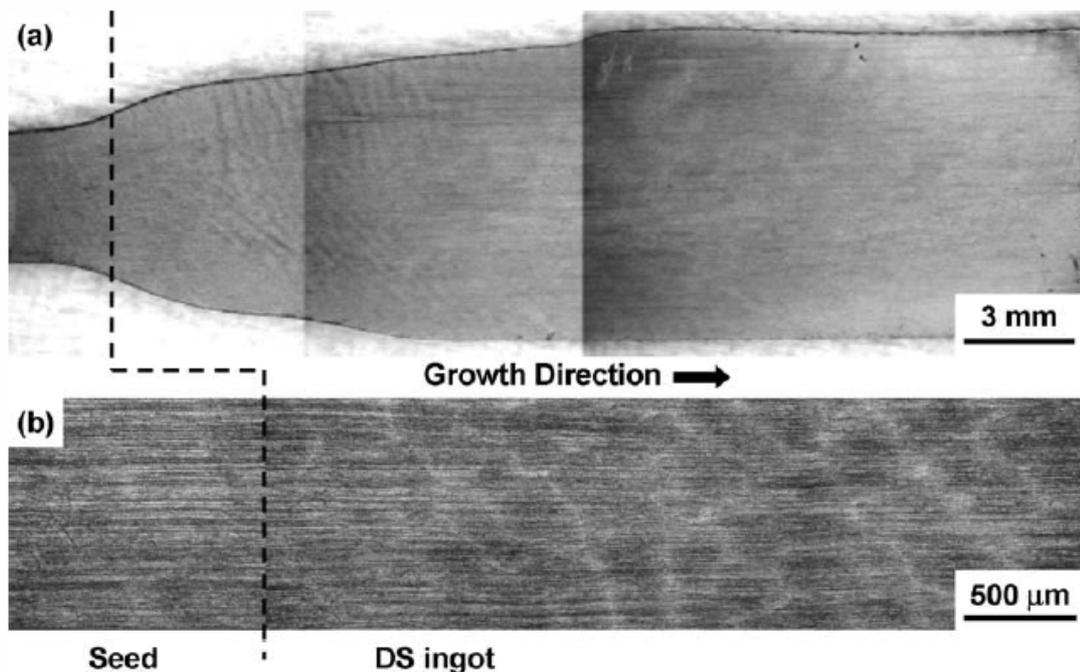


Рисунок 1.35 – Ориентированная микроструктура ламелей сплава Ti–44.5Al–3Nb–0.6Si–0.2C (ат.%) при низком (а) и высоком (б) увеличении, полученная методом БЗП с инфракрасным нагревом [127].

1.6 Современный уровень технологии и достигнутых свойств литых γ -TiAl сплавов

Тематика диссертации связана с лабораторной разработкой микроструктурированных интерметаллических сплавов γ -TiAl применительно к их использованию в авиационном двигателестроении. Требования к характеристикам готовых изделий – турбинных лопаток определяются конечными потребителями материала – двигателестроительными корпорациями, и приводятся по литературным данным в разделе 1.1. Кратко повторим некоторые из них.

Турбинные лопатки последней ступени авиадвигателя испытывают давление до 150 МПа при 700⁰С [17]. Поскольку при этом требуется относительная деформация ползучести не более 1% при наработке 10⁴ часов в этих условиях, скорость такой деформации должна быть не более 10⁻¹⁰ /с [18]. Для некоторых применений, требующих более короткого времени эксплуатации

изделий, требуется относительная деформация ползучести не более 0.5% при наработке 1000 ч при 200 МПа и 750⁰С, но при этом не допускается относительное удлинение лопатки более 1.5% при комнатной температуре [18]. Соблюдение этих требований при уменьшении массы каждой турбинной лопатки способно привести к искомым преимуществам двигателей нового поколения – увеличению отношения «подъёмная сила/вес» работающего агрегата.

Указанные требования применимы для готовых изделий, и в полной мере могут быть протестированы только при проведении их специальных испытаний при наработке необходимого времени в составе экспериментально созданного двигателя [128, 129].

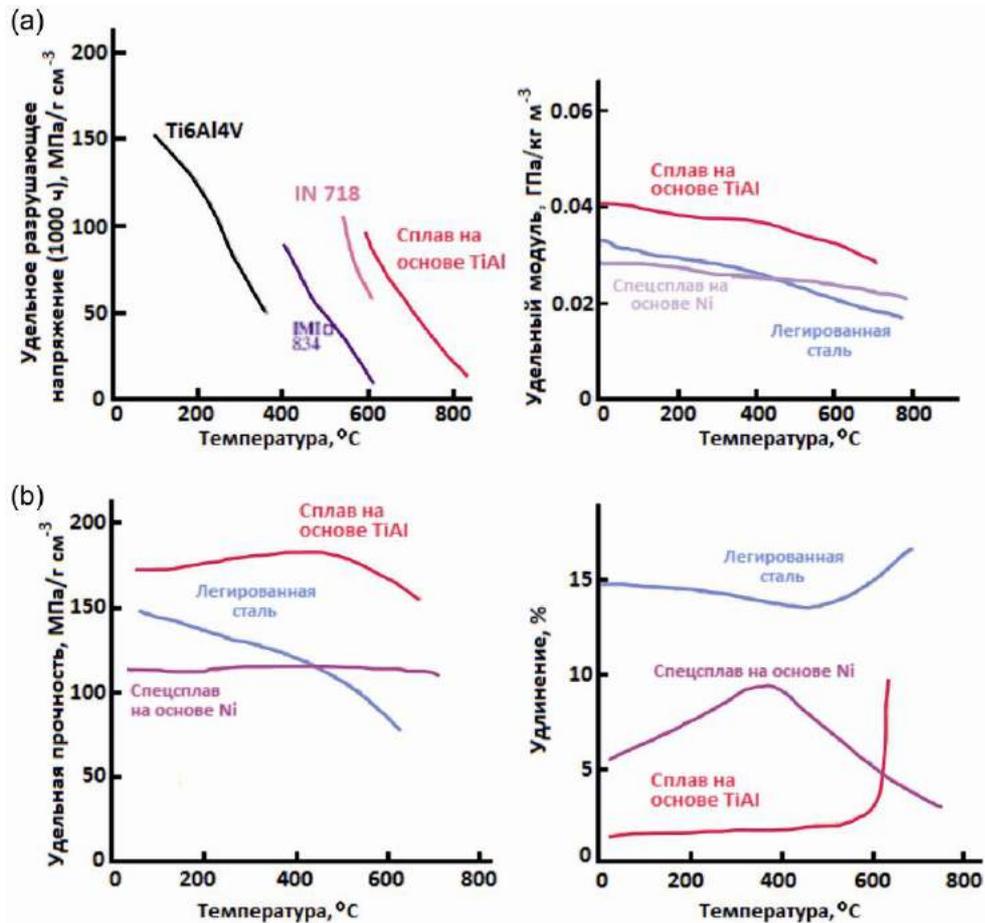


Рисунок 1.36 - (а) Удельный предел длительной прочности при 1000 ч и удельный модуль упругости как функции температуры для современных TiAl-сплавов, для сплавов Ti834, IN 718 and Ti6Al4V ; (б) типичный удельный предел прочности и критическое удлинение при разрушении как функции температуры для легированной стали, Ni-спецсплавов и интерметаллидов на основе TiAl. По данным [69].

Однако, для соответствия требованиям конечных потребителей изделий, сам материал должен обладать определённым комплексом физико-механических и прочностных характеристик. Здесь следует ориентироваться на последние достижения специалистов-технологов и материаловедов в области создания сплавов на основе TiAl для экстремальных условий применения. На рисунке 1.36 приведены температурные зависимости основных прочностных характеристик перспективных TiAl-сплавов в сравнении с современными материалами, используемыми в конструкции серийных авиатурбин марки Trent (производитель – Rolls-Royce, Великобритания).

Как видно из рисунка 1.36(б), основным сравнительным недостатком сплавов на основе γ -TiAl является их низкая пластичность (а следовательно, высокая хрупкость) при рабочих температурах до 600°C. Это существенный недостаток, серьезно ограничивающий применимость TiAl-интерметаллидов в режимах термоциклирования, характерных для эксплуатирующейся турбины. Является общепризнанным, что улучшение пластичных свойств литых TiAl-сплавов связано с их специальным микроструктурированием, т.е. уменьшением как среднего размера первичного поликристаллического зерна, так и толщины ламелей γ - и α_2 -фаз после посткристаллизационных твердофазных трансформаций, происходящих в соответствии с диаграммой состояния сплава конкретного химического состава [14, 130, 131].

На сегодняшний день не существует строгих аналитических зависимостей, связывающих параметры структуры TiAl-интерметаллидов и их состав с механико-прочностными характеристиками материала. Развитие материаловедения в этой области находится на уровне эмпирических исследований, учёта качественных закономерностей и трендов, поэтому при планировании работы можно руководствоваться только независимыми структурными, композиционными и прочностными исследованиями образцов с целью получения эмпирических данных. Наиболее перспективная микроструктура литого сплава характеризуется наличием ультра-мелких равноосных зёрен-колоний, полностью заполненных расслоившимися ламелями

TiAl- и Ti₃Al-фаз. Такая микроструктура, характерная для сплавов, созданных на основе Ti-46Al-8Nb с целевым легированием бором (1 ат.%), а также для их аналогов приведена на рисунке 1.37.

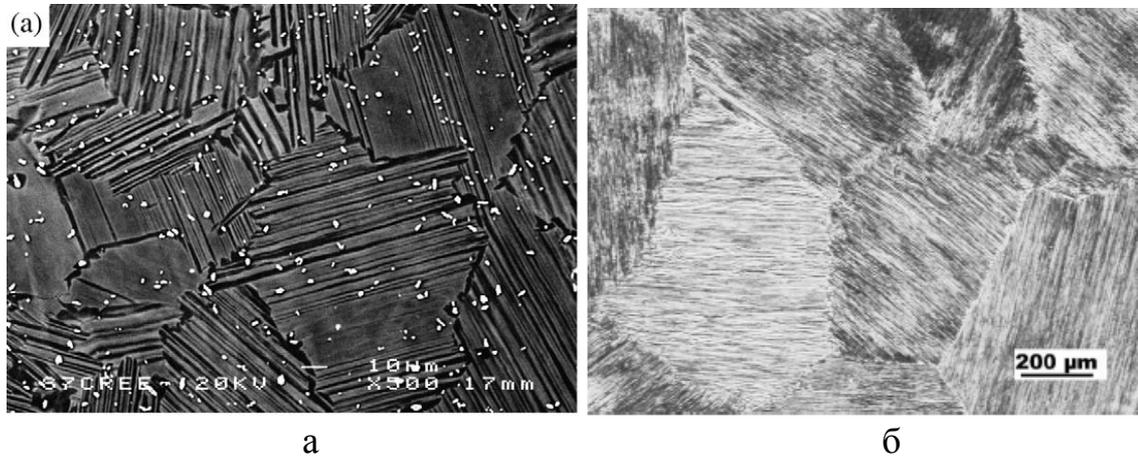


Рисунок 1.37 - Посткристаллизационная неориентированная ламельная микроструктура интерметаллических сплавов (а) Ti-44Al-8Nb-1B (ат.%) [130] и (б) Ti-46Al-8Ta (ат.%) [131].

В таблице 1.8 суммированы сведения по составам литых γ -TiAl сплавов различных производителей, по данным монографии [128] и обзора [132].

На сегодняшний день не существует универсального γ -TiAl сплава, характеристики которого в полной мере удовлетворяли бы требованиям турбостроителей по всему спектру эксплуатационных свойств. Например, сплав 48-2-2 обладает повышенной пластичностью при комнатной температуре ($\delta^{20} \approx 2,5\%$) по сравнению с нелегированным алюминидом TiAl ($\delta^{20} \approx 0,5\%$). Однако, он обладает невысокими прочностными характеристиками ($\sigma_{0,2} \approx 300$ МПа) и рекомендован в тех применениях, где пластичность и вязкость являются более важными параметрами, чем прочность [133]. Сплав VTI-3L ВИАМ обладает хорошими литейными свойствами, жаропрочностью и жаростойкостью до 800°C , но недостаточной пластичностью [132]. Сплав ИПСМ/GKSS (№ 15 в табл.1.8) обладает приемлемой пластичностью при комнатной температуре ($\delta^{20} \approx 1\%$), но его рабочая температура составляет $700-750^{\circ}\text{C}$, а плотность превышает 4.2 г/см³ [132].

Таблица 1.8 – Современные опытно-промышленные литые γ -TiAl сплавы.

№	Марка сплава, производитель	Состав, ат.%	Ссылка
1	GE 48-2-2, General Electric	Ti-(46-50)Al-2Cr-2Nb	[128, 132]
2	45XD™, Lockheed - Martin	Ti-45Al-2Nb-2Mn-0.8 объёмн.% TiB ₂	[128, 132]
3	47XD™, Lockheed - Martin	Ti-47Al-2Nb-2Mn-0.8 объёмн.% TiB ₂	[128, 132]
4	WMS, Honeywell	Ti-47Al-2Nb-1Mn-0.5W-0.5Mo-0.2Si	[128]
5	ABB-2, ABB - Alstom	Ti-47Al-2W-(0.2-0.5Si)	[128, 132]
6	TAB, GKSS	Ti-47Al-1.5Nb-1Mn-1Cr-0.2Si-0.5B	[128]
7	Daido Steel	Ti-48Al-2Nb-0.7Cr-0.3Si	[128]
8	INI	Ti-45Al-1.3Fe-1.1V-0.35B	[128]
9	Pratt & Whitney (США)	Ti-48Al-1V-0.1C	[132]
10	K5/K5SC, US Air Force Lab. (США)	Ti-46.5Al-2Cr-3Nb-0.2W-(+0.1C+0.2Si)	[132]
11	TNB/ γ -MET, Plansee (Австрия)	Ti-45Al-(5-10)Nb-(0-0.4)C, B	[132]
12	Rolls-Royce plc (Великобритания)	Ti-47Al-4Nb-4Zr-1B-0.2Si	[132]
13	VTI-3L, ВИАМ (Россия)	Ti-35Al-1.5Cr-3Nb-0.7Mo-1Zr-0.2Si-0.1C (масс.%)	[132]
14	Mitsubishi (Япония)	Ti-42Al-5Mn	[132]
15	TNB/TNM, ИПСМ РАН (Россия), GKSS (Германия)	Ti-43.7Al-3.2(Nb,Cr,Mo)-0.2B	[132]
16	Luoyang-Swiss Cast Titanium (Китай)	Ti-(44-48)Al-(3-5)Nb-(0.2-2.0)Cr-(0.1-0.8)Ni-(0-0.8)Si	[132]
17	Harbin Polytechnic University (Китай)	Ti-(38-50)Al-(0.02-1.0)Y	[132]

Механические свойства литых сплавов даже одного состава могут значительно отличаться у разных производителей. Для доказательства приведём рисунок 1.38, где хорошо видна разница свойств сплава 48-2-2, произведённого в Austin & Kelly и GKSS. Разброс свойств для одного и того же состава характеризует уровень современных технологий синтеза, литья сплавов и последующих термообработок.

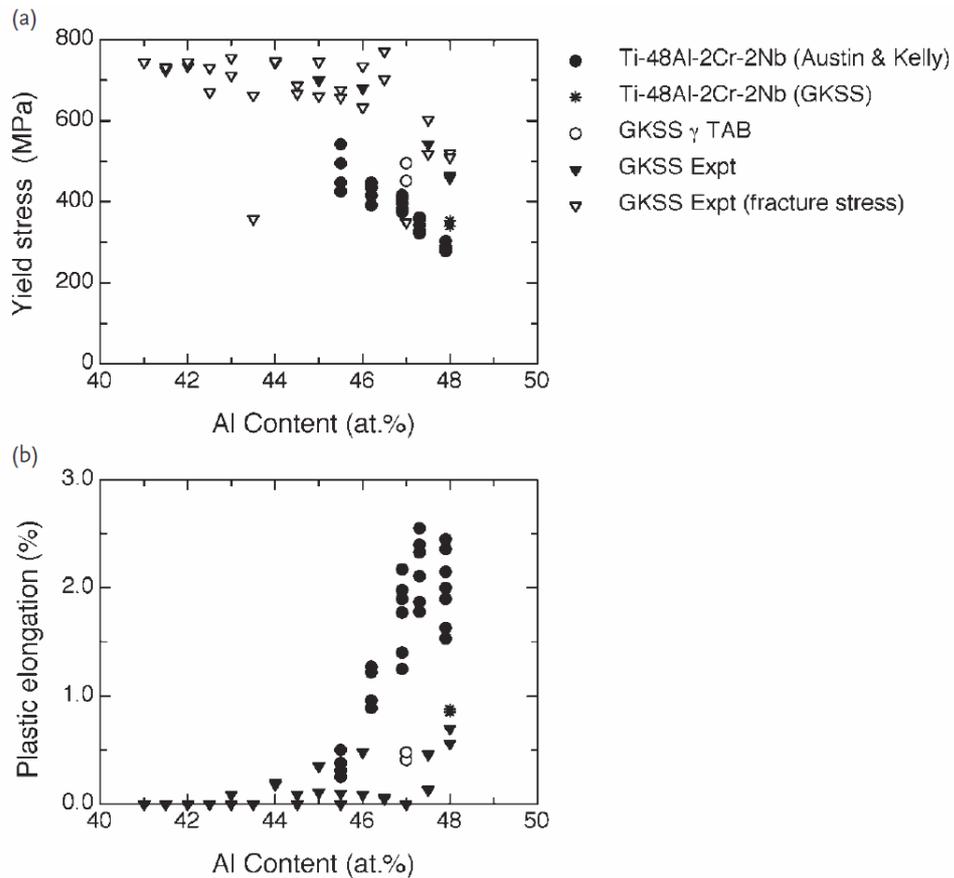
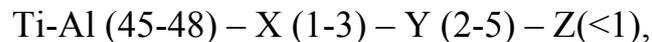


Рисунок 1.38 - Зависимость предела текучести (а) и максимального удлинения на разрыв (б) от содержания алюминия в некоторых промышленных литых сплавах по данным [128].

Разброс свойств для одного и того же состава характеризует уровень современных технологий синтеза, литья сплавов и последующих термообработок.

К промышленным сплавам первого поколения относят 48-2-2, 45XD и 47XD [128, 135]. Химический состав сплавов второго поколения можно представить следующей формулой (% ат.) [133]:



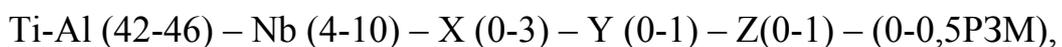
где X – Cr, Mn; Y – Nb, Ta, W, Mo; Z – Si, B, C.

Ниобий, применённый в больших концентрациях, увеличивает количество α_2 -фазы в сплавах, измельчает микроструктуру, повышает сопротивление окислению. Хром, марганец и ванадий уменьшают энергию дефектов упаковки, что приводит к увеличению пластичности при комнатной температуре в результате повышения склонности сплавов к двойникованию. Остальные

элементы повышают характеристики жаростойкости и жаропрочности. Бор измельчает зерно.

Промышленные γ -сплавы второго поколения содержат, по крайней мере, один X-элемент и один Y-элемент, которые повышают сопротивление окислению и ползучести. Подобно жаропрочным никелевым суперсплавам, они могут содержать до восьми легирующих элементов. Эти сплавы обладают хорошей обрабатываемостью, удовлетворительными прочностными свойствами, удлинением при растяжении 1-3% при комнатной температуре, вязкостью разрушения от 10 до 25 МПа/м [133]. Однако по характеристикам ползучести их применение ограничено 700°C, особенно при длительной эксплуатации. При температурах выше 700°C может сказываться также недостаточное сопротивление окислению.

Сплавы третьего поколения разрабатывают с целью повышения их рабочих температур. Работы ведутся в двух направлениях: а) на основе сплавов с высоким содержанием ниобия; б) разработка дисперсионно-упрочненных сплавов [128, 134]. Общая формула сплавов первого типа:



где X – Cr, Mn, Ta; Y – W, Hf, Zr; Z – C, B, Si.

Сплавы на основе TiAl с содержанием ниобия от 5 до 10 % и малыми добавками B и C обозначают TNB [128]. Эти сплавы обладают более высокой прочностью и сопротивлением окислению по сравнению со сплавами второго поколения. По мнению автора [135], сплавы на основе TiAl могут обладать приемлемым сопротивлением ползучести до температуры 750⁰ С при дуплексной (ламельно-зернистой) структуре, и до 950⁰ С при ламельной.

Наиболее удачным TNB сплавом сегодня является Ti-45Al-8Nb-0.5(B,C) (аналог № 11, табл. 1.8), произведённый в IRC Birmingham, Великобритания. На рисунке 1.39 показаны экспериментальные кривые его деформации при различных температурах. Отметим, однако, что сплав после литья был подвергнут термомеханической обработке путём экструзии. Таким образом,

рисунок 1.39 характеризует свойства сплава не в литом, а в структурно-модифицированном состоянии.

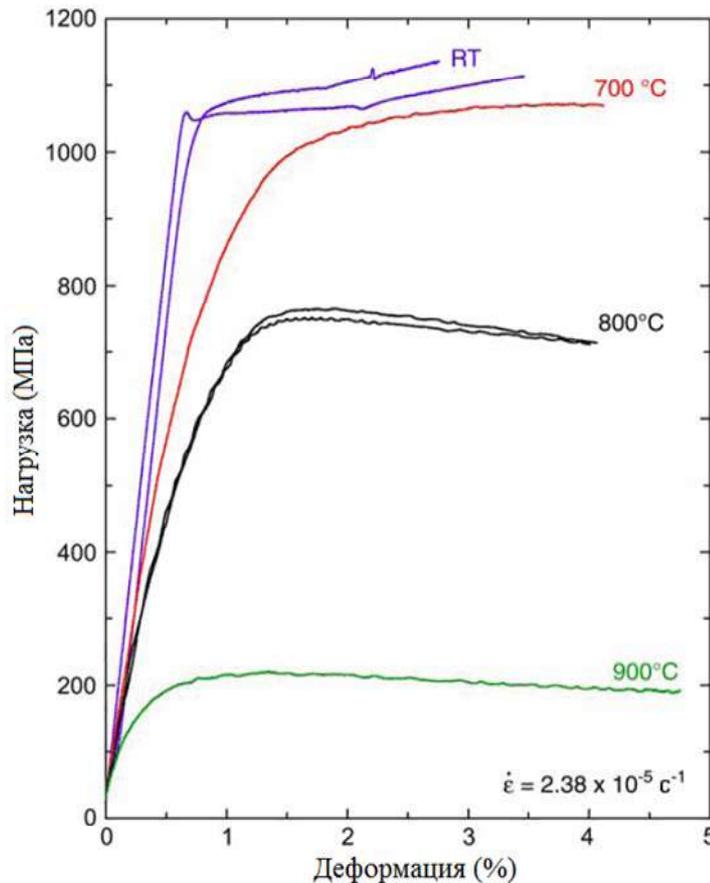


Рисунок 1.39 - Кривые деформации при растяжении как функции температуры для сплава Ti-45Al-8Nb-0.5(B,C) (ат.%), использованного в IRC Birmingham, Великобритания, для изготовления сопловых (стационарных) лопаток турбины авиационного компрессора [69, 128]. RT – комнатная температура (Room Temperature).

В результате анализа литературы [10, 69, 128, 130, 132-136] по TiAl-сплавам второго поколения (TNB-сплавам) Ti-45Al-8Nb-0.5(B,C), Ti-44Al-8Nb-1B, Ti-46Al-8Ta (ат.%) и др. выборочно определены целевые показатели свойств разрабатываемого материала, контролируемые в диссертационной работе. Приведённые данные представляют собой «усреднённый срез» достигнутых свойств литых сплавов, соответствующий современному уровню технологии. Приведенные в таблице 1.9 базовые показатели являются приемлемыми с точки зрения соответствия лучшим зарубежным пилотным аналогам. Важно отметить, что литые сплавы и изделия из них в обязательном порядке подвергаются длительному (несколько часов) горячему изостатическому прессованию (ГИП-

обработке или HIPing в англоязычном сокращении) при температурах 1200-1300⁰С и давлениях 100-200 МПа. Такой вид прессования удаляет или уменьшает усадочную пористость после литья, уплотняет материал, в некоторых случаях измельчает его структуру и, как правило, улучшает механические свойства. Особенно улучшается пластичность. Свойства сплавов в таблице 1.9 приведены после ГИП-обработки.

Таблица 1.9 – Современный уровень достигнутых характеристик прочности/пластичности литых экспериментальных сплавов на основе γ -TiAl после ГИП.

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

В диссертационной работе ГИП-обработка экспериментальных сплавов не применялась, поскольку направленная кристаллизация исключает образование неконтролируемых усадочных пор в объёме материала. При БЗП и ВНК усадка сплава при затвердевании ($\approx 3\%$ объёмн.), характерная для TiAl-интерметаллидов, происходит направленно и локально на фронте кристаллизации. Благодаря этому, сплавы могут обладать повышенным уровнем прочности и пластичности непосредственно после кристаллизационного процесса и сопряжённого с ним печного отжига в градиенте температуры.

В связи с этим, был проведён анализ литературы по прочности/пластичности γ -TiAl интерметаллидов:

- полученных в ВИАМ, в состоянии непосредственно после литья (as-cast);
- полученных с помощью новой и близкой к методу БЗП технологии – направленной кристаллизацией в «холодном» тигле (ЕССТ, см. раздел 1.5.1.5) в Харбинском технологическом институте.

Данные представлены в таблицах 1.10 и 1.11.

Таблица 1.10 – Механические свойства опытных гамма-сплавов ВИАМ в литом (as-cast) состоянии при 20⁰С по данным [137].

№	Состав сплава, ат.%	Модуль Юнга, ГПа	σ_{\max}^{20} , МПа	δ^{20} , %
1	Ti-47Al-2.25Nb-2.0(V,Mo)	168	495	< 1.5
2	Ti-47Al-2.25Nb-2,0(V,Mo)-Gd	176	510	1.6–1.8*
3	Ti-49Al-3.0(Nb,Zr,V)	177	500	< 1.3**
4	Ti-49Al-3.0(Nb,Zr,V)-Gd	178	490	1.2–1.4
5	Ti-44Al-4.0(Nb,Zr)-B,C	184	530	0.9–1.4**

* Нет микротрещин. ** Обнаружены микротрещины.

Таблица 1.11 – Прочность и пластичность экспериментальных γ -TiAl сплавов после направленной кристаллизации в «холодном» тигле (ЕССТ).

Состав сплава, ат.%	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_{\max} , МПа	δ^{20} или ϵ , %	Метод определения	Ссылка
Ti-47Al-2Cr-2Nb	450 (20 ⁰ С)	—	3.5–5.0	растяжение (разрыв)	[123]
Ti-47Al-2Cr-2Nb	620 (20 ⁰ С)	—	5		[122]
	540 (800 ⁰ С)	—	—		
Ti-46Al-0.5W-0.5Si	429 (20 ⁰ С)	—	2.2		[67]
Ti-45Al-8Nb-(W,B,Y)	475 (20 ⁰ С)	585 (20 ⁰ С)	2.0	сжатие (осадка)	[138]
	720 (20 ⁰ С)	2000 (20 ⁰ С)	23		

Из сравнения данных таблиц 1.9 - 1.11 следуют существенные выводы:

- 1) сплавы непосредственно после литья обладают невысоким пределом прочности (≈ 500 МПа), который возрастает примерно вдвое при последующей ГИП-обработке;
- 2) предел текучести при комнатной температуре у литых сплавов после ГИП и у сплавов после высокоградиентной направленной кристаллизации примерно одинаков;
- 3) сплавы с ориентированной структурой после высокоградиентной направленной кристаллизации обладают лучшей пластичностью;

4) использование БЗП вместо литья, возможно, позволит исключить дорогостоящую и опасную операцию газостатирования.

1.7 Модификация микроструктуры литых сплавов TiAl(Nb) и TiAl(Ta) с помощью «массивной» γ -трансформации

Одним из подходов, интенсивно разрабатывающихся в IRC Birmingham по контрактам с Rolls-Royce, является запатентованная технология получения структурно-мелкозернистого сплава на основе литых композиций Ti-46Al-8Nb и Ti-46Al-8Ta с помощью закалки из α -области фазовой диаграммы (рисунок 1.8). Закалка исходного литого Ti-46Al-8Nb со скоростями 100-500 °C/с в воду, масло или ванну соляного расплава формирует однофазный состав, состоящий из зёрен «массивной» γ -фазы. Последующий отжиг в двухфазном поле ($\alpha+\gamma$) с медленным охлаждением, обычно совмещаемый с ГИП-обработкой, приводит к преципитации α -фазы на кристаллографических плоскостях $\{111\}$ и формированию в итоге тонкой изотропной двухфазной микроструктуры ($\alpha_2+\gamma$) [15, 69, 74, 130, 139, 140]. Такую микроструктуру, изображённую на рисунке 1.40, разработчики назвали конволютной (convoluted).

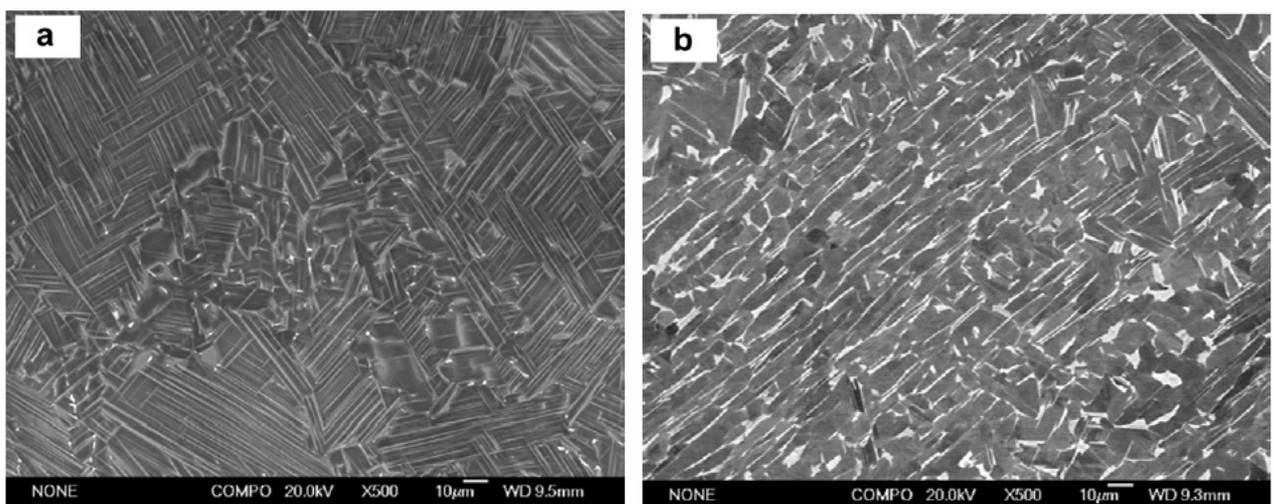


Рисунок 1.40 – «Конволютная» микроструктура сплава Ti-46Al-8Ta (а) и Ti-46Al-8Nb (б) по данным растровой электронной микроскопии [140].

Замена лигатуры Nb в составе сплава на Ta, медленнее диффундирующий в γ -фазе, позволяет замедлить скорость фазовых трансформаций и сформировать «массивную» γ -фазу без закалки, при охлаждении литого сплава Ti-46Al-8Ta на свободном воздухе. Путём создания конволютной структуры удаётся с 0.5 до 1.5% улучшить пластичность (максимальное относительное удлинение δ^{20}) и прочность γ -TiAl сплава при комнатной температуре (рисунок 1.41).

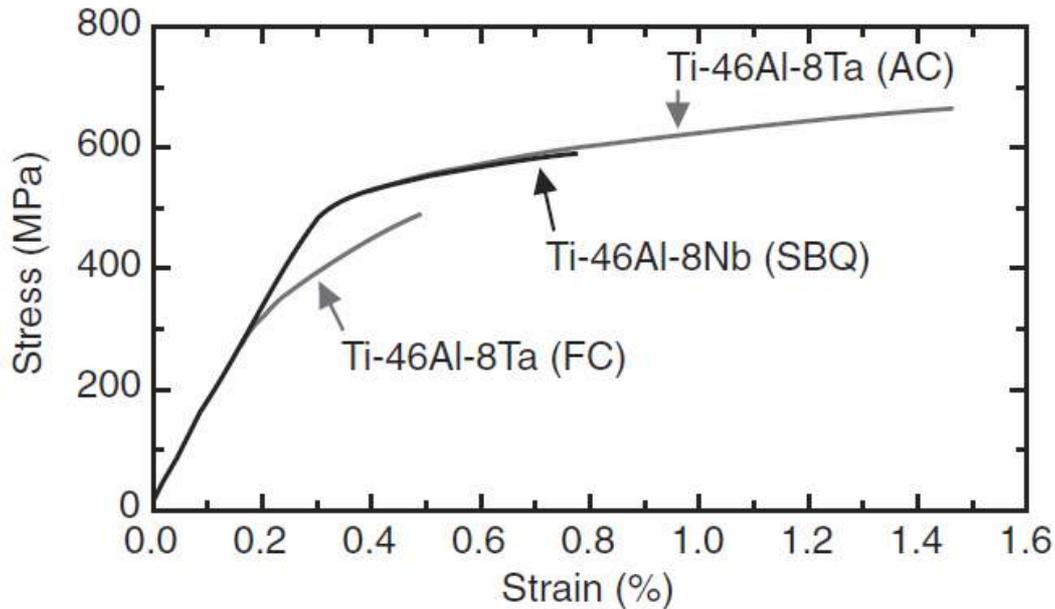


Рисунок 1.41 – Кривые деформации при испытаниях на растяжение сплавов Ti-46Al-8Nb, Ti-46Al-8Ta при комнатной температуре. Литые образцы подвергались одинаковой ГИП-обработке после печного охлаждения (FC), охлаждения на свободном воздухе (AC) или закалки в соляной ванне (SBQ) [128, 130, 140].

Как следует из рисунка 1.41, баланс прочности/пластичности конволютных сплавов в целом не превышает средний мировой уровень качества, приведённый в таблице 1.9. При этом себестоимость сплава Ti-46Al-8Ta очень высока за счёт дорогого тантала, а его плотность выше 4.5 г/см^3 .

1.8 Новые экспериментальные β -стабилизированные γ -TiAl-сплавы

Последней по времени тенденцией развития технологии жаропрочных γ -интерметаллидов на основе TiAl является создание класса сплавов, имеющих в

своём составе третью фазу β , кроме основных: преобладающей γ -TiAl фазы и α_2 -Ti₃Al. Появление группы таких сплавов является логичным продолжением и развитием инженерии интерметаллидов на основе системы TiAl-Nb, сильно легированной ниобием. Инновационные гамма-титаналюминиды (TNM-подобные 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 остаточной B2-фазы на основе ОЦК решётки, пластичной при высоких температурах. Исторически впервые был использован молибден, имеющий высокую β -стабилизирующую активность (отсюда появилась аббревиатура TNM = TiAl-Nb-Mo) [128, 139, 141].

Разработка нового поколения TiAl-интерметаллидов направлена на решение проблемы недостаточной механической пластичности, прочности и стойкости изделий при высоких температурах, а также адаптации режимов термомеханической обработки (прокатки, горячего прессования) сплавов к возможностям промышленного металлообрабатывающего оборудования. В частности, присутствие в составе сплавов при высоких температурах сбалансированного количества пластичной фазы β облегчает эту задачу [139, 142, 143].

Рассмотрим особенности фазовых трансформаций β -стабилизированных сплавов на примере типичного состава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo (ат.%) [141]. Псевдобинарная фазовая диаграмма TNM-системы приведена на рисунке 1.42а (здесь обозначение β_0 применено вместо общепринятого B2 для упорядоченной β -фазы). Результатом сильного β -стабилизирующего легирования переходными металлами Nb и Mo является закономерное изменение фазовой диаграммы и схем твердотельных температурно-фазовых трансформаций сплава с участием фазы β (Ti)/B2 во всех технологически важных фазовых полях.

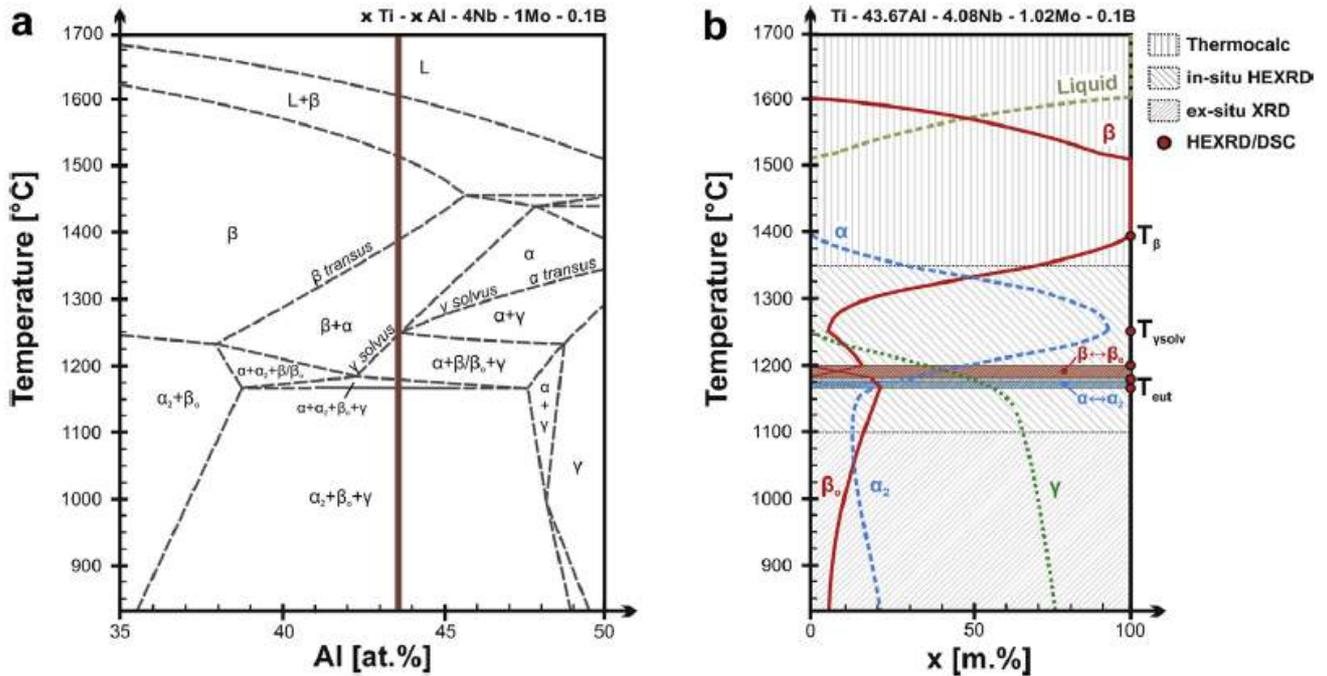


Рисунок 1.42 – (а) Экспериментальное псевдобинарное политермическое сечение фазовой диаграммы TNM-системы. Путь фазовых трансформаций сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo дан красной вертикальной линией; (б) изменение равновесных фракций составляющих фаз в зависимости от температуры для этого сплава. По данным [141].

Особенностями диаграмм TNM-сплавов являются расширение области первичной β (Ti) фазы в сторону Al и меньших температур, а также сужение и сдвиг высокотемпературных областей α и $(\alpha+\gamma)$ в сторону Al. Как видно из рисунка 1.42а, ключевыми особенностями фазовых трансформаций сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo являются следующие:

- однофазный механизм кристаллизации через β (Ti)-фазу, что означает формирование первичных поликристаллических зёрен одного типа, одной симметрии, с минимальным разбросом по их диаметру;
- отсутствие в пути трансформаций области высокотемпературной α -фазы, что означает формирование мелкодисперсного α -зерна при твердотельной реакции $\beta \rightarrow \beta+\alpha$, когда разрачивание образовавшейся α -фазы сокращено во времени при охлаждении и затруднено при термобработках;
- относительно малый (по сравнению с системой TiAl-Nb) наклон фазовой границы γ -solvus (α -transus), что означает сниженную чувствительность

температуры этого перехода от возможных колебаний концентрации Al. Следовательно, структурная чувствительность сплава к локальным колебаниям концентрации Al также снижена;

- образование итоговой $\gamma+\alpha_2$ фазовой микроструктуры с присутствием фазы B2.

Сокращение количества фазовых полей в пути трансформаций приводит к измельчению итоговой структуры, а также к облегчению задач структурной инженерии при целевых термообработках. В частности, из рисунка 1.42б следует, что содержание пластичной β -фазы в высокотемпературных областях меняется в очень широких пределах, что облегчает выбор температуры термомеханической обработки. При температуре $\approx 1250^\circ\text{C}$ содержание β -фазы минимально, что даёт возможность удаления этой фазы из готового изделия простым отжигом при необходимости. Таким образом, сплав в соответствии с диаграммой состояния обладает технологической гибкостью, позволяющей осуществлять формирование изделия (турбинной лопатки) с помощью термомеханических обработок.

Структурно-фазовое состояние сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo может характеризоваться присутствием трёх составляющих в различном диапазоне их относительных объёмных долей: (1) ламельных колоний ($\gamma+\alpha_2$); (2) γ -зёрен и (3) остаточной стабилизированной B2 фазы. В работе [141] предприняты попытки сформировать различные типы микроструктур путём многостадийных термообработок, с целью оптимизации относительного содержания трёх присутствующих фаз в сплаве, а также варьирования размерных параметров структурных компонентов. Циклограммы экспериментов приведены на рисунке 1.43, с индикацией скоростей нагрева/охлаждения (на врезке) и длительностей стадий термообработок. Полученные микроструктуры образцов приведены и подробно описаны в оригинальном источнике по данным электронной микроскопии.

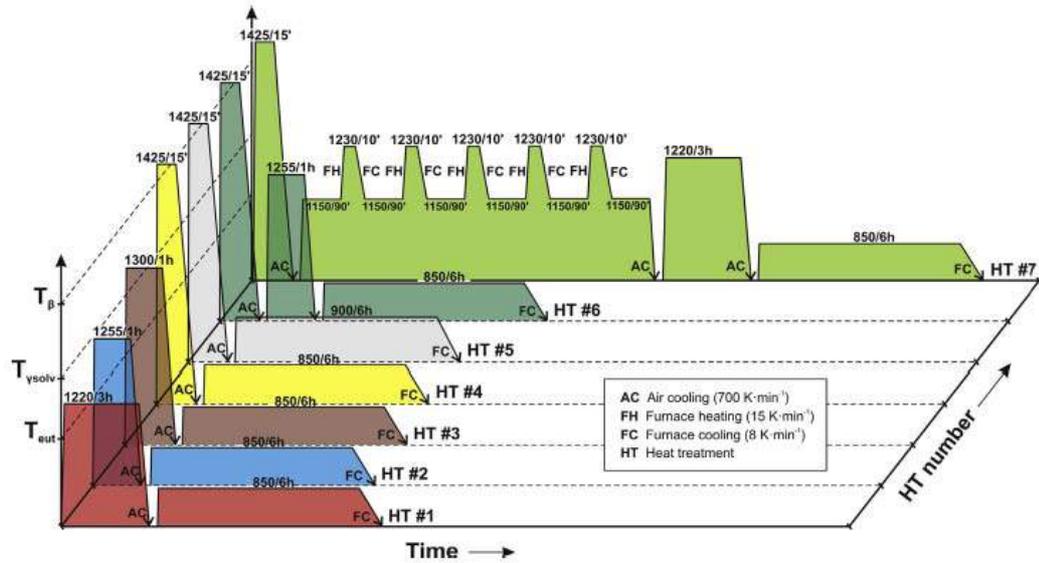


Рисунок 1.43 – Циклограммы семи сложных термообработок сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo (HT#1-HT#7), проведённых в [141] с целью управления фазовой микроструктурой и механическими свойствами.

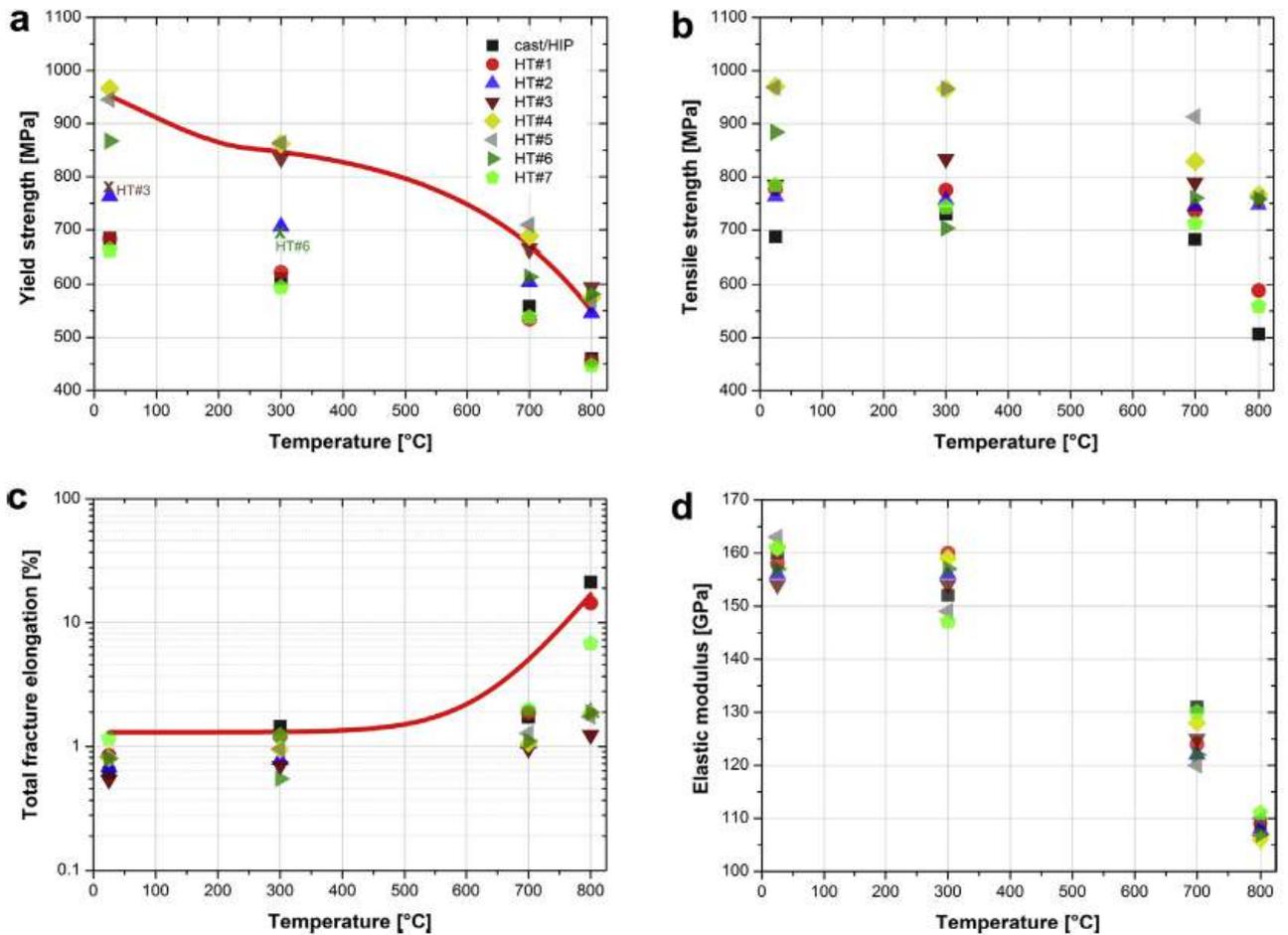


Рисунок 1.44 – Механические свойства образцов Ti-43.5Al-4Nb-1Mo при температурах до 800°C в зависимости от термообработок, показанных на рисунке 1.43: (a) – предел текучести $\sigma_{0.2}$, (b) – предел прочности σ_{max} , (c) – максимальное относительное удлинение δ^{20} , (d) – модуль Юнга [141]. Сплошными линиями для сравнения даны свойства сплава, достигнутые при термомеханической обработке в работе [144].

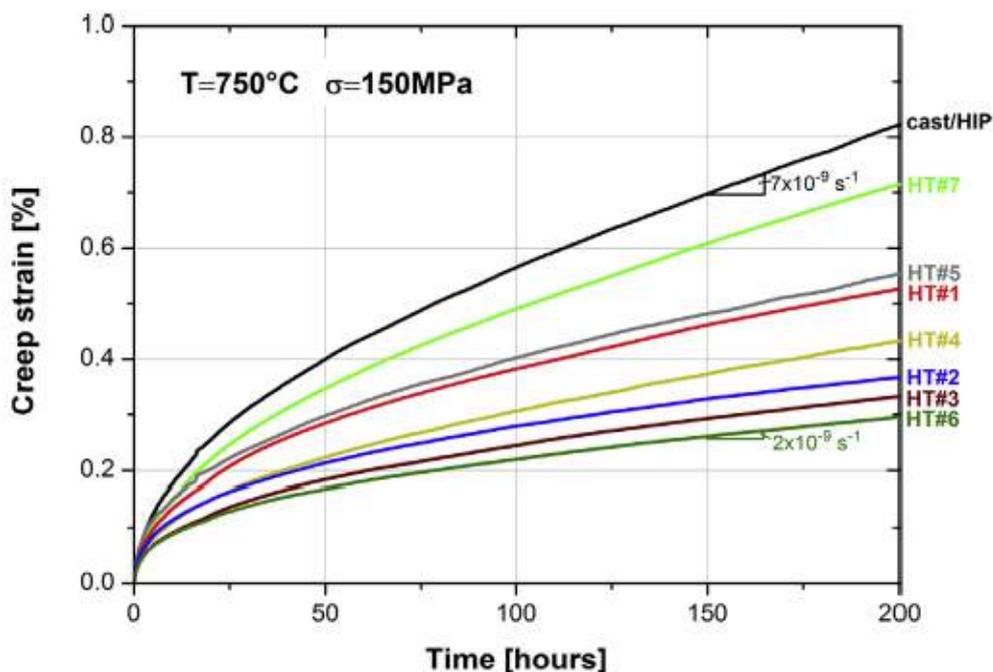


Рисунок 1.45 – Кривые кратковременной ползучести термообработанных образцов Ti-43.5Al-4Nb-1Mo в сравнении со свойствами исходного литого+газостатированного материала (cast/HIP) [141]. Испытания проведены при 750°C и нагружении 150 МПа. На кривых отмечены наивысшая и самая низкая скорости ползучести.

На рисунках 1.44 и 1.45 даны результаты испытаний физико-механических свойств, соответствующих термообработкам. Из анализа этих зависимостей следуют существенные выводы:

- Достоинством TNM-сплава является повышенная прочность, после применённых термообработок превышающая в 1.5-2 раза средние показатели $\sigma_{0.2}$ для γ -TiAl интерметаллидов, приведённые в таблице 1.9;
- Пластичность при комнатной температуре остаётся достаточно низкой. Только сложная термоциклическая обработка HT#7 (рисунок 1.43) позволяет получить материал с относительным удлинением, превышающим «контрольную цифру» 1% ($\delta^{20}=1.16\%$ для HT#7). При этом предел текучести имеет самое низкое значение из достигнутых $\sigma_{0.2}=670$ МПа. Сплав после HT#7 также имеет самую худшую устойчивость к ползучести (рисунок 1.45);
- Попытка выбора оптимальной термообработки из предложенных, для балансировки прочности/пластичности ограничена разнонаправленными

эффектами термообработок и требованиями минимально приемлемого относительного низкотемпературного удлинения $\delta^{20} > 1\%$;

- В целом сплав наиболее пригоден для изготовления изделий методами термомеханической обработки (горячего прессования, forging). Его свойства, полученные после такой обработки, отмечены сплошными линиями на рисунках 1.44а,с.

В заключение анализа работы [141] приведём таблицу качественной оценки влияния структурных компонентов β -стабилизированного сплава на его свойства. Данные получены при экспериментальных структурных исследованиях в сопоставлении с результатами испытаний, и представляют ценность для отработки баланса свойств экспериментальных γ -TiAl интерметаллидов.

Таблица 1.12 – Качественная оценка влияния компонентов микроструктуры β -стабилизированных TNM-сплавов на их свойства при случайной ориентации ламелей в колониях ($\gamma+\alpha_2$) [141].

Компоненты и параметры микроструктуры	Ограничение роста зёрен	$\sigma_{0.2}$ при 20 ⁰ C	δ^{20}	Устойчивость к ползучести
Малый размер колоний ($\gamma+\alpha_2$)	—	++	(×)	—
Тонкое ламельное расслоение	(×)	+	(×)	+
Большая объёмная фракция колоний ($\gamma+\alpha_2$)	—	++	—	++
B2-фаза на границах колоний	++	+	(×)	—
Фракция γ -зёрен	++	— —	++	— —
Влияние: ++ (— —) сильное позитивное (сильное негативное); + (—) позитивное (негативное); (×) нет эффекта или корреляция не обнаружена				

На этом завершим обзор современного состояния и тенденций мировых разработок конструкционных интерметаллидов на основе TiAl. Автор считает класс β -стабилизированных γ -интерметаллидов TiAl наиболее перспективным на сегодняшний день достижением, способным к внедрению в промышленный авиадвигатель нового поколения. Именно из сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo впервые в мировой практике изготовлены опытно-промышленные лопатки турбины

низкого давления ГТД методом термомеханической обработки (рисунок 1.46). При этом использован серийный гидравлический пресс с усилием 10 МН [144].



Рисунок 1.46 – Заготовка турбинной лопатки ГТД, впервые изготовленная трёхстадийным прессованием из цилиндрической отливки сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B (ат.%) с содержанием кислорода 750 масс.ppm [144].

По данным фирмы-изготовителя MTU Aero Engines (Германия), коммерческое применение прессованных лопаток из TNM-сплава следует ожидать в 2017 г. Ими будет укомплектован редукторный газотурбинный двигатель новой архитектуры Pratt & Whitney 1100G-JM, предназначенный для оснащения пассажирского лайнера Airbus A320neo [145]. Двигатель PW1100G-JM в 2014 г. уже поступил на лётные испытания.

Глава 2. СТЕНД ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕСТИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Прогресс высокотехнологичных отраслей машиностроения связан с созданием и применением новых материалов, способных работать в условиях высоких температур, в том числе и в химически агрессивных средах. Зачастую динамика высокотемпературной деградации физических свойств и состава этих материалов теоретически труднопредсказуема. Еще большую трудность представляет теоретическая оценка кинетики контактных химических взаимодействий различных материалов, особенно если они находятся в зоне высоких температур в разных агрегатных состояниях. В связи с этим решение проблем безопасности, определения режимов и времени рабочего ресурса высокотемпературных конструктивных узлов двигателей внутреннего сгорания, турбин, металлургических печей, реакторов и др. невозможно без проведения экспериментальных тестовых исследований совместимости конструктивных материалов на модельных прототипах. Тестирование на специализированных стендах максимально эффективно при выполнении поисковых материаловедческих исследований. В главе описана конструкция и приведены возможные области применения простого лабораторного стенда, созданного автором [146].

Стенд сконструирован по принципу лампы накаливания (рисунок 2.1). Он представляет собой вертикальный герметичный цилиндрический кварцевый или сапфировый реактор проточного типа с продувкой высокотемпературной камеры аргоном высокой чистоты, подключенным через нижний торцевой фланец 6 к магистрали газоочистки. Продувка производится с регулируемым расходом газа снизу вверх через входной штуцер 7. Внутри камеры на $\frac{1}{3}$ ее высоты расположен плоский резистивный композитный электронагреватель 1 на основе карбида кремния (SiC) с горизонтальной поверхностью, на которой устанавливается тестируемый образец 2. Подключение нагревателя к стабилизированному источнику постоянного напряжения производится через медные силовые шины 5

и полые стержневые токовводы 3 с внутренним водяным охлаждением через проточную магистраль 4. Реактор смонтирован на жёсткой стальной силовой раме 8, обеспечивающей также фиксацию шин электропитания и штуцеров водяного охлаждения. Сборка/разборка реакционной камеры с целью установки и извлечения образца, замены корпуса (кварцевой или сапфировой трубы) и нагревателя обеспечивается резьбовыми соединениями на концах шпилек 9. Герметичность реактора обеспечивается применением уплотнений из термостойкой вакуумной резины на торцевых фланцах 6, изготовленных из нержавеющей стали.

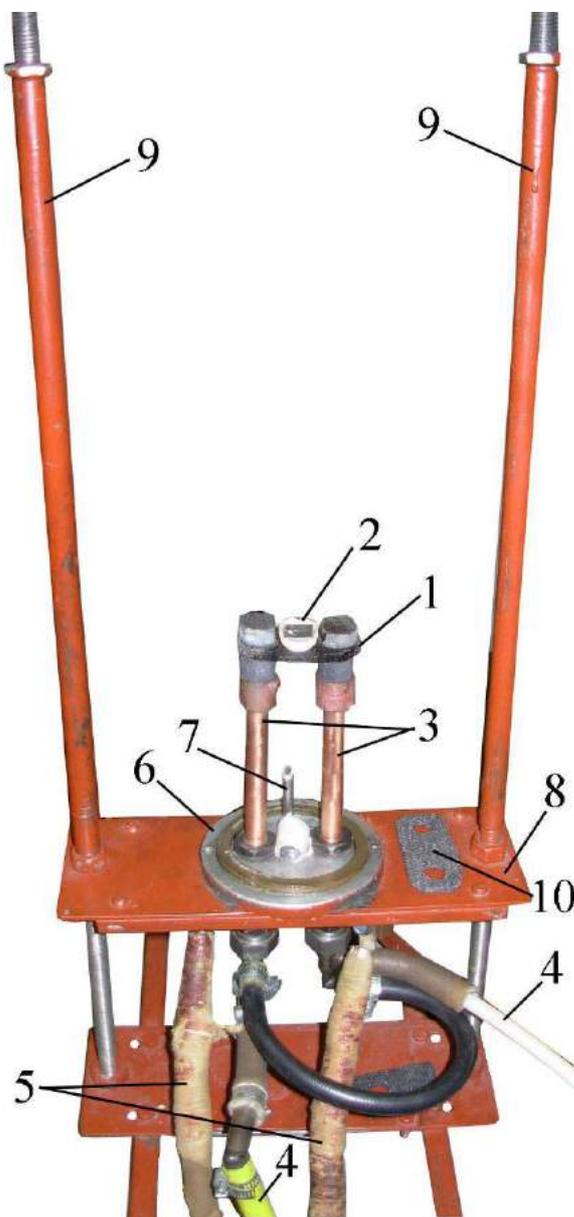


Рисунок 2.1 – Общий вид лабораторного стенда с подводщими магистралями (кварцевый цилиндр-корпус реактора и его верхний торцевой фланец с газоотводом для наглядности удалены):

1 – плоский резистивный нагреватель из композитного материала «SiC/графит»;

2 – тигель-лодочка с образцом тестируемого материала (как пример);

3 – водоохлаждаемые полые медные токоподводящие стержни;

4 – гибкие шланги проточного водяного охлаждения токоподводящих стержней;

5 – токоподводящие медные изолированные силовые шины;

6 – нижний торцевой фланец высокотемпературной камеры (нержавеющая сталь) с уплотнительным кольцом из вакуумной термостойкой силиконовой резины;

7 – входной штуцер для подвода инертного газа в реактор и быстрого охлаждения (закалки) нагревателя газовой струей;

8 – силовая рама-основание печи;

9 – шпильки для фиксации кварцевого корпуса и обеспечения его герметичности при зажиме между торцевыми фланцами;

10 – сменный нагреватель.

Общий вид теплового узла дан на рисунке 2.2. Ключевым элементом электропечи является резистивный нагреватель. Нагреватель 1 является съемным и заменяемым при высокотемпературной деградации и выработке ресурса. Он крепится к токовводам при помощи резьбовых соединений и болтов, выточенных из многослойного композитного материала «SiC/графит», и обеспечивающих надежный механический и электрический контакт. Температура нагревателя и образца регулируется путем контролируемого изменения тока питания. Прозрачность корпуса обеспечивает возможность пирометрического измерения и контроля температуры нагревателя и образца в процессе тестирования, а также возможность его фото- и видеосъемки в течение всего тестового цикла (рисунки 2.3, 2.4). Особенности стенда являются: (1) отсутствие в тепловом узле теплоизоляционных покрытий и экранов, что снижает тепловую инерцию термоустройства; (2) использование малых объемов (до 8 см³) и масс тестируемой загрузки для обеспечения режима тепловой обработки образца, близкого к объемно-изотермическому.

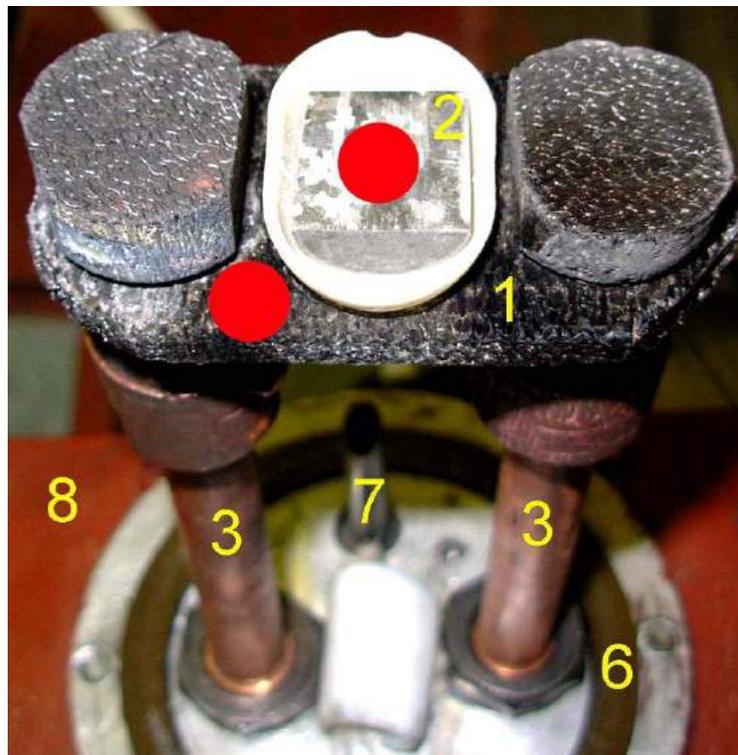


Рисунок 2.2 – Тепловой узел стенда, подготовленный к проведению тестовой плавки. Пятнами обозначены точки прицеливания оптического пирометра для измерения температуры нагревателя и образца (расплава). Цифровые обозначения те же, что на рисунке 2.1.



Рисунок 2.3 – Стенд в работе, общий вид. Стрелкой показан штуцер газоотвода проточного Ar.



а

б

Рисунок 2.4 – Кадры видеосъемки различных стадий тестового процесса:
а – момент начала плавления образца TiAl(Nb) в атмосфере высокочистого аргона при 1570°C ;
б – процесс выдержки расплава в тигле при температуре 1670°C .

В качестве источника электропитания использован серийный тиристорно-диодный преобразователь ПТД-А-4000/60 производства завода Уралэнергоцветмет. Стабилизация электрической мощности, поступающей на нагреватель, обеспечивалась автоматически встроенным ПИД-регулятором прибора при ручном задании требуемых значений выходного тока. Лабораторные испытания показали удовлетворительную стабилизацию температуры нагревателя в пределах обеспечиваемой пирометром погрешности $\pm 20^{\circ}\text{C}$ при небольших (до 150 л/ч) расходах протекающего через реактор аргона, сохраняющих ламинарный характер газового потока.

Основные конструктивные и эксплуатационные характеристики стенда, установленные при его испытаниях, приведены в таблице 2.1. Преимуществом стенда является высокая степень чистоты тестового процесса, соответствующая уровню полупроводникового материаловедения. Каждый эксперимент может проводиться с заменой стандартной кварцевой трубы-корпуса на новую для исключения эффекта накопления реакторного фона и снижения его влияния на уровень загрязнения тестируемого образца.

Созданное оборудование достаточно универсально; оно может использоваться в следующих областях:

- для исследования химической совместимости расплавов с тигельными материалами;
- для исследования процессов высокотемпературной физико-химической деградации материалов в среде инертных газов Ar, He, N₂, а также в неглубоком вакууме до 10^{-2} атм;
- для исследования процессов твердофазных высокотемпературных взаимодействий в паре различных материалов при обеспечении их плоскостного контакта;
- для исследования высокотемпературной диффузии компонентов многослойных структур и композитов, а также эволюции композиционного профиля материалов с градиентом состава (градианов);

- для определения угла смачиваемости плоского субстрата расплавом методом растекания расплавленной капли;
- для проведения реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при поджиге цилиндрического прессованного образца исходной смеси с торца и др.

Таблица 2.1 - Спецификация стенда.

Характеристика	Единица измерения	Значение (обозначение)
Материал корпуса камеры (реактора)		Кварц или сапфир
Длина камеры (реактора)	мм	800
Внутренний диаметр реактора	мм	85
Толщина стенки корпуса	мм	4
Материал нагревателя		Композит SiC/графит
Размеры свободной поверхности нагревателя для установки тигля	мм ²	30×30
Параметр чистоты используемого аргона (точка росы)*	°C	- 70
Предельная температура нагревателя в среде высокочистого аргона	°C	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	°C	± 20
Скорость нагрева теплового узла при проведении тестов	°C/мин	100÷120
Скорость регулируемого охлаждения (заковки) образцов	°C/с	5÷20

* В качестве технологической среды возможно также применение He, N₂ и форвакуума до 10⁻² атм.

Возможна модернизация стенда для проведения анализа примесного состава реакторного инертного газа *in situ* с помощью двухканального хроматографа. Для этого в проток аналитического канала должен отбираться газ на выходе из реактора, а в канал сравнения должен поступать исходный газ после газоочистной системы. Таким образом возможна текущая идентификация газообразных продуктов, образующихся при физико-химических изменениях тестируемого образца. Отметим также, что возгоняющиеся в высокотемпературной зоне вещества в процессе тестирования способны конденсироваться на внутренних стенках реактора в его холодной верхней части. Химический (спектральный) анализ этого аморфного конденсата может дать дополнительную информацию о процессах разрушения тестируемого материала.

В главах 3 и 4 стенд использовался для решения материаловедческих задач по тематике диссертационной работы.

Выводы по главе 2

Описан созданный лабораторный технологический стенд (низкоинерционная высокотемпературная электропечь-реактор) с резистивным плоским нагревателем. Рассмотрены области применения стенда и решаемые с его помощью материаловедческие задачи. Приведены конструктивные и эксплуатационные характеристики стенда, установленные при его испытаниях.

Результаты исследований и работ, проведённых в главе, опубликованы диссертантом в статьях [146, 147].

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ РАСПЛАВА Ti-46Al-8Nb С ТИГЕЛЬНОЙ КЕРАМИКОЙ AlN И BN

Одной из задач диссертационной работы является поиск и тестирование более термостабильных и химически инертных к расплаву TiAl бескислородных тигельных материалов взамен традиционно применяемых для этой цели алундовой (на основе Al_2O_3) и иттриевой (Y_2O_3) керамики. Целью исследований является оценка возможности снижения фонового уровня растворённого кислорода в слитках γ -TiAl интерметаллидов, получаемых кристаллизацией из расплава.

Для поисковых исследований выбрана керамика из нитрида алюминия (AlN) и пиролитического нитрида бора (pBN). Преимуществами этих материалов является отсутствие в их составе кислорода, высокая термодинамическая, термическая и химическая стойкость и теплопроводность. Их перспективность оценивалась по двум критериям: (1) по степени загрязнения сплава продуктами их химического взаимодействия; (2) по изменению микроструктуры закристаллизованного слитка в условиях, моделирующих процесс литья.

3.1 Характеризация исходных материалов

3.1.1 Сплав Ti-46Al-8Nb

В качестве исходного материала в работе использован сплав номинального состава Ti-46Al-8Nb (ат.%) производства фирмы GfE Metalle und Materialien GmbH (Нюрнберг, Германия), разработанный в рамках Европейского проекта IMPRESS. Поставленная партия сопровождается аналитическим сертификатом, копия которого приведена на рисунке 3.1. Как следует из сертификата, фактический состав пробы 45.78Ti-46.35Al-7.87Nb ат.%, что близко к номиналу. По результатам анализа на газосодержание приведены следующие величины концентраций (в массовых ppm): кислород – 520; азот – 110; водород – 20.



Access e.V.
Herr Mallmann
Intzesstraße 5
52072 Aachen

per e-mail an:
a.mallmann@access.rwth-aachen.de

Ihr Zeichen:
Ihre Nachricht vom:
Unser Zeichen:
Unsere Nachricht vom:
Name: Dr. Andreas Otto
Telefon: +49 (0)11 9315-700
Telefax: +49 (0)11 9315-1 700
E-mail: andreas.otto@gfe.com

Datum: 01.02.2007

Chemische Analyse

Auftrag: A00000050 vom 18.04.2005 (gt alloys GmbH)
Bestellung: per mail vom 22.02.05

Segmente aus gamma-TiAl-Ingots

Die folgenden Analysenwerte stammen aus Proben, die der Lieferung entnommen wurden:

Hauptelement e	Soll [at%]	Ist (at%)
Ti	bal.	45,78
Al	45,90	46,35
Nb	8,00	7,87
		Ist (wt-ppm)
O		520
N		110
H		20

Schmelzcharge 48923
Lieferschein-Nr. 60 vom 29.04.05, Pos. 0010
24 Scheiben, 161,6 kg

Mit freundlichen Grüßen
GfE Metalle und Materialien GmbH
i.A. Andreas Otto

Andreas Otto

Dieses Dokument wurde elektronisch erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.

Geschäftsführer:
Gisela Lohr
Karl-Heinz von Osten
Jürgen W. G. Treiberg

LISA-Str. DE 15132003
Nürnberg HRB 11 76

GfE Metalle und
Materialien GmbH
Häufel-Str. 45
D-90431 Nürnberg

Telefon: +49(0)11 9315-92
Fax: +49(0)11 9315-481
E-Mail: info@gfe.com
Internet: www.gfe.com

Рисунок 3.1 - Копия аналитического сертификата исходного материала TiAlNb, поставляемого фирмой GfE, Германия.

Проведенный металлографический анализ выявил содержание в объеме слитков механических включений с размерами 10÷50 мкм (рисунок 3.2). По оценкам, плотность включений составляет $7.6 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ в плоскости шлифа, что соответствует в предположении их хаотичного объемного распределения величине $7.1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$ в объеме слитка.

По данным рентгеноспектрального микроанализа, такие включения являются оксидными частицами с преобладанием в весовом составе TiO_2 (рисунок 3.3). Вероятнее всего, это частицы внешней окалины, захваченные потоками расплава при гомогенизирующих переплавках и зафиксированные в объеме слитка при кристаллизации. Заметим, что при всех последующих переделах эти оксидные микро-включения наследуются в структуре и составе соответствующих полуфабрикатов и изделий. Помимо этих частиц, в объеме исходного слитка не обнаружено преципитатов и пор.

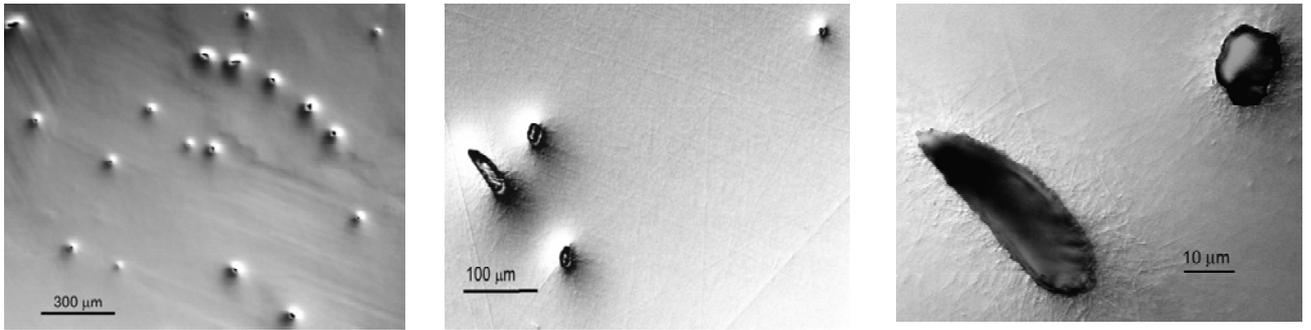


Рисунок 3.2 - Механические микро-включения в объеме исходного материала TiAlNb (оптическая микроскопия с разным увеличением).

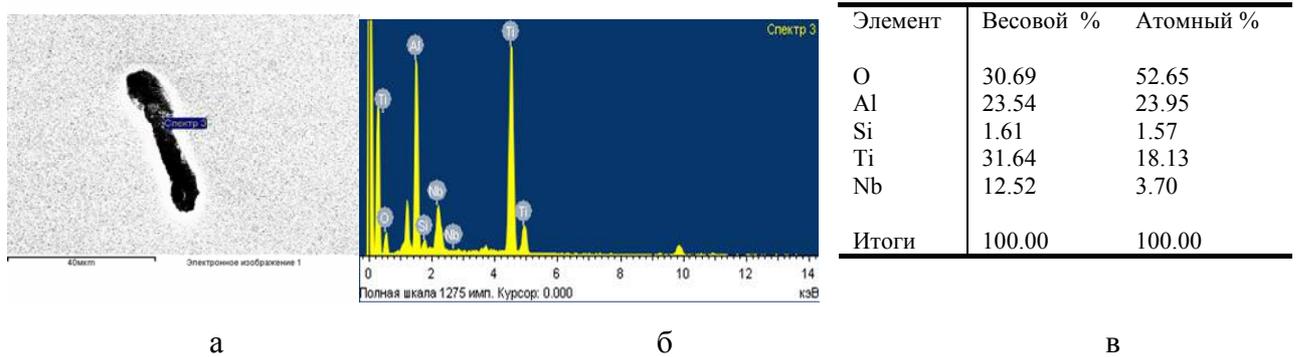


Рисунок 3.3 - Результаты рентгеноспектрального микроанализа частицы-включения в исходном материале: а – изображение частицы (РЭМ); б – её характеристический спектр; в - химический состав микровключения по данным анализа спектра.

Структура исходного литого материала характеризуется крупными равноосными зернами – ламельными колониями. По данным электронной микроскопии, размер колоний составляет $1000 \div 1500$ мкм (рисунок 3.4).

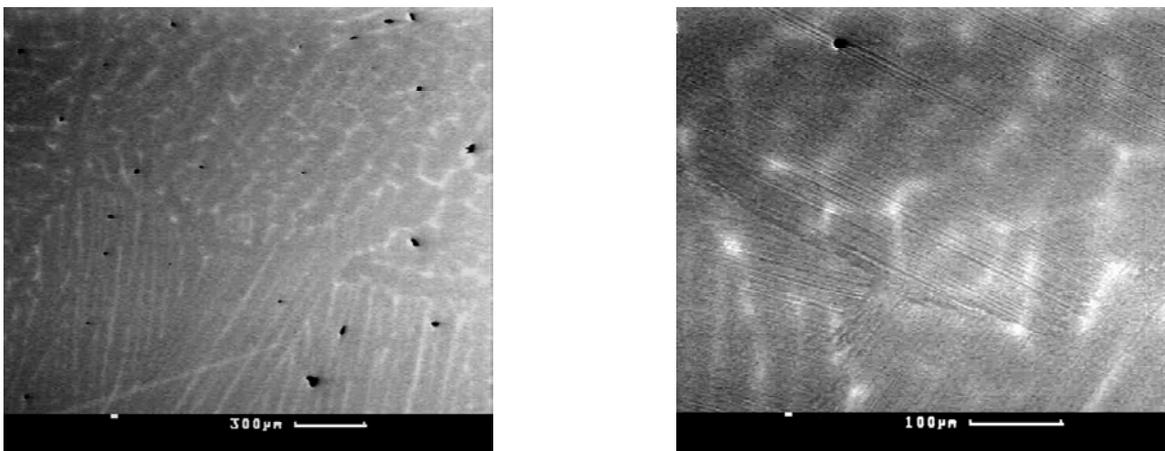


Рисунок 3.4 - Структура исходного материала по данным РЭМ с различным разрешением. Видны границы зерен, светлые области относительно обогащены Nb.

На рисунке 3.5 даны штрих-рентгенограммы фаз TiAl и Ti₃Al, наложенные на спектр, полученный при дифрактометрии. Результаты количественного фазового анализа приведены в таблице 3.1. В таблице также приведены периоды решетки для основной фазы; ошибка их определения составляет несколько единиц в последнем знаке.

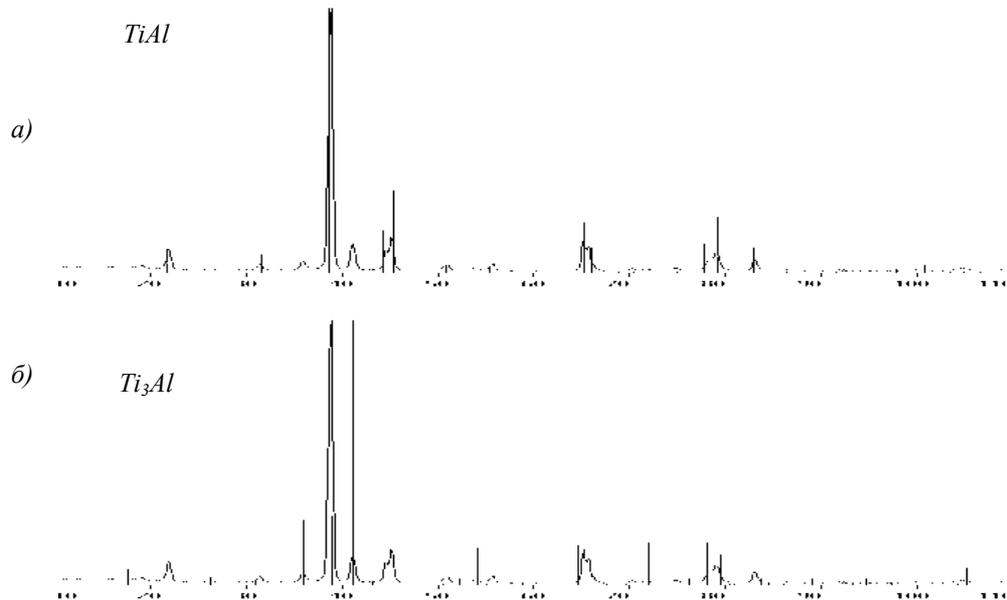


Рисунок 3.5 - Штрих-рентгенограммы фаз TiAl (а) и Ti₃Al (б), наложенные на спектр образца исходного материала.

Таблица 3.1 - Результаты фазового анализа исходного сплава Ti-46Al-8Nb

Фаза	структурный тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, Å.
TiAl (тип L1 ₀)	tP2/1	85	83	A= 2.841 C= 4.067
Ti ₃ Al (тип D0 ₁₉)	hP8/3	15	17	–

Таким образом, исходный сплав характеризуется крупнозернистой структурой ламельных колоний, соотношением основных интерметаллических фаз $\gamma/\alpha_2 = 85/15$ (объёмн.) и присутствием механических включений оксидных микрочастиц, которые наследуются в дальнейшем перекристаллизованными образцами.

Пробы сплава для тестирования были подготовлены в виде полуцилиндров $\text{Ø}15 \times 15$ мм, разрезанных вдоль оси, и имели массу около 5 г.

3.1.2 Тигли из нитрида алюминия

В работе использованы тигли-лодочки объемом 2 см^3 , массой 2 г, с толщиной стенки 1.5 мм, изготовленные в ОАО ГИРЕДМЕТ (Москва) из порошка AlN 99.99% чистоты методом высокотемпературного спекания-сплавания в атмосфере азота при 2100°C и давлении 30 МПа.

Нитрид алюминия устойчив до 900°C при нагревании на воздухе [148];

- в атмосфере Ar начинает разрушаться при 1800°C при нормальном давлении [148];

- основная реакция разрушения – термическая диссоциация на исходные компоненты [148, 149]: $\text{AlN} = \text{Al} + \frac{1}{2} \text{N}_2 \uparrow$;

- при температуре 2500°C AlN разрушается в атмосфере аргона полностью [148];

- химически инертен в расплавах Al, Cu, Sn, Ca [148];

- не вносит дополнительных металлических загрязнений в расплав TiAlNb;

- обладает уникально высокой для керамики теплопроводностью - $180\text{-}220 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [150];

- благодаря технологии изготовления - совершенному спеканию с частичным плавлением имеет высокую эффективную плотность, (рисунок 3.6), с пористостью менее 5%.

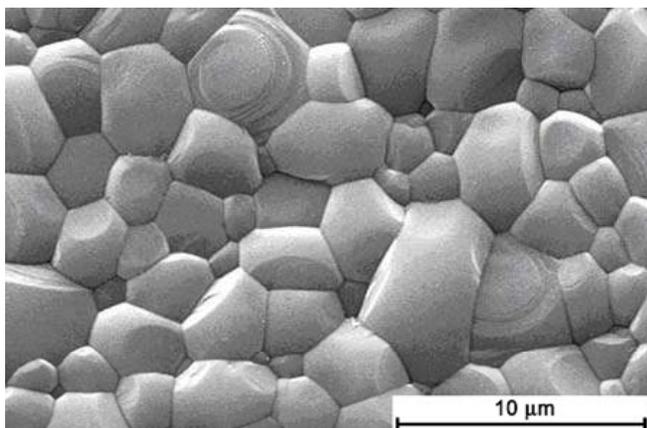


Рисунок 3.6 -

Морфология внутренней поверхности тигля из AlN (изображение РЭМ).

Тигель изготовлен в ФГУП ГИРЕДМЕТ (Москва) из порошка AlN 99.99% чистоты путем высокотемпературного спекания-сплавания при 2100°C и давлении 30 МПа.

3.1.3 Тигли из пиролитического нитрида бора

В работе использованы тигли-лодочки марки Boralloy™, США, объемом 2 см³, с толщиной стенки 1.5 мм, изготовленные методом пиролитического осаждения (pBN).

Нитрид бора устойчив до 1000⁰С при нагревании на воздухе, до 1400⁰С в вакууме и до 2500⁰С в аргоне [150-153];

- не вступает в реакции с расплавами Si, B, Mg, Zn, Sn, Ti, Zr, Fe, Cr, Cu, Au, Ag, Li, Mn, редкоземельных металлов, различных солей, целого ряда стекол (по данным [150]);

- основная реакция разрушения – высокотемпературное окисление [152]:



- имеет анизотропную атомарно-слоистую структуру, сходную со структурой графита (рисунок 3.7);

- имеет анизотропную теплопроводность – 40-120 Вт⁻¹К⁻¹ вдоль атомных слоев и 2.4-3.6 Вт⁻¹К⁻¹ в перпендикулярном направлении [151-153];

- обладает уникальной устойчивостью к термическим стрессам [152];

- благодаря технологии изготовления (газотранспортным осаждением) обладает высокой чистотой. Общий уровень содержания металлических примесей в зависимости от фирмы-изготовителя не превышает 10-30 ppm [152, 153];

- может вносить в расплав примесь бора, которая применяется в технологии TiAl как микролегирующая добавка для получения тонкодисперсной первичной зернистой структуры сплава;

- благодаря атомарно-слоистой структуре имеет высокую эффективную плотность (рисунок 3.8), с пористостью менее 5%.

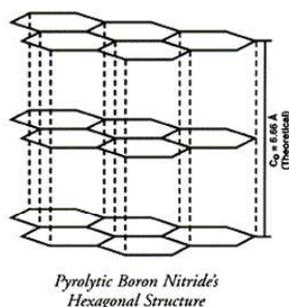


Рисунок 3.7 -

Кристаллическая решетка пиролитического нитрида бора.

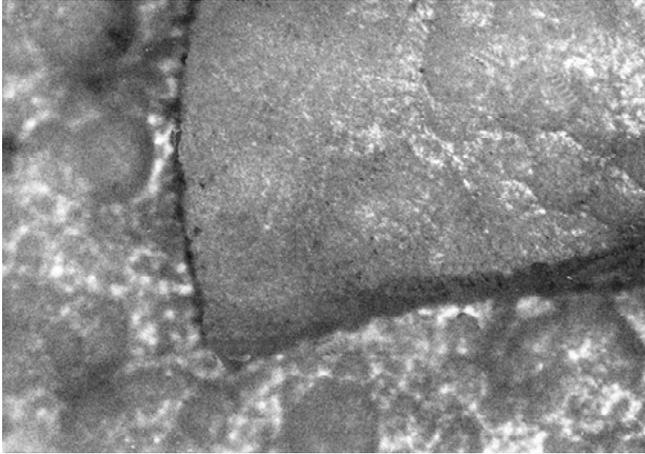


Рисунок 3.8 -
Морфология внутренней поверхности тигля из BN. Изображение РЭМ.

На рисунке 3.9 даны экспериментальные зависимости скорости окисления рBN от температуры и содержания кислорода в технологической атмосфере по данным General Electric. Скорость окисления измерялась по потере массы тигля, и затем пересчитывалась в толщину стравленного слоя (мкм/ч). Как видно из графиков, скорость реакции почти линейно зависит от содержания кислорода, т.е. чистота аргона, применяемого в металлургическом процессе, критична при применении BN-тиглей. Изменение наклона всех зависимостей при 700°C связано с достижением точки кипения продукта реакции – оксида бора B_2O_3 и последующим быстрым его испарением с поверхности тигля.

Экспериментальные зависимости прослежены до температуры 1300°C , что недостаточно для процессов плавления $\gamma\text{-TiAl}$ ($1550\text{-}1600^{\circ}\text{C}$). Справедливость экстраполяции графиков в область более высоких температур не является бесспорной.

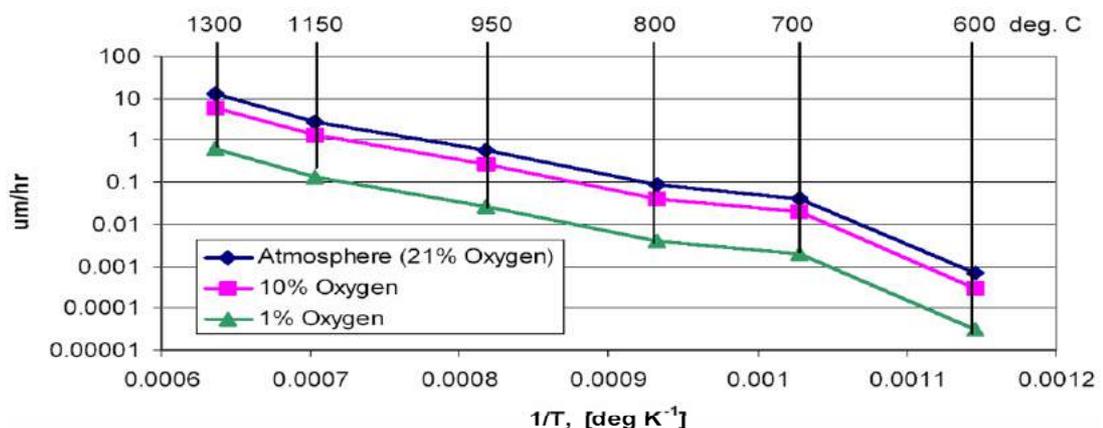


Рисунок 3.9 - Кинетика высокотемпературного окисления пиролитического BN в зависимости от содержания кислорода в технологической атмосфере. Экспериментальные данные General Electric, США [152].

3.2 Режимы тестирования

В работе использован технологический Ar, прошедший трехстадийную очистку: осушение в колонне с силикагелем и поглощение O₂ и CO₂ в цеолитовых фильтрах. Применяемая технология газоочистки является стандартной для полупроводниковой промышленности, ее качество контролировалось по точке росы газа, которая не превышала минус 70⁰C.

Тестирование проведено методом изохронно-изотермических выдержек расплава TiAlNb в тиглях с последующим быстрым охлаждением, с использованием лабораторного высокотемпературного стенда, описанного в главе 2. Применялись следующие режимы проведения тестовых плавов:

- скорость нагрева исходного образца до температуры плавления - 120⁰C/мин;
- расход проточного аргона через реактор на стадиях нагрева, плавления и выдержки расплава – 100 л/ч;
- температура выдержки расплава - 1670±20⁰C, точность поддержания которой определяется погрешностью её измерения пирометром. Экспериментально определенная температура ликвидус материала составляет 1570±20⁰C [154].
- фиксированное время выдержки расплава в тигле – 5, 12 или 25 мин.;
- скорость охлаждения – 20⁰C/с.

Кадры видеосъемки разных стадий тестовой плавки приведены на рисунке 2.4 в главе 2.

3.3 Результаты тестирования расплава в тиглях из AlN

Свободная верхняя поверхность всех полученных слитков была чистой, без цветов побежалости и следов окисления. Поверхность тигельного контакта слитков №1-3 была покрыта золотистой, механически прочной сплошной твердой пленкой (рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 - Внешний вид слитка №3, закристаллизованного в тигле из AlN после 25-минутной выдержки расплава. Сверху – вид свободной поверхности, снизу – вид со стороны поверхности, сопряженной с тиглем. Хорошо видны фрагменты золотистого покрытия, образованного в результате реакции тигель/расплав.

По данным масс-спектропии вторичных ионов (МСВИ) (рисунок 3.11), основным веществом покрытия является нитрид титана TiN (элементный профиль обедняется по глубине титаном и азотом, и обогащается алюминием и ниобием). Экспериментальная кинетика образования слоя представлена в таблице 3.2.

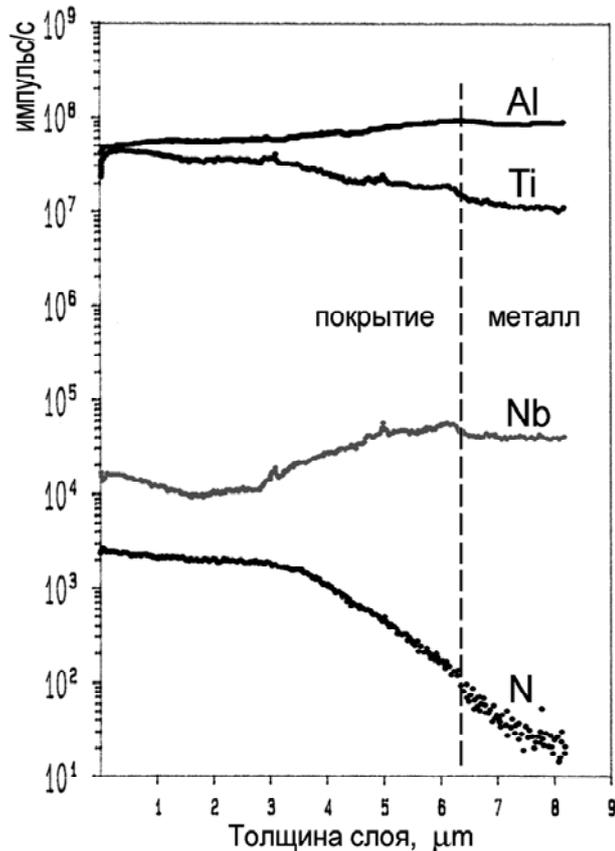


Рисунок 3.11 - Профиль МСВИ содержания основных составляющих элементов по глубине золотистого покрытия на поверхности слитка №3. Толщина покрытия 6.4 мкм.

Таблица 3.2 - Режимы тестовой выдержки расплава Ti-46Al-8Nb в тиглях из AlN, и толщина образованного слоя TiN на сопряженной с тиглем поверхности слитков по данным МСВИ.

Номер теста (полученного слитка)	Время выдержки расплава в тигле при 1670 ⁰ С, мин.	Толщина покрытия TiN, мкм
1	5	1.1 ÷ 2.0
2	12	3.1
3	25	6.4

Зависимость толщины покрытия от времени контакта практически линейна, т.е. скорость реакции постоянна в пределах отслеженного реакционного времени. Следовательно, кинетика не лимитирована стадией диффузии Ti из расплава через твердый растущий слой TiN. Механизм протекания реакции следующий:

- 1) в условиях высоких температур происходит частичная реакция термической диссоциации AlN:



- 2) образовавшийся атомарный азот обладает высокой химической активностью, частично связываясь на поверхности контакта тигель/расплав с титаном в твердый кристаллический слой нитрида титана:



Скорость реакции разложения (3.1) определяется температурой, и постоянна в условиях изотермической выдержки тигля. Таким образом, на границе тигель/растущий слой TiN создается постоянный избыток атомарного азота, смещая реакцию (3.2) вправо по принципу Ле-Шателье. Итоговая реакция, происходящая на поверхности контакта тигель/расплав, без учета механизма её протекания упрощенно может быть представлена как медленная реакция замещения:



поскольку нитрид титана TiN более термодинамически устойчив при 1670⁰С по сравнению с нитридом алюминия AlN.

Реакция образования сплошного покрытия из нитрида титана на поверхности контакта тигель/расплав является ключевой особенностью кристаллизации сплавов на основе TiAl в AlN-тиглях, в целом играющей положительную роль. Она приводит к совершенной смачиваемости тигля расплавом, исключая образование литейных приповерхностных дефектов (пор), и обеспечивает легкое извлечение отливки из тигля после кристаллизации (рисунок 3.12).

Кроме того, в соответствии с реакцией (3.3), между стенкой тигля и слоем TiN непрерывно образуется элементарный расплавленный Al. Действительно, на внутренней поверхности тиглей после извлечения из них слитков TiAl-Nb обнаруживается металлизированный слой (рисунок 3.13). Рентгеноспектральный микроанализ (EDX) этого слоя на керамике AlN свидетельствует о содержании в нём алюминия на уровне 70-80 ат. %.



Рисунок 3.12 - Поперечные вертикальные срезы слитков TiAlNb после кристаллизации в AlN-лодочках, предназначенные для изготовления металлографических шлифов. Форма затвердевшего мениска свидетельствует о совершенной смачиваемости тиглей расплавом.

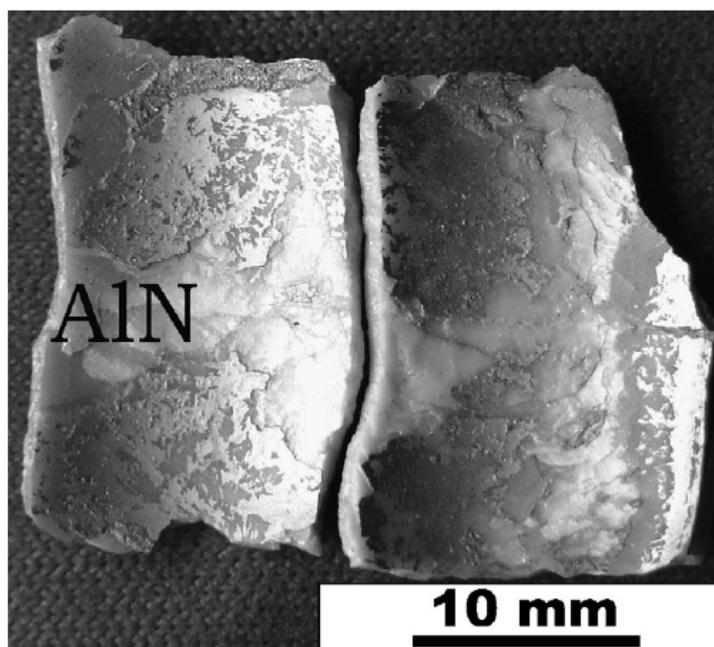


Рисунок 3.13 – Металлизированный слой с высоким содержанием алюминия на внутренней поверхности тигля после извлечения слитка, образовавшийся в результате высокотемпературной диссоциации AlN.

Появление твердого барьера TiN должно затруднять диффузию азота и остаточного кислорода со стороны тигля в расплав, приводя к снижению вероятности образования частиц неконтролируемых нитридных и оксидных фаз в слитке [155]. Подтверждением этого являются металлографические исследования шлифов. В контактных областях и объеме слитков №1 и №2, закристаллизованных после 5- и 12-минутной выдержки, новообразованных дефектов не обнаружено (рисунок 3.14а). В образце №3 выявлены единичные новообразованные частицы, расположенные в пределах узкой 300-микронной придонной полосы. Как видно на рисунка 3.14б, сплошного реакционного слоя измененной структуры в контактной области слитка нет, в отличие от случаев применения оксидных тиглей, исследованных в литературе [78, 81, 156].

Рентгенофазовый анализ не выявил в объеме слитков никаких новообразованных кристаллографических фаз, кроме основных интерметаллидных. Как следует из таблицы 3.3, в экспериментах получен сплав с незначительными отклонениями соотношения α_2/γ фаз от исходного.

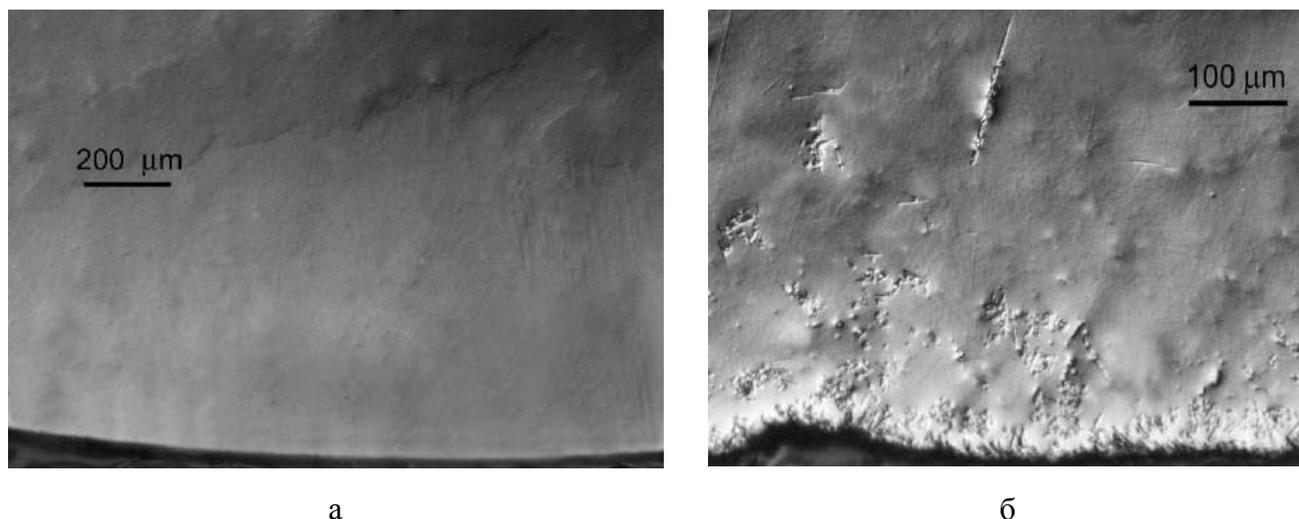


Рисунок 3.14 - Оптическая микроскопия шлифов №2 (а) и №3 (б) в краевой области контакта с тиглем. а – новообразованных дефектов не обнаружено; б – выявлены новообразованные микропреципитаты в ограниченном количестве

Таблица 3.3 - Результаты фазового анализа образцов TiAl-Nb после тестирования в AlN тиглях.

Интерметаллическая фаза	Структурный тип	Периоды решетки, Å	Объемная доля фазы, %	Массовая доля фазы, %	Образцы
TiAl (тип L1 ₀)	tP2/1	A= 2.841±0.002	85	83	Исходный
		C= 4.084±0.002	85	83	№2
			81	79	№3
Ti ₃ Al (тип D0 ₁₉)	hP8/3	A= 5.780±0.004	15	17	Исходный
		C= 4.654±0.004	15	17	№2
			19	21	№3

Методом оптической микроскопии в областях, изображенных на рисунке 3.14б, было выявлено два морфологических типа новообразованных частиц в матрице шлифа, приведенных на рисунке 3.15: бесформенные компактные групповые многоядерные микровыделения (тип А), и длинные игольчатые частицы (тип Б). Определение их элементного состава проведено рентгеноспектральным микроанализом (EDX), для дефекта типа А для наглядности было выполнено также топокартирование распределения основных химических элементов в его ближайшем окружении. Результаты даны на

рисунке 3.16, а численные значения определенных элементарных концентраций - в таблицах 3.4 и 3.5.

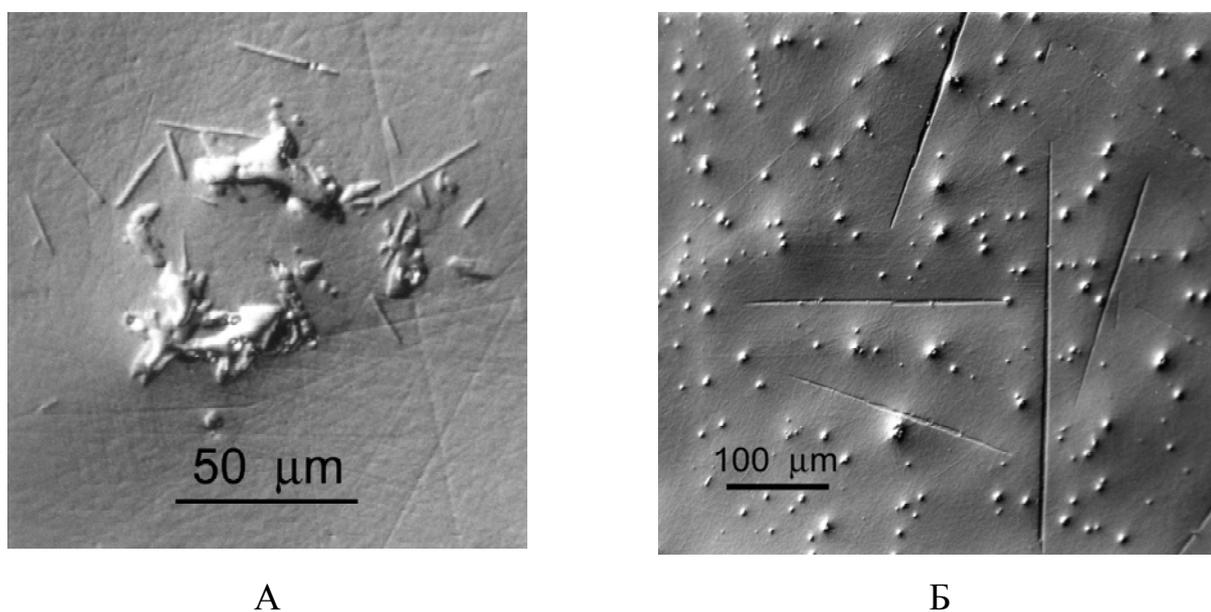


Рисунок 3.15 - Два морфологических типа микропреципитатов, выявленных в контактной зоне образца №3 оптической микроскопией/металлографией.

Таблица 3.4 - Сравнительный элементный состав новообразованного микровыделения типа А и вмещающей матрицы в его окрестностях

Элемент	Содержание в ядре микрочастицы, ат. %	Содержание в матрице, ат. %
Al	15.69	46.49
Ti	45.59	43.71
Nb	9.09	9.80
N	29.63	-
Сумма	100.00	100.00

Таблица 3.5 - Сравнительный элементный состав частицы новообразованной фазы типа Б («иглы») и вмещающей матрицы в её окрестностях

Элемент	Содержание в «игле», ат. %	Содержание в матрице, ат. %
Al	35.69	47.37
Ti	58.69	42.69
Nb	2.83	9.94
N	2.79	-
Сумма	100.00	100.00

На рисунке 3.16 видна многоядерная структура микровыделения А, ядра которого обогащены азотом и титаном, и обеднены алюминием по сравнению с составом матрицы. Ниобий распределен однородно и не входит в состав новообразованной фазы. Предполагаемый состав частицы – сложный нитрид $(\text{Ti,Al})_x\text{N}_y$ с преобладанием фазы TiN .

Отметим некоторый дисбаланс состава частицы типа Б («иглы», рисунок 3.15б) по Ti и Al по сравнению с матрицей, а также сильное обеднение фазы ниобием в присутствии практически стехиометрически равного количества связанного азота. Предполагаемая природа выделения этого типа – твердый раствор нитрида ниобия NbN в α_2 -фазе (Ti_3Al) .

Природа всех типов микровыделений, обнаруженных в сплаве Ti-46Al-8Nb после максимальной тестовой выдержки в тигле из AlN связана с образованием нитридных фаз в матричных γ - и α_2 -фазах при быстрой неравновесной кристаллизации. Частицы кислородсодержащих соединений в материале после тестовых плавов отсутствуют. По данным [157], образование комплексных (сгруппированных) нитридных микровыделений в сплавах TiAl со структурой $(\alpha_2+\gamma)$ происходит при концентрации азота в сплаве выше 1.0 ат.%. Ниже этой концентрации азот преимущественно образует неупорядоченные твердые растворы внедрения в α_2 -фазе, увеличивая её прочность [158]. По-видимому, эта концентрация может быть грубым оценочным значением содержания N в расплаве образца №3 в локальной зоне его контакта с AlN -тиглем.

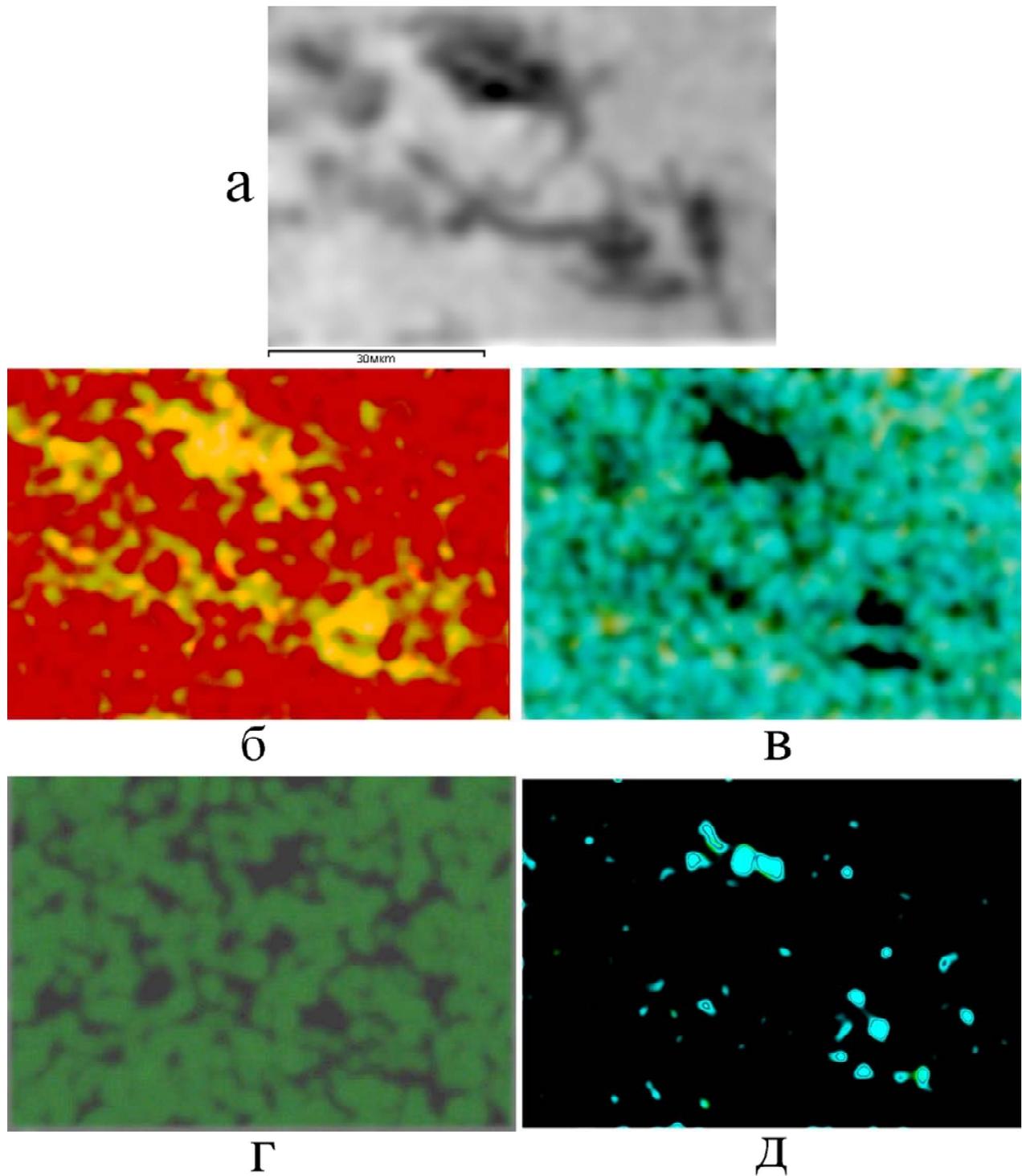


Рисунок 3.16 - Топограммы распределения химических элементов в объеме микропреципитата типа А и его ближайших окрестностях по данным интенсивности линий характеристических рентгеновских спектров:

а – изображение РЭМ;

б – титан ($Ti K_{\alpha 1}$); в – алюминий ($Al K_{\alpha 1}$); г – ниобий ($Nb K_{\alpha 1}$); д – азот ($N L_{\alpha 1}$).

Как следует из таблицы 3.6, усредненное по объему содержание азота в слитке №3 достигает 0.3 масс.%, а уровень дополнительного загрязнения кислородом составляет 0.11 масс.% при экстремально жестких условиях тестирования (выдержке расплава в тигле в течение 25 минут и сильном перегреве над кривой ликвидуса). Источником кислорода в экспериментах могут быть поры тигельной керамики, а в большей мере, вероятно, пористый материал нагревателя печи SiC/графит.

Кроме того, проведенный анализ показал закономерное увеличение содержания углерода в слитке, что связано с загрязнением расплава через открытую поверхность и газовую фазу при высокотемпературной деградации композитного нагревателя и возгонке графита.

Таблица 3.6 - Результаты выборочного химического анализа слитков TiAl-Nb на газосодержание, углерод и серу [159].

Образец (время выдержки расплава)	Содержание, масс. ppm			
	O	N	C	S
Исходный	700	40	230	25
№ 2 (12 мин.)	1300	1800	490	30
№ 3 (25 мин.)	1800	3000	800	40

На рисунке 3.17 представлены кривые возрастания концентраций кислорода и азота в слитке TiAl(Nb) в зависимости от времени выдержки расплава в AlN тигле. Для сравнения нанесены также результаты аналогичных экспериментов, известных из литературы и проведенных в тиглях из оксидной керамики. Содержание кислорода оказалось ниже, чем полученное в экспериментах с тиглями из чистого CaO [78], чистого Al₂O₃ [81] и ZrO₂, футерованного оксидом иттрия [156], и несколько выше, чем при использовании тиглей из наиболее плотной керамики Y₂O₃ [81]. Заметим, однако, что литературные данные приведены для тестирования при температуре расплава 1550⁰C (на 120⁰C ниже, чем в настоящей работе).

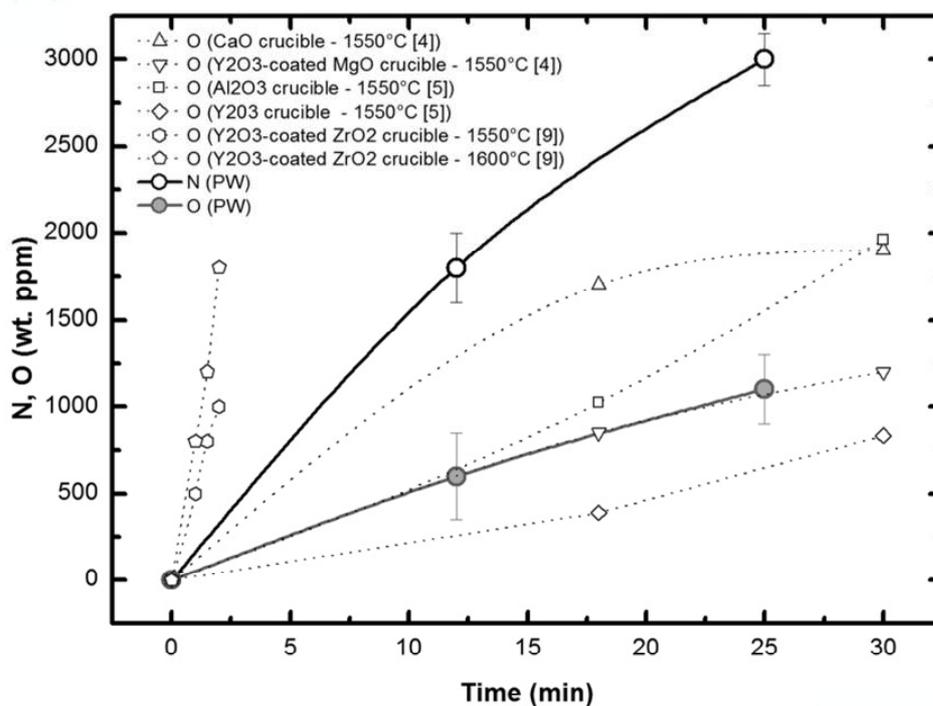


Рисунок 3.17 – Кривые насыщения сплава γ -TiAl(Nb) примесями O, N в зависимости от времени контакта расплава с AlN тиглем в сравнении с литературными данными. PW – настоящая работа (present work) [160].

Применение тиглей из высокочистого AlN в качестве альтернативы оксидной керамике Y_2O_3 в металлургии интерметаллидов на основе TiAl оценивается как перспективное. Основными положительными эффектами при этом являются: удешевление технологического процесса за счет снижения цены тигля; снижение концентрации растворенного кислорода, подавление образования частиц оксидных соединений и механических включений в объеме слитка; совершенная смачиваемость тиглей расплавом и легкость извлечения отливок из литейных форм. AlN может применяться в качестве материала литейных форм при контакте с расплавом, ограниченном 5-10 минутами. В этом случае загрязнение сплава кислородом не превышает уровень 500 масс. ppm, а азотом - 1500 масс.ppm. Результаты применения AlN-тиглей защищены патентом РФ как способ получения слитков и литых изделий из интерметаллических сплавов [161].

3.4 Результаты тестирования в тиглях из BN

Применялись режимы тестирования и обозначения образцов, описанные в разделе 3.2. На рисунке 3.18 приведен внешний вид слитков, полученных при кристаллизации в тиглях из BN после изотермической выдержки расплава в течение 5 и 12 минут, соответственно.



а



б

Рисунок 3.18 - Внешний вид закристаллизованных образцов TiAl(Nb) после выдержки расплава в тиглях в течение 5 мин. (слева) и 12 мин. (справа) со стороны свободной поверхности расплава (а) и со стороны контакта с тиглем (б). Видно черное покрытие на свободной поверхности слитков, сформированное при взаимодействии с газовой фазой, содержащей продукты высокотемпературного окисления тиглей из BN.

Отметим две особенности слитков: прочное черное сплошное покрытие сверху (рисунок 3.18а) и спекание с материалом тигля снизу, что приводит к извлечению слитка вместе со слущенными чешуйками пиролитического нитрида бора (рисунок 3.18б).

Результаты исследования поверхностной «корки» приведены на рисунке 3.19.

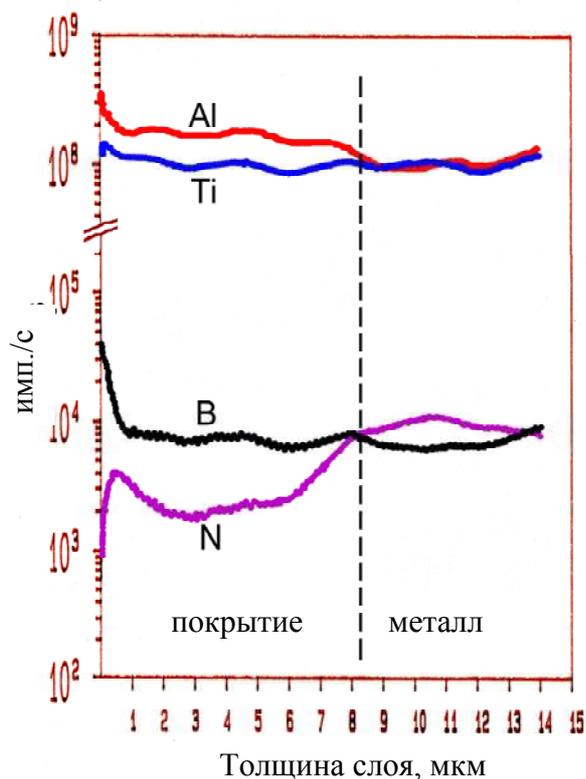


Рисунок 3.19 -

Элементный профиль по глубине покрытия на свободной поверхности слитка №2 (после 12 мин. выдержки) по данным масс-спектропии вторичных ионов.

Неожиданным результатом является обеднение этого поверхностного слоя азотом по сравнению с материалом слитка. Следовательно, формируемая из газовой фазы на поверхности расплава «корка» явно не нитридной природы.

Толщина покрытия составляет 8.3 мкм, а основными формирующими его соединениями являются бориды алюминия AlB и/или AlB_2 .

Уже после 5 минут контакта тигля с перегретым расплавом происходит заметная гетерофазная реакция, приводящая к неконтролируемому загрязнению поверхности слитка, что является неприемлемым результатом. Поставленный механизм протекания реакции следующий:

1) в условиях высоких температур происходит частичная реакция окисления BN остаточным кислородом, содержащимся в порах тигельного материала и в исходном расплаве (см. рисунок 3.9 и [152]):



2) оксид бора B_2O_3 при $1670^\circ C$ высоколетуч (температура его кипения $\sim 700^\circ C$), поэтому, испаряясь с внешней поверхности тигля, он поступает в поток аргона, протекающий в реакторе снизу вверх и контактирующий с поверхностью расплава;

3) на поверхности расплава происходит обменная реакция с жидким алюминием с образованием твердых тугоплавких боридов, что схематично описывается следующим образом:



При недостатке кислорода формируется только двухвалентный оксид алюминия AlO, который также летуч при высоких температурах. Он удаляется из зоны реакции потоком аргона.

Уже после 5 минут высокотемпературной выдержки в области контакта тигель-расплав в слитке образуется выраженный слой измененной структуры толщиной ~250 мкм (рисунок 3.20а,б), который нарастает до ~400-500 мкм после 12 минут выдержки, сопровождаясь образованием обширной диффузной дефектной области, распространяющейся в объем слитка на ~1500 мкм и содержащей игольчатые микропреципитаты (рисунок 3.20в,г). Дальнейшее увеличение времени контакта расплав/тигель приводит к загрязнению всего слитка продуктами реакции, и равномерному выделению игольчатых частиц в его объеме (рисунок 3.20д,е).

В таблице 3.7 приведены результаты рентгенофазового анализа слитков.

Таблица 3.7 – Результаты рентгенофазового анализа слитков Ti-46Al-8Nb, закристаллизованных в тиглях из BN [162].

Номер образца	Время выдержки расплава в тигле при 1670 ⁰ С, мин.	Фазы, выявленные в сплаве и их объёмные доли, %		
		TiAl	Ti ₃ Al	Ti ₂ AlN
исходный	0	85.1±0.2	14.9±0.2	0
№1	5	84.8±0.2	15.2±0.2	0
№2	12	72.0±0.5	22.0±0.5	6.0±0.5
№3	25	78.9±0.2	0	21.1±0.2
Структурный тип фазы		tP2/1	hP8/3	hP8/4
Периоды решётки, Å		A = 2.841±0.002	A = 5.780±0.004	A = 3.003±0.004
		C = 4.084±0.002	C = 4.654±0.004	C = 13.628±0.004

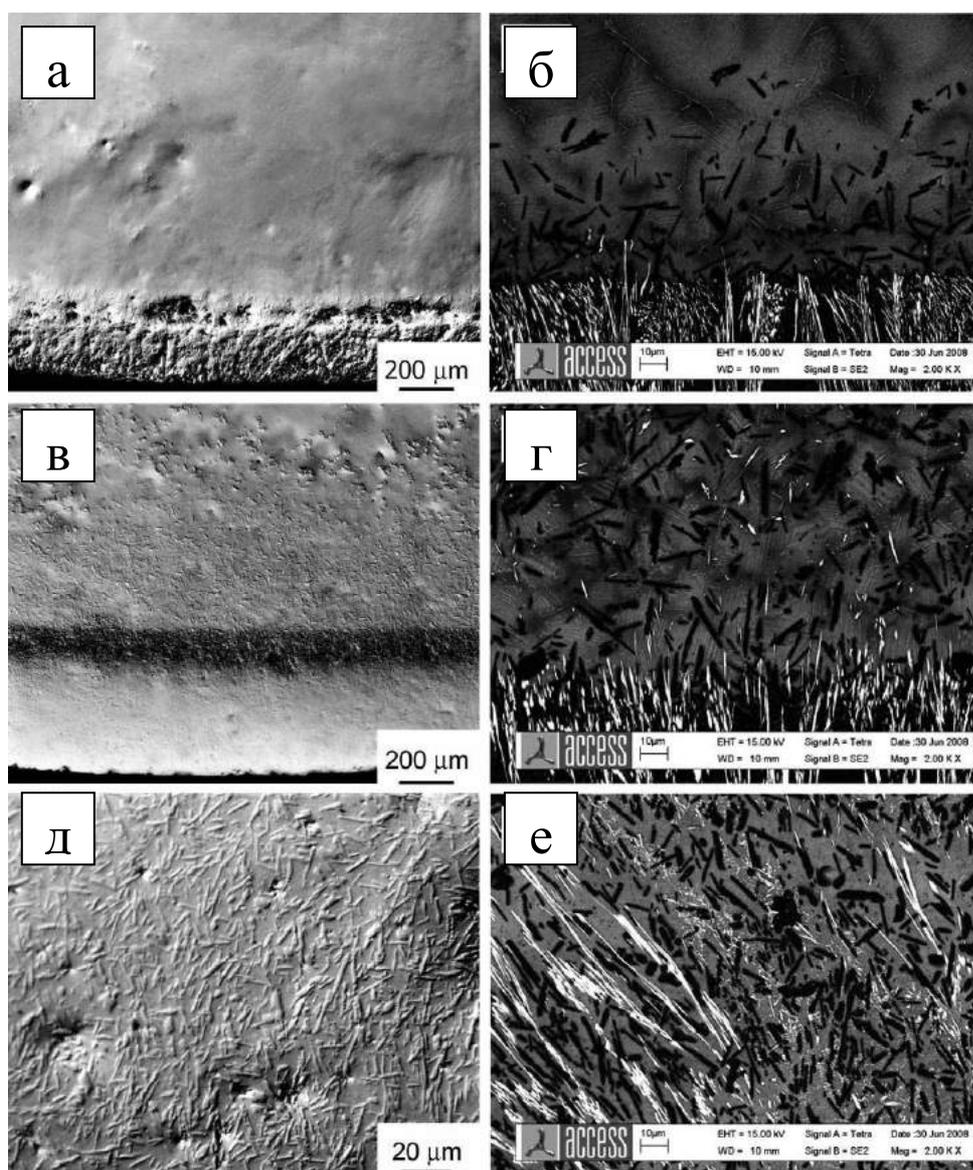


Рисунок 3.20 – Изображения микроструктуры образцов Ti-46Al-8Nb в области контакта с тиглем по данным оптической микроскопии/металлографии (слева) и РЭМ (справа) после 5 (а, б), 12 (в, г) и 25 (д, е) минут выдержки расплава в тигле из BN. Опубликовано в [162].

Образование кристаллической фазы Ti_2AlN кардинальным образом изменяет состав, структуру и распределение компонентов сплава. BN неприменим в металлургии TiAl-сплавов вследствие образования Ti_2AlN в слитке за счёт избирательной реакции с основной α_2 - Ti_3Al фазой:



Как следует из таблицы 3.7, уже к 25-й минуте контакта расплав/тигель эта реакция протекает полностью. Основная интерметаллическая фаза α_2 перестаёт детектироваться методом рентгеновской дифрактометрии.

Выводы по главе 3

1. Реакция образования твердого покрытия из нитрида титана TiN (толщиной порядка единиц мкм) на поверхности тигель/расплав является ключевой особенностью кристаллизации сплавов на основе TiAl в AlN-тиглях.
2. Образование пленки TiN приводит к совершенной смачиваемости тигля расплавом, исключает образование литевых приповерхностных дефектов (пор), и обеспечивает легкое извлечение отливки из тигля после кристаллизации.
3. Появление промежуточного слоя твердого TiN играет роль барьера. Он затрудняет диффузию азота и остаточного кислорода со стороны тигля в расплав, приводя к снижению вероятности образования микровыделений нитридных и оксидных фаз в слитке.
4. В слитке, закристаллизованном после максимальной выдержки расплава (25 мин.) обнаружены единичные микровыделения двух нитридных фаз - $(Ti,Al)_xN_y$ и NbN во вмещающей α_2 -фазе (Ti_3Al). Новообразованные частицы расположены в пределах приконтактной зоны с тиглем на расстоянии не более 300 мкм от границы слитка; этот слой материала обычно удаляется при «чистовой» механической обработке литых деталей.
5. Кислородсодержащие (оксидные) фазы в экспериментальных слитках отсутствуют. AlN может применяться в качестве материала литейных форм при времени контакта с расплавом, ограниченном 5-10 минутами. В этом случае загрязнение сплава кислородом не превышает приемлемый уровень 500 масс. ppm, а азотом - 1500 масс. ppm.
6. BN неприменим в металлургии TiAl-сплавов из-за образования сложной нитридной фазы Ti_2AlN в слитке за счёт избирательной реакции с основной α_2 - Ti_3Al фазой.

Результаты исследований, проведённых в главе, опубликованы в работах [159, 160, 162, 163]. Способ применения AlN в качестве материала тиглей и литейных форм в металлургии TiAl-интерметаллидов защищён патентом РФ [161].

Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ РАСЧЁТНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ Ti-Al-Nb ДЛЯ СОСТАВА Ti-46Al-8Nb

Интерметаллический сплав Ti-46Al-8Nb (ат.%), разработанный в рамках Европейского консорциума IMPRESS [10, 82] и поставляемый фирмой GfE (Германия), выбран в качестве исходного «сырого» материала (прекурсора) в диссертационной работе. Сплав охарактеризован в подразделе 3.1.1 главы 3. Целенаправленное формирование из расплава воспроизводимой сбалансированной двухфазной ($\gamma+\alpha_2$) структуры с оптимальными пространственно-размерными и ориентационными параметрами, дополнительно упрочнённой примесью Nb, является крайне непростой задачей [1, 69]. В процессе литья и термообработок сплав претерпевает многостадийную цепь структурно-фазовых трансформаций (в том числе и в твердом состоянии), отражённых в сложной фазовой диаграмме. Для микроструктурной инженерии сплава Ti-46Al-8Nb необходимы надёжные политермические фазовые диаграммы состояния системы Ti-Al-Nb, разработанные по крайней мере для диапазона близких компонентных химических составов.

Между тем, в справочной литературе (см., например, [38]) приводятся существенно различающиеся высокотемпературные тройные диаграммы Ti-Al-Nb, из которых следует, что первичной кристаллической фазой для состава Ti-46Al-8Nb (ат.%) может быть β - или, альтернативно, α -фаза (рисунок 4.1). Это критично, поскольку они обладают различными кристаллографическими решётками (объемно-центрированной кубической ОЦК и гексагональной плотно-упакованной ГПУ, соответственно [164]), и поэтому формируют различные по размерам и симметрии первичные поликристаллические зёрна. Вероятно, одной из причин противоречий в литературе является неконтролируемое содержание растворённого кислорода в TiAl-сплавах, использованных различными авторами при построении экспериментальных диаграмм. Межузельный кислород существенно влияет на состав и структуру

первичной кристаллической фазы в TiAl-интерметаллидах с составами, близкими к эквиатомному по отношению Ti/Al [63, 165].

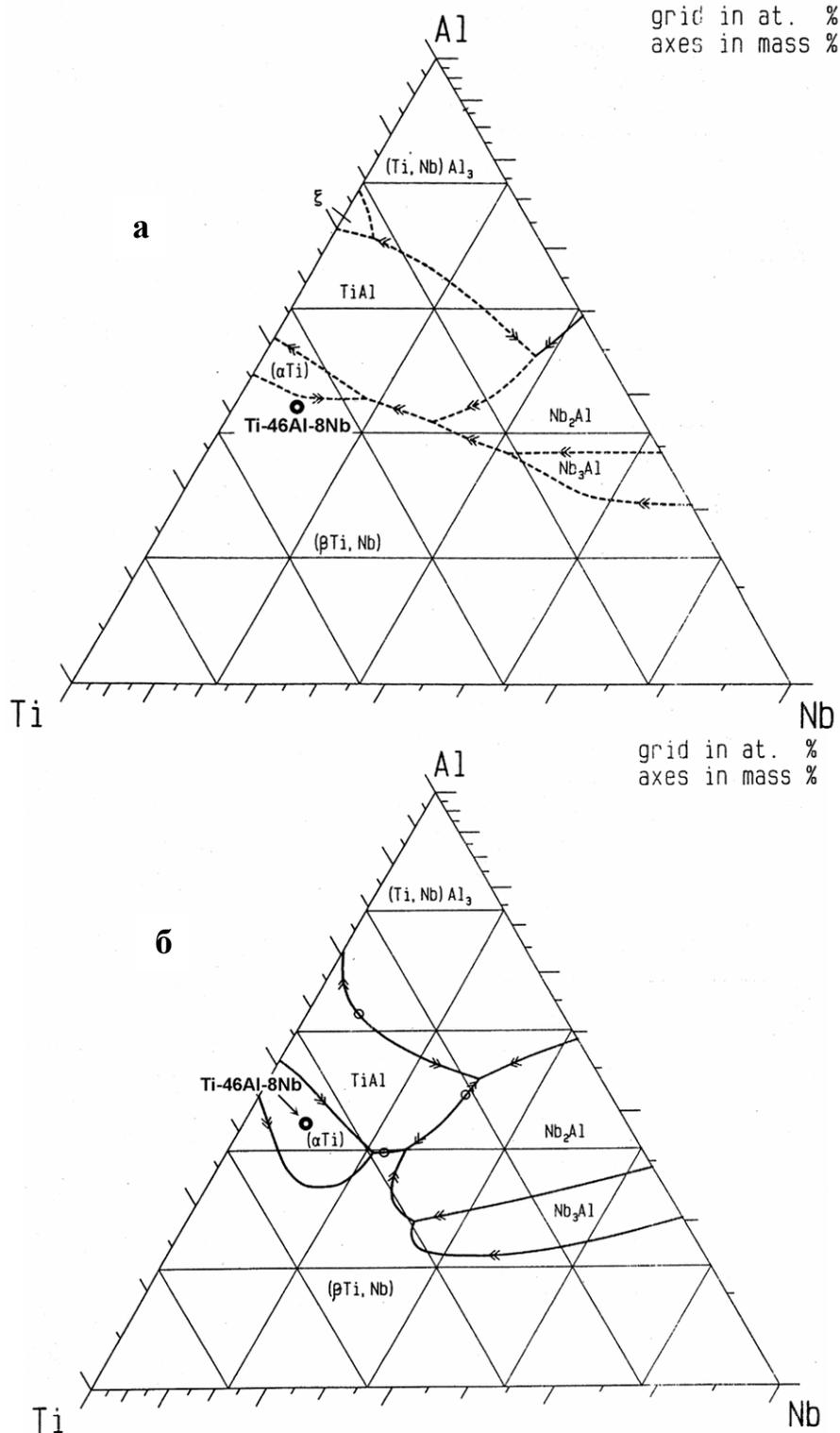


Рисунок 4.1 - Проекция поверхности ликвидус в тройных фазовых диаграммах Ti-Al-Nb различных авторов: (а) J.H. Perepezko и др.; (б) U.R. Kattner и др. с отмеченным составом исследуемого сплава. По данным [38].

Для уточнения фундаментального кристаллизационного поведения сплава Ti-46Al-8Nb необходимы эксперименты с исходным материалом, загрязнённым кислородом в минимальной степени, проведённые в высокочистых условиях и воспроизводимых температурных режимах. Выявление первичной микроструктуры в опытно-промышленных образцах сплава невозможно из-за диффузионного выравнивания концентраций компонентов и глубоких твердофазных трансформаций, протекающих в условиях медленного охлаждения массивных отливок. Решение проблемы возможно с помощью специализированной лабораторной печи-стенда, реализующей технологические приёмы быстрой контролируемой кристаллизации с последующим фиксирующим структурой закаливанием образца от температур, близких к солидус.

По данным [20], коэффициент распределения примеси ниобия в системе Ti-46Al при температуре ликвидус равен 1.154, а алюминия – 0.923. Следовательно, первичная кристаллическая фаза будет обогащаться Nb, а межкристаллитный расплав – алюминием. Области с повышенной концентрацией Nb имеют светлый контраст на изображениях растрового электронного микроскопа (РЭМ), поэтому определение природы декорированных первичных дендритов возможно визуальным путём с учетом их симметрии: 4-го или 6-го порядка для β - или α -фазы, соответственно. Этот простой приём использован в настоящей работе.

4.1 Электронная микроскопия первичной микроструктуры быстро закристаллизованного сплава Ti-46Al-8Nb

Целью работы, представленной в разделе, является экспериментальное установление фундаментальной природы первичной кристаллической фазы интерметаллического сплава Ti-46Al-8Nb (ат.%) для уточнения противоречивых данных о его фазовых трансформациях и структурообразовании при кристаллизации и посткристаллизационной термообработке.

Методика эксперимента

Для экспериментов использовали тигли-лодочки объемом 2 см³, изготовленные в ОАО ГИРЕДМЕТ (Москва) из AlN 99.99% чистоты. Способ кристаллизации TiAl-интерметаллидов в тиглях из нитрида алюминия для снижения концентрации межзельного кислорода в слитках разработан и опробован в [159, 160], защищён патентом [161], и описан в главе 3.

В работе использован технологический Ar, прошедший трехстадийную очистку: осушение в колонне с силикагелем и поглощение O₂ и CO₂ в цеолитовых фильтрах. Применяемая технология газоочистки является стандартной для полупроводниковой промышленности, ее качество контролировалось по точке росы газа, которая не превышала минус 70⁰С.

Для плавления и перекристаллизации образцов сплава TiAl-Nb использовался технологический стенд, описанный в главе 2. Особенностью стенда является низкая тепловая инерция высокотемпературного узла, возможность контроля и поддержания скоростей нагрева/охлаждения исследуемого образца в широком диапазоне их величин, а также использование малых объемов и масс загрузки сплава и тигля для обеспечения режима тепловой обработки образца, близкого к объемно-изотермическому.

Температуры ликвидус и солидус исследуемого сплава известны: T_{liq}=1843К и T_S=1773К, соответственно [154]. Экспериментальный цикл состоит из следующих стадий: нагрев тигля с образцом массой 5 г до 1943К (с перегревом на 100К выше температуры ликвидуса) со скоростью 120 К/мин.; изотермическая выдержка расплава длительностью 5 мин.; быстрое охлаждение со скоростью 5, 10 или 20 К/с до температуры 1763К; закалка со скоростью 20 К/с в диапазоне температур 1763-673К. Контролируемая закалка расплава осуществлялась направленной струёй инертного газа при отключении электропитания печи и одновременном увеличении расхода Ar. Сводная ведомость проведенных экспериментов приведена в таблице 4.1, а термограммы кристаллизации даны на рисунке 4.2.

Таблица 4.1 - Режимы быстрой кристаллизации расплава Ti-46Al-8Nb в тиглях из AlN с последующей закалкой твердого сплава [166-168]

Номер образца	Скорость охлаждения (dT/dt) в диапазоне 1943–1763 К, К/с	Скорость закалки в диапазоне 1763–673 К, К/с
1	20	
2	10	20
3	5	

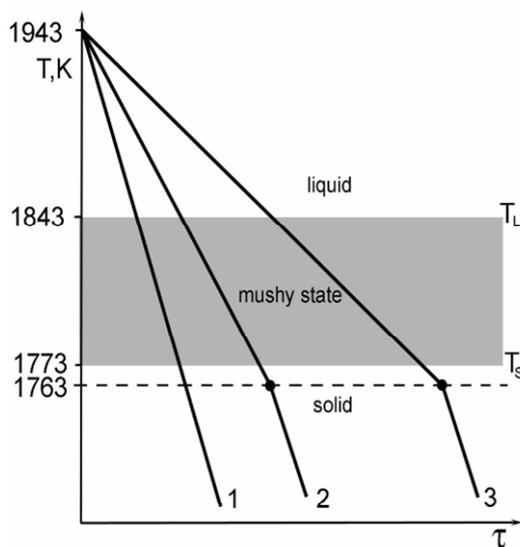


Рисунок 4.2 – Термограммы быстрой объёмно-изотермической кристаллизации и закалки трёх экспериментальных образцов сплава Ti-46Al-8Nb (ат.%) [168].

Для исследований использовался растровый электронный микроскоп JSM-6480LV. Сканирующая микроскопия в режиме вторичного рассеяния электронов применялась на металлографических шлифах, представляющих собой поперечные вертикальные срезы слитков, извлеченных после кристаллизации из тиглей-лодочек. Для механической подготовки шлифов использовалось оборудование и расходные материалы фирмы Buehler GmbH. Химическое травление не применялось.

Результаты исследований и их обсуждение

Фотографии микроскопов РЭМ, полученные на шлифах Ti-46Al-8Nb, приведены на рисунке 4.3(а-в). Последовательное уменьшение скорости охлаждения (dT/dt), и «декорирующий» твёрдую фазу эффект ликвации по Nb позволяют визуально проследить процесс зарождения и морфологического развития поликристаллов первичной фазы в динамике. Поскольку температуры

ликвидус и солидус известны, можно оценить время кристаллизации расплава ($t_{кр}$) для каждого из экспериментов. При $t_{кр}=3.5$ секунд ($dT/dt=20$ K/c) в образце №1 в результате множественного объёмного зарождения центров кристаллизации (нуклеантов) твердой фазы успевает сформироваться лишь равноосно-зернистая первичная микроструктура сплава с характерным размером зерна 80-100 мкм (рисунок 4.3а); кристаллографический габитус зерна не оформлен. В образце №2, когда $t_{кр}$ составляло 7 с ($dT/dt=10$ K/c), в результате конкурентного роста поликристаллических зёрен оформляется дендритная структура первичной фазы, причём отдельные дендриты уже имеют развивающиеся вторичные ветви (рисунок 4.3б). Морфологическое развитие дендритов продолжено в образце №3, где $t_{кр}$ составляло 14 с ($dT/dt=5$ K/c). Здесь получена наиболее ярко выраженная дендритная микроструктура с высокой степенью четырехлучевой симметрии и развитыми ветвями 2-го и даже 3-го порядка (рисунок 4.3в). Поскольку дендрит растёт преимущественно в направлении градиента температуры, наиболее симметричные и развитые дендриты, с минимальными отклонениями углов между осями ветвей от 90^0 , получаются именно в случае объёмно-изотермического охлаждения расплава, реализованного в использованной лабораторной печи.

Совершенная четырёхлучевая симметрия наиболее развитых дендритов (рисунок 4.3в) определённо доказывает формирование первичной твёрдой $\beta(Ti)$ -фазы. Их форма хорошо повторяет теоретически рассчитанную в [169] идеальную форму дендрита, кристаллизующегося в ОЦК-решётке $\beta(Ti)$ (рисунок 4.4). По литературным данным, этот факт наилучшим образом согласуется с путём фазовых трансформаций состава Ti-46Al-8Nb, приведённым в расчётном сечении-изоплете Витусевича [170] на рисунке 4.5а, и принципиально противоречит аналогичной квазибинарной диаграмме Саундерса [171], представленной на рисунке 4.5б.

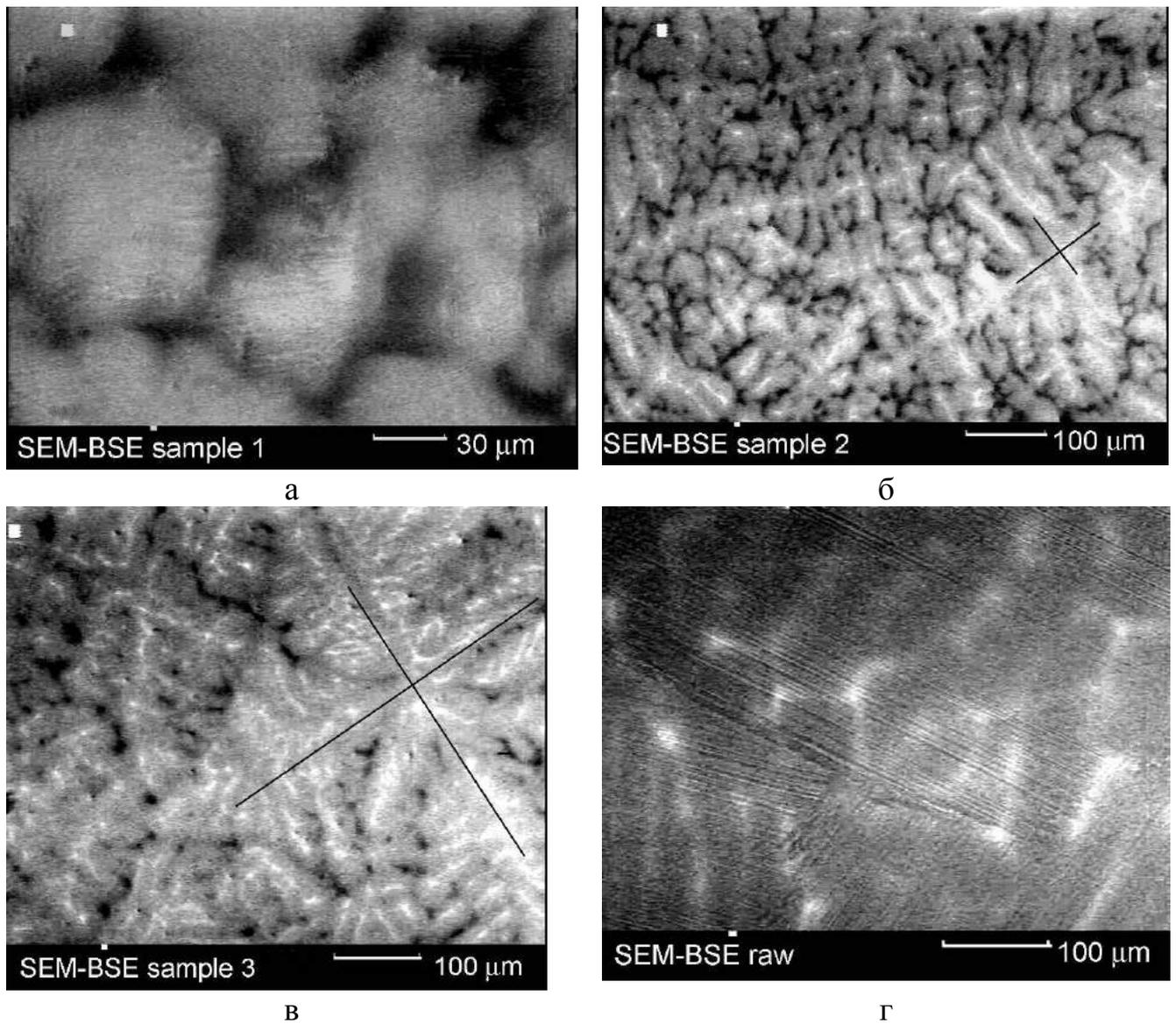


Рисунок 4.3 – Растровый электронный контраст изображений первичной микроструктуры сплава Ti-46Al-8Nb после кристаллизации со скоростью охлаждения (а) – 20; (б) – 10; (в) – 5 К/с. Отмечены оси роста первичных и вторичных ветвей дендритов β -Ti. (г) – микроструктура исходного сплава, полученного в GfE в условиях медленного остывания отливки. Видны тонкие параллельные ламели чередующихся α_2 -Ti₃Al(Nb) и γ -TiAl(Nb) интерметаллических фаз, границы ламельных колоний и остаточные светлые области с повышенной концентрацией Nb.

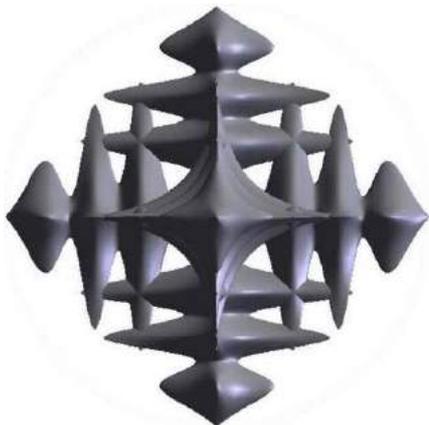
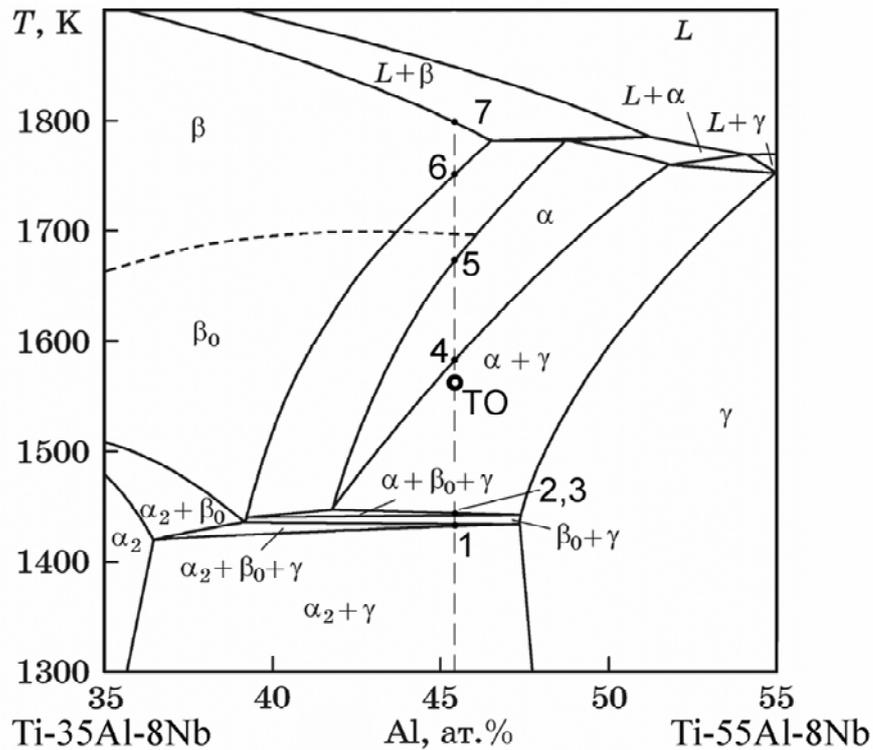
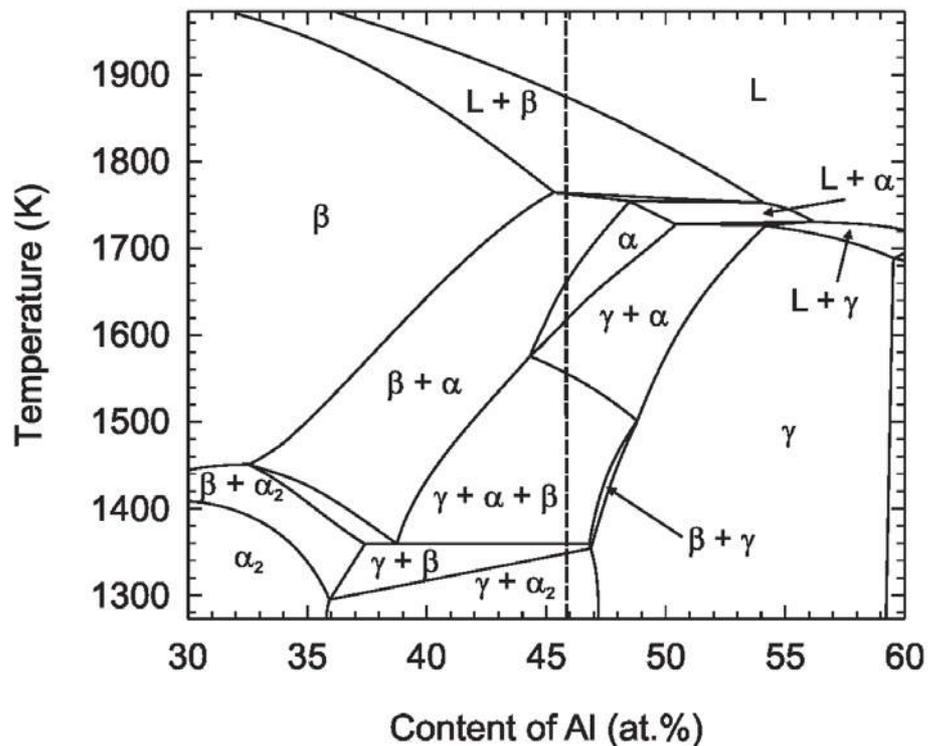


Рисунок 4.4 - Идеальная теоретическая форма дендрита, кристаллизующегося в ОЦК-решётке β (Ti) по данным математического моделирования [169]. Приведена для сравнения с рисунком 4.3в.



a



б

Рисунок 4.5 - Расчетные псевдобинарные сечения-изоплеты тройной диаграммы Ti-Al-Nb при 8 ат.% Nb, полученные в работах [170] (а) и [171] (б) с помощью программных пакетов CALPHAD и ThermoCalc, соответственно. Штриховой линией дан путь фазовых трансформаций сплава Ti-46Al-8Nb. Отметим фундаментальные противоречия в определении механизма первичной кристаллизации сплава как однофазного, близкого к перитектике (а) и перитектического (б).

ТО на рисунке (а) соответствует температуре отжига сплава, проведённого в разделе 4.2.

В соответствии с обеими диаграммами, исходный сплав, полученный в GfE в условиях медленного остывания, должен иметь результирующую двухфазную ($\gamma+\alpha_2$)-структуру. Действительно, на рисунке 4.3г видны параллельные чередующиеся ламели основных γ -TiAl(Nb) и α_2 -Ti₃Al(Nb) фаз, сформированные в результате твёрдофазного расслоения и образующие колонии в пределах границ первичных кристаллических зёрен. Рентгенофазовый анализ этой партии сплава выполнен нами в [159, 160, 163]. Он подтвердил присутствие в материале только основных интерметаллидных фаз γ и α_2 в объёмных долях 0.85 и 0.15, соответственно, что не противоречит диаграмме Витусевича, приведённой на рисунке 4.5а.

Из рисунка 4.5а следует, что сплав Ti-46Al-8Nb (ат.%) имеет перитектический состав, кристаллизующийся по однофазной схеме $L \rightarrow L+\beta(\text{Ti}) \rightarrow \beta(\text{Ti})$, но очень близко расположенный к диапазону составов перитектической трансформации. Как видно из диаграммы, минимальное увеличение содержания Al всего на ~1-2 ат.% в расплаве уже способно привести к смене его механизма кристаллизации согласно перитектической реакции $L \rightarrow L+\beta(\text{Ti}) \rightarrow L+\beta(\text{Ti})+\alpha(\text{Ti}) \rightarrow \beta(\text{Ti})+\alpha(\text{Ti})$, т.е. в итоге к появлению дополнительной первичной кристаллической высокотемпературной фазы $\alpha(\text{Ti})$. Хорошо известно, что дендриты α -фазы имеют шестилучевую симметрию (рисунок 4.6). При наличии множественных центров зарождения и кристаллизации из перитектических составов они образуются в расплаве спонтанно, наряду с четырехлучевыми дендритами $\beta(\text{Ti})$ [172]. В очень чистых расплавах Ti-Al, где независимая нуклеация затруднена, зёрна $\alpha(\text{Ti})$ зарождаются и развиваются на поверхности разветвлённых β -дендритов (так называемой «родительской» фазы) [173]. В любом случае, перитектическая реакция изменяет микроструктуру сплава путём создания двухфазной смеси первичных поликристаллических зёрен различной симметрии и размеров, при последующих твёрдофазных трансформациях формирующих колонии γ - и α_2 -ламелей в пределах унаследованных границ каждого α -зерна.

Из вышесказанного можно сделать предварительный вывод о сильной структурной чувствительности исследуемого сплава к локальным превышениям номинального состава по Al, которые могут происходить по разным причинам в расплаве при его неравновесной промышленной кристаллизации в больших объемах. В работах диссертанта это предположение подтверждено численным моделированием и экспериментально при проведении направленной кристаллизации сплава Ti-46Al-8Nb (глава 6). Кинетический эффект обогащения расплава алюминием возможен у фронта кристаллизации из-за сегрегации Al с коэффициентом распределения 0.923 (меньше 1), если гидродинамические потоки в расплаве недостаточно эффективны для его усредняющего состав перемешивания [118, 119].

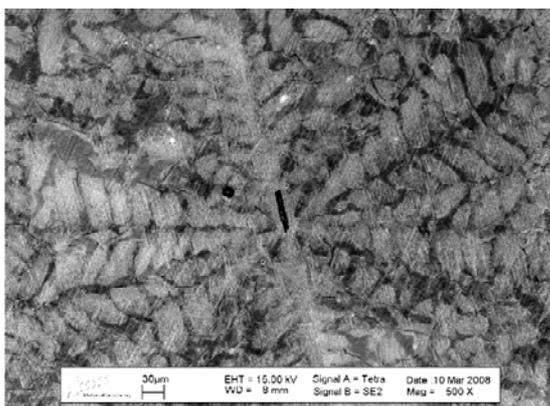


Рисунок 4.6 - Типичная шестилучевая симметрия дендрита $\alpha(\text{Ti})$ -фазы, зародившегося на микрочастице TiB_2 (видна в центре) при кристаллизации сплава состава Ti-49Al-1B (ат.%). По данным растровой электронной микроскопии [172].

На изображениях РЭМ после быстрой кристаллизации и закалки сплава не было выявлено никаких структурных составляющих, обладающих симметрией 6-го порядка. Отсутствие в структуре сплава первичных дендритов α -фазы свидетельствует в пользу корректности диаграммы, изображённой на рисунке 4.5а. Верификация этой диаграммы в температурном диапазоне существования твёрдых фаз выполнена методом высокотемпературной дилатометрии в сопоставлении с данными дифференциально-термического анализа (ДТА).

4.2 Высокотемпературная дилатометрия сплава Ti-46Al-8Nb

Фундаментальные твердотельные структурно-фазовые превращения, испытываемые материалом при термических воздействиях, сопровождаются закономерными изменениями его теплофизических и механических характеристик. Изучение и установление таких закономерностей необходимо для конечных потребителей сплава – машиностроителей с целью надёжного определения температурных пределов работоспособности материала; расчета термических деформаций, размерных допусков и посадок, обеспечивающих точное сопряжение деталей в узлах турбин, функционирующих в широком диапазоне переменных температур. Одним из важных параметров конструкционного сплава является структурно-зависимый коэффициент термического расширения, экспериментально определяемый в требуемых температурных пределах методом дилатометрии. В комплексе с методами исследования состава и структуры, дилатометрия может служить также неразрушающим исследовательским инструментом, наряду с дифференциальным термическим анализом применяемым для натурной верификации расчётных диаграмм состояния. С этой точки зрения метод высокотемпературной дилатометрии, по мнению автора, незаслуженно редко используется в материаловедении перспективных жаропрочных конструкционных материалов.

Цели работы, представленной в разделе:

- установление температурной зависимости коэффициента теплового расширения твёрдого жаропрочного сплава Ti-46Al-8Nb (ат.%) при температурах вплоть до точки солидус (1773 K);
- верификация расчётной температурно-фазовой диаграммы сплава Ti-46Al-8Nb в пределах его твёрдого состояния; определение температурных границ фазовых полей и структурных трансформаций по данным анализа дилатометрических зависимостей;

- определение фундаментального высокотемпературного предела применимости сплава.

Методика эксперимента.

В работе использован высокотемпературный dilatометр NETZSCH DIL 402C, представляющий собой автоматизированный измерительно-вычислительный комплекс, управляемый пакетом специализированных компьютерных программ в среде Windows XP. Для определения температурной зависимости коэффициента термического расширения сплава был изготовлен образец с размерами, идентичными размерам эталонного (стандартного) калибровочного образца. Он имел вид цилиндра диаметром 5 мм и длиной $l_0=12.50$ мм. В качестве эталона (образца сравнения), был использован корундовый стандарт (Al_2O_3).

Измерения относительного удлинения исследуемого образца сплава $\Delta l/l_0=(l_{i+1}-l_i)/l_0$ производились в автоматическом цикле, при скорости изменения температуры 5 К/мин, в диапазоне 373–1773 К с шагом единичных измерений $\Delta T=T_{i+1}-T_i = 0.2$ К, как при нагреве образца (прямой температурный ход измерений), так и при его охлаждении (обратный ход). Минимальная скорость изменения температуры при испытаниях была выбрана с целью максимально возможного приближения условий измерений к термодинамически равновесному процессу для наиболее корректного сопоставления полученных данных с равновесной диаграммой состояния сплава. В результате выполнения измерительных циклов был получен статистический набор исходных экспериментальных зависимостей величины $\Delta l/l_0$ от температуры. Вычисление дифференциального температурного коэффициента линейного расширения (K_L) выполнено путём численного дифференцирования зависимостей $\Delta l/l_0 = f(T)$ по температуре с помощью специализированного программного пакета Proteus Analysis. Конечным экспериментальным продуктом являются зависимости $K_L = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T}$ от температуры, полученные при повторном выполнении идентичных

циклов нагрева и охлаждения образца сплава с разрешением по температуре $\Delta T = 0.2$ К.

В качестве инертной газовой среды при дилатометрии применялся технологический аргон с чистотой 4N.

Результаты исследований и их обсуждение.

Экспериментальные дилатометрические кривые, сгруппированные по режимам измерения, представлены на рисунках 4.7а для нагрева образца и 4.7б для его охлаждения. На оси температур схематически приведены предполагаемые границы фазовых полей по расчётной изоплоте Витусевича, изображённой на рисунке 4.5а.

В соответствии с диаграммой Витусевича, упрощённая последовательность твердофазных трансформаций сплава Ti-46Al-8Nb с повышением температуры описывается пятью основными областями состояния: $\alpha_2 + \gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma \leftrightarrow \alpha \leftrightarrow \beta + \alpha \leftrightarrow \beta$, термодинамические расчётные температурные границы которых приведены в таблице 4.2 (столбец 3), а также промаркированы цифрами 1-7 в этой таблице (столбец 2), и на самой диаграмме состояния. Особенностью фазового перехода $\alpha_2 + \gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma$ в свою очередь является трудноразрешимый на практике каскад промежуточных эвтектоидных реакций $\alpha_2 + \gamma \leftrightarrow \alpha_2 + \beta_0 + \gamma \leftrightarrow \beta_0 + \gamma \leftrightarrow \alpha + \beta_0 + \gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma$, протекающих в диапазоне всего лишь 13-15 К. Прикладной интерес для использования сплава в жаропрочных изделиях представляет наиболее низкотемпературное фазовое поле $(\alpha_2 + \gamma)$, где микроструктура материала характеризуется чередующимися ламелями фаз γ -TiAl(Nb) и α_2 -Ti₃Al(Nb), сформированными в границах ламельных колоний в общем объёмном соотношении 85:15.

Путь фазовых трансформаций сплава, показанный вертикальной штриховой линией на рисунке 4.5а, характеризуется многократной перестройкой кристаллической структуры составляющих фаз, где фазы группы α имеют гексагональную кристаллическую решётку, а фазы γ и β кристаллизуются в тетрагональной и кубической решётках с различными параметрами, степенью

упорядоченности и плотностью упаковки. Это приводит к сильным вариациям коэффициента термического расширения с температурой.

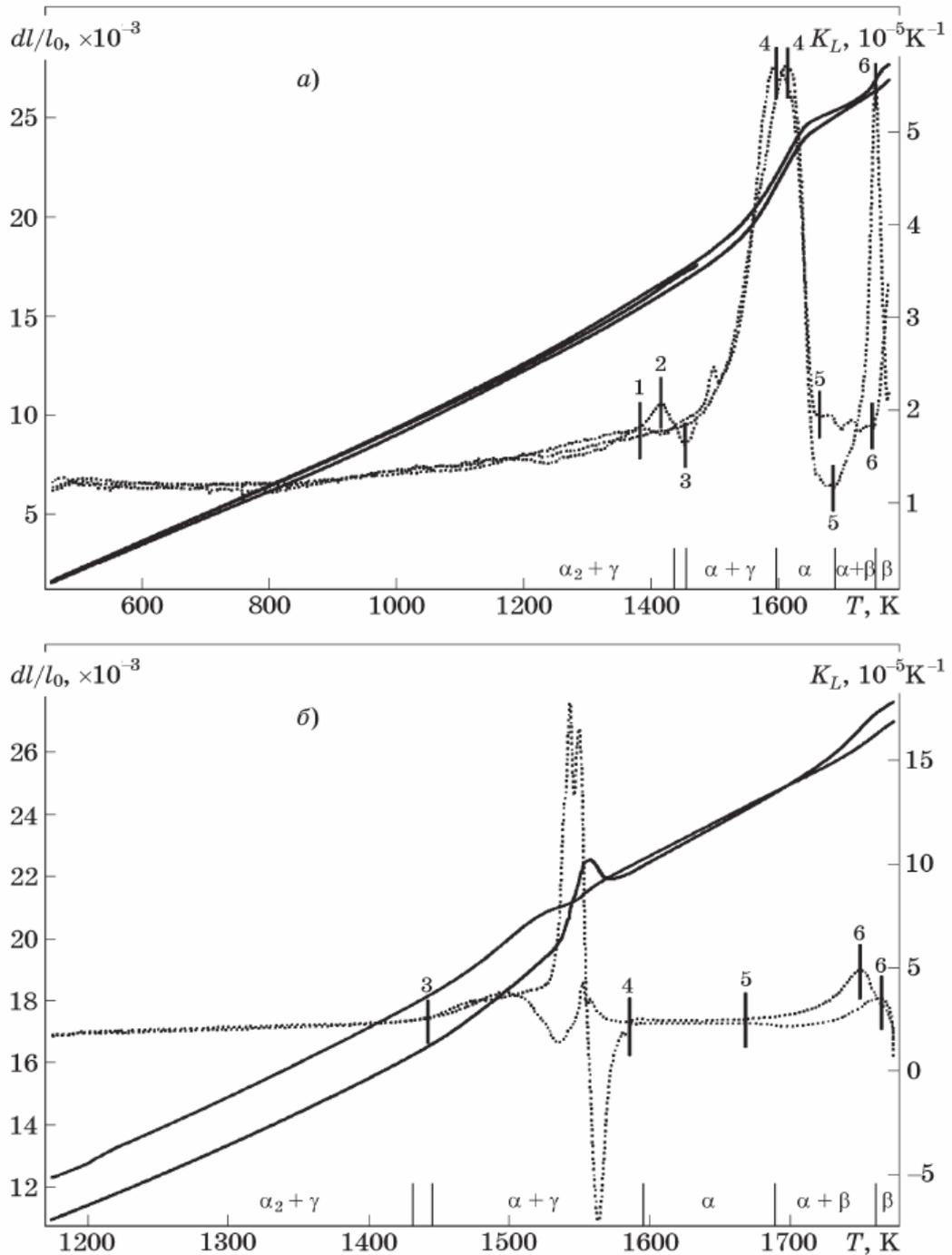


Рисунок 4.7 - Температурные зависимости относительного удлинения образца Ti-46Al-8Nb ($\Delta l/l_0$) (сплошные кривые, левая шкала ординат), и дифференциального температурного коэффициента линейного расширения (K_L) (пунктирные кривые, правая шкала), полученные в режиме нагрева образца (а) и в режиме его охлаждения (б).

Метками 1-6 на кривых K_L зафиксированы температурные границы фазовых переходов в соответствии с их интерпретацией в таблице 4.2.

При совместном анализе дилатометрических кривых на рисунке 4.5 метками и цифрами 1-6 отмечены границы выявленных фазовых переходов, которые характеризуются либо позициями точек перегиба графиков $K_L=f(T)$, либо температурными координатами их локальных экстремумов (максимумов и минимумов). Температуры идентифицированных фазовых границ приведены для всех сопоставленных экспериментальных кривых с точностью до 1К и систематизированы по режимам измерения в таблице 4.2 (столбец 5). Они удовлетворительно согласуются с данными расчётной фазовой диаграммы, с расхождениями не более 50К и 10К в её низкотемпературных и высокотемпературных областях, соответственно.

Систематическое ухудшение точности совпадения дилатометрических данных при снижении температуры с расчётными, полученными в термодинамически равновесном приближении, может быть фундаментальным явлением, обусловленным неравновесностью условий измерительного процесса. Скорость фазовых трансформаций в твёрдом сплаве лимитируется скоростями атомной диффузии составляющих химических элементов, которые экспоненциально растут с температурой. Вследствие этого, время достижения термодинамического равновесия (т.е. время, достаточное для полного протекания реакций фазовых трансформаций) может отличаться на порядки величин в высокотемпературных и низкотемпературных областях фазовых диаграмм. Методически правильный выбор скорости температурного сканирования является важнейшим фактором, определяющим корректность проведённых измерений. В основных методиках определения термофизических величин, включающих дифференциальный термический анализ (ДТА), калориметрию и дилатометрию, точность фиксации абсолютных значений температур фазовых переходов зачастую зависит от применяемой скорости температурного сканирования образца. Для исследуемого в работе сплава, при применении завышенных скоростей температурного хода порядка 10-20 К/мин, определённые при измерениях границы фазовых переходов могут

характеризоваться перегревом/переохлаждением относительно равновесных значений до 100 К [154, 170].

Таблица 4.2 - Результаты анализа дилатометрических кривых в сопоставлении с расчётной диаграммой состояния сплава Ti-46Al-8Nb и данными ДТА

Идентифицированные фазовые трансформации	Метки границ фазовых полей на рис.4.5а, рис.4.7	Температура фазовых переходов, К			Режим измерения
		по расчётной диаграмме состояния, рис.4.5а	экспериментальная		
			по ДТА из работы [170]	по дилатометрии	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
$\alpha_2+\gamma \leftrightarrow \alpha_2+\beta_0+\gamma$	1	1432	1445 1385	1384 –	нагрев охлаждение
$\alpha_2+\beta_0+\gamma \leftrightarrow \beta_0+\gamma$	–	1433	–	–	–
$\beta_0+\gamma \leftrightarrow \alpha+\beta_0+\gamma$	2	1443	–	1419	нагрев
$\alpha+\beta_0+\gamma \leftrightarrow \alpha+\gamma$ (или $\alpha_2+\gamma \leftrightarrow \alpha+\gamma$)	3 3	1445	– 1455	1454 1440	нагрев охлаждение
$\alpha+\gamma \leftrightarrow \alpha$	4	1596	1625 1557	1591 ; 1611 1588	нагрев охлаждение
$\alpha \leftrightarrow \beta+\alpha$	5	1687	1703 1663	1664 ; 1686 1663	нагрев охлаждение
$\beta+\alpha \leftrightarrow \beta$	6	1761	1752 1745	1750 1750 ; 1763	нагрев охлаждение
солидус, $\beta \leftrightarrow \beta+\text{расплав}$	7	1794	1785 1778 1773 [154]	– – –	нагрев охлаждение охлаждение

С точки зрения сопоставления различных физических методик экспериментальной верификации диаграмм состояния, полезно провести сравнение полученных дилатометрических данных с данными ДТА, приведёнными в [170]. Температуры фазовых переходов, определённые по ДТА для сплава Ti-46Al-8Nb даны в таблице 4.2 (столбец 4). Как видно из таблицы, метод дилатометрии не уступает ДТА по точности и оказывается чувствительнее

при выявлении фазовых трансформаций, сопровождающихся слабыми тепловыми эффектами – например, эвтектоидных реакций каскада ($\alpha_2+\gamma \leftrightarrow \alpha_2+\beta_0+\gamma \leftrightarrow \beta_0+\gamma \leftrightarrow \alpha+\beta_0+\gamma \leftrightarrow \alpha+\gamma$). Кроме того, dilatометрический метод менее трудоёмок и, являясь бестигельным, в меньшей степени загрязняет исследуемый образец неконтролируемыми примесями при многократных измерительных циклах.

При рассмотрении и анализе dilatометрических кривых следует отметить, что при общем неплохом совпадении температурных позиций особых точек (границ фазовых областей), сами кривые $K_L=f(T)$ имеют различный вид при нагреве и охлаждении образца. О функциональной схожести и воспроизводимости кривых можно говорить только в пределах идентичного режима температурного хода, причём воспроизводимость повторных измерений несколько лучше при нагревании образца (рисунок 4.7а), чем при его охлаждении (рисунок 4.7б). Причины сложного, «несимметричного» поведения коэффициента температурного расширения при нагреве и охлаждении сплава не вполне ясны и могут быть установлены только в результате подробного исследования механизмов фазовых трансформаций *in situ* с привлечением комплекса высокотемпературных методик количественного фазового анализа. Однако можно предположить, что в результате неравновесных условий протекания фазовых реакций, изменения микроструктуры исследуемого образца при повторных термических циклах не вполне обратимы, в том числе по пространственно-размерным анизотропным параметрам (размеру и ориентации структурных зёрен, толщине ламелей интерметаллических фаз и т.п.). Это обстоятельство может привести к функциональной схожести поведения величины K_L с температурой при значительных различиях её абсолютных значений в повторных измерительных циклах в областях высокотемпературных фазовых переходов.

Вместе с тем, воспроизводимость измерений K_L в низкотемпературной фазовой области сплава ($\alpha_2+\gamma$), представляющей прикладной интерес, близка к абсолютной (рисунок 4.7а,б). Температурная зависимость величины K_L здесь

описывается слабовозрастающей функцией – индикатором высокой термостабильности фазовой микроструктуры слитка вплоть до температуры 1384 К (таблица 4.2), где при нагреве образца фиксируются первые признаки отклонения дилатометрической кривой от монотонности (точка перегиба, рисунок 4.7а). Исходя из этого, указанное значение следует считать фундаментальным верхним температурным пределом применимости тестируемого конструкционного материала.

Из рисунка 4.7а,б следует, что при температурах выше ≈ 1450 К в области двухфазного $\alpha+\gamma$ состояния дилатометрические кривые K_L претерпевают экстремальные колебания с наиболее высокой амплитудой, свидетельствующие о фундаментальной перестройке кристаллической структуры и существенных изменениях плотности сплава, происходящих с переменным знаком. Для исследования структурных трансформаций, приводящих к эффекту резко немонотонного поведения коэффициента расширения Ti-46Al-8Nb, был проведён целевой изотермический отжиг дополнительного образца сплава в $\alpha+\gamma$ фазовом поле при 1573 К в течение 10 ч с фиксирующей закалкой в воду. Температурная точка отжига (ТО) обозначена на диаграмме состояния, рисунок 4.5а. На рисунке 4.8 приведены растровые электронные изображения шлифов исходного материала фирмы GfE (а), и образца после отжига и закалки (б). Сопоставление микроструктур на рисунке 4.8а,б показывает, что экстремальное поведение коэффициента расширения Ti-46Al-8Nb при переходе материала из области $\alpha_2+\gamma$ в поле $\alpha+\gamma$ фазовой диаграммы связано с избирательной трансформацией одной из основных интерметаллических фаз α_2 -Ti₃Al(Nb) в более высокотемпературную α -фазу, структурной деградацией монокристаллических α_2 -ламелей и разрушением при этом тонкой ламельной текстуры Ti₃Al(Nb)+TiAl(Nb), существующей при относительно низких температурах внутри микроструктурных зёрен сплава. Именно такого рода последствия твёрдофазной структурной трансформации при нагреве ограничивают верхний предел рабочих температур жаропрочного интерметаллического сплава Ti-46Al-8Nb.

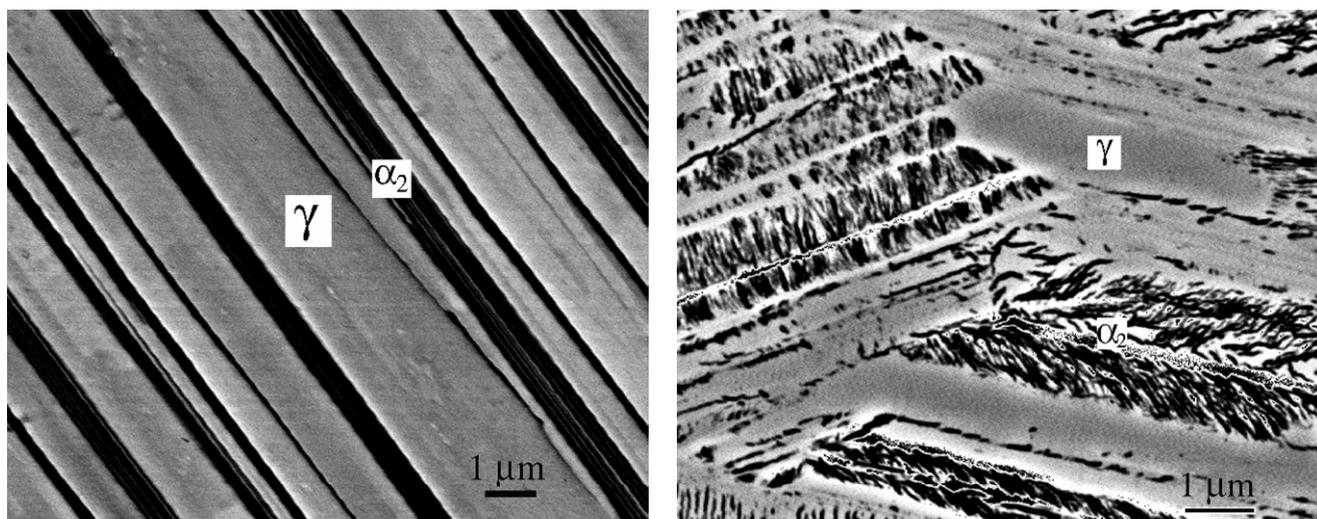


Рисунок 4.8 - Растровые электронные изображения двухфазной микроструктуры сплава Ti-46Al-8Nb до отжига (а), и после отжига при 1573 К в течение 10 ч с фиксирующей закалкой (б). При отжиге произошла структурная деградация монокристаллических ламелей α_2 -Ti₃Al(Nb), а ламели фазы γ -TiAl(Nb) остались неизменными. Выявленный механизм твердофазной трансформации $(\alpha_2+\gamma)\rightarrow(\alpha+\gamma)$ ограничивает высокотемпературный предел применимости конструкционного материала.

Выводы по главе 4

Экспериментально уточнены противоречивые литературные данные о формировании микроструктуры и фазовых трансформациях интерметаллического сплава Ti-46Al-8Nb (ат.%) в диаграмме состояния Ti-Al-Nb.

1. Установлено, что первичной кристаллической фазой сплава являются дендриты β (Ti);
2. Впервые установлена температурная зависимость теплового коэффициента линейного расширения K_L сплава в диапазоне температур от 373 К до точки солидус 1773 К;
3. Определенные температуры границ фазовых полей сопоставлены с результатами дифференциального термического анализа и с расчётной диаграммой Витусевича [170]. Расхождения не превышают 50К в

низкотемпературных и 10К в высокотемпературных областях диаграммы, соответственно;

4. Показано, что метод дилатометрии не уступает ДТА по точности и оказывается чувствительнее при выявлении фазовых трансформаций, сопровождающихся слабыми тепловыми эффектами;

5. Сплав Ti-46Al-8Nb имеет про-перитектический состав, кристаллизующийся по однофазной схеме $L \rightarrow L + \beta(\text{Ti}) \rightarrow \beta(\text{Ti})$, но расположенный очень близко (1-1.5ат.%) к диапазону составов перитектической трансформации. Поэтому он может обладать сильной структурной чувствительностью к локальным превышениям номинального состава по Al.

6. По первым признакам $\alpha_2 + \gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma$ перехода на кривых $K_L = f(T)$ определен высокотемпературный предел термостабильности структуры сплава, равный 1384 К;

7. Исследован механизм перестройки структуры сплава в $\alpha + \gamma$ области при температуре 1573 К. Показано, что изменение фазового состава $\alpha_2 + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ сопровождается избирательной структурной деградацией монокристаллических α_2 -ламелей и разрушением при этом тонкой ламельной текстуры $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al(Nb)} + \gamma\text{-TiAl(Nb)}$.

Результаты исследований, проведённых в главе, опубликованы в работах [166-168, 174, 175].

**Глава 5. ПРИНЦИПЫ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ TiAl-
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ МЕТОДОМ УПРАВЛЯЕМОГО ТЕПЛОВОГО
ПОЛЯ**

Метод направленной кристаллизации с электронным управлением тепловым полем является новым и перспективным с точки зрения технологической гибкости процесса, высокой степени компьютеризации его управления, а также простоты и надёжности аппаратного оформления. Многозонные резистивные трубчатые печи, на основе которых реализован метод, свободны от механических узлов, обеспечивающих перемещение образца в поле внешнего температурного градиента. Такие механические приводы, применяющиеся в различных модификациях метода Бриджмена (см. раздел 1.5 главы 1), как правило, работают в условиях высоких температур, и неизбежно являются источником вредных вибраций. Принципом создания осевого температурного градиента в кристаллизующейся системе является независимое электронное управление мощностью каждой нагревательной секции. Исходный осевой температурный градиент формируется подбором мощностей электропитания секций. При согласованном снижении мощности нагревателей, расположенных по длине расплавленного образца, происходит его направленная кристаллизация. Этот принцип получил в англоязычной литературе название power-down method.

5.1 Управление процессом направленной кристаллизации в трёхзонных трубчатых печах

В работе применялись две трёхзонные кристаллизационные установки производства Германии – ТЕМ 01-3М и Nabertherm-3000. Обе имеют керамическую рабочую (реакторную) зону цилиндрической формы (трубчатого типа), снабжённую вдоль её внешней образующей тремя секциями

нагревательных элементов с независимым контролем температур и компьютерным управлением термическим циклом. Спецификации печей сведены в таблицу 5.1.

Таблица 5.1 – Технические данные лабораторных печей ТЕМ 01-3М и Nabertherm-3000

Характеристика	ТЕМ 01-3М	Nabertherm-3000
тип нагревателей, материал нагревателей	блок цилиндрических резистивных элементов, Мо, встроенных в керамическую втулку из Al_2O_3	разъёмные резистивные элементы, Мо (рисунок 1.30)
расположение, направление кристаллизации	вертикальное, снизу вверх	вертикальное или горизонтальное (поворотный технологический блок)
особенности конструкции теплового узла	3-х зонная резистивная градиентная печь + 1 адиабатическая зона на верхнем торце теплового узла	3-х зонная резистивная градиентная печь
мощность нагревателя	5 кВт	20 кВт
максимальная температура и точность её измерения	1700°C ± 5 °C ограничена работоспособностью термопар	3000°C ± 1 °C (паспортные данные), опробована до 1700°C
температурные датчики, измерительная система	3 термопары WRe5%-WRe26% до 1700°C на секциях нагревателя, 1 термопара в объеме реактора	3 термопары WRe5%-WRe26% до 1700°C на секциях нагревателя, 2 термопары в краевых адиабатических зонах
диапазон скоростей нагрева (min/max)	min – не ограничена; max - 300 К/мин, с компьютерным контролем	min – не ограничена; max - 100 К/мин, с компьютерным контролем
тигель для плавки/кристаллизации образца	спецкерамика Y_2O_3	спецкерамика Y_2O_3 , Al_2O_3
технологическая атмосфера	высокоочищенный инертный газ (Ar, He)	высокоочищенный Ar
геометрия образца	диаметр 8.0 мм * 160 мм max длины, из них переплавляется только 80-мм (верхняя половина)	диаметр до 16 мм, max длина 200 мм
метод направленной кристаллизации	электронное динамическое управление тепловым полем (power-down method)	электронное динамическое управление тепловым полем (power-down method)
осевой градиент температуры	max: 50 К/см	max: 50 К/см
закалка (принцип, скорость)	поток холодного инертного газа при отключении нагревателей, ~150 К/мин	нет
измерение позиции кристаллизационного фронта	да, последовательной закалкой	нет

Рассмотрим принципы управления процессом направленной кристаллизации на примере установки ТЕМ 01-3М (рисунки 5.1, 5.2).



Рисунок 5.1 – Модульная установка ТЕМ 01-3М (Astrium, Германия), снабжённая четырьмя тепловыми узлами. Модуль позволяет одновременно выполнять 4 процесса направленной кристаллизации, включая финишную закалку любого из них для фиксации микроструктуры образца с исследовательскими целями.

Модуль применялся в ESA для орбитальных экспериментов в условиях микрогравитации [176].

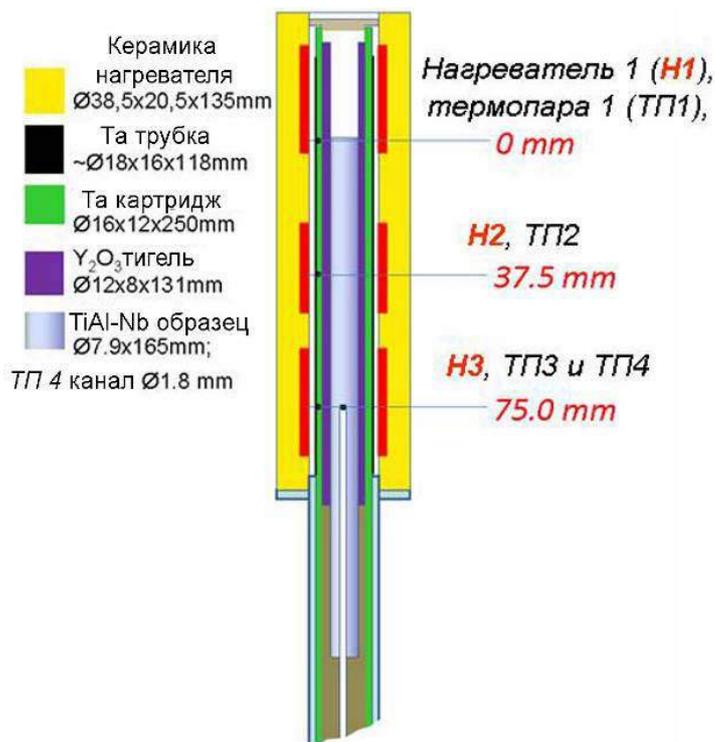


Рисунок 5.2 – Схема теплового узла установки ТЕМ 01-3М с расположением образца TiAl(Nb), нагревательных секций (Н1-Н3) и термопар (ТП1-ТП4). Их координаты даны относительно верхнего («горячего») торца образца. Образец кристаллизуется снизу вверх.

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.

Установка ТЕМ 01-3М предназначена для проведения лабораторных технологических исследований. Основные стадии экспериментального процесса направленной кристаллизации следующие (см. рисунок 5.3):

1. Формирование исходного осевого профиля температуры по показаниям термопар ТП1-ТП3 путём задания мощностей нагревательных секций Н1-Н3.
2. Стабилизация (выдержка) профиля для исходного расплавления образца в пределах координат 0-75 мм
3. Охлаждение секций Н1-Н3 с программируемой скоростью.

При управляемом снижении температуры (мощности) нагревателей с одинаковой скоростью, профиль смещается вниз по оси температур параллельно самому себе. При этом его градиент $G_{ax}=dT/dX$ остаётся неизменным в каждой точке по длине образца X . Образец начинает кристаллизоваться от «холодного» конца профиля к «горячему» (снизу вверх). Пример типичной трёхстадийной термограммы процесса приведён на рисунке 5.3.

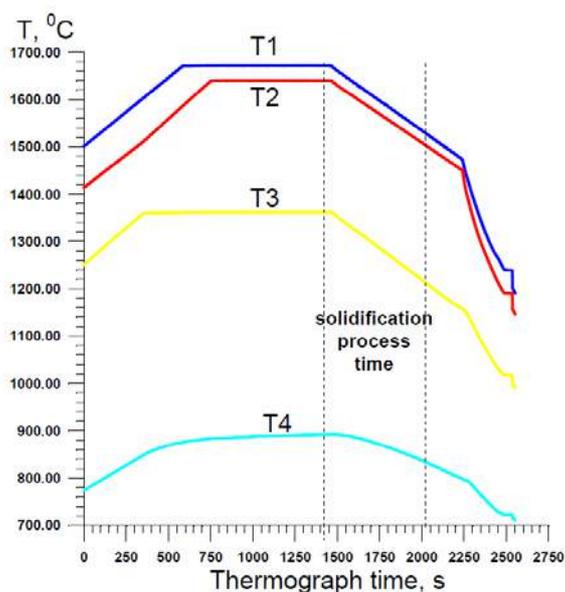


Рисунок 5.3 – Циклограмма процесса направленной кристаллизации TiAl(Nb) в установке ТЕМ 01-3М [177].

T1-T4 – текущие температуры на термопарах ТП1-ТП4 (рисунок 5.2).

Стабилизация исходного параболического температурного профиля выполнена при температурах нагревателей $T1=1670^{\circ}\text{C}$; $T2=1640^{\circ}\text{C}$; $T3=1360^{\circ}\text{C}$, а направленная кристаллизация - при скорости их охлаждения $0.25^{\circ}\text{C}/\text{c}$.

Преимущества метода электронного управления тепловым полем состоят в сочетании двух возможностей:

- управляемой скорости охлаждения секций нагревателя (управляемой скорости снижения профиля температуры вдоль кристаллизующего образца);
- возможности создания исходного нелинейного теплового профиля (с непостоянным по длине образца градиентом температуры).

В частности, в работе использованы температурные профили параболической

формы (рисунок 5.4, см. также рисунок 1.31 в главе 1). Равномерное снижение такого профиля по оси температур приводит к непрерывному изменению термодинамических условий на фронте затвердевания – скорость кристаллизации V растёт, а градиент температуры G_{ax} уменьшается. Этот эффект использован при исследовании влияния условий кристаллизации на первичную (пост-кристаллизационную) микроструктуру сплава Ti-46Al-8Nb в главах 6 и 7. Динамику структурных изменений можно проследить в пределах длины кристаллизующего образца сплава при разнонаправленных трендах G_{ax} и V .

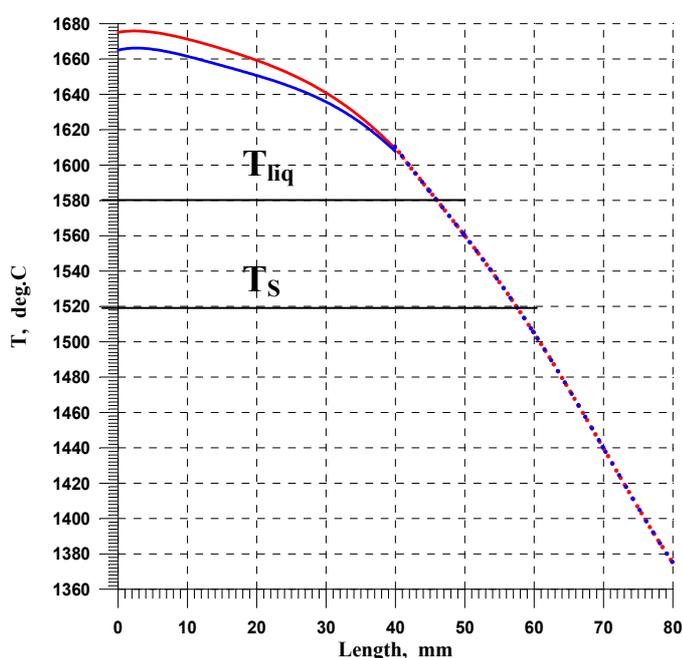


Рисунок 5.4 - Исходные осевые профили температуры по длине трубчатой вертикальной печи, использованные для математического моделирования двух процессов направленной кристаллизации интерметаллического сплава Ti-46Al-8Nb (Э3, Э5 в таблице 5.2).

При программированном электронном управлении тепловым полем температура последовательно равномерно снижалась по всей длине профиля с заданной скоростью охлаждения. Таким образом, кривая температуры равномерно перемещалась вниз параллельно самой себе, что приводило к направленной кристаллизации сплава от более холодного конца печи к более горячему.

В работе проведено двенадцать процессов направленной кристаллизации TiAl(Nb) с параболическим профилем температуры, условия которых отличаются варьированием следующих независимых параметров:

- стабилизированных исходных температур нагревательных секций печи, формирующих форму осевого профиля температур и величину текущего G_{ax} ;
- скорости программированного охлаждения термических зон, формирующей текущую скорость кристаллизации V ;
- дополнительного целевого легирования исходного расплава бором.

Применялись следующие общие режимы проведения экспериментальных плавов:

- скорость нагрева высокотемпературных зон печи до исходных заданных температур - 120 °С/мин;
- расход проточного высокочистого аргона через реактор на всех стадиях – 100 л/ч;
- время стабилизирующей выдержки расплава – 30 минут.

В таблице 5.2 приведена сводная ведомость режимов кристаллизации полученных слитков.

Таблица 5.2 - Контролируемые параметры кристаллизационных режимов при получении экспериментальных слитков TiAl(Nb) и TiAl(Nb,B).

Номер п/п	Маркировка теста/слитка	Исходная стабилизированная температура нагревателей печи перед началом направленной кристаллизации, °С			Скорость охлаждения нагревателей, °С/с
		Нагреватель 1 (Н1)	Нагреватель 2 (Н2)	Нагреватель 3 (Н3)	
1	Э1	1650	1620	1340	0.25
2	Э2	1670	1640	1360	0.25
3	Э3	1690	1635	1395	0.33
4	Э4	1625	1575	1295	0.25
5	Э5	1680	1635	1395	0.5
6	Э6	1690	1635	1395	0.3 для t<260 с; 0.9 для t>260 с
7	Э7	1690	1635	1395	0.3 для t<260 с; 0.15 для t>260 с
8	Э8	1710	1600	1490	0.5 для Н1; 0.25 для Н2; 0 для Н3
9	Э9	1680	1600	1400	0.5 для Н1 и Н2; 0 для Н3
10	Э10	1620	1590	1520	0.3
11*	Э11(В)	1655	1530	1415	0.3 для t<50 с; 0.6 для t>50 с
12*	Э12(В)	1655	1530	1415	0.3 для t<50 с; 0.6 для t>50 с

(*)Примечание: эксперименты №№11, 12 проведены с микролегированием исходного материала бором .

В работе применялись серийные трубчатые тигли из плотной высокотемпературной спецкерамики на основе оксида иттрия (Y_2O_3), изготовленные фирмой Reetz (Германия). Внешний вид тиглей представлен на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 - Тигли из термостойкой спецкерамики Y_2O_3 фирмы Reetz, используемые в процессах направленной перекристаллизации интерметаллического сплава Ti-46Al-8Nb. На переднем плане – исходные стержни TiAl(Nb), помещённые в тигли перед зарядкой в тепловой узел кристаллизационной установки.

Образцы исходного пре-синтезированного сплава номинального состава Ti-46Al-8Nb (ат.%) имеют вид стержней диаметром 8 мм и длиной 160 мм, изготовленных методом электроискровой резки (рисунок 5.6).

Внешний вид типичного экспериментального слитка, извлечённого из реактора кристаллизационной установки и керамического тигля после направленной кристаллизации, приведён на рисунке 5.7.



Рисунок 5.6 - Исходные стержни номинального состава Ti-46Al-8Nb (ат.%), предназначенные для экспериментов по направленной перекристаллизации и микроструктурной инженерии сплава.



а



б

Рисунок 5.7 - Слиток Ti-Al-Nb после направленной кристаллизации: общий вид (а) и плоскости продольного осевого сечения (б), предназначенные для детального исследования.

5.2 Математическая модель и метод расчета направленной кристаллизации расплавов TiAl(Nb)

Целью раздела является построение математической модели и алгоритма численного расчета процесса затвердевания расплава TiAl(Nb). Несмотря на то, что базовый сплав Ti-46Al-8Nb является трёхкомпонентным, описание его кристаллизационного пути возможно в рамках упрощённой псевдобинарной диаграммы состояния [170] (рисунок 4.5а). Возможность применения такого упрощённого подхода определяется близостью коэффициента распределения Nb к единице как в γ -TiAl(Nb), так и в α_2 -Ti₃Al(Nb) - основных интерметаллических фазах [50, 51], что позволяет в первом приближении пренебречь межфазной сегрегацией этого легирующего компонента в исследуемом сплаве при кристаллизации, и использовать как основу для моделирования политермическое сечение-изоплету Витусевича тройной диаграммы Ti-Al-Nb для содержания Nb=8 ат. %.

Необходимые для моделирования термофизические и физико-химические свойства расплава приведены в таблице 5.3, опубликованы в [178].

Важнейшей фундаментальной особенностью сплава является значительное различие температур ликвидус и солидус (рисунок 4.5а), которое, по данным [154] составляет 70°C. На практике это означает, что в диапазоне температур ликвидус-солидус (1570÷1500°C) агрегатное состояние вещества характеризуется смесью жидкой и твёрдой фаз (расплава и кристаллитов/дендритов различной морфологии), в интервале кристаллизации формирующих в соответствующем объеме трёхмерного теплового поля так называемую двухфазную переходную зону (mushy zone), расположенную между чистым расплавом и затвердевшей частью слитка (рисунок 5.8). Разработанная математическая модель учитывает и численно описывает эту особенность.

Таблица 5.3 - Теплофизические свойства сплава Ti-46Al-8Nb (ат.%) в твёрдом (s) и расплавленном (l) состояниях

Свойства	Обозначения	Единицы измерения	Значения
Температура ликвидус	T_{liq}	°C; K	1570; 1843
Температура солидус	T_s	°C; K	1500; 1773
Коэффициент распределения Al	k_0^{Al}	—	0.923
Коэффициент распределения Nb	k_0^{Nb}	—	1.05
Коэффициент диффузии Al в расплаве	D_l	$m^2 \cdot s^{-1}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Теплопроводность	k_l k_s	$Вт(мК)^{-1}$	19.5 22.8
Плотность	ρ_l ρ_s	$кг \cdot м^{-3}$	$3.85 \cdot 10^3$ $3.98 \cdot 10^3$
Скрытая теплота кристаллизации	L	$Дж \cdot кг^{-1}$	$340 \cdot 10^3$
Удельная теплоёмкость	c_{pl} c_{ps}	$кДж(кг \cdot К)^{-1}$	1.04 0.86
Температуропроводность	α_l α_s	$m^2 \cdot s^{-1}$	$4.85 \cdot 10^{-6}$ $6.9 \cdot 10^{-6}$
Удельная энтальпия	h_l h_s	$кДж \cdot кг^{-1}$	$-569.4 + 1.1474 \cdot T$ $-302.8 + 0.7606 \cdot T$
Коэффициент теплового расширения	β_T	K^{-1}	$1.1 \cdot 10^{-5}$
Динамическая вязкость	μ	Па·с	$7.89 \cdot 10^{-3}$

Моделирование проведено в среде специализированного программного пакета GIGAN, разработанного в ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт им. Лейпунского» (ФЭИ), д.ф.м.н. В.П. Гинкиным [179]. Разработанная версия гидродинамической модели описывает процесс тепломассопереноса при кристаллизации расплава в среде с двухфазной переходной областью (mushy zone). В этой модели численно решается задача Стефана с двумя границами: твердая фаза – промежуточная переходная двухфазная зона и двухфазная зона – жидкая фаза, с учетом конвекции в расплаве и в двухфазной зоне с неоднородным распределением твердой фазы по объему переходной зоны. В жидкой области решаются уравнения Навье-Стокса в приближении Буссинеска,

в переходной двухфазной зоне – модифицированные уравнения Навье-Стокса, в которых учитывается дополнительная сила сопротивления течению расплава вследствие тормозящего воздействия зарождающейся и прорастающей в расплав твердой фазы. Двухфазная зона моделируется пористой средой, в которой твердая фаза представляет неподвижный «скелет», через который течет расплав. В качестве замыкающего соотношения в данной модели используется квадратичная зависимость гидродинамической пористости от температуры в двухфазной зоне. Эта зависимость установлена в соавторстве с В.П. Гинкиным путем численной обработки экспериментально наблюдаемого распределения фаз в переходной двухфазной области в работах [180, 181].

Расчет экспериментального бенчмарка из работы [182] по кристаллизации расплава олова с примесью свинца методом вертикальной направленной кристаллизации по предложенной модели дает хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов, что подтверждает адекватность модели.

5.2.1 Уравнения тепломассопереноса

В области моделирования вещество может находиться в твердом, жидком или промежуточном двухфазном состоянии, являющемся смесью двух фаз: твердой и жидкой, с разными объемными долями фаз. Зону, содержащую смесь двух фаз, будем называть двухфазной зоной. Для сплава TiAl эта зона ограничена снизу температурой солидус T_s , а сверху температурой ликвидус T_{liq} , зависящей от концентрации примеси (неосновного компонента) в расплаве C_1 . Обычно предполагается, что зависимость T_{liq} от C_1 линеаризована:

$$T_{liq} = T_m + mC_1,$$

где m - наклон линии ликвидус на фазовой диаграмме (заданная константа), T_m - температура плавления чистого материала (т.е. при $C_1 = 0$).

Возьмем точку внутри области и окружим малой окрестностью объемом V_{cell} . Выделенную окрестность будем называть ячейкой. Все параметры среды

внутри ячейки считаем однородными и постоянными. Предположим, что часть объема ячейки V_1 заполнена жидкой фазой, а часть $V_s = V_{\text{cell}} - V_1$ – твердой фазой.

Объемные доли фаз в ячейке обозначим $\varepsilon_1 = \frac{V_1}{V_{\text{cell}}}$ и $\varepsilon_s = \frac{V_s}{V_{\text{cell}}}$. Здесь и ниже

индексы 1 и s означают принадлежность к жидкой или твердой фазе, соответственно. Объемная доля жидкой фазы в гидродинамике называется пористостью вещества. По определению,

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_s = 1.$$

Рассмотрим процесс затвердевания двухкомпонентного расплава, причем один компонент (Ti) будем считать основным, а второй (Al) – примесью. Так как плотности вещества в жидкой ρ_1 и твердой ρ_s фазах различны, то плотность вещества в двухфазной зоне определяется выражением:

$$\rho = \varepsilon_1 \rho_1 + \varepsilon_s \rho_s.$$

Аналогично определяются коэффициент теплопроводности k , коэффициент диффузии примеси D и теплоёмкость c_p в двухфазной зоне:

$$k = \varepsilon_1 k_1 + \varepsilon_s k_s, \quad D = \varepsilon_1 D_1 + \varepsilon_s D_s,$$

$$c_p = \varepsilon_1 c_{p1} + \varepsilon_s c_{ps},$$

Диффузией примеси в твердой фазе традиционно пренебрегаем, то есть полагаем $D_s = 0$, $D = \varepsilon_1 D_1$.

Концентрация примеси в твердой фазе в двухфазной зоне определяется через коэффициент распределения примеси k_0 :

$$C_s = k_0 C_1.$$

Введем обозначения:

$$V_F = \varepsilon_1 v_1, \quad p = p_1, \quad h_s = c_{ps} (T - T_s),$$

$$h_1 = c_{p1} (T - T_s) + L, \quad \langle h \rangle = c_p (T - T_s) + \varepsilon_1 L,$$

$$\langle C \rangle = \varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_s C_s = (\varepsilon_1 + (1 - \varepsilon_1) k_0) C_1,$$

где v_1 - истинная скорость течения расплава, V_F - скорость фильтрации расплава, p - давление, T - температура материала, h_s - удельная энтальпия

вещества в твердой фазе, h_1 - удельная энтальпия вещества в жидкой фазе, $\langle h \rangle$ - удельная энтальпия вещества в двухфазной зоне, L - скрытая теплота фазового перехода.

Предположим, что для течения расплава применимо приближение Буссинеска, где предполагается, что плотность расплава линейно зависит от температуры и концентрации примеси:

$$\tilde{\rho} = \rho_1(1 - \beta_T(T - T_0) - \beta_C(C_1 - C_0)),$$

где ρ_1 - плотность расплава при $T = T_0$, $C = C_0$ (считаем ее константой), β_T, β_C - коэффициенты температурного и концентрационного расширения.

Тогда уравнения тепломассопереноса имеют следующий вид.

Уравнение движения

$$\rho_1 \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \frac{\rho_1}{\varepsilon_1} (\nabla \mathbf{V}_F) \cdot \mathbf{V}_F = \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{V}_F) - \varepsilon_1 \nabla p - \frac{\mu \varepsilon_1}{K} \mathbf{V}_F + \varepsilon_1 \tilde{\rho} \mathbf{g} \quad (5.1)$$

Уравнение неразрывности

$$\nabla \cdot \mathbf{V}_F = 0 \quad (5.2)$$

Уравнение сохранения энергии

$$\frac{\partial \rho \langle h \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho c_p T) \cdot \mathbf{V}_F - \nabla \cdot (k \nabla T) = 0 \quad (5.3)$$

Уравнение переноса примеси

$$\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \nabla C_1 \cdot \mathbf{V}_F - \nabla \cdot (D \nabla C_1) = 0 \quad (5.4)$$

где μ - вязкость (константа).

Отметим, что в уравнении движения (5.1) учтено сопротивление течению расплава через пористую среду посредством добавления в него добавочной силы, выражение для которой получено по аналогии с законом Дарси:

$$\mathbf{F} = - \frac{\mu \varepsilon_1}{K} \mathbf{V}_F, \quad (5.5)$$

где K - проницаемость пористой среды для жидкостных потоков.

Система четырех уравнений (5.1)-(5.4) содержит пять неизвестных V_F , p , $\langle h \rangle$, C_1 , ε_1 . Поэтому необходимо еще одно дополнительное уравнение. В качестве такого уравнения выберем зависимость ε_1 от энтальпии $\langle h \rangle$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\langle h \rangle), \quad (5.6)$$

явное выражение для которой будет определено ниже.

5.2.2 Модели для проницаемости двухфазной зоны потоками расплава

Проницаемость K зависит не только от гидродинамической пористости ε_1 , но и от других безразмерных характеристик геометрии пористой среды. В литературе были сделаны многочисленные попытки математического описания K для типичных пористых сред, как путем рассмотрения простейших моделей, так и путем обработки опытных данных. Все полученные результаты носят частный характер и имеют сравнительно узкую область применимости. Наибольшей известностью из формул этого рода пользуется формула Козени - Кармана, полученная на основе аналогии между пористой средой и системой параллельных проводящих капиллярных каналов, выражающая проницаемость через удельную поверхность пор и пористость.

В работе [180] для модели конвективного тепломассопереноса при затвердевании двухкомпонентных расплавов формула Козени - Кармана для проницаемости имеет следующий вид:

$$K = \frac{\lambda_2^2 \varepsilon_1^3}{180 \varepsilon_s^2}, \quad (5.7),$$

где λ_2 - характеристическое расстояние между вторичными ветвями поликристаллических дендритов (эмпирический параметр). В работе применялись экспериментально установленные значения от 1 до 10 мкм.

Следует отметить, что в модели Козени-Кармана предполагается, что пористая среда строго структурирована, твердые включения в ней имеют определенные размеры, форму и взаимную ориентацию. Эта модель применяется

также при расчетах фильтрационных сопротивлений искусственных пористых сред, применяемых в химических аппаратах.

Из выражения (5.7) следует, что если гидродинамическая пористость ε_1 равна нулю, то проницаемость $K=0$, и сила F в уравнении (5.5) равна бесконечности. При этом скорость фильтрации V становится равной нулю, что соответствует твердой фазе. Если же пористость $\varepsilon_1=1$, то $\varepsilon_s=1$, $K=\infty$, и сила F в (5.5) равна нулю, что соответствует жидкой фазе. В этом случае уравнения модели (5.1)-(5.4) переходят в обычные уравнения Навье-Стокса.

5.2.3 Взаимосвязь гидродинамической пористости вещества в переходной зоне и энтальпии

Найдем зависимость гидродинамической пористости ε_1 от температуры. Она может быть определена из эксперимента. В частности, для TiAl(Nb) в [180, 181] методом закалки процесса направленной кристаллизации получена экспериментальная картина распределения твердой и жидкой фаз в двухфазной зоне в продольном сечении слитка, изображённая на рисунке 5.8. Из этой и подобных картин определялся эмпирический параметр λ_2 в формуле Козени – Кармана (5.7).

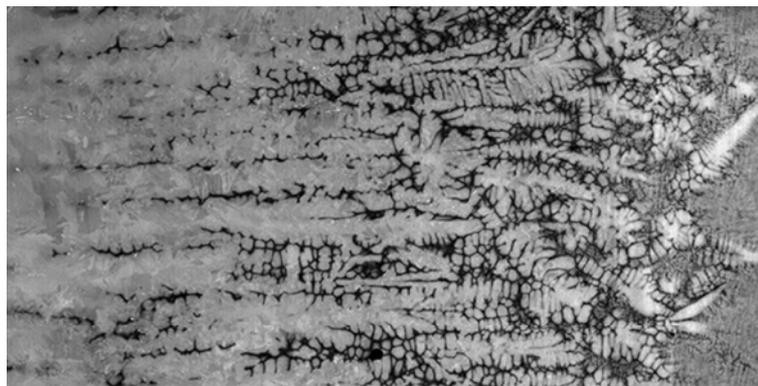


Рисунок 5.8 – Переходная двухфазная зона (mushy zone), выявленная при структурных исследованиях слитка TiAl(Nb) после резкого замораживания (закалки) процесса его направленной кристаллизации. Кристаллизация протекала слева направо. Зона ограничена изотермами ликвидус и солидус на момент закалки.

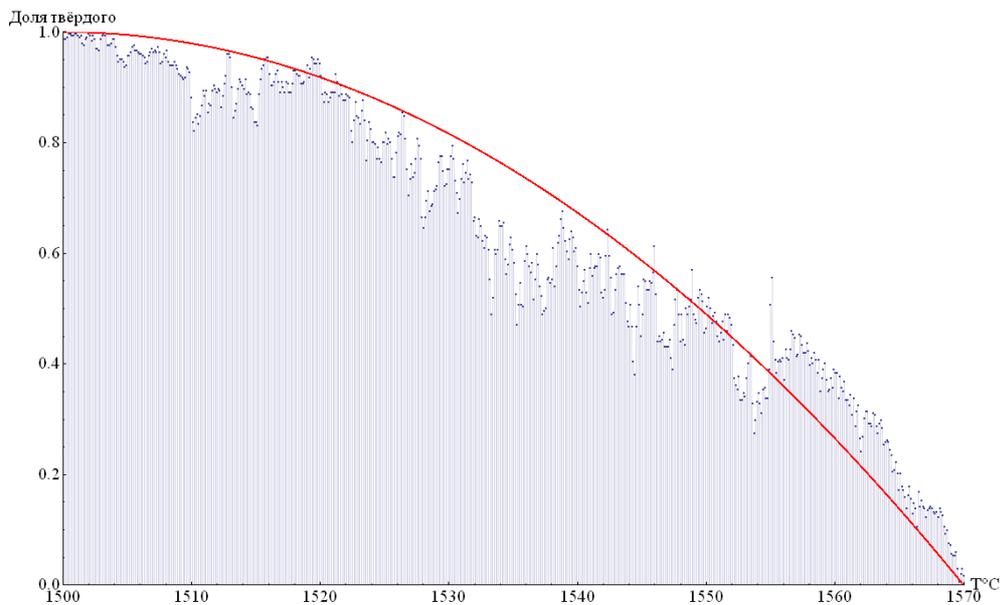


Рисунок 5.9 - Аппроксимация распределения объемной доли твердой фракции в переходной двухфазной зоне параболой как функцией температуры.

Из рисунка 5.8 видно, что переходная двухфазная зона действительно является пористой средой. В ней твердая фаза образует неподвижный пористый «скелет», в порах которого течет расплав. Компьютерное разделение фаз при обработке этого изображения позволило получить экспериментальную зависимость $\varepsilon_s(T)$ в двухфазной зоне, представленную на рисунке 5.9. Эту зависимость можно приближенно аппроксимировать параболой (сплошная линия на рисунке 5.9):

$$\varepsilon_s = 1 - \left[\frac{(T - T_s)}{(T_{liq} - T_s)} \right]^2,$$

где $T_s = 1500^\circ\text{C}$, $T_{liq} = 1570^\circ\text{C}$.

Соответственно, для пористости $\varepsilon_l = 1 - \varepsilon_s$ получим выражение:

$$\varepsilon_l = \left[\frac{(T - T_s)}{(T_{liq} - T_s)} \right]^2, \quad T_s \leq T \leq T_{liq}.$$

Выберем за начало отсчета температуры температуру солидус T_s . Тогда получим следующие формулы для вычисления пористости в зависимости от температуры:

$$\varepsilon_1 = \begin{cases} 0, & T < 0 \\ \left(\frac{T}{T_{\text{liq}}}\right)^2, & 0 \leq T \leq T_{\text{liq}} \\ 1, & T > T_{\text{liq}} \end{cases} \quad (5.9)$$

Подставив выражение для пористости (5.9) в выражение для энтальпии в двухфазной зоне $\langle h \rangle = c_p T + \varepsilon_1 L$, получим уравнение, связывающее температуру T с удельной энтальпией $\langle h \rangle$, решив которое получим:

$$T = \begin{cases} \frac{\langle h \rangle}{c_{ps}}, & \langle h \rangle \leq 0 \\ \frac{c_p T_{\text{liq}}^2}{2L} \left(\sqrt{1 + \frac{4L \langle h \rangle}{c_p^2 T_{\text{liq}}^2}} - 1 \right), & 0 < \langle h \rangle < c_p T_{\text{liq}} + L \\ \frac{\langle h \rangle - L}{c_{pl}}, & \langle h \rangle \geq c_p T_{\text{liq}} + L \end{cases}$$

Подставив это выражение в (5.9), находим искомую зависимость пористости от энтальпии:

$$\varepsilon_1 = \begin{cases} 0, & \langle h \rangle \leq 0 \\ \frac{c_p^2}{4L^2} \left(\sqrt{1 + \frac{4L \langle h \rangle}{c_p^2 T_{\text{liq}}^2}} - 1 \right)^2, & 0 < \langle h \rangle < c_p T_{\text{liq}} + L \\ 1, & \langle h \rangle \geq L \end{cases} \quad (5.10).$$

5.2.4 Метод решения системы нелинейных дифференциальных уравнений созданной модели

Для решения системы уравнений Навье-Стокса (5.1)-(5.4) использовался метод, предложенный в работе [183]. Идея метода заключается в следующем. Запишем уравнения (5.1)-(5.4) покомпонентно, используя неявную схему аппроксимации по времени:

$$\left(V_x \frac{\partial W^j}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \varepsilon_x^j x \frac{\partial W^j}{\partial x} \right) + \left(V_y \frac{\partial W^j}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial y} \varepsilon_y^j \frac{\partial W^j}{\partial y} \right) + \\ + \left(V_z \frac{\partial W^j}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \varepsilon_z^j \frac{\partial W^j}{\partial z} \right) + \gamma^j W^j = F^j, \quad j=1, \dots, 4$$

где W^j – субстанциональная переменная, принимающая значения $V_x, V_y, V_z, \langle h \rangle, C_1$, а $\varepsilon_x^j, \varepsilon_y^j, \varepsilon_z^j, \gamma^j, F^j$ – соответствующие им параметры.

Используя экспоненциальное преобразование, приведем это уравнение к диффузионному виду (индекс j здесь для простоты, опущен):

$$-\frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial x} \lambda \varepsilon_x \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial y} \omega \varepsilon_y \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial z} \eta \varepsilon_z \frac{\partial W}{\partial z} + \gamma W = F,$$

$$\text{где } \lambda = e^{-\int_{x_0}^x \frac{V_x}{\varepsilon_x} dx}; \quad \omega = e^{-\int_{y_0}^y \frac{V_y}{\varepsilon_y} dy}; \quad \eta = e^{-\int_{z_0}^z \frac{V_z}{\varepsilon_z} dz}.$$

Используя разнесенные сетки для компонент скоростей, и применяя интегральный метод аппроксимации, построим разностный аналог этих уравнений.

Конечно-разностное уравнение для давления получено из уравнения неразрывности (5.2) по методу Патанкара-Спалдинга [184]. Полученная нелинейная система конечно-разностных уравнений для W^j и p линеаризована и решена, используя неявный метод установления. Подробности метода решения изложены в монографии [179]. Кратко итерационный алгоритм, реализованный в программном пакете GIGAN, сводится к следующей последовательности операций:

1. По заданным распределениям долей жидкой фазы ε_1 , температур T и концентраций C_1 , из решения уравнений (5.1)-(5.2) рассчитываются распределения компонент скоростей и давления.
2. Из решения уравнения (5.3) находится новое распределение энтальпии $\langle h \rangle$.
3. Рассчитывается новое распределение температур T и пористости ε_1 .
4. Из решения уравнения (5.4) находится новое распределение концентраций C_1 .

5. Вычисляются новые значения T_{liq} .
6. Сравниваются старое и новое распределения энтальпии $\langle h \rangle$ и распределения концентраций примеси C_1 . Если точность не достигнута, то возвращаемся на п.2.
7. Вычисляется $\text{div}(V)$ и сравнивается с нулем. Если точность по дивергенции не достигнута, то возвращаемся на п.1.
8. Сравниваются старое и новое распределения давления p . Если точность не достигнута, то возвращаемся на п.1.
9. Переходим к следующему временному шагу.

5.2.5 Реализация модели и её возможности

Входными данными для моделирования, вводимыми в компьютерный кластер, являются распределения температур вдоль геометрических границ системы «расплав/кристаллизующийся слиток» в пределах теплового узла печи (рисунок 5.2). Эти граничные условия могут быть заданы аналитически с формулировкой закона изменения температурного профиля во времени. В этом случае программными средствами может быть проведён «виртуальный» кристаллизационный процесс. В реальном процессе ВНК входными данными являются текущие показания контрольно-измерительных термопар ТП1-ТП4, автоматически вводимые в компьютер с малым инкрементом времени, обычно в пределах 0.1-1.0 с.

Модель позволяет при различных (виртуальных или реальных) операционных режимах:

- выполнять картирование температурных полей в системе «расплав/слиток» в зависимости от времени процесса;
- вычислять и представлять в графической форме распределение векторов и скоростей гидродинамических течений в расплаве;
- выполнять картирование распределения концентраций компонентов (например, Al) в пределах расчётно-модельной области;

- вычислять значения осевого и радиального градиента температур (G_{ax} и G_R), локализованные на фронте затвердевания;
- вычислять текущую скорость движения изотерм ликвидус и солидус, т.е. отслеживать эволюцию переходной двухфазной зоны (mushy zone) и скорость кристаллизации сплава.

При использовании вычислительной сетки с размером ячейки 0.2×0.2 мм², мощность компьютерного кластера ГНЦ РФ ФЭИ и возможности программного пакета GIGAN позволяют обновлять эти результаты каждую секунду. Таким образом, процесс направленной кристаллизации отслеживается по комплексу изменяющихся параметров в режиме реального времени. Сопоставление результатов моделирования в 2D-геометрии с результатами исследования структуры и состава сечений полученных слитков позволяет в ряде случаев установить фундаментальные закономерности кристаллизационного поведения сплава TiAl(Nb). Примеры применения результатов моделирования в решении конкретных материаловедческих задач содержатся в главах 6 и 7.

Выводы по главе 5

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). Метод является более гибким и прецизионным по сравнению с классическим методом Бриджмена. Он позволяет варьировать форму исходного температурного профиля (величину температурного градиента) вдоль слитка по любому нелинейному закону, а также задавать любой закон изменения внешнего теплового поля путём изменения 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.

В разделе 5.2 представлена математическая модель и алгоритм численного моделирования гидродинамики расплава и тепломассопереноса в активных зонах установок в режиме реального времени. Приведены термофизические свойства твёрдого сплава Ti-46Al-8Nb и его расплава, использованные в расчётах. Моделирование проведено в среде программного пакета GIGAN, разработанного в ГНЦ РФ ФЭИ, г. Обнинск с использованием компьютерного кластера ФЭИ. 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 операционных режимах.

Результаты исследований, проведённых в главе, опубликованы в работах [177, 178, 180, 181].

Глава 6. ЭФФЕКТ ЛОКАЛЬНОЙ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ МАКРОСЕГРЕГАЦИИ СПЛАВА Ti-46Al-8Nb И ЕГО ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Предположения о сильной структурной чувствительности исследуемого сплава к локальным превышениям номинального состава по Al и технологическим режимам его кристаллизации, сделанные в главе 4, экспериментально подтвердились при проведении процессов ВНК. Формирование наиболее выраженной специфической картины микроструктурной неоднородности выявлено в сечении тестового слитка Э5 (см. таблицу 5.2). Для выявления механизма, условий и причин формирования этой неоднородности, в работах [118, 119] нами проведено детальное численное моделирование кристаллизационного процесса.

6.1 Структурно-аналитические исследования

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) продольного сечения образца Э5, закристаллизованного со скоростью охлаждения 30 °С/мин, выявила область изменённой микроструктуры в виде «канала», локализованного строго по геометрической оси слитка между координатами 21 и 34 мм по его длине. Эта область имеет форму веретена (стержня) с максимальным диаметром 2 мм. Общий вид структурной неоднородности в поперечном сечении приведён на рисунке 6.1а, где отчётливо просматривается центральное «пятно» (2) и основная кольцевая зона (1) с различной микроструктурой в контрасте РЭМ. На рисунке 6.1б, полученном с лучшим пространственным разрешением, обозначены локальные области поперечного шлифа, подвергнутые количественному микроанализу состава методом EDX. Результаты анализа даны в таблице 6.1.

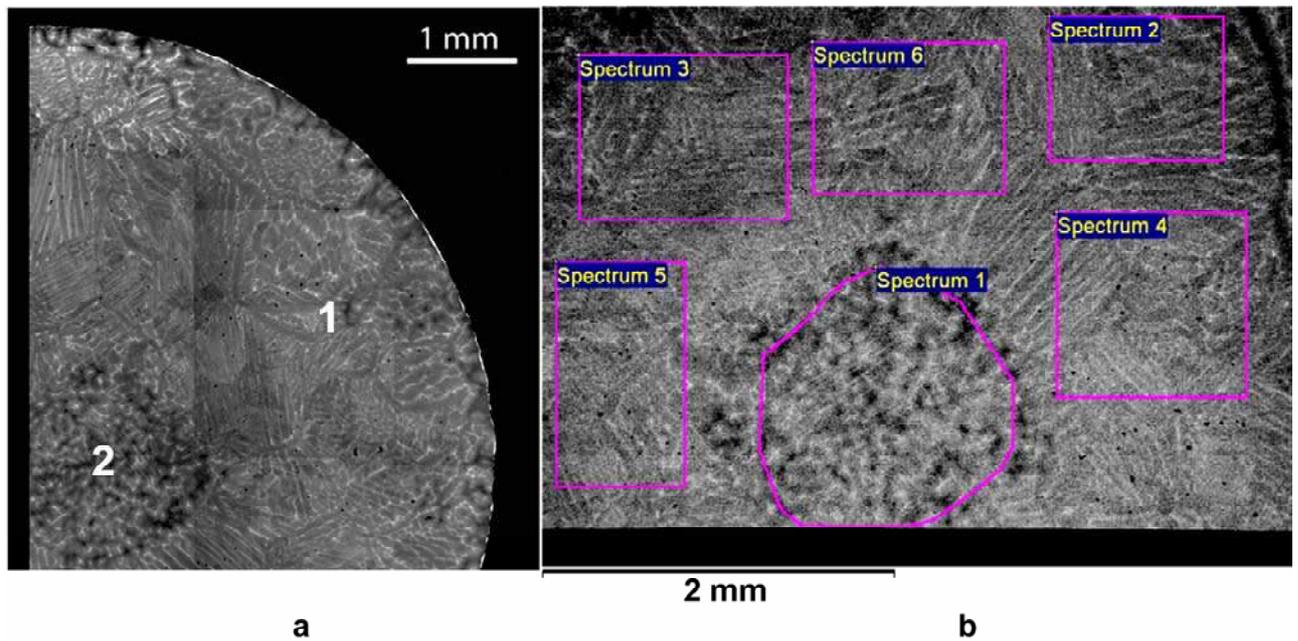


Рисунок 6.1 - (а) Общий вид структурно-композиционной неоднородности в поперечном сечении образца Э5, выявленной методом растровой электронной микроскопии; (б) локальные области шлифа, подвергнутые количественному электронно-зондовому микроанализу.

Таблица 6.1 - Результаты электронно-зондового микроанализа локальных областей в поперечном сечении слитка Э5, околнуренных на рисунке 6.1б.

Номер спектра	Микроструктура	Элементный состав, ат.%		
		Al	Ti	Nb
1 (область центрального "пятна")	$\alpha(\text{Ti})$ из перитектической реакции $L+\beta \rightarrow L+\beta+\alpha$	47.18	45.40	7.42
2	$\alpha(\text{Ti})$ из твердофазной трансформации $\beta \rightarrow \alpha$ ОЦК-ГПУ (Widmanstätten-структура)	46.48	45.72	7.80
3		45.95	46.19	7.86
4		45.43	46.50	8.07
5		45.67	46.55	7.78
6		46.07	45.94	7.99

Из таблицы 6.1 следует, что области с изменённой микроструктурой различаются также и по химическому составу, особенно по содержанию Al. Таким образом, заметная радиальная ликвация алюминия в растущем слитке может служить причиной неоднородности микроструктуры, формирующейся в центре слитка по перитектическому механизму, как следует из диаграммы Витусевича (рисунок 4.5а).

Рассмотрим этот процесс, схематически изображённый на рисунке 6.2 в высокотемпературной области рассматриваемой фазовой диаграммы. Из рисунка следует, что сплав Ti-46Al-8Nb (ат.%) имеет про-перитектический состав, кристаллизующийся по простейшей однофазной схеме $L \rightarrow L + \beta(\text{Ti}) \rightarrow \beta(\text{Ti})$, но чрезвычайно близко расположенный к диапазону составов перитектической трансформации (кристаллизационный путь 1). Как видно из диаграммы, минимальное увеличение содержания Al в расплаве (локально в центре слитка согласно данным электронно-зондового микроанализа) уже способно привести к смене его механизма кристаллизации согласно перитектической реакции $L \rightarrow L + \beta(\text{Ti}) \rightarrow L + \beta(\text{Ti}) + \alpha(\text{Ti}) \rightarrow \beta(\text{Ti}) + \alpha(\text{Ti})$, т.е. в итоге к появлению дополнительной первичной кристаллической высокотемпературной фазы $\alpha(\text{Ti})$ (кристаллизационный путь 2). Это произойдёт, как только состав расплава у фронта кристаллизации по Al превысит состав тройной точки “J”, то есть ~47 ат.%. Для выяснения механизма локального обогащения расплава алюминием у центра фронта кристаллизации проведено численное математическое моделирование кристаллизационного процесса Э5 в режиме реального времени.

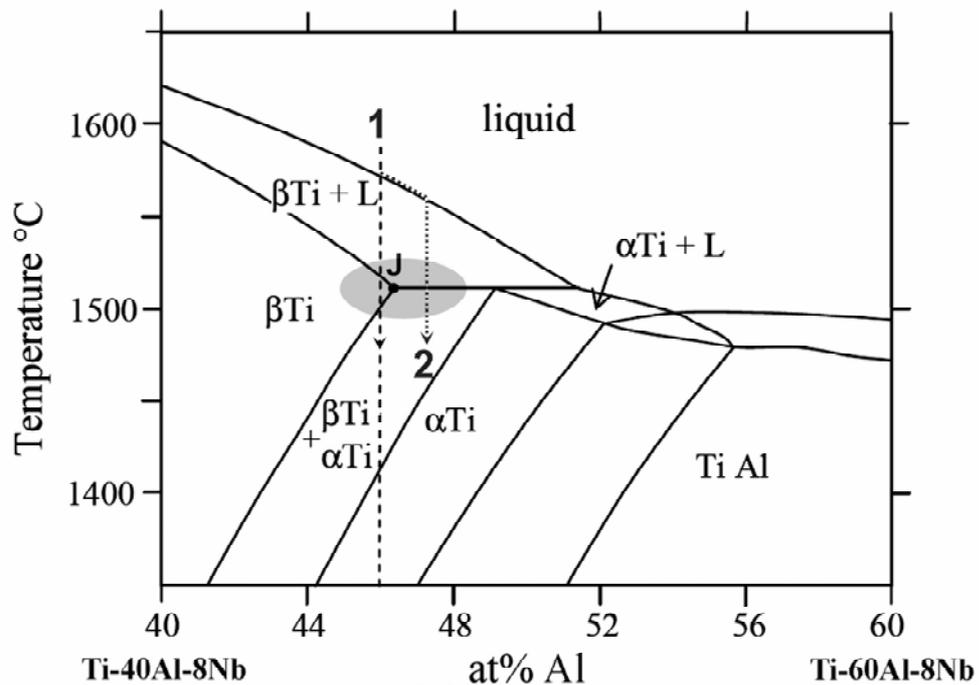


Рисунок 6.2 - Высокотемпературная область, выделенная из псевдобинарной диаграммы Витусевича. 1 – про-перитектический путь кристаллизации сплава номинального состава Ti-46Al-8Nb (ат.%); 2 – перитектический путь кристаллизации состава, локально обогащённого Al свыше 47 ат.% в центральной области слитка из-за сегрегации Al в расплаве. «J» - точка критического состава расплава у фронта кристаллизации, или «перитектический порог».

6.2 Математическое моделирование и численные исследования

Расчёты проведены в среде специализированного программного пакета GIGAN, разработанного в ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт им. Лейпунского» (ФЭИ) по модели и методике, описанной в главе 5.

Исходный стационарный профиль температуры по длине образца приведён на рисунке 6.3. В результате моделирования, проведённого с использованием реальных термограмм охлаждения нагревателей печи с номинальной скоростью 30°C/мин (0.5°C/с), определена динамика изменения температурного поля в кристаллизационной системе в двумерном топографическом приближении; динамика образования твёрдой фракции; зависимости локальных осевого и радиального температурных градиентов на фронте кристаллизации G_{ax} , G_R .

гидродинамики расплава и скорости кристаллизации V от текущего времени процесса.

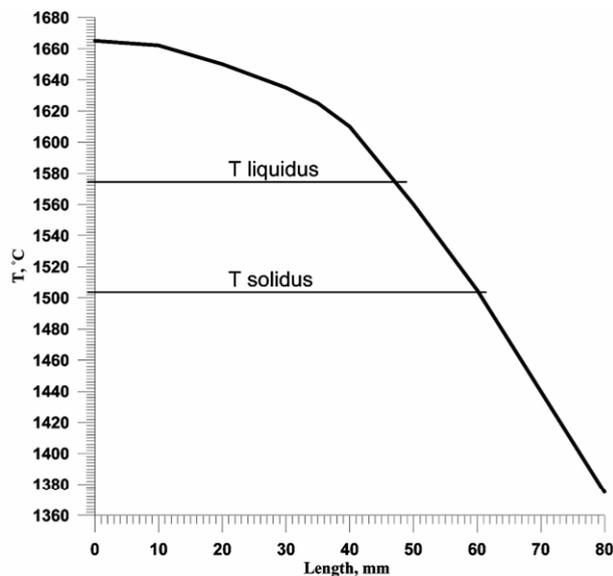


Рисунок 6.3 - Исходный стационарный профиль температуры по длине образца Ti-46Al-8Nb перед началом кристаллизационного процесса. Координаты длины отсчитываются от верхнего торца вертикально установленного образца в тепловом узле печи ТЕМ 01-3М.

6.2.1 Эволюции осевого, радиального градиентов температуры и скорости направленного затвердевания сплава

Рисунок 6.4 демонстрирует динамику изменения двумерного температурного поля в кристаллизационной системе (а) и динамику образования твёрдой фракции F_s (б) в режиме реального времени. Координата исходной границы полного проплавления образца (исходной изотермы ликвидус) равна 48 мм от «горячего» верхнего торца образца. Отчётливо видны высоко- (0-100 секунд) и низкоградиентная (свыше 100 секунд) стадии кристаллизационного процесса; для последней характерно значительное удлинение двухфазной переходной зоны (mushy zone). На последней стадии кристаллизации происходит сильное искривление изотерм, вогнутых в расплав, и изолиний F_s , когда осевой температурный градиент становится сравнимым с радиальным. Суперпозиция градиентов G_{ax} и G_R в итоге приводит к потере направленного характера кристаллизации в крайней верхней части слитка, где изогнутые изолинии трансформируются в замкнутые (циркулярные). Вогнутый в расплав характер изолиний содержания твёрдой фракции свидетельствует о заметном радиальном

росте кристаллов первичной $\beta(\text{Ti})$ -фазы во второй половине кристаллизационного процесса.

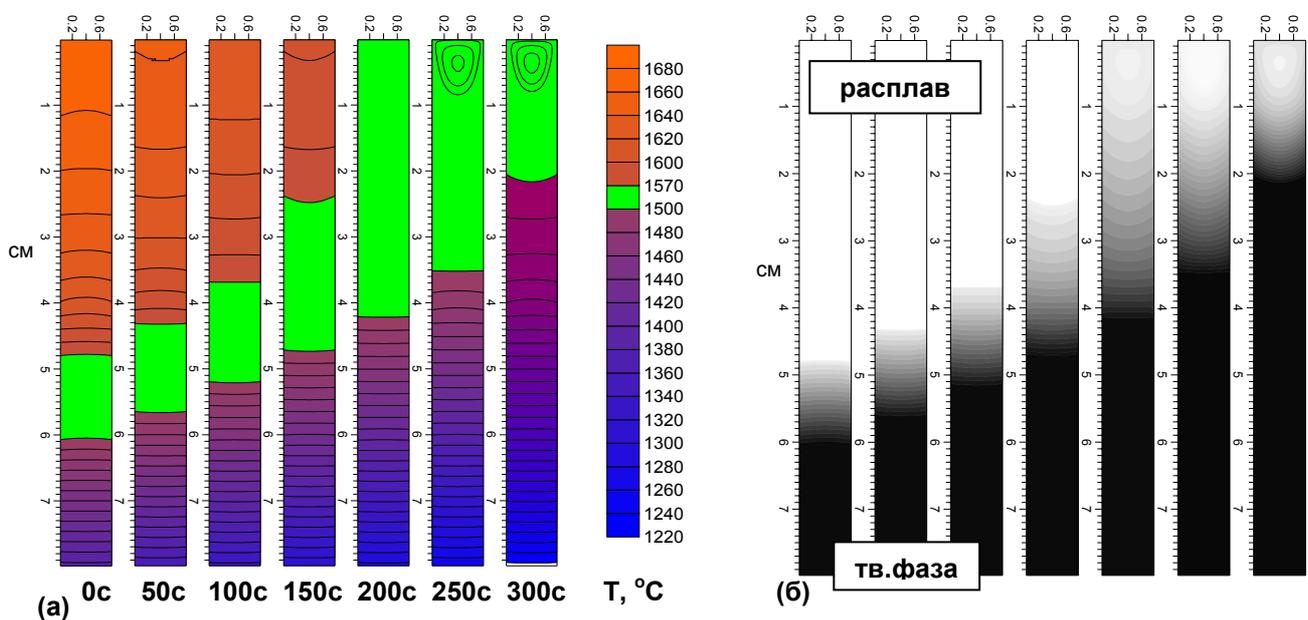


Рисунок 6.4 - Результаты моделирования процесса вертикальной направленной кристаллизации образца Э5:

(а) 2D-эволюция изотерм в избранные моменты кристаллизационного процесса; зеленым цветом изображена переходная двухфазная зона (mushy zone), где твердая фаза сосуществует с расплавом.

(б) Изолинии появления твердой фракции (F_s) для тех же моментов времени с разрешением $F_s=0.05$; переходная зона дана градацией серого цвета.

Поскольку мощность компьютерного кластера ФЭИ и возможности программного пакета GIGAN позволяют генерировать карты температурных полей (аналогичные изображенным на рисунке 6.4а) каждую секунду, возможен расчёт эволюции скорости движения изотермы ликвидус (V), предполагая значение V равным скорости кристаллизации в рамках макроскопического равновесного подхода. Эволюция V во времени кристаллизационного процесса изображена на рисунке 6.5.

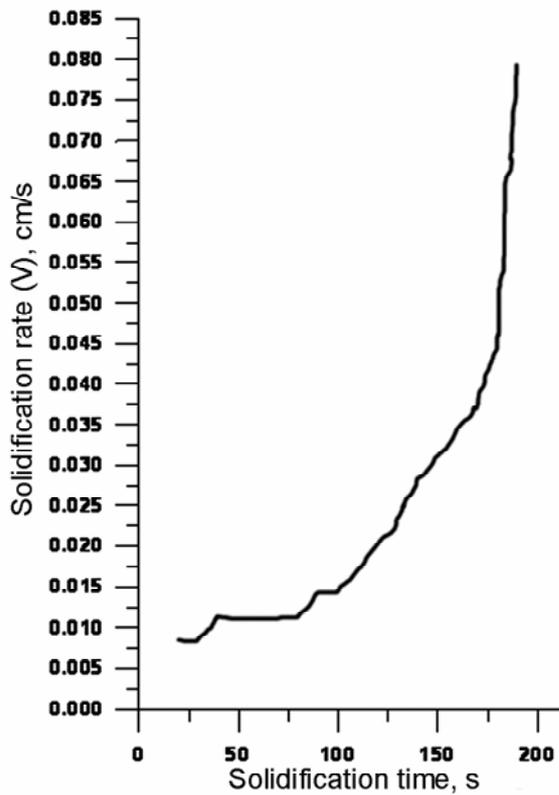


Рисунок 6.5 -

Расчётная скорость движения изотермы ликвидус (скорость кристаллизации V) в зависимости от текущего времени процесса направленной кристаллизации образца Э5.

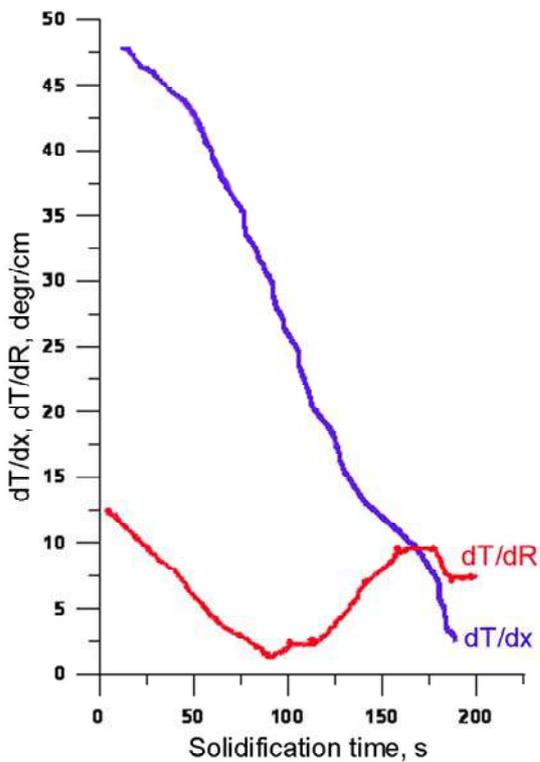


Рисунок 6.6 -

Расчётное изменение локального осевого температурного градиента dT_x/dx и радиального температурного градиента dT_R/dR у изотермы ликвидус со временем в процессе направленной кристаллизации слитка Э5.

Исходя из моделирования температурных полей, была также рассчитана эволюция локального осевого градиента температуры вблизи фронта кристаллизации (фронта роста). Значение осевого градиента ($G_{ax} = dT_x/dx \approx$

$\Delta T_x/\Delta x$) оценивалось с использованием текущей температуры точки, перманентно находящейся в расплаве на расстоянии $\Delta x=2.5$ мм выше движущейся изотермы ликвидус. По той же методике оценивалось эволюция абсолютного значения радиального градиента температуры на текущей позиции изотермы ликвидус: $G_R = dT_R/dR \approx \Delta T_R/R$, где радиус образца $R=4$ мм. Кривые изменения G_{ax} и G_R во времени кристаллизации представлены на рисунке 6.6.

6.2.2 Распределение, скорость конвективных потоков и перенос Al в расплаве

Численный анализ показал, что в условиях максимального «нагрева сверху» термогравитационная конвекция (ТГК) в расплаве сильно подавлена. Единственной движущей силой ТГК остаётся радиальный градиент температуры (G_R), зависящий от скорости охлаждения нагревателей и конструкции печи (от отношения длин нагревателей и адиабатических зон между ними и их взаимного расположения по длине образца). Для скорости охлаждения нагревателей $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ ($0.5^\circ\text{C}/\text{с}$) характерен кинетический эффект формирования стабильного отрицательного радиального градиента температуры, когда температура охлаждаемой периферийной области расплава меньше, чем температура осевой области в течение всего кристаллизационного процесса. В это же время абсолютное значение G_R изменяется в пределах $2\div 12$ $^\circ\text{C}/\text{см}$ (см. рисунок 6.6). Распределение вектора гидродинамических потоков в расплаве для избранных моментов времени кристаллизационного процесса дано на рисунке 6.7а. Хорошо видно, что расплав стекает вниз вдоль (холодных) стенок тигля и затем поднимается вверх вдоль (горячей) оси зоны расплава, формируя таким образом одиночную устойчивую симметричную конвективную ячейку.

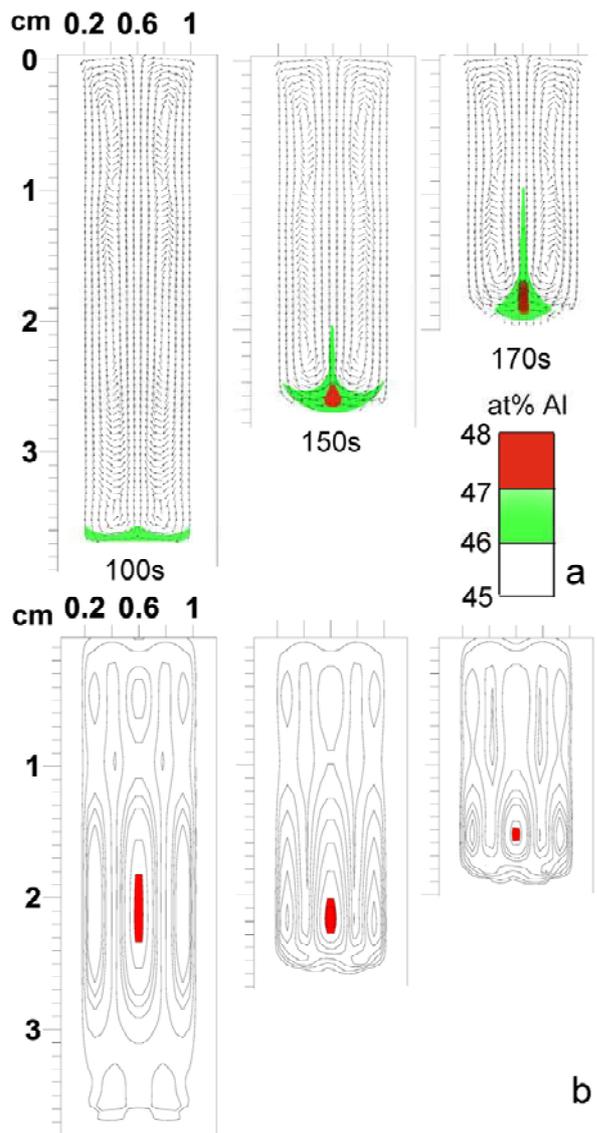


Рисунок 6.7 -

(а) Распределение вектора гидродинамических потоков в расплаве для избранных моментов времени кристаллизационного процесса Э5. Оттеснённые от фронта кристаллизации и конвективно-стратифицированные области расплава, обогащённые Al, наложены на картину гидродинамических потоков. Область с концентрацией Al 46÷47 ат.% показана зелёным цветом, выше 47 ат.% - красным;

(б) Изолинии скоростей гидродинамических потоков (V_F) для тех же моментов времени; пространственная индикация позиций максимальных скоростей дана красным цветом, где V_F достигает значений $4.0 \cdot 10^{-3}$, $6.1 \cdot 10^{-3}$ and $5.4 \cdot 10^{-3}$ см/с при 100, 150 и 170 секундах, соответственно.

Одновременно перед фронтом кристаллизации независимо от конвекции происходит непрерывное фундаментальное оттеснение Al (имеющего коэффициент распределения $k_0^{Al} = 0.923$) в расплав. Этот процесс становится заметным спустя 100 секунд с начала кристаллизационного процесса, когда появляется переходный слой расплава толщиной ≈ 1 мм с содержанием Al между 46 and 47 ат.%. Этот слой показан на рисунке 6.7а полупрозрачным зелёным цветом. Из-за продолжающейся направленной кристаллизации, развития конвекции и одновременного искривления кристаллизационного фронта, форма и структура обогащённой Al области расплава трансформируется двойственным путём: (i) вытягивается вверх вдоль оси расплава, формируя верхнюю иглообразную структуру; (ii) аккумулирует концентрацию Al в центре

придонной части. Эта центральная зона «пересыщенного» расплава с содержанием Al более 47 at%, превышающим «перитектический порог», показана на рисунке 6.7а красным цветом.

Для лучшего понимания механизма гидродинамической стратификации переходного слоя рассмотрим картину изолиний скоростей гидродинамических потоков (V_F) в расплаве, приведённую соответственно на рисунке 6.7б. Пространственные области, где V_F достигает максимальных значений, даны здесь красным цветом. Как видно из рисунка, ТГК (а значит, и массоперенос оттеснённого Al) становится наиболее интенсивным на осевой позиции, примыкающей к ростовому фронту (изотерме ликвидус), спустя ~150 секунд с начала кристаллизационного процесса. По результатам расчётов, максимальные значения V_F достигают $4.0 \cdot 10^{-3}$, $6.1 \cdot 10^{-3}$ и $5.4 \cdot 10^{-3}$ см/с при 100, 150 и 170 секундах кристаллизационного времени, соответственно. Порядок величины гидродинамических критериев *Рейнольдса* и *Рэля*, оцененных исходя из этих скоростей потоков, свидетельствуют о слабом ламинарном характере конвекции: $Re \sim 10^{-1}$ и $Ra \sim 10^2$.

6.3 Механизм, технологические условия возникновения структурно-композиционной перитектической сегрегации и методы её предотвращения

Слабая конвекция, формируя устойчивую ячейку, не перемешивает расплав, а лишь перераспределяет концентрационное поле, непрерывно создаваемое оттеснением Al перед ростовым фронтом. Это перераспределение и гидродинамическая стабилизация концентрационного поля хорошо известны и называются общим термином *стратификация жидкости* (расплава) [185]. Для возникновения и развития эффекта локального аккумуляирования компонента Al, представленного на рисунке 6.7а, необходимо одновременное совпадение ряда условий. Они таковы:

- (1) формирование устойчивого отрицательного радиального градиента температуры G_R вблизи текущей изотермы ликвидус;

- (2) коэффициент распределения Al меньше единицы ($k_0^{Al} < 1$);
- (3) формирование устойчивой одиночной конвективной ячейки в расплаве;
- (4) стабильный ламинарный характер потоков в колонне расплава;
- (5) значения скорости кристаллизации V и скоростей гидродинамических потоков V_F , сравнимые по порядку величины.

Сопоставление реальной геометрии структурно-неоднородной области образца с результатами математического моделирования позволяет выполнить количественную оценку технологических параметров, ответственных за развитие структурно-композиционной перитектической сегрегации. Перитектически-трансформированный «стержень» по данным моделирования сформировался в слитке между 130 и 170 секундами кристаллизационного процесса, следовательно скорость кристаллизации V изменялась в пределах $(2.0 \div 4.5) \cdot 10^{-2}$ см/с, осевой градиент температуры G_{ax} снижался в пределах $17 \div 8$ °C/см, а радиальный градиент температуры G_R изменялся от (-5) до (-9) °C/см, соответственно. В заключение можно сделать вывод, что выявленный специфический вид макросегрегации является следствием как фундаментальных свойств расплава, так и использованных параметров процесса направленной кристаллизации, т.е. он является аппаратно-зависимым эффектом. Недостатком использованной кристаллизационной установки является существование заметного по величине нежелательного радиального градиента температуры и его воздействие на процесс кристаллизации переходной двухфазной зоны (mushy zone). Однако, эта особенность является типичной для применяемого в работе метода электронного управления температурным полем. G_R не может быть исключён в кристаллизационной системе, и не может контролироваться независимо при фиксированной конструкции высокотемпературной зоны. Управление радиальным температурным градиентом возможно путём целенаправленной тонкой «подстройки» скорости охлаждения нагревателей.

Отметим особо, что из 5 необходимых условий возникновения конвективно-индуцированной перитектической сегрегации только условие (2) ($k_0^{Al} < 1$) является фундаментальным и неуправляемым, остальные же являются

управляемыми производными от процесса эволюции теплового поля. Численные параметрические исследования кинетики изменения теплового поля печи ТЕМ 01-3М показали, что относительно небольшое снижение скорости охлаждения нагревательных секций способно привести к значительным изменениям в поведении локального радиального градиента температуры G_R , а именно к изменению знака G_R на некоторых участках кристаллизующей длины образца. На рисунке 6.8 приведена расчётная картина развития гидродинамических потоков при направленной кристаллизации образца ЭЗ (таблица 5.2) с номинальной скоростью охлаждения активной зоны $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ($0.33\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$). Хорошо видно, что по высоте колонны расплава развиваются устойчивые вихревые ячейки с противоположными направлениями вращения конвективных течений.

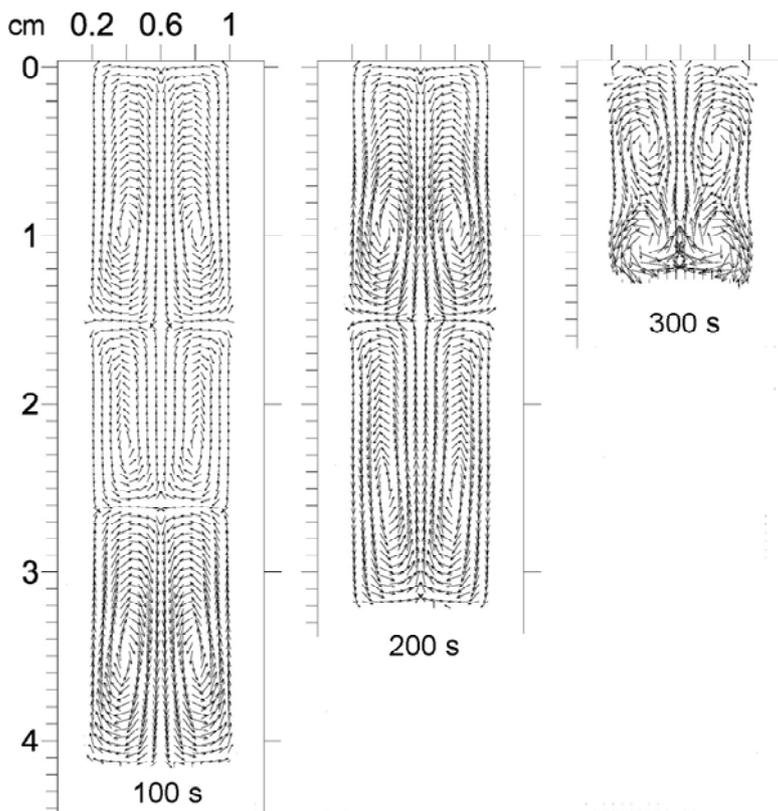


Рисунок 6.8 -
Распределение вектора гидродинамических потоков в расплаве для избранных моментов времени кристаллизационного процесса ЭЗ. По высоте кристаллизующегося расплава существуют устойчивые конвективные вихри с противоположными направлениями вращения.

Таким образом, взаимно-сопряжённые условия (1) и (3) возникновения конвективно-индуцированной ликвации оказываются невыполненными. Разрушение единой конвективной ячейки приводит к дезинтеграции стратифицированного обогащённого Al осевого восходящего потока,

изображённого на рисунке 6.7а и, таким образом, к предотвращению ликвации и перитектической трансформации в центральных областях тестового слитка. Результирующая однородная структура и улучшенный гомогенный состав образца ЭЗ подтверждают прогноз, полученный из предиктивного моделирования кристаллизационного процесса (рисунок 6.9 и таблица 6.2).

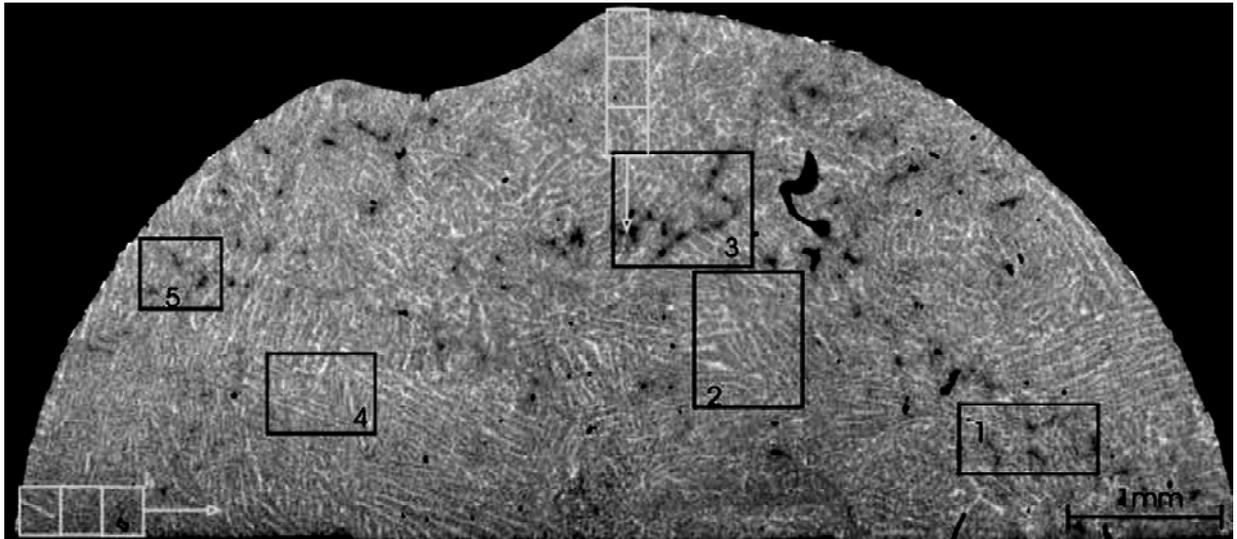


Рисунок 6.9 - Общий вид однородной структуры в поперечном сечении образца ЭЗ, выявленной методом растровой электронной микроскопии, и локальные области поперечного шлифа, подвергнутые количественному микроанализу.

Таблица 6.2 - Результаты электронно-зондового микроанализа состава локальных областей в поперечном сечении слитка ЭЗ, оговоренных на рисунке 6.9.

Номер спектра	Микроструктура	Элементный состав, ат.%		
		Al	Ti	Nb
1	α (Ti) из твёрдофазной трансформации $\beta \rightarrow \alpha$ ОЦК-ГПУ (Widmanstätten-структура)	46.28	44.77	8.95
2		45.33	45.79	8.88
3		46.19	45.07	8.74
4		45.60	45.32	9.08
5		46.10	45.25	8.65

В заключение к разделу сформулируем три практически важных вывода, учёт которых необходим для оптимизации кристаллизационного процесса сплава и получения Ti-46Al-8Nb с однородной микроструктурой:

1. В использованной лабораторной печи скорость охлаждения секций нагревателей реакционной зоны должна отличаться от значения 30°С/мин (0.5 °С/с) в большую или меньшую сторону не менее, чем на 30%.
2. При разработке метода направленной кристаллизации Ti-46Al-8Nb в любом другом технологическом оборудовании необходимо предварительное численное моделирование кристаллизационного процесса с целью проверки и предотвращения возникновения условий перитектической сегрегации (1)÷(5).
3. При разработке крупномасштабных опытно-промышленных процессов направленной кристаллизации Ti-46Al-8Nb целесообразно применение методов оптимизированного внешнего воздействия на гидродинамику расплавленной зоны, например, методов магнитогидродинамического (МГД) перемешивания расплава с помощью слабых переменных (вращающихся) магнитных полей.

Выводы по главе 6

Исследован эффект локальной осевой структурно-композиционной перитектической макросегрегации β -затвердевающего сплава Ti-46Al-8Nb в слитках ВНК, проведено его численное моделирование и установлен механизм возникновения. Предложены и реализованы методы предотвращения сегрегации/ликвации этого типа для получения однородного сплава.

Сегрегация проявляется в форме «канала», обогащённого алюминием на 1-1.5 ат.% и локализованного по геометрической оси слитка. В этой зоне кристаллизация расплава происходит по перитектическому механизму $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta + \alpha$. Осевая ликвация является следствием фундаментальных свойств сплава (близости его номинального состава к перитектике), оттеснения компонента Al на фронте кристаллизации в расплав, и его восходящего

конвективного переноса вдоль оси расплавленной зоны. Интенсивность конвективного переноса определяется величиной и направлением радиального градиента температуры G_R вблизи фронта кристаллизации. Управление 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.

Результаты исследований, проведённых в главе, опубликованы в работах [118, 119].

Глава 7. УПРАВЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ СПЛАВА Ti-46Al-8Nb В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Целью исследований, проведённых в разделе, является экспериментальное установление кристаллизационных режимов, ответственных за формирование столбчатой и равноосно-зернистой микроструктур первичной β -фазы при направленной кристаллизации сплава Ti-46Al-8Nb. Формирование однородной первичной микроструктуры единого морфологического типа является необходимым условием создания материала, однородного по физико-механическим свойствам. Размерные параметры итоговых ламельных колоний ($\alpha_2+\gamma$) определённым образом наследуются в цепи твёрдофазных трансформаций $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow (\alpha_2+\gamma)$. Несмотря на то, что на стадии $\beta \rightarrow \alpha$ происходит некоторое измельчение структуры, величина и форма первичного зерна $\beta(\text{Ti})$ критична для получения высококачественного конструкционного сплава [128].

В литейных процессах TiAl-интерметаллидов идеальным считается получение материала с изотропной равноосно-зернистой микроструктурой и как можно меньшим характерным диаметром зерна d . В соответствии с соотношением Холла-Петча, минимальный параметр d является одним из факторов, определяющих высокий предел текучести материала (см. соотношение 1.1, глава 1).

Размер и форма первичного β -зерна зависят от режимов кристаллизации сплава – градиента температуры G в кристаллизующейся системе и скорости затвердевания V . В литейных процессах эти параметры трудноконтролируемы и часто не определены в локальных областях затвердевающего изделия, что приводит к браку по микроструктуре. На рисунке 7.1 приведено сечение турбинной лопатки, отлитой в фирме ACCESS (Германия) [186, 187]. В результате нестационарности кристаллизационного процесса в сечении сформирована неоднородная структура – равноосно-зернистая в центре и дендритно-столбчатая на периферии, в области тонких кромок лопатки. Кромки будут обладать пониженной прочностью. Пространственная область смены морфологического

типа структуры называется областью структурно-морфологического перехода (СМП), или SET в англоязычном сокращении (Columnar-to-Equiaxed Transition). В объёме турбинной лопатки СМП недопустим.

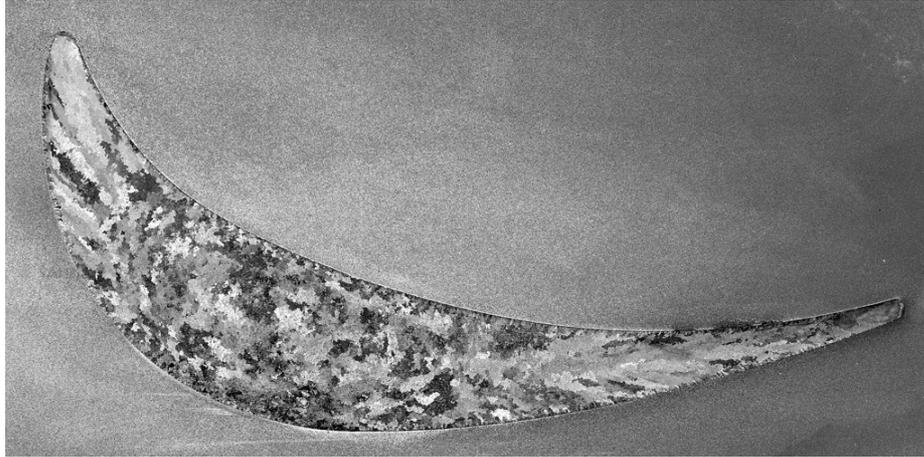


Рисунок 7.1 – Брак по микроструктуре в поперечном сечении литой турбинной лопатки из сплава Ti-46Al-8Nb. В результате нестационарности кристаллизационного процесса в сечении сформирована неоднородная структура – равноосно-зернистая в центре и дендритно-столбчатая в области кромок.

Происхождение подобного брака видно из рисунка 7.2, где даны результаты моделирования температурного поля в поперечном сечении при кристаллизации изделия [186]. Кристаллизация сплава в литейной форме происходит с периферии в центр сечения, и режим затвердевания кромок сильно отличается от режима в центре.

Трёхмерный характер кристаллизации «от периферии к центру» приводит ещё к одному виду литейного брака – центральной усадочной пористости. Он связан с тем, что массоперенос в системе направлен перпендикулярно фронту затвердевания, и скопление усадочных пор происходит в области кристаллизации последних порций расплава (рисунок 7.3) [187]. Разница плотностей расплава и затвердевшего сплава Ti-46Al-8Nb составляет около 3%, поскольку вблизи температуры ликвидус $\rho_l/\rho_s=3.85/3.98$ (таблица 5.3). Поэтому возможно локальное скопление крупных пор, которые не удаляются ГИП-обработкой.

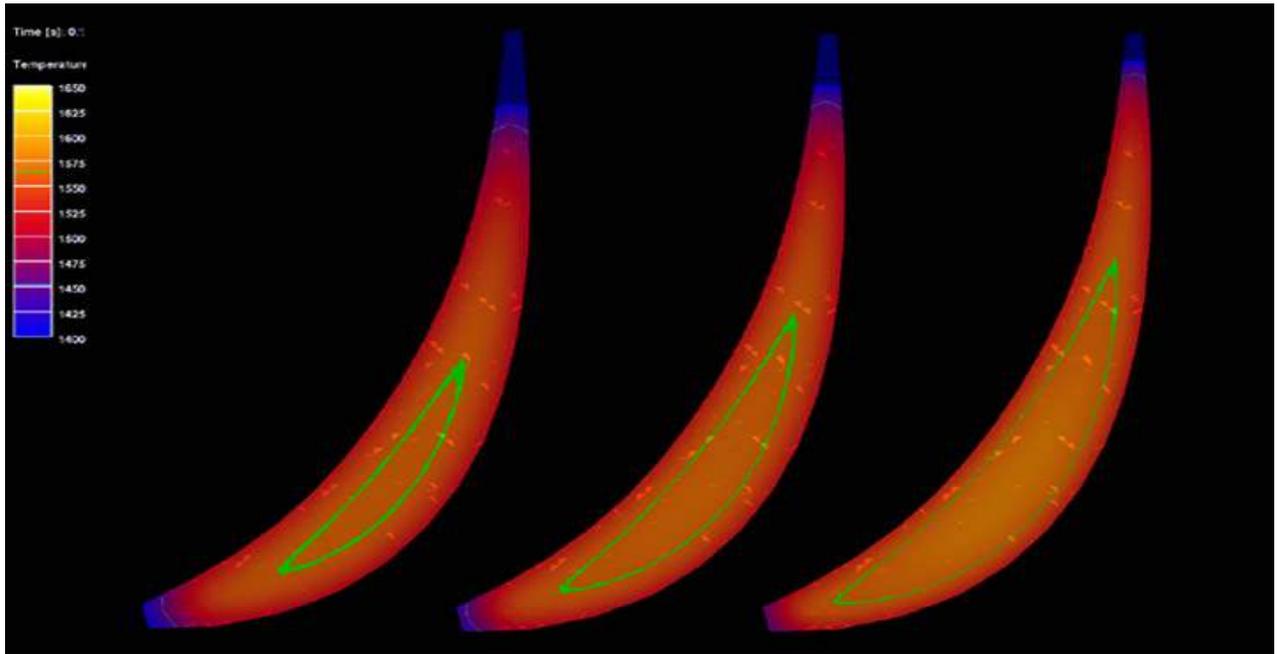


Рисунок 7.2 – Динамика изменений температурного поля в поперечном сечении кристаллизующейся литой лопатки (справа налево). Замкнутым контуром отмечен фронт затвердевания (изотерма ликвидус).

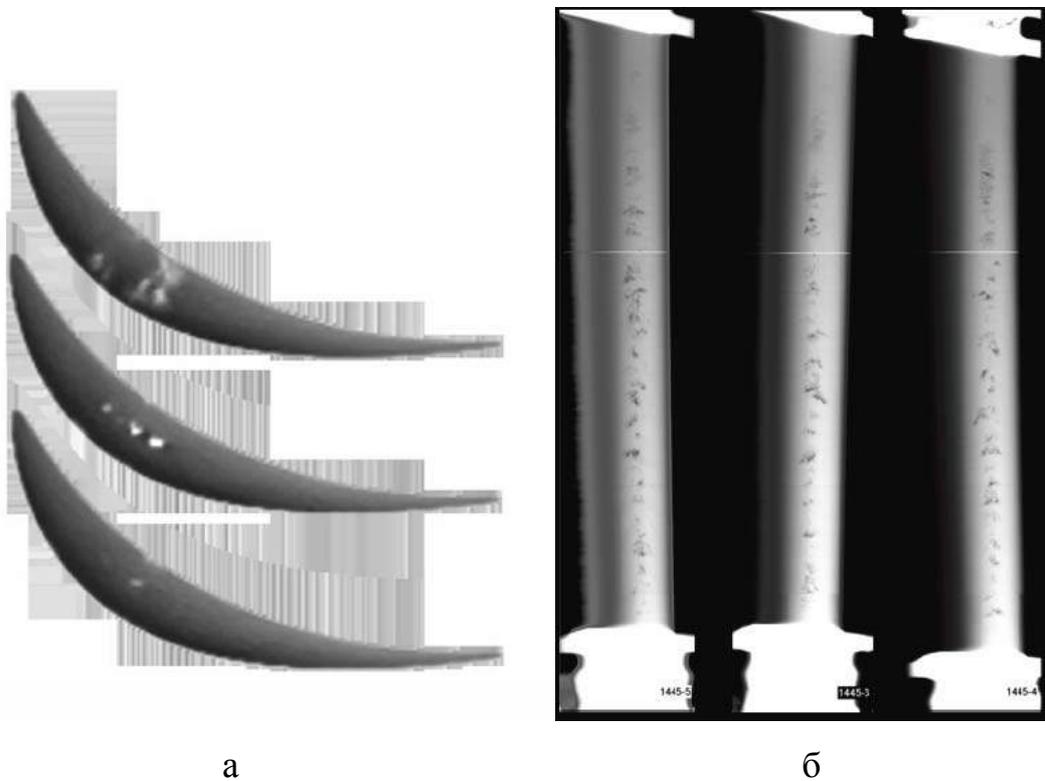


Рисунок 7.3 – Центральная усадочная пористость в поперечных (а) и продольных (б) сечениях литых турбинных лопаток из Ti-46Al-8Nb. Данные рентгеновской дефектоскопии.

Преимущества направленной кристаллизации в этом отношении очевидны. Трёхмерный характер затвердевания изделия в методе ВНК сменяется в продольном сечении двумерной геометрией, а в первом аналитическом приближении может быть сведён к одномерному случаю кристаллизации вдоль оси заготовки. Возможности прецизионного контроля локальных кристаллизационных параметров (G_{ax} и V) значительно расширены, а усадочная пористость формируется в хвостовой части слитка (рисунок 7.4), которая может быть удалена при «чистой» обработке изделия.

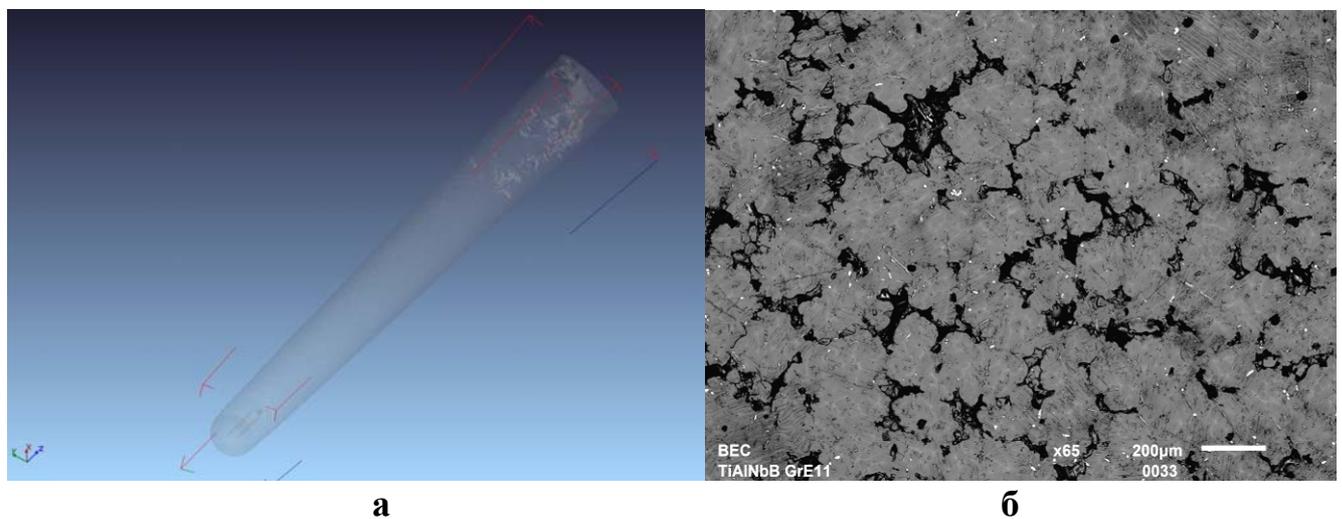


Рисунок 7.4 – Усадочная пористость в хвостовой части слитка Э6 (таблица 5.2) по данным 3D рентгеновской томографии (а) и растровой электронной микроскопии (б). Белые микрочастицы на микроскане РЭМ – Y_2O_3 , происходящие от термомеханической эрозии тигля.

7.1 Принципы формирования микроструктуры сплава заданного типа в кристаллизационном процессе Ti-Al-Nb. Диаграмма Ханта

Современные качественные представления о механизме формирования первичной микроструктуры поликристаллических зерен при кристаллизации TiAl-интерметаллидов из собственных расплавов предусматривают последовательное выполнение следующих стадий кристаллизационного процесса:

1. При направленной кристаллизации между расплавом и твердой фазой формируется переходная зона (рисунок 5.8), содержащая как расплав, так и фрагменты твердой фазы;

2. При относительно больших осевых температурных градиентах и/или низких скоростях роста в твердой фазе формируется столбчатая (columnar) текстурированная анизотропная микроструктура, первичные поликристаллы которой вытянуты в направлении роста (в направлении преобладающего температурного градиента);

3. При снижении осевого градиента температуры и/или увеличении скорости кристаллизации вблизи фронта дендритного роста создаются условия возникновения локального переохлаждения и гетерогенного объемного зарождения множественных точечных локальных центров кристаллизации (микросталлитов) в переохлажденной зоне расплава;

4. Объемный рост этих микросталлитов и увеличение их в размере приводит к блокированию дендритного роста и смене типа первичной поликристаллической микроструктуры слитка по его длине со столбчатой на равноосно-зернистую (equiaxed), см. рисунок 7.5.

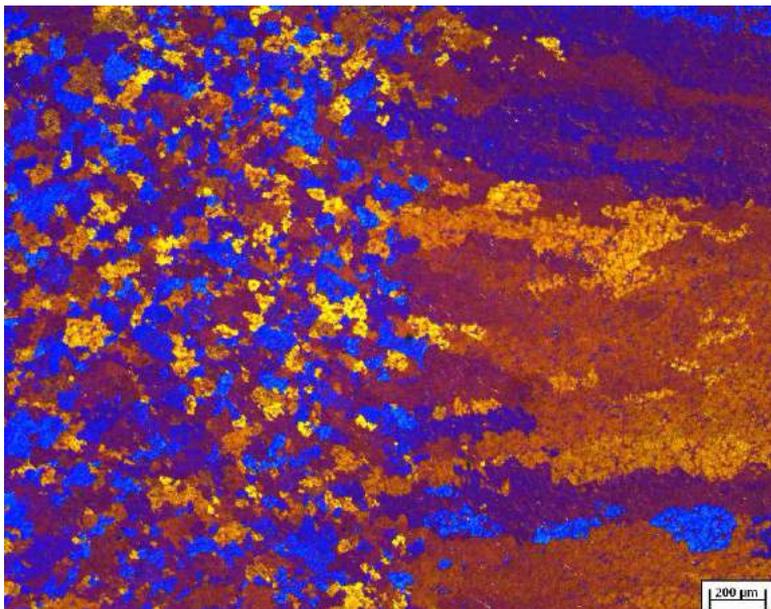


Рисунок 7.5 -

Металлографическая граница столбчатой и равноосно-зернистой микроструктур (СМП) в TiAl, выявленная на шлифе в поляризованном свете. Справа – столбчатая, слева – равноосно-зернистая первичная микроструктура.

Полуэмпирическая модель СМП при стационарной направленной кристаллизации бинарных сплавов предложена в работе Ханта (*J.D. Hunt*) [188]. Она предусматривает составление наглядной и доступной в прикладном использовании диаграммы (диаграммы Ханта), в которой микроструктурное состояние кристаллизующегося твёрдого сплава характеризуется парой координат в пространстве (G_{ax} ; V). В зависимости от кристаллизационной термодинамической истории, каждый микрообъём сплава формирует либо столбчатую, либо равноосно-зернистую микроструктуру первичных поликристаллов. При этом в пространстве диаграммы в модельном приближении возможно определение критической переходной границы кристаллизационных режимов, ответственной за смену микроструктуры, т.е. зоны перехода от столбчатой к равноосно-зернистой микроструктуре (зоны СМП).

Согласно [188], условие формирования полностью равноосно-зернистой структуры следующее:

$$G_{ax} < 0.617 N_c^{1/3} \left(1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right) \Delta T_c \quad (7.1),$$

а условие формирования полностью столбчатой структуры выглядит так:

$$G_{ax} > 0.617 (100 N_c)^{1/3} \left(1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right) \Delta T_c \quad (7.2),$$

где N_c – объёмная плотность точечных локальных центров кристаллизации; ΔT_N – величина критического переохлаждения, необходимого для зарождения (нуклеации) твёрдой фазы на центре кристаллизации; ΔT_c – локальное переохлаждение перед фронтом кристаллизации (у вершук растущих дендритов).

Для бинарного сплава (например, для TiAl), в модельном приближении должно выполняться соотношение, связывающее ΔT_c со скоростью движения фронта кристаллизации V :

$$\Delta T_c = (V C_0 / A)^{1/2} \quad (7.3),$$

где C_0 – состав сплава (концентрация Al в нашем случае); A – константа, учитывающая параметр Гиббса-Томсона, т.е. отношение межфазной энергии

«расплав-твёрдая фаза» к энтропии плавления сплава.

В переходной области значений G_{ax} , определяемой соотношениями (7.1) и (7.2), структура первичной фазы будет смешанной, содержащей как равноосные, так и столбчатые зёрна.

Из анализа выражений (7.1-7.3) следуют существенные качественные выводы:

1. Столбчатый рост наблюдается только при низких скоростях направленной кристаллизации и высоких градиентах;
2. В одном и том же сплаве (при постоянном ΔT_c , т.е. соотношении 7.3), содержащем большее количество центров-нуклеантов N_c , область равноосной структуры в пространстве диаграммы $(G_{ax}; V)$ будет распространяться до более высоких значений температурного градиента;
3. В случае более эффективных точечных нуклеантов (при меньших ΔT_N) равноосно-столбчатый переход наблюдается при меньших критических скоростях V ;
4. При высоких скоростях кристаллизации, сопровождаемых высокими градиентами, область переходных режимов и структур будет расширяться.

В целом, при прочих равных условиях, морфологический тип первичной структуры двухкомпонентного сплава будет определяться природой центров зарождения твёрдой фазы (через параметр ΔT_N) и их количеством (объёмной плотностью) N_c . Из этого следует важный практический вывод – итоговая первичная микроструктура перекристаллизованного сплава во многом определяется чистотой сырья и, следовательно, фирмой-производителем «сырого» синтезированного сплава.

В исследуемом сплаве Ti-46Al-8Nb ни природа, ни объёмная плотность частиц-нуклеантов неизвестны. В работе [189] предпринята попытка параметрического расчётного анализа диаграммы Ханта в применении к TiAl-интерметаллидам, с целью определения зависимости типа структуры от свойств центров-нуклеантов (рисунок 7.6). Из сопоставления расчётных и экспериментальных данных сделан вывод, что подгоночные параметры модели

$\Delta T_N=1-2 \text{ } ^\circ\text{C}$ и $N_c=100 \text{ см}^{-3}$ наилучшим образом согласуются с экспериментом.

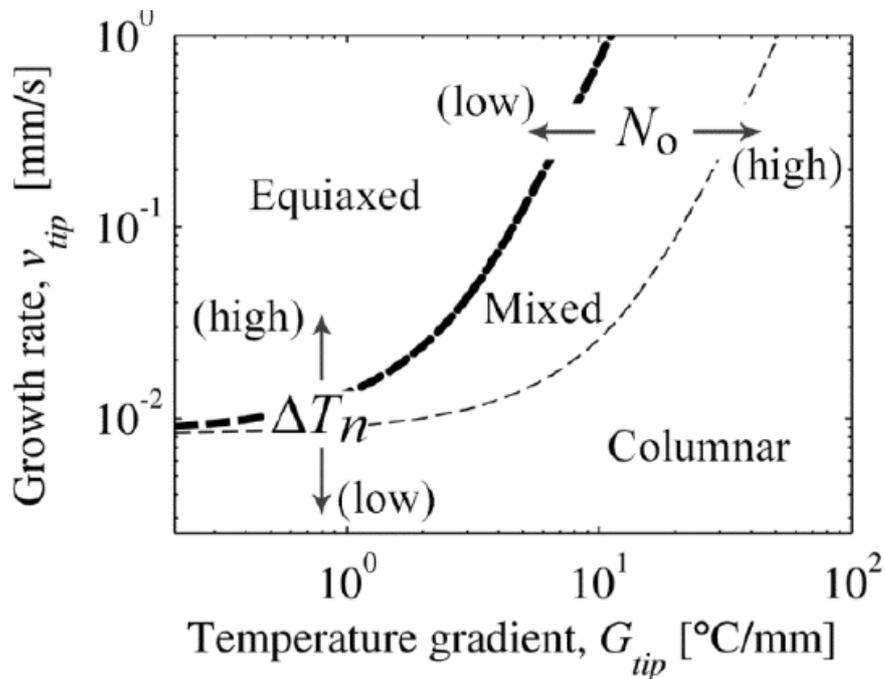


Рисунок 7.6 – Диаграмма структурно-морфологического перехода для сплава Ti–45.5Al–4.7Nb–0.2C–0.2B (ат.%), демонстрирующая влияние объёмной плотности центров-нуклеантов (обозначенной здесь N_0) и их эффективности (обозначенной здесь ΔT_n) на тип первичной микроструктуры. Область между штриховыми линиями соответствует переходному типу структуры.

Диаграмма Ханта для TiAl-интерметаллидов рассчитана также в работах [190, 191] и представлена на рисунке 7.7. Она может служить первичным источником и практическим руководством технологов для определения режимов литья и направленной кристаллизации в первом приближении с целью получения необходимой микроструктуры сплава. Для получения однородной микроструктуры слитка по всей его длине локальные режимы кристаллизации у фронта раздела фаз должны всегда находиться в пределах соответствующей области диаграммы, отмеченной на рисунке 7.7. При пересечении виртуального пути кристаллизации в координатах «температурный градиент - скорость роста» с переходной границей диаграммы вероятна смена микроструктуры, изображённая на рисунках 1.7, 7.1 и 7.5.

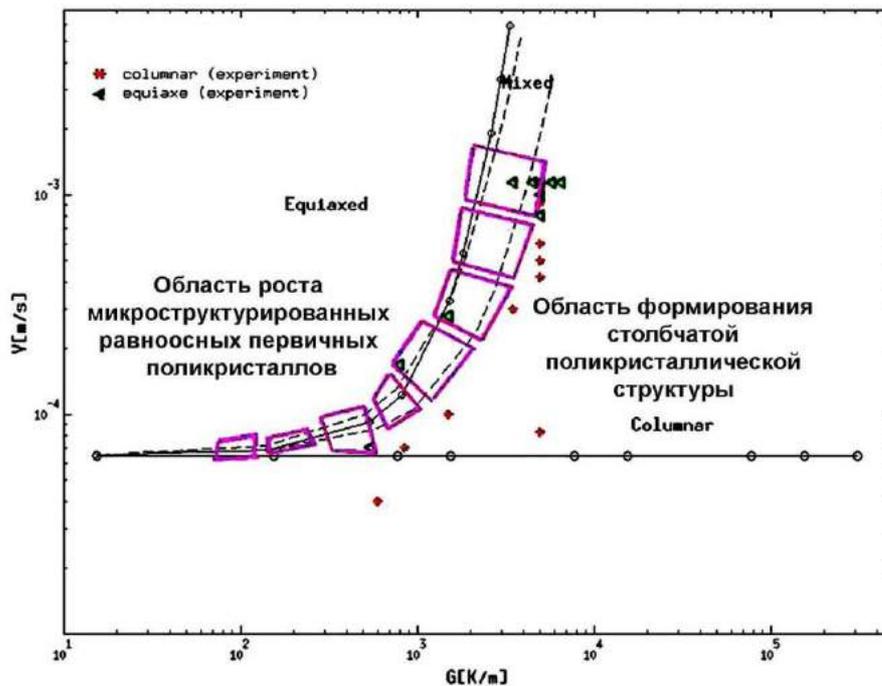


Рисунок 7.7 - Обобщённая диаграмма Ханта (диаграмма СМП) для TiAl-интерметаллидов, рассчитанная по данным [190, 191] и представляющая теоретическую границу режимов направленной кристаллизации для столбчатой и равноосной первичных микроструктур в координатах G_{ax} - V . Внутри четырехугольных областей диаграммы возможно существование смешанных переходных микроструктур. Точки – попытки экспериментальной верификации диаграммы.

Однако, попытки экспериментальной верификации диаграммы Ханта в процессах направленной кристаллизации, предпринятые различными исследователями, обнаружили значительные количественные расхождения в определении границ СМП при сохранении качественной схожести расчётных и экспериментально построенных диаграмм. Дальнейшее развитие теории кристаллизации привело к созданию модифицированных моделей СМП (см., например, модель Триведи [192], модель Брауна-МакФаддена [169] и др.), которые тем не менее не могут объяснить причины расхождения между предиктивной теорией и практикой формирования микроструктуры сплавов. В упомянутых моделях в качестве критичного входного параметра также используется объёмная плотность (концентрация) естественных центров кристаллизации (нуклеантов) N_c в расплаве, которая на практике зависит от слабоконтролируемых, случайных величин и обстоятельств – чистоты исходного

расплава, материала тиглей и литейных форм, природы и химической активности посторонних загрязняющих микрочастиц, концентрации растворённого в расплаве кислорода, способного связываться в оксидные преципитаты и т.д. Таким образом, большая неопределённость оценки N_c и возможная нестабильность этой величины в технологической цепи является, по мнению диссертанта, одной из причин получения неустойчивой микроструктуры закристаллизованного сплава и функциональных изделий из него.

7.2 Экспериментальное определение критических режимов структурно-морфологического перехода для сплава Ti-46Al-8Nb

Наиболее надёжным способом является экспериментальное достижение СМП, разделяющего области со столбчатой и равноосно-зернистой микроструктурой по длине слитка в едином кристаллизационном процессе. Эта задача решена в разделе применительно к методу ВНК в многозонной трубчатой печи с электронным управлением тепловым полем.

Руководствуясь диаграммой Ханта (рисунок 7.7), для этого необходимо сформировать исходный нелинейный монотонный осевой профиль температур печи с непрерывно изменяющимся температурным градиентом от высоких значений градиента ($45-50^\circ\text{C}/\text{см}$) до низких ($3-5^\circ\text{C}/\text{см}$), позволяющий получить на фронте роста режимы с непрерывно- и разнонаправленно-изменяющимися условиями процесса G_{ax} и V . При этом фигуративная точка процесса должна перемещаться в поле диаграммы, пересекая область переходных режимов. Примеры таких параболических исходных профилей температур для тепловой зоны печи ТЕМ 01-3М даны на рисунках 5.4 и 6.3.

Необходимые для математического моделирования термофизические константы сплава Ti-46Al-8Nb известны с приемлемой точностью и опубликованы в работе [178], что позволяет использовать исходный стационарный температурный профиль в качестве граничных условий модели, и выполнить итеративное моделирование процесса направленной кристаллизации.

В результате моделирования, проведённого с виртуальной равномерной скоростью охлаждения нагревателей печи, равной $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ($0.25^{\circ}\text{C}/\text{с}$), была определена динамика изменения температурного поля в кристаллизационной системе в двумерном топографическом приближении, динамика образования твёрдой фракции, зависимости локального осевого температурного градиента на фронте кристаллизации G_{ax} и скорости кристаллизации V от текущего времени процесса.

Полученный при помощи сопоставления пар модельных значений параметров ($G_{ax}; V$) путь кристаллизации, наложенный на диаграмму Ханта для TiAl приведён на рисунке 7.8. Из него следует, что траектория движения фигуративной точки кристаллизационной системы при выбранных исходных граничных тепловых и динамических условиях процесса пересекает зону переходных режимов формирования микроструктур различного типа. Процесс начинается в области кристаллизации столбчатых дендритов, и заканчивается в зоне формирования равноосно-зернистой поликристаллической структуры. Таким образом, в экспериментальном процессе направленной кристаллизации следует ожидать предсказанную смену реальной первичной микроструктуры слитка.

При подготовке экспериментов мы руководствовались наиболее надёжной диаграммой СМП, экспериментально исследованной Лапиным (J. Lapin) и Габалковой (Z. Gabalcova) [124] методом Бриджмена применительно к сплаву Ti-46Al-8Nb того же производителя (GfE, Нюрнберг), чей «сырой» материал использован в настоящей работе. Экспериментальная диаграмма Лапина приведена на рисунке 7.9.

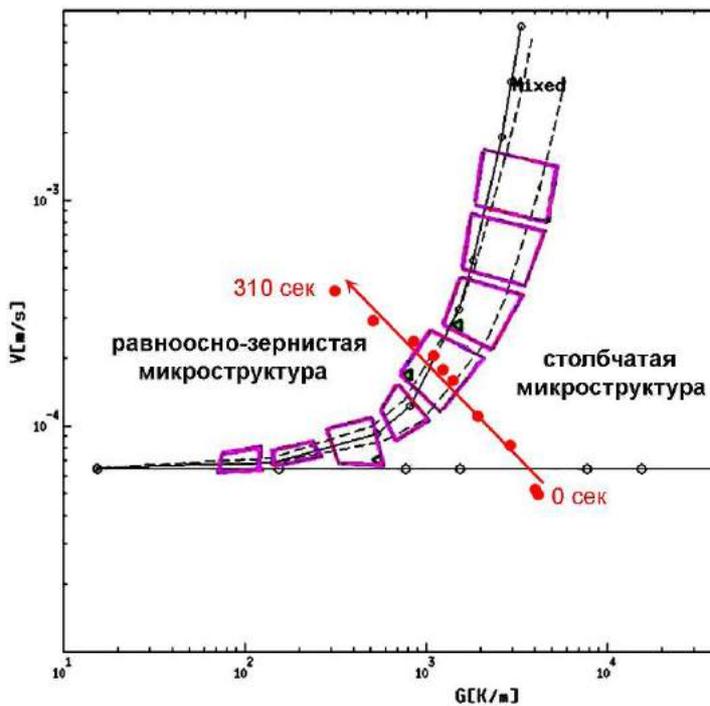


Рисунок 7.8 -
Виртуальный кристаллизационный путь в координатах диаграммы Ханта, рассчитанный при моделировании направленной кристаллизации образца Ti-46Al-8Nb для скорости охлаждения нагревателей $0.25^{\circ}\text{C}/\text{c}$ и их исходных температур Н1 – 1690°C ; Н2 – 1635°C ; Н3 – 1395°C . Направление пути дано стрелкой. Модель предсказывает смену типа микроструктуры слитка со столбчатой на равноосно-зернистую (структурно-морфологический переход) по его длине.

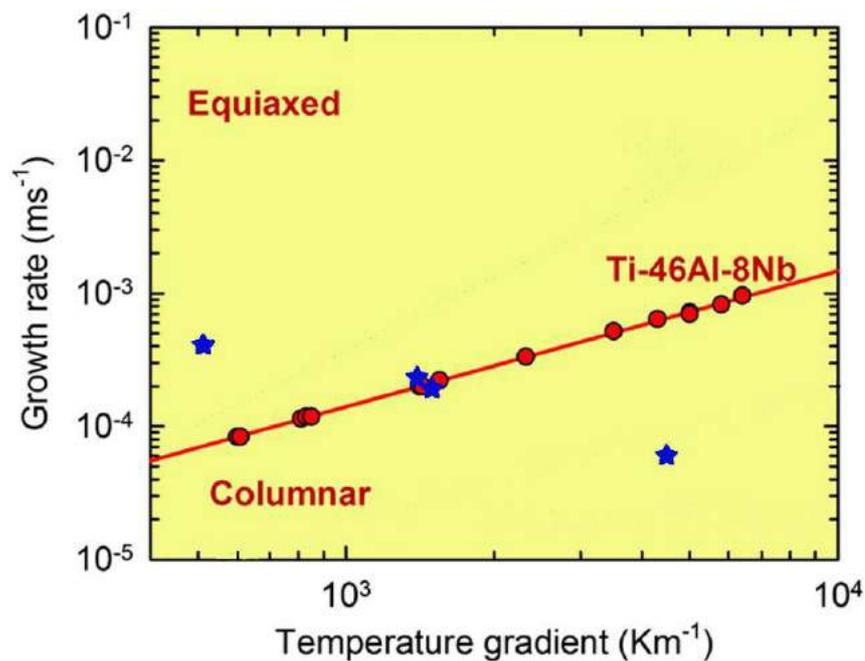


Рисунок 7.9 - Экспериментальная диаграмма структурно-морфологического перехода (СМП-диаграмма) для сплава Ti-46Al-8Nb, полученная в [124] при различных вариациях скорости кристаллизации V и осевого температурного градиента $G_{\text{ак}}$ в процессах кристаллизации методом Бриджмена. Звездочками нанесены технологические режимы тестовых процессов кристаллизации, выполненных в настоящей работе и опубликованных в [120, 121].

В результате экспериментальных процессов ВНК, сопровождаемых математическим моделированием, в образцах Э2, Э3 получен структурно-морфологический переход и определены критические режимы его возникновения. Пример такого перехода, выявленного в образце Э3, дан на рисунке 7.10. Численные результаты моделирования кристаллизации образцов и сопоставления с данными их металлографического анализа сведены в таблицу 7.1.

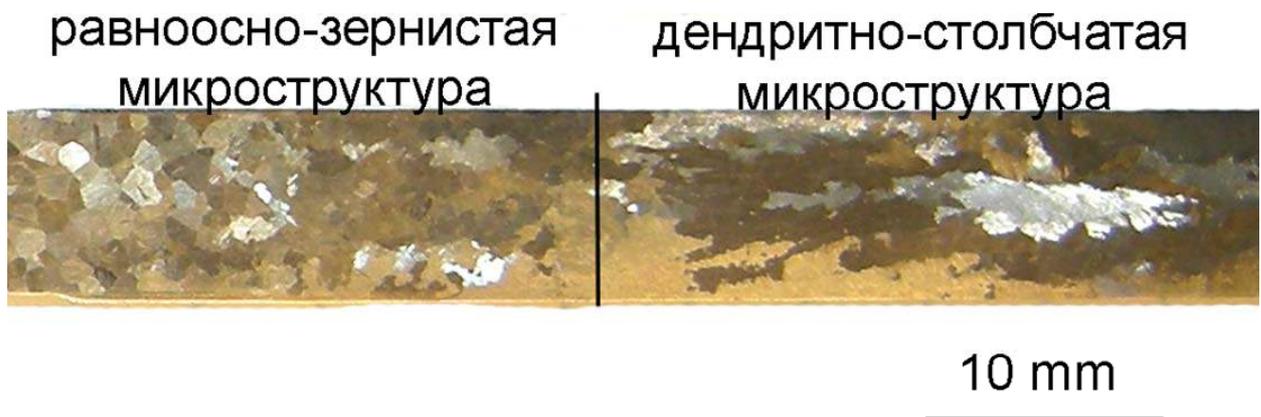


Рисунок 7.10 – Структурно-морфологический переход (СМП), выявленный в продольном сечении образца Э3 методом металлографии/оптической микроскопии. Граница раздела соответствует 130-й секунде кристаллизационного процесса по данным математического моделирования, представленным в таблице 7.1. Кристаллизация на рисунке происходила справа налево.

По данным таблицы 7.1 и аналогичным исследованиям установлено, что смена морфологического типа поликристаллической микроструктуры сплава Ti-46Al-8Nb (ат.%) происходит при хорошо воспроизводимых критических термодинамических условиях, формирующихся на фронте кристаллизации: при локальной скорости кристаллизации $(2.0 \div 2.3) \times 10^{-2}$ см/с и преобладающем локальном осевом градиенте температуры $13 \div 15$ °C/см. При этом фактор воздействия радиального градиента температуры на фронте кристаллизации должен быть сравнительно малым и не должен превышать $1/3 \div 1/2$ от значения осевого температурного градиента. Отметим также, что СМП происходит при

морфологически устойчивом вогнутом в расплав фронте кристаллизации, о чём свидетельствует отрицательный знак радиального градиента температур.

Таблица 7.1 - Результаты численного моделирования локальных тепловых условий на фронте кристаллизации в ростовых процессах Э2 и Э3 в сопоставлении с микроструктурой полученных образцов.

Текущее время кристаллизации, с	Расчётная координата изотермы ликвидус*, см	Скорость кристаллизации, см/с	Локальный осевой градиент температуры, °С/см	Радиальный градиент температуры** на позиции кристаллизационного фронта, °С/см	Экспериментально выявленная морфология микроструктуры образца
Образец Э2, исходные температуры нагревателей 1670-1640-1360 °С, скорость охлаждения 0.25 °С/с					
20	4.71	$5.72 \cdot 10^{-3}$	45.3	-6	Дендритно-столбчатая
30	4.66	$5.73 \cdot 10^{-3}$	44.4	-5.5	
130	3.94	$8.56 \cdot 10^{-3}$	29.3	+2	
170	3.57	$1.14 \cdot 10^{-2}$	22.3	+4	
210	3.06	$1.71 \cdot 10^{-2}$	17.7	-2	
240	2.54	$1.98 \cdot 10^{-2}$	15.3	-5	
260	2.17	$2.00 \cdot 10^{-2}$	13.3	-5.5	Граница дендритного роста
290	1.51	$2.29 \cdot 10^{-2}$	7.8	-5	Равнооснозернистая
300	1.22	$2.86 \cdot 10^{-2}$	5.1	-3	
310***	≈0.4	$4.00 \cdot 10^{-2}$	3.3	≈ (-3)	
Образец Э3, исходные температуры нагревателей 1690-1635-1395 °С, скорость охлаждения 0.33 °С/с					
20	4.66	$8.58 \cdot 10^{-3}$	46.6	-9.5	Дендритно-столбчатая
40	4.46	$1.14 \cdot 10^{-2}$	44.2	-7.5	
90	3.86	$1.43 \cdot 10^{-2}$	29.5	+1	
110	3.54	$1.71 \cdot 10^{-2}$	21.9	-3	
120	3.34	$2.00 \cdot 10^{-2}$	18.4	-5	
130	3.11	$2.29 \cdot 10^{-2}$	15.3	-6.5	Граница дендритного роста
140	2.83	$2.86 \cdot 10^{-2}$	12.9	-9	Равнооснозернистая
150	2.51	$3.14 \cdot 10^{-2}$	11.7	-9.5	
160	2.17	$3.43 \cdot 10^{-2}$	10.4	-10	
170	1.80	$3.71 \cdot 10^{-2}$	8.9	-10	
180	1.34	$4.57 \cdot 10^{-2}$	7.0	-8	
190***	≈0.5	$8.00 \cdot 10^{-2}$	3.4	≈ (-7)	

Примечания:

*Отсчёт от верхнего («горячего») торца образца.

** Отрицательные значения соответствуют вогнутому фронту кристаллизации (ось образца горячее, чем периферия), и наоборот, для положительных значений радиального градиента фронт выгнут в расплав.

*** Моделирование выполнено в предположении адиабатических тепловых условий на верхнем («горячем») торце образца.

Таким образом, режимы формирования первичной поликристаллической микроструктуры различного морфологического типа (дендритно-столбчатой и равноосно-зернистой) в слитках интерметаллического сплава Ti-46Al-8Nb следует считать установленными.

При докритических скоростях кристаллизации менее 2.0×10^{-2} см/с и текущем осевом градиенте температуры более 15 °C/см, в условиях малого радиального температурного градиента в слитках формируется дендритно-столбчатая микроструктура.

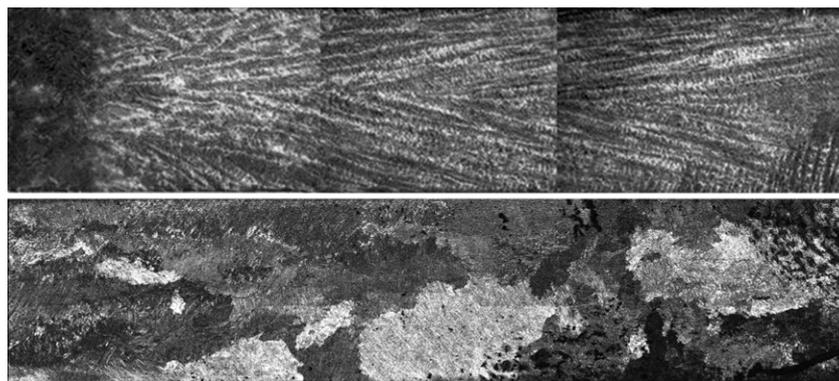
При сверхкритических скоростях кристаллизации более 2.3×10^{-2} см/с и текущем осевом градиенте температуры менее 13 °C/см, в условиях малого радиального температурного градиента в слитках формируется микроструктура равноосно-зернистого типа.

Определённые критические режимы СМП отмечены на диаграмме Лапина (рисунок 7.9) двумя центральными звёздочками. Как видим, они неплохо согласуются с данными, полученными на том же материале методом Бриджмена.

Установленные критические режимы кристаллизации можно использовать в качестве справочных данных при моделировании и проведении литейных процессов. Достижение приведённых численных оценок локальных температурных градиентов и скоростей движения кристаллизационного фронта крайне нежелательно при затвердевании материала в литейных формах для формирования однородной микроструктуры изделий.

7.3 Выращивание слитков Ti-46Al-8Nb с заданным типом первичной микроструктуры

После определения критических режимов СМП были выращены слитки с хорошо воспроизводимой структурой обоих типов – как столбчатой, так и гранулярной (близкой к равноосно-зернистой), рисунок 7.11. При этом эксперименты проводились с линейным осевым градиентом температуры и постоянной скоростью кристаллизации.



10 mm

Рисунок 7.11 - Дендритно-столбчатая (вверху) и гранулярная (внизу) микроструктура в продольных осевых сечениях образцов Ti-46Al-8Nb после их направленной кристаллизации в следующих режимах:

$$G_{ax}=45.3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}; V=5.7 \times 10^{-3} \text{ cm}/\text{c} \text{ и}$$

$$G_{ax}=5.1 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}; V=3.9 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{c}, \text{ соответственно}$$

Режимы выращивания этих образцов обозначены крайними экспериментальными точками (звёздочками) на рисунке 7.9, находящимися в полях формирования равноосной и дендритной структур СМП-диаграммы Лапина. Отметим, что диаграмма не даёт информации о размерных параметрах структуры, таких, как характерный диаметр d первичного поликристаллического зерна. Как видно из рисунка 7.11, при естественной нуклеации в расплаве Ti-46Al-8Nb высокой чистоты нам удалось получить лишь крупнозернистую гранулярную структуру с диаметром зерна порядка нескольких миллиметров.

Для формирования стабильной мелкозернистой микроструктуры равноосно-зернистого типа, целесообразно введение в расплав строго контролируемого количества специальных, высокоактивных с точки зрения инициации кристаллизационного процесса, центров кристаллизации (частиц-нуклеантов) N_c , которые смогут стать зародышами первичных кристаллитов, далее разрастающихся в равноосные зёрна. Для этой цели в работе предложено прецизионное легирование расплава бором, рассмотренное и опробованное в следующей главе.

Выводы по главе 7

Установлены зависимости между условиями кристаллизации и формированием первичных микроструктур различного типа в сплаве Ti-46Al-8Nb (ат.%), обоснована актуальность этих зависимостей для оптимизации литейных процессов.

В разделе 7.1 рассмотрены качественные представления о механизме формирования первичной микроструктуры поликристаллических зёрен при кристаллизации TiAl-интерметаллидов из собственных расплавов. Определены условия возникновения структурно-морфологического перехода (Columnar-to-Equiaxed Transition, CET) в образцах при ВНК с привлечением структурной диаграммы Ханта. В диаграмме микроструктурное состояние кристаллизующегося сплава характеризуется парой координат в пространстве (G_{ax} ; V). В зависимости от термодинамической истории, каждый микрообъём сплава формирует столбчатую или равноосно-зернистую микроструктуру первичных поликристаллов. Приведены расчётные и экспериментальные диаграммы для TiAl-сплавов, известные из литературы. В моделях в качестве критического параметра используется объёмная плотность естественных центров кристаллизации (нуклеантов) N_c в расплаве. Неопределённость оценки N_c и нестабильность этой величины в технологической цепочке является причиной расхождений между предиктивной теорией и практикой формирования микроструктуры сплавов.

В разделе 7.2 экспериментально определены критические режимы структурно-морфологического перехода для сплава Ti-46Al-8Nb с использованием метода ВНК с электронным управлением тепловым полем. Смена морфологического типа первичного зерна (рисунок 7.10) происходит при локальной скорости затвердевания $(2.0 \div 2.3) \times 10^{-2}$ см/с и осевом градиенте температуры $G_{ax} = 13 \div 15$ °C/см. При докритических значениях $V < 2.0 \times 10^{-2}$ см/с и текущем $G_{ax} > 15$ °C/см в слитках формируется столбчатая микроструктура. При сверхкритических значениях $V > 2.3 \times 10^{-2}$ см/с, $G_{ax} < 13$ °C/см формируется микроструктура равноосно-

зернистого типа.

В разделе 7.3 с применением установленных зависимостей выращены слитки с воспроизводимой структурой обоих типов (рисунок 7.11). При $G_{ax}=45.3$ $^{\circ}\text{C}/\text{см}$; $V=5.7 \times 10^{-3}$ $\text{см}/\text{с}$ получен материал с анизотропной столбчатой структурой. При $G_{ax}=5.1$ $^{\circ}\text{C}/\text{см}$; $V=3.9 \times 10^{-2}$ $\text{см}/\text{с}$ при естественной нуклеации в высокочистом расплаве удалось получить лишь крупнозернистую гранулярную структуру с диаметром зерна порядка нескольких миллиметров. С целью управления величиной N_c путём введения в расплав искусственных центров кристаллизации, предложено микролегирование расплава бором.

Результаты исследований, проведённых в главе, опубликованы в работах [120, 121].

Глава 8. МОДИФИКАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА Ti-46Al-8Nb ПРИ МИКРОЛЕГИРОВАНИИ БОРОМ В ПРОЦЕССЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В главе поставлены и проанализированы эксперименты по созданию мелкозернистой равноосной структуры в γ -TiAl интерметаллидах с использованием метода ВНК и введения контролируемого количества точечных затравок, инициирующих процессы локального зарождения первичной фазы и/или твердофазной трансформации $\beta \rightarrow \alpha$. Несмотря на использование борсодержащих лигатур (inoculants) в опытно-промышленных технологиях литья γ -TiAl-сплавов, многие аспекты их действия остаются невыясненными. В главе решались следующие задачи:

- исследование ре-преципитации боридов в расплавах TiAl с высоким содержанием ниобия при применении исходной лигатуры в форме диборида титана TiB₂;
- установление кристаллографической формы существования боридов в сплавах TiAl(Nb), химического состава боридных частиц и факторов, влияющих на их структурно-модифицирующую активность;
- исследование структурообразующего действия боридных частиц в условиях градиента температур при направленной кристаллизации γ -TiAl-сплавов.

8.1 Материалы, метод легирования, режимы кристаллизации

В качестве исходного базового сплава-прекурсора применялся состав Ti-46Al-8Nb (ат.%). В качестве легирующей добавки (шихты), содержащей бор, использовался микросталлический порошок диборида титана TiB₂ производства фирмы Kennametal-Sintec Inc. (www.kennametal.com), спецификация 12045-63-5, степень чистоты 4N, диаметр зерна 1-10 мкм. Направленная перекристаллизация образцов легированного бором материала

проводилась в трёхзонной кристаллизационной установке Nabertherm, спецификация печи представлена в таблице 5.1.

Кристаллизационные процессы выполнены в трубчатых тиглях из керамики Y_2O_3 . Микролегирование выполнялось металлургическим путём *in situ*. Навеска порошка TiB_2 , необходимая для создания модельной интерметаллической композиции с содержанием бора 2 ат.%, равномерно распылялась по внутренней поверхности трубчатого тигля так, чтобы микрочастицы фиксировались в порах и шероховатостях рельефа керамики. Тигель снаряжался стержнем исходного сплава Ti-46Al-8Nb, и помещался в тепловой узел установки. Поскольку частицы TiB_2 хорошо смачиваются расплавом, и имеют близкую к нему плотность (4.52 г/см^3), их седиментация в расплаве предполагалась незначительной.

Итоговый номинальный состав легированного бором материала, подтверждённый данными анализа, соответствует формуле Ti-44Al-7Nb-2B (ат.%). С целью корректного сравнения структуры сплавов до и после легирования бором, 4 кристаллизационных процесса Ti-44Al-7Nb-2B были проведены в режимах, в точности повторяющих режимы кристаллизации сплава-прекурсора (глава 7, рисунок 7.9). Сводная ведомость полученных образцов дана в таблице 8.1.

Таблица 8.1 - Режимы направленной кристаллизации и размерно-статистические параметры микроструктуры Ti-44Al-7Nb-2B (ат.%), описанные нормальным распределением Гаусса.

Номер образца (эксперимента)	Режимы направленной кристаллизации		\bar{d} , мкм	σ , мкм
	G_{ax} , °C/см	V , см/с		
1	5.1	3.9×10^{-2}	120.8	26.3
2	13.0	2.3×10^{-2}	122.4	23.8
3	15.0	2.0×10^{-2}	119.8	25.2
4	45.3	5.7×10^{-3}	125.1	27.1

8.2 Методы и алгоритм анализа слитков Ti-44Al-7Nb-2B

Аналитические методики применялись на продольных шлифах, подготовленных механической полировкой алмазной пастой с величиной зерна 1 мкм. Химическое травление шлифов, предназначенных для электронно-зондового анализа, не применялось.

Для получения 3D-изображений боридных частиц в стравленном слое применялось глубокое травление шлифов реактивом Келлера (*Keller's etchant*) состава $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF} = 15:3:1$ (объёмн.).

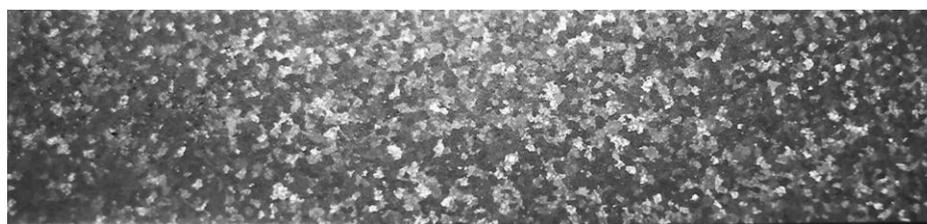
Образцы анализировались на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM6610, оборудованном системой комбинированной электронной дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) *AztecSynergy*, и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). EDX применялась для предварительной идентификации выявленных в матрице сплава микрочастиц. В случае выявления характеристических рефлексов Ti и B, все борсодержащие соединения из Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) и базы данных EBSD рассматривались как потенциально возможные фазы для идентификации. Окончательная идентификация кристаллографических фаз выполнялась с использованием электронной базы данных пакета *Aztec*.

Метод EDX имеет фундаментальные ограничения в связи с низкой чувствительностью при количественном определении лёгких элементов, включая бор. Поэтому, впервые в мировой практике исследований в данной области, для количественного элементного анализа боридных частиц в матрице была применена Оже-спектроскопия. Она выполнена на базе установки PHI-680 Physical Electronics Auger Nanoprobe Analyser (США) с энергией первичного электронного пучка 10 кэВ, его диаметром 40 нм, в условиях вакуума $8 \cdot 10^{-10}$ Торр. Для предварительной очистки поверхности анализируемых частиц от адсорбированных атомов применялась ионная пушка Ar^+ , 1 кэВ со скоростью травления 5 нм/мин. Травление производилось до полной стабилизации уровней сигнала всех детектируемых элементов. Микрочастицы TiB_2 высокой чистоты,

используемые в качестве легирующей шихты, применялись для калибровки спектрометра РНІ-680 как эталон для количественного определения Ti и В.

8.3 Микроструктура слитков Ti-44Al-7Nb-2В и её толерантность к режимам кристаллизации

Микроструктура всех направленно-закристаллизованных слитков Ti-44Al-7Nb-2В получена полностью равноосно-зернистой вне зависимости от режимов ВНК, во всём диапазоне применённых значений температурного градиента G_{ax} . Рисунок 8.1 демонстрирует общий вид микроструктуры типичного образца.



10 mm

Рисунок 8.1 – Общий вид тонкодисперсной равноосно-зернистой микроструктуры, выявленной в образце Ti-44Al-7Nb-2В. Данные оптической микроскопии низкого разрешения.

Кристаллизация протекала слева направо.

Сопоставительный анализ общей (макроскопической) структурной картины экспериментального образца базового сплава Ti-46Al-8Nb (рисунок 7.11б), и образца Ti-44Al-7Nb-2В с дополнительным легированием бором (рисунок 8.1), свидетельствует о кардинальной смене структуры материала с гранулярной крупнозернистой на равноосную мелкозернистую в процессе ВНК при внесении искусственных гетерогенных центров кристаллизации – боридных частиц в расплав.

На рисунке 8.2 дано сравнение модифицированной тонкодисперсной микроструктуры Ti-44Al-7Nb-2В с исходным «сырым» материалом Ti-46Al-8Nb до его микролегирования бором и направленной кристаллизации.

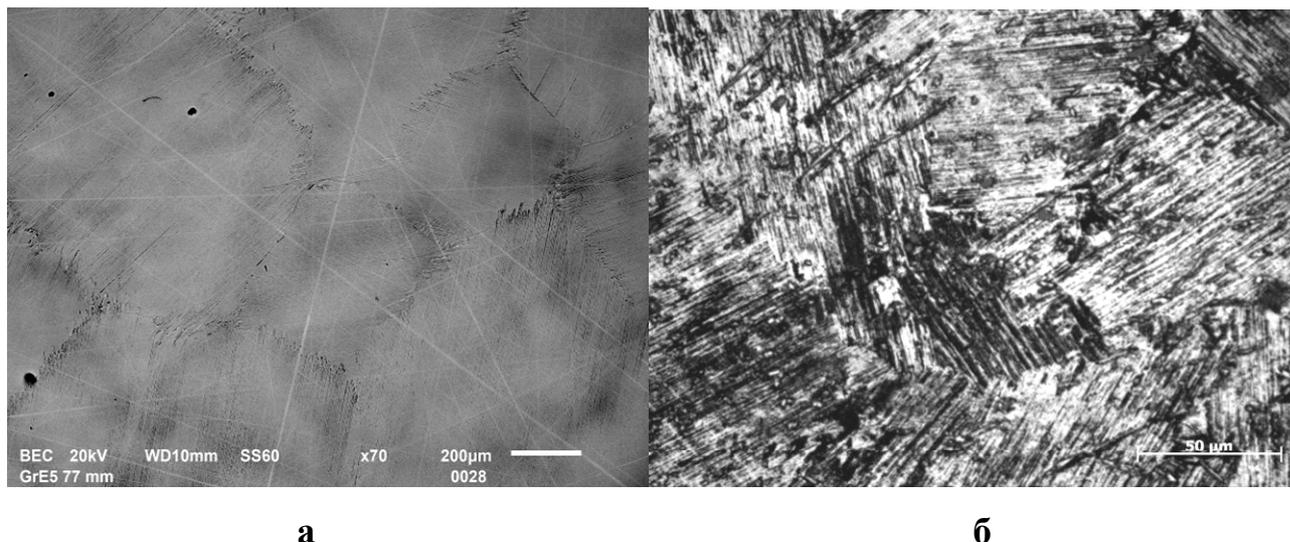


Рисунок 8.2 –

(а) Микроструктура литого сплава-прекурсора Ti-46Al-8Nb (ат.%) с размером ламельных колоний 500-1000 мкм по данным РЭМ;

(б) микроструктура сплава Ti-44Al-7Nb-2В (ат.%), полученного при легировании прекурсора диборидом титана в процессе направленной кристаллизации. Видны границы раздела ламельных колоний, характерные размеры которых составляют $d=50-100$ мкм. Данные оптической микроскопии.

Модифицированная тонкодисперсная микроструктура характеризуется малым разбросом поперечных размеров (диаметров) структурных зёрен, в контрасте РЭМ имеющих совершенную равноосную форму (рисунок 8.3). Каждое зёрно в своих границах представляет собой полностью заполненную ламелями $\gamma+\alpha_2$ текстурированную колонию. Это видно на рисунке 8.2б.

Некоторое различие в оценках размерных параметров зёрен на рисунках 8.2б и 8.3 объясняется разной физической природой выявляемых границ. Метод оптической микроскопии выявляет металлургические границы интерметаллических фаз, в том числе ламельных колоний после травления. Метод РЭМ в большей степени чувствителен в данных образцах к ликвации примеси Nb, имеющей наивысшую атомную массу среди элементарных компонентов сплава. Ниобий в расплавах TiAl имеет коэффициент

распределения $k_0^{Nb}=1.05$ (таблица 5.3), формируя светлый контраст в центре растущего структурного зерна по сравнению с его границами.

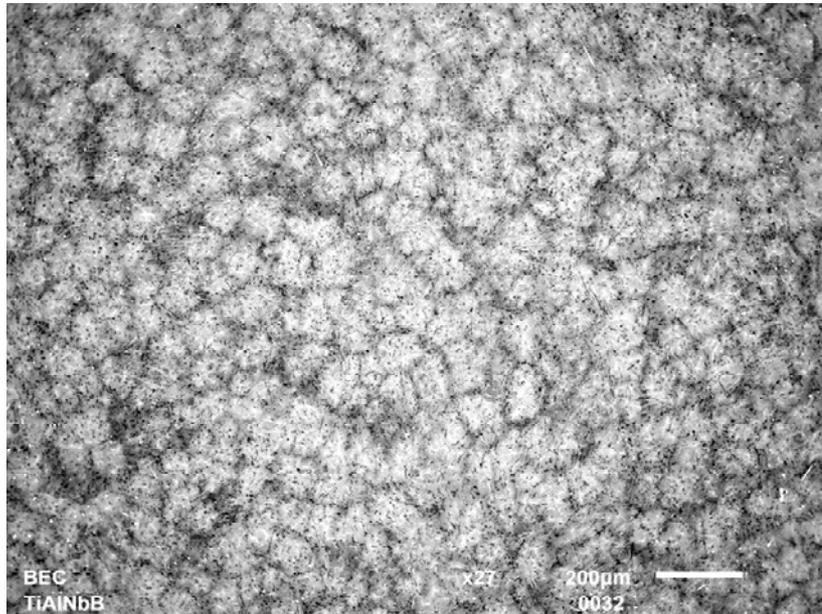


Рисунок 8.3 – Тонкодисперсная изотропная равноосно-зернистая микроструктура, выявленная в образце Ti-44Al-7Nb-2B (№1, таблица 8.1) методом РЭМ.

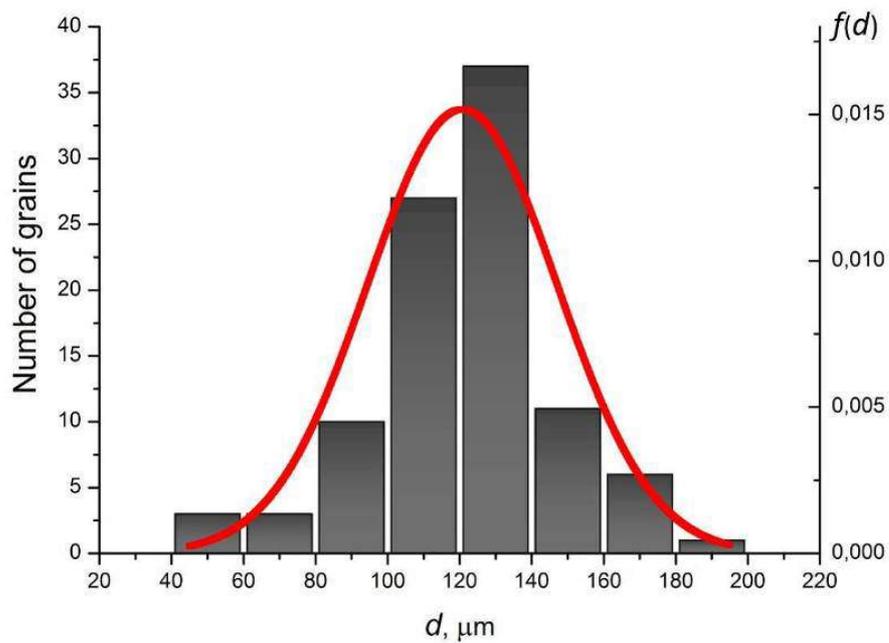


Рисунок 8.4 - Экспериментальная гистограмма распределения микроструктурных зёрен по диаметру для образца Ti-44Al-7Nb-2B, полученная путём компьютерного анализа микроскана (рисунок 8.3), и аппроксимированная гауссианой.

Экспериментальная гистограмма распределения микроструктурных зёрен по диаметру хорошо описывается для каждого образца нормальным статистическим законом Гаусса (рисунок 8.4):

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d-\bar{d})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (8.1),$$

где $f(d)$ - плотность вероятности распределения диаметра зерна d ; \bar{d} - среднее значение диаметра зерна по образцу или позиция медианы кривой Гаусса; σ - среднеквадратическое отклонение величины d , а σ^2 - её дисперсия. В данном примере аппроксимация гауссианой оценивает средний диаметр зерна d для Ti-44Al-7Nb-2В, равный 120.8 мкм со среднеквадратическим отклонением $\sigma=26.3$ мкм, т.е. $\frac{2}{3}$ от общего количества структурных зёрен имеют диаметр между 110 и 130 мкм.

Параметры гауссианы, полученные из анализа изображений растровой электронной микроскопии, даны для каждого из экспериментальных образцов в таблице 8.1. Из таблицы следует, что размерно-статистические характеристики гранулярной структуры очень близки для всех 4-х слитков Ti-44Al-7Nb-2В независимо от их кристаллизационных режимов. Следовательно, легирование бором является единственным фактором, влияющим на дисперсность первичного зерна в рамках применённой технологии затвердевания сплава. Нормальный статистический закон распределения зёрен по диаметру отражает вероятностный характер зарождения зёрен на бориде и статистически-конкурентный характер их последующего роста и укрупнения.

Таким образом, в разделе показано, что легирование В является эффективным фактором создания из расплавов материалов на основе TiAl с изотропной структурой в широком диапазоне толерантности тепловых (термических) параметров кристаллизационного процесса. В частности, целевое легирование бором приводит к исчезновению структурной чувствительности интерметаллических сплавов TiAl-Nb к градиенту температур, использованному при направленной кристаллизации в диапазоне от 5 до 45 °С/см (таблица 8.1).

Легирование бором в концентрации 2 ат.% приводит к уменьшению среднего размера структурного зерна на порядок величины.

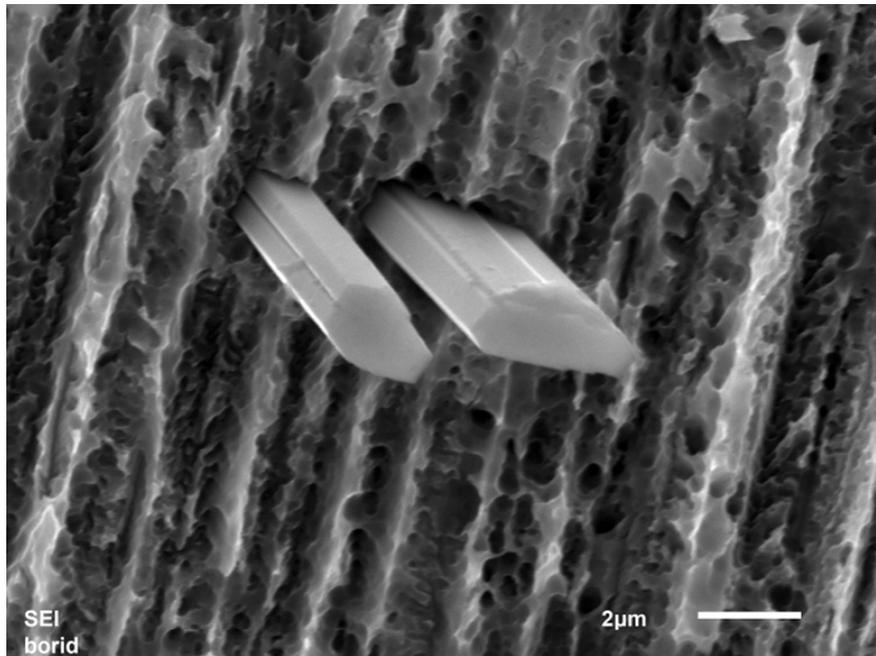
8.4 Характеризация боридных микропреципитатов в матрице сплава

Результаты химического анализа типичного боридного микрокристалла, выделенного в матрице направленно-закристаллизованного сплава, представлены на рисунках 8.5а,б. Аналогичные результаты анализа исходной лигатуры TiB_2 даны на рисунках 8.6а,б. Попарное сравнение соответствующих изображений РЭМ и Оже-спектров на рисунках 8.5, 8.6 свидетельствует о том, что анализируемые частицы различаются и по морфологии, и по составу. В то время как фактический состав исходной боридной лигатуры в точности соответствует стехиометрической формуле TiB_2 , отношение содержаний Ti, Nb и B в высаженной частице-нуклеанте близко к 1:1:2, соответственно, если пренебречь малыми количествами межузельных фоновых примесей углерода и кислорода. Наиболее подходящей формулой для боридного микропреципитата является $(Ti,Nb)B$, что свидетельствует об образовании нового сложного боридного соединения (фазы) после полного растворения легирующей добавки TiB_2 и последующей ре-преципитации в Nb-содержащем расплаве в процессе направленной кристаллизации. Как видно на рисунке 8.5а, микрочастицы преципитата растут в матрице сплава в виде монокристаллических призматических стержней.

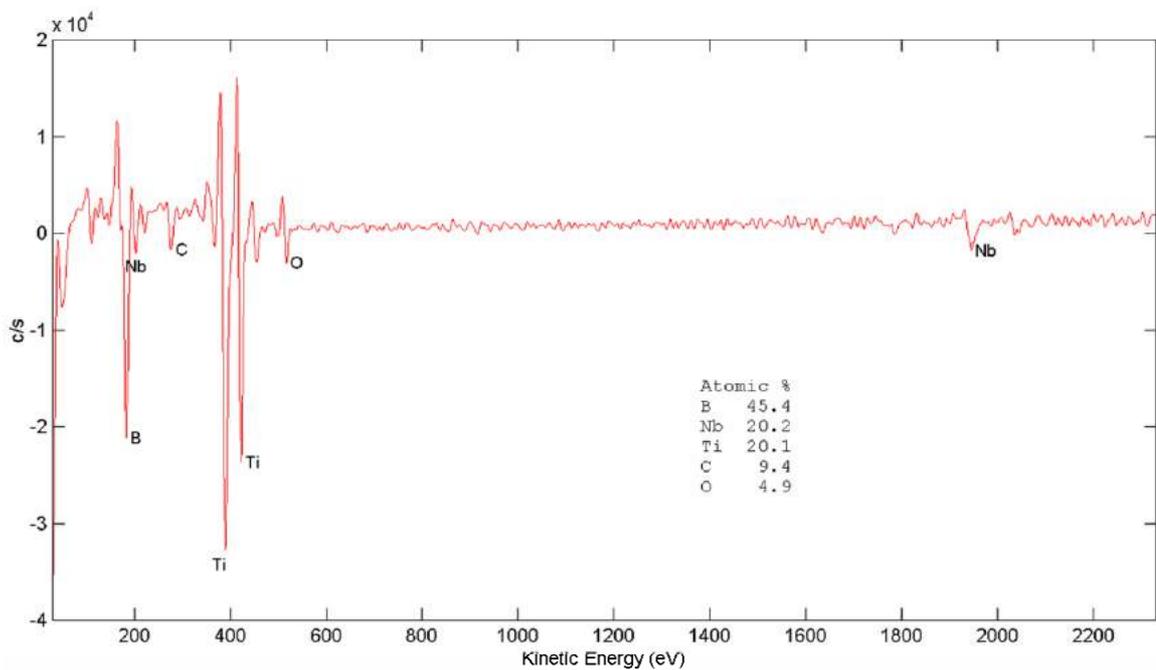
На рисунке 8.7а,б представлены исходная и индексированная картина Кикучи-линий, соответственно, полученные при кристаллографическом анализе такого микропреципитата методом EBSD, который характеризует исследуемый объект как моноборид титана TiB с орторомбической монокристаллической структурой типа B27, символом Пирсона oP8 и пространственной группой симметрии $Pnma$ (аналог FeB).

В итоге, с учётом данных Оже-спектрометрии, природа частиц-нуклеантов в борсодержащем сплаве Ti-44Al-7Nb-2B, легированном TiB_2 определена как

твёрдый раствор на основе моноборида TiB с эквивалентным замещением атомов Ti атомами Nb в узлах металлической (титановой) подрешётки.

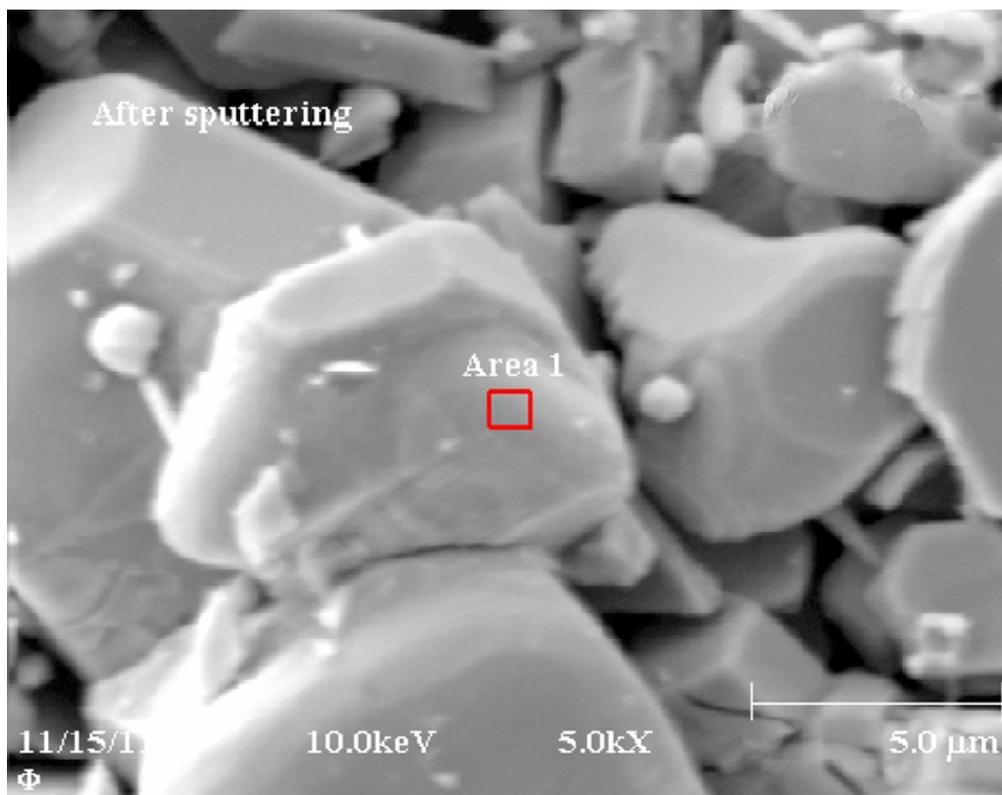


а

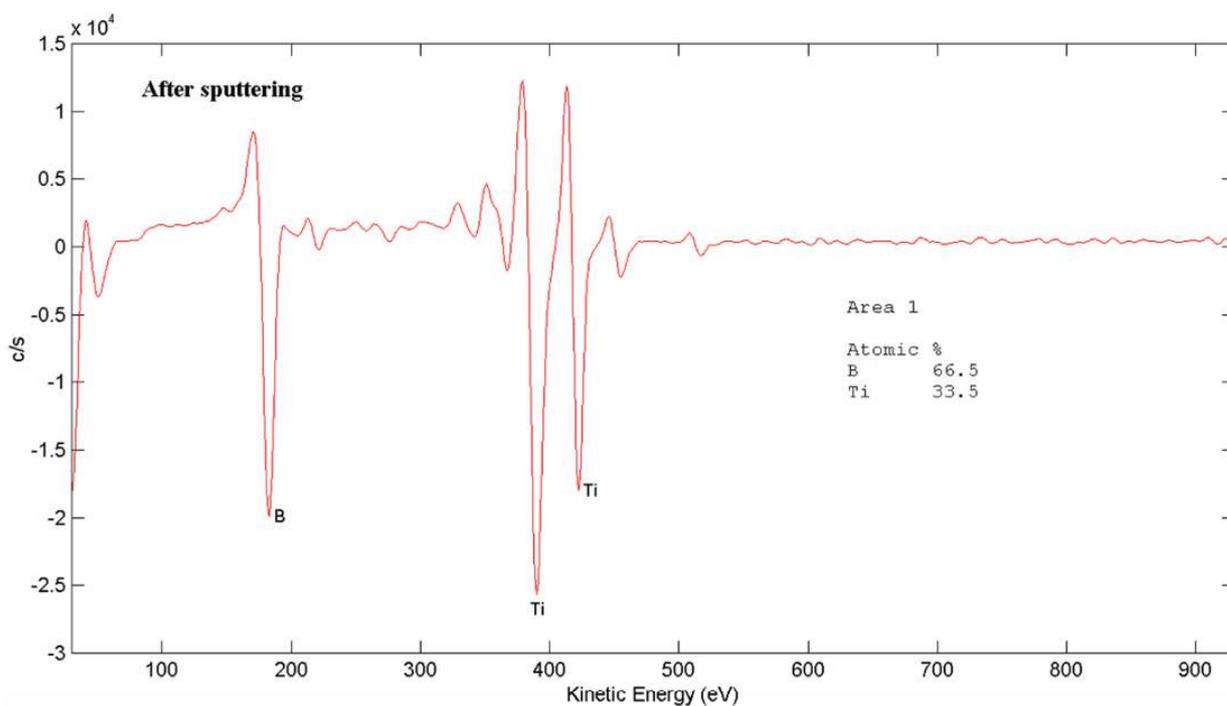


б

Рисунок 8.5 - Трёхмерное изображение РЭМ боридных микропреципитатов-нуклеантов (Ti,Nb)B, выделившихся в матрице сплава Ti-44Al-7Nb-2B при его направленном затвердевании (а) и Оже-спектр одного из них с определённым элементарным составом (б).



a



б

Рисунок 8.6 – (а) Изображение РЭМ микрокристаллического порошка TiB_2 , использованного в качестве лигатуры, с индикацией ионно-протравленной области (Area 1); (б) Оже-спектр этой области с определённым элементным составом.

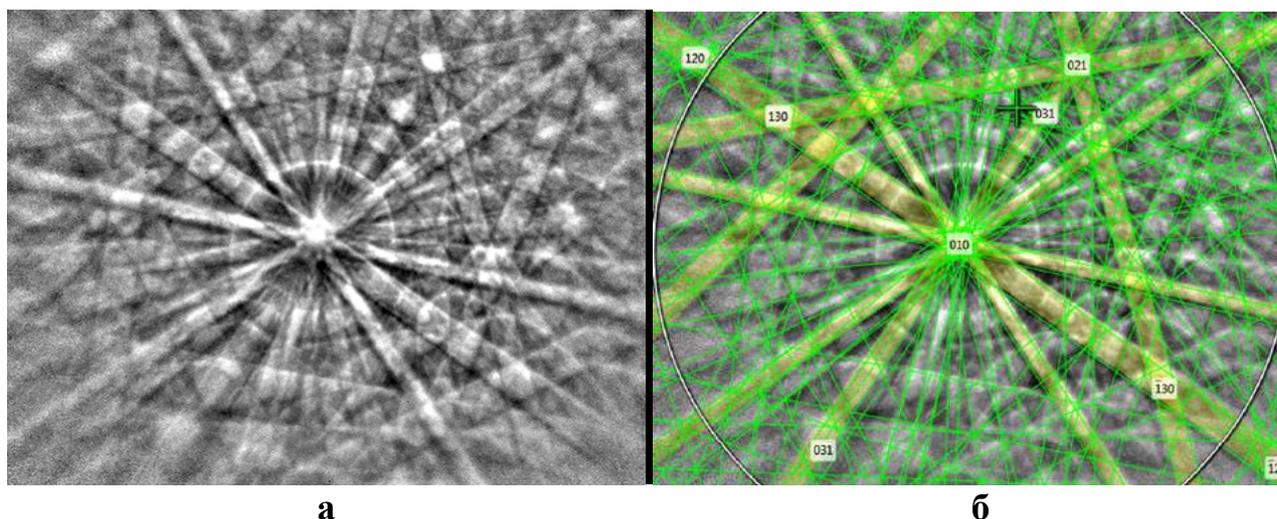


Рисунок 8.7 - Исходные (а), и индексированные (б) Кикучи-линии, полученные при анализе одного из боридных микропреципитатов, изображённых на рисунке 8.5а методом дифракции обратно-рассеянных электронов (electron backscatter diffraction, EBSD).

8.5 Обсуждение экспериментальных результатов

Известно, что природа борсодержащих преципитатов в TiAl-интерметаллидах зависит от состава сплавов: легирующие добавки с большим сродством к бору, такие как Nb, W и Ta изменяют преобладающую форму боридов титана с TiB_2 на TiB в похожих условиях литья [70]. Заметим, что наши результаты хорошо согласуются с данными работ [70, 71], где природа боридов была также определена как монобориды на основе TiB в литых образцах TiAl-интерметаллидов, сильно легированных Nb. Интересно, однако, что в работах [72, 73] похожие (но морфологически имеющие ленточную форму) боридные преципитаты были индексированы методом EBSD как монобориды ниобия NbB (имеющие структуру B_f , символ Пирсона oC8, пространственную группу симметрии $Cmcm$, № 63 в базе данных NIST) при применении 1 ат.% или даже меньшего уровня легирования бором в сплавах Ti-44Al-8Nb-1B и Ti-43Al-8Nb-0.2C-0.2B. Necht [73] с соавторами предположила, что добавка ниобия к сплавам TiAl, содержащим бор приводит к стабилизации метастабильной структуры oC8 (B_f) моноборида титана вместо структуры oP8 (B27).

На самом деле, прямой количественный анализ состава борсодержащих частиц-нуклеантов никогда систематически не выполнялся в зависимости от условий отвердевания и состава сплавов. Стоит упомянуть, однако, что Cheng [72] и Hu [70] в своих работах грубо оценивали соотношение Ti/Nb в преципитатах на основе TiB как 3:1 в сплавах с генерализованным составом Ti-44Al-8Nb-xB ($x=0.3\div 1.0$ ат.%) по данным анализа EDX. Наши работы представляют первую попытку применения Оже-спектроскопии для подобных исследований. Похоже, что Nb способен формировать твёрдые растворы замещения в фазе TiB по схеме $TiB + Nb \rightarrow Ti_{(1-x)}Nb_xB$ в широком диапазоне концентраций Ti, Nb, вплоть до полного замещения $TiB \rightarrow NbB$. Монобориды TiB и NbB имеют сходную орторомбическую структуру и близки к изоморфным соединениям. Степень замещения (и, следовательно, кристаллографическая морфология и габитус выпадающих в матрице сплава частиц) зависит от концентраций Nb, B в расплаве, тепловых и кинетических режимов затвердевания сплава.

Выдвинутая гипотеза важна с практической точки зрения, поскольку микрочастицы моноборидов (Ti, Nb)B с различным соотношением Ti/Nb обладают разной поверхностной энергией [193] и, таким образом, в расплавах могут проявлять различную эффективность нуклеации (активность действия в качестве точечных затравок твёрдой фазы). Это обстоятельство надо учитывать при разработке возможных принципов управления параметрами первичной микроструктуры Nb-содержащих сплавов TiAl, и оно может быть предметом дальнейшего детального исследования.

В соответствии с классической теорией нуклеации (зародышеобразования), формирование устойчивого твёрдофазного ядра-зародыша зависит от конкуренции между движущей силой фазового перехода «жидкость-твёрдая фаза» (объёмной свободной энергии) и энергией, требуемой для создания новой межфазной поверхности. Энергетический барьер для нуклеации на гетерогенном субстрате может быть представлен как [194]:

$$\Delta G_n^0 = \left(\frac{16\pi}{3} \right) \left(\frac{\omega^3}{\Delta S_f \cdot \Delta T^2} \right) f(\theta), \quad (8.2)$$

где ω – удельная энергия формирования новой межфазной поверхности, ΔS_f – энтропия плавления, ΔT – переохлаждение относительно температуры ликвидус и θ – угол смачивания между жидкой фазой и частицей гетерогенного субстрата. В соответствии с этой формулой, энергетический барьер для нуклеации (затравления) при неизменном переохлаждении может быть снижен при уменьшении угла смачивания гетерогенной затравки, который зависит от межфазной энергии расплава и зарождающейся твёрдой фазы. Таким образом, повышается вероятность события (элементарного акта) затравления. В этой связи, эффективность (способность) микро-кристаллов (Ti,Nb)В к гетерофазной нуклеации зёрен β (Ti) может зависеть от степени замещения Ti/Nb в затравках, поскольку θ зависит от относительного количества атомов Nb, выходящих на поверхность активной грани.

Для оценки эффективности действия боридных затравок рассмотрим литературные данные по зависимостям диаметра структурного зерна от содержания бора в сплавах, близких по содержанию основных компонентов к нашей экспериментальной модельной композиции. Эти данные представлены в таблице 8.2.

Как следует из таблицы 8.2, увеличение содержания бора выше 1 ат.% не приводит к дальнейшему уменьшению диаметра структурного зерна (повышению степени дисперсности структуры сплава).

По оценке, проведённой по данным РЭМ, объёмная плотность частиц моноборидов (Ti,Nb)В в наших образцах Ti-44Al-7Nb-2В составляет $\sim 10^4$ см⁻³, и только 5-10 процентов от этого числа проявляют нуклеационную активность. Активные бориды хорошо распознаются на микросканах, располагаясь в центральной части структурного зерна – ламельной колонии (рисунок 8.5б). В результате конкурентного роста зародившихся зёрен неактивные бориды в итоге оттесняются к межгранулярным границам. В качестве примера рисунок 8.8 иллюстрирует, как любые неактивные частицы – (Ti,Nb)В и Y₂O₃ –

аккумулируются в окрестностях тройного межгранулярного стыка ламельных колоний. Колонии на рисунке легко различимы по разным относительным направлениям ламелей в них. Механические включения Y_2O_3 (обозначено стрелкой на рисунке 8.8.) легко распознаются методом EDX, и происходят от термохимической эрозии тигельной керамики в расплаве TiAl [197]. Эти частицы никогда не проявляют нуклеационной активности.

Таблица 8.2 – Влияние уровня легирования примесью бора (0-2 ат.%) на микроструктуру сплавов TiAl(Nb,B) после их кристаллизации.

Состав сплава, ат.%	Размер структурного зерна, мкм	Структура боридных преципитатов	Технология кристаллизации слитка	Ссылки
Ti-44Al-8Nb	>1500 850-1500	— —	ВНК, управляемое тепловое поле литьё, тестовые пробы \varnothing 20 мм	[121], глава 7 [69]
Ti-44Al-8Nb-0.25B	300-350	нет данных	литьё, тестовые пробы \varnothing 20 мм	[69]
Ti-44Al-8Nb-0.5B	200-220	нет данных	литьё, тестовые пробы \varnothing 20 мм	[69]
Ti-44Al-8Nb-1B	200 70 50-150 50-130	нет данных преобладает B_f B27 нет данных	литьё, тестовые пробы \varnothing 20 мм плазменно-дуговая, слитки 0.8 кг плазменно-дуговая, слитки 25-50 кг плазменно-дуговая, слитки 50 кг	[69] [72] [70, 136, 195] [196]
Ti-44Al-7Nb-2B	110-130	B27	ВНК, управляемое тепловое поле	настоящая глава 8

Судя по малой фракции активных частиц (Ti,Nb)B (что означает низкую вероятность наступления событий затравления), и по отсутствию эффекта измельчения структурного зерна при увеличении содержания бора выше 1 ат.% (см. таблицу 8.2), можно предположить, что замещение Ti ниобием в преципитатах TiB приводит к снижению их нуклеационной способности. Это заключение верно, если измельчение структуры происходит в результате гетерогенного затравления первичных β (Ti)-зёрен в расплаве.

Между тем, на сегодняшний день в научном сообществе нет единой точки зрения по поводу механизма увеличения дисперсности структуры (grain

refinement) интерметаллидов TiAl при легировании бором. Общеизвестно, что размер зерна в литых сплавах TiAl(B) сильно зависит от содержания алюминия. В соответствии с оценками работы [70], при снижении концентрации Al с 50 до 44% диаметр зерна может быть уменьшен с 300 до 50 мкм при том же уровне содержания бора в расплаве и аналогичных условиях литья. Известно, что все сплавы, представленные в таблице 8.2, имеют близкий про-перитектический состав и кристаллизуются по простой однофазной схеме с образованием первичной фазы $\beta(\text{Ti})$.

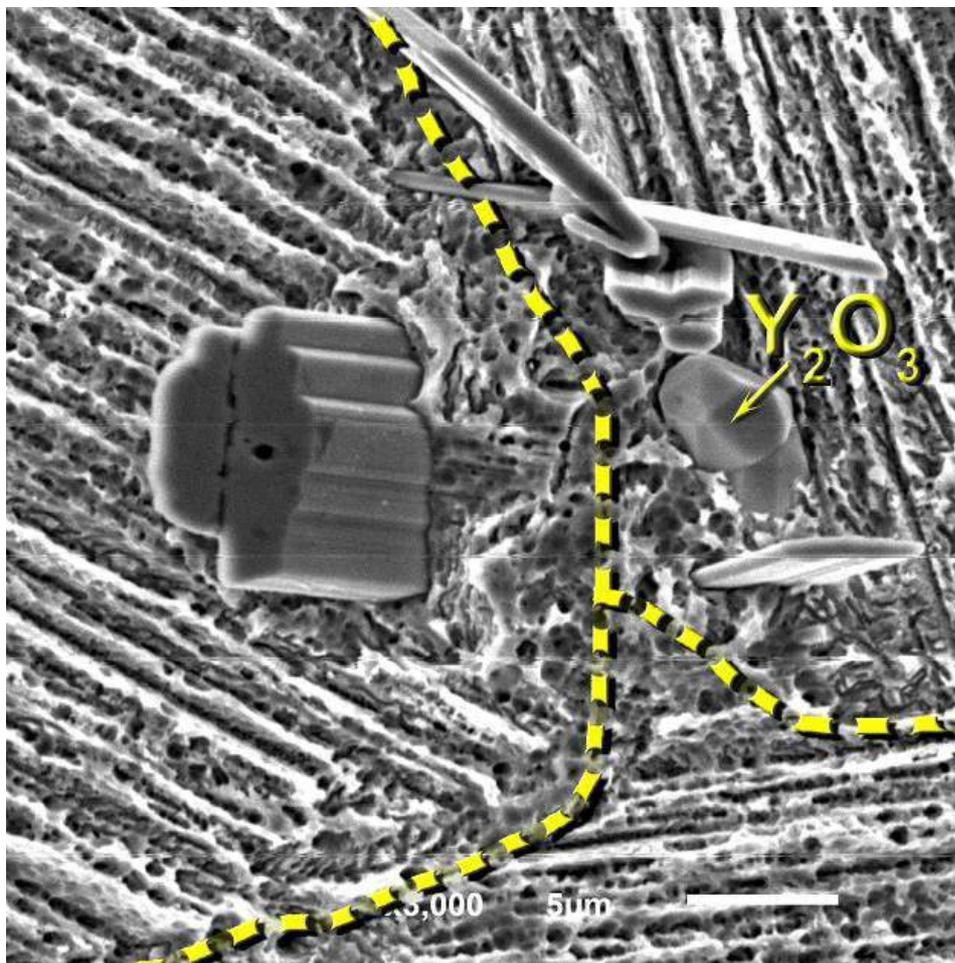


Рисунок 8.8 - Аккумуляция неактивных преципитатов $(\text{Ti,Nb})\text{B}$ и механических включений Y_2O_3 в окрестностях тройного стыка зёрен (ламельных колоний) сплава Ti-44Al-7Nb-2B. Границы зёрен схематически отмечены штриховой линией на микроскане РЭМ.

Как экспериментально установлено в работе [198], в сплавах Ti-45Al-xB (где $x=0.3\div 0.8$ ат.%) бориды выпадают из расплава при температуре выше ликвидус, т.е. перед появлением $\beta(\text{Ti})$ -фазы. В соответствии с результатами кристаллизации производного состава Ti-44Al-8Nb-1B, легированного Nb, преципитация боридов начинается из расплава или совместно, или непосредственно после первичной β -фазы [199]. Поэтому сегодня остаются актуальными две гипотезы. Cheng [72] объясняет эффект тонкодисперсности поликристаллического зерна эффектом нуклеации (зарождения) первичной фазы $\beta(\text{Ti})$ на боридах в про-перитектических TiAl-сплавах, легированных бором до уровня 1 ат.% и выше, руководствуясь классическим критерием структурно-морфологического перехода, рассмотренным нами в главе 7. Этот критерий работает достаточно хорошо в случае сильно легированных (1 ат.% бора и выше) про-перитектических сплавов. Действительно, легирование бором до 1 ат.% приводит к сильному ограничению роста β -дендритов в режиме столбчатого роста в направленно-кристаллизующихся сплавах, приводя к образованию более тонких дендритов по сравнению со сплавами, не содержащими бор [200]. Однако, механизм измельчения зерна в случае низких концентраций легирующего бора связан с диспергированием не первичной фазы $\beta(\text{Ti})$, а скорее α -фазы, особенно в сплавах перитектических составов по основным компонентам [71, 73]. Роль бора в диспергировании структуры таких сплавов заключается в твёрдофазном затравлении α -фазы в момент разрушения β при высокотемпературных твёрдотельных трансформациях [199]. Как считают авторы работы [71], измельчение зерна происходит при трансформациях $\beta \rightarrow \alpha$, причём такие трансформации существенно облегчены энергетически с участием боридных точечных затравок.

Независимо от этого, скорость затвердевания сильно влияет на эффект измельчения зерна в номинально β -кристаллизующихся сплавах, в основном из-за неравновесной междендритной сегрегации и образования перитектической α -фазы в переходной двухфазной (mushy) зоне. Добавка 1 ат.% бора приводит к нуклеации перитектической α при высоких скоростях кристаллизации (порядка

10^2 °C/c), и к нарушению кристаллографического ориентационного соответствия Блэкбурна между родительской β - и образованной из неё α -фазой [201]. В заключение, влияние бора на фазовые трансформации и измельчение зерна отслежено при твердотельных термообработках сплавов, независимо от их кристаллизации [74, 75, 202].

Резюмируя обзор отметим, что никто на сегодняшний день не может предсказать или предварительно рассчитать ожидаемую эффективность борсодержащих лигатур на практике. Весьма вероятно, что действие боридных преципитатов многопланово; каждый предполагаемый механизм формирования тонкозернистой микроструктуры не является единственным и универсальным, а действует с различным относительным вкладом при различных составах TiAl-сплава и условиях его кристаллизационного процесса.

Эта точка зрения изложена в последнем по времени тематическом обзоре Dawei Hu - ведущего специалиста IRC Birmingham по применению боридов в TiAl [203] - содержащем ссылки на работы диссертанта. Полученные в диссертационной работе результаты действительно свидетельствуют о различных механизмах инициированного боридами диспергирования фазовой структуры в интерметаллидах TiAl. В сильно легированных бором сплавах на основе TiAl(Nb) монобориды (Ti,Nb)B действуют как затравки первичной фазы β (Ti) в расплаве. В системе TiAl(Nb,Cr,Zr) они проявляют активность в низкотемпературной области фазовой диаграммы $\alpha_2+\gamma$. Здесь они являются центрами твердотельного зарождения фазы α_2 -Ti₃Al, что подробно рассмотрено в главе 9.

Из-за многоплановой и труднопредсказуемой структурообразующей активности боридов в γ -TiAl бор, вероятно, является не лучшей легирующей добавкой для надёжного управления микроструктурой этих сплавов. Идеальная примесь-кандидат на роль структурного модификатора должна предсказуемо, избирательно и эффективно диспергировать зарождающуюся β -фазу в кристаллизационном процессе. В связи с этим отметим работу Birmingham с соавторами [204], доказывающую, что наиболее мощным модификатором-

измельчителем β -зерна в титановых сплавах является бериллий. Показано, что Ве способен активировать фоновые, «спящие» (обладающие скрытой потенциальной активностью, “semi-potent”) центры кристаллизации, всегда содержащиеся в базовом титане промышленной чистоты. Значительное диспергирование β -зерна достигается в литой системе Ti-Ве уже при содержании Ве 0.05 масс.%. Литература по поведению бериллия в TiAl-сплавах практически отсутствует, и по сведениям диссертанта легирование Ве никогда не применялось для модификации структуры этих сплавов. Теоретические исследования влияния Ве на структуру и механические свойства TiAl, исходя из первых квантовомеханических принципов ограничивают максимальный уровень бериллиевого легирования четырьмя атомными процентами [205]. Однако, Nonaka с соавторами установили в работе [206], что предел растворимости Ве в TiAl меньше 0.1 ат.%, и его превышение ведёт к образованию неизвестной тетрагональной фазы эвтектического типа с соотношением элементов Ti:Al:Ве=4:3:3.

Таким образом, применение следовых количеств Ве может быть рекомендовано к опробованию в качестве способа диспергирования β -зерна. В этой связи модельная композиция сплава Ti-44Al-8Nb-(0.3÷0.5)В-(0.05÷0.1)Ве (ат.%) достойна внимания в качестве «нулевого приближения» для экспериментального синтеза, исследования микроструктуры, свойств и возможной разработки. Есть основания полагать, что бериллий послужит независимым активатором затравочной способности первичных боридов в β -фазе, которые выпадают из расплава выше температуры ликвидус согласно данным [198].

Выводы по главе 8

1. Гранулярная микроструктура сплава Ti-46Al-8Nb (ат.%) диспергирована при внесении диборида титана в направленно-кристаллизующийся расплав. В результате получена совершенная равноосно-зернистая микроструктура слитков

Ti-44Al-7Nb-2B (at.%) со средним диаметром зёрен 120 мкм, малым разбросом их размерных характеристик и высокой толерантностью к изменениям кристаллизационных режимов. Легирование бором в концентрации 2 ат.% приводит к уменьшению размера структурного зерна на порядок величины.

2. Установлено, что лигатура TiB_2 растворяется в расплаве с последующей преципитацией частиц сложных боридов, действующих как случайно распределённые точечные центры кристаллизации для зарождения зёрен твёрдой фазы. Объёмная плотность преципитатов в образцах составляет $\sim 10^4 \text{ см}^{-3}$.

3. Методами электронной микроскопии, EBSD и прямого Оже-спектрального микроанализа состава доказано, что новообразованные преципитаты являются стехиометрическими моноборидами $(Ti,Nb)B$ с орторомбической кристаллической структурой типа B27, символом Пирсона oP8, пространственной группой симметрии $Pnma$ и эквиатомным замещением атомов Ti на Nb в узлах титановой подрешётки.

4. Сформулирована 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. Микрочастицы $(Ti,Nb)B$ 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, увеличивая количество неактивных боридных частиц.

5. Легирование следовыми количествами (менее 0.1 ат.%) примеси Be предложено для повышения эффективности зарождения ультрамелкозернистой структуры β -Ti на стадии кристаллизации.

Результаты исследований, описанных в главе, опубликованы в работах [120, 121, 207].

Глава 9. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ β -СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СПЛАВОВ СЕМЕЙСТВА $\text{TiAl}(\text{Nb,Cr,Zr})\text{B,La}$

9.1 Принципы дизайна экспериментального сплава с использованием системы $\text{TiAl}(\text{Nb,Cr,Zr})$

В работе решалась задача создания перспективного экспериментального сплава на основе γ -TiAl, в составе которого присутствует стабилизированная $\beta/\text{B2}$ -фаза, с целью последующего исследования возможностей инженерии структуры и свойств такого трёхфазного материала при боридном легировании и кристаллизации/отжиге в высоком градиенте температур.

За аналог была принята сбалансированная по физико-механическим свойствам композиция Ti-43.5Al-4Nb-1Mo (ат.%), разработанная в Германии/Австрии, широко запатентованная и применяющаяся в турбинных лопатках инновационного двигателя Pratt & Whitney 1100G-JM (см. раздел 1.8 литобзора). Разработка класса β -стабилизированных TNM-сплавов является логичным продолжением и развитием инженерии интерметаллидов на основе системы TiAl-Nb, высоколегированной ниобием. Исходная идея их создания состоит в замене части упрочняющей примеси Nb в сплавах семейства Ti-(42-47)Al-8Nb на переходные металлы, сильнее стабилизирующие первичную β -фазу, чем ниобий. Применение такого легирования трансформирует диаграмму состояния системы, расширяя фазовую область первичной β -фазы в сторону Al, см. рисунок 1.42а в сравнении с рисунком 4.5а. В частности, это позволяет «отодвинуть» перитектику ($\beta+\alpha$) дальше от пути фазовых трансформаций сплава, и исключить его структурную чувствительность к небольшим колебаниям концентрации Al. Как показано в главе 6, такая чувствительность расплава Ti-46Al-8Nb, номинально кристаллизующегося по однофазной схеме $L \rightarrow \beta$, может привести к структурно-композиционной макронеоднородности и отбраковке слитка.

β -стабилизирующую эффективность легирующих элементов принято упрощённо выражать так называемым «Al-эквивалентом», показывающим, насколько в процентном отношении сдвигается граница фазовых β/α полей в квазибинарном разрезе по сравнению с двойной диаграммой Ti-Al при добавлении 1 ат.% данного элемента. «Al-эквивалент» положителен для β -стабилизирующих, и отрицателен для α -стабилизирующих примесей. Значения «Al-эквивалента» для некоторых примесей приведены в таблице 9.1 по данным [24].

Таблица 9.1 – Значения «Al-эквивалента» для некоторых примесей в TiAl.

C	Si	Cr	V	Nb	Ta	Mo	Re	W
-4.2	-2.8	+0.1	+0.3	+0.3	+0.3	+0.6	+0.8	+1.0

Как видим из таблицы, молибден является сильным β -стабилизатором, однако он тяжелее Nb (что увеличивает плотность сплава), и заметно ухудшает коррозионную стойкость TiAl [208, 209], что является одним из недостатков сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo.

Хром как альтернатива Mo также стабилизирует β -фазу, улучшает пластичность γ -TiAl, увеличивая степень металличности химической связи в позициях замещения Ti, улучшает коррозионную стойкость сплавов, измельчает зернистость β -фазы [208-210]. Cr значительно легче ниобия, но требует более высоких уровней легирования для аналогичных трансформаций фазовой диаграммы. Вместе с тем, это хорошо изученная и зарекомендовавшая себя примесь, успешно применяемая в сплавах General Electric (GE 47-2-2, 48-2-2) в составе TiAl-лопаток двигателя GE9x-1B (см. введение в диссертационную работу).

По мнению диссертанта, недооцененным легирующим элементом в технологии алюминидов титана является цирконий. Его «Al-эквивалент» такой же, как у ниобия, но сам элемент легче Nb. Помимо расширения β -фазового поля, Zr расширяет ещё и $(\alpha+\beta)$ -область за счёт сужения α -поля фазовой диаграммы

[15] (см. рисунок 1.8 в литобзоре, глава 1). Это полезный эффект, целенаправленно достигаемый разработчиками при дизайне диаграмм TNM-сплавов, см. диаграмму Ti-43.5Al-4Nb-1Mo на рисунке 1.42а. Минимальная температурная протяженность α -области в пути фазовых трансформаций сплава (а в идеале, полное отсутствие α -поля в этом пути) означает уменьшение среднего диаметра α -зерна и малый диаметр итоговой колонии ламелей ($\gamma+\alpha_2$). Цирконий повышает стойкость γ -TiAl к окислению благодаря формированию плотного слоя смешанных огнеупорных оксидов ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$) на его поверхности [128].

При создании нового экспериментального сплава, ориентированного на прикладное промышленное применение, необходимо также обеспечить его патентную чистоту. Система TiAl(Nb,Cr,Zr) в этом отношении является новой, не разработанной и не защищённой патентами. Таким образом, это перспективная область применения поисковых исследований.

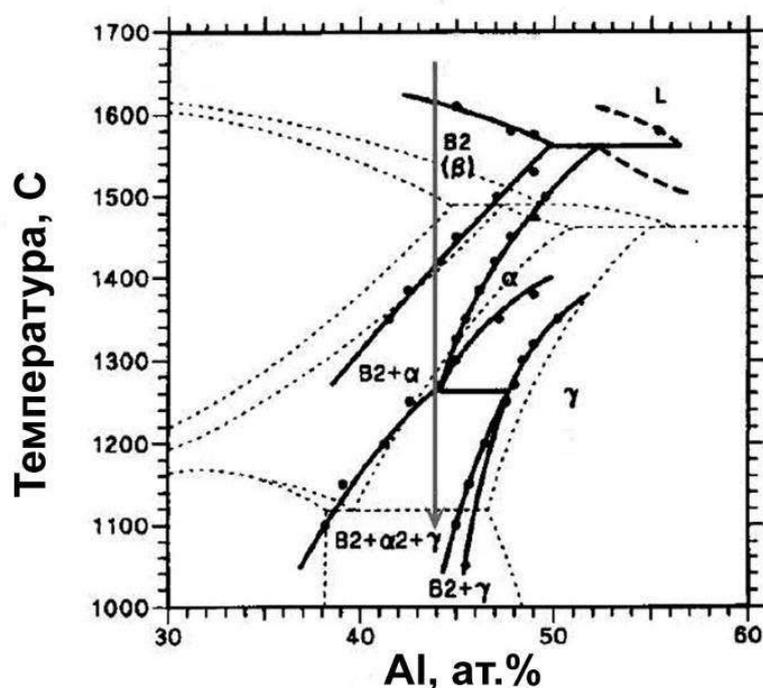


Рисунок 9.1 – Расчётная псевдобинарная политемпературная диаграмма Ti-xAl-5Nb-3Cr-1.5Zr, где стрелкой показан путь фазовых трансформаций сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr. Пунктиром дана реперная диаграмма Ti-Al.

С учётом вышесказанного, номинальный состав экспериментального β -стабилизированного сплава, принятого к разработке, был определён как Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (ат.%). Его следует рассматривать как улучшенный прекурсор (Ti-46Al-8Nb) с применением более лёгких β -стабилизаторов Cr, Zr при уменьшении концентрации Nb, и сниженным до 44 ат.% содержанием Al для более устойчивой реализации однофазной β -кристаллизационной схемы. Аналогом нового сплава, с похожей схемой фазовых трансформаций, является Ti-43.5Al-4Nb-1Mo (ат.%).

На рисунке 9.1 приведена псевдобинарная политермическая диаграмма системы Ti-xAl-5Nb-3Cr-1.5Zr (ат.%) [211], рассчитанная с применением пакета ThermoCalc, где стрелкой отмечен путь фазовых трансформаций сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr. Эта диаграмма была принята за основу в дальнейшей работе.

9.2 Принципы и цели микролегирования системы TiAl(Nb,Cr,Zr) гексаборидом лантана LaB₆

Новизной работы является опробование комплексной лигатуры гексаборида лантана LaB₆ вместо шихты TiB₂ при микролегировании базового β -содержащего сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr. При планировании экспериментов предполагалось, что LaB₆ благодаря удачной стехиометрической формуле будет проявлять при растворении в расплаве TiAl(Nb,Cr,Zr) не только активность микроструктурного модификатора дисперсности, но и заметное геттерирующее действие, приводящее к удалению фоновой примеси растворённого кислорода из кристаллизуемого слитка. Известно, что редкоземельные лантаноиды обладают сильным химическим сродством к кислороду. Впервые эффект внутреннего геттерирования межзельного кислорода в синтезированном сплаве был обнаружен в США и опубликован в работе [212] при металлургическом легировании расплава TiAl другим элементом семейства лантаноидов, а именно эрбием (Er). В работах ВИАМ применялась примесь гадолиния [137] (таблица 1.10).

При выборе лигатуры LaB_6 принималось во внимание относительная дешевизна и доступность этого реактива на мировом рынке, а также предполагаемый комплексный характер его действия в сплавах TiAl , позволяющий достигнуть двойного эффекта в упрощенном технологическом процессе легирования.

При расчёте количества вносимой лигатуры в расплав, предполагался уровень легирования модельных сплавов $\text{TiAl}(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Zr})\text{B}, \text{La}$ бором, не превышающий 1 ат. %.

9.3 Изготовление сплавов семейства $\text{TiAl}(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Zr})\text{B}, \text{La}$

Синтез экспериментальных сплавов семейства $\text{TiAl}(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Zr})\text{B}, \text{La}$ выполнен в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины соавторами диссертанта Е.А. Аснисом, Н.В. Пискун и И.И. Статкевичем. Применён метод электронно-лучевой плавки чистых компонентов (металлов) с промежуточной ёмкостью [213]. Промежуточная ёмкость служит для рафинирования, усреднения химического состава и удаления включений. Принципиальная схема процесса приведена на рисунке 9.2.

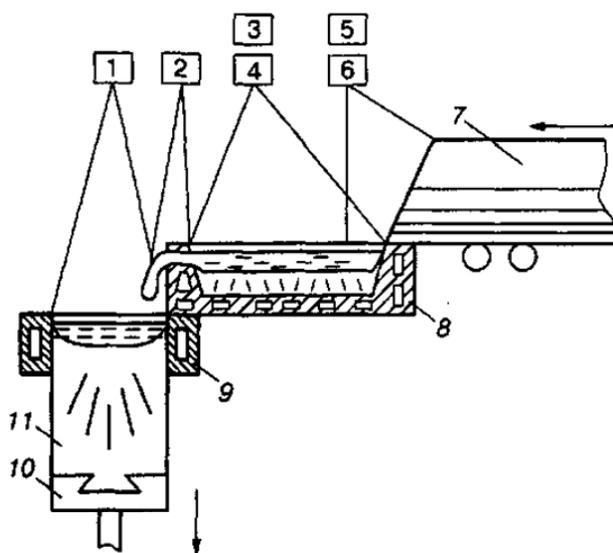


Рисунок 9.2 - Схема электронно-лучевой плавки с промежуточной емкостью:

1–6 – электронные пушки; 7 - расходуемая заготовка; 8 - промежуточная емкость; 9 - кристаллизатор; 10 - поддон; 11 - слиток.

В электронно-лучевую установку загружали исходную шихту в виде прутков технически чистого титана, алюминия, ниобия, циркония и хрома. После загрузки установку вакуумировали. Затем шихтовую заготовку сплавляли в промежуточную емкость. При её переполнении жидкий отстоявшийся расплав начинает поступать в медный водоохлаждаемый кристаллизатор. В процессе плавки применяли кристаллизатор цилиндрической формы с внутренним диаметром 165 мм, который оснащен вертикально перемещаемым поддоном.

При проведении экспериментальных плавов осуществлялся контроль технологических параметров: скорости плавки, питающего тока лучевых пушек и величины ускоряющего напряжения. Значения ускоряющего напряжения и тока лучей регулировались оператором, а скорость плавки - скоростью подачи заготовки в зону плавки. После плавки слиток находился в камере в условиях вакуума до полного его охлаждения. В таблице 9.2 приведены параметры процесса выплавки.

Таблица 9.2 - Параметры процесса выплавки слитков $\text{TiAl}(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Zr})\text{B}, \text{La}$.

Общая мощность электронно-лучевого нагрева	60 кВт
Мощность нагрева кристаллизатора	15 кВт
Скорость плавки	65 кг/ч

В работе применялось микролегирование LaB_6 со степенью чистоты 99.9 % производства фирмы Sigma-Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/241857>). Лигатура вводилась в шихту в виде предварительно подготовленных цилиндрических прессовок диаметром 11.5 мм, полученных прессованием в специальной пресс-форме из исходного порошка LaB_6 . Готовые прессовки помещали в тонкостенную ниобиевую трубку диаметром 12 мм для исключения прямого влияния электронного луча на гексаборид лантана и возможности его испарения.

В итоге проведено три процесса синтеза слитков, условия которых отличаются варьированием уровня легирования образцов бором: при содержании бора 0% (базовый сплав); 0.4 и 1.0 ат.% с применением коррозионно-стойких легирующих элементов Cr и Zr.

В результате плавок получены три слитка TiAl-интерметаллидов со следующими номинальными составами (в атомных %):

1. Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (базовый сплав);
2. Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La;
3. Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La.

Слитки имели цилиндрическую форму, диаметр 165 мм и массу 15 кг каждый (рисунок 9.3).

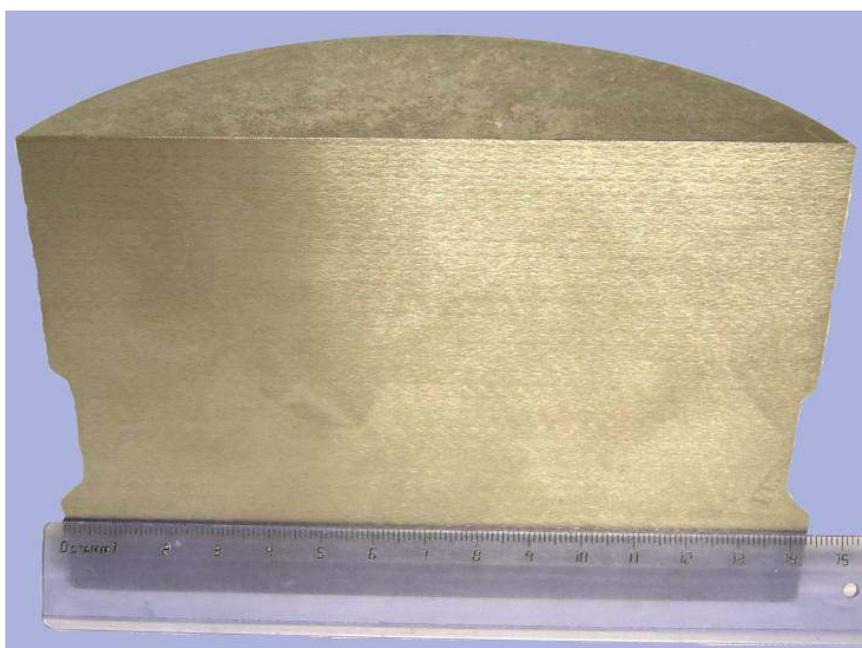


Рисунок 9.3 - Половина слитка Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, полученного методом электронно-лучевой плавки с промежуточной ёмкостью. Вертикальный срез демонстрирует гомогенность сплава и отсутствие макродефектов – литейных пор, непроплавленных металлических включений и др.

9.4 Структура и фазовый состав сплавов

Микроструктура, полученная по данным РЭМ в образце базового сплава без легирования бором, приведена на рисунке 9.4. Она характеризуется смешанным типом сформированных зёрен, в некоторых областях имеющих грубый гранулярный характер и соседствующих с областями формирования вытянутых фазовых составляющих столбчатого типа. Из микроскана хорошо видно, что сплав трёхфазный: серый цвет соответствует преобладающей фазе γ -TiAl, тёмно-серый контраст – α_2 -Ti₃Al, и светлые области – это стабилизированная β -фаза (B2). Неконтролируемая микроструктура «сырого» (as-cast) сплава обусловлена различными условиями охлаждения материала в локальных областях отливки: по оценкам технологов ИЭС им. Патона скорость охлаждения сплава при затвердевании изменяется в поперечном сечении слитка в пределах от 1.3 °C/с (в центре) до 3.0 °C/с (на периферии).

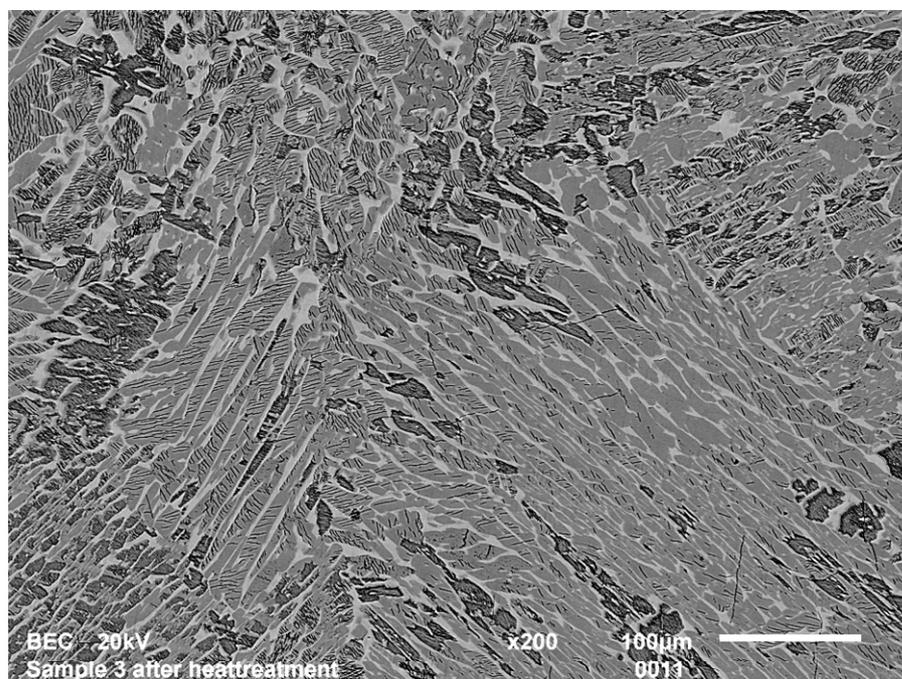


Рисунок 9.4 - Микроструктура образца Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr ат.%, выявленная методом РЭМ.

По мере последовательного увеличения содержания бора 0→0.4→1.0 ат.% наблюдается выраженный эффект уменьшения усреднённых размеров

структурных составляющих сплава (формирование более тонкодисперсной структуры), что показано на рисунках 9.5 и 9.6.

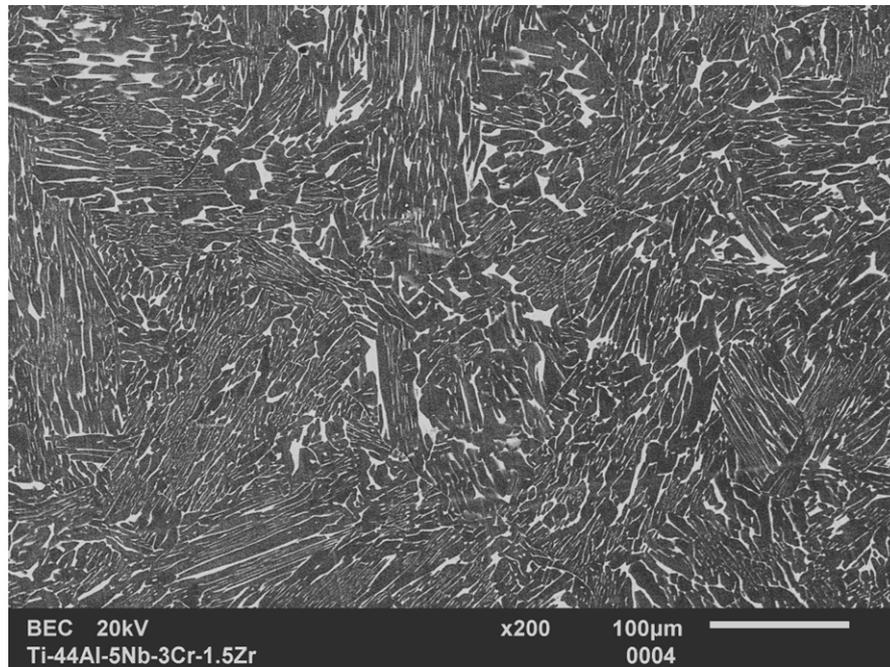


Рисунок 9.5 - Микроструктура образца Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La ат.%, выявленная методом РЭМ. Структурный тип материала можно охарактеризовать как переходный от грубой гранулярной к равноосно-зернистой структуре при низком содержании бора (0.4 ат.%).

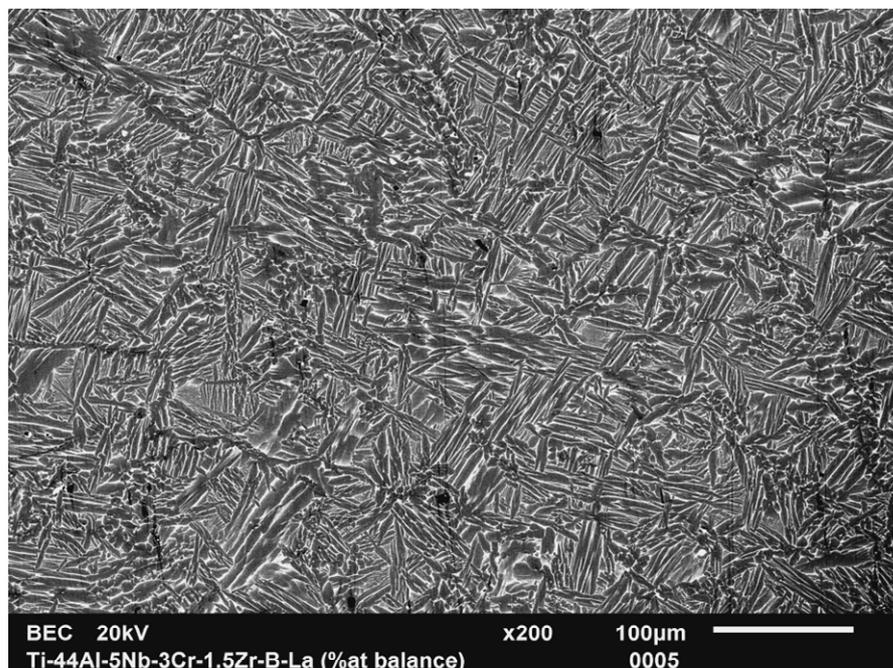


Рисунок 9.6 - Микроструктура Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La ат.%, выявленная методом РЭМ.

Характерный размер структурных составляющих (областей с изотропной морфологией) может быть достаточно условно оценен как 500-1000 мкм для базового сплава и 100-300 мкм для сплава, содержащего 0.4 ат.% бора. С увеличением концентрации бора до 1 ат.% наблюдается формирование структуры «паркетного» типа. На изображениях РЭМ видно, что фаза α_2 оформлена в виде структурных (псевдо-)ламелей, которые в основном заполняют внутренние области первичных зёрен и пронизывают объёмно-преобладающую матрицу γ -TiAl фазы. Для сплава TiAl(Nb,Cr,Zr)-1B-0.17La распределение структурных зёрен по их диаметру (размерно-статистическая диаграмма) изображено на рисунке 9.7.

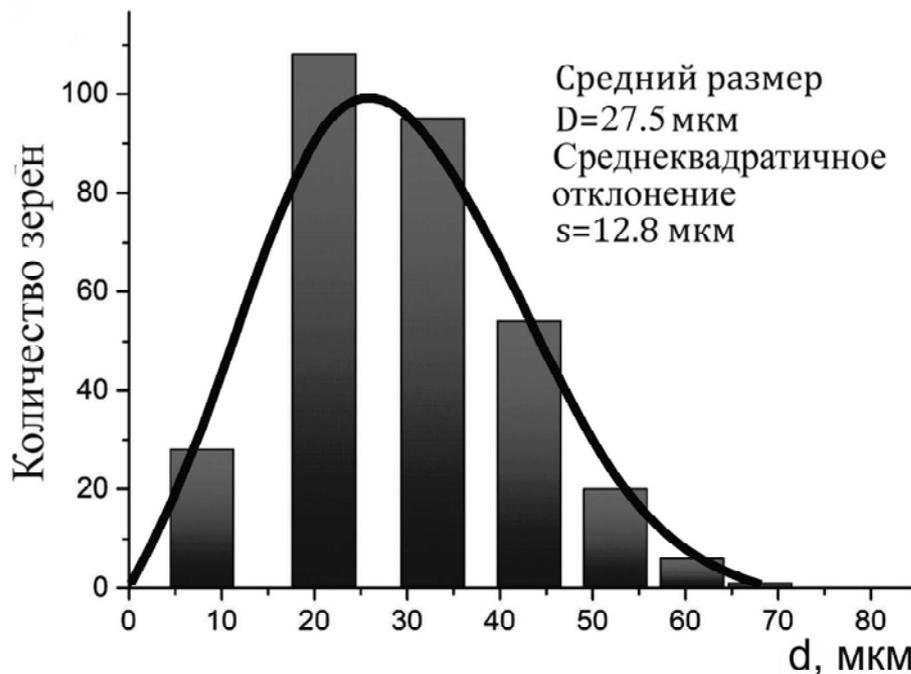


Рисунок 9.7 – Функция распределения структурных зёрен сплава Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-1B-0.17La (ат.%) по диаметру, полученная при анализе изображения на рисунке 9.6.

Средний диаметр зерна в TiAl(Nb,Cr,Zr)-1B-0.17La составляет ≈ 30 мкм при содержании бора 1 ат.%. Это свидетельствует о том, что нуклеационная эффективность боридов здесь гораздо выше, чем в сплаве Ti-44Al-7Nb-2B (рисунок 8.4).

На рисунке 19 представлены рентгенодифракционные спектры образцов базового сплава TiAl(Nb,Cr,Zr) (а) и TiAl(Nb,Cr,Zr)-1B-0.17La (б) с легированием

LaV₆. В обоих образцах основные интерметаллические фазы γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al доминируют; в базовом сплаве обнаруживается ещё присутствие кубической фазы β (Ti)/B2, в полном соответствии с данными растровой электронной микроскопии (рисунок 9.4). Тем не менее, фаза β (Ti)/B2 не была выявлена при анализе борсодержащего образца. Вместо неё на дифрактограмме присутствуют слабые рефлексы, вероятнее всего принадлежащие следам моноборида титана (TiB) орторомбической структуры B27.

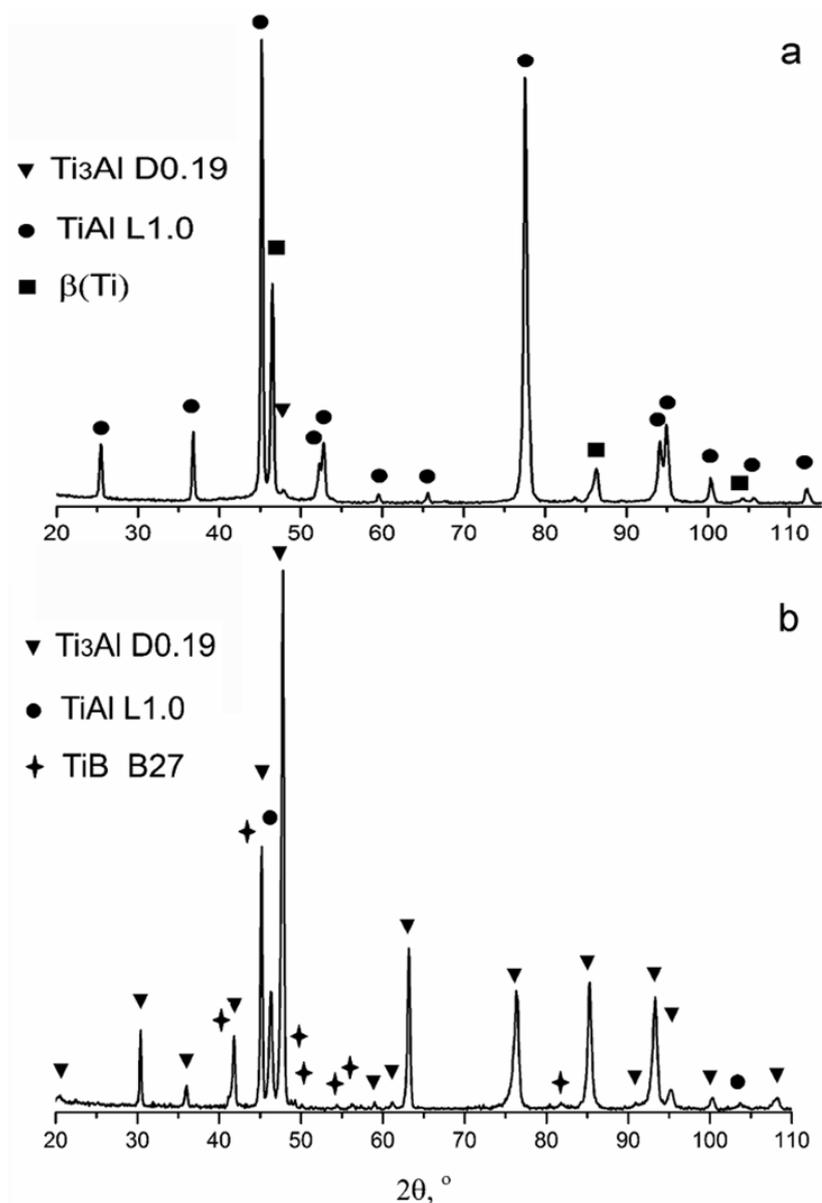


Рисунок 9.8 – Рентгеновские дифрактограммы, полученные на образцах Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (а) и Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La (б) с идентификацией обнаруженных кристаллографических фаз.

9.5 Характеризация боридов и особый механизм их структурно-модифицирующего действия в сплавах TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La

В отличие от «точечных» боридов системы TiAl(Nb)B, в слитках системы TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La бориды выявляются на микросканах РЭМ в виде длинных волокнообразных (или ленточных, ribbon-like в англоязычной литературе) образований (рисунки 9.9, 9.10).

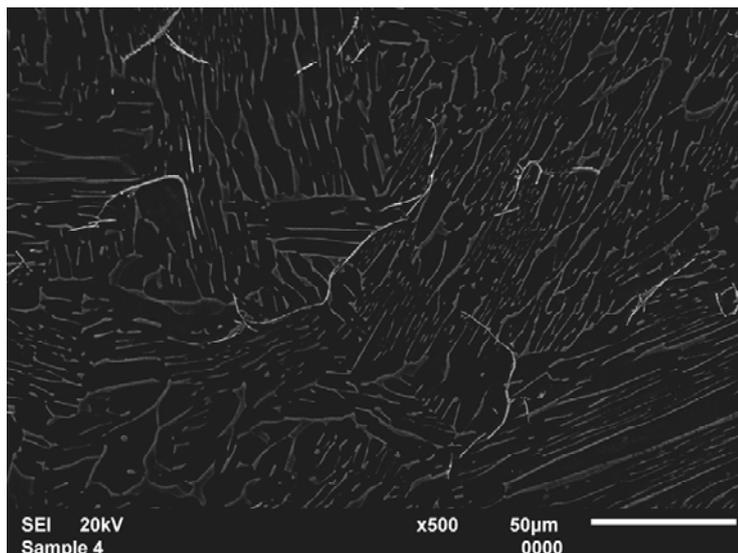


Рисунок 9.9 - «Волокна» боридов в матрице сплава Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La.

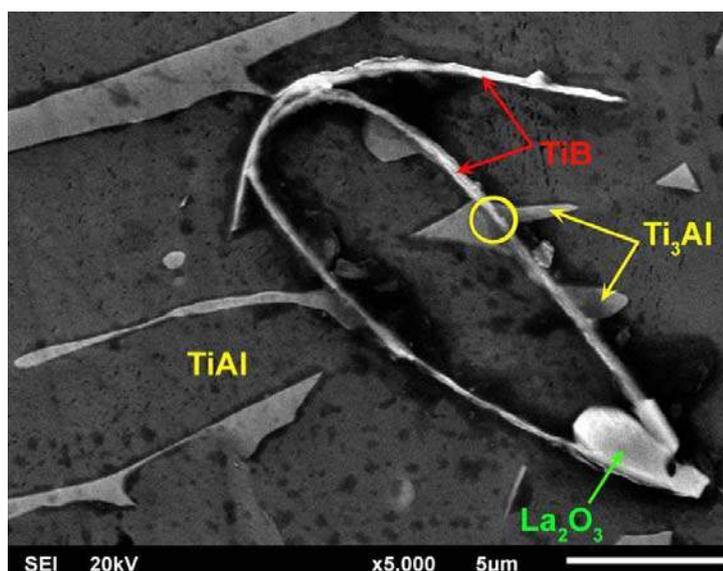


Рисунок 9.10 - Замкнутая петля, образованная тремя удлинёнными боридными колониями в сплаве Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La. Кружком отмечен механизм формирования тонкой микроструктуры сплава – позиция зарождения ламелей Ti₃Al на бориде и их прораствание через область основной γ-TiAl фазы.

Несмотря на морфологические отличия боридных частиц от микропреципитатов, образованных в сплавах с легированием TiB_2 , кристаллографический анализ определяет их также как монобориды TiB (аналог FeB) с орторомбической монокристаллической структурой типа B27, символом Пирсона oP8 и пространственной группой симметрии Pnma (рисунок 9.11).

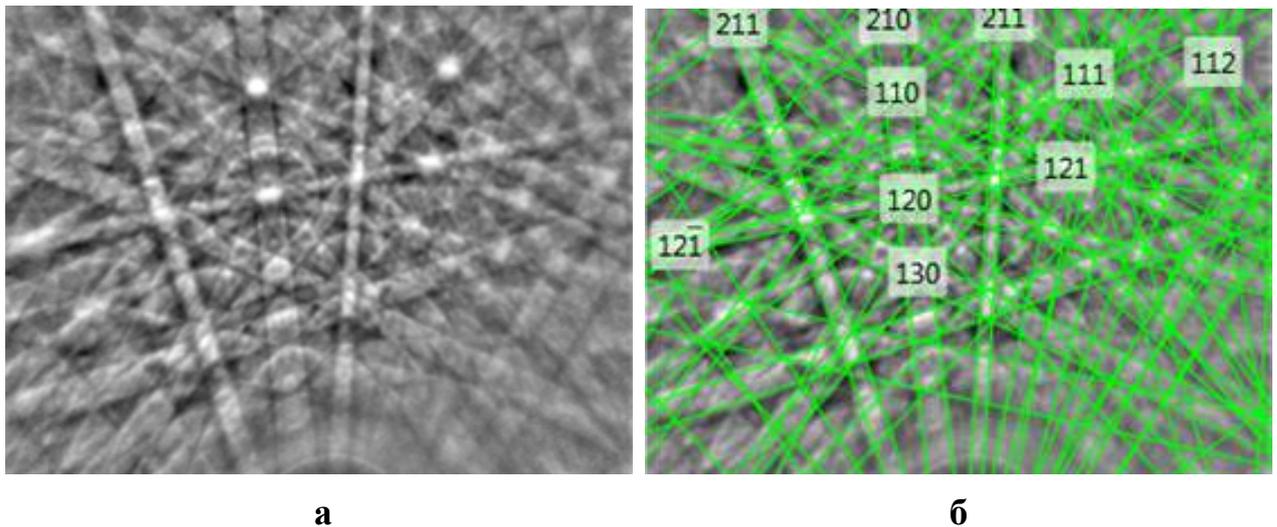


Рисунок 9.11 - Исходные (а), и индексированные (б) Кикучи-линии, полученные при анализе одной из боридных частиц, изображённых на рисунке 9.10 методом дифракции обратно-рассеянных электронов (electron backscatter diffraction, EBSD).

Глубокое травление шлифа вскрывает тонкую микроструктуру «волокон», которые представляют собой колонии плотноупакованных и совершенно-ограниченных микрокристаллов TiB типично субмикронных размеров (рисунок 9.12), которые по габитусу идентичны преципитатам, обнаруживаемым в сплавах TiAl(Nb)B. Совершенное ограничение микрокристаллов наиболее наглядно видно в фольгах сплава, исследованных методом электронной микроскопии на просвет (рисунок 9.13).

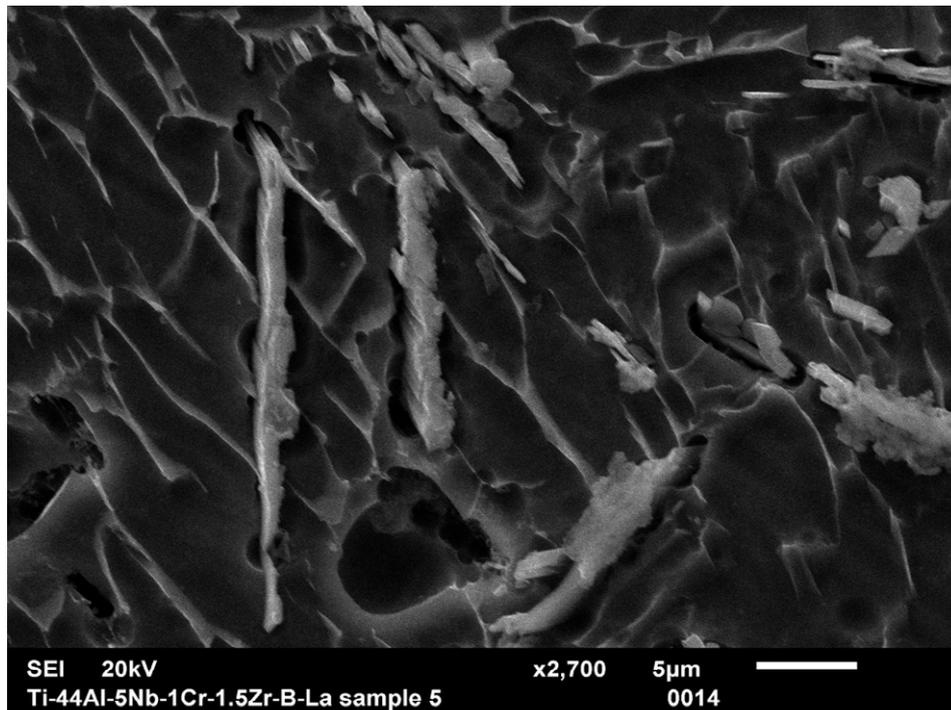


Рисунок 9.12 - Трёхмерное изображение микрокристаллов TiB в боридных колониях сплава Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La после глубокого травления поверхности шлифа реактивом Келлера. Микроскан РЭМ.

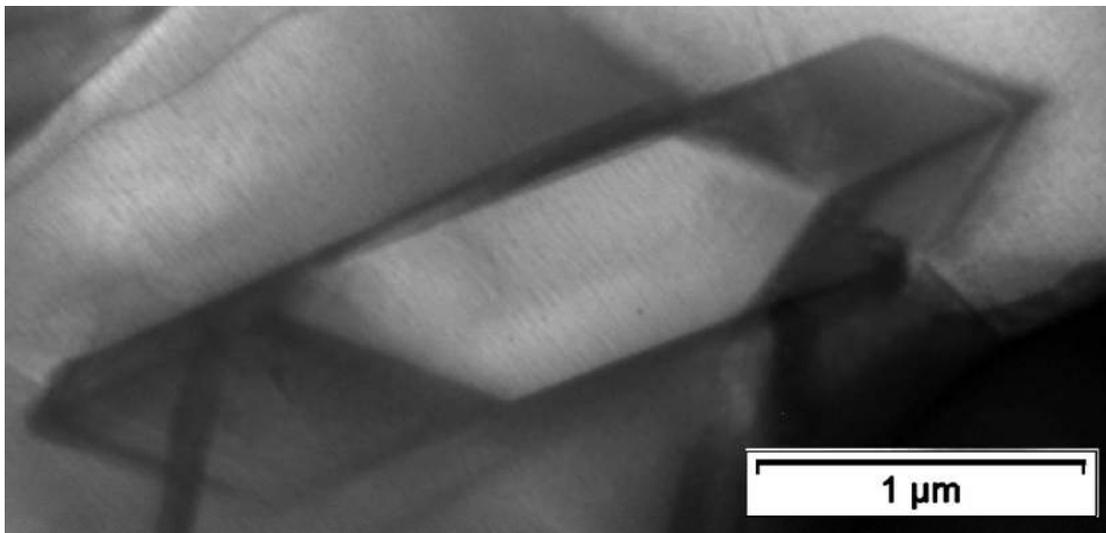


Рисунок 9.13 - Наиболее крупный одиночный микрокристалл TiB, обнаруженный методом просвечивающей электронной микроскопии в матрице сплава Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La.

Количественный анализ состава ленточного борида представлен на рисунке 9.14 а,б. По данным Оже-спектрометрии, содержания Ti, Nb и B в нём соответствуют отношению 2:1:3, а La не входит в состав боридов после ре-преципитации.

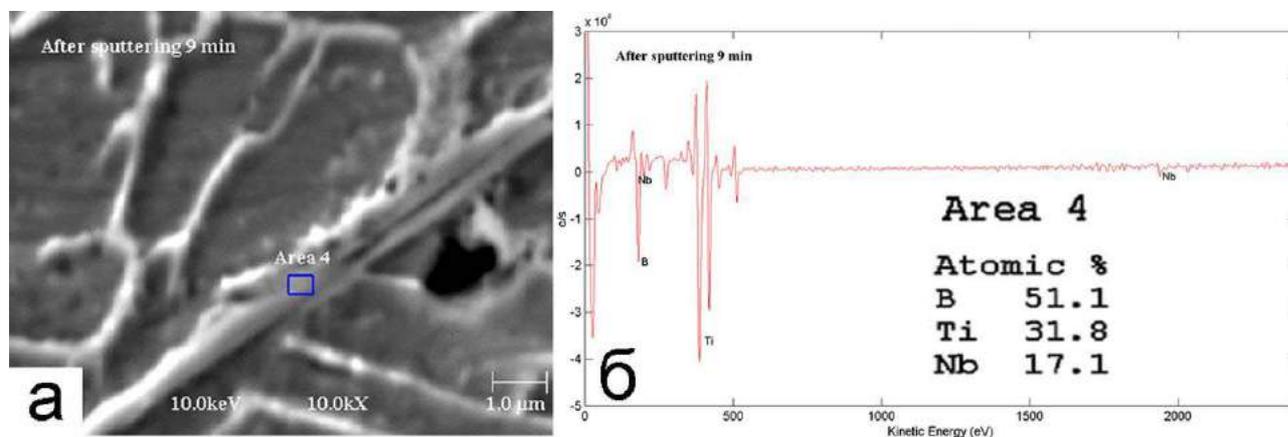


Рисунок 9.14 – (а) Изображение РЭМ ленточной боридной колонии в матрице сплава TiAl(Nb,Cr,Zr)-0.4B-0.07La с индикацией ионно-протравленной области (Area 4); (б) Оже-спектр этой области с определённым элементным составом.

В итоге, с учётом данных EBSD (рисунок 9.11), природа боридов в сплавах TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La определена как твёрдый раствор (Ti,Nb)B с замещением атомов Ti ниобием на $\frac{1}{3}$ в позициях Ti-подрешётки.

Применение различных скоростей охлаждения в литейных экспериментах позволяет отследить в деталях кинетику боридно-иницированного структурообразующего процесса в сплавах TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La, неравновесно прекращённого («замороженного») на разных стадиях протекания. Процесс начинается с актов высокотемпературного твердофазного зарождения (затравления) α_2 -Ti₃Al фазы на ленточных боридах (рисунок 9.15а, см. также рисунок 9.10), затем проходит через стадию роста и развития многочисленных α_2 -ламелей (laths) (рисунок 9.15б). В итоге он приводит к формированию боридными колониями новых межгранулярных границ, и к созданию упорядоченной суб-структуры параллельных α_2 -ламелей внутри этих зёрен (рисунок 9.15в) в сплаве, содержащем 0.4 ат.% бора.

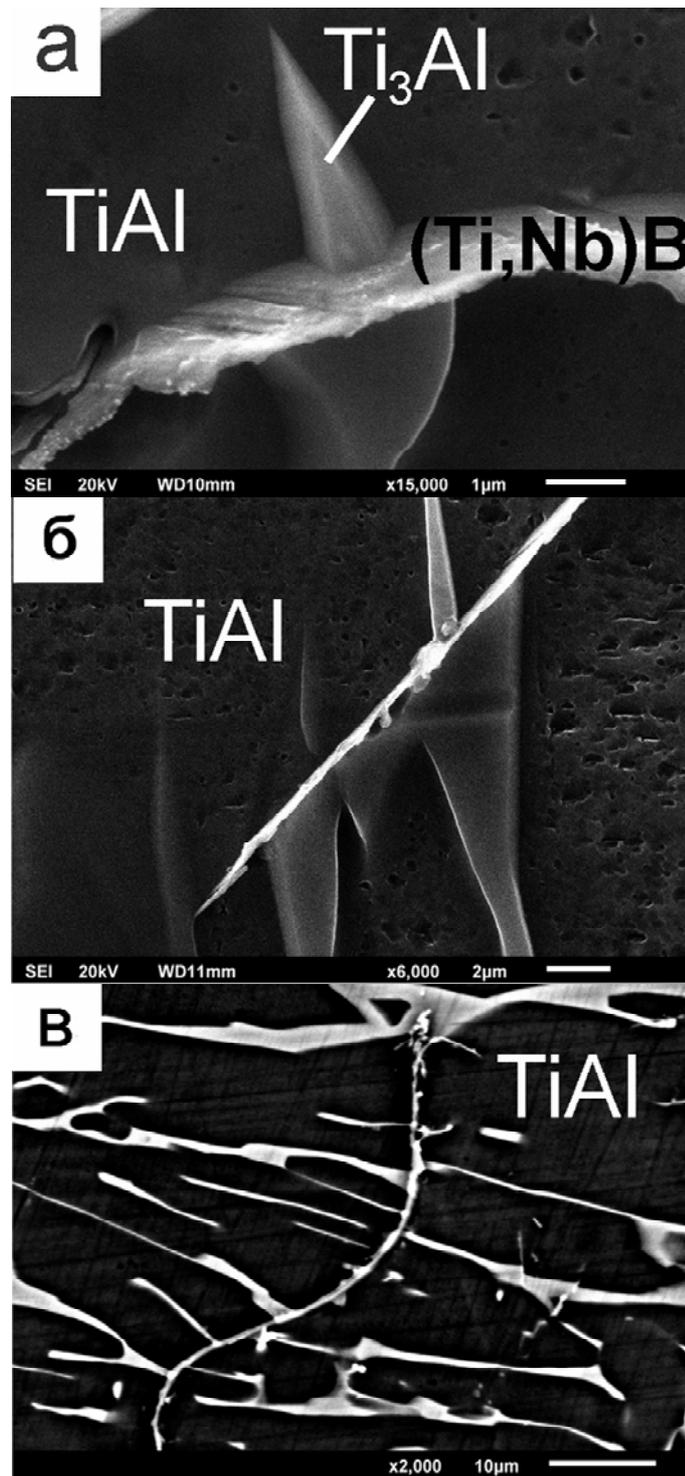


Рисунок 9.15 – Иллюстрация последовательных стадий формирования ультрамелкозернистой микроструктуры в сплавах системы $\text{TiAl}(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Zr})\text{B}, \text{La}$ (а) – зарождение псевдо-ламели $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ на боридной частице; (б) – морфологическое развитие и прорастание множественных псевдо-ламелей $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ сквозь основную фазу $\gamma\text{-TiAl}$; (в) – формирование новой межгранулярной границы боридной частицей, с параллельными α_2 -ламелями в объёме соседних структурных зёрен. Данные растровой электронной микроскопии. Микросканы (а), (б) и (в) получены на областях отливки, которые охлаждались со скоростями 3.0, 2.2 и 1.3 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$, соответственно.

При более высоком (1 ат.%) содержании бора характерно формирование плотной сети псевдо-ламелей α_2 (рисунок 9.16а). В этой сети бориды и α_2 -фаза трудноразличимы на микросканах РЭМ, но легко распознаются на картах распределения химических элементов, полученных Оже-спектроскопией. На этих картинах α_2 -фаза обогащена Ti и обеднена Al по сравнению с γ -матрицей в соответствии с базовой стехиометрической формулой Ti_3Al (против $TiAl$), а бориды чётко отражают содержание в них бора (рисунки 9.16б-г).

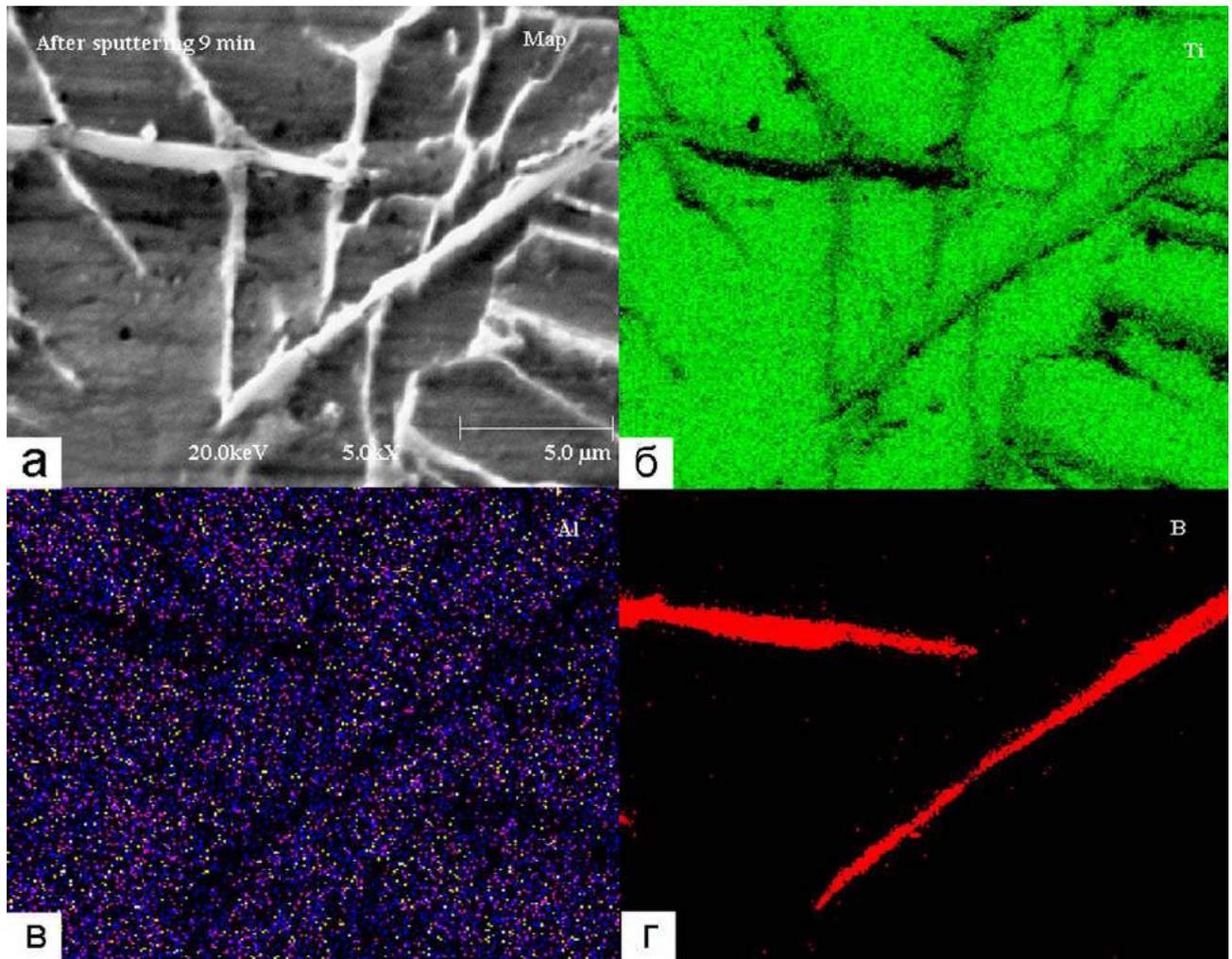


Рисунок 9.16 – Изображение РЭМ сети псевдо-ламелей α_2 в сплаве $TiAl(Nb,Cr,Zr)-1B-0.17La$ в окрестностях двух ленточных боридов (а), и карты распределения элементов в этой области по данным Оже-спектроскопии: (б) – титан; (в) – алюминий; (г) – бор.

Итак, различия микроструктур и степени дисперсности сплавов Ti-44Al-7Nb-2B и Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La, представленные на рисунках 8.3 и 9.6 связаны с разными механизмами фазообразования при микролегировании бором систем TiAl(Nb) и TiAl(Nb,Cr,Zr). В системе TiAl(Nb) бориды (Ti,Nb)B действуют как затравки первичной фазы β (Ti) при кристаллизации. При отсутствии полей α и $(\alpha+\gamma)$ в пути фазовых трансформаций системы TiAl(Nb,Cr,Zr) (рисунок 9.1), волокнообразные бориды проявляют активность в более низкотемпературной области $(\alpha_2+\gamma)$. Здесь они являются центрами множественного зарождения фазы α_2 -Ti₃Al в твёрдом сплаве, прорастающей далее в виде псевдо-ламелей (laths) сквозь матрицу основной γ -TiAl фазы (рисунок 9.15). Особый механизм твердотельного фазо- и структурообразования в TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La-сплавах, инициируемый боридными преципитатами, исследован и опубликован диссертантом впервые.

9.6 Со-преципитация (Ti,Nb)B, La₂O₃ и эффективность геттерирования примеси кислорода

Анализ на общее газосодержание кислорода в образцах TiAl(Nb,Cr,Zr) и TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La выполнен на установке LECO RO-316 методом высокотемпературной экстракции в несущий инертный газ с погрешностью ± 30 % по методике, описанной автором в работе [160]. Результаты анализа сведены в таблицу 9.3.

Таблица 9.3 – Эффективность геттерирования кислорода в сплавах TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La

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

Из таблицы 9.3 следует, что гексаборид лантана проявляет выраженную активность по очистке исследуемых сплавов от нежелательной примеси растворённого кислорода, приводя к 3-4 кратному снижению его содержания в закристаллизованных слитках в зависимости от применённого уровня легирования LaB_6 . Этот результат получен путём прямого анализа, и дополняет отмеченную в предыдущих разделах активность лигатуры как структурного модификатора благодаря её боридной составляющей. Таким образом, перспективность применения LaB_6 в кристаллизационных технологиях TiAl-сплавов обоснована исходя из подтверждённого двойного целевого действия лигатуры.

Экстракция и химическое связывание (геттерирование) растворённого фонового кислорода приводит к локальному высаживанию (преципитации) микрогранул оксида лантана. Эти частицы легко распознаются на микроскопах РЭМ благодаря яркому свечению, обусловленному содержанием тяжёлого La (рисунок 9.17). Гранулы оксидов имеют типичный размер 1-2 мкм в поперечнике и всегда располагаются на поверхности колоний TiB (см. также рисунок 9.10). Таким образом, процесс геттерирования кислорода практически не вносит дополнительных самостоятельных (независимых) дефектов в матрицу материала.

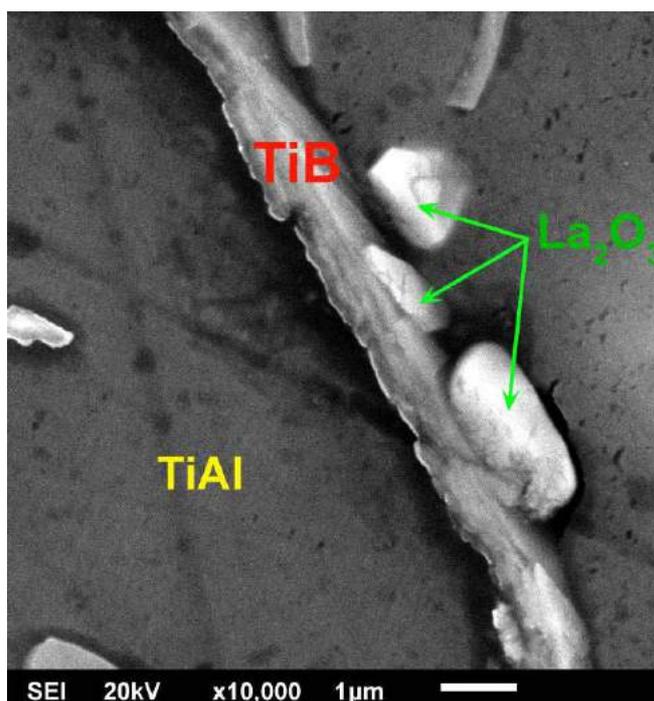


Рисунок 9.17 –

Гранулы La_2O_3 , расположенные на поверхности колонии боридов в результате их совместного образования (сопреципитации) в образце Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La. По данным РЭМ.

Энергодисперсионный спектр такой микрогранулы с определённым элементным составом показан на рисунке 9.18.

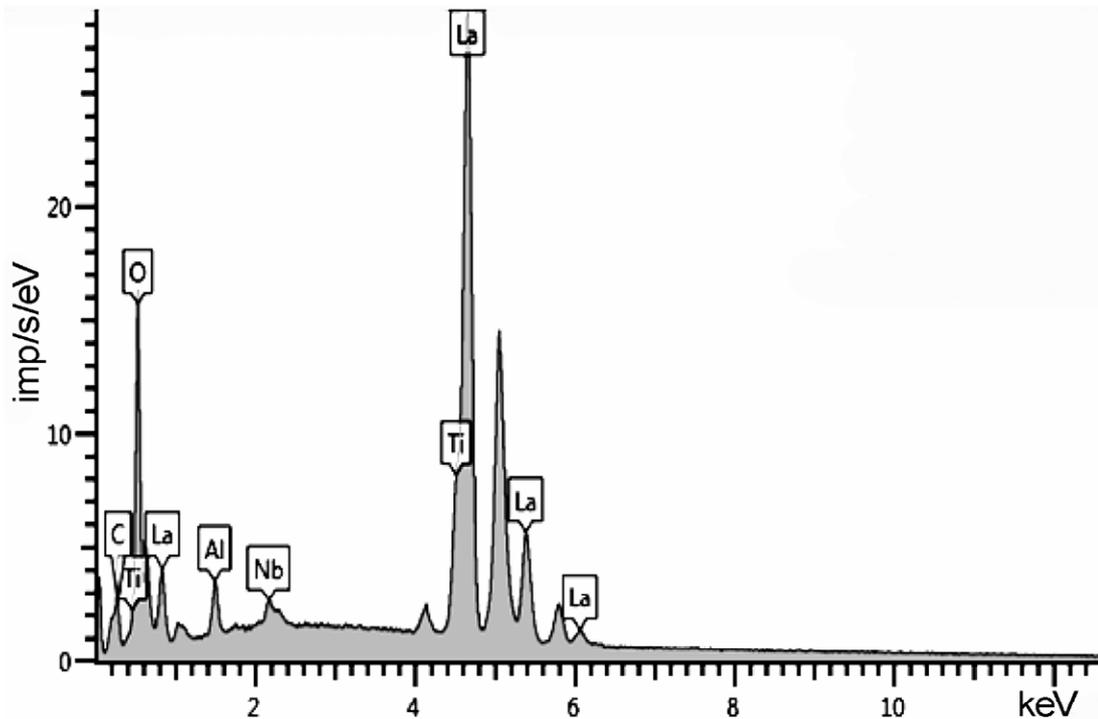


Рисунок 9.18 - Результаты количественного электронно-зондового микроанализа (EDX) одной из гранул оксида лантана, изображённых на рисунке 9.17. По спектру определены следующие концентрации составляющих элементов (в ат.%):

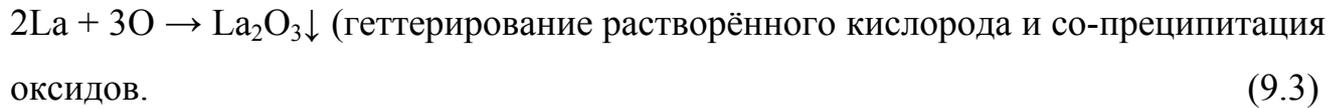
O – 56.86; La – 31.21; Ti – 7.04; Al – 4.06; Nb – 0.83.

Из анализа приведённого спектра следуют существенные выводы:

- стехиометрический состав анализируемого вещества по основным элементам близок к La_2O_3 (оксид лантана в трёхвалентной форме);
- содержание Ti, Al, Nb в микропреципитате незначительное;
- содержание Cr, Zr нулевое.

Строго взаимосвязанное пространственное расположение частиц боридной и оксидной фаз в слитке свидетельствует об их совместном и одновременном формировании (со-преципитации). Поскольку преципитация TiB в сплавах аналогичного базового состава по основным компонентам (Ti/Al) происходит из жидкой фазы – расплава при температурах близких к ликвидус [198], можно предположить, что основная геттерирующая активность лантана происходит

также в расплаве в соответствии со следующими упрощёнными химическими реакциями:



Или, суммарно, комплекс происходящих в расплаве химических процессов можно выразить следующей реакцией:



В схематических реакциях (9.1-9.4) мы пренебрегаем ионным характером процессов и участием Nb в частичном замещении Ti в моноборидах.

Вероятно, процесс геттерирования кислорода (9.3) продолжается в некоторой (малой) степени и в твёрдой фазе непосредственно после разделения основных интерметаллических фаз. Известно, что растворимость кислорода в γ -TiAl-фазе составляет около 230 масс.ррт, в то время как в α_2 -Ti₃Al она на порядок меньше [65, 214]. Следовательно, во время твёрдотельных трансформаций при охлаждении слитка, остаточный кислород должен оттесняться из γ -структуры в α_2 -регионы [65]. С этой точки зрения интересны наноразмерные преципитаты, которые обнаруживаются методом просвечивающей электронной микроскопии в α_2 -областях образцов с LaB₆-легированием, и изображённые на рисунке 9.19. Имея характерный диаметр 10-30 нм, и избирательно располагаясь в пограничной зоне α_2 -ламелей, эти наночастицы могут быть отнесены к выделениям La₂O₃, которые формируются при геттерировании остаточного кислорода в относительно насыщенных локальных областях α_2 -фазы.

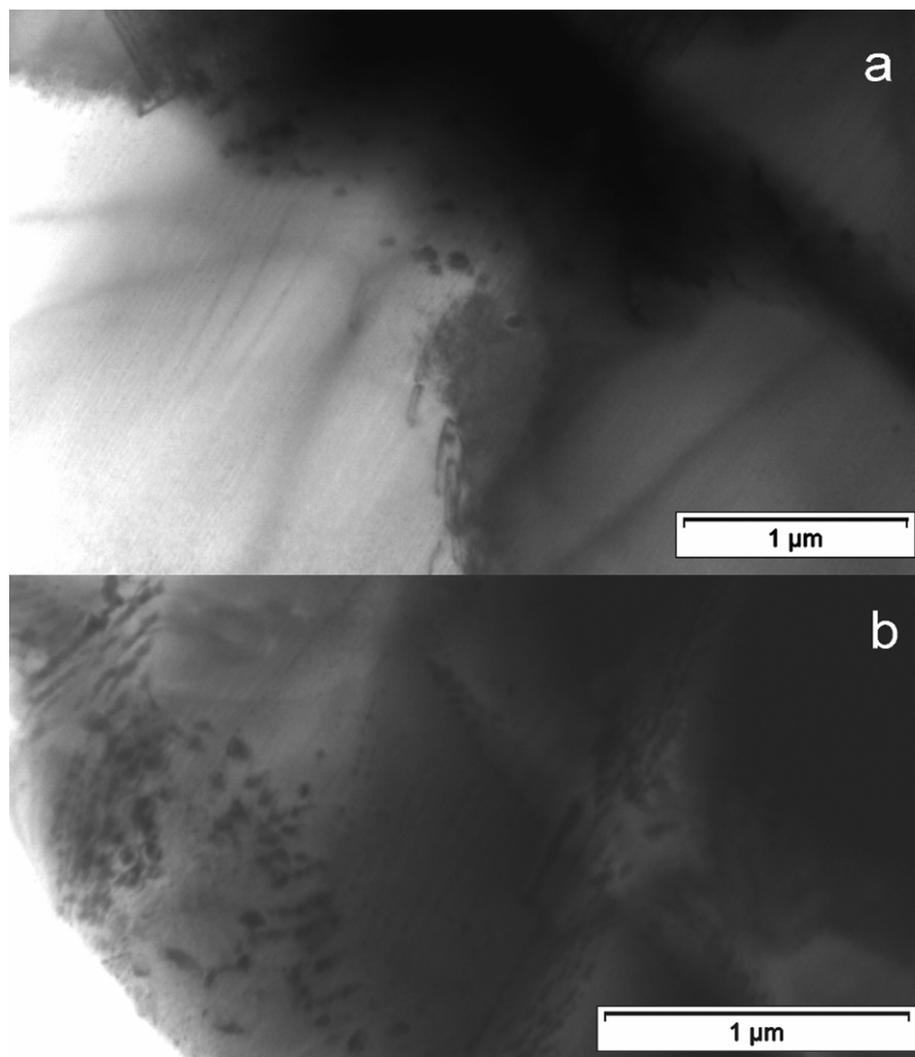


Рисунок 9.19 - Нано-преципитаты, наиболее вероятно относящиеся к La_2O_3 и сформированные в Ti_3Al фазе: (а) в сплаве $\text{Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La}$; (б) в сплаве $\text{Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La}$. Данные электронной микроскопии на просвет.

Выводы по главе 9

1. Впервые применена лигатура гексаборида лантана LaB_6 при создании микроструктурированных TiAl -сплавов. Синтезированы из компонентов и отлиты сплавы с составами $\text{Ti-44Al-5Nb-2Cr-1.5Zr-0.4B-0.07La}$ и $\text{Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La}$ (ат.%), а также базовый слиток β -стабилизированного сплава $\text{Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr}$.
2. Легирование LaB_6 приводит к (i) уменьшению диаметра структурного зерна до 30 мкм и (ii) трёх-четырёхкратному снижению концентрации фоновой примеси кислорода в слитках, вплоть до 320 масс.ррм. Уникальная двойная активность (i-

ii) LaB_6 объяснена его диссоциацией в расплаве с последующей репреципитацией моноборидных нуклеантов на основе Ti и одновременно внутренним геттерированием растворённого кислорода свободным La по упрощенной реакции $2\text{LaB}_6 + 12\text{Ti} + 3\text{O} \rightarrow 12\text{TiB} \downarrow + \text{La}_2\text{O}_3 \downarrow$.

3. Исследованы фазовый состав и структура литых сплавов; элементный состав и кристаллографическая форма новоосаждённых боридов; механизм геттерирования кислорода и особенности микро/наноразмерной репреципитации La_2O_3 .

4. Высокая структурно-модифицирующая эффективность LaB_6 связана с особым механизмом твердотельного фазообразования в сплавах $\text{TiAl}(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Zr})\text{B}, \text{La}$, который инициируется боридными репреципитатами. Новоосаждённые ленточные бориды $(\text{Ti}_{0.67}\text{Nb}_{0.33})\text{B}$ проявляют активность в низкотемпературной области $(\alpha_2 + \gamma)$ фазовой диаграммы. Здесь они являются центрами множественного зарождения фазы $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, прорастающей далее в виде псевдо-ламелей (laths) сквозь матрицу основной $\gamma\text{-TiAl}$ фазы.

Результаты исследований, проведённых в главе, опубликованы в работах [211, 215-217]; состав экспериментального сплава $\text{TiAl}(\text{Nb}, \text{Cr}, \text{Zr})$ заявлен к патентованию в РФ [218].

Глава 10. ИНДУКЦИОННАЯ БЕСТИГЕЛЬНАЯ ЗОННАЯ ПЛАВКА β-СТАБИЛИЗИРОВАННОГО СПЛАВА TiAl(Nb,Cr,Zr)

В диссертационной работе индукционная БЗП рассматривается как вариант «чистой» бестигельной направленной кристаллизации, позволяющий впервые экспериментально исследовать и применить эффект воздействия высокого градиента температуры для управления структурой, фазовым составом и физико-механическими свойствами интерметаллических γ -сплавов. При вертикальной направленной кристаллизации TiAl-сплавов в тигле методом управляемого теплового поля максимально достигнутая нами величина осевого температурного градиента G_{ax} составляет 45-50 °C/см. В системе Ti-46Al-8Nb она способна привести к ориентации первичной структуры сплава при формировании столбчатых зёрен, вытянутых в направлении кристаллизации (глава 7, рисунок 7.11). Применение технологии БЗП с узкой зоной позволяет повысить G_{ax} вблизи фронта затвердевания до 300 °C/см. Кристаллизация и посткристаллизационный отжиг сплава в таком градиенте способны привести к упорядочению и ориентации вторичной фазовой микроструктуры материала, и к закономерному улучшению его физико-механических свойств. Эти эффекты изучены в настоящей главе применительно к β -стабилизированному сплаву Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr. Лабораторные технологические процессы проведены в соавторстве с сотрудниками ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины Е.А. Аснисом, Н.В. Пискун и И.И. Статкевичем.

10.1 Свойства расплавов TiAl(Nb), критичные для применения технологии БЗП

При БЗП существование устойчивой расплавленной зоны обеспечивается силами поверхностного натяжения. Единственным применением технологии БЗП в мировом промышленном масштабе является производство высокочистых монокристаллов кремния. Уникальное сочетание низкой плотности расплава и

сильного поверхностного натяжения позволяет получать методом БЗП монокристаллы Si диаметром до 200 мм и массой свыше 50 кг [219].

По мнению диссертанта, вторым таким материалом потенциально могут стать гамма-алюминиды титана. В таблице 10.1 как пример приведены свойства хорошо изученного расплава Ti-46Al-8Nb (ат.%), критичные для технологии БЗП, в сравнении с расплавом Si. Для кремния данные взяты из монографии [220], для Ti-46Al-8Nb использованы источники [154, 178, 221], включая результаты европейского проекта IMPRESS. Экспериментальная температурная зависимость поверхностного натяжения расплава Ti-46Al-8Nb представлена на рисунке 10.1 по данным [221].

Таблица 10.1 – Свойства расплавов Si и Ti-46Al-8Nb, критичные для применения технологии БЗП.

	плотность ρ_l , кг/м ³	поверхностное натяжение ξ , Н/м	динамическая вязкость μ , Па·с
Si	2530 (1450 °C)	0.725	8.8×10^{-4}
Ti-46Al-8Nb	3850 (1570 °C)	1.213 (1570 °C)	7.89×10^{-3}

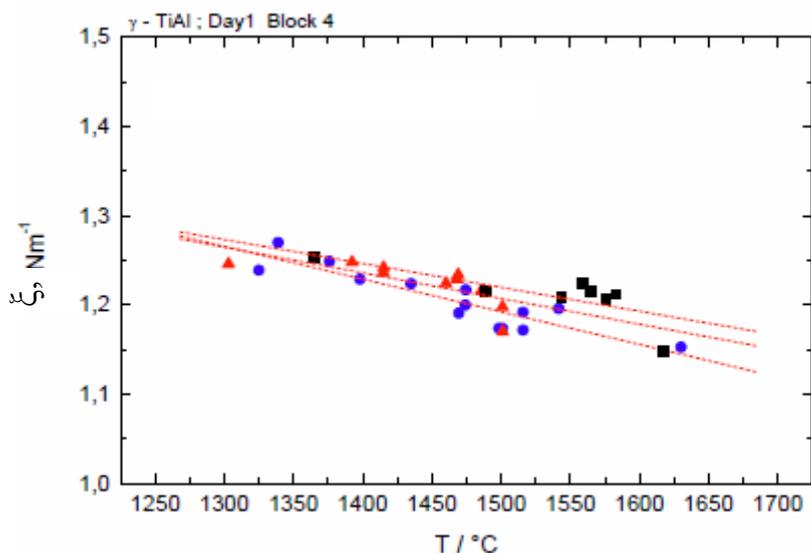


Рисунок 10.1 - Температурная зависимость поверхностного натяжения расплава Ti-46Al-8Nb по результатам трёх экспериментов в электромагнитном левитаторе на борту зондовой ракеты TEXUS. Ниже температуры ликвидус 1570 °C левитирующий расплав находился в метастабильном переохлаждённом состоянии. По данным [221].

Из элементарного анализа гидростатической устойчивости расплавленной зоны, поддерживаемой только силами поверхностного натяжения, известна формула для оценки максимальной высоты зоны расплава в цилиндрическом стержне материала при БЗП [220]:

$$h_{\max} \approx \pi \sqrt{\xi / (\rho_1 g)} \quad (10.1),$$

где ξ – поверхностное натяжение расплава на границе расплав – атмосфера камеры реактора, ρ_1 – плотность расплава, g – ускорение свободного падения. Важно отметить, что h_{\max} не зависит от диаметра проплавляемого стержня, и для кремния эта величина составляет примерно 1.5 см [220].

Применяя формулу (10.1) к Ti-46Al-8Nb, можно оценить максимальную высоту h_{\max}^{TiAl} зоны расплава для γ -TiAl с использованием данных таблицы 10.1. При этом нетрудно убедиться, что эта высота будет практически такой же, как для кремния, $(h_{\max}^{\text{TiAl}} / h_{\max}^{\text{Si}}) = 1.05$. Более высокая плотность γ -TiAl(Nb) идеально компенсируется более высоким поверхностным натяжением.

Отсюда следует нетривиальный вывод: хорошо отработанный технологический задел по индукционной БЗП Si (включая её промышленное аппаратное оформление) с некоторыми изменениями непринципиального характера может быть успешно применён для сплавов γ -TiAl.

Отметим, что вязкость расплава Ti-46Al-8Nb почти на порядок выше, чем у кремния. Это означает, что расплавленная зона γ -TiAl более гидродинамически устойчива, поскольку развитие турбулентной конвекции, разрушающей зону, в ней затруднено.

В наших экспериментах по индукционной БЗП сплава TiAl(Nb,Cr,Zr) применялся режим нагрева, формирующий зону расплава высотой 1 см.

10.2 Сырьё, аппаратура и режимы бестигельной зонной плавки

В качестве исходного сырья для высокоградиентного перепада и структурной модификации в работе применён базовый сплав Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr с неконтролируемой микроструктурой и содержанием растворённого

кислорода 1200 масс.ррт, синтезированный и выплавленный методом электронно-лучевой плавки с промежуточной ёмкостью (см. главу 9). Плотность сплава при нормальных условиях, определённая методом гидростатического взвешивания, составляет 4.11 г/см^3 . В процессах БЗП использованы стержни сплава диаметром 10 мм и длиной 120 мм, вырезанные из синтезированного слитка (рисунок 9.3) методом электроискровой проволочной резки.

Целью последующей направленной бестигельной зонной перекристаллизации исходного сплава является получение образцов гамма-алюминиды титана с комплексным многокомпонентным легированием и модифицированной фазовой микроструктурой, обладающих улучшенными физико-механическими характеристиками при сохранении исходного химического состава.

Схема лабораторной установки индукционной БЗП приведена на рисунке 10.2, где образец сплава 1 установлен в кварцевый реактор 2 с внутренним диаметром 20 мм без контакта с его стенками, и зафиксирован между водоохлаждаемыми торцевыми держателями 3. Держатели обеспечивают вращение образца относительно его оси со скоростью 0.5 оборота в секунду. Аргон протекает через реактор сверху вниз при избыточном давлении 0.2 ати. Зонное проплавление образца обеспечивается узким водоохлаждаемым кольцевым индуктором 4, который запитывается переменным током частотой 400 кГц. Направленная перекристаллизация происходит снизу вверх при встречном перемещении образца механическим приводом 5. Скорость перемещения принималась равной скорости затвердевания V на нижней границе расплавленной зоны.

Натурные фотографии установки даны на рисунке 10.3а,б. Фотография типичного образца $\text{TiAl}(\text{Nb},\text{Cr},\text{Zr})$ после зонной перекристаллизации приведена на рисунке 10.4.

Технологическая гибкость процесса БЗП обеспечивается независимыми регулировками мощности на индукторе и скорости перемещения (протяжки) образца V . Мощность индуктора определяет высоту расплавленной зоны,

перегрев расплава над температурой ликвидус в её центре и, следовательно, величину осевого температурного градиента G_{ax} на границе расплав/слиток. Скорость движения расплавленной зоны определяет скорость направленного затвердевания сплава V и сопряжённую с ней скорость охлаждения перекристаллизованного материала V_c после прохода зоны.

Отработка операционных режимов БЗП поддержана численным моделированием процессов тепломассопереноса в «горячей» области обрабатываемого образца. Параметрические модельные исследования выполнены соавторами диссертанта С.М. Ганиной, В.П. Гинкиным и К.Г. Черновым в ГНЦ РФ ФЭИ, г. Обнинск, на основе программного комплекса GIGAN. Их результаты опубликованы в работе [222]. Детали метода моделирования, алгоритм его реализации и термофизические свойства материала, использованные в расчётах, представлены в разделе 5.2.

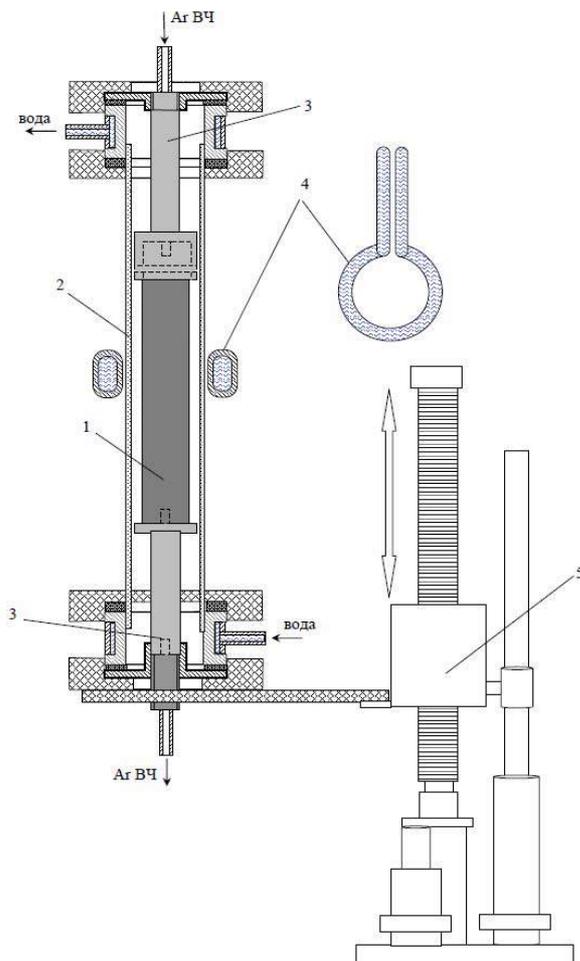


Рисунок 10.2 –

Схема лабораторной установки индукционной БЗП: 1 - образец $TiAl(Nb, Cr, Zr)$ в процессе его зонной перекристаллизации снизу вверх в потоке высокоочищенного аргона; 2 - кварцевая труба; 3 – держатели образца, обеспечивающие его вращение; 4 – водоохлаждаемая петля индуктора; 5 - механизм перемещения образца.



а

б

Рисунок 10.3 – (а) Реактор установки БЗП, снаряжённый исходным образцом $\text{TiAl}(\text{Nb,Cr,Zr})$ для переплава; (б) – установка в работе.

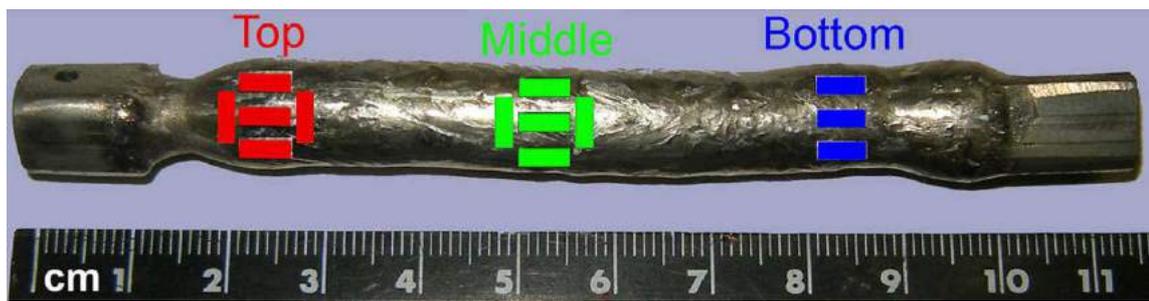


Рисунок 10.4 – Внешний вид слитка $\text{TiAl}(\text{Nb,Cr,Zr})$, полученного методом высокоградиентной индукционной БЗП с индикацией расположения тестовых образцов, вырезанных для механических испытаний на сжатие [226].

В итоге применялись следующие режимы проведения экспериментальных зонных плавок:

- мощность, выделяющаяся на индукторе 700 ВА;
- время стабилизирующей выдержки расплава (первой расплавленной зоны) 10 минут;
- скорости направленной кристаллизации $V=75, 150$ и 300 мм/ч;
- осевой градиент температуры на фронте кристаллизации $G_{ax}=300$ °C/см;
- расход проточного аргона через реактор 100 л/ч.

10.3 Методы исследования и характеристики сплавов

Металлографические шлифы и фольги исходного литого сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, и сплава после БЗП сравнительно анализировались с использованием сканирующего микроскопа JEOL JSM6610 в режимах сканирования на обратное рассеяние (РЭМ) и на просвет (ПЭМ). Микроскоп снабжён системой AztecSynergy комбинированной дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD). Измерения EBSD проведены с использованием детектора Nordlys (Oxford instruments), Кикучи-линии анализировались с применением пакет программ AZtecHKL.

Подготовка образцов включала обычную металлографическую и финишную электролитическую полировку в растворе HClO₄-бутоксиэтанол-этанол при напряжении 30 В.

Рентгенофазовый анализ выполнен на базе дифрактометра ДРОН-3М. Формирование ориентированной структуры материала в макромасштабе на начальной стадии БЗП выявлено оптической поляризационной микроскопией (рисунок 10.5). Усреднённая концентрация примеси кислорода определялась методом горячей экстракции в несущий инертный газ с помощью анализатора LECO RO-316. Более детальное описание применённых аналитических методик содержится в работе [160].

Механические свойства сплавов при комнатной температуре (RT) определены методами одноосного сжатия и растяжения на установке “Gleeble System 3800” в соответствии со стандартом ASTM D695 при скорости деформации $2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Благодаря малым размерам тестовых проб на сжатие ($\varnothing 2.5 \times 5 \text{ мм}$), и возможности вырезать их из различных частей слитка, набрана существенная статистика по деформируемости сплавов.

Тесты на сжатие при температурах 750–1050°C выполнены в вакууме 10^{-7} бар на базе деформационно-закалочного дилатометра DIL 805A/D (Bähr Thermoanalyse GmbH) в лаборатории моделирования термомеханических процессов НИТУ МИСиС соавтором диссертанта А.В. Коротичкиным. Прибор

применялся в режиме статических нагрузок в диапазоне от 1 до 700 МПа для определения зависимостей скорости ползучести от температуры и напряжения, и для построения кривых деформации с использованием тестовых проб сплавов с размерами $\text{Ø}5 \times 10$ мм.

Особо отметим, что метод одноосного сжатия (осадки) наиболее эффективен для проведения поисковых исследований на лабораторной стадии разработки новых материалов, когда экспериментальные образцы имеют малые размеры и производятся в небольшом количестве. В этих условиях он позволяет набрать представительную статистику по физико-механическим свойствам. Метод характеризуется относительной простотой изготовления тестовых проб и аппаратурной возможностью их высокотемпературных испытаний в условиях лаборатории ВУЗа.

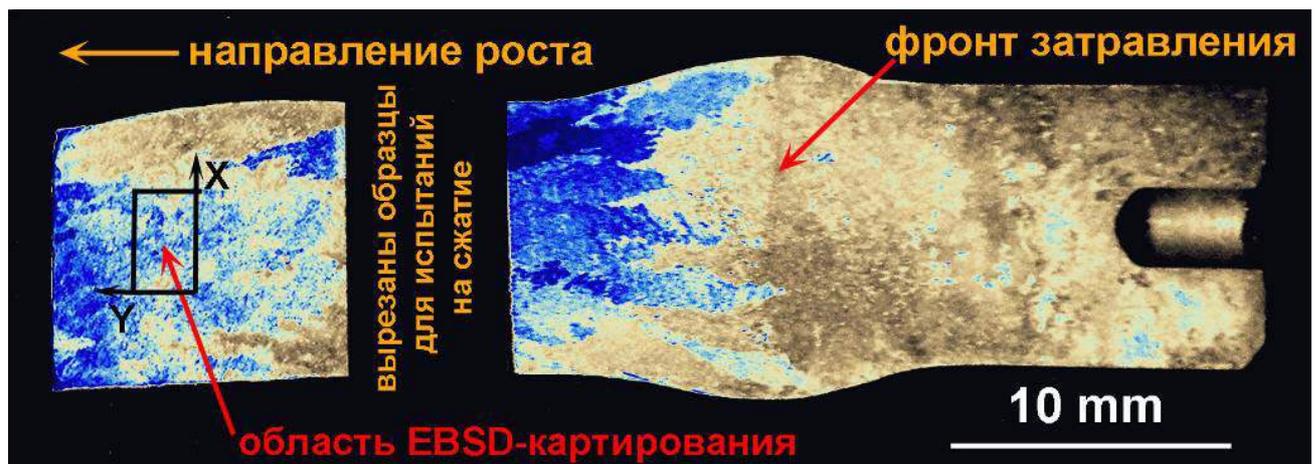


Рисунок 10.5 – Формирование упорядоченной микроструктуры на начальной стадии БЗП в продольном сечении слитка. Синие области обладают аксиально-направленной ламельной структурой, они выявлены методом оптической поляризационной микроскопии.

10.4 Условия тепломассопереноса в «горячей» зоне обрабатываемого слитка

Чем уже расплавленная зона, тем большее значение температурного градиента G_{ax} может быть достигнуто при БЗП. Однако, при узкой зоне и

простейшей геометрии внешнего индуктора, изображённого на рисунках 10.2, 10.3 существует опасность неполного проплавления зоны, её «подморозки» в центральной части [220]. Поэтому в работе высота зоны расплава 1 см была принята за оптимум; её обеспечивает мощность на индукторе 700 ВА.

Рисунки 10.6 и 10.7 представляют результаты численного моделирования, проведённого для этой мощности и скорости зонного прохода $V = 75-300$ мм/ч. Эти режимы приводят к распределению температуры, показанному на рисунке 10.6а, из которого определено значение градиента $G_{ax}=300$ °C/см на оси образца. Из рисунка 10.6б видно, что высота расплавленной зоны примерно равна диаметру слитка, а переходная двухфазная зона (mushy zone) сужена в осевом направлении до слоя толщиной 1.5-2 мм. Этот затвердевающий слой подвержен воздействию высокого «вытягивающего» температурного градиента, который приводит к созданию выраженной столбчатой ориентированной структуры первичных зёрен $\beta(Ti)$ -фазы (см. диаграмму Ханта, раздел 7.1).

Гидродинамика расплава, показанная на рисунках 10.6в,г характеризуется формированием устойчивого тороидального вихря с максимальной скоростью ламинарного потока 4 мм/с. Следовательно, при существующих размерах зоны обеспечивается полное перемешивание и активный массообмен между центральными областями расплава и его свободной поверхностью.

Следующим ключевым технологическим параметром является скорость твердофазного охлаждения затвердевшего сплава после прохода зоны. Кривые охлаждения, рассчитанные при численном моделировании для скоростей движения образца $V = 75, 150$ и 300 мм/ч, приведены на рисунке 10.7. Как видно из рисунка, эти температурно-временные зависимости аппроксимируются линейными функциями в широком диапазоне температур, и усреднённые скорости твердофазного охлаждения определяются таким образом как $V_c = 2.8, 5.7$ and 11.0 °C/с, соответственно.

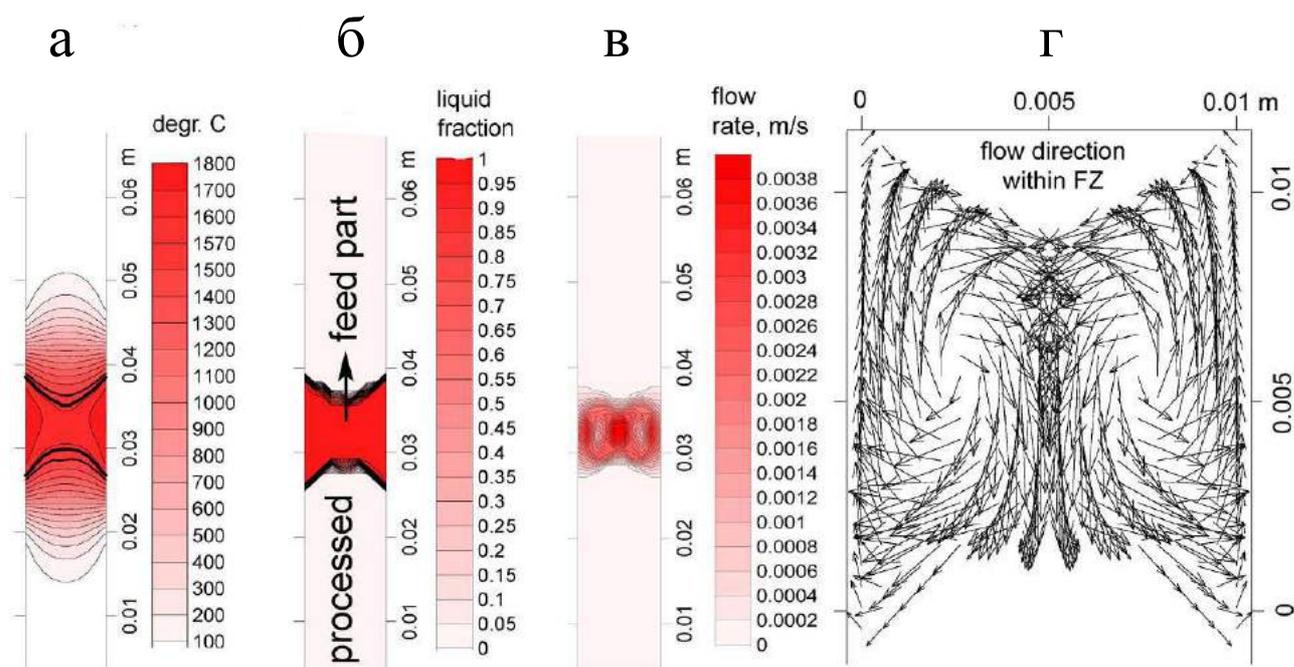


Рисунок 10.6 – Результаты численного моделирования тепломассопереноса в нагреваемой области образца γ -TiAl(Nb,Cr,Zr), полученные при мощности на индукторе 700 ВА и скорости зонного прохода $V=150$ мм/ч: (а) – изолинии температур; (б) – форма и размеры расплавленной зоны; (в) – изолинии скорости течений в расплаве; (г) – векторное поле гидродинамических течений в расплавленной зоне [126].

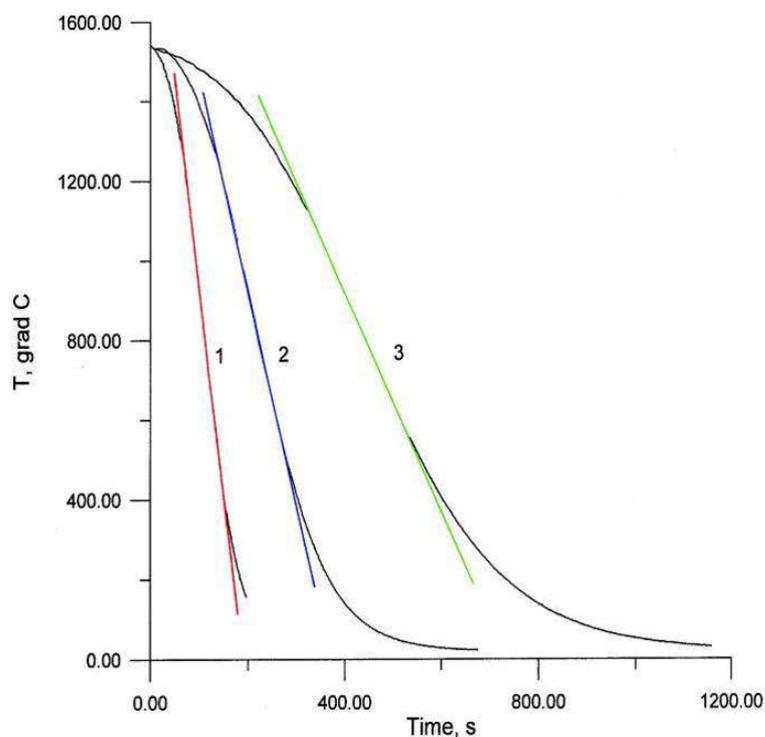


Рисунок 10.7 – Кривые охлаждения перекристаллизованного сплава при разных скоростях движения индукционного нагревателя V : 1 – 300 мм/ч, 2 – 150 мм/ч, 3 – 75 мм/ч.

Данные математического моделирования.

Линейная аппроксимация даёт следующие значения скоростей охлаждения V_c для этих случаев: (1) – 11.0, (2) – 5.7 и (3) – 2.8 °C/с.

10.5 Результаты обработки сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr методом БЗП

10.5.1 Инженерия фазового состава и микроструктуры

10.5.1.1 Контроль баланса интерметаллических фаз

Рентгенофазовый анализ исходного литого сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, проведённый в разделе 9.4 (рисунок 9.8а) выявляет присутствие основных интерметаллических фаз γ -TiAl (тип D 0.19) и α_2 -Ti₃Al (тип L 1.0), а также некоторого количества стабилизированной остаточной фазы В2 (упорядоченной низкотемпературной формы β -Ti). Изображение РЭМ исходного сплава (рисунок 10.8а) демонстрирует нерегулярную грубую микроструктуру. Преобладающая фаза γ -TiAl изображена здесь серым контрастом, α_2 -Ti₃Al – чёрным, а В2 отображается как светлая фаза.

Микроструктура сплава после БЗП отличается принципиальным образом, на рисунке 10.8б она представлена в вертикальном продольном сечении слитка. Рассмотрим её состав и механизм формирования подробнее. В литературе закономерности формирования неравновесных фазовых структур TiAl-интерметаллидов часто описываются с использованием диаграмм фазовой трансформации при непрерывном охлаждении (continuous cooling transformation diagrams, ССТ-диаграмм). ССТ-диаграммы, как расчётные для двойных сплавов [223], так и построенные экспериментально для тройных Nb-содержащих γ -TiAl сплавов [224], предсказывают формирование в них так называемой дуплексной (duplex) микроструктуры. Такая структура состоит из ламельных областей, содержащих фазы ($\gamma+\alpha_2$), и зёрен массивной γ -фазы. Из ССТ-диаграмм следует, что объёмная доля ламельной фракции должна быть 90% и даже более для диапазона скоростей охлаждения V_c , применённых в наших экспериментах по БЗП. Такие микроструктуры определяются термином «почти полностью ламельные» (near fully lamellar, NFL) структуры. Для наглядности на рисунке 10.9 приведена репродукция ССТ-диаграммы из работы [223], на которую

разными цветами наложены наши кривые охлаждения для использованных в БЗП режимов (для скоростей охлаждения 1-3 на рисунке 10.7). Чёрные сплошные и штриховые контурные линии на диаграмме являются изоплетами объёмных фракций массивной- γ и lamellarной- $(\gamma+\alpha_2)$ структурно-фазовых составляющих, соответственно. Несмотря на то, что подобные диаграммы пока неизвестны для многокомпонентных β -стабилизированных TNM-сплавов, рисунок 10.9 на качественном уровне демонстрирует фундаментальную тенденцию к увеличению доли γ -зернистой фракции в γ -TiAl сплавах с возрастанием скорости их посткристаллизационного охлаждения.

В реальности, в нашем β -стабилизированном сплаве, обработанном со скоростью зонного прохода $V=150$ мм/ч (т.е. с сопряжённой скоростью посткристаллизационного охлаждения $V_c=5.7$ °C/с), lamellarная фракция занимает около 80% объема. Фактически это матрица материала после БЗП. Эта структурная составляющая показана на рисунках 10.8в,г, которые представляют собой увеличенные области, отмеченные рамками на рисунке 10.8б. Тонкая субструктура такой области (рисунок 10.8г) состоит из чередующихся γ -TiAl (серых) и α_2 -Ti₃Al (чёрных) lamellarей. На рисунке 10.10 lamellarей показаны с увеличенным разрешением по данным электронной микроскопии на просвет. Здесь возможна оценка их дисперсности (толщины). Как видим, lamellarей γ -TiAl толщиной 400-800 нм преобладают в объёме lamellarной субструктуры. Заметим также, что α_2 -Ti₃Al фаза содержится в сплаве после БЗП-обработки исключительно в форме lamellarей, и их толщина составляет 200-400 нм.

Объём фракции γ -зернистой субструктуры (рисунки 10.8б,в) может быть оценен в 15 %; остаток в 5% приходится на фракцию B2, которая видна на рисунке 10.8в, и в общем виде на рисунке 10.8б как светлая фаза. Таким образом, субструктурная объёмная формула сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr после БЗП со скоростью зонного прохода $V=150$ мм/ч может быть представлена как $(\gamma+\alpha_2)/\gamma/B2=80:15:5$.

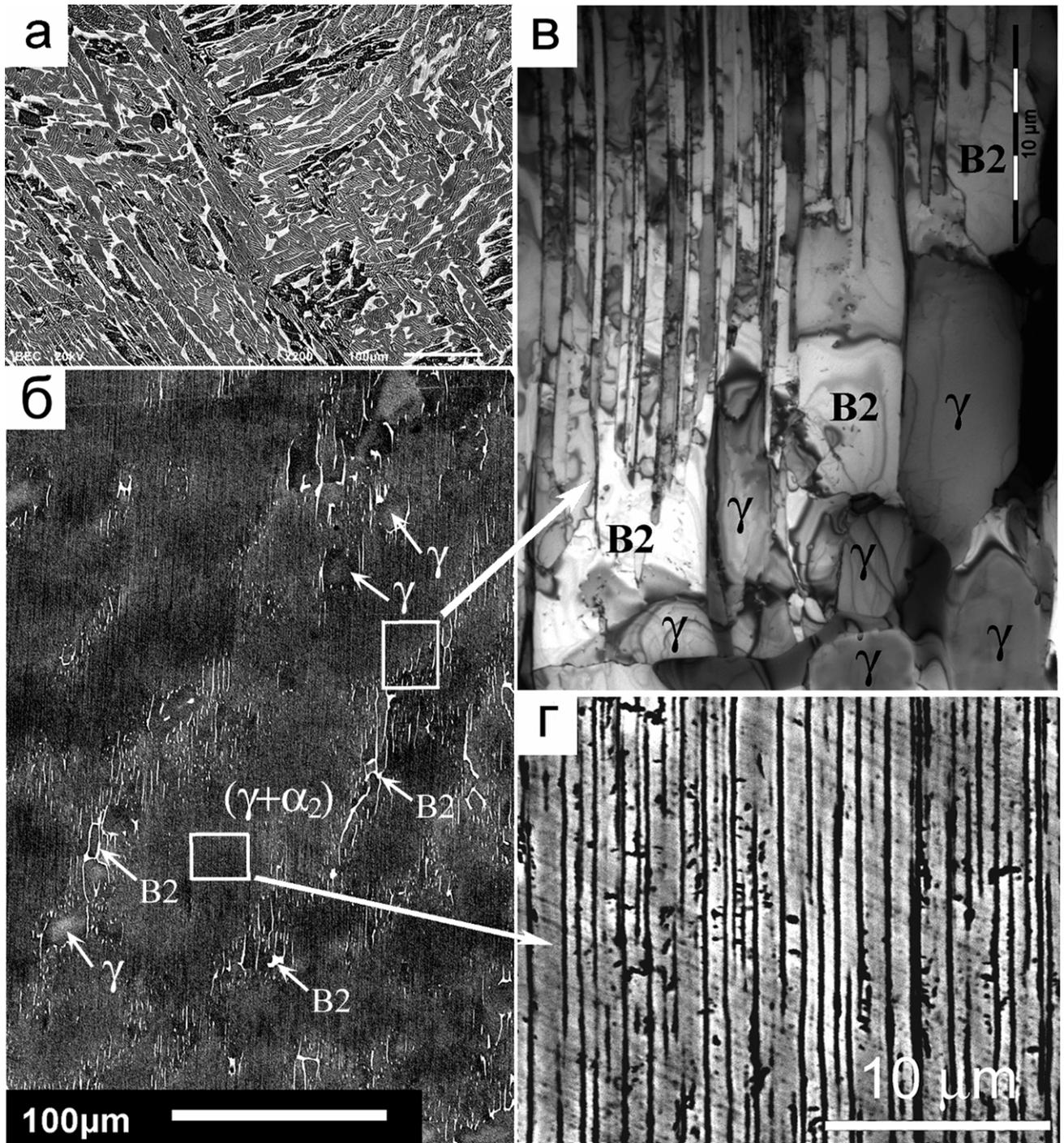


Рисунок 10.8 – (а) Неупорядоченная структура исходного литого сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr; (б) ориентированная микроструктура того же сплава после БЗП; (в) увеличенная пограничная область между ламельной и γ -зернистой фракциями с зёрнами прослойки B2, релаксирующими напряжения в матрице при осевом нагружении; (г) увеличенная ламельная матрица, состоящая из чередующихся ламелей γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al фаз субмикронной толщины.

Изображения (а), (б), (г) – получены методом РЭМ, (в) – методом ПЭМ.

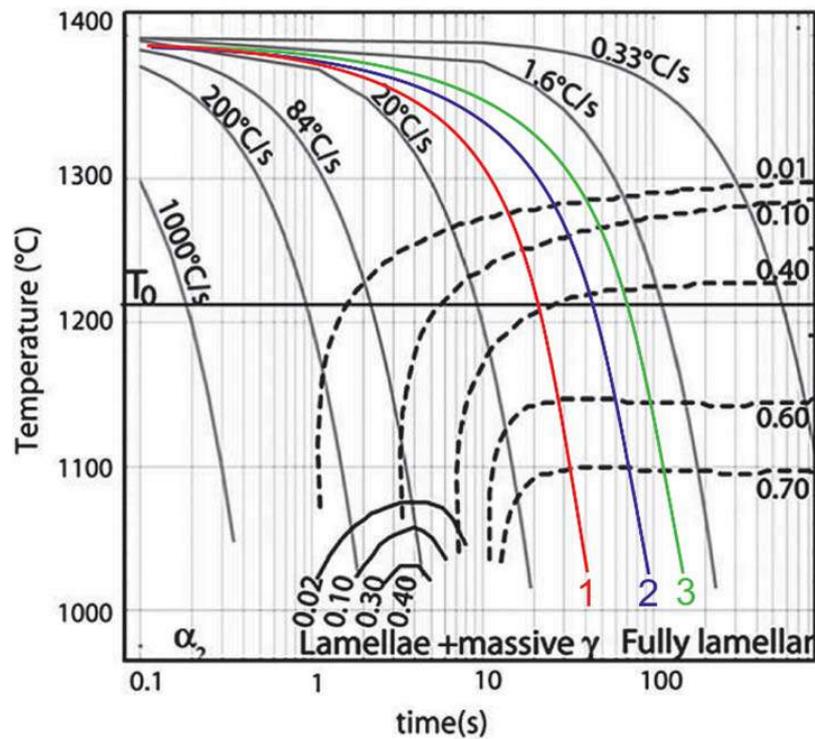


Рисунок 10.9 – Расчётная ССТ-диаграмма сплава Ti–46Al из работы [223] с наложенными на неё цветными кривыми охлаждения для наших экспериментов по БЗП. Так же, как и на рисунке 10.7, нумерованные кривые отражают следующие скорости охлаждения V_c : (1) – 11.0, (2) – 5.7 and (3) – 2.8 °C/c. Чёрные сплошные и штриховые контурные линии на диаграмме являются изоплетами объёмных фракций массивной- γ и lamellar- $(\gamma+\alpha_2)$ структурно-фазовых составляющих, соответственно.

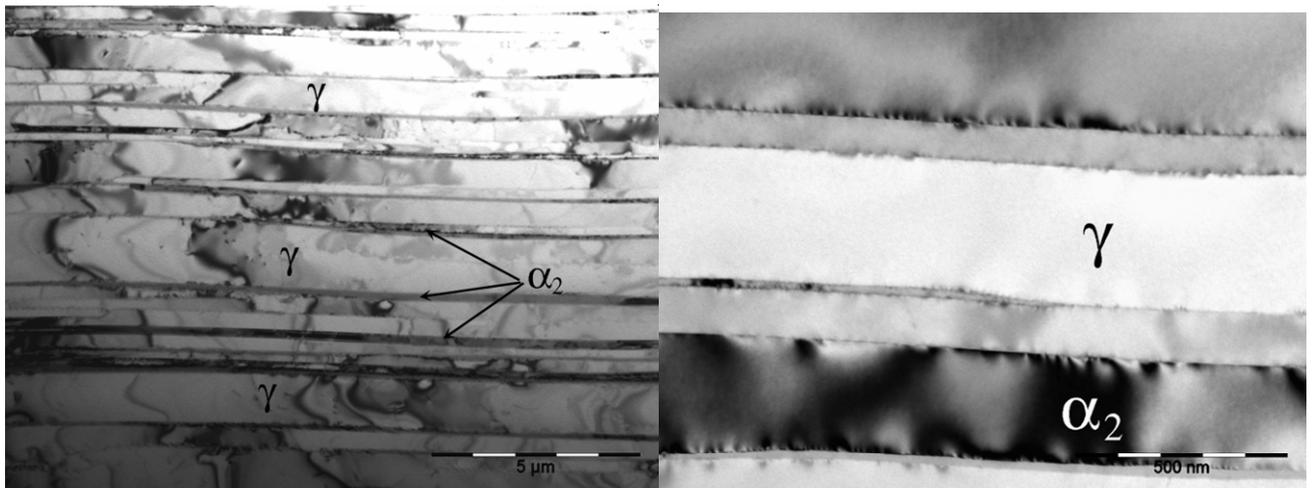
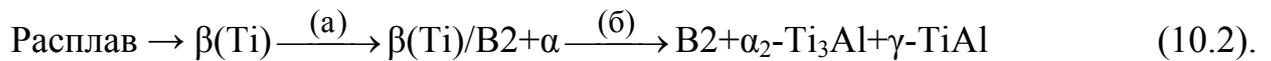
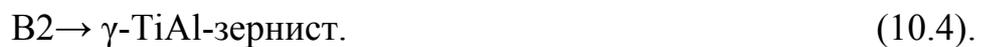
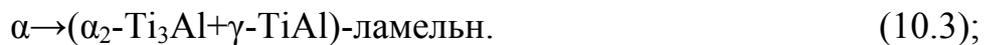


Рисунок 10.10 – Тонкая субструктура аксиально-ориентированной lamellar $(\gamma+\alpha_2)$ матрицы сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr после БЗП при разном увеличении просвечивающего электронного микроскопа.

В соответствии с диаграммой состояния (рисунок 9.1), путь фазовых трансформаций сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr при его охлаждении упрощённо описывается следующей последовательностью стадий:



Стадия (б) в свою очередь характеризуется двумя кинетическими механизмами, протекающими в процессе БЗП неравновесно, и приводящими к формированию γ -зернистой и $(\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}+\gamma\text{-TiAl})$ -ламельной составляющих, сосуществующих с остаточной стабилизированной B2-прослоечной фазой, расположенной вдоль границ разрушенных α -зёрен:



Эти механизмы могут объяснить совместное формирование γ -зернистой и $(\gamma+\alpha_2)$ -ламельной фракций, сосуществующих с остаточной B2-фазой. Трансформация (10.3) начинается внутри α -зёрен, приводя к формированию преобладающей фракции ламельных колоний в границах каждого бывшего α -зерна (рисунки 10.8б,г и 10.10). Поскольку B2 располагается вдоль этих границ, частичное протекание реакции (10.4) приводит к формированию гранулярных прослоек (B2+ γ) между колониями $(\gamma+\alpha_2)$ (рисунок 10.8в).

Степень протекания реакции (10.4) может управляться кинетически скоростью охлаждения, т.е. сопряжённой с ней скоростью зонного прохода. Следовательно, в ограниченных пределах может контролироваться относительное содержание фракций $(\gamma+\alpha_2)/\gamma/\text{B2}$.

В реальности структура слитка, направленно-закристаллизованного с удвоенной скоростью $V = 300$ мм/ч (т.е. со скоростью твердофазного охлаждения $V_c = 11$ °C/с), демонстрирует повышенное содержание γ -зернистой фракции, см. рисунок 10.11. Фазовый баланс этой структуры может быть оценён как $(\gamma+\alpha_2)/\gamma/\text{B2} = 70:25:5$ (объёмн.), что качественно соответствует тенденции, показанной на ССТ-диаграмме (см. рисунок 10.9, кривая 1).

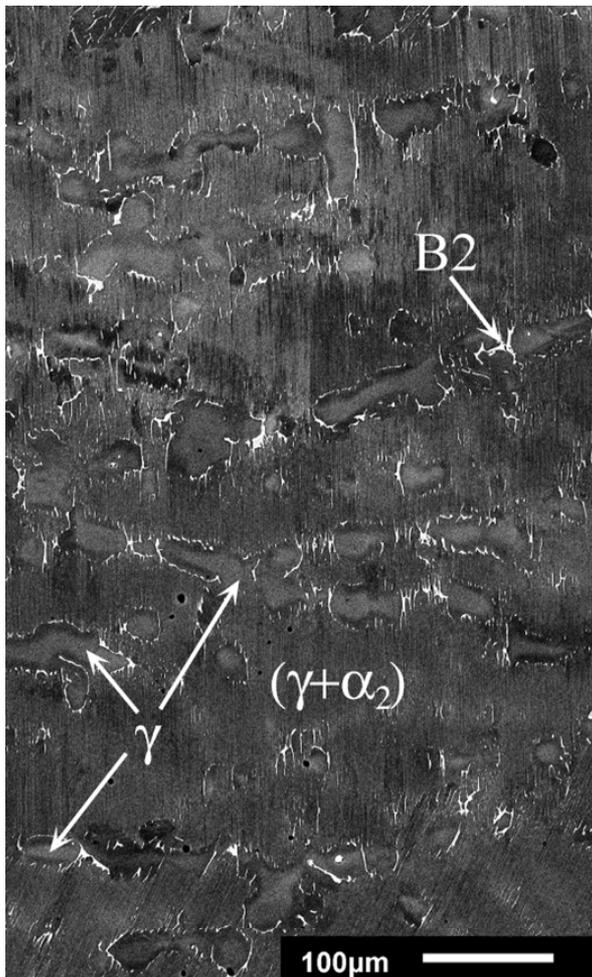


Рисунок 10.11 –

Ориентированная микроструктура сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr после БЗП со скоростью $V = 300$ мм/ч (микроскан РЭМ). По сравнению с рисунком 10.8б отметим повышенное содержание γ -зернистой фракции, распределённой в такой же аксиально-ориентированной ламельной матрице.

10.5.1.2 Осевая ориентация ламельной матрицы

Воздействие высокого направленного теплового градиента ($G_{ax}=300$ °C/см) исключительно важно для упорядочения и ориентации микроструктурной фазовой системы сплава в процессе БЗП. Известно, что столбчатые кристаллические зёрна первичной β ОЦК фазы растут навстречу тепловому потоку в единственном кристаллографическом направлении $\langle 001 \rangle$ [128]. Однако, благодаря пространственно-анизотропному «вытягивающему» воздействию высокого теплового градиента, во всём объёме образца упорядочивается не только первичная, но и вторичная ламельная (матричная) субструктура, в которой ламели $(\gamma+\alpha_2)$ направлены преимущественно параллельно оси слитка, см. рисунки 10.8б, 10.11. Как видно из рисунка 10.5, новая структура возникает почти сразу же после фронта затравления; на рисунке

она изображена синим цветом. Цвет фиксирует аксиально-направленную ламельную фракцию, действующую в качестве дифракционной решётки для поляризованного света.

Причиной ориентированного роста ламелей предположительно является анизотропная ускоренная диффузия компонентов сплава вдоль направления высокого теплового градиента (теплового потока). Механизмом упорядоченного «выстраивания» ламелей вдоль оси слитка является статистически конкурентный рост ламелей разной ориентации при более вероятном «выживании» наиболее благоприятно ориентированных из них.

Для более детального анализа ориентации ламелей избранная область направленно-закристаллизованного слитка анализировалась методом EBSD. Эта прямоугольная область с размерами 2 мм × 3 мм показана на рисунке 10.5 с индикацией выбора локальных координатных осей. Ориентационная карта EBSD в условных цветах приведена на рисунке 10.12а; на рисунках 10.12б,в изображены обратные полюсные фигуры (ОПФ), снятые с осевого (Y) и диаметрального (X) направлений анализируемого поля, соответственно. Из-за малой фракции α_2 -ламелей в субструктуре, и меньшей их толщины по сравнению с γ -ламелями, на Кикучи-картине EBSD была выявлена только γ -фаза.

Несмотря на то, что изображения РЭМ на рисунках 10.8, 10.11 демонстрируют на первый взгляд единственное направление параллельных ламелей в колониях, из крупномасштабной ориентационной карты следует, что области с различной ориентацией γ -ламелей всё же присутствуют в пределах трансформированных α -зёрен. ОПФ осевого (Y) направления (рисунок 10.12б) показывает, что ламели во время роста ориентируются вдоль трёх избранных направленных зон с малой (порядка нескольких градусов) угловой разориентацией в каждой из них. Это значит, что только три ориентационных соответствия Блэкбурна (Blackburn orientation relationships) между «родительской» α и «рождённой» γ -ламельной фазами могут реализоваться в условиях твердотельной трансформации в направленном градиенте температур. Полный набор кристаллографических ориентационных соответствий Блэкбурна

в пути фазовых трансформаций сплава (10.2) в условиях объёмно-изотермического охлаждения может быть представлен как $\{110\}_\beta || \{0001\}_{\alpha_2} || \{111\}_\gamma$ и $\langle 111 \rangle_\beta || \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha_2} || \langle 110 \rangle_\gamma$ [128]. Чтобы экспериментально установить, какие из этих вариантов последовательно реализуются при отжиге и охлаждении в высоком тепловом градиенте, необходимы эксперименты по закалке процесса БЗП в соответствующих фазовых полях диаграммы состояния. Используемая лабораторная установка не может обеспечить процесс закалки.

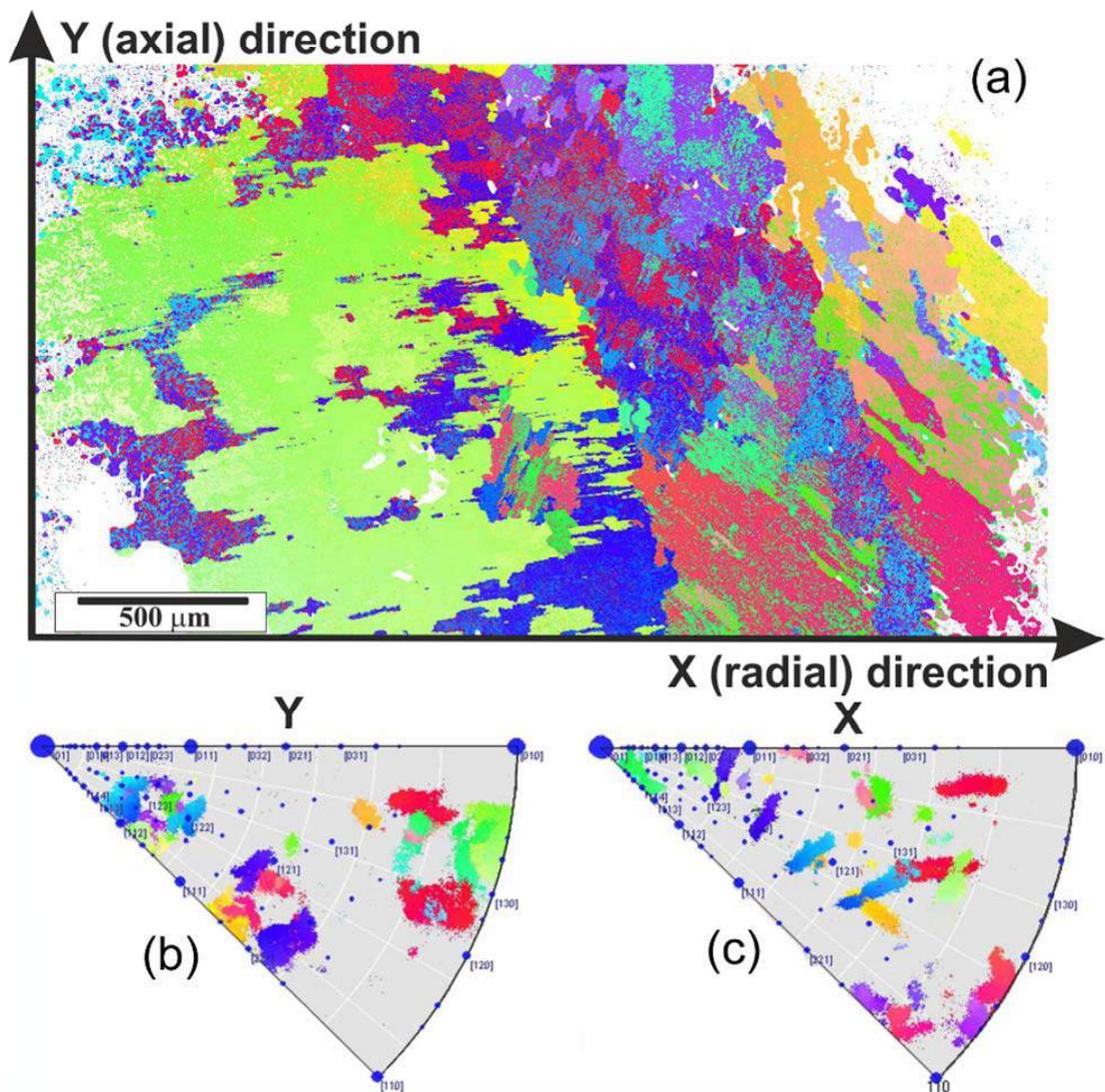


Рисунок 10.12 - (а) Ориентационная карта EBSD γ -фазы в области продольного сечения образца, отмеченной на рисунке 10.5 и обратные полюсные фигуры, снятые в осевом (б) и диаметральной (в) направлениях этой анализируемой области.

Предположительно, реализация трёх ростовых направлений γ -ламелей вместо единственного осевого может быть обусловлена влиянием (суперпозицией) значительного радиального температурного градиента на периферии слитка при БЗП. Однако, это предположение требует детальных исследований.

ОПФ в диаметральной направлении слитка (рисунок 10.12в) показывает, что вдоль радиуса слитка преимущественных ориентационных зон нет.

Итак, в результате БЗП диспергирована и ориентирована микроструктура сплава при сохранении неизменного набора составляющих его фаз, т.е. выполнена целенаправленная инженерия микроструктуры сплава.

10.5.2 Межфазная сегрегация примесей Cr и Zr

Перераспределение примесей между фазовыми составляющими микроструктуры может быть определено путём количественного локального электронно-зондового микроанализа и последующего сравнения элементного состава фаз с номинальным составом сплава. Анализ выполнен методом EDX.

На рисунке 10.13 приведено изображение РЭМ в продольном сечении образца, содержащее все структурные составляющие: области ламельной субструктуры, массивные зёрна γ -фазы и межгранулярную прослойку фазы В2.

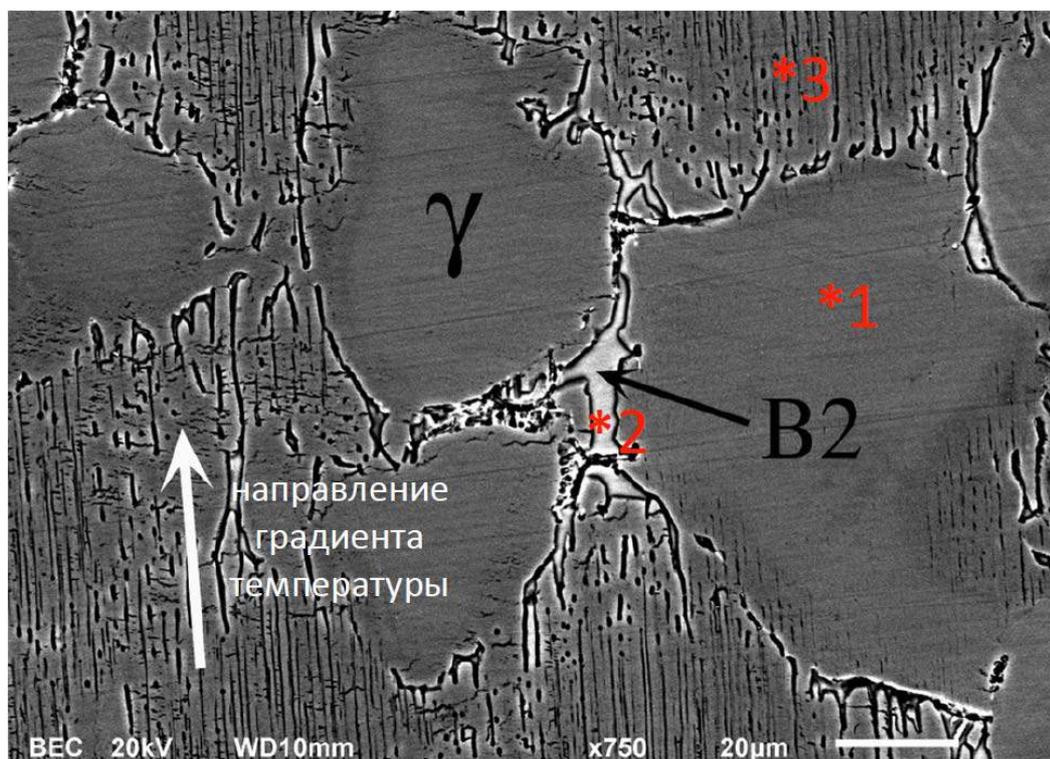


Рисунок 10.13 – Область продольного сечения образца Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, использованная для определения элементного состава структурных составляющих. Цифрами отмечены позиции локального электронно-зондового микроанализа методом EDX.

На рисунке 10.14 представлены карты распределения химических элементов сплава в этой области в условных цветах. Качественно из них следует, что ниобий распределён во всех фазах наиболее однородно, прослойки B2-фазы обогащены хромом, а γ -зёрна – цирконием.

Результаты количественного анализа в точках 1-3 на рисунке 10.13 сведены в таблицу 10.2. Как видим, ориентированные ламельные области матрицы наиболее близко соответствуют номинальному составу сплава, а массивная γ -фаза содержит в 2-2.5 раза больше циркония. Концентрация Zr вдвое снижена в B2-фазе, которая сильно (в 3 раза) обогащена хромом. Общая тенденция состоит во взаимоисключающем перераспределении легирующих элементов Cr и Zr между зёрнами γ и B2.

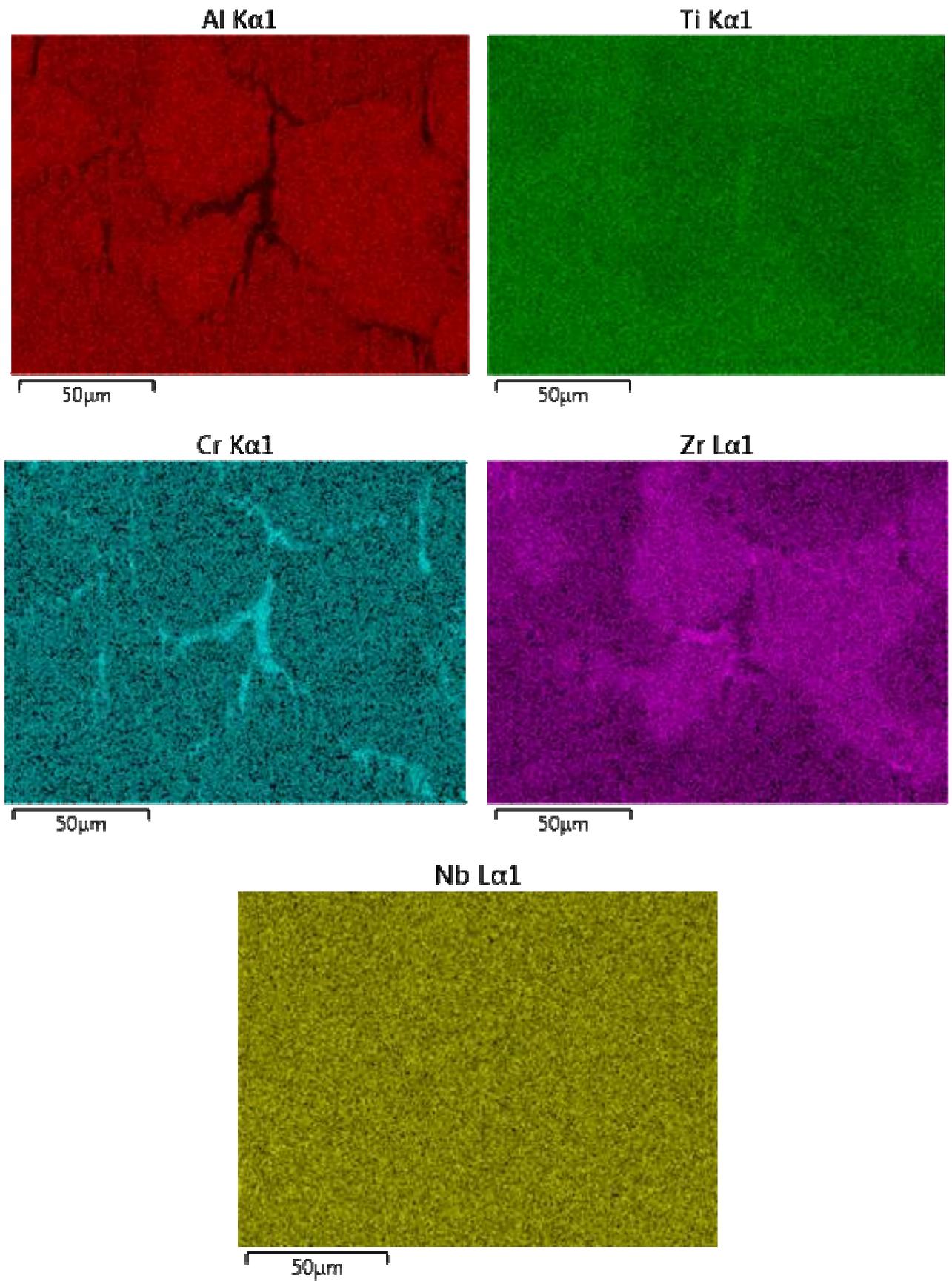


Рисунок 10.14 – Карты распределения химических элементов сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr в области анализа, изображённой на рисунке 10.13.

Таблица 10.2 - Результаты количественного анализа (в ат.%) структурных составляющих сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr после БЗП в позициях 1-3 на рисунке 10.13.

номер спектра	область анализа	Ti	Al	Nb	Cr	Zr
1	зерно γ	40.89	49.61	3.57	2.15	3.52
2	прослойка B2	50.79	34.93	4.09	8.53	0.84
3	ламеллярная ($\gamma+\alpha_2$)	46.64	45.98	4.31	1.87	1.07
номинальный состав, ат.%		46.5	44	5	3	1.5

Межфазное перераспределение Cr и Zr по-видимому происходит при фазовой трансформации (10.4): B2 \rightarrow γ -TiAl-зернист., которая протекает в поле (B2+ α_2 -Ti₃Al+ γ -TiAl) фазовой диаграммы (рисунок 9.1).

Физико-механические свойства индивидуальных составляющих фаз сплава γ , α_2 , B2 сильно зависят от содержания легирующих переходных металлов. С точки зрения микромеханического моделирования особый интерес представляет вклад третьей, введённой в состав сплава фазы B2 (рисунок 10.15) в баланс прочности/пластичности материала при комнатной температуре.

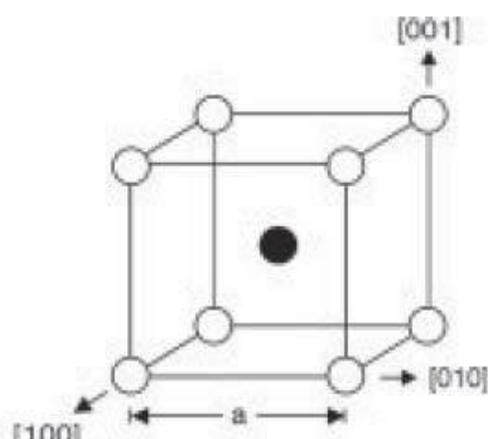


Рисунок 10.15 – Кристаллическая решётка ОЦК фазы B2 в нелегированном TiAl по данным [128]. В центре расположен атом Ti, по углам куба – атомы Al. Параметр решётки $a = 0.33065 \text{ nm}$ (при 900°C).

Из-за мелкодисперсности фаз в сплавах прямое определение физико-механических свойств фаз невозможно. Сравнительную пластичность B2-фазы можно косвенно оценить из результатов определения микротвёрдости,

полученных методом наноиндентирования зёрен фазовых составляющих «классического» TNM сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo в работе [225]. Обнаружено, что фаза B2 состава Ti/Al/Nb/Mo = 54.0/37.5/5.5/3.0 ат.% обладает промежуточным значением микротвёрдости 8.0 ГПа, фаза α_2 – 8.3, а γ – 6.9 ГПа. Следовательно, при комнатной температуре в TNM сплаве γ -фаза наиболее пластична, и она будет вносить наибольший вклад в деформируемость материала. При высоких температурах наиболее пластичной является фаза β -Ti (разупорядоченное состояние B2-фазы) [139, 141-144].

Накопление хрома в фазе B2 нашего сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (таблица 10.2) вероятно, может улучшить её пластичность при низких температурах из-за повышения степени металличности связи в кристаллической решётке при замещении части атомов Ti атомами Cr [128]. Это предположение, однако, требует экспериментальных доказательств.

10.5.3 Эффект очистки сплава от растворённого кислорода

Сравнительный анализ показал снижение концентрации растворённого межзельного кислорода в сплаве Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr в результате бестигельной зоной плавки с 1200 до 900 масс.ppm, соответственно. Этот заметный эффект скорее всего не связан с «классическим» механизмом зонной очистки. Он может быть объяснён непрерывной частичной экстракцией кислорода со свободной поверхности расплавленной зоны в поток аргона, с последующим выносом его из реактора. Интенсивная гидродинамика потоков в расплаве (рисунки 10.6 в,г), совершенное перемешивание и массообмен между объёмом и свободной поверхностью «плавающей» зоны могут эффективно способствовать этому процессу.

10.5.4 Улучшение механических свойств сплава при комнатной температуре

Кривые продольной и поперечной одноосной деформации экспериментального слитка на сжатие представлены на рисунке 10.16. Для сравнения черным цветом показаны кривые, относящиеся к исходному «сырому» сплаву; цветные относятся к пробам, вырезанным из слитка БЗП в позициях, обозначенных на рисунке 10.4. Хорошо видно, что кривые лучше воспроизводимы при сжатии вдоль оси слитка, поскольку микроструктура сплава после БЗП анизотропна.

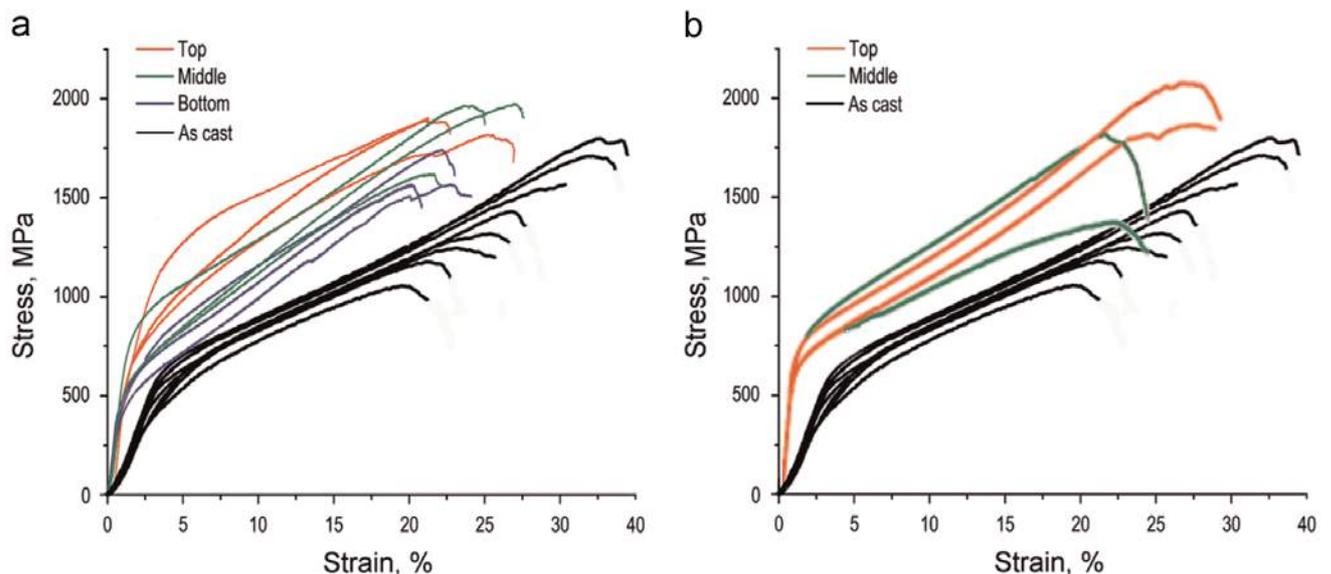


Рисунок 10.16 – Кривые одноосной деформации на сжатие исходного синтезированного сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, и сплава после БЗП в осевом (а) и поперечном (б) направлениях слитка.

Сравнительные механические свойства структурно-модифицированного сплава, определённые из анализа кривых продольной деформации (из рисунка 10.16а), и их статистический разброс сведены в таблицу 10.3.

Как видно из таблицы, «сырой» литой сплав в целом показывает худшие механические свойства и относительно большой их статистический разброс, особенно для значений максимальной степени деформации (ϵ).

Таблица 10.3 – Механические свойства сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, полученные при анализе кривых продольной деформации слитка на сжатие, и их статистический разброс.

	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Предел прочности σ_{max} , МПа	Мах степень деформации при сжатии ϵ , %
Исходный «сырой» синтезированный и отлитый сплав			
Случайная выборка тестовых образцов из исходного слитка	382.0	1058.1	19.8
	591.0	1711,7	32.2
	431.0	1319.2	25.6
	537.0	1567.1	30.3
	393.6	1430.9	26.8
	612.0	1799.6	32.5
	451.0	1178.5	21.0
	555.2	1247.3	23.2
Среднее значение	494.1	1414.0	26.4
Относит. среднеквадратичное отклонение, %	17.1	17.3	17.5

Сплав после структурной инженерии методом БЗП

Низ слитка	423.9	1565.7	22.9
	459.0	1565.6	20.1
	448.5	1740.2	22.4
Середина	744.6	1964.8	23.8
	512.3	1972.0	27.1
	514.7	1620.3	21.5
Верх слитка	633.1	1900.8	21.2
	598.5	1815.7	25.2
	595.4	1886.0	21.1
Среднее значение	547.8	1781.2	22.8
Относит. среднеквадратичное отклонение, %	17.9	8.7	9.2

Предел текучести ($\sigma_{0.2}$) и предел прочности (σ_{max}) значительно улучшены в результате БЗП (в пределах усреднённых значений серии единичных испытаний с 494 до 547 МПа для $\sigma_{0.2}$ и с 1414 до 1781 МПа для σ_{max}), находясь в соответствии с развитием дуплексной микроструктуры и эффектом очистки материала от кислорода (в диапазоне 1200 → 900 масс.ррm). Предел прочности

материала, помимо значительного увеличения среднего значения показал также двухкратное улучшение однородности свойства в объёме слитка (с 17.3 до 8.7%). Степень максимальной деформации ε структурно-модифицированного сплава несколько ухудшилась (в среднем 22.8 % против 26.4 %). Однако значительно улучшился статистический разброс – относительное среднеквадратичное отклонение величины ε (9.2 % против 17.5 %) в пределах слитка.

В результате структурно-фазовых исследований и прочностных испытаний показано, что (1) субмикронная толщина ламелей; (2) их упорядоченная ориентация; (3) относительное объёмное соотношение структурно-фазовых составляющих $(\gamma+\alpha_2)/\gamma/V_2$ и (4) содержание растворённого кислорода являются ключевыми параметрами инженерии физико-механических свойств сплава.

Проведение испытаний структурно-модифицированного сплава на растяжение (разрыв) затруднено малыми размерами слитков, полученных в установке БЗП, и необходимостью наработки в лабораторных условиях больших объёмов материала для статистически достоверной аналитической выборки. На рисунке 10.17 дана фотография пробы для испытаний на сжатие. Из экспериментального слитка можно изготовить две пробы, т.е. получить лишь два единичных измерения свойств, приведённых в таблице 10.3.

На рисунке 10.18 приведены кривые деформации двух таких проб, из которых в таблице 10.4 определены усреднённые кратковременные прочностные параметры сплава на растяжение $\sigma_{0.2}$ и σ_{\max} , а также относительное удлинение образца на разрыв δ^{20} . Получены следующие результаты: $\sigma_{0.2}=837$ МПа, $\sigma_{\max}=983$ МПа, $\delta^{20}=1.45\%$.

Полученные данные следует рассматривать как оценочные, требующие статистического подтверждения. Однако, некоторые предварительные выводы всё же уместны. Во-первых, материал после структурной модификации хорошо работает и на сжатие, и на растяжение. Во-вторых, судя по уровню полученных характеристик, метод БЗП не уступает горячему изостатическому прессованию (ГИП), применяемому сегодня для улучшения свойств литых γ -TiAl сплавов.

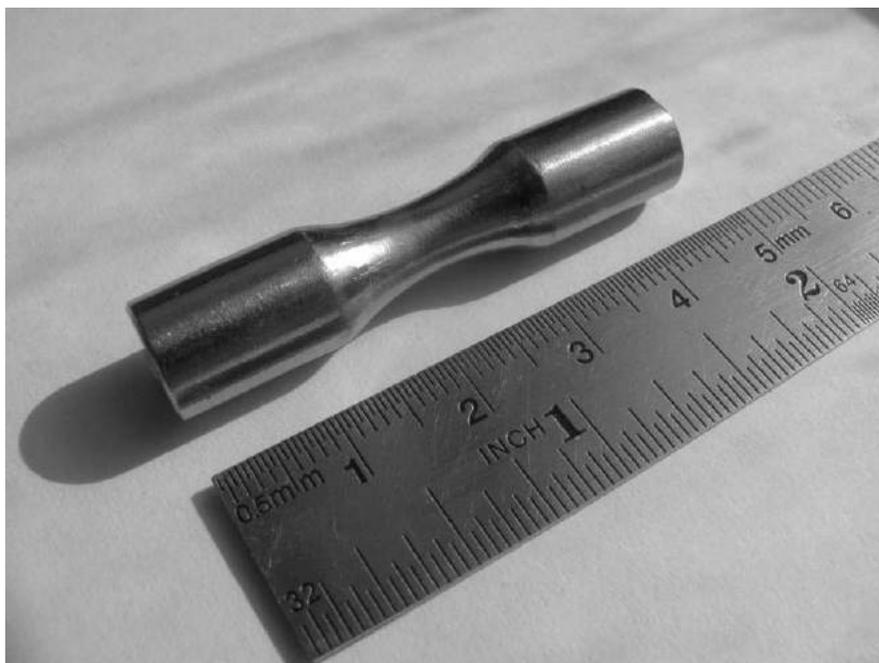


Рисунок 10.17 – Проба для испытаний на растяжение, изготовленная из экспериментального слитка TiAl(Nb,Cr,Zr) после его обработки методом БЗП.

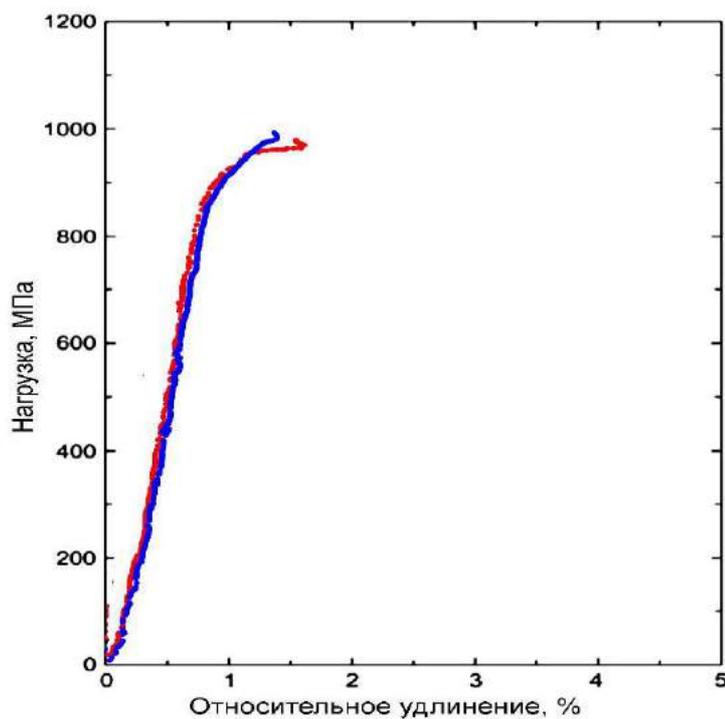


Рисунок 10.18 – Кривые одноосной деформации на растяжение в осевом направлении слитка TiAl(Nb,Cr,Zr) после его обработки методом БЗП.

Таблица 10.4 – Механические свойства сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr после БЗП, полученные при анализе двух кривых продольной деформации слитка на растяжение.

	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Предел прочности σ_{max} , МПа	Мах относительное удлинение δ^{20} , %
№1	855	990	1.3
№2	820	975	1.5
Среднее значение	837	983	1.45

В целом, контролируемые низкотемпературные свойства β -стабилизированного сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr в лабораторном исполнении не уступают характеристикам «летающего» в двигателе PW1100G-JM аналога – TNM-сплава Ti-43.5Al-4Nb-1Mo (см. рисунок 1.44, раздел 1.8 литобзора). При этом, в отличие от нашего одностадийного передела (БЗП), инженерия свойств TNM-сплава выполнена путём сложных многостадийных термообработок (рисунок 1.43).

10.5.5 Улучшение высокотемпературной прочности, модуля упругости и сопротивления ползучести

Результаты высокотемпературных тестов, выполненных на деформационно-закалочном дилатометре DIL 805A/D, приведены на рисунках 10.19а-г. Они демонстрируют сравнительную деградацию свойств «сырого» и модифицированного сплавов с температурой. БЗП со скоростью 150 мм/ч приводит к существенному улучшению деформируемости (рисунок 10.19а), увеличению предела текучести $\sigma_{0.2}$ (рисунок 10.19б) и модуля Юнга (рисунок 10.19в) при равных температурах. При одинаковых нагружениях возрастает сопротивление ползучести. В частности, под осевой нагрузкой 200 МПа первые признаки ползучести отмечены только при 950 °С (рисунок 10.19г). Другими

словами, сплав после БЗП демонстрирует идентичный уровень устойчивости к деформированию при температурах на 100-150°C выше по сравнению с исходным литым сплавом. Следовательно, температурный предел конструкционной применимости сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr может быть повышен с 750-800°C до 900-950°C, по крайней мере, в условиях статичных компрессионных нагрузок.

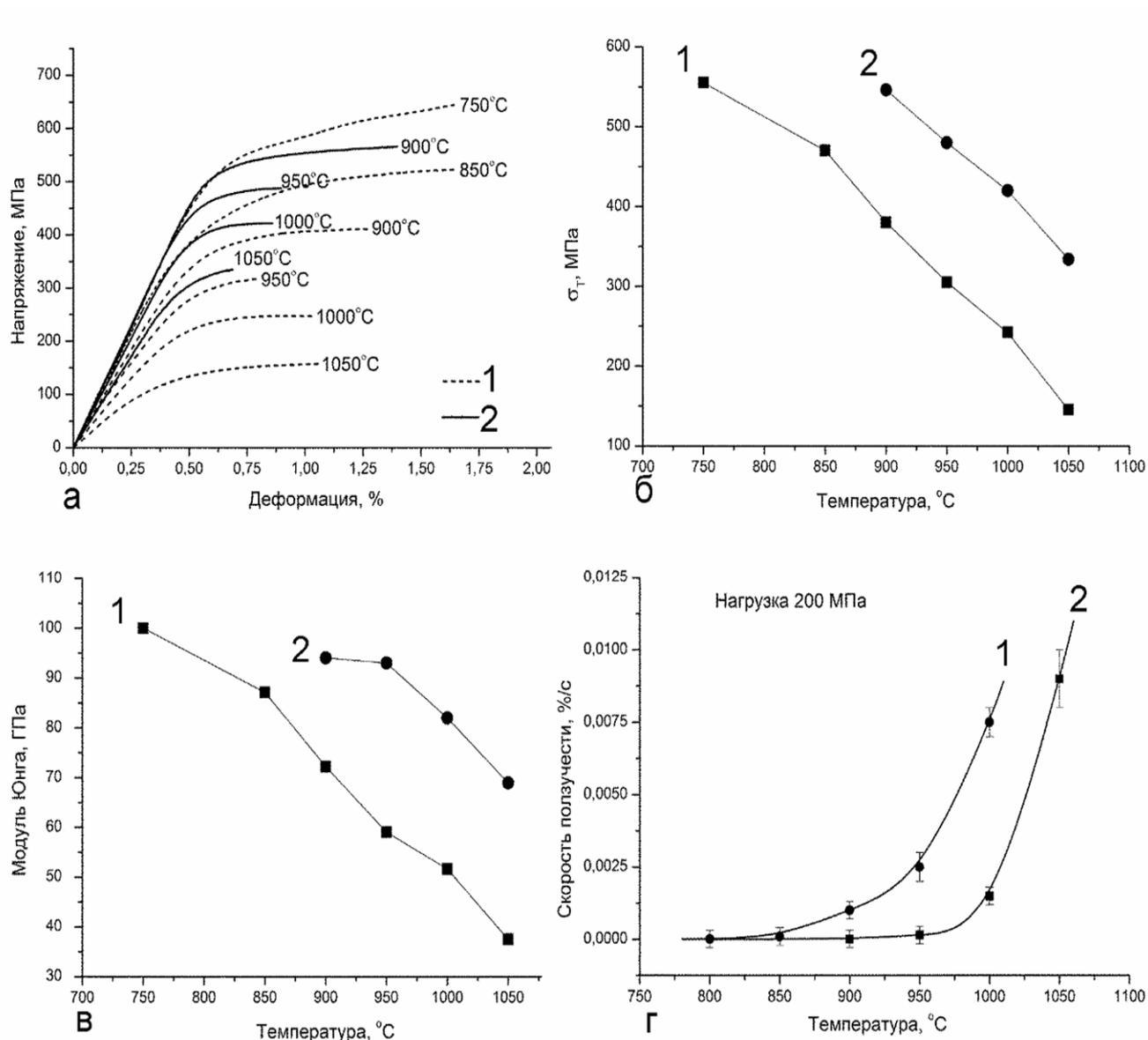


Рисунок 10.19 – Сравнительные температурные зависимости физико-механических свойств образцов сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr: (а) кривые деформации; (б) предел текучести; (в) модуль упругости; (г) скорость ползучести при нагрузке 200 МПа.

1 – исходный литой сплав, 2 – сплав после БЗП.

Суммируя проведённые исследования можно утверждать, что ориентированная микроструктура с оптимизированным объёмным соотношением фазовых компонентов $(\gamma+\alpha_2)/\gamma/\beta_2$ обладает более сбалансированными физико-механическими свойствами по сравнению с литым материалом. В соответствии с оценками Schwaighofer с соавторами ([141] и таблица 1.12), тонкодиспергированная ламельная матрица (рисунки 10.8г, 10.10) ответственна за улучшенную прочность и сопротивление ползучести, особенно при осевом нагружении. В то же время, жаропрочность и пластичность сплава повышены благодаря внедрённым прослойкам, состоящим из γ -зёрен и пластичной β_2 -фазы, обогащённой хромом (рисунок 10.8в). За счёт ограниченной упругой подвижности γ -зёрен в среде β_2 -фазы, эти прослойки способствуют релаксации внутренних напряжений в основной ламельной матрице, повышая таким образом высокотемпературный порог её разрушения (растрескивания по границам ламелей). При комнатной температуре релаксирующей средой являются наиболее пластичные γ -зёрна, а при высоких температурах - наиболее пластичная фаза β/β_2 .

Для наглядности на рисунке 10.20 изображена простая микромеханическая модель сформированной в результате БЗП структуры сплава, где малодеформируемые ламельные области $(\gamma+\alpha_2)$ условно заменены жёсткими стержнями, а области $(\gamma+\beta_2)$ – пружинами, способными к деформации. По принципу действия полученная трёхмерная ячеистая структура напоминает эспандер – механическую конструкцию, сочетающую в своём составе области высокой прочности, разделённые прослойками с высокой упругостью и пластичностью. Такая структура одинаково хорошо работает на растяжение и сжатие.

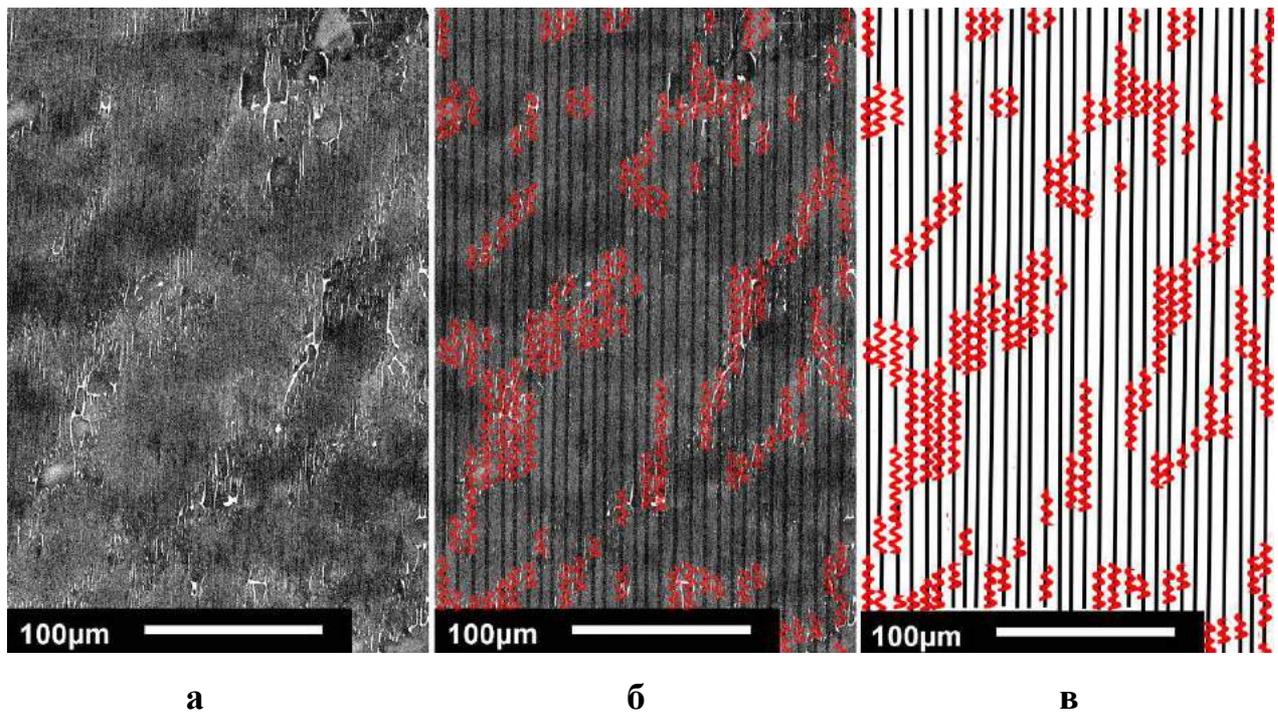


Рисунок 10.20 – Наглядная микромеханическая модель структуры сплава TiAl(Nb,Cr,Zr) после БЗП (а), где ламельная матрица условно заменена жёсткими стержнями, а прослойки (γ +B2) – деформируемыми пружинами (б). Итоговая ячеистая модельная структура (в) напоминает эспандер, одинаково хорошо работающий на растяжение и сжатие.

Выводы по главе 10

1. Впервые продемонстрирована применимость метода высокоградиентной ($300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$) индукционной бестигельной зонной плавки (БЗП) для инженерии микроструктуры и механических свойств β -стабилизированных многокомпонентных сплавов на основе γ -TiAl.
2. Применение БЗП при обработке исходного литого сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr (ат.%) не изменяет набор составляющих его интерметаллических фаз γ , α_2 , B2.
3. В результате БЗП сформирована специфическая микроструктура сплава TiAl(Nb,Cr,Zr), состоящая из матричных колоний ($\gamma+\alpha_2$), разделённых тонкими слоями мелкозернистых (B2+ γ) фаз. Баланс фазовых содержаний ($\gamma+\alpha_2$)/ γ /B2, субмикронная толщина ламелей и преимущественная их ориентация вдоль

направления температурного градиента контролируются режимами зонной плавки.

4. Общая тенденция сегрегации примесей при БЗП системы TiAl(Nb,Cr,Zr) состоит во взаимоисключающем распределении легирующих элементов Cr и Zr между зёрнами γ и B2: фаза B2 обогащается хромом, а γ – цирконием.
5. БЗП приводит к очистке сплава от примеси растворённого кислорода со снижением его концентрации от 1200 до 900 масс.ррм.
6. Ориентированная дуплексная (ламельно-зернистая) микроструктура улучшает физико-механические свойства сплава – пределы текучести и прочности, модуль Юнга и сопротивление ползучести – при комнатной и высоких температурах.
7. В результате температурный предел конструкционной применимости сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr может быть повышен с 750-800°C до 900-950°C, по крайней мере, для статичных компрессионных нагрузок.

Результаты исследований, проведённых в главе, опубликованы в работах [126, 226]; высокоградиентная БЗП заявлена к патентованию в РФ как способ обработки интерметаллидов на основе TiAl в [227].

Глава 11. ТРИБОХИМИЯ ИЗНОСА И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВОВ TiAl(Nb,Cr,Zr), TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La В КОНТАКТЕ СО СТАЛЬЮ 40X

В качестве материалов турбинных лопаток авиационных двигателей, γ -TiAl-интерметаллиды будут подвергаться трению, трибохимическому взаимодействию и износу в паре с другими материалами, контактирующими с ними в узлах и агрегатах турбины. Важнейшим контактирующим материалом в паре трения является высоколегированная хромистая сталь. Массовая доля хромистых сталей в современной авиатурбине составляет 15-20% [228]. Из высокочистых хромистых марок стали изготовлены несущие оси турбины, на которых жёстко закреплены ступени (турбинные диски). Каждый диск модуля ТНД содержит 100-120 лопаток, в зависимости от конструкции двигателя.

На сегодняшний день трибологические (и особенно трибохимические) процессы в паре трения « γ -TiAl/хромистая сталь» изучено недостаточно. В литературе проведены исследования трибологических взаимодействий γ -TiAl с керамикой Si_3N_4 [229, 230] и Al_2O_3 [230], карбидом вольфрама WC [231] и цементированными композитами WC/Co [230]. Процессы «сухого» трения против стали *AISI 52100* рассматривались в работах [230, 232] главным образом с точки зрения физико-механического износа. В этих работах впервые замечены признаки трибохимического окисления стали в паре со сплавами Ti-48Al-2Nb-2Mn и Ti-48Al-2Nb-2Cr-1B. Однако, важность окислительных процессов и их вклад в механизм изнашивания, с нашей точки зрения, не были достаточно оценены. Совсем недавно Qiu с соавторами [233] выполнил трибо-тесты сплава Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.2W против стабилизированной иттрием керамики ZrO_2 в четырёх технологических средах: воздухе, кислороде, азотно-водородной атмосфере и аргоне. Было установлено, что сами TiAl-интерметаллиды довольно чувствительны к содержанию кислорода в атмосфере. Сплав показал меньшие интенсивности изнашивания в бескислородных средах.

Актуальность исследований, проведённых в настоящей главе, обусловлена следующим: (i) разработкой новых экспериментальных высоколегированных β -стабилизированных TiAl-сплавов; (ii) содержанием в этих сплавах боридных и оксидных микропреципитатов, которые могут усиливать эффект абразивного изнашивания [234]; (iii) исследованием неизученных механизмов окисления и их вклада в изнашивание сплавов в трибопаре с хромистой сталью.

В условиях сухого трения в воздушной среде исследовано влияние микроструктуры и состава новых синтезированных интерметаллических 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 образцов по эталону стали 40X с твёрдостью HRC 55, применяющейся в авиационном турбостроении. Результаты трибологических и трибохимических исследований опубликованы в работе [235].

11.1 Методика трибологического тестирования

Тестирование проведено на машине трения Tribometer [236] методом однонаправленного скольжения при линейной скорости скольжения 0.9 м/с, постоянной контактной нагрузке трибопары 9.64 Н и пути трения до 550 м.

Испытательная машина Tribometer (рисунок 11.1) включает в себя регулируемый привод 1, приводящий во вращение вал 2 и размещенное на нём контртело 3. Образец-таблетка 4 закрепляется в держателе 5 и с помощью рычажной системы 6 прижимается нагрузкой Q к цилиндрической поверхности образца-таблетки 4. С помощью измерительных систем регистрируются: системой 7 - обороты n (об/мин) привода 1; маятниковым динамометром 8 и системой 9 - момент трения M (Н·м) в контакте образцов.

Проба (таблетка 4) каждого тестируемого сплава изготавливалась в виде цилиндра с размерами $\varnothing 10$ мм×5 мм, с шероховатостью поверхности трения не ниже 9 класса. Изучение структуры поверхности износа проводилось методом

сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6610LV), химический состав поверхности трения изучался методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии EDX (Oxford Instruments INCA SDD X-MAX). Для исследования профилей поверхностей износа по глубине и определения толщин трибохимически-модифицированных слоёв применено их травление ионами Ga^+ на установке Strata FIB205 System.

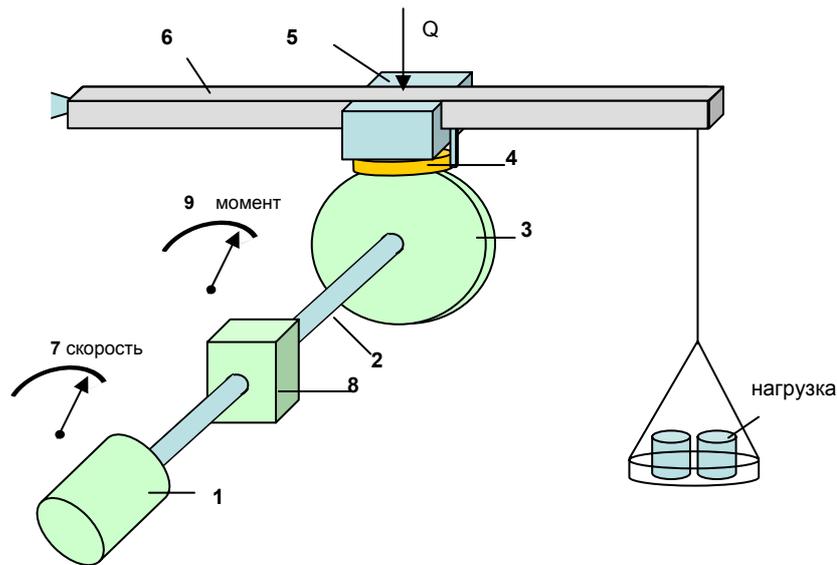


Рисунок 11.1 – Кинематическая схема испытательной машины Tribometer: 1 - регулируемый механический привод; 2 – вал; 3 – эталонное контртело с наружным диаметром $D=100$ мм, изготовленное из стали 40X; 4 – проба сплава $TiAl(Nb,Cr,Zr)$ или $TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La$; 5 – держатель пробы; 6 - рычажная система; 7 – тахометр; 8 - маятниковый динамометр; 9 – измеритель момента трения.

Трибологические испытания каждого сплава выполнялись с использованием нового «свежего» контртела. При тестировании и последующих исследованиях образцов измерялись и рассчитывались следующие параметры:

- коэффициент трения $f = F/Q$ (F – сила трения, Q – нормальная нагрузка);
- путь трения (скольжения) $L_{тр} = \pi Dnt$ (n – скорость вращения контртела, t – текущее время);
- усреднённая интенсивность изнашивания сплава $J_a = h/L_{тр}$ (h – толщина изношенного слоя сплава);

- усреднённая интенсивность изнашивания стали J_s (аналогично, по износу контртела);
- площадь пятна износа S ;
- контактное давление $p = Q/S$.

11.2 Результаты трибологических испытаний

Определённые трибологические характеристики и параметры тестирования сведены в таблицу 11.1.

Таблица 11.1 – Режимы и результаты трибологического тестирования экспериментальных сплавов семейства TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La против стали 40X

Сплав	Коэффициент трения, f		Интенсивности изнашивания сплава и стали (J_a против J_s), нм/м	Контактное давление p , Па	Пятно износа сплава S , мм ²	Глубина изнашивания сплава h , мкм
	начальный	стационарный				
TiAl(Nb,Cr,Zr)	0.158	0.392	33.3 против 57.4	2.05	4.7	18.3
TiAl(Nb,Cr,Zr)-0.4B-0.07La	0.176	0.303	36.5 против 64.1	1.97	4.9	20.1
TiAl(Nb,Cr,Zr)-1B-0.17La	0.255	0.360	30.7 против 49.6	1.93	5.0	16.9

На рисунке 11.2 приведены зависимости коэффициента трения сплавов от пути скольжения. Начальные и конечные (установившиеся, стационарные) значения коэффициентов трения в таблице 11.1 получены по данным анализа этих трибологических кривых. Для всех трёх сплавов коэффициент трения возрастал как функция пути скольжения в диапазоне 0.16 – 0.39, выходя затем на насыщение (рисунок 11.2). Ни величина структурного зерна, ни содержание абразивных микропреципитатов (Ti,Nb)B и La₂O₃ в интерметаллической матрице [215] 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.

Из таблицы следует, что сталь 40X подверглась значительно большему износу по сравнению с интерметаллидами TiAl; отношение интенсивностей изнашивания J_s/J_a равно примерно 1.7. В то же время, усреднённые скорости износа J_a , J_s и глубина изношенного слоя h не зависят от микроструктуры и уровня легирования LaV_6 , вносящего боридные и оксидные абразивы в интерметаллические сплавы. Следовательно, боридные и оксидные микропреципитаты, выделившиеся в матрице, играют незначительную роль в формировании стационарных сил трения в зоне контакта с контртелом, и не приводят к заметному развитию абразивного износа. Столь необычное трибологическое поведение сплавов потребовало детального исследования трибохимических высокотемпературных процессов, происходящих при фрикционном контакте с контртелом 40X.

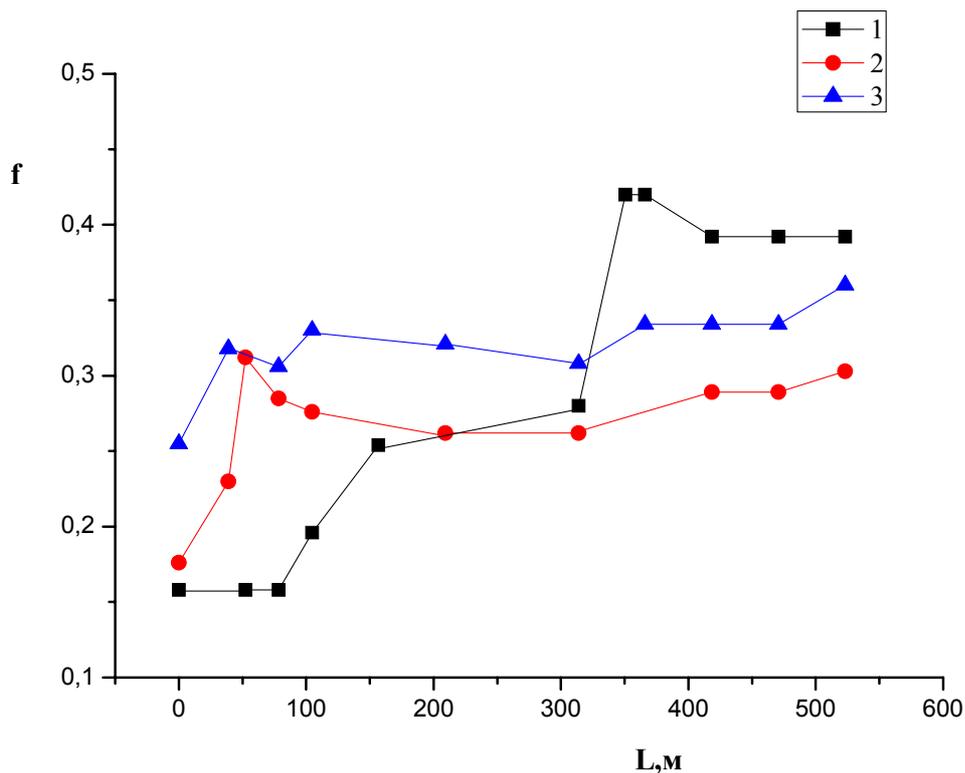


Рисунок 11.2 - Изменение коэффициента трения f в функции пути трения при скорости скольжения 0,9 м/с и нагрузке $Q = 9,64$ Н:

1 – образец Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr;

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

3 – образец Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La

11.3 Исследование поверхностей и частиц износа

Для выяснения динамики трибохимических процессов, контактная поверхность сплава TiAl(Nb,Cr,Zr) анализировалась дважды: (i) после достижения пути трения $L_{тр} = 200$ м (в переходной области зависимости $f(L_{тр})$ на рисунке 11.2), и (ii) окончательно после достижения $L_{тр} = 550$ м (при стационарном коэффициенте трения f).

На рисунке 11.3 представлен микроскан РЭМ поверхности износа после $L_{тр} = 200$ м, где светлые области соответствуют более высокой плотности вещества. Светлые фрикционные полосы сформированы по направлению вращения контртела. На рисунке отмечены точки электронно-зондовых микроанализов состава (EDX), результаты которых сведены в таблицу 11.2. Из таблицы следует, что химический состав точек не отличается существенным образом, и демонстрирует наивысшее содержание кислорода среди других элементов. Можно предполагать примерно одинаковую интенсивность окисления обеих сопряжённых поверхностей при трении, поскольку атомные доли основных элементов, формирующих оксиды - (Ti+Al) и Fe – в среднем одного порядка величины.

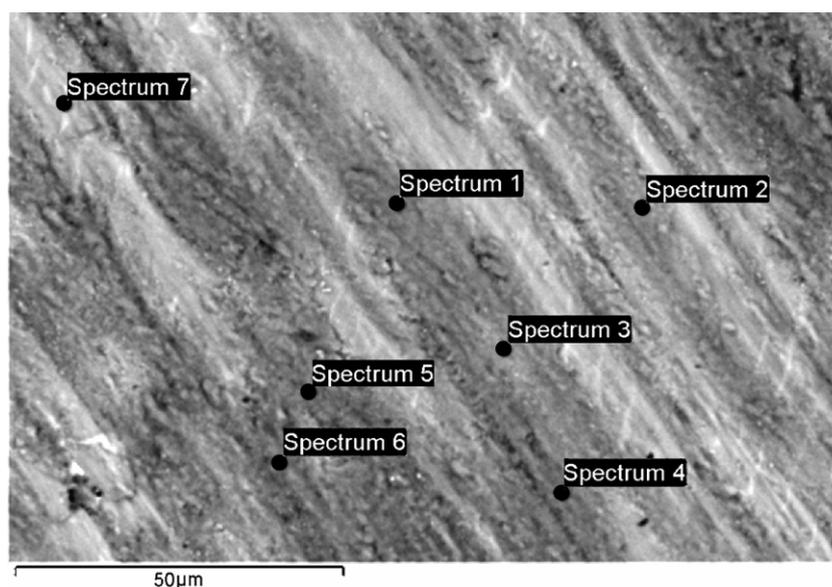


Рисунок 11.3 – Микроскан РЭМ поверхности износа Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr по достижении пути трения $L_{тр}=200$ м с индикацией позиций спектров EDX, расшифрованных в таблице 11.2.

Таблица 11.2 – Результаты микроанализа контактной поверхности сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr методом EDX (в ат.%) после $L_{тр}=200$ м по позициям, представленным на рисунке 11.3.

Элемент	O	Al	Zr	Ti	Cr	Fe	Nb
Spectrum 1	66.25	4.26	0.16	9.72	0.65	18.15	0.81
Spectrum 2	65.37	7.90	0.22	13.57	0.66	11.10	1.18
Spectrum 3	65.40	6.63	0.19	13.89	1.13	11.50	1.27
Spectrum 4	65.70	5.22	0.17	11.10	0.63	16.29	0.90
Spectrum 5	58.10	4.81	0.17	14.99	1.00	19.93	1.01
Spectrum 6	64.14	9.35	0.44	13.71	0.66	10.54	1.16
Spectrum 7	63.55	9.76	0.53	13.56	0.70	10.82	1.09
Среднее	64.07	6.85	0.27	12.93	0.78	14.05	1.06
Среднеквадратичное отклонение	2.79	2.21	0.15	1.83	0.20	3.97	0.16

На рисунке 11.4 представлен микроскан РЭМ поверхности износа после $L_{тр} = 550$ м, а соответствующие результаты микроанализов сведены в таблицу 11.3. Интересно, что в этом случае образованная оксидная фаза не может быть охарактеризована как оксид титана или алюминия. Она является оксидом железа с заметным содержанием хрома. По-видимому, эти оксиды формируются в результате диффузии или наклёпа Fe и Cr с поверхности контртела, при локальном фрикционном разогреве образца и контакте «свежей» поверхности износа с кислородом воздуха. Светлые области (spectrum 7) представляют собой также оксид железа, но с увеличенным содержанием Fe. Похоже, что здесь локальная температура разогрева была выше, и, соответственно, диффузия Fe протекала более активно.

На рисунке 11.5 изображены в сравнении микросканы РЭМ профилей сквозного ионного травления обеих рассмотренных выше поверхностей износа. Во-первых, хорошо видно морфологическое различие изображений этих поверхностных слоёв. Трибохимически модифицированный слой γ -TiAl после пути трения 200 м, состоящий из сложных смешанных оксидов Ti,Al, обладает

довольно плотной структурой (рисунок 11.5а). В то время как более «зрелое» покрытие - оксид Fe - после достижения $L_{тр}=550$ м имеет более рыхлую, пористую и неровную составляющую поверхность (рисунок 11.5б). Во-вторых, толщина покрытия выросла в процессе трибологических испытаний на 1 мкм, с $\delta_{200}=5.4$ мкм до $\delta_{550}=6.5$ мкм, соответственно.

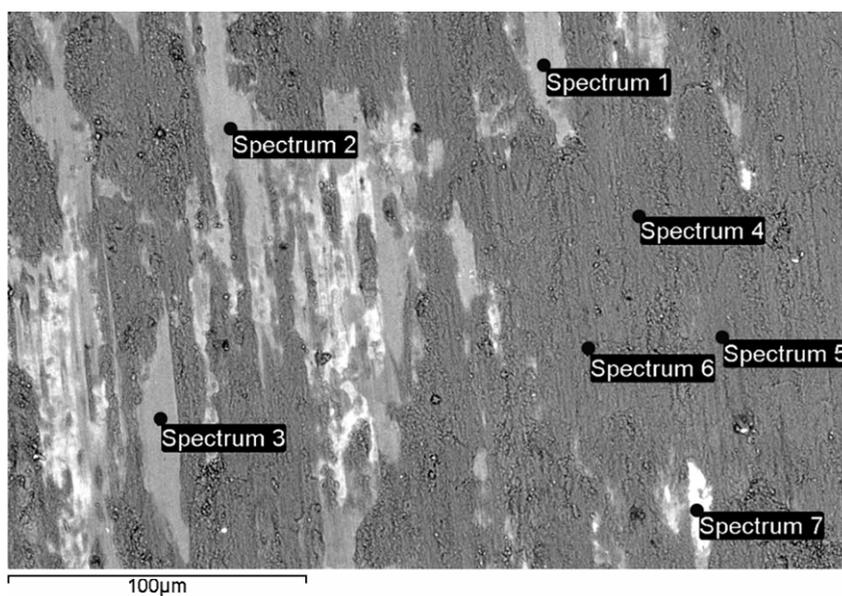


Рисунок 11.4 – Микроскан РЭМ поверхности износа Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr по достижении пути трения $L_{тр}=550$ м с индикацией позиций спектров EDX, расшифрованных в таблице 11.3.

Таблица 11.3 – Результаты микроанализа контактной поверхности сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr методом EDX (в ат.%) после $L_{тр}=550$ м по позициям, представленным на рисунке 11.4.

Элемент	O	Al	Zr	Ti	Cr	Fe	Nb
Spectrum 1	52.72	0.98	0.22	1.26	9.84	34.82	0.18
Spectrum 2	53.68	1.24	0.22	1.49	9.29	33.89	0.20
Spectrum 3	52.74	2.79	0.21	2.85	10.33	30.55	0.53
Spectrum 4	50.28	0.79	0.19	1.09	11.28	36.25	0.12
Spectrum 5	49.63	0.76	0.23	1.00	11.70	36.55	0.14
Spectrum 6	49.14	0.73	0.25	1.01	12.07	36.69	0.10
Spectrum 7	18.98	0.93	0.34	1.95	7.92	69.69	0.19
Среднее	46.74	1.17	0.23	1.52	10.35	39.78	0.21
Среднеквадратичное отклонение	12.36	0.73	0.05	0.68	1.47	13.36	0.15

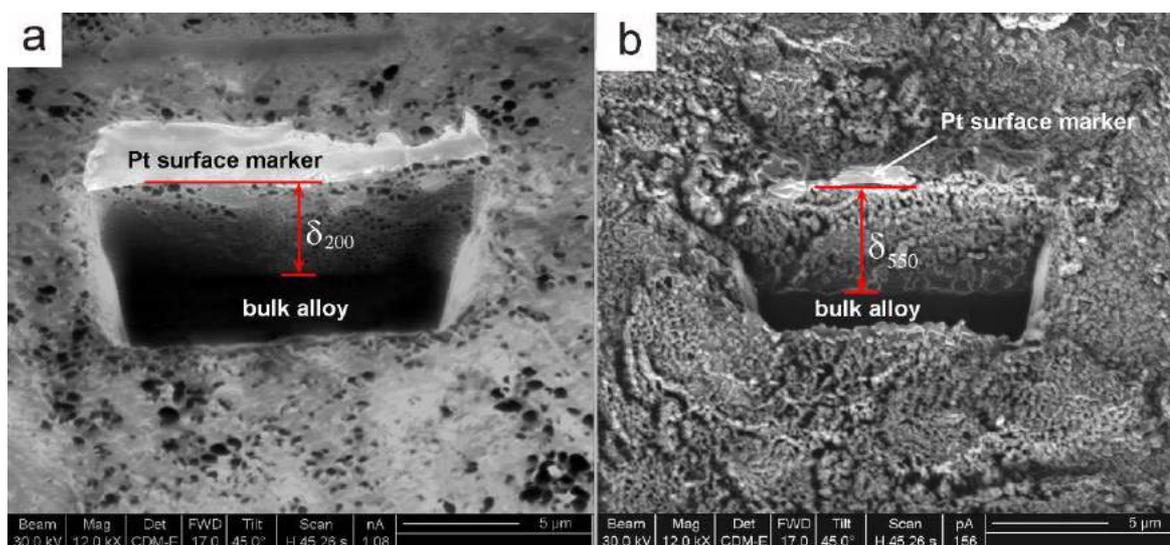


Рисунок 11.5 – Микросканы РЭМ прямоугольных слотов сквозного ионного травления поверхностей износа, с индикацией выявленных толщин трибохимически модифицированных слоёв (δ) сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr после пути трения 200 м (а) и 550 м (б). Эти толщины составляют $\delta_{200} = 5.4$ мкм и $\delta_{550} = 6.5$ мкм, соответственно [235].

Механическое разрушение (размалывание) непрерывно нарастающего оксидного слоя приводит к образованию частиц износа, изображённых на рисунке 11.6. Их состав приведён в таблице 11.4.

В целом, выполненный анализ состава и структуры стационарной («зрелой») поверхности износа сплава TiAl(Nb,Cr,Zr) показывает, что физико-химический механизм контактно-фрикционного взаимодействия и изнашивания может характеризоваться как деформационное разрушение, сопровождаемое высокотемпературной гетерогенной реакцией (окислением) в газовой среде. Начиная с $L_{тр} \approx 350$ м хромистая сталь 40X испытывает преимущественное окисление в исследуемой фрикционной паре. Судя по количественным соотношениям (таблицы 11.3. 11.4), непрерывно формирующийся оксидный слой может быть идентифицирован как оксид двухвалентного железа (FeO) с нерегулярной стехиометрией из-за заметного содержания примесей Ti, Cr и Nb диффузионной природы.

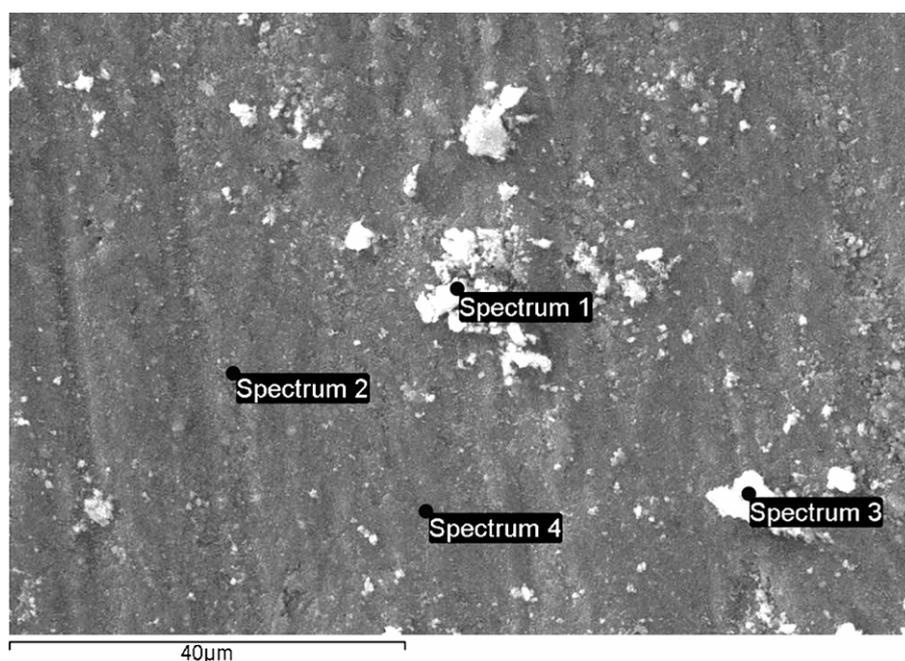


Рисунок 11.6 – Микроскан РЭМ крупных частиц износа на контактной поверхности сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr после достижения пути трения $L_{тр}=550$ м с индикацией позиций спектров EDX, оцифрованных в таблице 11.4.

Таблица 11.4 – Результаты микроанализа частиц износа на контактной поверхности сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr методом EDX (в ат.%) после $L_{тр}=550$ м по позициям, представленным на рисунке 11.6.

Элемент	O	Al	Ti	Cr	Fe	Nb
Spectrum 1	50.54	4.03	7.75	0.41	34.69	2.58
Spectrum 2	45.72	1.89	8.50	0.29	41.34	2.26
Spectrum 3	47.08	1.53	3.08	0.53	46.80	0.98
Spectrum 4	48.48	4.68	15.04	0.37	26.69	4.74
Среднее	47.96	3.03	8.59	0.40	37.38	2.64
Среднеквадратичное отклонение	2.06	1.56	4.92	0.10	8.68	1.56

Наиболее вероятно, что образование оксида железа с промежуточной валентностью (2 скорее чем 3) отражает недостаток кислорода для полного окисления Fe в узком контактном зазоре. В любом случае, полученные

аналитические данные демонстрируют высокую устойчивость интерметаллидов TiAl(Nb,Cr,Zr) к термо-механической окислительной коррозии в воздухе в условиях «сухого» трения и, следовательно, высокую износостойкость в паре с легированной хромистой сталью.

Природа, механизм изнашивания и количественные характеристики состава поверхностей трения обоих сплавов, легированных LaB₆, ничем не отличаются от сплава TiAl(Nb,Cr,Zr). Как образец, на рисунке 11.7 дан микроскан РЭМ поверхности износа сплава Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La после пути трения $L_{тр}=550$ м, вместе с соответствующими картами распределений составляющих элементов O, Fe, Ti, Al, Nb, Zr, Cr, полученными методом EDX. Ясно видно, что тёмный морфологический контраст на поверхности трения соответствует увеличенному содержанию железа и кислорода, и обеднению по основным компонентам сплава – Ti, Al, Nb. Следовательно, тёмные фрикционные полосы на микроскане РЭМ покрыты адгезионной плёнкой на базе FeO - продуктом окислительного износа стального контртела.

11.4 Установленный механизм изнашивания

Возвращаясь к трибологическому поведению сплавов, можно объяснить его кинетикой образования сплошного пограничного покрытия на основе FeO на контактирующих с контртелом поверхностях. Динамика изменений коэффициента трения на рисунке 11.2 отражает эволюцию механизма изнашивания, где только исходная «холодная» стадия трения представляет «истинный» физико-механический износ, зависящий от структуры и состава γ -TiAl сплавов. По мере фрикционного разогрева, сначала происходит образование переходного покрытия из смешанных оксидов Ti,Al на поверхности трения [233]. К моменту достижения $L_{тр}=200$ м, скорости окисления сопряжённых поверхностей становятся сравнимы, приводя к образованию плотной «корки» смешанных оксидов Ti,Al,Fe толщиной 5.4 мкм.

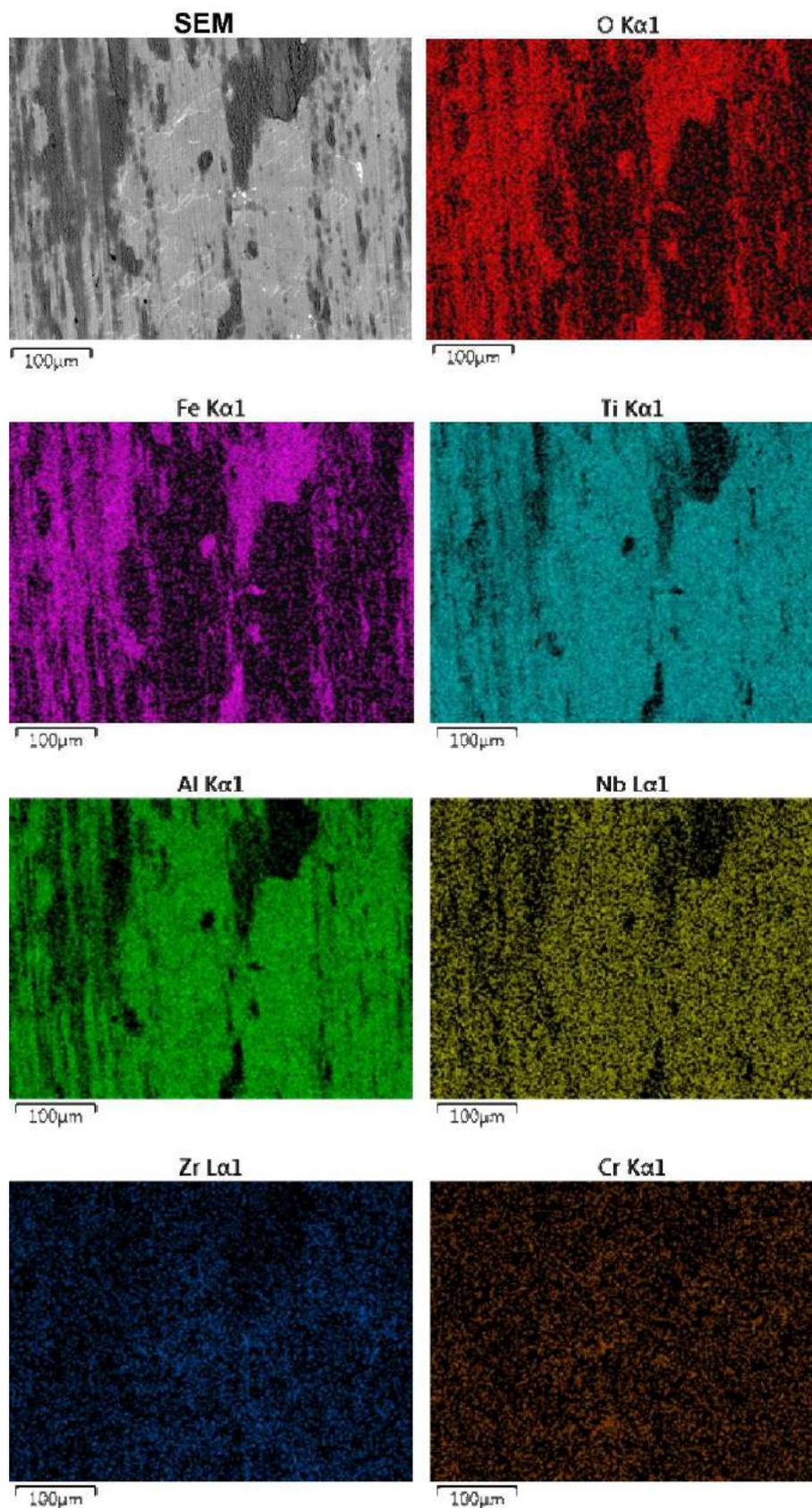


Рисунок 11.7 – Микроскан РЭМ поверхности износа сплава Ti-44Al-5Nb-1Cr-1.5Zr-1B-0.17La после пути трения $L_{тр}=550$ м, и соответствующие карты распределений составляющих элементов O, Fe, Ti, Al, Nb, Zr, Cr, полученные методом EDX. Тёмный контраст соответствует увеличенному содержанию Fe и O, и обеднению по основным компонентам – Ti, Al, Nb [235].

Далее, начиная с пути трения $L_{тр} \approx 350$ м мы имеем дело с развитым «горячим» изнашиванием, где фрикционный разогрев приводит к образованию сплошного покрытия на основе монооксида железа толщиной 6.5 мкм, и практически к полной замене пары трения «сталь/ γ -TiAl» на «сталь/FeO». При этом стационарный коэффициент трения обусловлен термо-механическим окислительным механизмом износа, где тестируемый образец TiAl служит почти инертной подложкой для адгезивной фиксации и роста слоя FeO. Из-за защиты поверхности сплава этим слоем, стационарное значение f вряд ли характеризует трибологические свойства сплавов семейства TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La. Начиная с $L_{тр} = 350$ м, малые колебания каждой кривой f вокруг стационарного значения отражают динамическую конкуренцию между процессами нарастания пограничного FeO-слоя (окислением) и его механическим разрушением (размалыванием). Другими словами, эти колебания отражают флуктуации динамического трибохимического равновесия, существующего в области фрикционного контакта.

Выводы по главе 11

Установлены окислительные процессы и физико-химические механизмы износа β -стабилизированных сплавов при трибологических испытаниях.

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 40X (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 11.2).

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.

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 11.5). Образование поверхностного слоя оксида Fe(II) на образце интерметаллида приводит к смене трибопары с « γ -TiAl/40X» на «FeO/40X», выводя коэффициент трения на насыщение при достижении пути скольжения ≈ 350 м (рисунок 11.2). Продемонстрирована высокая износостойкость интерметаллических сплавов TiAl(Nb,Cr,Zr)B,La относительно хромистой стали, интенсивность износа которой оказалась в 1.7 раз выше (таблица 11.1).

Результаты исследований, проведённых в главе, опубликованы в работе [235].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 $\beta+\alpha$.
3. Впервые разработаны принципы и приёмы структурной инженерии интерметаллических сплавов на основе γ -TiAl методами тигельной вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) в многозонных трубчатых печах и высокоградиентной (300 °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 **границные** 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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 $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{B}$ на основе моноборида титана. В системе TiAl(Nb) они являются центрами зарождения зёрен первичной β -фазы. Нуклеационная (структурно-модифицирующая) способность $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{B}$ снижается с увеличением содержания Nb.

Впервые обнаружен особый механизм фазо- и структурообразования в β -стабилизированных TiAl-сплавах, инициируемый боридами $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{B}$. В системе TiAl(Nb,Cr,Zr) они проявляют активность в низкотемпературной области фазовой диаграммы $\alpha_2+\gamma$, являясь центрами зарождения фазы α_2 -Ti₃Al.

10. Впервые методом БЗП сформирована ориентированная трёхфазная ($\gamma+\alpha_2+B2$) структура сплава Ti-44Al-5Nb-3Cr-1.5Zr, обладающая высокой прочностью до 900-950 °С. В частности, достигнуты следующие свойства:

– при 20⁰С предел текучести $\sigma_{0.2} = 550$ МПа; предел прочности $\sigma_{\max} = 1780$ МПа; степень максимальной деформации на сжатие $\varepsilon = 22.8$ %, максимальное относительное удлинение $\delta^{20} = 1.45$ %, плотность 4.11 г/см³;

– при 950⁰С $\sigma_{0.2} = 470$ МПа; $\varepsilon > 50$ %; 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.

11. 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.

Целью диссертационной работы является разработка и экспериментальное опробование принципов инженерии структуры, состава и свойств многокомпонентных лёгких интерметаллических сплавов, необходимых для конструктивного применения в авиатурбинах нового поколения. Применённые поисковые подходы, выполненные лабораторные разработки и уровень публикаций соответствуют мировому уровню технологических исследований в области материаловедения, создания и инженерии свойств перспективных многокомпонентных интерметаллических сплавов на основе TiAl. В разработках диссертантом применены как традиционные для металлургии подходы – целевое (микро)легирование сплава-прекурсора функциональными примесями, модифицирующими структуру и свойства новых материалов – так и не вполне традиционные, заимствованные автором из опыта его предыдущих работ в

области полупроводниковых технологий. Практика показывает, что подобный трансфер технологий из пограничных материаловедческих дисциплин бывает весьма плодотворным.

В частности, индукционная бестигельная зонная плавка применяется в мировой практике в промышленных масштабах только для производства высокочистого кремния. Однако отметим, что свойства расплавов TiAl и Si уникальны и очень схожи – прежде всего по сравнимой плотности, вязкости и поверхностному натяжению. Эти обстоятельства позволяют физически применить технологию БЗП к новому объекту обработки – TiAl-интерметаллидам, используя уже отработанный на Si инструментарий и готовые аппаратурные решения. Применение высокого направленного температурного градиента в кристаллизационных процессах и процессах твёрдофазных трансформаций TiAl-интерметаллидов приводит к нестандартным принципам и перспективным результатам их структурной инженерии, что впервые показано в авторских публикациях и суммировано в настоящей диссертационной работе. Вместе с тем, преимущества БЗП универсальны и очевидны в применениях к любому объекту обработки:

- высокая технологическая чистота, отсутствие загрязняющего расплав тигля;
- эффекты зонной очистки от примесей с коэффициентами распределения, отличными от единицы (например, от кислорода в TiAl-сплавах);
- прецизионный контроль термодинамических условий на фронте кристаллизации (в отличие от процессов литья), технологическая «гибкость» процесса;
- методически простой пирометрический метод контроля температуры в активной зоне установки через прозрачную кварцевую стенку реактора (в отличие от процессов литья);
- направленная «усадка» расплава (для TiAl это около 3% объёма) при затвердевании на кристаллизационном фронте, что исключает образование пор в слитке (в отличие от процессов литья);

- возможное исключение дорогостоящей и опасной обработки готовых слитков горячим изостатическим прессованием (ГИП-обработки) вследствие отсутствия литейных пор;
- повышение коэффициента использования материала (КИМ) и удешевление его себестоимости при снижении брака по микроструктуре.

Как уникальный факт отметим, что масштабирование технологии БЗП микроструктурированных TiAl-интерметаллидов уже сегодня сильно облегчено в силу возможностей использования серийной промышленной аппаратуры с минимальными конструктивными доработками. В качестве примера в работе приведена индукционная промышленная печь FZ-30 (Германия) [219], производящая в одном процессе БЗП слиток Si массой до 50 кг (длина слитка до 2 м, диаметр – 20 см). Массогабаритные характеристики современных отливок TiAl сравнимы с этими параметрами.

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

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

Список сокращений и условных обозначений, часто встречающихся в тексте:

Русские:

БЗП -	Направленная кристаллизация методом индукционной бестигельной зонной плавки
ВНК -	Вертикальная направленная кристаллизация
ГТД -	Газотурбинный двигатель
ГИП -	Горячее изостатическое прессование
ДТА -	Дифференциальный термический анализ
$M_{ю}$ -	Модуль Юнга
МСВИ -	Масс-спектрометрия вторичных ионов
МГД -	Магнитогидродинамический
ОПФ -	Обратная полюсная фигура
ПЭМ -	Просвечивающая электронная микроскопия
РИД -	Результат интеллектуальной деятельности
РЭМ -	Метод растровой электронной микроскопии на обратное рассеяние
СМП -	Структурно-морфологический переход от дендритно-столбчатой к равноосно-зернистой первичной микроструктуре сплава при его кристаллизации, или СЕТ в англоязычном сокращении (Columnar-to-Equiaxed Transition)
ТГК -	Термогравитационная конвекция
ТНД -	Турбина низкого давления
ТП -	Технологическая платформа

Греческие:

α, α_2 -	Базовая интерметаллическая фаза сплава на основе Ti_3Al с кристаллической решёткой ГПУ в высокотемпературном и низкотемпературном упорядоченном состояниях, соответственно
$\beta(Ti), B2$ -	Первичная интерметаллическая фаза сплава с решеткой ОЦК в высокотемпературном и низкотемпературном упорядоченном

состояниях, соответственно

- β_T, β_C - Объёмные коэффициенты температурного и концентрационного расширения расплава, соответственно
- γ - Базовая интерметаллическая фаза сплава на основе TiAl с тетрагональной гранцентрированной кристаллической решёткой. Объёмно-преобладающая фаза в γ -TiAl сплавах.
- δ^{20} - Максимальное относительное удлинение образца при испытаниях на разрыв при температуре 20⁰C
- ε - Максимальная относительная деформация на сжатие (осадку) при комнатной температуре
- ε_l - Объёмная доля жидкой фазы в переходной двухфазной области кристаллизации сплава (mushy zone), или гидродинамическая пористость вещества
- ε_s - Объёмная доля твёрдой фазы в переходной двухфазной области кристаллизации сплава (mushy zone)
- ξ - Поверхностное натяжение расплава
- λ - Усреднённая толщина ламелей γ - и α_2 -фаз в микроструктуре интерметаллидов на основе TiAl
- μ - Динамическая вязкость расплава
- ρ_l - Плотность расплава
- ρ_s - Плотность твёрдого сплава
- σ - Среднеквадратичное отклонение
- $\sigma_{0.2}$ - Порог текучести сплава при механических испытаниях
- σ_{max} - Предел прочности сплава при механических испытаниях

Латинские:

- CCT - Фазовая трансформация при непрерывном охлаждении (Continuous Cooling Transformation)
- D_1 - Коэффициент диффузии Al в расплаве TiAl
- d - Усреднённый диаметр структурного зерна или ламельной колонии

после твёрдофазных трансформаций сплава на основе TiAl

- EBSD - Метод дифракции обратно-рассеянных электронов (electron backscatter diffraction)
- EDX - Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (energy dispersion X-ray spectroscopy)
- ECCT - Метод направленной кристаллизации в «холодном» тигле при индукционном нагреве расплава (Electromagnetic Cold Crucible Technique)
- ESA - Европейское Космическое Агентство
- F_s - Твёрдая фракция
- f - Коэффициент трения
- G_{ax} - Осевой градиент температуры при БЗП и ВНК
- G_R - Радиальный градиент температуры при БЗП и ВНК
- h_{max} - Максимально возможная высота зоны расплава в цилиндрическом стержне материала при БЗП
- h - Толщина изношенного слоя сплава при трибологических испытаниях
- h_l - Удельная энтальпия вещества в жидкой фазе (расплаве)
- h_s - Удельная энтальпия вещества в твёрдой фазе
- J_a - Усреднённая интенсивность изнашивания сплава при трибологических испытаниях
- J_s - Усреднённая интенсивность изнашивания стали (контртела) при трибологических испытаниях
- K - Проницаемость пористой среды (переходной двухфазной зоны сплава при его направленной кристаллизации) для жидкостных потоков
- K_L - Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)
- k_{eff} - Эффективный коэффициент распределения
- k_0^{Al} - Коэффициент распределения алюминия в TiAl при температуре

	ликвидус
k_0^{Nb} -	Коэффициент распределения ниобия в TiAl при температуре ликвидус
L -	Скрытая теплота кристаллизации сплава
$L_{тр}$ -	Путь трения (скольжения) образца сплава по контртелу при трибологических испытаниях
N_c -	Объёмная плотность (содержание в единице объёма) точечных локальных центров кристаллизации в расплаве
pBN -	Пиролитический нитрид бора
RT -	Комнатная температура (Room Temperature)
T -	Температура
T_{liq} -	Температура ликвидус
T_S -	Температура солидус
t -	Время
$t_{кр}$ -	Время кристаллизации
ΔT_N -	Величина критического переохлаждения, необходимого для зарождения (нуклеации) твёрдой фазы на центре кристаллизации
ΔT_c -	Локальное переохлаждение перед фронтом кристаллизации
TNB -	Семейство сплавов на основе TiAl с содержанием ниобия от 5 до 10 ат.% и (иногда) малыми добавками В и С
TNM -	Инновационное семейство сплавов на основе γ -TiAl с легированием Nb и Mo (TNM = TiAl-Nb-Mo)
V -	Скорость направленного затвердевания сплава при БЗП и ВНК
V_c -	Скорость охлаждения сплава
V_q -	Скорость закалки образца сплава
V_F -	Скорость гидродинамических потоков в расплавленной зоне

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lasalmonie, A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? / A. Lasalmonie // Intermetallics. - 2006. - V.14;№10-11. - P.1123-1129.
2. The GEnx Commercial Aircraft Engine [Электронный ресурс] – Режим доступа <http://www.geaviation.com/commercial/engines/genx/>, свободный.
3. Lavery, N.P. Emission mitigation potential of lightweight intermetallic TiAl components / N.P. Lavery, D.J. Jarvis, D. Voss // Intermetallics. - 2011. - V.19;№6. - P.787-792
4. Анташов, В.Г. Тенденции развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения [Электронный ресурс] / В.Г. Анташов, Н.А. Ночовная, В.И. Иванов // Труды ВИАМ. – 2001. - №11. – Режим доступа <http://viam.ru/public/files/2001/2001-203464.pdf>, свободный.
5. Меморандум о формировании Технологической платформы «Материалы и технологии металлургии» [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://tpmtm.ru/files/mem.pdf>, свободный.
6. Realising Europe’s vision for aviation. Strategic Research & Innovation Agenda. Volume 1. Advisory Council for Aviation Research and Innovation in Europe (ACARE) [Электронный ресурс]. – Режим доступа www.acare4europe.com/sria/exec-summary/volume-1, свободный.
7. Welcome at GfE [Электронный ресурс]. – Режим доступа www.gfe.com, свободный.
8. IMPRESS Homepage [Электронный ресурс]. – Режим доступа www.spaceflight.esa.int/impress, свободный.
9. Intermetallic Materials Processing in Relation to Earth and Space Solidification [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://cordis.europa.eu/project/rcn/74352_en.html, свободный.
10. The executive summary of IMPRESS project [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/the-executive-summary-of-impress-project_en.pdf, свободный.

11. Industrial Technologies 2012 conference [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://industrialtechnologies2012.eu/best-project-award>, свободный.
12. Lee, H.N. Microstructural control through seeding and directional solidification of TiAl alloys containing Mo and C / H. N. Lee, D. R. Johnson, H. Inui et al. // *Acta Mater.* – 2000. – V.48 – P.3221-3233.
13. Lapin, J. Directional solidification of intermetallic Ti-46-Al-2W-0.5Si alloy in alumina moulds / J. Lapin, L. Ondrus, M. Nazmy // *Intermetallics.* - 2002. – V.10 – P.1019-1031.
14. Yamaguchi, M. High temperature structural intermetallics / M. Yamaguchi, H. Inui, K. Ito // *Acta Mater.* – 2000. – V.48 – P.307-322.
15. Wu, X. Alloy and process development of TiAl / X. Wu, D. Hu, M.H. Loretto // *J. Mater. Sci.* - 2004. – V.39 – P.3935-3940.
16. Chen, G.L. A new intermetallic compound in TiAl+Nb composition area of the Ti-Al-Nb ternary system / G.L. Chen, J.G. Wang, X.D. Ni et al. // *Intermetallics.* - 2005. - V.13 – P.329-336.
17. Appel, F. Physical aspects of hot-working gamma based titanium aluminides / F. Appel, M. Oehring, J. Paul et al. // *Intermetallics.* - 2004.- V.12 – P.791-802.
18. Dimiduk, D. Gamma titanium aluminide alloys – an assessment within the competition of aerospace structural materials / D. Dimiduk // *Mater. Sci. Eng.* – 1999. – V.A263. – P.281-288.
19. Jin, Y. Microstructure refinement of cast TiAl alloys by γ solidification / Y. Jin, J.N. Wang, J. Yang, Y. Wang // *Scripta Mater.* - 2004. - V.51- P.113–117.
20. Zollinger, J. Solidification of high Nb containing TiAl based alloys / J. Zollinger, V. Witusiewicz, A. Drevermann, D. Daloz et al. // *Int. J. Cast Metals Res.* – 2009. – V. 22; № 1–4. - P.339-342.
21. Johnson, D.R. Microstructural control of TiAl-Mo-B alloys by directional solidification / D. R. Johnson, K. Chihara, H. Inui, M. Yamaguchi // *Acta Mater.*- 1998.-V.46; №18.- P. 6529-6540.
22. Saari, H. Development of directionally solidified γ – TiAl structures / H. Saari, J. Beddoes, D. Seo, L. Zhao // *Intermetallics.* – 2005.- V.10 – P.1-7.

23. Lapin J., Nazmy M. Processing, microstructure and mechanical properties of directionally solidified TiAl based alloy reinforced by Al₂O₃ particles // *Gamma Titanium Aluminides* / Eds.: Y.-W. Kim, H. Clemens, A.H. Rosenberger – Warrendale: TMS, 2003. - P. 185-198.
24. Muto, S. Directional solidification of TiAl-based alloys and properties of directionally solidified ingots / S. Muto, T. Yamanaka, H.N. Lee et al. // *Adv. Eng. Mater.* – 2001.- V.3; № 6. – P.391-394.
25. Boettinger, W.J. Analysis of solidification path and microsegregation in multicomponent alloys / W.J. Boettinger, U.R. Kattner // *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VIII* / B.G. Thomas and C. Beckermann - Warrendale, 1998. - P.160-170.
26. Krane, M.J. Solidification of ternary metal alloys – I. Model development / M.J. Krane, F.P. Incropera // *Int. J. Heat Mass Transfer.* – 2000. -V.40; №16. - P.3827-3835.
27. Kainuma, R. Phase equilibria among α (hcp), β (bcc) and γ (L1₀) phases in Ti-Al base ternary alloys / R. Kainuma, Y. Fujita, H. Mitsui et al. // *Intermetallics.* - 2000. - V.8 - P.855-867.
28. Ohsasa, K. Analysis of solidification path of Fe-Cr-Ni ternary alloy / K. Ohsasa, S. Nakaue, M. Kudoh, T. Narita // *ISIJ International.* – 1995.- V.35; № 6. - P.629-636.
29. Yan, X.-Y. Calculated phase diagrams of aluminium alloys from binary Al–Cu to multicomponent commercial alloys / X.-Y. Yan, Y.A. Chang, F.-Y. Xie et al. // *J. Alloys Compd.* – 2001.- V. 320 - P.151–160.
30. Jung, I. High temperature phase equilibria near Ti-50at% Al composition in Ti-Al system studied by directional solidification / I. Jung, M. Kim, J. Lee, M. Oh et al. // *Intermetallics.* – 1999.- V.7 - P.1247-1253.
31. Kattner, U.R. Thermodynamic calculation of the ternary Ti-Al-Nb system / U.R. Kattner, W.J. Boettinger // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1992. - V.152 - P.9-17.
32. Tsukamoto, S. Metastable alloy phase formation from undercooled steel and Ti-Al melts / S. Tsukamoto, O. Umezawa // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. - V.223 - P.99-113.

33. Ohnuma I. Phase equilibria in the Ti-Al binary system / I. Ohnuma // *Acta Mater.* – 2000. – V.48 - P.3113-3123.
34. Hellwig, A. Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperatures / A. Hellwig, M. Palm, G. Inden // *Intermetallics.* – 1998.- V.6 - P.79-94.
35. Zhang, F. A thermodynamic description of the Ti-Al system / F. Zhang, S.L. Chen, Y.A. Chang, U.R. Kattner // *Intermetallics.* – 1997. - V.5 - P.471-482.
36. Raghavan, V. Al-Ti (Aluminium-Titanium) / V. Raghavan // *J. Phase Equilibria and Diffusion.* – 2005. - V.26; № 2. - P.171-172.
37. Murray, J.L. Calculation of the Titanium-Aluminium phase diagram / J.L. Murray // *Metall. Transact. A.* – 1988. - V.19A - P.243-247.
38. Gama, S. Aluminium-Niobium-Titanium // *Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Vol.7. Al-Mg-Se to Al-Ni-Ta* / Eds.: G. Petzow, G. Effenberg – Weinheim: MSI, 1993. - P.382 – 398.
39. McCullough, C. Peritectic solidification of Ti-Al-Ta alloys in the region of γ -TiAl / C. McCullough // *Mater. Sci. Eng.* – 1992. – V. 156 - P.153-166.
40. Ohmura, Y. Phase equilibria and microstructural control of gamma TiAl based alloys / M. Takeyama, Y. Ohmura, M. Kikuchi, T. Matsuo // *Intermetallics.* – 1998. – V.6 - P.643-646.
41. Gröbner, J. Thermodynamic aspects of grain refinement of Al-Si alloys using Ti and B / J. Gröbner, D. Mirković, R. Schmid-Fetzer // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. - V.395 - P.10–21.
42. Chen, G. High temperature intermetallic alloy based on a new intermetallic compound γ_1 in the TiAl+Nb system // *Gamma Titanium Aluminides* / Eds.: Y.-W. Kim, H. Clemens, A.H. Rosenberger – Warrendalle: TMS, 2003. - P.153-164.
43. Perepezko, J.H. Phase Reactions and Processing In the Ti-Al Based Intermetallics / J.H. Perepezko // *ISIJ International.* - 1991. - V.31; №10. - P.1080-1087.
44. Yamamoto, Y. Physical metallurgy of single crystal gamma titanium aluminide alloys: orientation control and thermal stability of lamellar microstructure / Y. Yamamoto, M. Takeyama // *Intermetallics.* – 2005. - V.13 - P.965–970.

45. Zdziobek, A. Experimental investigation of high temperature phase equilibria in the Nb-Al-Ti system / A. Zdziobek, M. Durand-Charre, J. Driole, F. Durand // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1995. - V.86 - P.334-340.
46. Hellwig, A. Phase equilibria in the Al-Nb-Ti system at high temperatures / A. Hellwig, M. Palm, G. Inden // *Intermetallics*. – 1998. - V.6 - P.79-94.
47. Malinov, S. Experimental and modelling studies of the thermodynamics and kinetics of phase and structural transformations in a gamma TiAl-based alloy / S. Malinov, T. Novoselova, W. Sha // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. - V.386 - P.344–353.
48. Lee, H. Microstructural control through seeding and directional solidification of TiAl alloys containing Mo and C / H. Lee, D. Johnson, H. Inui et al. // *Acta Mater.* – 2000. – V.48 - P.3221-3233.
49. Bi, Y.J. Aluminium segregation of TiAl during single crystal growth / Y.J. Bi, J.S. Abell // *Scripta Mater.* – 1997. - V.37 - P.743-752.
50. Johnson, D. Crystal growth of TiAl alloys / D. Johnson, H. Inui, M. Yamaguchi // *Intermetallics*. – 1998. - V.6 - P.647-652.
51. Appel, F. Recent developments in the design and processing of gamma-based titanium aluminide alloys / F. Appel // *Mater. Sci. Forum*. – 2003. - V.426-432 - P.91-98.
52. Sujata, M. Microstructural characterization and creep behaviour of as-cast titanium aluminide Ti-48Al-2V / M. Sujata, D.H. Sastry, C. Ramachandra // *Intermetallics*. - 2004. - V.12 - P.691-697.
53. Loser, W. Recalescence behaviour of binary Ti–Al and ternary Ti–Al–Nb undercooled melts / W. Loser, H.-G. Lindenkreuz, R. Hermann et al. // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2005. – V. 413–414. – P. 398–402.
54. Zhang, W.J. On the origin of superior high strength of Ti-45Al-10Nb alloys / W.J. Zhang, S.C. Deevi, G.L. Chen // *Intermetallics*. - 2002. - V.10 – P.403-406.
55. Liu, Z.C. Effects of Nb and Al on the microstructures and mechanical properties of high Nb containing TiAl base alloys / Z.C. Liu, J.P. Lin, S.J. Li, G.L. Chen // *Intermetallics*. - 2002. - V.10 – P.653–659.

56. Bystrzanowski, S. Creep behaviour and related high temperature microstructural stability of Ti-46Al-9Nb sheet material / S. Bystrzanowski, A. Bartels, H. Clemens et al. // *Intermetallics*. - 2005. – V.13 – P.515-524.
57. Tetsui T. Effects of high niobium addition on the mechanical properties and high-temperature deformability of gamma TiAl alloy / T. Tetsui // *Intermetallics*. – 2002. - V.10 - P.239–245.
58. Shen, Y. High temperature oxidation behavior of Ti-Al-Nb ternary alloys / Y. Shen, X. Ding, F. Wang // *J. Mater. Sci.* – 2004. - V.39 - P.6583-6589.
59. Eckert, M. Thermodynamic activities in the alloys of the Ti-Al-Nb system / M. Eckert, D. Kath, K. Hilpert // *Metall. Mater. Transact. A.* – 1999. - V.30A. – P.1315-1322.
60. Lee, J. Corrosion behaviour of Ti₃Al and Ti₃Al–11 at.% Nb intermetallics / J. Lee, W. Gao, Z. Li, Y. He // *Mater. Lett.* - 2003. – V.57 – P.1528–1538.
61. Song, Y. First principles studies of TiAl-based alloys / Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang // *J. Light Metals*. – 2002. - V.2. - P.115-123.
62. Chaumat, V. Experimental study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system / V. Chaumat, E. Ressouche, B. Ouladdiaf et al. // *Scripta Mater.* – 1999. – V.40. – P. 905-911.
63. Zollinger, J. Influence of oxygen on solidification behaviour of cast TiAl-based alloys / J. Zollinger, J. Lapin, D. Daloz, H. Combeau // *Intermetallics*. - 2007. – V. 15; №10. - P. 1343-1350.
64. Lefebvre W., Loiseau A., Menand A. Suppression of the massive transformation in a Ti-48at%Al alloy: a direct consequence of the oxygen induced chemical ordering of the α -phase // *Gamma Titanium Aluminides* / Eds.: Y.-W. Kim, H. Clemens, A.H. Rosenberger – Warrendalle: TMS, 2003. - P.63-74.
65. Busse, P. Coupled growth of the proeutectic α and the peritectic γ phases in binary titanium aluminides / P. Busse, F. Meissen // *Scripta Mater.* – 1997. – V.36. – P.653-658.
66. Seo D.Y., Saari H., Zhao L. et al. Microstructural modification for enhanced creep resistance in XD TiAl alloys // *Gamma Titanium Aluminides* / Eds.: Y.-W. Kim, H.

- Clemens, A.H. Rosenberger – Warrendalle: TMS, 2003. - P.389-400.
67. Ding, H. Directional solidification of TiAl-W-Si alloy by electromagnetic confinement of melt in cold crucible / H. Ding, G. Nie, R. Chen et al. // *Intermetallics*. – 2012. – V. 31. – P. 264-273.
68. Kim, S. Alloying elements partitioning in TiAl Intermetallic alloys / S. Kim, D.J. Larson, G.D.W. Smith // *Intermetallics*. - 1999. – V.7. – P.1283-1290.
69. Wu, X. Review of alloy and process development of TiAl alloys / X. Wu // *Intermetallics*. – 2006. - V. 14. - P. 1114-1122.
70. Hu, D. Effect of composition on grain refinement in TiAl-based alloys / D. Hu // *Intermetallics*. – 2001. - V.9. - P. 1037–1043.
71. Hu, D. Grain refinement in beta-solidifying Ti₄₄Al₈Nb₁B / D. Hu, C. Yang, A. Huang et al. // *Intermetallics*. – 2012. - V. 23. - P. 49-56.
72. Cheng, T.T. The mechanism of grain refinement in TiAl alloys by boron addition – an alternative hypothesis / T.T. Cheng // *Intermetallics*. – 2000. - V.8. - P. 29-37.
73. Hecht, U. Grain refinement by low boron additions in niobium-rich TiAl-based alloys / U. Hecht, V. Witusiewicz, A. Drevermann, J. Zollinger // *Intermetallics*. – 2008. – V.16. – P. 969 – 978.
74. Hu, D. The effect of boron and alpha grain size on the massive transformation in Ti–46Al–8Nb–xB alloys / D. Hu, A.J. Huang, D. Novovic, X. Wu // *Intermetallics*. – 2006. – V.14. – P. 818 – 825.
75. Jiang, Zh.G. Effects of boron on phase transformation of high Nb containing TiAl-based alloy / Zh.G. Jiang, B. Chen, K. Liu, Y.Y. Li // *Intermetallics*. – 2007. – V.15. – P. 738 - 743.
76. Appel, F. Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys / F. Appel, M. Oehring, R. Wagner // *Intermetallics*. - 2000. – V.8. – P.1283-1312.
77. Nishimoto, T. Effect of coating layer structures and surface treatments on the oxidation behavior of a Ti-50at.%Al alloy / T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi, T. Narita // *Intermetallics*. - 2003. – V.11 – P.459-466.
78. Kuang, J.P. Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys / J.P. Kuang, R.A. Harding, J. Campbell // *Mater.*

Sci. Technol. – 2000. – V.16 – P.1007-1016.

- 79.Saha, R.L. On the evaluation of stability of rare earth oxides as face coats for investment casting of titanium / R.L. Saha // Metall. Transact. B. – 1990. - V.21B. – P.559-566.
- 80.Saha, R.L. Evaluation of the reactivity of titanium with mould materials during casting / R.L. Saha, T.K. Nanndy, R.D. Misra, K.T. Jacob // Bull. Mater. Sci. – 1989. – V.12; №5. – P.481-493.
- 81.Kuang, J.P. A study of refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys / J.P. Kuang, R.A. Harding, J. Campbell // Int. J. Cast Metals Res.- 2001. - V.13 – P.277-292.
- 82.Jarvis, D.J. IMPRESS Integrated Project - An overview paper / D.J. Jarvis, D. Voss // Mater. Sci. Eng. A. - 2005. - V. 413–414. - P. 583-591.
83. Annual Report on the Fundamentals of Solidification of Intermetallics for Turbine Blade Applications. / IMPRESS project (NMP3-CT-2004-500635), lead contractor: IMSAS. - Deliverable Reference No. D2a-1. – Noordwijk: ESA-ESTEC, 2005. - 55 p.
84. Yang, R. Alloy development and shell mould casting of gamma TiAl / R. Yang, Y.Y. Cui, L.M. Dong, Q. Jia // J. Mater. Proc. Technol. - 2003. - V.135. - P.179–188.
85. Harding, R.A. Development of a turbulence-free casting technique for titanium aluminides / R.A. Harding, M. Wickins, H. Wang et al. // Intermetallics. - 2011. - V.19. P. 805-813.
86. Aguilar, J. Investment casting technology for production of TiAl low pressure turbine blades - Process engineering and parameter analysis / J. Aguilar, A. Schievenbusch, O. Kätzlitz // Intermetallics. - 2011. - V.19. - P. 757-761.
87. Pan, D. Numerical simulation of directional solidification of single crystal turbine blade casting / D. Pan, Q.Y. Xu, J. Yu et al. // Int. J. Cast Metals Res. - 2008.- V.21; № 1-4. – P. 308-312.
88. Kermanpur, A. Improvement of grain structure and mechanical properties of a land based gas turbine blade directionally solidified with liquid metal cooling process /

- A. Kermanpur, M. Mehrara, N. Varahram et al. // Mater. Sci. Technol. – 2008. – V.24; № 1. – P. 100-106.
89. Gibbons, T.B. Superalloys in modern power generation applications / T.B. Gibbons // Mater. Sci. Technol. – 2009. – V.25; № 2. – P. 129-135.
90. Peters, H. Growth and Spectroscopy of Ytterbium-doped sesquioxides / H. Peters // PhD thesis, university of Hamburg, Germany, 2001. – 240 p.
91. Chen, H. Growth of bismuth tellurite crystals by vertical Bridgman method / H. Chen, R. Li, C. Ge et al. // J. Cryst. Growth. - 2005. - V. 281. – P. 303-309.
92. Xu, J. Two-step Bridgman growth of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$ single crystals / J. Xu, X. Wu, J. Tong et al. // J. Cryst. Growth. – 2005. – V.280. – P. 107-112.
93. Senguttuvan, N. Oriented growth of large calcium fluoride single crystals for optical lithography / N. Senguttuvan, M. Aoshima, K. Sumiya, H. Ishibashi // J. Cryst. Growth. – 2005. – V.280. – P. 462-466.
94. Uda, S. Growth of langasite via Bridgman technique along [0001], for piezoelectric applications / S. Uda, H. Inaba, J. Harada, K. Hoshikawa // J. Cryst. Growth. – 2004. – V. 271. – P. 229-237.
95. Wu, A. Growth of new piezoelectric $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ crystals by modified Bridgman method / A. Wu, J. Xu, G. Qian, X. Wu // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 275. – P. e703-e708.
96. Kammer, D. The morphological evolution of dendritic microstructures during coarsening / D. Kammer, P.W. Voorhees // Acta Mater. - 2006. – V.54. - P. 1549-1558.
97. Nguyen Thi, H. Preliminary in situ and real-time study of directional solidification of metallic alloys by x-ray imaging techniques / H. Nguyen Thi, H. Jamgotchian, J. Gastaldi et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – V.36. – P. A83-A86.
98. Young, G.L. Thermal stress analysis of crystal growth in horizontal Bridgman furnace / G.L. Young, K.A. McDonald, A. Palazoglu // J. Cryst. Growth. – 1997. – V.171. – P. 361-372.
99. Hidaka, C. Single-crystal growth and optical properties of undoped and Ce^{3+} doped

- CaGa₂S₄ / C. Hidaka, T. Takizawa // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 237-239. – P. 2009-2013.
100. Mitric, A. Growth of Ga_(1-x)In_x Sb alloys by vertical Bridgman technique under alternating magnetic field / A. Mitric, T. Duffar, C. Diaz-Guerra et al. // J. Cryst. Growth. - 2006. – V.278. – P. 224-229.
101. Zimmermann, G. Effect of forced melt flow on microstructure evolution in AlSi7Mg0.6 alloy during directional solidification / G. Zimmermann, A. Weiss, Z. Mbaya // Mater. Sci. Eng. A. - 2005. – V. 413-414. – P. 236-242.
102. Zaïdat, K. Directional solidification of refined Al-3.5wt%Ni under natural convection and under a forced flow driven by a travelling magnetic field / K. Zaïdat, T. Ouled-Khachroum, G. Vian et al. // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 275. – P. e1501-e1505.
103. Hidaka, C. Phase diagram of the CAS-Ga₂S₃ system and melt growth of CaGa₂S₄ single crystal / C. Hidaka, T. Takizawa // J. Cryst. Growth. – 2001. – V.222. – P. 574-578.
104. Du, H. Growth of Bridgman ingots of CuGa_xIn_{1-x}Se₂ for solar cells / H. Du, C.H. Chamness, T. Shih, T. Cheung // Thin Solid Films. - 2005. - V.480-481. – P. 42-45.
105. Kvande, R. Growth rate and impurity distribution in multicrystalline silicon for solar cells / R. Kvande, O. Mjos, B. Rynningen // Mater. Sci. Eng. A. - 2005. – V.413-414. – P. 545-549.
106. Nguyen Thi, H. Directional solidification of Al-1.5wt% Ni alloys under diffusion transport in space and fluid-flow localisation on earth / H. Nguyen Thi, Y. Dabo, B. Drevet et al. // J. Cryst. Growth. – 2005. - V. 281. – P. 654-668.
107. Stelian, C. Comparison between numerical simulation and experimental measurement of solute segregation during directional solidification / C. Stelian, T. Duffar, I. Nicoara // J. Cryst. Growth. – 2003. - V. 255. – P. 40-51.
108. Warnken, N. Investigation of eutectic island formation in SX superalloys / N. Warnken, D. Ma, M. Mathes, I. Steinbach // Mater. Sci. Eng. A. - 2005. – V.413-414. – P. 267-271.
109. Xu, J. Growth of 4“ Li₂B₄O₇ single crystals by multi-crucible Bridgman method

- / J. Xu, S. Fan, B. Lu // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – V.264. – P. 260-265.
110. Xu, X. Vertical Bridgman growth and optical characterization of $\text{LiNbO}_3\text{:Cu:Ce}$ crystals / X. Xu, X. Liang, T-C. Chong et al. // *J. Cryst. Growth.* - 2005. - V. 275. – P. e791- e797.
111. Charpentier, M. Study of microstructure and solute partitioning in a cast Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy by quenching during directional solidification technique / M. Charpentier, D. Daloz, A. Hazotte et al. // *Metal. Mater. Transact. A.* - 2003. – V.34. – P. 2139-2148.
112. Kim, M. Composition and growth rate effects in directionally solidified TiAl alloys / M. Kim, M. Oh, J. Lee et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. - V. 239-240. – P. 570-576.
113. Saari, H. Development of directionally solidified γ -TiAl structures / H. Saari, J. Beddoes, D. Seo, L. Zhao // *Intermetallics.* – 2005. - V.13. – P. 937-943.
114. Johnson, D. Alignment of the TiAl/Ti₃Al lamellar microstructure in TiAl alloys by directional solidification / D. Johnson, Y. Masuda, H. Inui, M. Yamaguchi // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1997. - V. 239-240. – P. 577-583.
115. Gabalcova, Z. Estimation of high temperature phase equilibria in directionally solidified intermetallic Ti-45.9Al-8Nb alloy / Z. Gabalcova, J. Lapin // *Kovove Mater.* - 2007. - V.45;№5 - P.231-240.
116. Jung, I. Microstructure control of TiAl alloys containing beta stabilizers by directional solidification / I. Jung, H. Jang, M. Oh et al. // *Mater. Sci. Eng. A.* - 2002. – V.329-331. - P. 13-18.
117. Lemoisson, F. The Development of a Microgravity Experiment involving Columnar to Equiaxed Transition for Solidification of a Ti-Al based Alloy / F. Lemoisson, S. McFadden, M. Rebow et al. // *Mater. Sci. Forum.* - 2010. - V.649. - P.17-22.
118. 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 et al. // *Intermetallics.* - 2011. - V.19. - No.6. - P.769-775.

119. Kartavykh, A. Convection-induced peritectic macro-segregation proceeding at the directional solidification of Ti-46Al-8Nb intermetallic alloy / A. Kartavykh, V. Ginkin, S. Ganina et al. // Mater. Chem. Phys. - 2011. - V.126. - No.1-2. - P.200-206.
120. Kartavykh, A.V. Tailored microstructure creation of TiAl-based refractory alloys within VGF solidification / A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, M.V. Gorshenkov et al. // Mater. Chem. Phys. - 2013. - V.141. - № 2-3. - P.643-650
121. 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 // J. Alloys Compd. - 2014. - V.586. - P. S180-S183.
122. Nie, G. Microstructural control and mechanical properties of Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy by directional solidification electromagnetic cold crucible technique / G. Nie, H. Ding, R. Chen et al. // Mater. Design. – 2012. – V. 39 – P. 350–357.
123. Ding, H. Influence of oxygen on microstructure and mechanical properties of directionally solidified Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy / H. Ding, G. Nie, R. Chen et al. // Mater. Design. – 2012. V. 41 – P. 108–113.
124. Lapin, J. Solidification behaviour of TiAl-based alloys studied by directional solidification technique / J. Lapin, Z. Gabalcová // Intermetallics. – 2011. – V. 19 – P. 797-804.
125. Cui, R. Interactions between γ -TiAl melt and Y_2O_3 ceramic material during directional solidification process / R. Cui, H. Zhang, X. Tang et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2011. - V.21 – P. 2415-2420.
126. 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 et al. // J. Alloys Compd. – 2015. – V.643. – P.S182-S186.
127. Kim, J.H. Effects of Si and C additions on the thermal stability of directionally solidified TiAl-Nb alloys / J.H. Kim, S.W. Kim, H.N. Lee et al. // Intermetallics. – 2005. – V. 13 – P. 1038–1047.

128. Appel, F. Gamma Titanium Aluminide Alloys: Science and Technology / F. Appel, J.D.H. Paul, M. Oering. – Weinheim: WILEY-VCH, 2011. - 762 p.
129. Kartavykh, A.V. Application of Microstructured Intermetallics in Turbine Manufacture. Part 1: Present State and Prospects (a Review) / A.V. Kartavykh, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev et al. // Inorg. Mater.: Appl. Res. - 2013. - №.4. – P. 12-20.
130. Saage, H. Microstructures and tensile properties of massively transformed and aged Ti₄₆Al₈Nb and Ti₄₆Al₈Ta alloys / H. Saage, A.J. Huang, D. Hu et al. // Intermetallics. – 2009. – V.17. – P. 32 – 38.
131. Huang, Z.W. Microstructural instability and embrittlement behaviour of an Al-lean, high-Nb γ -TiAl-based alloy subjected to a long-term thermal exposure in air / Z.W. Huang, T. Cong // Intermetallics. – 2010. – V.18. – P. 161 – 172.
132. Nochovnaya, N.A. Modern refractory alloys based on titanium gamma-aluminide: prospects of development and application / N.A. Nochovnaya, P.V. Panin, A.S. Kochetkov, K.A. Bokov // Metal Sci. Heat Treat. - 2014. - V.56;№ 7-8. - P. 364-367.
133. Titanium 2003: Science and Technology: Proc. 10th World Conf. on Titanium, 13–18 July 2003 / Eds.: G. Luetjering, J. Albrecht - Weinheim: Wiley-VCH, 2004 – 3425 p.
134. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин. – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009. – 520 с.
135. Kim, Y.W. Ordered intermetallic alloys, part III: Gamma titanium aluminides / Y.W. Kim // JOM. – 1994. – V.46;№7. - P. 30-39.
136. Hu, D. Advances in optimisation of mechanical properties in cast TiAl alloys / D. Hu, X. Wu, M.H. Loretto // Intermetallics. - 2005. - V.13. - P. 914–919.
137. Ночовная, Н.А. Закономерности формирования структурно-фазового состояния сплавов на основе орто- и гамма-алюминидов титана в процессе термомеханической обработки / Н.А. Ночовная, П.В. Панин, Е.Б. Алексеев, А.В. Новак // Вестник РФФИ. - 2015. - №1(85). - С.18-26.
138. Ding, X.F. Microstructures and mechanical properties of directionally solidified

- Ti-45Al-8Nb-(W, B, Y) alloys / X.F. Ding, J.P. Lin, L.Q. Zhang et al. // Mater. Design. – 2011. – V. 32. – P. 395–400.
139. Clemens, H. Design, Processing, Microstructure, Properties, and Applications of Advanced Intermetallic TiAl Alloys / H. Clemens, S. Mayer // Adv. Eng. Mater. - 2013. - V.15. - No.4. - P.191-215.
140. Loretto, M.H. Deformation of microstructurally refined cast Ti₄₆Al₈Nb and Ti₄₆Al₈Ta / M.H. Loretto, Z. Wu, M.Q. Chu et al. // Intermetallics. - 2012. - V.23. - P.1-11.
141. Schwaighofer, E. Microstructural design and mechanical properties of a cast and heat-treated intermetallic multi-phase γ -TiAl based alloy / E. Schwaighofer, H. Clemens, S. Mayer et al. // Intermetallics. - 2014. - V.44. - P.128-140.
142. Huber, D. Influence of process parameter variation during thermo-mechanical processing of an intermetallic β -stabilized γ -TiAl based alloy / D. Huber, R. Werner, H. Clemens, M. Stockinger // Mater. Characterization. - 2015 - V.109. - P. 116-121.
143. Godor, F. Characterization of the high temperature deformation behavior of two intermetallic TiAl-Mo alloys / F. Godor, R. Werner, J. Lindemann et al.// Mater. Sci. Eng. A. - 2015. - V.648. - P.208-216.
144. Wallgram, W. Technology and mechanical properties of advanced γ -TiAl based alloys / W. Wallgram, T. Schmoelzer, L. Cha et al. // Int. J. Mater. Res. – 2009. – V.100. – P.1021-1030.
145. Hautmann D. Titanium aluminide – a class all by itself [Электронный ресурс] / D. Hautmann. – Режим доступа: http://www.mtu.de/MTU_eMagazin/EN/Report_2013_1/index.html, свободный.
146. Картавых, А.В. Стенд для высокотемпературного тестирования материалов и его применение в металлургии жаропрочных интерметаллидов / А.В. Картавых, В.В. Чинаров // Завод. лаб. Диагн. матер. - 2010. - Т.76;№7. - С. 36-41.
147. Kartavykh, A.V. Bench for High-Temperature Material Testing and Its Application in Metallurgy of Refractory Intermetallides / A.V. Kartavykh, V.V.

- Chinarov // Inorg. Mater. - 2011. - V.47;№ 15. - P. 1649–1654.
148. Дьячков, Л.Г. Плавление нитрида алюминия при атмосферном давлении азота / Л.Г. Дьячков, Л.А. Жиляков, А.В. Костановский // ЖТФ. - 2000. - Т.70;№ 7. - С.115-117.
149. Gogotsi, Y.G. AlN-Based Ceramics – an Alternative to Si₃N₄ and SiC in High-Temperature Applications? / Y.G. Gogotsi, J. Desmaison, R.A. Andrievski et al. // Key Engineering Mater. - 1997. - V.132-136 - P.1600-1603.
150. Werkstoffe der technischen Keramik [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://www.keramverband.de/brevier_engl/3/4/3/3_4_3_2.htm, свободный.
151. Керамика из нитрида бора и его модификаций [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://www.advtech.ru/technologiya/dep_2/dep2main.htm, свободный.
152. Reactions of PBN and PG with Air and Ammonia [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://www.advceramics.com/geac/downloads/documents/reaction_rates_composite.pdf, свободный.
153. Изделия из пиролитического нитрида бора [Электронный ресурс]. – Режим доступа http://www.virial.ru/ne_seriynaya/bn/, свободный.
154. Egry, I. Thermophysical Properties of γ -Titanium Aluminide: The European IMPRESS Project / I. Egry, R. Brooks, D. Holland-Moritz et al. // Int. J. Thermophys. - 2007. - V. 28;№ 3. - P. 1026-1036.
155. Oliveira, J.C. Structure, hardness and thermal stability of Ti(Al,N) coatings / J.C. Oliveira, A. Manaia, A. Cavaleiro, M.T. Vieira // Surf. Coat. Technol. - 2006. - V. 201;№ 7. - P. 4073-4077.
156. Barbosa, J. Influence of superheating on casting of γ -TiAl / J. Barbosa, C.S. Ribeiro, A.C. Monteiro // Intermetallics. - 2007. - V. 15;№ 7. - P. 945-955.
157. Nam, C.Y. Microstructure and toughness of nitrogen-doped TiAl alloys / C.Y. Nam, D.M. Wee, P. Wang, K.S. Kumar // Intermetallics. - 2002. - V. 10; № 2. - P. 113-127.
158. Perdrix, F. Influence of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of Ti–48Al alloy / F. Perdrix, M.-F. Trichet, J.-L. Bonnentien et al. //

- Intermetallics. - 2001. - V. 9;№ 2. - P. 147-155.
159. 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.
160. Kartavykh, A.V. TiAl-Nb melt interaction with AlN refractory crucibles / A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, J. Zollinger // *Mater. Chem. Phys.* - 2009. - V.116;№1. - P.300-304.
161. Пат. 2362651 С1 РФ, МПК В22D 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.
162. Kartavykh, A.V. TiAl-Nb melt interaction with pyrolythic boron nitride crucibles / A.V. Kartavykh, V.V. Tcherdyntsev, J. Zollinger // *Mater. Chem. Phys.* - 2010. - V.119;№3. - P.347-350.
163. 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.
164. Ohnuma, I. Phase equilibria in the Ti-Al binary system / I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui et al. // *Acta Mater.* - 2000. - V.48;№ 12. - P. 3113-3123.
165. Huang, A. The role of oxygen content and cooling rate on transformations in TiAl-based alloys / A. Huang, M.H. Loretto, D. Hu et al. // *Intermetallics*. 2006. V.14;№ 7. P. 838–847.
166. Картавых, А.В. Электронная микроскопия первичной микроструктуры быстро закристаллизованного сплава Ti-46Al-8Nb / А.В. Kartavykh // *Металлы*. – 2011. – №1. – С. 85-91.
167. 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.
168. Kartavykh, A.V. On the Primary Phase Microstructure of Solidifying Ti-46Al-

- 8Nb Refractory Intermetallic Alloy / A.V. Kartavykh // *Am. J. Mater. Sci.* – 2012. – V.2;№2. – P. 28-33.
169. McFadden, S. A front-tracking model to predict solidification macrostructures and columnar to equiaxed transitions in alloy castings / S. McFadden, D.J. Browne // *Appl. Math. Modelling.* - 2009. - V. 33;№ 3. - P. 1397-1416.
170. Witusiewicz, V.T. The Al–B–Nb–Ti system IV. Experimental study and thermodynamic re-evaluation of the binary Al–Nb and ternary Al–Nb–Ti systems / V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, T.Ya. Velikanova // *J. Alloys Compd.* - 2009. - V. 472;№ 1-2. - P.133-161.
171. Saunders N. TiAl data, thermodynamic database for calculation of phase equilibria in multicomponent TiAl alloys / N. Saunders - Guilford: Thermotech Ltd. Surrey Technology Centre, 2007. - 406 p.
172. Witusiewicz, V.T. The Al–B–Nb–Ti system V. Thermodynamic description of the ternary system Al–B–Ti / V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht et al. // *J. Alloys Compd.* - 2009. - V. 474;№ 1-2. - P.86-104.
173. Eiken, J. Interplay between $\alpha(\text{Ti})$ nucleation and growth during peritectic solidification investigated by phase-field simulations / J. Eiken, M. Apel, V.T. Witusiewicz et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 2009. - V.21;№ 46. - P. 464104-464110.
174. 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.
175. 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.
176. 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 et al. // *Defect Diffus. Forum.* – 2012. – V. 326-328. – P. 561-566.
177. Kartavykh, A. Numerical simulation of TiAl-Nb alloy solidification experiment

- in TEM 01-3M facility aboard MAXUS 8 / A. Kartavykh, S. Ganina, D. Grothe et al. // Mater. Sci. Forum. – 2010. – V.649. – P.223-228.
178. 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 // J. Alloys Compd. – 2014. – V.586. – P. S267-S273.
179. Гинкин В. Численное моделирование процессов кристаллизации расплавов и растворов. Монография / В. Гинкин - Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2016. - 209 с.
180. Ginkin, V.P. Numerical Simulation of Multicomponent Alloy Solidification / V.P. Ginkin, S.M. Ganina, A.V. Kartavykh // J. Mech. Eng. Automation. - 2014. - V.4;№.10. - P. 828-837.
181. Гинкин, В.П. Математическая модель и метод расчета кристаллизации двухкомпонентных расплавов / В.П. Гинкин, С.М. Ганина, А.В. Картавых, К.Г. Чернов // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сб. научных статей. - Киев: НПК "Триакон", 2010. - Вып. 2(4). - С. 48 - 55.
182. Spinelli, J.E. Influence of melt convection on the columnar to equiaxed transition and microstructure of downward unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys / J.E. Spinelli, I.L. Ferreira, A. Garcia // J. Alloys Compd. – 2004. – V.384. – P. 217 - 226.
183. Ginkin, V.P. Optimal preconditioner for the biconjugate gradient method / V.P. Ginkin, S.M. Ganina, K.G. Chernov // Transport Theory Statist. Phys. – 2008. – V.37. – P.412-436.
184. Patankar, S.V. A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensional parabolic flows / S.V. Patankar, D.B. Spalding // Int. J. Heat Mass Transfer. – 1972. – V.15;№10. – P. 1787-1806.
185. Polezhaev, V.I. Structure and Stability of Three-Dimensional Convective Flows / V.I. Polezhaev, O.A. Bessonov, S.A. Nikitin // Heat Transfer Res. – 2000. – V.31;№6-8. – P.509-514.
186. Report on the ability of the tilt casting process for producing TiAl blades up to

- 30 cm long. / IMPRESS project (NMP3-CT-2004-500635), lead contractor: IRCB. - Deliverable Reference No. D3a-9. – Noordwijk: ESA-ESTEC, 2007. - 28 p.
187. 2nd Phase Industry Report Executive Summary. / IMPRESS project (NMP3-CT-2004-500635), lead contractor: Rolls-Royce. - Deliverable Reference No. D11a-2. – Noordwijk: ESA-ESTEC, 2008. - 92 p.
188. Hunt J.D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic // Mater. Sci. Eng. - 1984. - V.65;№.1. - P.75-83.
189. Mooney, R.P. Conditions for CET in a gamma TiAl alloy / R.P. Mooney, J. Lapin, A. Klimová, S. McFadden // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. - 2015. - V.84. - 012088.
190. Ciobanas, A.I. Ensemble averaged multiphase Eulerian model for columnar/equiaxed solidification of a binary alloy: I. The mathematical model / A.I. Ciobanas, Y. Fautrelle // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. - V.40. - P. 3733-3762.
191. Ciobanas, A.I. Ensemble averaged multi-phase Eulerian model for columnar/equiaxed solidification of a binary alloy: II. Simulation of the columnar-to-equiaxed transition (CET) / A.I. Ciobanas, Y. Fautrelle // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. - V.40. - P. 4310-4336.
192. Trivedi, R. Interdendritic spacing. II: A comparison of theory and experiments / R. Trivedi // Metall. Transact. – 1984. - V.15A. - P. 977-982.
193. Chen, C.L. Orientation relationship between TiB precipitate and γ -TiAl phase / C.L. Chen, W. Lu, J.P. Lin et al. // Scripta Mater. – 2007. – V.56 – P.441–444.
194. Easton, M.A. A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles / M.A. Easton, D.H. StJohn // Acta Mater. – 2001. – V.49 – P.1867–1878.
195. Hu, D. Effect of boron addition on tensile ductility in lamellar TiAl alloys / D. Hu // Intermetallics. – 2002. – V.10. – P. 851–858.
196. Huang, Z.W. Inhomogeneous microstructure in highly alloyed cast TiAl-based alloys, caused by microsegregation / Z.W. Huang // Scripta Mater. – 2005. – V.52. – P. 1021–1025.
197. Lapin, J. Effect of Y_2O_3 crucible on contamination of directionally solidified

- intermetallic Ti-46Al-8Nb alloy / J. Lapin, Z. Gabalcová, T. Pelachová // *Intermetallics*. – 2011. – V.19. – P.396-403.
198. Wang, W. Solidification Features of Ti45Al Alloys with Different Boron Addition / W. Wang, Y. Ma, B. Chen et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2009. – V.25 – P.814-818.
199. Yang, C. Effect of boron concentration on phase transformation texture in as-solidified Ti44Al8NbxB / C. Yang, H. Jiang, D. Hu et al. // *Scripta Mater.* – 2012. – V.67 – P.85–88.
200. Hu, D. Solidification and grain refinement in Ti45Al2Mn2Nb1B / D. Hu, C. Yang, A. Huang et al. // *Intermetallics*. – 2012. – V.22 – P.68-76.
201. Yang, C. Solidification and grain refinement in Ti45Al2Mn2Nb1B subjected to fast cooling / C. Yang, D. Hu, A. Huang, M. Dixon // *Intermetallics*. - 2013. – V.32 – P.64-71.
202. Oehring, M. Microstructural refinement of boron-containing β -solidifying γ -titanium aluminide alloys through heat treatments in the β phase field / M. Oehring, A. Stark, J.D.H. Paul et al. // *Intermetallics*. – 2015. – V.32. – P.12-20.
203. Hu, D. Role of boron in TiAl alloy development: a review / D. Hu // *Rare Met.* - 2016. - V.35;№1. - P.1–14.
204. Bermingham, M.J. Beryllium as a grain refiner in titanium alloys / M.J. Bermingham, S.D. McDonald, D.H. StJohn, M.S. Dargusch // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V.481 – P. L20–L23.
205. Liu, Y. First-principles study of Be content on the structural and mechanical properties of TiAl alloy / Y. Liu, H. Li, L. Zhang // *J. Alloys Compd.* – 2009. - V.475. - P.401–407.
206. Nonaka, K. Effect of Be Additions on Microstructures of TiAl Intermetallic Compounds / K. Nonaka, T. Kawabata, H. Nakajima, K. Tanosaki // *Mater. Trans. JIM.* – 1997. – V.38. – P.1047-1056.
207. 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 // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V.586. – P. S153-

- S158.
208. Brotzu, A. Effect of alloying elements on the behaviour of TiAl-based alloys / A. Brotzu, F. Felli, D. Pilone // *Intermetallics*. – 2014. – V.54. – P.176-180.
209. Pflumma, R. High-temperature oxidation behavior of multi-phase Mo-containing γ -TiAl-based alloys / R. Pflumma, A. Donchev, S. Mayer et al. // *Intermetallics*. – 2014. – V.53. – P. 45-55.
210. Zhang L., Zheng J., Hou Y. et al. Composition optimization of β - γ TiAl alloys containing high niobium // *Gamma Titanium Aluminide Alloys 2014* / Eds.: Y.-W. Kim, W. Smarsly, J. Lin et al. – Warrendale: TMS, 2014. – P.31-35.
211. Картавых, А.В. Жаропрочные интерметаллиды на основе γ -TiAl с метастабильной β (Ti) фазой: инженерия состава, микроструктуры и механических свойств / А.В. Картавых, С.Д. Калошкин, М.В. Горшенков, А.В. Коротницкий // *Материаловедение*. – 2016. – в печати.
212. Vasudevan, V.K. Effect of purity on the deformation mechanisms in the intermetallic compound TiAl / V.K. Vasudevan, S.A. Court, P. Kurath, H.L. Fraser // *Scripta Metall.* – 1989. – V.23. – P. 907-912.
213. Патон, Б.Е. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокореакционных металлов / Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, С.В. Ахонин – Киев: Наукова думка, 2008. – 311 с.
214. Menand, A. Interstitial solubility in γ and α_2 phases of TiAl-based alloys / A. Menand, A. Huguet, A. Nerac-Partaix // *Acta Mater.* – 1996. – V.44. – P. 4729-4737.
215. Kartavykh, A.V. Lanthanum hexaboride as advanced structural refiner/getter in TiAl-based refractory intermetallics / A.V. Kartavykh, E.A. Asnis, N.V. Piskun et al. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V.588. – P. 122-126.
216. 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 // *Mater. Lett.* – 2015. – V.142. – P. 294-298.
217. 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 et al. (Eds): 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress // Springer Proc. in Physics. – 2015. – V.164. – P.175-181.
218. 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.
219. The Floatzone Silicon Grower - FZ-30 [Электронный ресурс]. – Режим доступа www.pvatepla.com/en/products/crystal-growing-systems/pva/floatzone/typ-fz-30, свободный.
220. Фалькевич, Э.С. Технология полупроводникового кремния / Э.С. Фалькевич, Э.О. Пульнер, И.Ф. Червоный и др. – М.: Metallurgy, 1992. – 408 с.
221. First-phase report on thermophysical property data in the liquid phase of the selected intermetallic alloys. / IMPRESS project (NMP3-CT-2004-500635), lead contractor: Ulm University. - Deliverable Reference No. D4-3. – Noordwijk: ESA-ESTEC, 2006. - 23 p.
222. Ганина, С.М. Математическая модель тепломассопереноса при бестигельной зонной плавке интерметаллидов TiAl / С.М. Ганина, В.П. Гинкин, К.Г. Чернов // Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ), сер. Математическое моделирование физических процессов. - 2014. - Вып. 4. - С. 35-43.
223. Rostamian, A. A numerical model for the description of the lamellar and massive phase transformations in TiAl alloys / A. Rostamian, A. Jacot // Intermetallics. – 2008. – V.16. – P. 1227–1236.
224. Hu, D. On the massive phase transformation regime in TiAl alloys: The alloying effect on massive/lamellar competition / D. Hu, A.J. Huang, X. Wu // Intermetallics. – 2007. – V.15. – P.327–332.
225. Schloffer, M. Evolution of the ω_0 phase in a β -stabilized multi-phase TiAl alloy and its effect on hardness / M. Schloffer, B. Rashkova, T. Schoberl et al. // Acta Mater. – 2014. – V.64 – P. 241–252.

226. Kartavykh, A.V. A promising microstructure/deformability adjustment of β -stabilized γ -TiAl intermetallics / A.V. Kartavykh, E.A. Asnis, N.V. Piskun et al. // Mater. Lett. – 2016. – V.162. – P. 180-184.
227. Способ обработки интерметаллических сплавов на основе гамма-алюминиды титана / А.В. Картавых, С.Д. Калошкин, М.Г. Горшенков, А.В. Коротницкий (МИСиС). Заявка на патент РФ № 2015149049, приоритет от 17.11.2015 г.
228. An assessment of the new materials being considered for gas turbine aero engines and their contribution towards the ACARE targets: MRes Materials Engineering. Swansea University Report / Jones S. – Swansea: Swansea University, 2008. – 124 p.
229. Cheng, J. High temperature tribological behavior of a Ti-46Al-2Cr-2Nb intermetallics / J. Cheng, J. Yang, X. Zhang et al. // Intermetallics. – 2012. – V.31. – P.120–126.
230. Li, C.X. Sliding wear of TiAl intermetallics against steel and ceramics of Al_2O_3 , Si_3N_4 and WC/Co / C.X. Li, J. Xia, H. Dong // Wear. – 2006. – V.261. – P.693–701.
231. Chu, C.L. A study on the dry uni-directional sliding behaviour of titanium aluminides / C.L. Chu, S.K. Wu // Scripta Metall. – 1995. – V.33. – P.139–143.
232. Rastkar, A.R. Sliding wear behaviour of two gamma-based titanium aluminides / A.R. Rastkar, A. Bloyce, T. Bell // Wear. – 2000. – V.240. – P.19–26.
233. Qiu, J. Effects of environment on dry sliding wear of powder metallurgical Ti-47Al-2Cr-2Nb-0.2W / J. Qiu, Y. Liu, F. Meng et al. // Intermetallics. - 2014. – V.53. – P.10–19.
234. Cheng, J. Effect of TiB_2 on dry-sliding tribological properties of TiAl intermetallics / J. Cheng, Y. Yu, L. Fu et al. // Tribol. Int. – 2013. - V.62. – P.91–99.
235. Kartavykh, A.V. Tribochemistry of dry-sliding wear of structural TiAl(Nb,Cr,Zr)B₂La intermetallics family against the chromium steel / A.V. Kartavykh, M.V. Gorshenkov, V.D. Danilov et al. // Tribol. Int. - 2015. - V.90. - P.

270-277.

236. Gorshenkov, M.V. Dry sliding friction of Al-based composites reinforced with various boron-containing particles / M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev // J. Alloys Compd. - 2012.- V.536. – P. S126-S129.