

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЛАЗАРЕВ ПАВЕЛ АНДРЕЕВИЧ

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ti-Al-X (X=Mg, Si, Mn)

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,  
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
ведущий научный сотрудник  
к.т.н. Сычёв А.Е.

Черноголовка – 2025 г.

## Содержание

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	13
1.1 История получения, свойства и применение сплавов системы Ti-Al.....	13
1.1.1 История открытия и достижения в области интерметаллидных сплавов	13
1.1.2 Интерметаллиды системы Ti-Al .....	16
1.1.3 Бинарная система Ti-Al .....	17
1.2. Методы получения интерметаллидов .....	20
1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).....	21
1.4 Тройное соединение на основе Ti-Al-Si .....	24
1.4.1 Обоснование выбора системы Ti-Al-Si.....	24
1.4.2 Особенности фазообразования в системе Ti-Al-Si .....	25
1.4.3 Методы синтеза сплавов в системе Ti-Al-Si .....	26
1.5 Тройное соединение на основе Ti-Al-Mn .....	28
1.5.1 Обоснование выбора системы Ti-Al-Mn .....	28
1.5.2 Особенности фазообразования в системе Ti-Al-Mn.....	29
1.5.3 Методы синтеза сплавов в системе Ti-Al-Mn .....	32
1.6 Тройное соединение на основе Ti-Al-Mg .....	33
1.6.1 Обоснование выбора системы Ti-Al-Mg .....	34
1.6.2 Особенности фазообразования в системе Ti-Al-Mg.....	35
1.6.3 Методы синтеза сплавов в системе Ti-Al-Mg .....	36
Выводы по главе 1 .....	39
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА СВС-ПРОДУКТОВ</b> .....	41
2.1 Термодинамический анализ .....	42
2.2 Гранулометрический состав.....	42
2.3 Нагревательная трубчатая печь .....	42
2.4 Экспериментальный стенд ВУП.....	43
2.5 Термопарные измерения.....	44
2.6 Рентгенофазовый анализ (РФА) .....	44

2.7 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) .....	45
2.8 Оптическая микроскопия .....	46
2.9 Измерение микротвёрдости .....	46
2.10 Механические испытания на сжатие.....	47
2.11 Методика измерения трещиностойкости.....	48
2.12 Методика измерение плотности и пористости гидростатическим взвешиванием .....	49
2.13 Методика СВС-прессования .....	49
2.14 Динамическая рентгенография .....	50
2.15 Времяпролетная масс-спектрометрия (TOF-SIMS).....	51
2.16 Измерения магнитных характеристик .....	52
2.17 Дифференциально-термический анализ (ДТА) .....	52
2.18 Селективное лазерное плавление .....	53
Выводы по главе 2.....	54
<b>ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА В СИСТЕМЕ Ti-Al-Mn</b> .....	<b>55</b>
3.1 Термодинамический расчет .....	55
3.2 Реакционный состав (Ti+0.86Al+0.98Mn) .....	55
3.3 Реакционный состав (Ti+Al+0,5Mn) .....	60
3.4 Реакционный состав (Ti+Al+0.67Mn) .....	64
3.5 Реакционный состав (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотностью 0,6 ...	67
3.6 Реакционный состав (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотностью 0,70 .	72
3.7 СВС-прессование .....	75
3.8 Отжиг образца, синтезированного из реакционного состава (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотностью 0,6.....	78
3.9 Магнитные и электрические свойства полученных сплавов.....	79
Выводы по главе 3.....	83
<b>ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА В СИСТЕМЕ Ti-Al-Si</b>	<b>85</b>
4.1 Термодинамический расчет .....	85
4.2 Реакционный состав (5Ti+12Al+3Si).....	86

4.3	Реакционный состав ( $7\text{Ti}+5\text{Al}+12\text{Si}$ ).....	89
4.4	Реакционный состав ( $20\text{Ti}+3\text{Al}+9\text{Si}$ ).....	91
4.5	СВС-прессование .....	95
4.6	Времяпролетная масс – спектрометрия .....	100
4.7	Физико-механические свойства сплава .....	101
4.8	Селективное лазерное плавление порошка сплава $\text{Ti}_{20}\text{Al}_3\text{Si}_9$ синтезированного методом СВС .....	104
4.9	Формирование гексагональных кристаллов $\text{Ti}_5(\text{Al},\text{Si})_3$ в процессе СВС в системе $\text{Ti}-\text{Al}-\text{SiO}_2$ .....	112
	Выводы по главе 4.....	123
	<b>ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА В СИСТЕМЕ <math>\text{Ti}-\text{Al}-\text{Mg}</math></b> .....	124
5.1	Термодинамический расчёт .....	124
5.2	Реакционный состав ( $1.27\text{Ti}+1.26\text{Al}+0.21\text{Mg}$ ) .....	125
5.3	Реакционный состав ( $\text{Ti}+10\text{Al}+5\text{Mg}$ ) .....	126
5.4	Реакционный состав ( $\text{Ti}+3\text{Al}+\text{Mg}$ ) .....	129
5.5	Реакционный состав ( $\text{Ti}+5\text{Al}+\text{Mg}$ ) .....	132
5.6	Реакционный состав ( $(\text{Ti}+9\text{Al})_2+3\text{Mg}$ ) .....	134
5.7	СВС-прессование .....	137
5.8	Термическая ионизация в процессе СВС в системе $\text{Ti}-\text{Al}-\text{Mg}$ .....	142
	Выводы по главе 5.....	145
	<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....	147
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	149
	<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	170

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Разработка интерметаллидных соединений на основе титана важна с фундаментальной точки зрения, а также связана с растущим спросом на высокоэффективные материалы в авиационной, аэрокосмической, автомобильной и энергетической отраслях. Эти области требуют материалов с высокой прочностью, низкой плотностью, жаростойкостью и коррозионной стойкостью. Традиционные материалы, такие как стали и алюминиевые сплавы, не всегда удовлетворяют этим требованиям, особенно в экстремальных условиях. Интерметаллиды Ti-Al, благодаря сочетанию высокой удельной прочности и жаростойкости, представляют перспективное направление в материаловедении. Использование сплавов Ti-Al началось во второй половине XX века. Первые попытки применения  $Ti_3Al$  в авиационных двигателях в 1970-х годах столкнулись с технологическими трудностями: высокой температурой плавления, сложностями в обработке и ограниченной рабочей температурой. Дальнейшие исследования сосредоточились на сплавах  $\gamma$ -TiAl, однако высокая стоимость и низкая пластичность оставались проблемами для их применения. Прорыв произошел в 2000-х годах, когда TiAl начали использовать в турбокомпрессорах автомобилей. Сегодня титановые сплавы и алюминиды титана составляют около трети от массы авиационных двигателей, уступая только никелевым сплавам. Основные недостатки Ti-Al – хрупкость и низкая пластичность при комнатной температуре, что ограничивает их применение в условиях циклических и ударных нагрузок. Для улучшения эксплуатационных свойств алюминидов титана применяется легирование элементами, такими как Mg, Si, Mn, Ni, V и Mo, что повышает пластичность, жаропрочность и коррозионную стойкость. Например, Mg повышает пластичность, Si улучшает литейные свойства, а Mn увеличивает прочность. Влияние каждого элемента на свойства зависит от его концентрации и условий обработки, что требует тщательного изучения фазового состава и микроструктуры. Модификация Ti-Al кремнием Si улучшает механические свойства, повышает износостойкость, твердость и сопротивление окислению до

950 °С, а также увеличивает сопротивление ползучести. Добавление к сплавам Ti-Al легкого конструкционного металла Mg может привести к снижению их плотности, улучшению пластичности. Это особенно важно для аэрокосмической и автомобильной промышленности, где снижение веса конструкции является критическим фактором. Актуальность разработки и получения сплава Ti-Al-Mn на основе фазы Лавеса обуславливается уникальными электрофизическими свойствами этого соединения и его широким применением в различных областях для изготовления прецизионных резисторов, резисторов для шунтов, тензодатчиков и различных нагревательных элементов.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – эффективный метод получения интерметаллических соединений, обладающий рядом преимуществ перед традиционными подходами. Его высокая производительность обусловлена экзотермической природой реакции, которая после инициации протекает самоподдерживающимся режиме, не требуя постоянного подвода энергии. В отличие от методов плавления и литья, СВС минимизирует потери материала на образование шлаков, обеспечивая высокую чистоту и однородность продукта. Это особенно важно для интерметаллидов, свойства (механические, электрофизические, магнитные) которых зависят от фазового состава и микроструктуры. В этой связи применение метода СВС для легирования алюминидов титана (Ti-Al) весьма перспективно. Легирование элементами, такими как Mn, Mg или Si, позволяет регулировать механические и физические свойства интерметаллидных материалов. Введение этих элементов возможно через добавление порошков в исходную шихту, использование предварительно легированных сплавов с помощью механоактивационной обработки или нанесение покрытий на заготовки/подложки перед синтезом. Последний метод особенно интересен для создания композитов с градиентными свойствами. Процесс СВС в системе Ti-Al-X (где X = Mn, Mg, Si) включает сложное взаимодействие расплава Ti-Al с твердой фазой легирующего элемента. На границе раздела фаз происходит диффузионное взаимодействие, образование интерметаллидов, кристаллизация и реакции в твердом состоянии. Изучение этих

процессов на микроуровне, включая кинетику реакций, морфологию границ раздела и влияние параметров СВС на микроструктуру имеет большое фундаментальное значение для оптимизации технологии и получения материалов с заданными свойствами.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами НИР: Госзадание ИСМАН 122032900080-3 «Фундаментальные исследования фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе и создание химико-технологических основ получения новых материалов для решения прикладных задач», Госзадание ВлГУ 124013000712-9 «Разработка составов и совершенствование технологий изготовления композиционных материалов для повышения эксплуатационных характеристик строительных изделий и конструкций».

**Целью работы** является получение методом СВС интерметаллидных сплавов на основе систем Ti-Al-X (где X = Mg, Si, Mn), исследование особенностей их фазо- и структурообразования, а также комплексное изучение свойств синтезированных материалов.

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

1. Проведение термодинамического расчёта химических реакций интерметаллидных систем Ti-Al-X (X = Mg, Si, Mn) при получении сплавов методом СВС из смеси элементных порошков.
2. Исследование влияния магния, кремния и марганца на параметры и протекание процесса СВС в системах Ti-Al-X (где X = Mg, Si, Mn).
3. Изучение особенностей механизма фазообразования и формирования микроструктуры интерметаллидных сплавов Ti-Al-X (где X = Mg, Si, Mn), полученных в процессе СВС.
4. Определение физических характеристик синтезированных сплавов, исследование магнитных и электрофизических свойств сплавов на основе системы Ti-Al-Mn и их температурной зависимости в широком диапазоне температур (80÷1200 К).

### **Научная новизна работы**

1. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза впервые на основе системы Ti-Al-Si, Ti-Al-Mg, Ti-Al-Mn получены интерметаллидные сплавы  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ ,  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  сплав на основе фазы Лавеса  $TiMn_{0.75}Al_{1.25}$ . Исследованы физические характеристики материалов (плотность, пористость, микротвердость). Измерены электрофизические и магнитные характеристики.
2. Изучены особенности структуры переходных зон, формирующихся при взаимодействии сплавов Ti-Al-X (где X=Mg, Si, Mn) с Ti-подложкой, в процессе метода СВС-прессования.
3. Впервые с помощью метода селективного лазерного плавления продемонстрирована возможность получения наплавов из интерметаллидного СВС-порошка осколочной формы состава  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  на Ti-подложку.
4. При синтезе композиционного материала в системе Ti-3Al-SiO<sub>2</sub> формируются стержнеобразные гексагональные кристаллы  $Ti_5Si_3$  на основе твердого раствора  $Ti(Al,Si)_3$  выступающие в качестве упрочняющей связки.

### **Практическая значимость работы**

1. Продемонстрирована возможность синтеза интерметаллидных сплавов на основе системы Ti-Al-X (X = Mg, Si, Mn) с помощью метода СВС и определены оптимальные параметры СВС для получения сплавов на основе системы Ti-Al-X (X = Mg, Si, Mn).
2. Разработан новый способ получения сплава на основе Ti-Al-Si (патент РФ на изобретение № 2822644 от 11.07.2024 г. «Способ получения сплава в системе Ti-Al-Si»).
3. Показана возможность синтеза интерметаллидного сплава  $Ti_{20}Al_3Si_9$  методом СВС-прессования с пористостью менее 3%.
4. Впервые реализовано получение 3D структур методом селективного лазерного сплавления из порошка  $Ti_{20}Al_3Si_9$  осколочной формы, синтезированного методом СВС.

5. Продемонстрировано получение слоевых металл-интерметаллидных соединений на основе системы Ti-Al-X ( $X = \text{Mg}, \text{Si}, \text{Mn}$ ) с Ti-подложкой с помощью метода СВС.

6. Получены магнитные и электрофизические характеристики сплавов на основе системы Ti-Al-Mn, синтезированных методом СВС, которые используются в современной электронной промышленности при создании компонентов для высокотехнологичных устройств, таких как прецизионные резисторы, резисторы для шунтов, тензодатчики и различные нагревательные элементы.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Способ получения сплавов в системах Ti-Al-Mn, Ti-Al-Si, Ti-Al-Mg методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из элементных порошков Ti, Al, Mn, Si и Mg.

2. Результаты исследований и анализ влияния составов реакционных смесей в системах Ti-Al-Mg, Ti-Al-Si и Ti-Al-Mn на параметры горения, фазовый состав, механические свойства и микроструктуру продуктов, формирующихся в результате СВС.

3. Результаты изучения особенностей микроструктуры и фазового состава переходной зоны, формирующейся в процессе СВС-прессования между продуктами горения системы Ti-Al-Mg, Ti-Al-Si, Ti-Al-Mn и Ti-подложкой.

4. Результаты исследования механизмов фазообразования в системе Ti-Al-X ( $X = \text{Mg}, \text{Si}, \text{Mn}$ ), полученные с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, динамической рентгенографии.

5. Анализ особенностей структуры и фазообразования композиционного сплава в системе Ti-Al-SiO<sub>2</sub>, полученного методом СВС.

6. Результаты определения физических характеристик сплавов, синтезированных методом СВС, исследования магнитных и электрофизических свойств сплавов на основе системы Ti-Al-Mn и их температурной зависимости в широком диапазоне температур (80÷1200 K).

7. Результаты исследования структуры наплавов из интерметаллидного СВС-порошка осколочной формы состава Ti<sub>5</sub>Al<sub>0.75</sub>Si<sub>2.25</sub>, синтезированного методом

СВС, нанесённого на 3D-принтере с помощью метода селективного лазерного плавления на Ti-подложку.

**Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите**

Диссертационная работа Лазарева П.А. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидных соединений на основе систем Ti-Al-X (X = Mg, Si, Mn)» соответствует:

- паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»:

- формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы применения материалобразующего метода, основанного на использовании энергии/тепла экзотермической реакции в режиме распространения волны либо в режиме теплового взрыва с образованием продуктов горения в виде соединений, представляющих практическую ценность и обладающих ценными характеристиками.

- областям исследования паспорта специальности, в частности:

пункту 1 «...механизмы химического превращения и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений»;

пункту 2 «...поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях»;

пункту 7 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения и горения».

**Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии 09.04-12.04.2024 Москва; Международная научная конференция "Современная химическая физика - на стыке физики, химии и биологии" 29.11-03.12.2021 Черноголовка; Advanced high

entropy materials: abstracts of the IV International Conference and School of Young Scientists 26.09-30.09.2022 Черногловка; XIX российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» 18.10-21.10.2022 ИМЕТ РАН, Москва; XV международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» 04.10-04.10.2023 Минск, Республика Беларусь; XVI International Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis 09.09-13.09.2024 Yerevan, Armenia; XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, 04.09-09.09.2022 г. Суздаль; XVII Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, 16.09-20.09.2024 г. Суздаль.

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертационной работы опубликовано 22 печатные работы, в том числе 14 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 8 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получен 1 патент РФ.

### **Личный вклад автора**

Автором выполнен анализ литературных данных по теме исследования, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи работы. При непосредственном участии автора был изучен процесс получения интерметаллидных сплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В рамках исследования был реализован комплекс экспериментов, направленных на синтез сплавов в системах Ti-Al-X (X = Mg, Si, Mn), которые позволили детально изучить механизмы структуро- и фазообразования в данных системах. Результатом работы стало установление закономерностей этих процессов, определение оптимальных условий синтеза и характеристика физико-механических и электромагнитных свойств полученных материалов. Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментальных исследований. Автор принимал непосредственное участие в формулировке основных положений диссертации, написании статей и результатов работы, представленных на научно-практических конференциях.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность результатов диссертационной работы и обоснованность выводов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других исследователей. Также достоверность полученных результатов подтверждена публикациями их в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах, докладами и обсуждениями результатов на конференциях и симпозиумах, патентом РФ на изобретение.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список использованных источников и приложение. Общий объем работы составляет 171 страницы, включая 97 рисунков, 11 таблиц и библиографию из 173 наименований.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 История получения, свойства и применение сплавов системы Ti-Al

#### 1.1.1 История открытия и достижения в области интерметаллидных сплавов

Интерметаллидные соединения (интерметаллиды) это химические соединения двух или более металлов, а также неметаллов (кремний, германий). Интерметаллиды в истории человечества известны давно – это Римская желтая латунь, Китайская бронза, мельхиор и др. В настоящее время известно более 1500 интерметаллидных соединений, которые образуют более 200 различных типов кристаллических структур [1].

Для многочисленных интерметаллидных соединений характерно наличие металлической связи между атомами в кристаллической решётке. При этом существуют интерметаллидные соединения с ионными и ковалентными типами химической связи, с ионно-металлической или ковалентно-металлической связью.

Интерметаллидные соединения с уникальными физическими и механическими свойствами привели к развитию новых функциональных материалов [2]. Результаты многочисленных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по интерметаллидам обобщены в многочисленных обзорах и монографиях [1-4]. В 1839 году Карл Карстен (Karl Walter Claus Carstens) впервые обнаружил интерметаллидное соединение CuZn ( $\beta$ -латунь). Широкомасштабные работы по исследованию интерметаллидов были выполнены Г. Тамманом (Gustav Heinrich Johann Apollon Tammann) в Германии и Н.С. Курнаковым в России в начале XX столетия. Г. Тамман показал существование интерметаллидов и проанализировал их свойства. Его работа была направлена на обобщение бинарных множеств и изучение природы интерметаллических фаз для большого числа систем. В 1914 году Н.С. Курнаков, исследуя систему Cu-Au, установил, что при медленном охлаждении, первоначально сформировавшийся в ней твёрдый раствор разрушается с образованием соединений, средний состав которых  $Cu_3Au$  и  $CuAu$  [5-7].

В первые десятилетия 1900-х годов уже были проведены исследования фазовой устойчивости, фазовых равновесий и фазовых реакций, а также

исследованы химические, электрохимические и физические свойства многих интерметаллидных соединений, включая магнитные и механические свойства. Среди двойных интерметаллидов наиболее распространены соединения Курнакова, фазы Лавеса (Fritz Laves) и фазы Юм-Розери (William Hume-Rothery). Фазы Лавеса образуют наиболее распространенный класс бинарных интерметаллидных фаз и тройных соединений [8].

Электронные соединения или фазы Юм-Розери [8] имеют характерные для металлических элементов структуры типа объёмно-центрированной кубической (о.ц.к.), гранецентрированной кубической (г.ц.к.), гексагональной плотноупакованной (г.п.у.). В этих соединениях структура образующихся фаз в основном определяется электронной концентрацией, т.е. отношением числа валентных электронов к числу атомов в элементарной ячейке. При образовании этих соединений металлы переходных групп обнаруживают переменную валентность, что обусловлено перекрытием d- и s-уровней [9].

В настоящее время по атомно-кристаллическому и электронному строению различают следующие классы интерметаллидных соединений: электронные соединения - фазы Юм-Розери, фазы Лавеса ( $\text{Cu}_2\text{Mg}$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgNi}_2$ ), фазы внедрения (гидриды, карбиды, нитриды металлов), интерметаллические соединения переходных d-металлов друг с другом (s-фазы), интерметаллические соединения d- и f-металлов с непереходными элементами и др. [6,8].

Механические свойства интерметаллидов чувствительны к воздействию температуры. При обычных условиях большинство из них весьма твердые и хрупкие. При температуре, около 0,7-0,9 температуры их плавления ( $T_{\text{пл}}$ ), интерметаллиды ведут себя как пластичные материалы. Основная причина такого поведения – возрастание доли металлической связи при нагревании материала [10]. Из-за повышенной хрупкости интерметаллиды в прошлом не использовались в качестве конструкционных материалов. Единственным примечательным исключением было использование их в качестве зубных протезов. Интерметаллиды успешно используются для упрочнения в виде вторичных фаз в обычных сплавах при высоких температурах. Со временем интерметаллиды стали

признаваться перспективными как конструкционные материалы для высоких температур благодаря их высокой твердости и стабильности. В пятидесятых годах прошлого века начались многочисленные исследования с целью изучения особенностей структур и свойств интерметаллидов [9,10]. В настоящее время хрупкость интерметаллических фаз устраняют путем объединения их с более мягкими фазами с целью формирования многофазных сплавов. Уровень механических свойств интерметаллидов может быть оптимизирован за счет модификации микроструктуры, что требует тщательного контроля над процессами и обработки их получения [11].

Интерметаллидные соединения рассматриваются как отдельный класс материалов со структурой, которая может варьироваться в широких пределах. Особый интерес к интерметаллидным соединениям обусловлен их потенциалом для применения в аддитивных технологиях (АТ) [12]. Интерес к АТ, к так называемому «непосредственному выращиванию» изделий в качестве альтернативы традиционным технологическим методам для производства различных изделий возник именно в авиации, космической индустрии и энергетическом машиностроении [13]. Продолжительное время интерес к алюминидам проявляется в связи с их использованием в качестве лопаток газовых турбин. Новые интерметаллидные сплавы могут быть полезными при производстве автомобильных двигателей, где необходимы прочные, легкие компоненты с достаточной высокой коррозионной стойкостью. Однако новые сплавы должны быть совместимы с металлическими деталями двигателя по широкому спектру физических свойств, в частности, по тепловому расширению и теплопроводности [14]. На рисунке 1.1 показаны типичные зависимости модуля Юнга от плотности и предела текучести интерметаллидов [14].

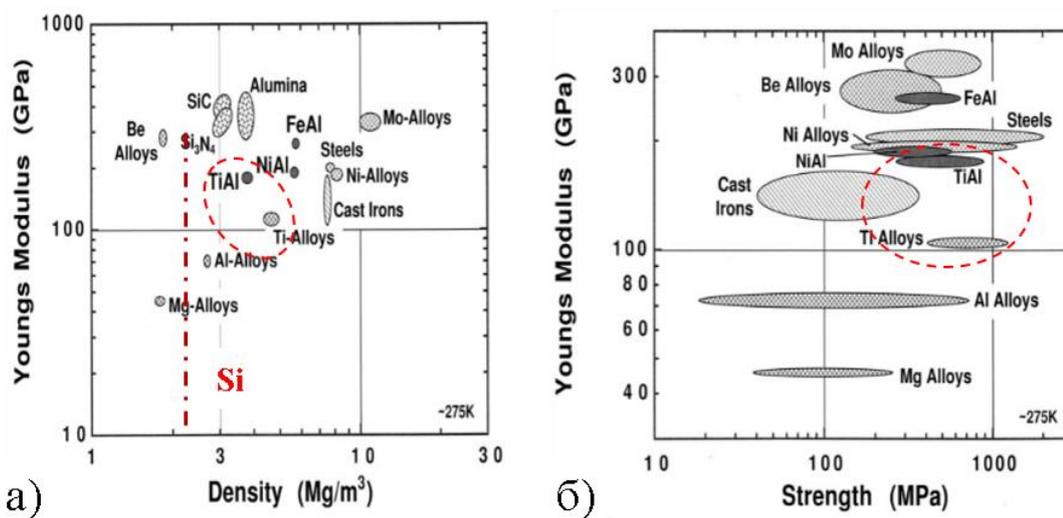


Рисунок 1.1 – Зависимость модуля Юнга интерметаллидов при комнатной температуре от (а) плотности и (б) предела текучести [14]

Некоторые интерметаллиды даже проявляют комбинацию свойств, которая является промежуточной по сравнению со свойствами обычных конструкционных сплавов и конструкционной керамики.

Таким образом, новые интерметаллидные соединения и сплавы на их основе играют важную роль в производстве автомобильной, авиационной промышленности и других сферах, где от материала деталей и изделий требуется работоспособность в экстремальных условиях [15].

### 1.1.2 Интерметаллиды системы Ti-Al

В настоящее время повышение КПД авиадвигателей и аналогичных силовых установок становится невозможным без использования принципиально новых конструкционных материалов. Современные жаропрочные сплавы, основанные на твердо-растворном и дисперсионном упрочнении, уже не могут в полной мере удовлетворить требования, предъявляемые к изделиям авиакосмической техники ответственного назначения, а в частности, к лопаткам газотурбинных двигателей. Решить эту задачу можно путем использования сплавов на основе интерметаллидов, которые обладают высокой твердостью, коррозионной и жаростойкостью, а также имеют более высокую температуру плавления, чем исходные металлы, которые образуют интерметаллиды [16].

Благодаря уникальным свойствам интерметаллиды титана находят применение в: медицине (производство стентов, эндопротезов, имплантатов), двигателестроении, энергогенерирующих и турбо-вентиляционных установках, газотурбинных системах, ракетной технике, самолетостроении, бронетехнике, химическом машиностроении, пищевой промышленности и автомобилестроении. Из интерметаллических соединений титана наиболее широкое применение получили алюминиды, силициды, бориды и никелиды [17].

Интерметаллидные сплавы на основе  $\gamma$ -TiAl пока наиболее привлекательны для применения при изготовлении компонентов авиационных двигателей, в частности лопаток турбины низкого давления с рабочей температурой до 730 °С. Интерметаллиды TiAl<sub>3</sub> характеризуются наибольшей стойкостью к окислению и представляют интерес в качестве основы при разработке новых классов конструкционных материалов [10].

### **1.1.3 Бинарная система Ti-Al**

В бинарной системе Ti-Al (рисунок 1.2) выделяют четыре устойчивых интерметаллических соединения. Ti<sub>3</sub>Al обладает гексагональной структурой типа Ni<sub>3</sub>Sn (пространственная группа P6<sub>3</sub>/mmc) и представляет собой сверхструктуру, производную от  $\alpha$ -Ti. TiAl имеет тетрагональную структуру типа AuCu (пространственная группа P4/mmm). TiAl<sub>2</sub> характеризуется объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) структурой типа HfGa<sub>2</sub> (пространственная группа 141/d). TiAl<sub>3</sub> обладает объемно-центрированной тетрагональной структурой уникального типа (пространственная группа P4/mmm). Помимо этих соединений, в системе также образуются твердые растворы на основе алюминидов титана. Титан характеризуется высокой прочностью, превосходящей многие марки стали, и сохраняет свои свойства до 500 °С (а при легировании - до 650 °С) [18].

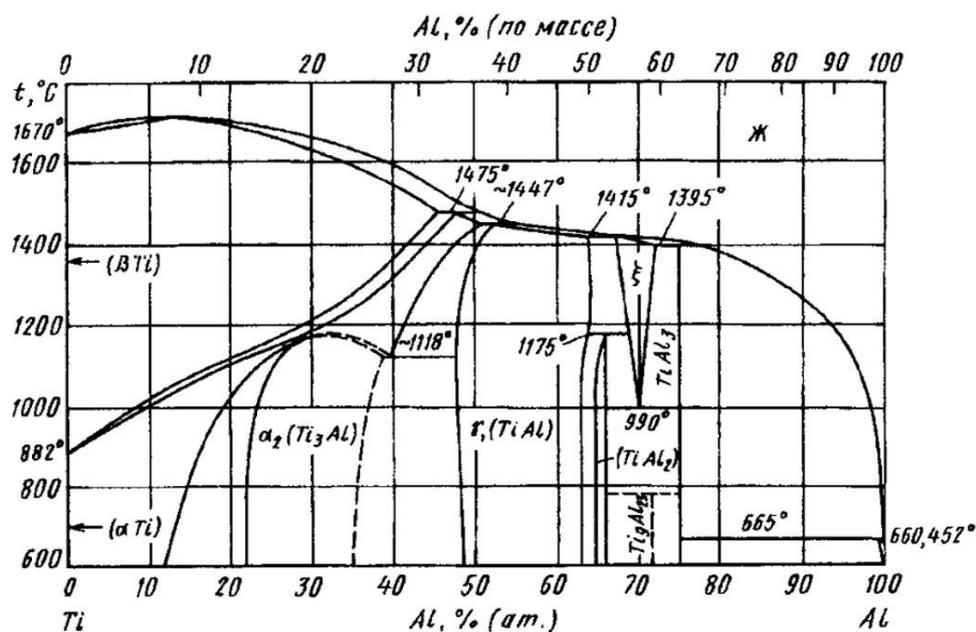


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы Ti-Al [18]

Алюминий, плавящийся при сравнительно низкой температуре (658 °С) по сравнению с титаном, используется как легирующий элемент для снижения температуры плавления титановых сплавов. Помимо этого, алюминий характеризуется низкой плотностью (2,7 г/см<sup>3</sup>) и высокой устойчивостью к коррозии благодаря образованию на поверхности защитной оксидной пленки (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Введение алюминия в титановые сплавы не только повышает их коррозионную стойкость, но и снижает вес конечных конструкций [16].

Твердый раствор титана ( $\alpha$ -Ti, ГПУ решетка), находящийся в контакте с интерметаллидом Ti<sub>3</sub>Al ( $\alpha_2$ -фаза), кристаллизуется непосредственно из жидкой фазы при 1490-1500 °С. Ti<sub>3</sub>Al ( $\alpha_2$ -фаза) является упорядоченной структурой, производной от  $\alpha$ -фазы, обладает гексагональной плотноупакованной решеткой и формируется при температуре 1125 °С в результате превращения ( $\beta$ -Ti)  $\rightarrow$  Ti<sub>3</sub>Al [19].

Интерметаллидная фаза TiAl<sub>3</sub> образуется в результате перитектической реакции при температуре 1395 °С и обладает крайне узкой областью гомогенности [19,20]. Фаза  $\gamma$ -TiAl также формируется по перитектическому механизму, но при более высокой температуре – 1415 °С. В отличие от TiAl<sub>3</sub>, она имеет широкий интервал гомогенности (до 66%) и сохраняет упорядоченную

структуру вплоть до точки плавления. Еще одна интерметаллидная фаза,  $TiAl_2$ , образуется при  $1216\text{ }^\circ\text{C}$  в ходе перитектического превращения [21].

При отклонении от стехиометрического состава в алюминиды титана наблюдается образование множества метастабильных длиннопериодических структур. Данное явление объясняется перераспределением атомов алюминия и титана в (002) слоях исходной матрицы L10 ( $TiAl$ ).

В исследованиях [22] изучались сплавы с градиентным распределением концентрации алюминия. Результаты анализа диаграммы состояния системы  $Ti-Al$  [18,22] показывают, что взаимное растворение компонентов протекает без достижения насыщения.

Система  $Ti-Al$  представляет значительный интерес для разработки новых конструкционных материалов, что обусловлено низкой плотностью исходных компонентов и их широким применением в аэрокосмической отрасли.

Уже достигнуты успехи в использовании литых интерметаллических титановых сплавов для изготовления облегченных высокопрочных элементов газотурбинных двигателей, включая лопатки нового поколения авиационных двигателей [23]. Перспективными материалами для эксплуатации в диапазоне  $600\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$  считаются легкие сплавы на основе алюминидов титана ( $\gamma-TiAl + \alpha_2-Ti_3Al$ ). Кроме того, сплавы на основе  $Ti_3Al$  применяются для производства уплотнений сопел форсажных камер авиационных двигателей, сотовых конструкций сверхзвуковых летательных аппаратов и других деталей [24,25].

В таблице 1.1 представлены свойства сплавов на основе системы  $Ti-Al$ .

Задачи по разработке сплава  $TiAl$  заключаются в (1) разработке сплава с улучшенной вязкостью разрушения, (2) разработке сплава с улучшенной пластичностью при комнатной температуре и высокой температуре, (3) разработке сплава с улучшенным сопротивлением ползучести и свойством стойкости к высокотемпературному окислению. Несмотря на то, что для получения этого сплава доступно большое количество способов обработки, однако, для промышленной переработки этого сплава необходимо тщательно

изучить систематическое изучение достоинств и недостатков отдельных технологий в дополнение к экономической эффективности.

Таблица 1.1 – Свойства сплавов на основе системы Ti-Al [22]

Свойства	Фазы				
	Al	Ti( $\alpha$ -фаза)	Ti <sub>3</sub> Al( $\alpha_2$ -фаза)	TiAl( $\gamma$ -фаза)	TiAl <sub>3</sub>
Содержание Al, ат. %	0	0	25	50	75
Кристаллическая структура	ГЦК	A3 Гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ)	D0 <sub>19</sub> (ГПУ)	L1 <sub>0</sub> (гранецентрированная тетрагональная)	D0 <sub>22</sub> (гранецентрированная тетрагональная)
Параметры решётки, нм	a=0,4041	a=0,2951 c=0,4689	a=0,5782 c=0,4629	a=0,4005 c=0,4070	a=0,5436 c=0,8596
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,7	4,5	4,1-4,7	3,874	2,74
Температура плавления, °C	660	1668	1180	1460	1355
Температура кипения, °C	2500	3210	-	-	-
Энтальпия образования $\Delta H$ , кДж/моль	4,565	0	-100,5	-73,3	-142,4
Микротвёрдость, МПа	191	1420	-	2800	5020
Удельное электросопротивление, мкОм*см	26	55	-	27	15

Наряду с известными полезными свойствами алюминидов титана в настоящее время ведутся работы по созданию многокомпонентных интерметаллидных соединений, которые могут существенно расширить область применения этих сплавов за счет введения различной лигатуры, например, Mg, Si, Mn, что позволит повысить механические свойства при высоких температурах.

## 1.2. Методы получения интерметаллидов

Интерметаллиды получают различными способами.

**Спекание.** Метод спекания является распространенным методом получения интерметаллидных соединений и других металлических материалов в процессе уплотнения и нагрева металлических порошков. Процесс спекания обычно выполняется при температурах ниже точки плавления металлических порошков, что приводит к связыванию порошков друг с другом и образованию плотного и однородного твердого материала [26,27].

**Сплавление.** Метод сплавления, также известный как плавление или литье, представляет собой способ получения интерметаллидных соединений и других металлических материалов нагревом металлических порошков или металлов до

их температуры плавления и последующим охлаждением их с образованием твердого материала [27,28].

**Алюмотермия.** Метод алюмотермии, также известный как алюмотермическое восстановление, представляет собой процесс получения интерметаллических соединений из реакционной смеси оксидов металлов и алюминиевого порошка. Тепло, выделяемое в результате экзотермической реакции между алюминием и оксидами металлов, используется для восстановления оксидов металлов с последующим получением интерметаллического соединения [29].

**Деформационные методы.** Методы деформирования для получения интерметаллидов включают воздействие на металлические порошки или объемные металлические образцы высоких механических напряжений, приводящих к образованию интерметаллидных соединений. К этому методу относитсяковка, прокатка или другие виды пластической деформации [30-32].

**Селективное лазерное сплавление (SLM/СЛС)** - это процесс 3D-печати, который использует лазер для селективного сплавления порошкообразных материалов для создания твердого 3D-объекта. SLM – это универсальный метод 3D-печати, который может быть использован для изготовления широкого спектра объектов, включая прототипы, функциональные детали и даже готовые изделия [33].

**Электроискровое спекание (SPS),** также известное как искровое плазменное спекание (ИПС). Метод заключается в спекании порошковых материалов и одновременным пропусканием электрического тока через пуансоны и пресс-форму с одновременным приложением давления на образец [34].

Существуют также и другие методы получения интерметаллидных соединений, такие как золь-гель (sol-gel) [35], горение из растворов (solution combustion) [36].

### **1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)**

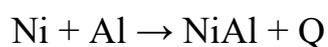
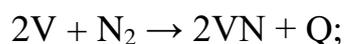
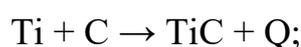
Перспективным и эффективным методом получения различных неорганических материалов, в том числе и интерметаллидных соединений

является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, также известный как метод синтеза горением (combustion synthesis), представляет собой процесс получения различных неорганических соединений в режиме горения. Он включает в себя воспламенение реакционной смеси порошков, что приводит к экзотермической реакции, которая распространяется по смеси, сопровождается тепло- и газовой выделением и приводит к образованию желаемого продукта.

Для СВС характерны следующие основные параметры [37]:

- размер частиц реагентов, мкм	0,1 – 100
- относительная плотность шихты	насыпная – 0,6
- давление окружающего газа, атм	1 – 100
- температура инициирования, К	900 – 1500
- длительность инициирования, сек	0,5 – 3
- скорость распространения фронта, см/сек	0,1 – 10
- температура горения, °С	1200 – 3300
- скорость нагрева вещества в волне, °С/сек	$10^3$ – $10^6$ .

Отличительной особенностью классического СВС-метода является проведение самоподдерживающегося процесса горения, за счет выделившегося в результате реакции прямого синтеза тепла [38]:



Метод СВС был впервые разработан в 1960-х годах и с тех пор стал широко используемым методом синтеза интерметаллидов, керамики и других современных материалов. Основное преимущество метода СВС заключается в том, что его можно проводить при относительно низких температурах, что делает его пригодным для синтеза материалов, которые трудно получить другими методами [37,38].

Еще одним преимуществом метода СВС является то, что его можно использовать для синтеза материалов со сложными формами и

многокомпонентными структурами, что делает его полезным инструментом для производства передовых материалов для различных применений. СВС процесс сильно зависит от условий воспламенения, состава исходных порошков, примесного состава и т.д. [39]. В целом, метод СВС стал важным инструментом для синтеза интерметаллидов и других передовых материалов, и его использование, вероятно, будет продолжать расширяться по мере разработки новых приложений и совершенствования метода [40].

К разновидностям СВС можно отнести:

**СВС-спекание.** Это метод синтеза интерметаллических соединений и других передовых материалов, который сочетает в себе принципы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и спекания. В этом способе в смеси порошков инициируют экзотермическую реакцию, в результате которой выделяются тепло и давление, которые приводят к образованию желаемого продукта [41,42].

**СВС-металлургия.** Основным принципом метода восстановления самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), также известного как термитный метод, основан на восстановлении оксидов целевых элементов или их смесей с чистыми химическими элементами [43,44].

**СВС-золь-гель.** Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза золь-гель (СВС-золь-гель) представляет собой процесс синтеза материалов, в котором происходит гель-образование и затем его термическое разложение для получения конечного продукта. Этот метод часто используется для синтеза оксидных материалов, таких как оксиды металлов [45-48].

**СВС-совмещенный с механоактивацией.** Метод СВС с механической активацией предполагает использование механической энергии для инициирования и распространения высокотемпературной реакции. В этом способе смесь реагентов подвергают механическому измельчению для получения мелкодисперсной однородной смеси. Затем в активированной смеси проводят экзотермическую реакцию СВС [49-51]. Механическая активация увеличивает

скорость реакции и сокращает время воспламенения, делая процесс более быстрым и эффективным.

Суть метода силового **СВС-компактирования** состоит в объединении двух процессов в одной технологической операции: синтеза тугоплавких компонентов твёрдых сплавов и их последующего уплотнения в горячем состоянии до полного устранения пористости. Такой подход не только обеспечивает возможность создания новых сплавов, но и существенно повышает производительность [52].

**СВС-экструзия.** Экструзионный метод представляет собой одну из форм силового воздействия на синтезированный материал, объединяя два процесса: сгорание экзотермической шихты и последующее продавливание горячих продуктов реакции через формуемое отверстие [53]. Разработана технология СВС-экструзии, интегрирующая самораспространяющийся высокотемпературный синтез с деформацией сдвига [54]. Данный подход позволяет производить профильные изделия различного назначения (электроды, режущий инструмент, прокатные валки, нагревательные элементы и инструменты для обработки камня) из твёрдых сплавов и композиционных материалов на их основе.

## **1.4 Тройное соединение на основе Ti-Al-Si**

### **1.4.1 Обоснование выбора системы Ti-Al-Si**

Сплавы, на основе титана с другими легкими элементами (алюминий, кремний) имеют весомые перспективы для высокотемпературных применений. Благодаря своей превосходной стойкости к окислению при температурах до 800 °С, очень хорошей стойкости к ползучести и выгодному соотношению механических свойств и плотности они могут заменить используемые в настоящее время никелевые или железные сплавы во многих областях применения в аэрокосмической или автомобильной промышленности [10,55].

Сплавы на основе Ti-Al-Si – это новый тип интерметаллидных соединений, которым в последние годы уделяется значительное внимание из-за их потенциала для высокотемпературного применения в таких областях, как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение и энергетика. Эти сплавы основаны на фазе титана, которая является высокостабильной и прочной интерметаллической

фазой. Уникальное сочетание свойств, предлагаемых сплавами на основе Ti-Al-Si, делает их привлекательными для широкого спектра высокотемпературных применений, и в настоящее время проводятся дальнейшие исследования по оптимизации их состава и методов обработки для конкретных применений [56,57].

#### 1.4.2 Особенности фазообразования в системе Ti-Al-Si

На рисунке 1.3 представлена изотермическое сечение при температуре 1200 °С. Кремний Si является привлекательным кандидатом на формирование армирующей составляющей  $Ti_5Si_3$  в композите на основе TiAl [58,59]. Это связано с тем, что фаза  $Ti_5Si_3$  обладает высокой твердостью и прочностью, а также проявляет хорошую химическую и механическую совместимость с матрицами на основе алюминида титана благодаря близости ее коэффициента теплового расширения к коэффициенту теплового расширения TiAl. Кроме того, кремний Si имеет низкую плотность (2,34 г/см<sup>3</sup>), которая является важным преимуществом в снижении общего веса сплава и изделий из него. Для системы Ti-Al кремний Si является одним из наиболее привлекательных элементов, повышающих сопротивление ползучести сплавов за счет фазы  $Ti_5Si_3$ , образующейся в качестве упрочняющей составляющей [60].

В тройной системе Ti-Al-Si могут образоваться тройные соединения:  $Ti_2AlSi_3$  ( $\tau_2$ ),  $Ti_6AlSi_3$ ,  $Ti_4AlSi_7$ ,  $Ti_7Al_5Si_{12}$  ( $\tau_1$ ) и  $Ti_5Al_{12}Si_3$  [61,62]. В богатом алюминием углу тройной системы Al-Si-Ti согласно [63] существуют следующие соединения:

1. Фаза  $TiAl_3$ . До 15 ат. % Al может быть заменен Si в решетке  $TiAl_3$ . Обычно это соединение можно записать как  $Ti(AlSi)_3$ .
2. Фаза  $\tau_1$ :  $Ti_7Al_{15}Si_{12}$ . Эта фаза стабильна ниже 900 °С и может содержать от 17 до 42 ат. % Si.
3. Фаза  $\tau_2$ :  $Ti(AlSi)_2$ . Эта фаза имеет более высокое количество кремния, которое колеблется от 38 до 46 ат. %.

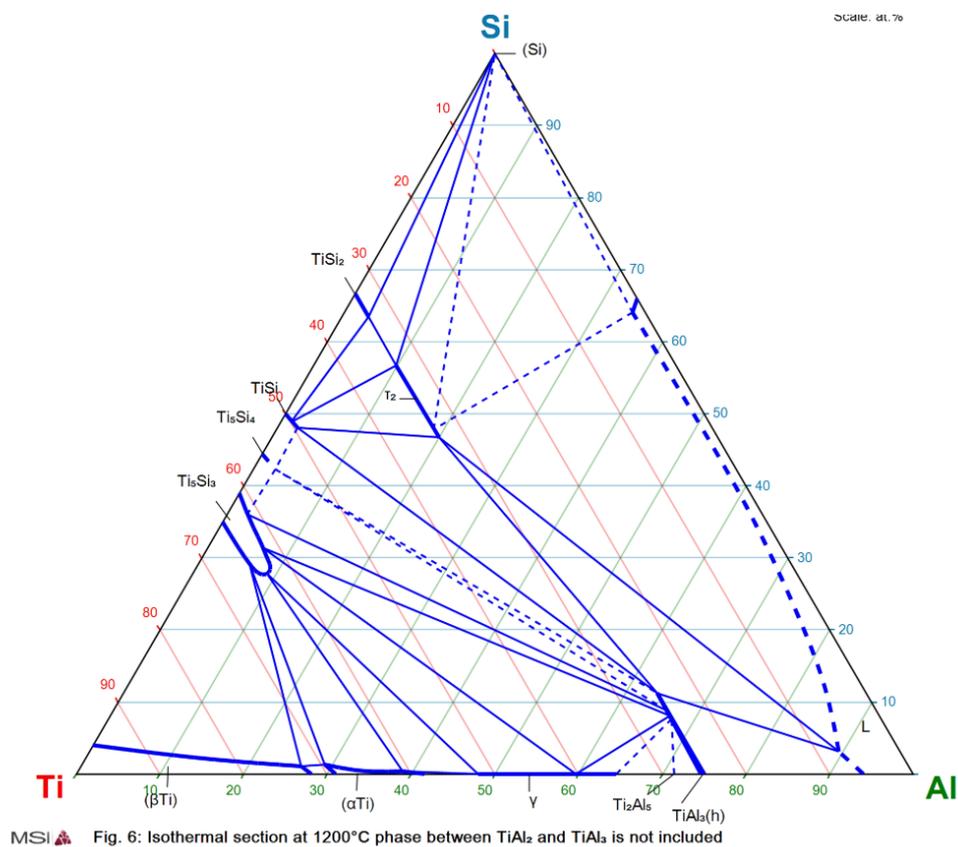


Рисунок 1.3 – Изотермическое сечение в системе Ti-Al-Si, 1200 °С [56]

Предел растворимости Ti составляет около 0,1 ат. % во всех трех сплавах Al-Si и практически не зависит от содержания Si в диапазоне от 4,5 до 9,5 ат. %. Растворимость Ti в тройной системе Al-Si-Ti ниже, чем в бинарной системе Al-Ti, в которой растворимость находится между 0,12 и 0,15 ат. % [64]. Когда концентрация Ti в расплаве, меньше предела растворимости, интерметаллические частицы TiAlSi со временем растворяются, и рафинирование зерна исчезает.

### 1.4.3 Методы синтеза сплавов в системе Ti-Al-Si

Существуют различные способы получения интерметаллических сплавов на основе Ti-Al-Si: плавление, механическое легирование, реакционное спекание [58-69]. Получение сплавов на основе Si, содержащих TiAl, методом металлургии ограничено эвтектическими и доэвтектическими сплавами на основе  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, поскольку такие сплавы чрезвычайно хрупки из-за образования первичных силицидов, образующихся при затвердевании [64-68].

Интенсивная пластическая деформация тесно связана с микроструктурными свойствами интерметаллидов или измельчением зерен путем механического измельчения и последующего процесса быстрого спекания, т.е. высокоэнергетического шарового измельчения и искрового плазменного спекания. В работе [67] были синтезированы порошки тройной системы Ti–Al–Si методом искрового плазменного спекания для исследования их фазового превращения путем пластической деформации во время механического измельчения при каждом времени процесса и состава. Микроструктуры интерметаллидов в тройных сплавах Ti–Al–Si состояли из алюминидов титана и силицидов титана и даже тройных соединений в виде  $\tau_1$ -фазы. Выявленные дефекты скручивания или укладки, вызванные сильной пластической деформацией являются следствием проскальзывания фаз  $TiAl_3$  (fcc) или  $Ti_5Si_3$  (hcp), в зависимости от измельчения зерен и образования окружающих интерметаллидов.

С целью получения метастабильных прекурсоров для изготовления композита на основе TiAl путем механического легирования (МА) были приготовлены пять композиционных порошковых смесей системы Ti/Al/Si, т.е.  $Ti_{65}Al_{17}Si_{18}$ ,  $Ti_{65}Al_{21}Si_{14}$ ,  $Ti_{72}Al_{14}Si_{14}$ ,  $Ti_{65}Al_{14}Si_{21}$  и  $Ti_{58}Al_{21}Si_{21}$ . При МА удалось значительно повысить пределы растворимости в твердых веществах [59]. Перенасыщенный твердый раствор Ti(Al,Si) получали при длительном измельчении. В процессе МА не было получено гцк-фазы или упорядоченных и неупорядоченных интерметаллидов. При более высоком и сбалансированном содержании Al и Si, например, в смеси  $Ti_{58}Al_{21}Si_{21}$ , время, необходимое для образования твердого раствора, значительно сокращалось. Установлено, что отжиг при температурах чуть ниже 600 °C приводит к образованию кристаллических фаз, в основном  $TiAl_3$  и  $TiSi_2$ , в то время как более стабильные фазы  $Ti_5(Al,Si)_3$ ,  $(Ti,Si)Al$  и  $(Ti,Si)_3Al$  образовывались при более высоких температурах отжига выше 750 °C.

В [68] проводилось исследование синтезированного многокомпонентного порошка  $Ti_{50}Al_{45}Si_5$  для изучения их поведения при аморфизации или

кристаллизации путем механического легирования и последующей термообработки. Установлено, что при времени измельчения 5 часов порошок  $Ti_{50}Al_{45}Si_5$  оставался только в виде очищенной одиночной фазы кристаллита, и никаких механических свойств сплава не наблюдалось. Фазовое поведение при 15 часов измельчении показало наличие кристаллической/аморфной смеси фаз в зависимости от непрерывного механического легирования, что соответствует измельчению зерен и увеличению энергии деформации. При 25 часах измельчении механически легированный порошок полностью аморфизировался.

Механические свойства интерметаллических сплавов на основе  $Ti_3Al$  с низкой плотностью и высокой температурой весьма желательны для широкого спектра критически важных применений. В этой статье [69] разработали и изготовили новый слоистый композит  $Ti_5Si_3/TiAl$ , состоящий из чередующихся слоев  $Ti_5Si_3$ -обедненного с крупнозернистым  $Ti_3Al$  и слоев  $Ti_5Si_3$ -обогащенного мелкозернистым  $Ti_3Al$ . Технологический процесс включает горячее прессование пакета чередующихся пленок  $Ti$  и  $Al-6Si$  с последующим двухэтапным реакционным отжигом.

Во всех выше описанных способах состав конечного продукта можно контролировать путем тщательной корректировки исходного состава и условий обработки. Свойства получаемых сплавов  $Ti-Al-Si$  зависят от конкретных условий обработки и состава исходных материалов. Однако, в целом, эти сплавы известны своей высокой прочностью, низкой плотностью и превосходной стабильностью при высоких температурах, что делает их привлекательными для использования в различных аэрокосмических и промышленных применениях.

## **1.5 Тройное соединение на основе $Ti-Al-Mn$**

### **1.5.1 Обоснование выбора системы $Ti-Al-Mn$**

Сплавы  $Ti-Al-Mn$  обладают уникальным сочетанием механических, термических и электромагнитных свойств. Однако, имеется ограниченная информация об их электромагнитных свойствах.

Сплавы  $Ti-Al-Mn$  считаются высокопроводящими из-за присутствия марганца, который является хорошим проводником электричества. Это делает их

пригодными для использования в различных электрических приложениях. Кроме того, высокая теплопроводность и термостабильность этих сплавов делают их пригодными для использования при высоких температурах [70].

Важно отметить, что на электромагнитные свойства сплавов Ti-Al-Mn могут влиять различные факторы, такие как состав, условия обработки и микроструктура. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы полностью понять и оптимизировать электромагнитные свойства сплавов Ti-Al-Mn.

Фаза Лавеса  $Mn_2TiAl$  обладает привлекательными свойствами для высокотемпературных применений и открывает потенциал для разработки усовершенствованных сплавов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Сплав Ti-Al-Mn (OT4-1), разработанный для замены дорогостоящего сплава Ti-6Al-4V, в настоящее время используется для изготовления компонентов авиационных двигателей, а также для других аэрокосмических применений путем формования традиционным способом, который обычно требует больших затрат, труда и оборудования [71].

### 1.5.2 Особенности фазообразования в системе Ti-Al-Mn

На рисунке 1.4 приведено изотермическое сечение тройной системы Al-Ti-Mn при 1000 °C. Анализ этой системы показывает, что происходит уменьшение размеров областей гомогенности твердого раствора на основе  $\beta$ -титана из-за легирующего элемента Mn и областей гомогенности фазы  $Al_3(Ti, Mn)$ . При этом наблюдается рост числа интерметаллических соединений внутри изотермических треугольников, которые не соприкасаются со сторонами треугольника. Области гомогенности фазы  $Al_3(Ti, Mn)$  в системе Al-Ti-Mn очень малы, то есть практически вырождены [72].

В работе [72] отмечается, что область гомогенности фазы  $Al_3(Ti, Mn)$  в системе Al-Ti-Mn очень мала, то есть практически вырождена. Проведенный анализ показывает, что происходит уменьшение размеров областей гомогенности твердого раствора на основе  $\beta$ -титана в ряду легирующих элементов  $Mo \rightarrow Nb \rightarrow V \rightarrow Cr \rightarrow Mn \rightarrow Cu$  и областей гомогенности фазы  $Al_3(Ti, Me)$ .

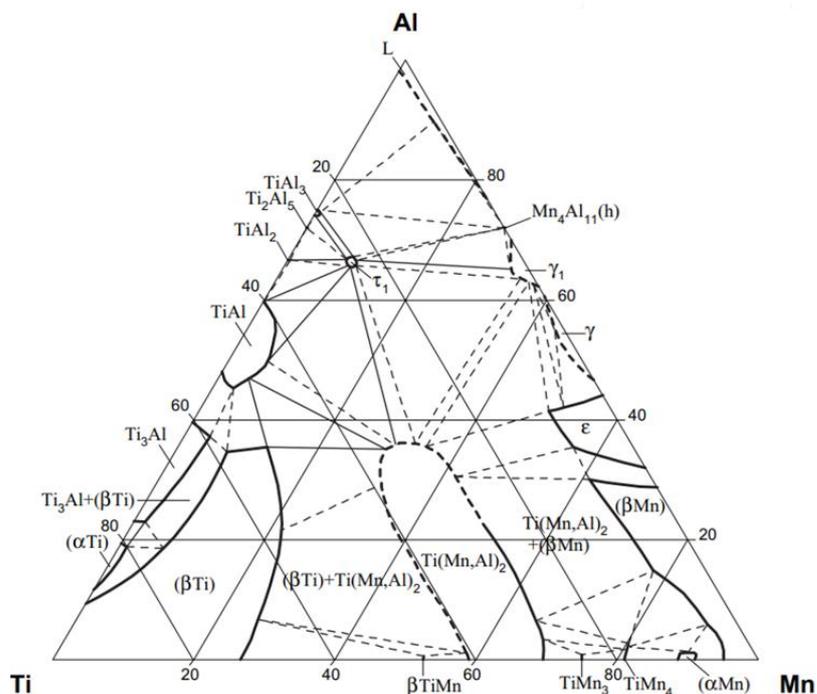


Рисунок 1.4 – Изотермическое сечение в системе Ti-Al-Mn, T=1000 °C [72]

Отмечается [83], что введение Mn в  $\gamma$ -TiAl ограничивается  $\sim 2$  ат. %. При содержании в  $\gamma$ -TiAl более 5 ат. % Mn, пластичность сплава при комнатной температуре падает, что, возможно, связано с образованием фазы  $Ti_3Al_3Mn_2$  [74]. Эта фаза имеет структурный тип  $MgZn_2$  (пр.гр.  $R\bar{3}m$ ), аналогичный фазе TiAlMn [75] и отличается от нее параметрами элементарной ячейки вследствие дефицита Mn [76]. Растворимость Al в  $TiMn_2$  составляет 30 ат. % при 1000 °C и достигает 42 ат. % при 1200 °C [77]. Таким образом, соединение  $Ti(AlMn)_2$  является не тройной фазой, а твердым раствором Al в  $TiMn_2$ .

В [77,78] показано, что увеличение содержания Mn в  $Al_3Ti$  до 14 ат. % позволяет повысить пластичность сплава  $Ti_{25}Mn_{14}Al_{61}$  при изгибе до 0,4% при комнатной температуре. Образование фазы Лавеса  $Ti(Mn_{1-x}Al_x)_2$  подробно изучено [79] при  $x_{Al} = 0,01 \div 0,67$  при 900 °C. Определение структуры на основе полученных данных порошковой рентгеновской дифракции по методу Ритвельда для  $Ti(Mn_{1-x}Al_x)_2$  ( $0 \leq x_{Al} \leq 0,60$ ) для  $x_{Al} = 0,2$  выявило фазу Лавеса типа  $C_{14}$ - $MgZn_2$ . С помощью теории функционала плотности были дополнительно рассчитаны структурная стабильность и предпочтительность расположения девяти тройных

композиций  $Ti(Mn_{1-x}Al_x)_2$  ( $x_{Al} = 0, 0,125, 0,25, 0,375, 0,500, 0,625, 0,750, 0,875, 1,00$ ). Основываясь на расчетных данных, было проанализировано поведение заполнения атомов Al, замещающих атомы Mn на позициях 2a ( $x_{Al} < 0,375$ ) и 6h ( $0,375 < x_{Al} < 0,625$ ). И установлено что атомы Al на позиции 6h проявляют тенденцию к образованию пар. В работе [80] показано, что содержание Al в фаза Лавеса  $Ti(AlMn)_2$  зависит от температуры отжига и составляет 32 и 35 ат.% при 800 °C и 1000 °C соответственно.

В работе [81] экспериментально исследована кристаллизация сплавов в системе Ti–Al–Mn. Было показано, что в сплавах с соотношением Ti:Al равным 1,14 и содержанием 5, 10, 20 и 30 ат. % Mn формируются фазы  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al,  $\beta$ -Ti и  $Ti(Mn,Al)_2$ .

Ввиду того, что содержание Al и Mn в фазе изменяется с температурой отжига, тогда как содержание Ti остается постоянным, а отношение (Al + Mn) к Ti составляет около 2, очень трудно не думать, что фаза является Лавеса. Поэтому мы считаем, что богатая Mn фаза является не тройной фазой, а твердым раствором бинарной фазы Лавеса. По-видимому, фаза Лавеса TiMn, имеет значительную растворимость для Al за счет Mn, и ее можно записать как  $Ti(AlMn)$ . Растворимость Al в фазе  $Ti(AlMn)$ , увеличивается с температурой, составляя около 32 ат. % при 800 °C и около 35 ат. % при 1000 °C, что на 5 ат. % выше, чем было оценено ранее в [75]. Это согласуется с более поздним результатом [74], согласно которому растворимость Al в TiMn при 1200 °C еще выше: 42 ат. %.

Таким образом, вероятно, что фаза Лавеса образуется в сплавах  $\gamma$ -TiAl, содержащих 5 ат. % Mn или более. Стабильность фазы Лавеса не особенно высока, и она может быть легко удалена отжигом при относительно низких температурах, и даже для сплава Ti-42Al-10Mn температура 1200 °C достаточно высока для ее удаления. Однако для алюминида  $\gamma$ -TiAl, содержащего 5 ат. % Mn или более, вероятно, что фаза Лавеса будет стабильна во время эксплуатации при высоких температурах, например, при 700 °C [82].

### 1.5.3 Методы синтеза сплавов в системе Ti-Al-Mn

Сплавы TiAl с номинальным составом Ti-47Al-2Nb-2Cr-(0, 1, 3, 5)Mn в работе [83] были получены методом электромагнитного холодного тигельного направленного затвердевания, и было исследовано влияние добавления Mn на микроструктуру и механические свойства сплавов. Экспериментальные результаты показали, что атомы Mn растворяются в сплаве TiAl, и соединения с Mn не образуются. Добавление Mn также увеличило объемную долю  $\beta$  фазы. Предел текучести сплава TiAl монотонно возрастал по мере увеличения содержания замещенных атомов Mn. Предел прочности сплавов TiAl, содержащих 1 ат. %, 3 ат. % и 5 ат. % Mn, соответственно, снижался, поскольку микротрещины преимущественно образовывались в  $\beta$ -фазе при деформации при комнатной температуре.

Оценка влияния концентрации кислорода и фазового состава на различные свойства ковкого сплава Ti-42Al-5Mn (мас. %) с целью расширения области применения этого материала проводилась в [84]. Как в результате было установлено, что пониженная концентрация кислорода и увеличенная доли фаз эффективны для повышения технологичности (возможности горячейковки и механической обработки), и что повышенная концентрацию кислорода, уменьшенная доля  $\beta$ -фазы и увеличенная доля пластинчатой структуры эффективны для повышения прочности при высоких температурах.

В работе [85] исследовали фазовое соотношение и превращение в системе Ti-Al-Mn от 973 до 1373 К. С повышением температуры область  $\beta$ -(Ti) фазы непрерывно расширяется, что сопровождается изменением растворимости Al с 9,0 ат. % при 973 К до 34,7 ат. % при 1373 К. TiAl демонстрирует широкий диапазон состава, при этом растворимость Mn незначительно возрастает с повышением температуры. Подтверждена стабильность тройной фазы  $\beta_1$  Гейслера (Ti<sub>2</sub>AlMn) при температуре ниже 1110,5±12,5 К. Согласно работе [84]  $\beta$ -фаза существует в диапазоне температур 1098-1123 К и может соединяться с обогащенным Al  $\beta$ -(Ti), образуя единое целое, при повышении температуры. В соответствии с эволюцией фазовых соотношений можно определить две перитектоидные реакции B2 + TiAl

→  $Ti_3Al + TiMn_2$  ( $1160,5 \pm 12,5$  К) и  $TiMn_{1-x} + TiMn_2 \rightarrow Ti_3Al + TiMn_{1+x}$  ( $973 \sim 1023$  К). Кроме того, было обнаружено, что  $TiMn_{1-x}$  может быть стабильным до 1373 К.

Исследовалось фазовое превращение сплава Ti-42Al-5Mn, полученного методом вакуумной индукционной плавки и вакуумно-дугового переплава с последующим процессомковки [86]. При непрерывном охлаждении от 1300 °С происходит шесть видов фазовых превращений со скоростями охлаждения от 0,1 °С/с, до 200 °С/с. В данной работе показано, что частичные превращения были бы подавлены при относительно высокой скорости охлаждения. Кроме того, также идентифицируется и обсуждается влияние скоростей охлаждения на микроструктуру.

Свойства ковального соединения  $L1_2 Al_{67}Ti_{25}Mn_8$  при растяжении были изучены в зависимости от скорости деформации от  $3,34 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  до  $6,68 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при 1173 К в [77]. Результаты показали, что скорость деформации оказывает существенное влияние на свойства при растяжении, особенно на относительное удлинение сплава при растяжении. Когда скорость уменьшается с  $6,68 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  до  $3,34 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , предел текучести уменьшается, а пластичность при растяжении увеличивается с 2,8% до 21,0%. Разрушенные поверхности сплавов при различных скоростях являются полностью или преимущественно межзеренными, что позволяет предположить, что границы зерен  $L1_2 Al_{67}Ti_{25}Mn_8$  являются слабыми по своей природе и/или передача скольжения через границы зерен затруднена.

## 1.6 Тройное соединение на основе Ti-Al-Mg

Как было упомянуто ранее в разделе 1.1.3 добавление элементов Mg, Si и Mn в промышленные сплавы Ti-Al может привести различные свойства и улучшения в свойствах сплава такие как: увеличение прочности и жёсткости сплава, уменьшение плотности, повышение жаропрочности и коррозионной стойкости.

### 1.6.1 Обоснование выбора системы Ti-Al-Mg

Сплавы Ti-Al-Mg относятся к легким сплавам, что делает их привлекательными для применений, где важна низкая плотность материала. В то же время добавление магния Mg может улучшить прочность сплава [87]. Титан обычно обладает хорошей термостойкостью, а добавление алюминия и магния может улучшить механические свойства при высоких температурах [88,89]. Сплавы Ti-Al-Mg часто используются в аэрокосмической, авиационной и автомобильной промышленности для работы в экстремальных условиях. Применение этих сплавов для создания легких, прочных и термостойких деталей поможет улучшить эффективность их использования и привести к экономии топлива. Данные сплавы также обладают высокими эксплуатационными свойствами и являются перспективными не только для транспортной отрасли, но и для нефтехимической, ядерной и медицинской промышленности. Эти сплавы обладают низкой плотностью и одновременно с этим высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью и теплостойкостью [90,91].

В промышленности широко используются легкие конструкционные материалы на основе сплавов Ti-Al-Mg [92]. Сплавы на основе магния Mg являются одними из самых легких ( $< 3 \text{ г/см}^3$ ), при этом они обладают важными эксплуатационными свойствами: высокой механической прочностью, большим модулем упругости и возможностью повторного использования, являются защитой от электромагнитных помех. Их относят к перспективным материалам XXI века [93]. Алюминиевые сплавы обладают низкой плотностью, высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, ударной прочностью, низким энергопотреблением при производстве, хорошей способностью к повторной переработке и сравнительно невысокой стоимостью.

В будущем такие сплавы смогут заменить сталь в качестве основного конструкционного материала, используемого в транспортной отрасли [94-99]. Как правило, снижение веса на 10% может уменьшить удельный расход топлива на  $3 \div 7\%$  [100-103].

## 1.6.2 Особенности фазообразования в системе Ti-Al-Mg

Образование различных фаз в системе Ti-Al контролируется составом, температурой и временем процесса. Система Ti-Al состоит из широкого спектра интерметаллидов, в том числе бинарных интерметаллидов Ti-Al и тройных интерметаллидов Ti-Al-X (X представляет такой элемент, как Mg, Si и т.д.).

В настоящее время проведено достаточно много исследований, направленных на получение интерметаллических сплавов на основе системы Ti-Al-Mg [104–106]. Среди известных способов получения таких сплавов можно выделить металлургические методы и прокатка, которая имеет существенные недостатки, обусловлено их термодинамическими свойствами и отсутствием взаимодействия элементов Ti и Mg в виду малой взаимной растворимости [18], что может создавать трудности при подборе оптимальных условий для образования стабильных фаз и управления структурой сплава [107]. В связи с этим необходимо разрабатывать новые способы синтеза интерметаллических сплавов на основе системы Ti-Al-Mg, которые позволят получить материал с новыми свойствами.

На рисунке 1.5 представлено изотермическое сечение при температуре 427 °C [108].

Растворимость как Mg в алюминиды Ti, так и Ti в жидких и твердых сплавах Al-Mg очень мала. Растворимость Ti в жидком Mg, составляющая ~ 0,04 мас. % Ti при 750 °C, резко снижается при добавлении Al, добавки Al к сплавам Mg-Ti снижают растворимость Ti в жидкой фазе следующим образом: при 720 °C с 0,028 до 0,003 на 0,5 мас. % Al, при 800 °C с 0,042 до 0,004 на 1 мас.% Al и при 900 °C с 0,08 до 0,08 мас.% Al. до 0,02 на 2 мас.% Al [109,110]. Растворимость Ti в сплавах Al-Mg уменьшается с увеличением содержания Mg при 750 °C и становится исчезающе малой при ~ 90 мас.% Mg. При 12,5 мас. % Mg дает растворимость Ti как 0,122 мас. % при 750 °C [111,112].

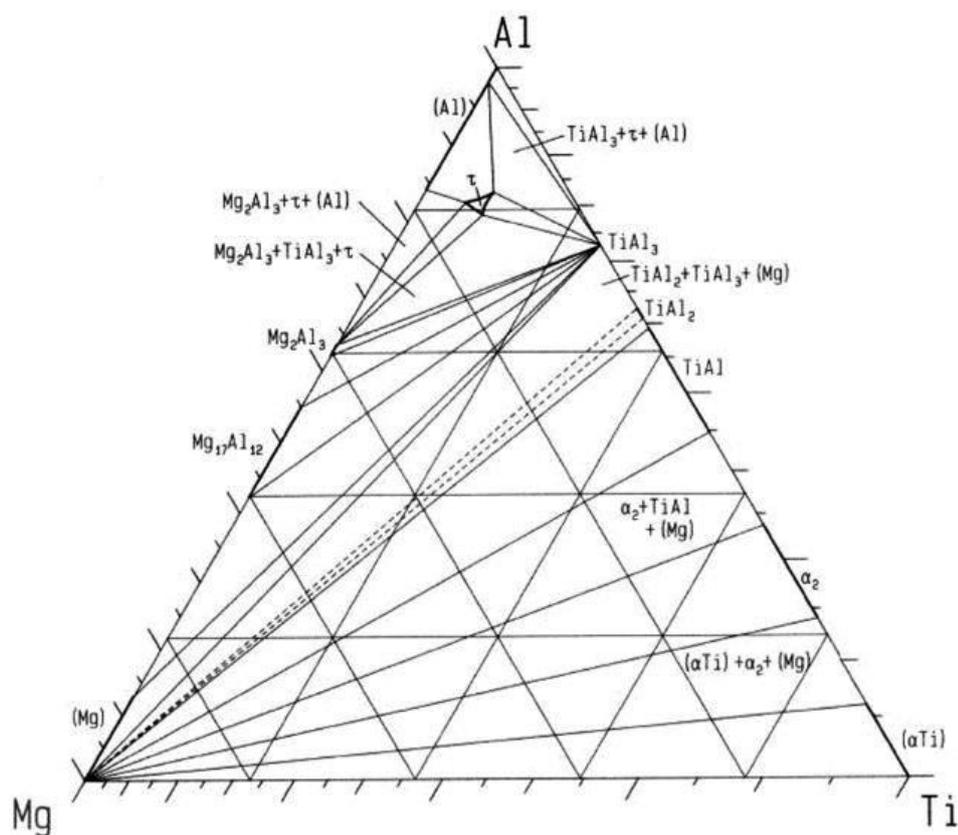


Рисунок 1.5 – Изотермическое сечение в системе Ti-Al-Mg, T=427 °C [108]

### 1.6.3 Методы синтеза сплавов в системе Ti-Al-Mg

Синтез трехфазного сплава Ti-Al-Mg может быть проведен различными методами, включая прокатку, литье, порошковую металлургию и механическое легирование [112-119].

Получение тройной фазы  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  является сложной задачей из-за ее сложной кристаллической структуры и ограниченной растворимости магния в алюминиды титана [18]. Кроме того, образование интерметаллидов часто сопровождается образованием других фаз, которые могут негативно повлиять на свойства материала. Чтобы избежать этих проблем, требуется точный контроль условий обработки, таких как температура, скорость охлаждения и химический состав. Этого можно достичь с помощью различных методов, включая твердофазное спекание и высокоэнергетический процесс механоактивационной обработки. Несмотря на эти трудности, фаза  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  представляет большой интерес благодаря своему уникальному сочетанию высокой прочности и высокой

температуры плавления, что делает ее потенциальным кандидатом для использования в высокотемпературных конструкциях [104].

Реакции между сплавами Ti и Al-Mg систематически исследовались путем нагревания прессованных порошковых смесей сплавов Ti/Al-Mg с содержанием Mg в диапазоне от 5,09 до 40,36 мас. % при 660 °C [108]. Элемент Mg в сплавах Al-Mg способствовал разрушению оксидных пленок на поверхностях порошков сплавов Ti и Al-Mg, тем самым способствуя протеканию реакций. В образцах с содержанием Mg, варьирующимся от 5,09 мас. % до 25,93 мас. %, первым образовавшимся интерметаллическим соединением был  $Ti_2Al_{18}Mg_3$ , а затем  $TiAl_3$ , образовавшийся на границе раздела  $Ti_2Al_{18}Mg_3/Ti$ . Кроме того, разница в объеме между образовавшимся  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  и израсходованным Ti была больше, чем разница между  $TiAl_3$  и Ti, и  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  обладает худшей пластичностью, чем  $TiAl_3$ , в результате чего продукт реакции  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  легче разрушается при сжатии, образуя, таким образом, структуру похожую на лепесток, но продукт  $TiAl_3$  находится в нерастворимом состоянии.

Методом горячей прокатки при температуре 450 °C и отжигом при 200 °C и 300 °C в течение 1 ч получены ламинаты Ti/Al/Mg [112]. Границы раздела Mg/Al и Ti/Al хорошо соединены, без трещин или пор. Прокатанный ламинат растягивается вдоль направления прокатки демонстрирует превосходный предел прочности при растяжении 580 МПа и относительное удлинение 38%, что является результатом динамической перекристаллизации зерен Mg вблизи границы раздела Mg/Al и двойникования вдали от границы раздела Mg/Al.

В работе [113] методом порошковой металлургии системы Mg-Al-Ti был получен композит из триалюминид титана ( $TiAl_3$ ), армированного частицами магниевой матрицы. В процессе реакционного спекания частицы  $TiAl_3$  образуются в результате реакции жидкого Al с растворенным Ti на поверхности частиц Ti. Образовавшиеся интерметаллические частицы накапливаются в исходных местах расположения частиц Ti. По мере увеличения времени спекания интерметаллидные частицы  $TiAl_3$  диспергируют, равномерно распределяясь в матрице Mg. Установлено, что процесс реакции системы Mg-Al-Ti практически

такой же, как и в системе Al–Ti. Mg также действует как каталитический агент и разбавитель в реакциях и сдвигает реакции Al и Ti в сторону более низких температур.

Проводилось исследование микроструктуры и механических свойств металлургического соединения AlMg<sub>9</sub>/Ti, полученного диффузионными парами «жидкость-твердое тело» [114]. Результаты показали, что на границе раздела AlMg<sub>9</sub>/Ti образуется химическая связь, а рост фазы Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> на границах раздела становится более грубым с увеличением времени термообработки.

Исследовано влияние добавок с высоким содержанием магния (Mg) и титана (Ti) на алюминиевые сплавы (Al). В микроструктурах сплавов были обнаружены β-фаза (Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>), α-твердый раствор, частицы Ti<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Al<sub>18</sub> и TiAl<sub>3</sub> [115]. Самая высокая прочность на растяжение (170 МПа) было достигнуто с добавками 8 мас. % Mg и 1 мас. % Ti, но наивысшее значение твердости (125 HBN) было получено с добавками 14 мас. % Mg и 3 мас. % Ti. Для данной работы оптимальные соотношения магния и титана, содержащихся в сплавах Al, составляли 8 мас. % и 1 мас. %, соответственно.

Установлено влияние добавок титана (Ti) и магния (Mg) на алюминиевые (Al) сплавы с целью оценки взаимосвязи между структурой и свойствами новых сплавов. Сплавы, полученные при повышенных температурах, в основном состоят из сплавов Al–2Mg–1Ti, Al–2Mg–3Ti, Al–4Mg–2Ti и Al–6Mg–2Ti, а также фаз твердого раствора α и τ интерметаллидной структуры [116]. Результаты испытаний показывают, что средний размер зерен сплавов уменьшался с добавлением включений Ti в процессе литья и затвердевания, и было обнаружено, что наименьший размер зерен составил 90 мкм для сплава Al–6Mg–3Ti.

В работе [117] легкий сплав Ti–10Al–5Mg (мас. %) был синтезирован путем механического легирования с последующим холодным прессованием и спеканием. После 5-часового измельчения был получен метастабильный твердый раствор hcp- $\alpha$ -Ti(Al,Mg). Структура спеченных образцов при 900 и 1100 °C состоит из матрицы твердого раствора α-Ti(Al) с выделениями α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al и MgO. Значения твердости и модуля Юнга спеченного образца при температуре

1100 °C составили 11 и 188 ГПа соответственно, что подтверждает повышение прочности сплава на основе Ti.

Нанокристаллический композит Mg-Ti-Al был синтезирован с использованием механического легирования (МА) [118]. Получены сплавы с содержанием Al и Ti от 0 до 10,3 мас. % и Mg-5 мас.%. Размер зерен измельченных порошков уменьшается со временем измельчения до диапазона примерно 15-27 нм после 20 часов измельчения. Несмотря на то, что в процессах спекания и экструзии наблюдался рост зерен, размер зерен по-прежнему оставался нанометровым и составлял около 100 нм.

Многослойный трехметаллический композит Al/Ti/Mg был обработан методом накопительного склеивания в рулонах. Полосы Al, Ti и Mg укладывали чередующимися слоями и прокатывались при температуре 150 °C до 5 проходов [119]. После пятициклов накопительного склеивания рулонов, был сформирован трехметаллический многослойный композит Al/Ti/Mg с однородным распределением слоёв. Твердость постепенно повышалась, в то время как относительное удлинение до разрушения уменьшалось с увеличением циклов накопительного склеивания рулонов.

## **Выводы по Главе 1**

Проведённый обзор и анализ литературы, представленный в Главе 1, позволяет сделать следующие выводы.

1. Интерметаллидные сплавы на основе системы Ti-Al занимают особое место среди практически значимых для создания промышленных материалов. Изучение тройных систем Ti-Al-Me (Me=Mg,Si,Mn) имеет большое значение для фундаментальных исследований и практического применения сплавов на их основе.
2. В обзоре литературы рассмотрены и проанализированы различные аспекты, связанные с получением интерметаллидных сплавов на основе системы Ti-Al-Me (Me=Mg,Si,Mn). Описаны основные методы получения этих сплавов, их структура и свойства. Кроме того, отмечено, что тройные интерметаллидные сплавы на основе системы Ti-Al-Me (Me=Mg,Si,Mn) обладают высокой прочностью и

термической стойкостью, что делает их перспективными материалами для использования в различных областях.

3. Сплавы на основе тройной системы Ti-Al-Mg перспективны для решения экологических проблем, поскольку снижение веса на 10 % способно уменьшить удельное расходование топлива на 3-7 %, что в свою очередь снизит выбросы в атмосферу загрязняющих веществ.

4. Одним из эффективных способом получения интерметаллидов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), благодаря его простоте, высокой скорости реакции и возможности получения материалов с уникальными свойствами. При этом его применение для производства сплавов на основе системы Ti-Al-Me (Me=Mg, Si, Mn) практически не изучено.

5. Результаты исследования могут быть полезны для разработки новых методов синтеза сплавов на основе алюминидов титана с улучшенными механическими свойствами и расширением их области применения в различных отраслях промышленности, а также для нанесения защитных покрытий/слоев на поверхность титановых изделий.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗА СВС-ПРОДУКТОВ

Для синтеза интерметаллидных соединений использовались элементарные порошки металлов, представленные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики исходных реагентов

Элемент	Марка	Дисперсность, мкм	Чистота мас. %
Ti	ПТМ	~100	99
Al	АСД-4	~10	99,2
Mg	МПФ-3	~170	98
Si	Полупроводниковый солнечный	~100	99
Mn	Mn997	~50	99,7
SiO <sub>2</sub>	Кремния двуокись	~36	98

Для проведения СВС из исходных реагентов замешивались и прессовались реакционные смеси, представленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Состав исходных реакционных смесей

Система	Составы, моль	Соотношение компонентов, ат. %				
		Ti	Al	Mg	Si	Mn
Ti-Al-Mn	Ti + Al + 0.67Mn)	37,5	37,5	-	-	25,0
	(Ti + 0.86Al + 0.98Mn)	35,1	30,4	-	-	34,5
	(Ti + Al + 0.5Mn)	40,0	40,0	-	-	20,0
	(Ti + 1.3Al + 0.58Mn)	34,8	45,2	-	-	20,0
Ti-Al-Si	(5Ti+12Al+3Si)	25,0	60,0	-	15,0	-
	(7Ti + 5Al + 12Si)	30,0	20,0	-	50,0	-
	(20Ti+3Al+9Si)	62,5	9,5	-	28,0	-
Ti-Al-Mg	(1.27Ti+1.26Al+0.21Mg)	46,5	46,0	7,5	-	-
	(Ti+10Al+5Mg)	6,25	62,5	31,25	-	-
	(Ti+3Al+Mg)	8,7	78,3	13,0	-	-
	(Ti+5Al+Mg)	20,0	60,0	20,0	-	-
	(Ti+9Al) <sub>2</sub> +3Mg	14,3	71,4	14,3	-	-

## 2.1 Термодинамический анализ

Для оценки термодинамического равновесия в экспериментальных многокомпонентных гетерофазных системах предварительно проводился термодинамический расчет с использованием программ «Thermo» [120] и АСТ [121], которые предназначены для определения возможного состава неорганических продуктов синтеза (конденсированных и газообразных) и адиабатической температуры горения, энтропии, энтальпии системы. В состав программ входит термодинамическая база данных. Расчёт характеристик равновесия осуществляется на основе минимизации термодинамического потенциала системы, выражение для которого учитывает вклады термодинамических потенциалов всех соединений, содержащихся в системе с учётом их концентраций.

## 2.2 Гранулометрический состав

Гранулометрический состав исходных порошков контролировался с помощью лазерного анализатора размера частиц «Микросайзер - 201С», представленного на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Анализатора размера частиц «Микросайзер - 201С»

## 2.3 Нагревательная трубчатая печь

После замешивания и прессования образцов нужного состава приведённых в таблице 2.2 ряд экспериментов проводился в предварительно нагретой до 800 °С трубчатой трехзонной печи Instron 3112 (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Экспериментальная установка для проведения СВС-экспериментов в трубчатой печи с программируемым нагревом

В печь помещалась термопара WRe5/WRe20 подключённая к вольтметру для регистрации температуры печи и образца. Проведение экспериментов в данной печи осуществлялось на воздухе или в потоке аргона.

#### 2.4 Экспериментальный стенд ВУП

На рисунке 2.3 представлена экспериментальная нагревательная печь с внутренним диаметром 15 мм, высотой 70 мм на базе универсального вакуумного поста (ВУП), позволяющая проводить эксперименты при больших температурах в вакууме ( $13,3 \cdot 10^{-3}$  Па), среде аргона Ar ( $P=10^5$  Па) и на воздухе.

Для точной регистрации температуры в образце делалось отверстие в нижней части образца, в которое вводился спай термопары WRe5/WRe20. Установка для проведения экспериментов предварительно вакуумировалась, а затем заполнялась аргоном Ar до давления в 1 атм. Образцы нагревались в печи до инициирования СВС-реакции, сразу после начала горения напряжение питания печи отключалось. Образцы оставались в печи до полного её остывания. При необходимости проводились специальные эксперименты с изотермической выдержкой (термообработкой).

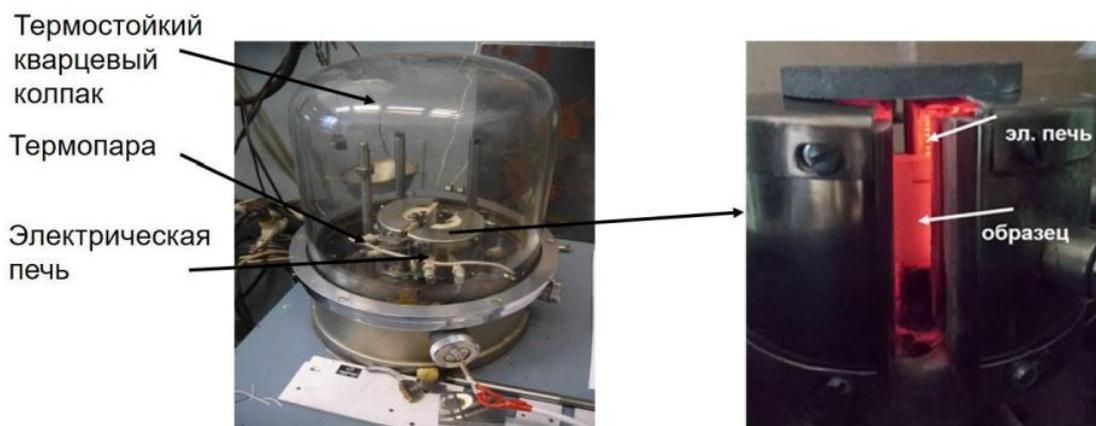


Рисунок 2.3 – Экспериментальная установка для проведения СВС-экспериментов в реакционной камере вакуумного универсального поста и электрическая печь (увеличенный фрагмент)

## 2.5 Термопарные измерения

Измерение температуры проводилось с использованием вольфрам-рениевых термопар WRe5/WRe20 из 40 микронной проволоки с прокатанным до 20 мкм спаем и расположенной у нижнего основания образца (конец термопары углубляли на  $\sim 3$  мм в образец). Показания измерений записывали с помощью АЦП L780M, имеющего 16 дифференциальных каналов разрядностью 14 бит, максимальной частотой до 400 кГц. Диапазоны входного сигнала  $\pm 5,0$  В,  $\pm 1,25$  В,  $\pm 0,3$  В,  $\pm 0,08$  В. Частота записи - 1кГц.

## 2.6 Рентгенофазовый анализ (РФА)

В данной работе исследования кристаллических фаз производились при помощи, автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М на Cu-K и Fe излучении представленным на рисунке 2.4.

Качественный рентгенофазовый анализ заключается в сравнении полученных данных с базой дифракционных данных ICDD PDF2 в которой строится математическая модель дифрактограммы с занесением необходимых параметров съёмки и описания структуры [122]. Количественный РФА проводился по методу Ритвельда[123]. Для РФА использовался как порошок, так и плоские образцы или шлифы.



Рисунок 2.4 – Внешний вид установки автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М

## 2.7 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

В данной работе исследование микроструктуры синтезированных сплавов осуществлялись при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 (рисунок 2.5), оснащенного системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments обладающей увеличением от 60 до 2.600.000.



Рисунок 2.5 – Фотография микроскопа Carl Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55

Данный прибор имеет возможности для исследования локального химического состава материала, а также включает в себя методы рентгеновской и электронной спектроскопии.

Разрешение энерго-дисперсионного детектора составляет 129 эВ, а при 5,9 кэВ позволяет проводить анализ элементов от В до Рu. При ускоренном напряжении до 15 КВ разрешение, детектора вторичных электронов, обладает 1 нанометром. Для проведения исследования и анализа внутренней структуры синтезируемого продукта производился поперечный разрез образца, который шлифовался и полировался на наждачных кругах от 60 до 2500 для определения элементного состава. При исследовании излома синтезируемого сплава определялась морфология поверхности и характер его разрушения.

## **2.8 Оптическая микроскопия**

Для контроля и наглядного изучения микроструктуры образцов, а также определения их прочностных характеристик проводили металлографические исследования. Съемку при различном увеличении осуществляли на инвертированном универсальном металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT/M представленным на рисунке 2.6.

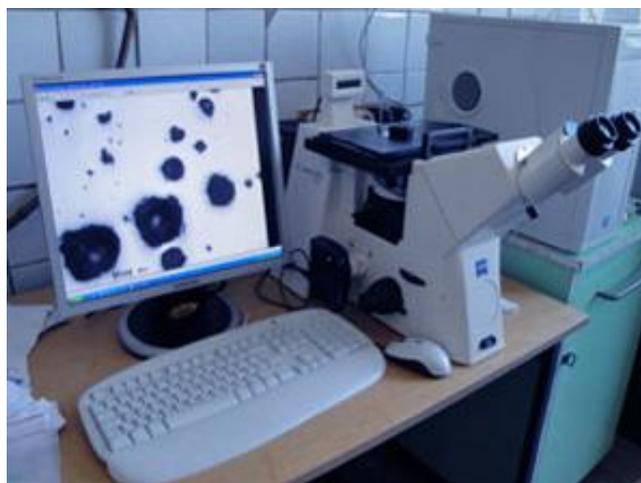


Рисунок 2.6 – Универсальный металлографический микроскоп Axiovert 200 MAT/M

## **2.9 Измерение микротвёрдости**

Измерение микротвёрдости производилось по методу Виккерса  $H_{\mu}$ , при вдавливании алмазной пирамиды с углов при вершине  $136^{\circ}$  в синтезируемый материал, с прилагаемой нагрузкой от 5 до 100 грамм. Результаты полученной

твёрдости синтезированного материала определяется по стандартным значения, которые определяются как отношение прилагаемой нагрузки к площади отпечатка.

В работе испытания на определение микротвёрдости производились по стандартной методике на шлифованных образцах с нагрузкой 50 и 100 грамм и временем выдержки 10 секунд по ГОСТ 9450-76 [124] на приборах ПМТ-3 и микро-комби тестер CSM представленных на рисунке 2.7. При подготовке шлифов образцов их заливали сплавом Вуда в алюминиевые цилиндрические обоймы и шлифовали наждачной бумагой различной зернистости, затем полировали на сукне с помощью алмазной пасты. Для химического травления использовался состав ( $\text{NH}_4\text{F} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ ).



(а)



(б)

Рисунок 2.7 – Приборы (а) ПМТ-3, (б) микро-комби тестер CSM

## 2.10 Механические испытания на сжатие

Механические испытания на прочность при сжатии проводилось по стандартной методике на установке INSTRON-1195 (рисунок 2.8) на цилиндрических образцах. Диаграмма нагружения  $P(t)$  и результаты испытания регистрировались на компьютере через модуль L-Card.



Рисунок 2.8 – Напольная испытательная машина INSTRON-1195 для испытаний на прочность при сжатии

### 2.11 Методика измерения трещиностойкости

Для изучения трещинообразования использовали метод индентирования алмазной пирамидой Виккерса  $HV$  (рисунок 2.9) при более высоких нагрузках до 30 кг. Измерения проводились при нагрузке на индентор 100 грамм по формуле (1)  $K_{1c}$ .

$$K_{1c} = 0.0028 * \sqrt{HV} * \sqrt{\frac{P}{c}} \quad (1)$$

где  $P$  – нагрузка на вдавливание,  $c$  – общая длина трещины (мм) от индентора.

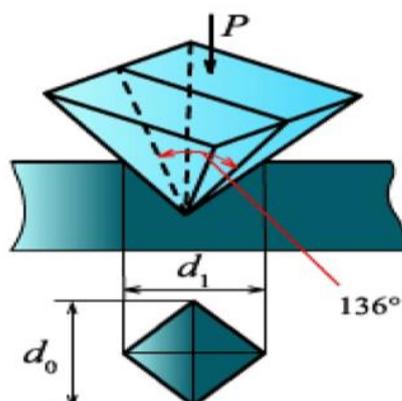


Рисунок 2.9 – Метод индентирования алмазной пирамидой Виккерса HV

## 2.12 Методика измерение плотности и пористости гидростатическим взвешиванием

Плотность синтезированных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах с точностью  $10^{-4}$  грамм в дистиллированной воде.

Если образец имел открытую пористость, то перед погружением в жидкость он заливался парафином. После чего происходил расчет его плотности, учитывая плотность сплава на воздухе и в дистиллированной воде.

## 2.13 Методика СВС-прессования

Для получения плотного беспористого материала в данной работе применялся метод СВС-прессования, где экзотермический синтез осуществлялся при давлении 10 МПа, а компактирования целевого продукта – 100 МПа, описанный в [125].

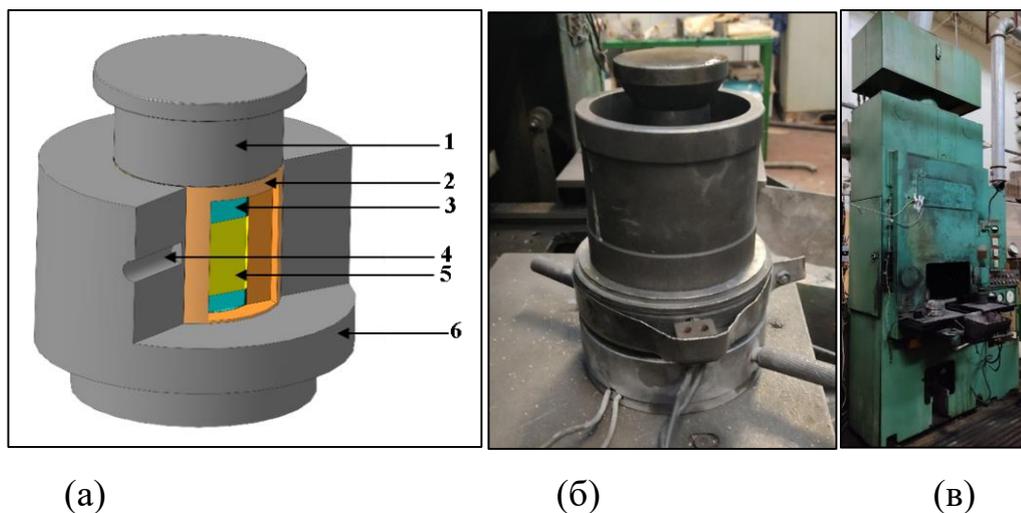


Рисунок 2.10 – Схема проведения экспериментов (а) по СВС-прессованию: 1 – верхний пуансон; 2 – теплоизолятор  $\text{SiO}_2$ ; 3 – поджигающая таблетка Ti/W; 4 – W поджигающая спираль; 5 – образец Ti-Al-Me; 6 - пресс-форма, (б)-пресс-форма в сборе, (в) - общий вид прессы

Выбор двухстадийного режима прессования обусловлен влиянием примесного газа, выделяющегося в ходе экзотермического взаимодействия. Давление сжатия на первой стадии обеспечивает максимальную скорость горения

реакционной смеси и удаление примесного газа, выделяющегося в ходе экзотермической реакции и препятствующего консолидации целевого продукта.

Для повышения эффективности компактирования продуктов синтеза исходную шихтовую заготовку помещали в реакционную пресс-форму между слоями химической печи (рисунок 2.10), дающей дополнительный нагрев конечного продукта. Для предотвращения контактного взаимодействия между продуктами горения «химической печи» и исходной шихтовой заготовки, слои разделялись графитовой фольгой. В качестве химической печи использовались таблетки, спрессованные из стехиометрической смеси порошков титана и бора, экзотермическая реакция в химической печи осуществлялась по схеме:  $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$ . Соотношение масс шихтовой заготовки и «химической печи» составляло 1:2. После проведения синтеза пресс-форма разгружалась, и продукты синтеза охлаждались в засыпке кварцевого песка на воздухе. Синтезированные образцы разрезались и шлифовались на плоскошлифовальном станке для получения плоскопараллельных опорных поверхностей.

## 2.14 Динамическая рентгенография



Рисунок 2.11 – (а)-общий вид установки для проведения время разрешающей рентгеновской дифракции (TRXRD), (б)-внутренний вид печи

Для исследования динамики фазовых превращений использовали метод время разрешающей рентгеновской дифракции (TRXRD), позволяющий в

реальном времени регистрировать изменения фазового состава [126]. Установка представлена на рисунке 2.11.

Исследования проводили на излучении  $\text{Cu K}_\alpha$ , в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Время экспозиции составляло 1 сек. Образец, представляющий собой прямоугольную пластину размером  $13 \times 15 \times 5$  мм, помещался в печь сопротивления с окнами для прохождения рентгеновского излучения и смонтированную в реакционной камере. Первичный пучок направлялся на поверхность образца в его центральной части под углом  $\sim 20^\circ$  и освещал площадку сечением  $2 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Угловой интервал регистрации составлял  $35 - 78^\circ$  в шкале  $2\theta$ . Регистрировали несколько последовательных серий, каждая из которых содержала 64 рентгенограммы и характеризовала эволюцию материала в течение нагрева и охлаждения образца.

Регистрация температуры осуществлялась вольфрам-рениевой WRe5/WRe20 термопарой типа A1, спай которой касался поверхности образца в его центральной части. Эксперименты проводили в атмосфере гелия с избыточным давлением 0,2 атм. Скорость нагрева составляла 80 - 100 К/мин. После воспламенения образца нагрев внешним источником отключался.

## 2.15 Времяпролетная масс-спектрометрия (TOF-SIMS)

Химический элементный состав поверхности синтезированного продукта, а также ионное картирование определяли с помощью метода времяпролетной масс-спектрометрии на вторично-ионном масс-спектрометре TOF-SIMS.5-100P, 206147 (Германия, ION-TOF GmbH) (рисунок 2.12). Массовый диапазон масс-спектрометра 1 - 10000 а.м., температурный диапазон  $150 - 600$  °С, разрешение по поверхности 60 нм, разрешение по глубине 3 нм. Спектрометр работал с двумя ионными пучками – импульсный пучок ионов  $\text{Bi}^+$  с энергией 25 кэВ использовался для анализа, а послойное распыление образца проводилось ионами  $\text{O}^{2+}$  с энергией 2 кэВ. Перед исследованием проводилась предварительная очистка с помощью ионного травления кислородом в течение 15 с. Ток ионов кислорода был порядка 120 нА, пучок разворачивался в растр по площади  $150 \times 150$  мкм и  $49,8 \times 49,8$  мкм ( $50 \times 50$  мкм). Измерялась интенсивность различных

атомарных и кластерных вторичных ионов положительной полярности. В качестве характеристических вторичных ионов для исследуемых образцов выбирали вторичные атомарные ионы  $Ti^+$ ,  $Si^+$ ,  $Al^+$ . Анализ спектра вторичных ионов с поверхности образца проводился в беспористой области.



Рисунок 2.12 – Общий вид установки для проведения время пролётной масс-спектрометрии (TOF-SIMS)

## 2.16 Измерения магнитных характеристик

Для исследования магнитных свойств синтезированных продуктов использовали метод вибрационной магнитометрии. Магнитные характеристики синтезированных продуктов измеряли на порошковых образцах с помощью вибрационного магнитометра M4500 (EG&G PARC, США) в магнитных полях до 0.8 МА/м при комнатной температуре. По результатам измерений строили кривую зависимости остаточной намагниченности от величины приложенного поля – петлю гистерезиса.

## 2.17 Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Регистрация фазовых превращений в экспериментальных системах и исследование их параметров проводилась с помощью прибора для дифференциально-термического анализа (рисунок 2.13) фирмы PERKIN (ТГ/ДТА STA 8000).



Рисунок 2.13 – Дифференциально-термический анализ DTA PT 1600

Система STA 8000 позволяет производить измерения в температурном диапазоне от + 15 °С до + 1600 °С и массой образцов до 1500 мг. Измерения проводятся в атмосфере аргона. Спрессованные из реакционной смеси цилиндрические таблетки размерами  $d = 3,0$  мм,  $h = 1,5 - 2,0$  мм помещаются внутрь тигля. Скорость нагрева и охлаждения: 5 - 25 К/мин; материал тигля: корунд, платина; Погрешности измерений: температуры: 0,8 °С, массы: - 0,2 %, удельной теплоты фазового перехода: 0,5 %.

## 2.18 Селективное лазерное плавление

Для уменьшения пористости и изготовления деталей и моделей использовали технологию SLM (Selective laser melting – выборочной лазерной плавки), при помощи промышленного 3D принтера Concept Laser M2cusing (рисунок 2.14): непрерывный волоконный лазер с длиной волны 1070 нм (инфракрасный), диаметр пучка лазера - 100 мкм, максимальная мощность - 400 Вт, максимальная скорость сканирования - 7000 мм/с.



Рисунок 2.14 – 3D принтера Concept Laser M2cusing

Обработка производилась в защитной среде азота. Печать производилась на 5 режимах, варьировалась скорость сканирования лазерного пучка ( $v$ ). Остальные параметры оставались неизменными: Мощность ( $P$ ) = 300 Вт, толщина слоя ( $t$ ) = 50 мкм. Расстояние между проходами лазерного пучка ( $h$ ) = 150 мкм.

## **Выводы по Главе 2**

Представленные методические приемы и используемое оборудование являются ключевыми компонентами успешной реализации исследования. Они являются основой для достижения поставленных целей и решения научных задач диссертационной работы. С помощью этих методов и оборудования получены данные, проведён анализ и сделаны выводы, что в свою очередь способствует расширению научного понимания области исследования. Кроме того, правильный выбор методических приемов и оборудования позволяет обеспечить достоверность результатов и повысить уровень доверия к полученным выводам. Таким образом, методические приемы и используемое оборудование в данном исследовании являются неотъемлемой частью научного процесса и играют важную роль в достижении научных целей и решении практических задач. Эффективность представленных методических приемов подтверждена результатами исследования. Анализ данных показывает их применимость и достоверность в рамках поставленных задач.

## **ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА В СИСТЕМЕ Ti-Al-Mn**

Данный раздел диссертационной работы посвящен комплексному исследованию тройной интерметаллидной системы Ti-Al-Mn с целью получения сплава на основе фазы Лавеса, являющегося перспективным функциональным интерметаллидным материалом, демонстрирующим хорошие физико-механические и магнитные свойства. Основные результаты исследований по синтезу интерметаллидных сплавов в системе Ti-Al-Mn и исследованию их свойств изложены в работах [70, 127-130].

### **3.1 Термодинамический расчет**

Предварительный термодинамический анализ (по программе Thermo, раздел 2.1) реакционного состава (Ti+Al+Mn) выполненный при начальных температурах  $T_0 = 300$  К и 700 К показал, что при увеличении содержания Mn в исходном составе происходит понижение адиабатической температуры горения от 1520 К до 50 К. Среднее максимальное значение энтальпии образования  $\Delta H$  реакции при температуре 300 К составляет 0,13 кДж/мол, однако при содержании 15 ат. % Mn в смеси (Ti+1.3Al+15 ат. % Mn) значение энергии повышается и составляет 11,0 кДж/мол. При температуре 700 К значение энтальпии образования  $\Delta H$  находится в диапазоне от 31,0 до 32,0 кДж/мол, из чего следует что без предварительного прогрева образца инициирование реакции в режиме СВС не происходит.

### **3.2 Реакционный состав (Ti+0.86Al+0.98Mn)**

Порошковые смеси получали сухим перемешиванием в барабанной мельнице со стальными шарами в течение 1 часа. Соотношение массы шаров диаметром 1 мм к массе порошка составляла 2,5:1, для исключения образования новых фаз и агломератов. На рисунке 3.1 представлено распределение частиц (Раздел 2.2) реакционной смеси Ti-Al-Mn по размерам после перемешивания. В результате МА исходной реакционной смеси формировались агломераты со средним размером 46 мкм. Из порошковой смеси при помощи гидравлического

пресса прессовались образцы цилиндрической формы весом 3 грамма диаметром 12 мм и относительной плотностью  $0,55 \div 0,6$ .

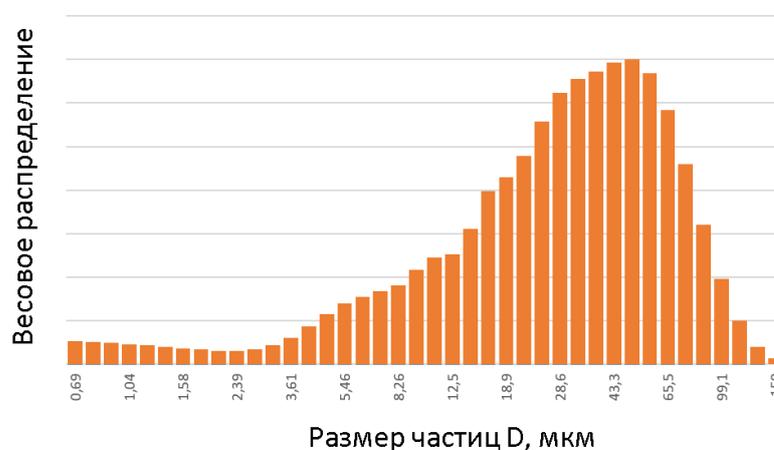


Рисунок 3.1 – Распределение частиц реакционной смеси Ti-Al-Mn по размерам, МКМ

Эксперименты по получению интерметаллидных сплавов в режиме СВС проводились по методике, описанной в разделе 2.1. СВС в системе (Ti+0.86Al+0.98Mn) протекает в режиме фронтального горения.

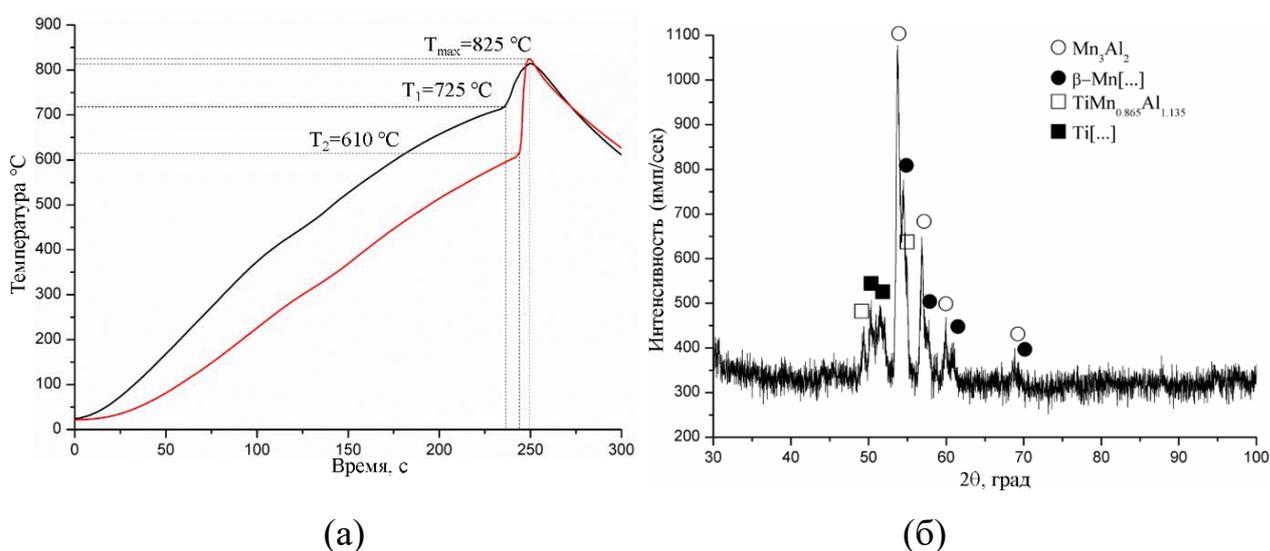


Рисунок 3.2 – (а) Термограмма процесса синтеза образца состава (б) дифрактограмма сплава (Ti+0.86Al+0.98Mn) в режиме прямого нагрева

Согласно данным термограммы из рисунка 3.2, температура инициирования составила 725 °С с темпом нагрева 3 °С/с. Максимальная температура процесса синтеза составила 825 °С. Неоднородность температуры образца, которая создается на стадии прогрева, приводит к режиму зажигания с поверхности цилиндра. Из показаний термопар можно сделать вывод, что процесс воспламенения смеси сосредоточено в торцевой части цилиндра. После инициирования горения формируется фронт, распространяющийся вдоль цилиндрического. Значительные скорости распространения фронта связаны с тем, что горение распространяется по предварительно подогретому составу. Условия такого развития теплового самоускорения реакции и разогрева для безгазовых составов в индукционном и постиндукционном периоде теоретически изучено [131]. Скорость распространения фронта горения для состава (Ti+0.86Al+0.98Mn) составила 3,3 мм/с, коэффициент температуропроводности составил значение  $27 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ . Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза (рисунок 3.2 (б)) показал, что основными фазами являются бинарная интерметаллидная фаза  $\text{Mn}_3\text{Al}_2$  и фаза Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.865}\text{Al}_{1.135})$  гексагональным типом кристаллической решётки (PDF 010-76-6380). В сплаве также присутствуют не полностью прореагировавшие частицы  $\beta\text{-Mn}$ .

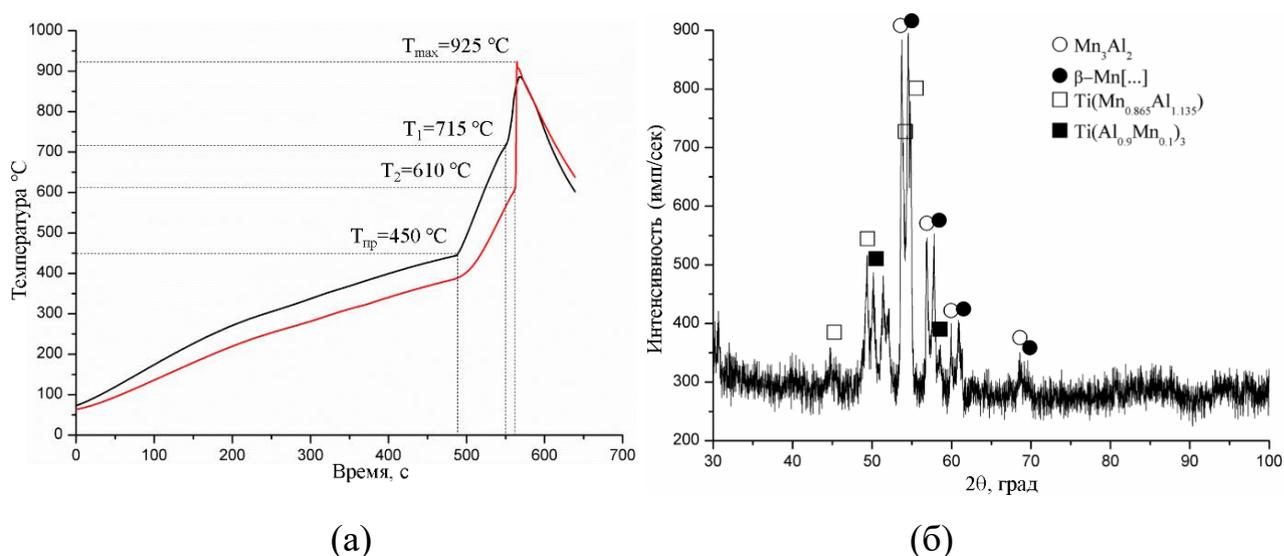
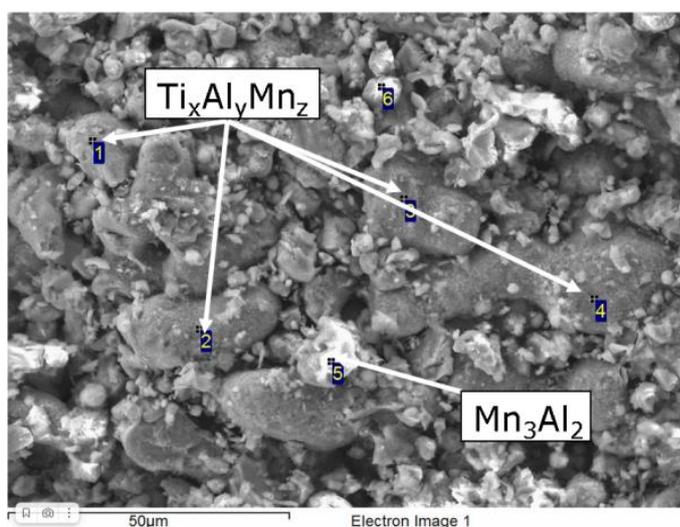


Рисунок 3.3 – (а) Термограмма процесса синтеза (б) дифрактограмма сплава состава (Ti+0.86Al+0.98Mn) с предварительным прогревом образца

Вследствие большого размера исходных частиц Ti и Mn (до 100 мкм), неоднородностей микроструктуры синтезированных сплавов и присутствия не полностью прореагировавших частиц Mn с целью более полного протекания СВС-реакции была проведена серия экспериментов с двумя последовательными стадиями нагрева образцов.

Как показано на рисунке 3.3 (а), первая стадия нагрева осуществлялась до температуры 450 °С со скоростью 0,8 °С/с, затем (вторая стадия) темп нагрева увеличивался до скорости 4,25 °С/с вплоть до температуры инициирования СВС реакции 715 °С. Из термопарных показаний установлена скорость распространения фронта в 2,97 мм/с. Максимальная температура горения составила 925 °С, что выше на 100 °С, чем в экспериментах без предварительного прогрева. Коэффициент температуропроводности для состава (Ti+0.86Al+0.98Mn) с предварительным прогревом составил  $26 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Рентгенофазовый анализ сплава, синтезированного методом СВС из смеси состава (Ti+0.86Al+0.98Mn) (рисунок 3.3 (б)) с предварительным прогревом образца показал формирование продуктов, имеющих в своем составе как двойные, так и тройные интерметаллидные фазы.



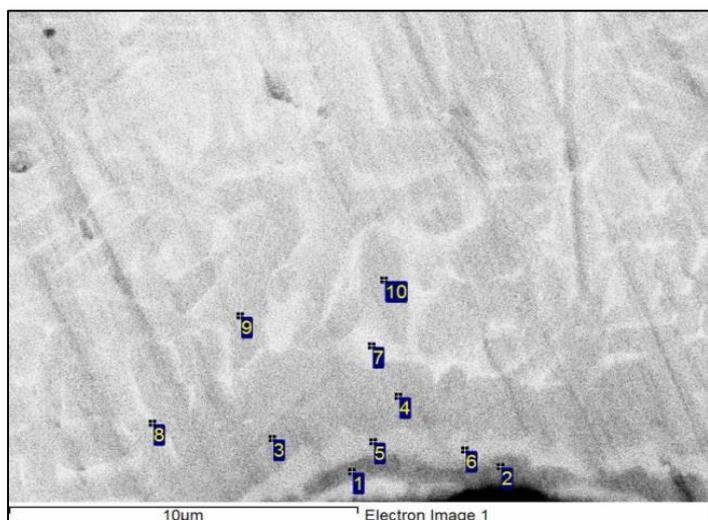
№	O	Al	Ti	Mn
1	38,34	8,37	23,84	29,45
2	24,45	23,13	33,91	18,51
3	62,34	19,23	16,78	1,65
4	19,5	22,13	45,6	12,77
5	24,3	19,83	2,37	53,5
6	15,76	17,25	3,07	63,92

Рисунок 3.4 – СЭМ микроструктуры сплава состава (Ti+0.86Al+0.98Mn), полученного методом СВС в режиме стадийного нагрева, данные ЭДА, ат. %

В продуктах также присутствует непрореагировавший марганец и образуется двойная интерметаллидная фаза  $Mn_3Al_2$ . При предварительном прогреве образца с более низкими скоростями прогрева формируются тройные интерметаллидные фазы  $Ti(Mn_{0,9}Al_{0,1})_3$  и фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0,865}Al_{1,135})$ .

Микроструктура излома синтезированного сплава (рисунок 3.4) не однородна и состоит из овальных зерен фазы переменного состава  $Ti_xAl_yMn_z$  со средним размером 25 мкм и более мелких зерен осколочной формы фазы  $Mn_3Al_2$  размером менее 10 мкм.

По результатам исследований сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (рисунок 3.5), можно сделать вывод о неоднородности структуры продукта синтеза, наличие структурных составляющих различного химического состава, что говорит о неполной гомогенизации структуры. Образование твёрдого раствора замещения на основе фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0,865}Al_{1,135})$  наблюдается в основном вблизи не полностью прореагировавших частиц Mn. Кроме того, из результатов ЭДА, следует, что содержание кислорода в сплаве обусловлено наличием оксидной корки на частицах Mn (точки 1, 2, 4, 6).



№	C	O	Al	Ti	Mn
1	7,42	9,88	36,14	37,03	9,53
2	13,53	36,82	22,97	22,52	4,16
3	3,74	0,00	29,94	62,22	4,10
4	3,89	5,01	24,01	64,25	2,84
5	5,06	0,00	34,00	51,24	9,71
6	8,29	12,75	29,12	42,08	7,74
7	2,56	0,00	15,68	76,85	4,92
8	6,88	0,00	13,62	76,14	3,35
9	6,70	0,00	14,91	76,80	1,59

Рисунок 3.5 – СЭМ микроструктуры сплава состава  $(Ti+0.86Al+0.98Mn)$  и данные ЭДА в точках, ат. %

Сплав имеет ярко выраженную двойную микроструктура в виде тёмно-серых зёрен, характеризующихся высоким большим внедрением Al и светло-серую микроструктуру, где содержание Ti более 70 ат. %, что является следствием неоднородности сплава в виду больших теплотерь.

В связи с тем, что данная композиция на основе системы (Ti+0.86Al+0.98Mn) не позволила получить в процессе СВС однофазный продукт, была предпринята попытка изменить исходный состав реакционных образцов, используя состав на основе системы (Ti+Al+0,5Mn).

### 3.3 Реакционный состав (Ti+Al+0,5Mn)

Вследствие присутствия в синтезированном сплаве (Ti+0.86Al+0.98Mn) непрореагировавших частиц Mn (о чем упоминалось в разделе 3.2) в реакционном составе (Ti+Al+0,5Mn) уменьшено содержание Mn.

В результате СВС в режиме прямого нагрева реакционного состава (Ti+Al+0,5Mn), получены термограммы синтеза. Температура начала реакции процесса СВ-синтеза при скорости нагрева 2,9 °C/c демонстрирует значение 710 °C с максимальной температурой горения 1100 °C (рисунок 3.6 (а)). Скорость распространения фронта составила 2 мм/с, коэффициент температуропроводности  $22 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

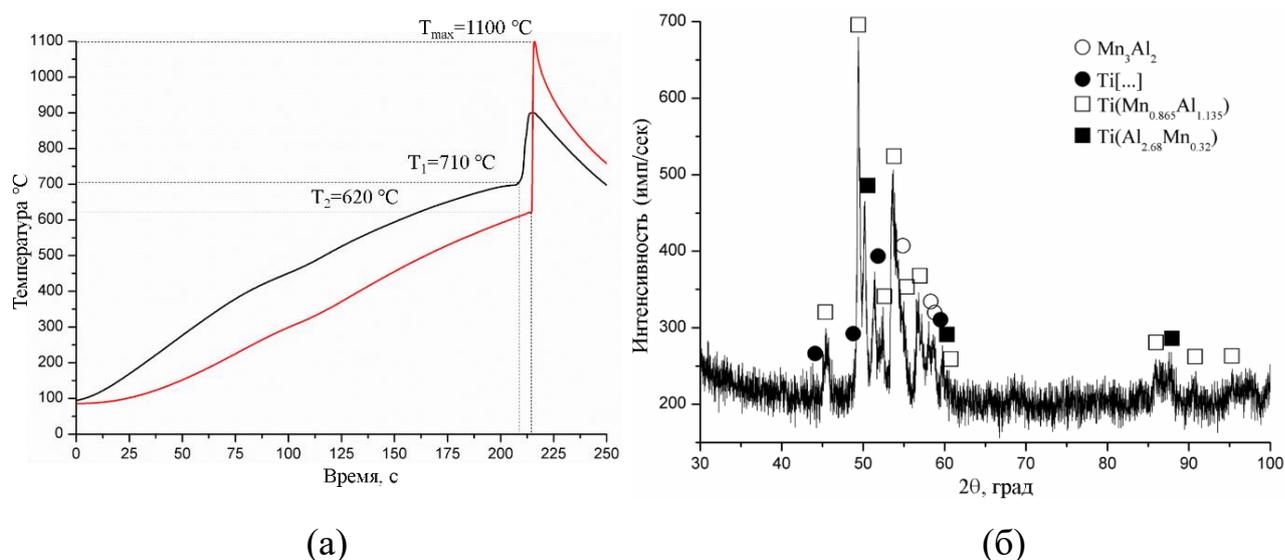
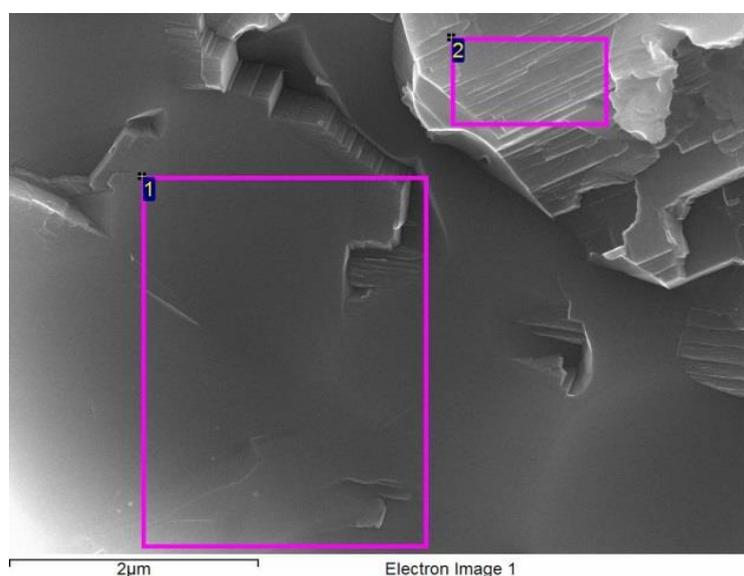


Рисунок 3.6 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма сплава состава (Ti+Al+0,5Mn) синтезированного методом СВС в режиме прямого нагрева

На рисунке 3.6 (б) представлены результаты РФА синтезированного сплава из смеси состава (Ti+Al+0,5Mn) при прямом нагреве образца. В результате синтеза формируются тройные интерметаллидные фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0,865}Al_{1,135})$  типа  $Ti[Mn_{1-x}Al_x]_2$  с содержанием Al в диапазоне  $0.375 < x_{Al} < 0.625$  и богатая алюминием  $\tau$ -фаза  $Ti(Mn_{0,32}Al_{2,68})$  типа  $Ti[MnAl_y]_3$  (PDF card 00-051-1117) с кубической сверхструктурой  $L1_2$ , пространственной группы  $Pm\bar{3}m$ , также в небольшом количестве образуется вторичная бинарная фаза  $Mn_3Al_2$  и не полностью прореагировавшие частицы Ti.



№	Al	Ti	Mn
1	36,91	37,06	26,03
2	35,94	53,23	10,83

Рисунок 3.7 – СЭМ микроструктура сплава состава (Ti+Al+0,5Mn) и данные ЭДА, ат. %

На рисунке 3.7 представлены микроструктура и результаты ЭДА сплава (Ti+Al+0,5Mn), где на поверхности скола наблюдается дулексная микроструктура. В межпоровых прослойках присутствуют участки с пластинчатыми зёрнами (ламелями) химический состав которых определить не удалось ввиду их малого размера. Однако можно отметить, что структура подобной морфологии характерна для  $\gamma$ -TiAl. Область анализа 2 (рисунок 3.7) имеет более высокое содержание Ti (до 53,0 ат. %) и пониженное содержание Mn

(до 10 ат. %) по сравнению с областью 1. Содержание алюминия в обеих областях примерно одинаково (36÷37 ат. %).

Ввиду неоднородности сплава и наличия вторичных фаз, была предпринята попытка получения более однородного сплава с использованием стадий предварительного подогрева образца (более низкая скорость нагрева 2,0 °C/с). Термограмма процесса представлена на рисунке 3.8 (а).

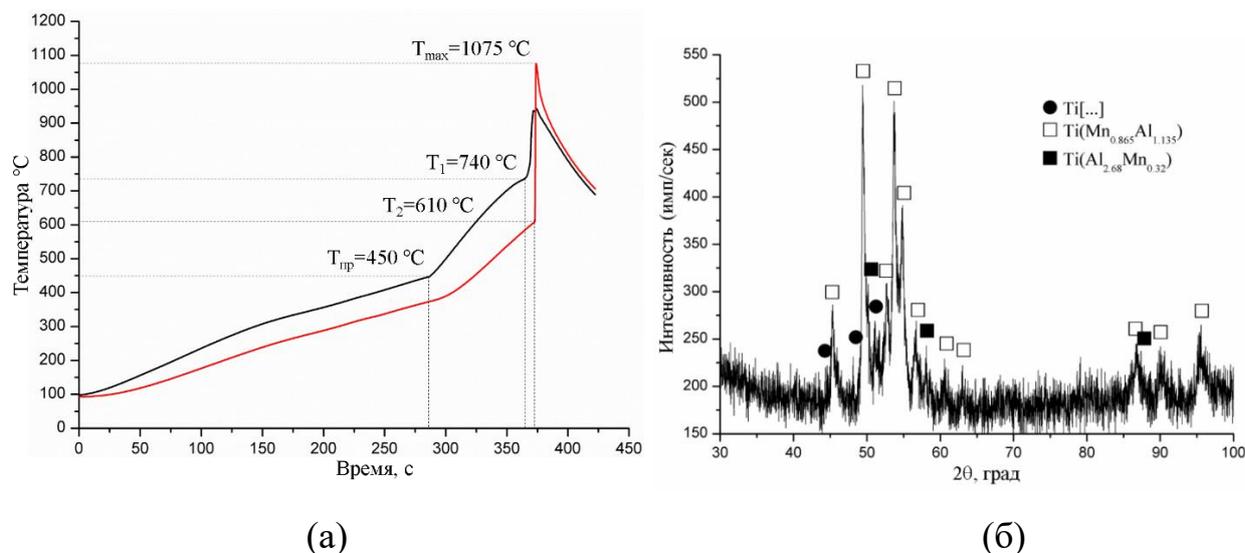
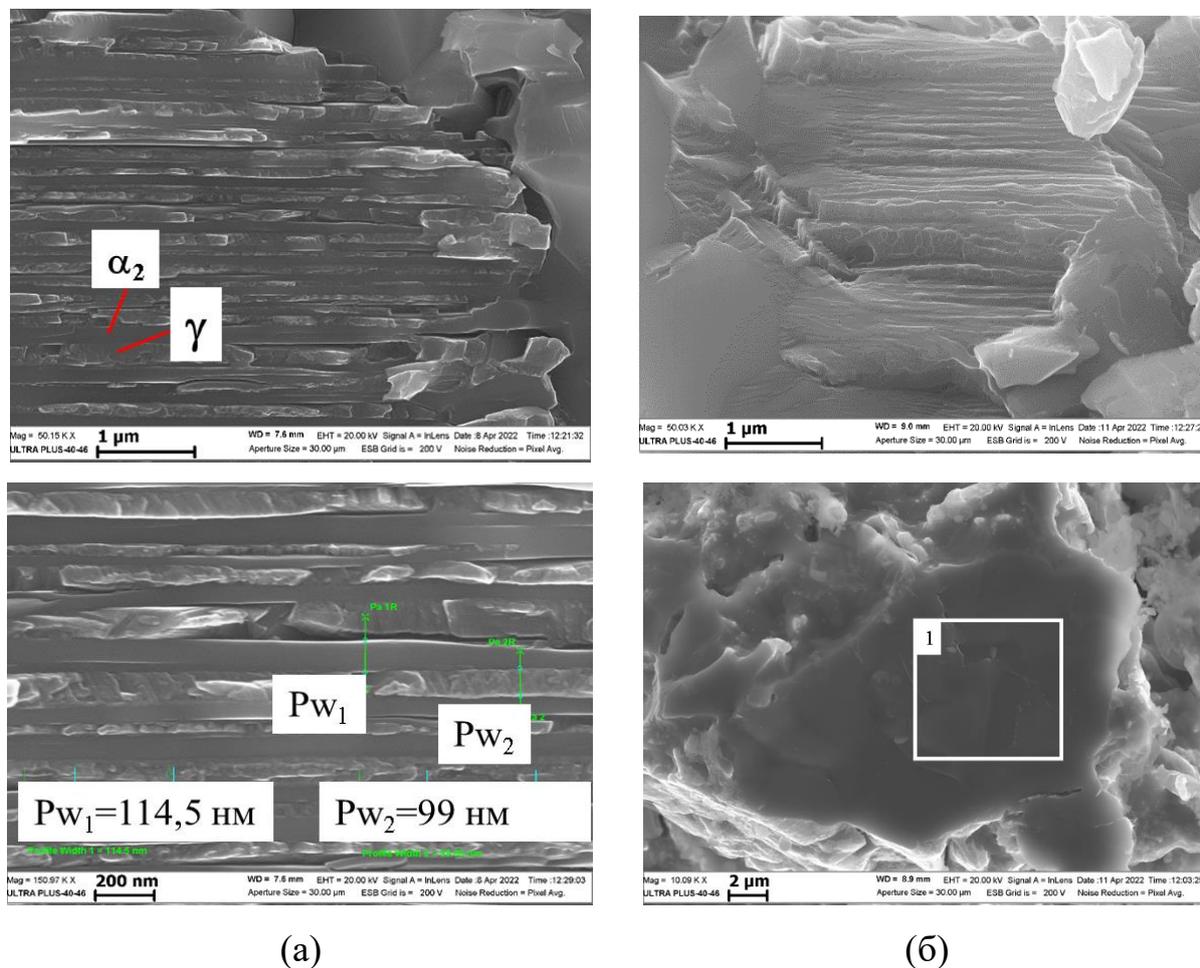


Рисунок 3.8 – (а) Термограмма процесса синтеза с предварительным прогревом образца и (б) дифрактограмма сплава состава (Ti+Al+0,5Mn)

Диаграмма нагрева, полученная при синтезе реакционной смеси (Ti+Al+0,5Mn), фиксирует протекание реакции в режиме фронтального горения со скоростью фронта 2,3 мм/с. На термограмме, представленной на рисунке 3.8 (а), видно, что предварительный нагрев до 450 °C проводился со скоростью 1,2 °C/с. После этого скорость нагрева увеличилась до 3,7 °C/с, что привело к инициированию самораспространяющейся высокотемпературной реакции при температуре 740 °C. Максимальная температура горения данной смеси достигает значение в 1075 °C. Коэффициент температуропроводности составил  $30 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Рентгенофазовый анализ (рисунок 3.8 (б)) сплавов, синтезированных с предварительной стадией подогрева, показал формирование тройных интерметаллидных фаз Ti(Mn<sub>0,865</sub>Al<sub>1,135</sub>) Ti(Mn<sub>0,32</sub>Al<sub>2,68</sub>). Также обнаружен не

полностью прореагировавший титан Ti. При этом дифракционные пики соответствующие интерметаллидной фазе Лавеса Ti(Mn<sub>0,865</sub>Al<sub>1,135</sub>) стали более выраженными. Стадия изотермической выдержки привела к формированию сплава более однородного состава.



№	Al	Ti	Mn
1	34,23	15,08	50,69

Рисунок 3.9 – СЭМ микроструктуры сплава состава (Ti+Al+0,5Mn) синтезированного методом СВС в: (а) режиме предварительного прогрева и (б) режиме предварительного прогрева и данные ЭДА, ат. %

Микроструктура (рисунок 3.9) синтезированного сплава сохранила дуплексную структуру при использовании в процессе стадии прогрева. Однако необходимо отметить, что толщина чередующихся ламельных слоёв на основе  $\alpha_2=Ti_3Al$  и  $\gamma=TiAl$  ( $\leq 51$  ат. % Al) увеличилась и составила 114,5 нм и 99,0 нм,

соответственно. В объеме синтезированного сплава присутствуют не полностью прореагировавшие частицы марганца и титана, что указывает на недостаточное количество тепла выделяющегося в процессе синтеза. Для полноты протекания химического взаимодействия, возможно, также необходимо увеличить стадию изотермической выдержки после синтеза.

В связи с тем, что данная композиция на основе (Ti+Al+0.5Mn) также не позволила получить в процессе СВС однофазный продукт, была предпринята попытка изменить исходный состав реакционных образцов, используя состав на основе системы (Ti+Al+0,67Mn).

### 3.4 Реакционный состав (Ti+Al+0.67Mn)

Анализ термограмм, зарегистрированных в процессе синтеза реакционной смеси состава (Ti+Al+0,67Mn), свидетельствует о протекании реакции в режиме фронтального горения со скоростью 4,7 мм/с. При исследовании установлено, что температура инициирования СВС реакции при скорости нагрева 3,6 °С/с составляет 715 °С. Максимальная температура горения достигает значения 1050 °С, что подтверждается данными, представленными на рисунке 3.10 (а). Коэффициент температуропроводности составил  $28 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

На рисунке 3.10 (б) представлены данные рентгенофазового анализа синтезированных сплавов. Из результатов РФА, синтезированный продукт имеет в своем составе две основные тройных интерметаллидных фазы:  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.755}\text{Al}_{1.124})$  (PDF card 01-076-6381) с гексагональной плотнейшей упаковкой, пространственной группы  $R\bar{6}_3/mmc$  [20] и  $\text{TiMn}_{0.32}\text{Al}_{2.68}$  (PDF card 00-051-1117) с кубической сверхструктурой  $L1_2$ , пространственной группы  $Rm\bar{3}m$ , а также бинарную интерметаллидную фазу  $\text{Mn}_3\text{Al}_2$ . Положение пиков интенсивностей, соответствующих фазе  $\text{TiMn}_{0.32}\text{Al}_{2.68}$  смещено влево. Необходимо также отметить, что положения пиков обеих фаз  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.755}\text{Al}_{1.124})$  и  $\text{TiMn}_{0.32}\text{Al}_{2.68}$  совпадают.

На дифрактограмме продуктов горения (рисунок 3.10 (б)) присутствует заметный нелинейный фон, что может быть связано с наличием в образце аморфной фазы и повышенной дефектностью материала вследствие смешения исходной реакционной смеси в барабанной мельнице.

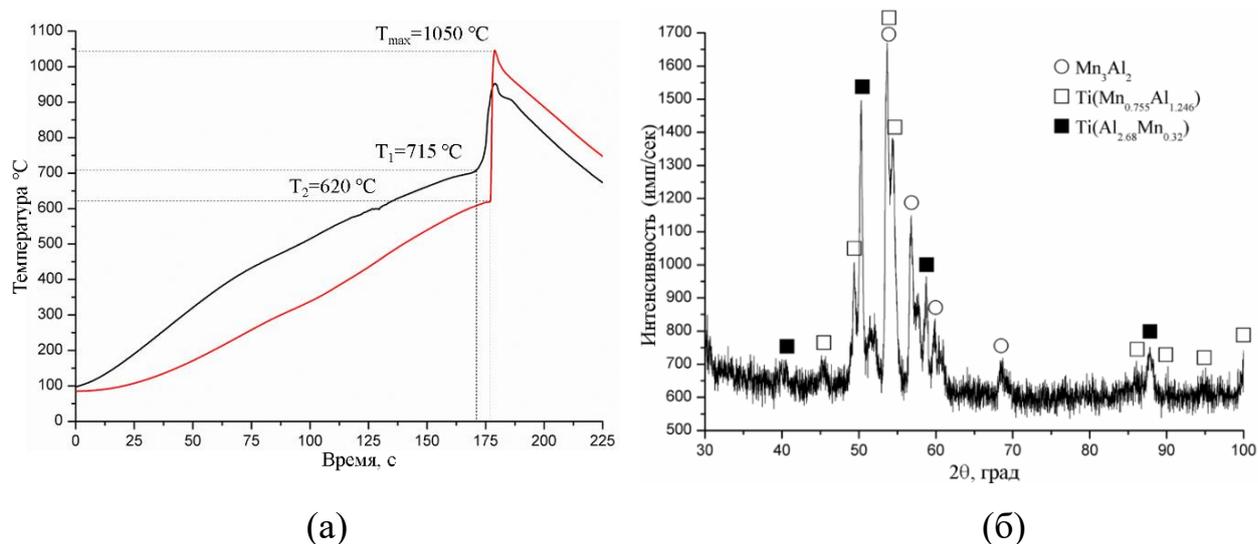
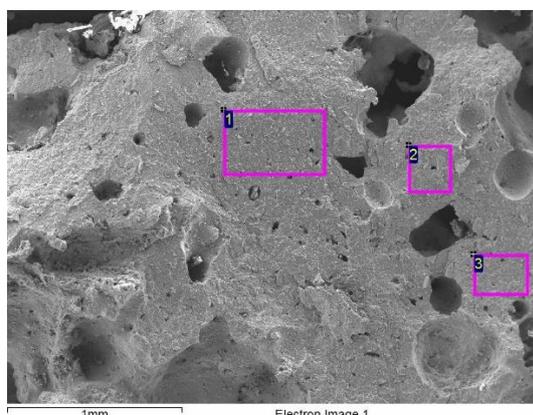


Рисунок 3.10 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма сплава состава (Ti+Al+0.67Mn) синтезированного методом СВС в режиме прямого нагрева

Синтезированные образцы имеют достаточно высокую пористость с размерами отдельных пор до  $300 \div 400$  мкм (рисунок 3.11). Открытая пористость составляет  $P_{откр.} = 41.1\%$ , а закрытая –  $P_{закр.} = 4.2\%$ . По-видимому, этим обусловлена низкие значения прочности на сжатие синтезированного материала, которые составляют  $38 \div 45$  МПа. Поры образуются в местах растворения вторичных фаз и скорее всего формируются в процессе гомогенизации по механизму Киркендалла [23]. На рисунке 3.12 представлена микрофотография поверхности излома синтезированного сплава.

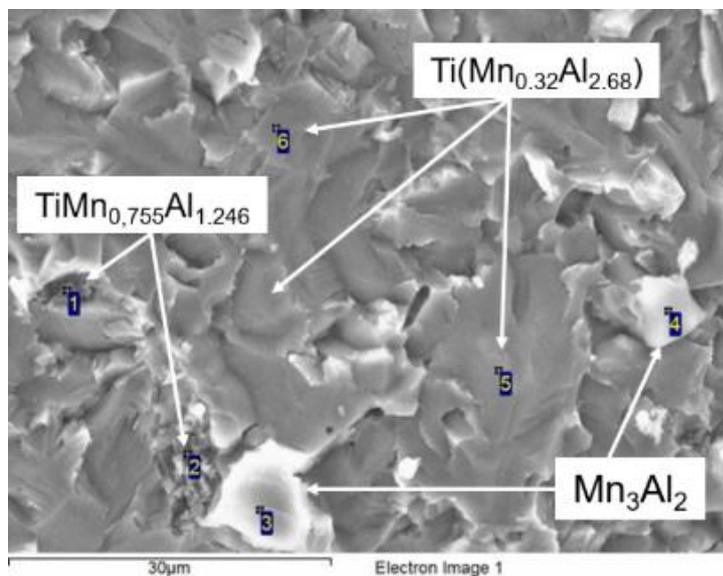
Сплав в межпоровом пространстве достаточно плотный и низкопористый. По данным энерго-дисперсионного анализа на поверхности излома можно идентифицировать зерна светлого серого цвета с повышенным содержанием марганца до 31,6 мас. %, которые могут соответствовать бинарной фазе  $Mn_3Al_2$ . Более темные зерна соответствуют тройным интерметаллидным фазам  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.124})$  и  $TiMn_{0.32}Al_{2.68}$ . Общее содержание марганца Mn в продукте синтеза составило всего  $13 \div 14$  мас. %, что значительно ниже его содержания в исходной реакционной смеси (32,8 мас. %). Скорее всего, потери марганца Mn в

сплаве при синтезе в процессе СВС являются результатом его испарения даже при не очень высоких температурах [127].



№	Ti	Al	Mn
1	56,45	30,06	13,49
2	55,95	30,79	13,27
3	57,81	28,18	14,01

(a)



(б)

Рисунок 3.11 – СЭМ (а) микроструктуры и данные ЭДА, мас. % и (б) увеличенный фрагмент сплава состава (Ti+Al+0,67Mn), синтезированного методом СВС в режиме прямого нагрева

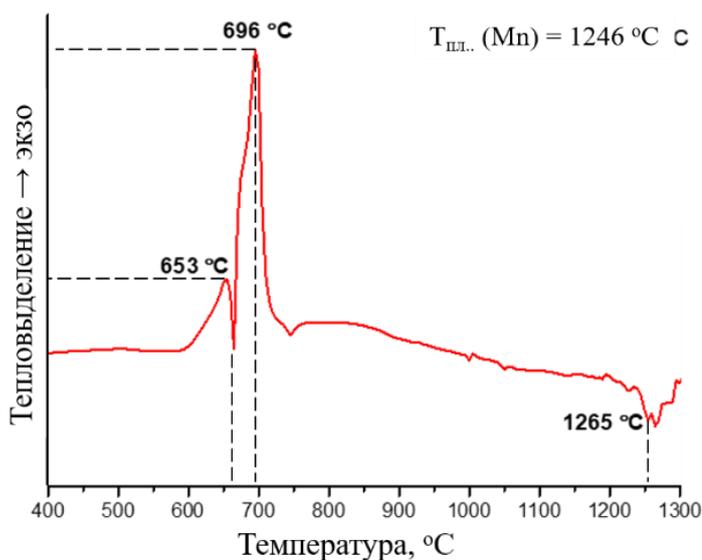


Рисунок 3.12 – Кривая дифференциально-термического анализа образца на основе состава (Ti+Al+0,67Mn)

Данные дифференциально-термического анализа (ДТА) для реакционной смеси состава Ti – 42,9 мас. % Al, 24,3 мас. % Mn и 32,8 мас. % представлены на рисунке 3.12.

На кривой ДТА (рисунок 3.12) виден ряд фазных превращений - присутствуют эндо- и экзо-пики при температурах 653, 696, и 1265 °С. Экзо-пик при 653 °С отвечает началу СВС-реакции и при этом он поглощает эндо-пик соответствующий температуре плавления алюминия. Следующий, интенсивный экзопик при 696 °С соответствует реакции Mn с Al с образованием интерметаллидной фазы  $MnAl_x$ .

В соответствие с равновесной диаграммой состояния Mn-Al [132], при 695 °С происходит изотермическое превращение – по перитектической реакции образуется орторомбическая фаза  $Al_6Mn$ , механизм образования которой был подробно рассмотрен в работе [133]. В присутствии титана скорее всего образуется твердый раствор  $(TiMn)Al_6$ . При дальнейшем насыщении титаном твердого раствора формируется тройная фаза  $TiMn_{0.32}Al_{2.68}$ .

Согласно данным ДТА плавление сплава происходит при 1265 °С. Плавлению соответствует относительно широкая эндотермическая впадина, которая заканчивалась выше 1350 °С. Сплав начинает плавиться примерно при 1230 °С, что ниже температуры плавления марганца (1246 °С). В эндотерме явно наблюдается двойной пик плавления, что указывает на возможность протекания двух различных процессов плавления. Подобное поведение ДТА-кривой для сплава аналогичного состава наблюдали и в работе [134].

### **3.5 Реакционный состав (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотностью 0,6**

На рисунке 3.13 (а) представлена термограмма процесса синтеза в режиме прямого нагрева образца реакционного состава  $(Ti+1.3Al+0.58Mn)$  с относительной плотностью 0,6. Горение образца протекало во фронтальном режиме (рисунок 3.14) со скоростью распространения волны горения 4,0 мм/с. Температура инициирования СВС-реакции в образце состава  $(Ti+1.3Al+0.58Mn)$  при скорости нагрева образца 2,7 °С/с, составляет 690 °С, а максимальная температура горения - 1195 °С. Коэффициент температуропроводности равен

$33,6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Температура инициирования выше температуры плавления алюминия (655 °С), что может свидетельствовать о начале протекания реакции с растеканием и смачиванием Al частиц Ti и Mn.

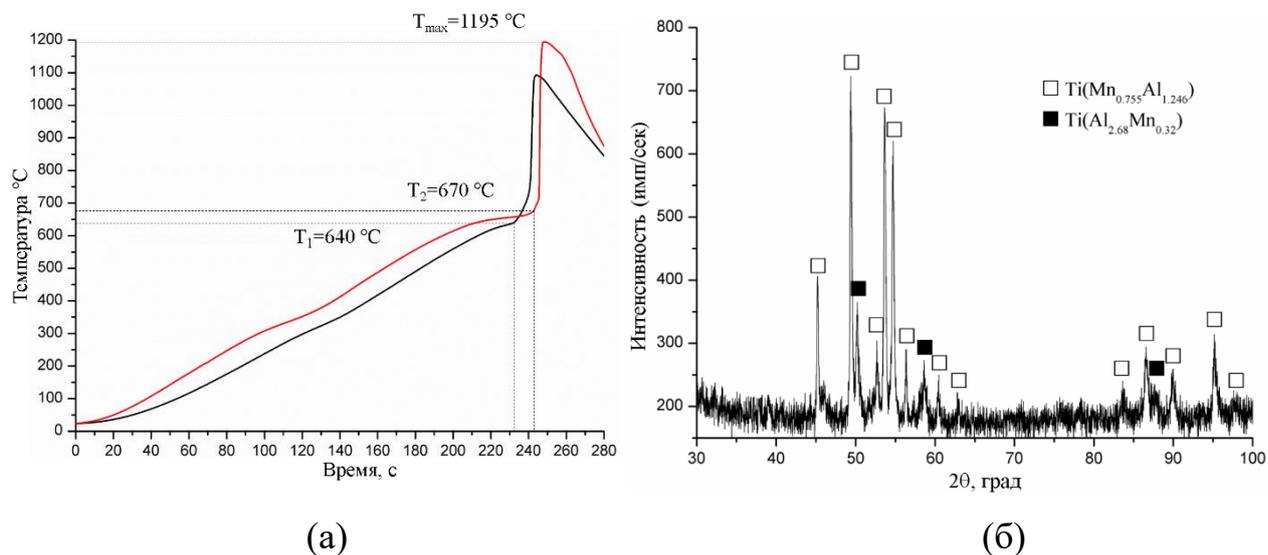


Рисунок 3.13 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма сплава реакционного состава (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотностью 0,60 в режиме прямого нагрева

На рисунке 3.13 (б) представлены данные рентгенофазового анализа и продуктов синтеза реакционного состава (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотностью 0,60 в режиме прямого нагрева. Как следует из результатов РФА, синтезированный продукт имеет в своем составе две основные фазы: Ti(Mn<sub>0.755</sub>Al<sub>1.124</sub>) (PDF card 01-076-6381) с гексагональной упаковкой, пространственной группы P6<sub>3</sub>/mmc и TiMn<sub>0.32</sub>Al<sub>2.68</sub> (PDF card 00-051-1117) с кубической сверхструктурой L1<sub>2</sub>, пространственной группы Pm3m. Положение пиков интенсивностей, соответствующих фазе TiMn<sub>0.32</sub>Al<sub>2.68</sub> смещено влево. Необходимо также отметить, что положения пиков обеих фаз Ti(Mn<sub>0.755</sub>Al<sub>1.124</sub>) и TiMn<sub>0.32</sub>Al<sub>2.68</sub> совпадают.

На рисунке 3.15 (а) представлена термограмма горения реакционного состава (Ti+1.3Al+0.58Mn) с предварительным прогревом до температуры 450 °С

при скорости нагрева  $1,7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Синтез протекает в режиме фронтального горения (рисунок 3.14) со скоростью распространения волны  $3,2\text{ мм}/\text{с}$ .

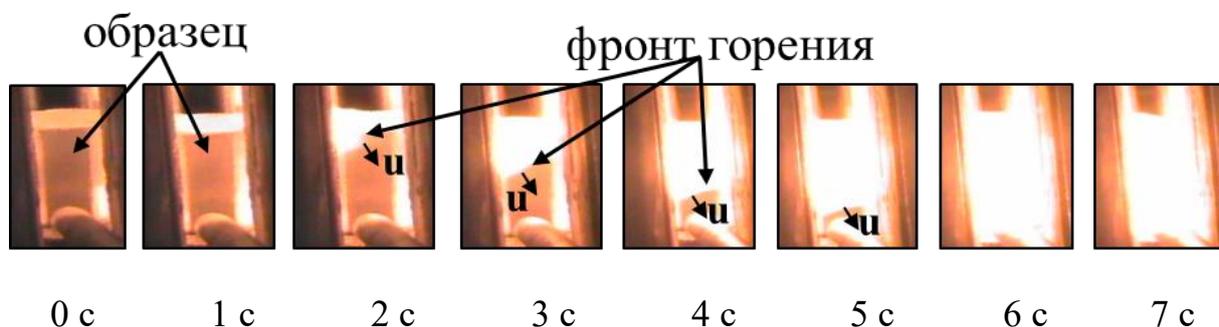


Рисунок 3.14 – Последовательность кадров видеозаписи фронта горения реакционного состава  $(\text{Ti}+1.3\text{Al}+0.58\text{Mn})$  с относительной плотностью  $0,60$  в режиме прямого нагрева

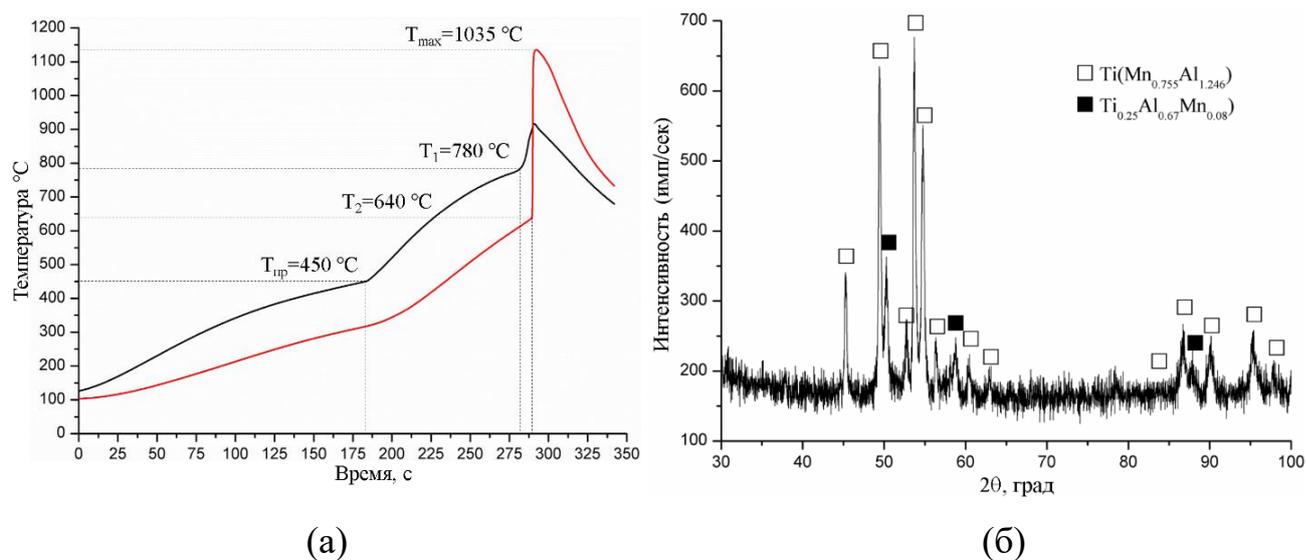
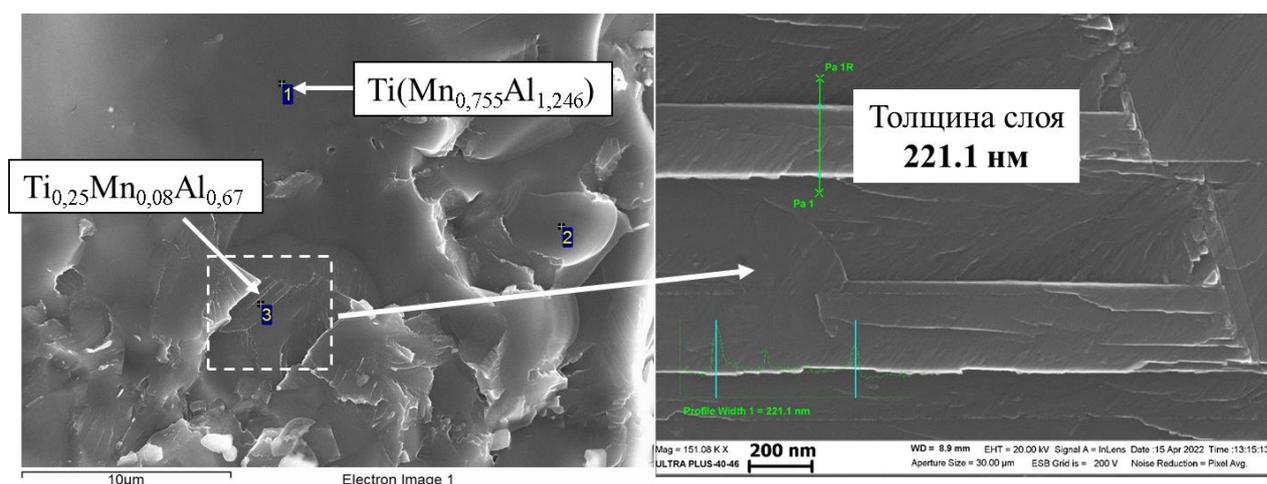


Рисунок 3.15 – (а) Термограмма процесса синтеза (б) дифрактограмма сплава состава  $(\text{Ti}+1.3\text{Al}+0.58\text{Mn})$  с предварительным прогревом образца и выдержкой в течение  $10\text{ мин}$

Температура инициирования СВС-реакции в образце  $(\text{Ti}+1.3\text{Al}+0.58\text{Mn})$  после увеличения скорости нагрева образца до  $3,4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , составляет  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а максимальная температура горения -  $1135\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Коэффициент температуропроводности составил  $34 \cdot 10^{-6}\text{ м}^2/\text{с}$ .

Из результаты РФА установлено (рисунок 3.15 (б)), синтезированный продукт имеет в своем составе две основные фазы:  $TiMn_{0.755}Al_{1.246}$  (PDF card 01-076-6381) с гексагональной плотнейшей упаковкой, пространственной группы  $P6_3/mmc$  [18]  $Al_{0.67}Mn_{0.08}Ti_{0.25}$  (PDF card 00-043-1310) с кубической сверхструктурой  $L1_2$ , пространственной группы  $Rm_3m$ . Положение пиков интенсивностей, соответствующих фазе  $Al_{0.67}Mn_{0.08}Ti_{0.25}$  смещено вправо.

На микроструктуре излома, представленного на рисунке 3.16 можно заметить практически полное отсутствие ламелей, при этом их толщина выросла и составила в среднем 220 нм. Фазовый состав синтезированного сплава полностью соответствует химическому составу обнаруженных фаз в соответствии с данными энерго-дисперсионного анализа.



№	Al	Ti	Mn
1	38,14	36,53	25,33
2	39,03	35,33	25,64
3	49,62	33,57	16,81

(a)

(б)

Рисунок 3.16 – СЭМ (а) микроструктуры поверхности излома и данные ЭДА (ат. %) и (б) увеличенный фрагмент образца состава  $(Ti+1.3Al+0.58Mn)$  с предварительным прогревом образца

Синтезированные образцы имеют достаточно высокую пористость с 28,7 % при плотности образца  $3,3 \text{ г/см}^3$ , что ниже теоретической плотности  $4,1 \text{ г/см}^3$ .

Прочность на сжатие синтезированного образца составляет  $\sigma_{сж} \sim 87 \pm 9$  МПа. Образцы разрушались без заметной пластической деформации по механизму внутризеренного хрупкого разрушения. Микротвёрдость синтезированного сплава составила  $7.96 \pm 0.8$  ГПа. Наличие пористости в образцах может быть связано с примесным газовыделением и испарением Mn, которое наблюдается при горении/плавлении систем Ti-Al-Mn [135,136] и формируются в процессе гомогенизации по механизму Киркендалла.

При исследовании динамики фазообразования методом время-разрешающей рентгеновской дифракции (Раздел 2.14) при нагреве образца в среде гелия (1 атм.) от комнатной до температуры инициирования СВС реакции наблюдаются только рефлексы исходных реагентов Ti, Al и Mn (рисунок 3.17).

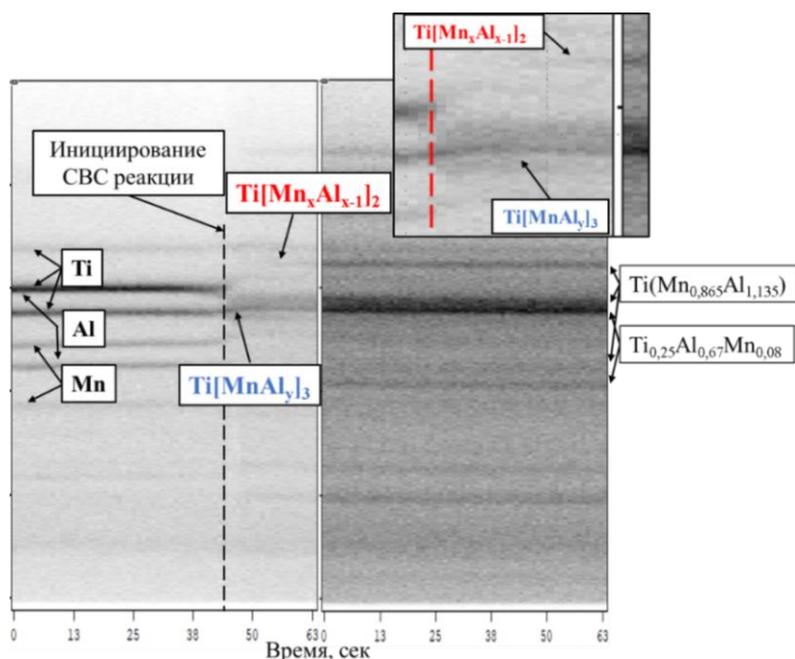


Рисунок 3.17 – Время-разрешающая рентгеновская дифракция образца реакционного состава (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотность 0,6 в режиме прямого нагрева

При прохождении волны экзотермической реакции, которая инициируется при температуре близкой к плавлению Al (655 °C), рефлексы исходных реагентов исчезают за время, не превышающее 1 с. После исчезновения рефлексов

исходных реагентов на дифракционном поле через 1 с возникают рефлексы, соответствующие  $\tau$ -фазе  $TiAl_{2.68}Mn_{0.32}$  и фазе Лавеса  $Ti(Mn_{0.865}Al_{1.135})$ .

### 3.6 Реакционный состав ( $Ti+1.3Al+0.58Mn$ ) с относительной плотностью 0,70

На рисунке 3.18 представлены фотографии спрессованного образца из реакционного состава ( $Ti+1.3Al+0.58Mn$ ) с относительной плотностью 0,70 до и после СВС. Образец после синтеза сохраняет исходную форму и размеры. Плотность этого образца составила  $2,74 \text{ г/см}^3$ , пористость – 45,0 %.



(а)



(б)

Рисунок 3.18 – Фото образца реакционного состава ( $Ti+1.3Al+0.58Mn$ )

(а) до синтеза (б) после синтеза



0 с

1 с

2 с

3 с

4 с

5 с

6 с

7 с

Рисунок 3.19 – Последовательность кадров видеозаписи фронта горения образца реакционного состава ( $Ti+1.3Al+0.58Mn$ ) с относительной плотностью 0,7 в режиме прямого нагрева

Волна горения распространяется вдоль продольной оси образца во фронтальном режиме со скоростью  $4,4 \text{ мм/с}$  (рисунок 3.19). Из температурного профиля процесса горения образца с относительной плотностью 0,70 (рисунок 3.20 (а)) следует, что, после нагревания образца со скоростью  $3,2 \text{ град/с}$  до  $710 \text{ }^\circ\text{C}$

происходит инициирование СВС реакции. Максимальная температура горения составила 1115 °С. Рассчитанный коэффициент температуропроводности равен  $23 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

РФА синтезированного образца с относительной плотностью 0,70 показал (рисунок 3.20 (б)), что сплав содержит тройную фазу Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$  (PDF 2 #76-6381, пр.гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.033 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.212 \text{ \AA}$  и примесную фазу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~2 мас. %). Наличие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сконцентрированного на поверхности образца, является следствием присутствия адсорбированного кислорода в реакционной камере и чистотой Ar.

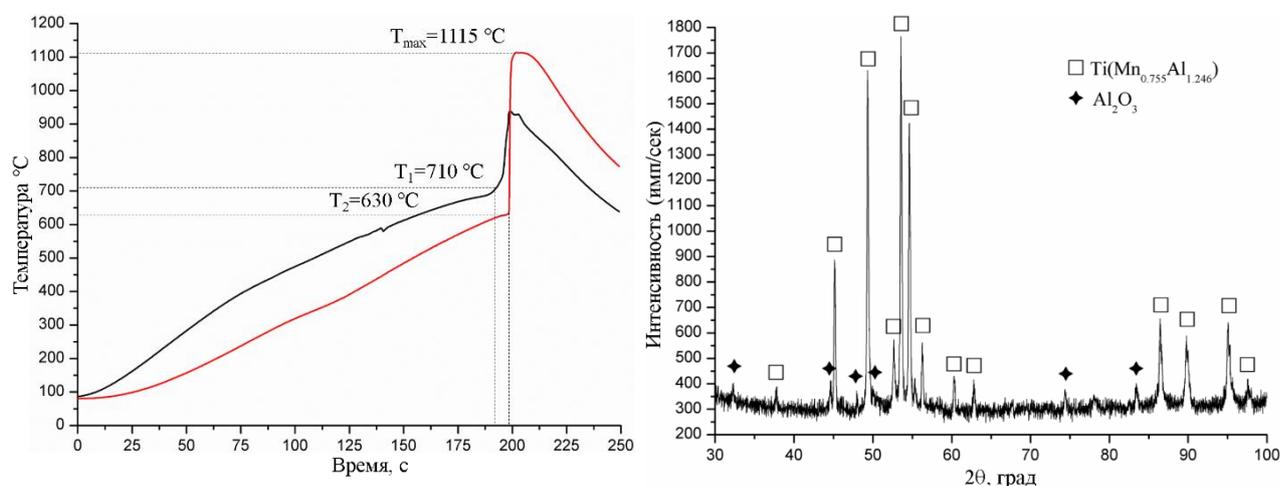
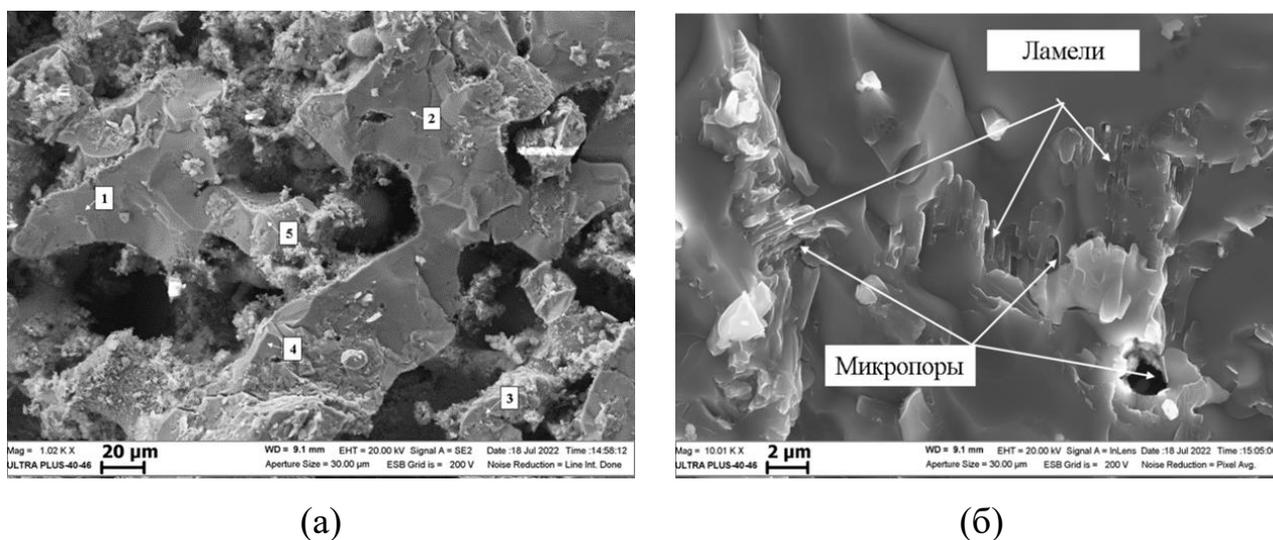


Рисунок 3.20 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма сплава реакционного состава  $(\text{Ti}+1.3\text{Al}+0.58\text{Mn})$  с относительной плотностью 0,7 в режиме прямого нагрева

Структура содержит так же большое количество пор размером до 100 мкм. Согласно данным энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) химический элементный состав (рисунок 3.22 (а)) в основном соответствует тройной фазе  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.755}\text{Al}_{1.246})$  – участки светлого серого цвета.

В структуре сплава наблюдаются участки (темно-серые), обедненные марганцем. Несмотря на то, что синтезированный образец имеет высокую пористость, межпоровое пространство представляет собой плотный беспористый сплав. На рисунке 3.21 (б) показаны участки ламинатной наноразмерной

структуры, характерной для алюминидов титана  $\gamma$ -TiAl. Пластинчатые зерна (ламели) толщиной слоев около 117 нм встречающиеся в отдельных участках, по своей морфологии соответствуют рекристаллизованным зернам  $\gamma$ -фазы, легированной марганцем, содержание которого по данным ЭДА составляет (до 10 ат. % Mn). Аналогичная структура наблюдалась и в сплаве на основе (Ti,Mn)Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в работе [135]. Анализ поверхности излома позволил обнаружить также локальные неоднородности в виде крупных (с содержанием Mn до 25,0 ат. %) и мелкозернистых (с содержанием Mn до 15,0 ат. %) включений. В условиях СВС растворимость Al в фазе Лавеса TiMn<sub>2</sub> достигает ~42,0 % при температуре около 1150 °С, что согласуется с результатами, полученными в [137].



№	O	Al	Ti	Mn
1	3,75	46,26	29,92	20,06
2	0	40,44	34,71	24,86
3	6,93	45,72	29,62	17,73
4	0	41,66	34,37	23,97
5	1,89	43,5	31,75	22,85

Рисунок 3.21 – СЭМ микроструктуры сплава (Ti+1.3Al+0.58Mn) синтезированного с относительной плотностью 0,70 методом СВС в режиме прямого нагрева: (а) микроструктура поверхности излома (б) увеличенный фрагмент, данные ЭДА, ат. %

Результаты, полученные в пункте 3.6, показали, что при небольших давлениях прессования исходных образцов синтезированный материал получается многофазным и состоит из 2-х фаз:  $Ti(Mn_{0.32}Al_{2.68})$ ,  $TiMn_{0.755}Al_{1.246}$ . Можно предположить, что формирование практически однофазного продукта в настоящей работе стало возможным благодаря дополнительному уплотнению (прессованию) образца перед СВС на прессе при высоком давлении 80 МПа. Это способствовало большему уплотнению материала, увеличению площади контактов между взаимодействующими частицами, уменьшению теплопотерь из зоны реакции, что привело к более полному реакционно-диффузионному взаимодействию.

### 3.7 СВС-прессование

Термодинамические расчеты по программе Thermo [119] показали, что наибольший тепловой эффект имеет место в слое на основе системы Ti-C и имеет адиабатическую температуру горения 2617 °С и энтальпию образования 176 кДж/моль. При горении слоя Ti-C скорее всего происходит плавление поверхностного слоя титановой подложки ( $T_{пл.}=1670$  °С) и формирование переходной зоны Ti/TiC.

Адиабатическая температура горения Ti-C намного выше температуры горения слоя Ti-Al-Mn [137] достигающей 908 °С, что также влияет на диффузионное перемешивание и формирование переходной зоны TiC/Ti-Al-Mn и обеспечивает прочное межфазное соединение между Ti-подложкой и карбидным слоем TiC.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения, синтезированных при помощи СВС-компактирования, описанном в разделе 2.13, показал (рисунок 3.22 (а)) наличие двух тройных интерметаллидных фаз  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$  с гексагональной и  $Ti_{0.25}Al_{0.67}Mn_{0.08}$  кубической структурой решётки. Наличие фона на дифрактограмме является следствием флуоресценции Mn.

На СЭМ микроструктуры, представленной на рисунке 3.22 (б), наблюдается неоднородная структура синтезированного компакта на основе Ti-Al-Mn. По мере приближения к переходной зоне можно наблюдать неполную диффузию частиц Ti

с расплавом Al с образованием кольцевидной структурой переменного состава  $Ti_xAl_yMn_z$  вокруг Ti, которая в свою очередь покрыта расплавом  $Ti_3Al$  (по результатам энерго-дисперсионного анализа), находящимся в матрице с составом близким к фазе  $Ti_{0,25}Al_{0,67}Mn_{0,08}$  по результатам РФА. Предположительно это связано с термодинамикой процесса в ходе которой из-за интенсивного охлаждения в результате теплообменом с Ti-подложкой и  $SiO_2$  диффузионное взаимодействие Mn с первоначально образующимся расплавом на основе Ti-Al не было завершено.

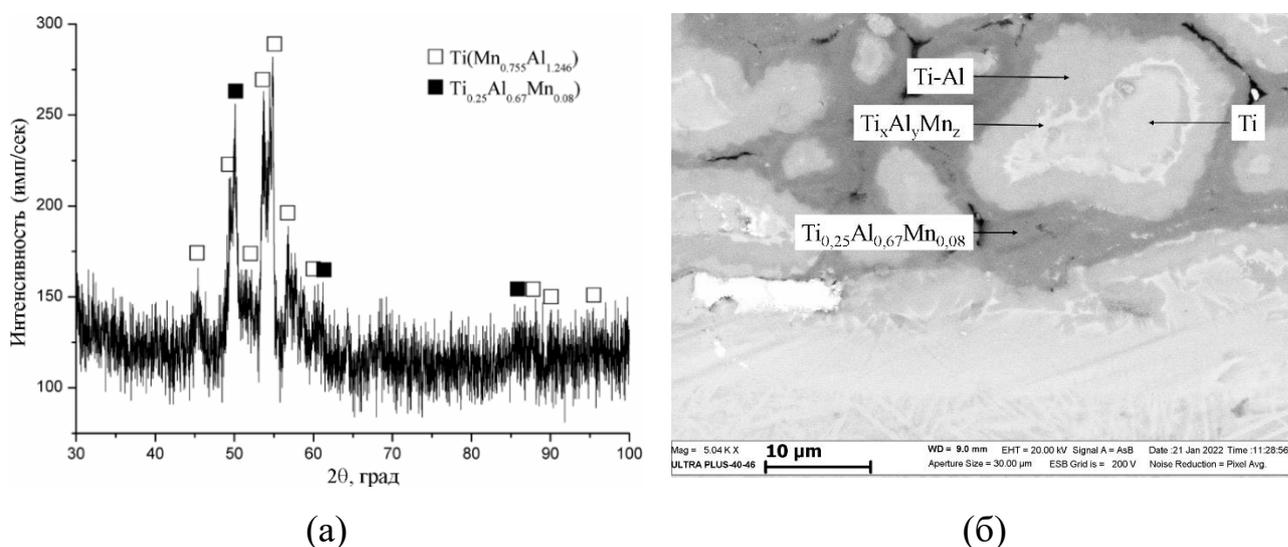


Рисунок 3.22 – Дифрактограмма сплава (а) и СЭМ микроструктуры продуктов (б) полученного методом СВС-компактирования образца на основе системы  $(Ti+1.3Al+0.58Mn)$

Согласно проведённому анализу концентрационных профилей распределения элементов, проходящих через синтезированный сплав на основе  $(Ti+1.3Al+0.58Mn)$  к Ti- подложки можно наблюдать, что по мере приближения к Ti-подложке концентрация Mn значительно снижается, что противоположно концентрации Ti которая повышается.

На рисунке 3.23 хорошо видны четыре химически различимые профили концентрационного распределения. При максимальной концентрации Ti элементы Al, Mn изменяются в противофазе к титану. Из этого следует, что происходит

неполное выравнивание по составу. Зерна марганца имеют слишком большой размер, вследствие чего не успевают полностью расплавиться, растечься и продиффундировать в соединение на основе Ti-Al образуя тройную интерметаллидную фазу.

Также из профиля можно сделать вывод, что сварное соединение между сплавом состава (Ti+1.3Al+0.58Mn) и Ti подложки состоит из соединения  $Ti_xAl$  размером 1-2 мкм.

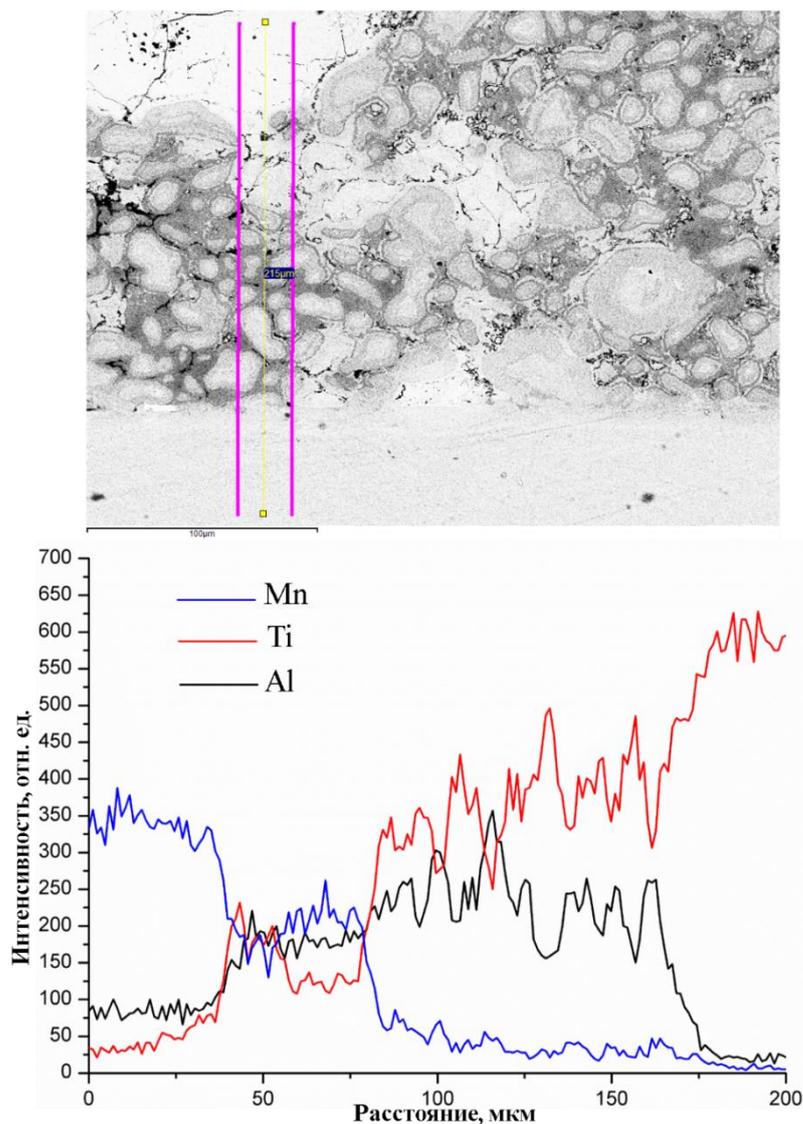


Рисунок 3.23 – СЭМ микроструктуры продуктов СВС-прессования и концентрационное распределение элементов Ti, Al, Mn в синтезированном сплаве

Синтезированный материал имеет плотность 3,8 г/см<sup>3</sup>, которая ниже теоретической 5,04 г/см<sup>3</sup>, что обусловлено открытой и закрытой пористостью образца, равной 3,0 % и 22,0 %.

Отпечатки индентора (рисунок 3.24) имеют заметно втянутые внутрь боковые стороны, что свидетельствует о достаточно высоких остаточных упругих напряжениях, которые и привели к такой форме отпечатков после снятия нагрузки на индентор. Микротвердость по Виккерсу  $H_v$  области белого цвета значения достигают  $1070 \div 1210$  МПа, серого  $10180 \div 10270$  МПа.

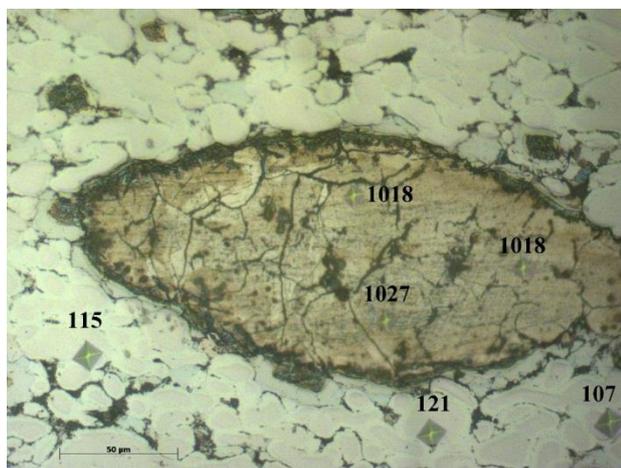
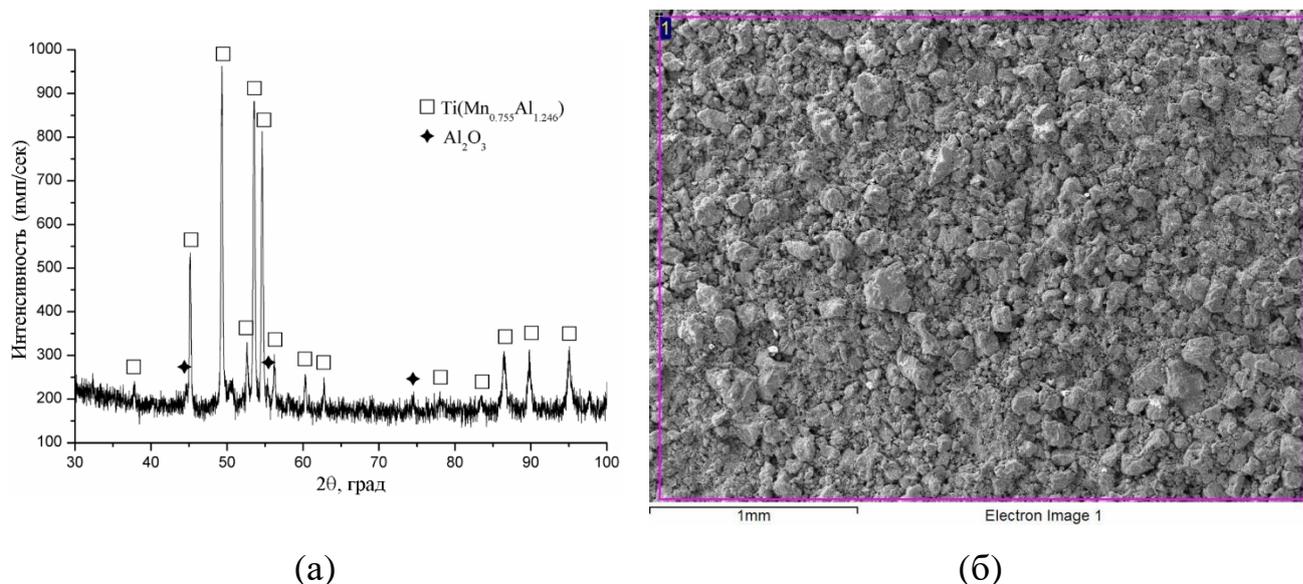


Рисунок 3.24 – Фотография микроструктура образца с отпечатками индентора Виккерса для измерения микротвердости

### **3.8 Отжиг образца, синтезированного из реакционного состава (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотностью 0,6**

С целью гомогенизации состава двухфазного сплава был проведен изотермический отжиг при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов в Ar при 3 атм. В результате отжига был получен продукт (рисунок 3.25 (а)) содержащий в своем составе только фазу Лавеса  $\text{TiMn}_{0,75}\text{Al}_{1,25}$ . Можно сделать предположение, что в процессе отжига произошло насыщение  $\tau$ -фазы  $\text{TiMn}_{0,32}\text{Al}_{2,68}$  марганцем до состава, соответствующего тройной интерметаллидной фазе Лавеса  $\text{TiMn}_{0,75}\text{Al}_{1,25}$ . Гидростатическая плотность отожжённого образца составила  $3,3\text{ г/см}^3$ , а пористость 29,0 %.

Можно предположить, что формирование однофазного продукта в одну стадию стало возможным благодаря тому, что дополнительное уплотнение образца перед проведением синтеза увеличило область контактов между частицами реагентов, что в свою очередь привело к более полному взаимодействию в процессе горения.



Ti	Al	Mn
44,35	35,80	19,85

Рисунок 3.25 – (а) Дифрактограмма сплава, (б) СЭМ микроструктуры сплава состава (Ti+1.3Al+0.58Mn) с относительной плотностью 0,6 после отжига в течение 3 часов и данные ЭДА, ат. %

### 3.9 Магнитные и электрические свойства полученных сплавов

Методика проведения магнитных исследований полученных сплавов описывалась в разделе 2.16.

#### Магнитные свойства

Для исключения влияния примесей в исходных порошках на суммарный магнитный момент синтезированного продукта, перед началом экспериментов на вибрационном магнетометре были сняты магнитные характеристики.

Как видно из таблицы 3.1. максимальная намагниченность порошков исходных элементов не превышает 0,1 эму/г, поэтому их вкладом можно пренебречь. Наибольшей намагниченностью обладает порошок Mn.

Таблица 3.1 – Параметры эксперимента, фазовый состав и намагниченность насыщения  $\sigma_s$  сплавов.

Условия эксперимента	Фазовый состав по данным РФА	$\sigma_s$ , эму/г
Предварительный прогрев образца 4 мин. при температуре 450 °С Размер частиц Mn ~ 18 мкм, Отжиг после синтеза 10 мин при 1100 °С	Ti(Mn <sub>0.755</sub> Al <sub>1.246</sub> ) Ti <sub>0.25</sub> Al <sub>0.67</sub> Mn <sub>0.08</sub>	0.628
Предварительный прогрев образца 4 мин. при температуре 450 °С Размер частиц Mn ~ 46 мкм, Отжиг после синтеза 10 мин при 1100 °С	Ti(Mn <sub>0.755</sub> Al <sub>1.246</sub> ) TiAl <sub>2,68</sub> Mn <sub>0,32</sub>	0.287
Предварительное уплотнение при давлении P=100 МПа Предварительный прогрев образца 4 мин. при температуре 450 °С Размер частиц Mn ~ 18 мкм, Отжиг после синтеза 10 мин при 1100 °С	Ti(Mn <sub>0.755</sub> Al <sub>1.296</sub> ), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.410

Для синтезированных образцов были измерены магнитные характеристики и проведен сравнительный анализ фазового состава и намагниченности насыщения  $\sigma_s$  (таблица 3.1) в зависимости от условий проведения экспериментов. Как можно видеть, наибольшая намагниченность насыщения 0.63 эму/г соответствует продукту, содержащему в своем составе фазу Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.67</sub>Mn<sub>0.08</sub>, представляющую собой твердый раствор замещения Al в TiMn<sub>2</sub>. Этот сплав был дополнительно отожжен при температуре 1100 °С в течение 10 минут. Также было обнаружено, что значения удельной намагниченности насыщения различаются для объемного и измельченного в порошок продукта синтеза (рисунок 3.26 (а)). Влияние механической обработки на магнитные характеристики измельченного синтезированного продукта также было показано в работах [138,139].

Дифференциально-термический анализ (ДТА) (рисунок 3.26 (б)), проведенный для синтезированного сплава, показал температурно-фазовую стабильность – отсутствие значительных тепловых эффектов в диапазоне 375 - 600 К и фазовых переходов. Обработка кривой ДТА позволила выделить неявный эндопик в интервале температур 410 – 460 К с экстремумом в районе ~ 430 К.

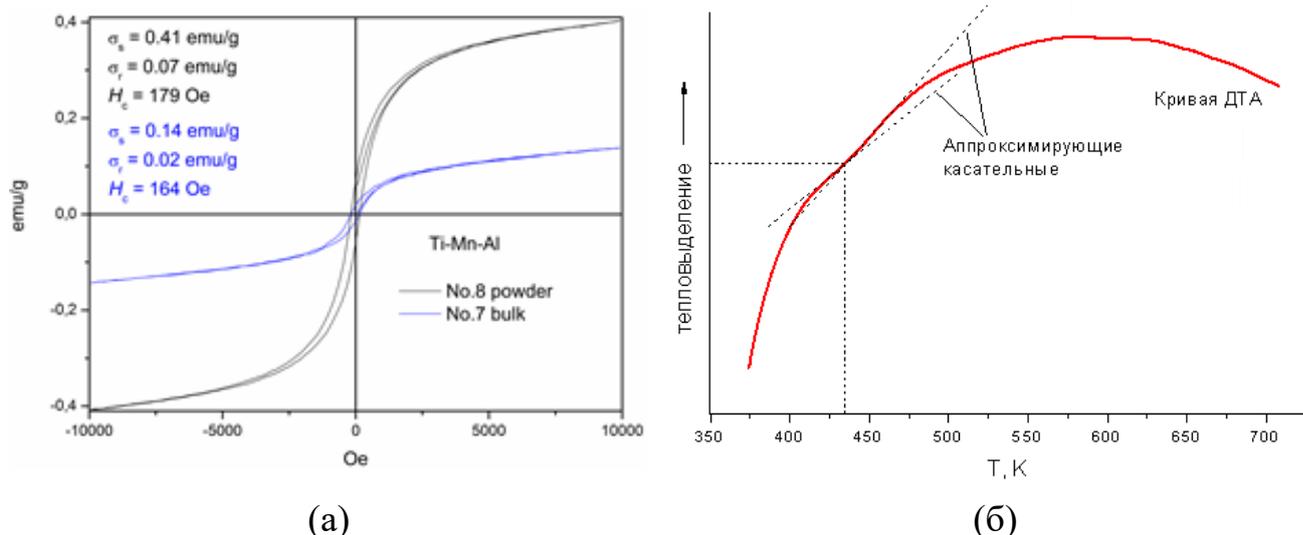


Рисунок 3.26 – (а) Магнитные характеристики для объемного и измельченного (порошка) продукта и (б) кривая ДТА образца Ti-Al-Mn при скорости нагрева 10 К/мин в интервале от 370 до 650 К

Можно предположить, что данный пик является следствием макроструктурных изменений в сплаве, связанных с увеличением давления газа, абсорбированного в порах.

#### Измерение удельного электросопротивления

На рисунке 3.27 представлена температурная зависимость электросопротивления в диапазоне температура 80-1100 К.

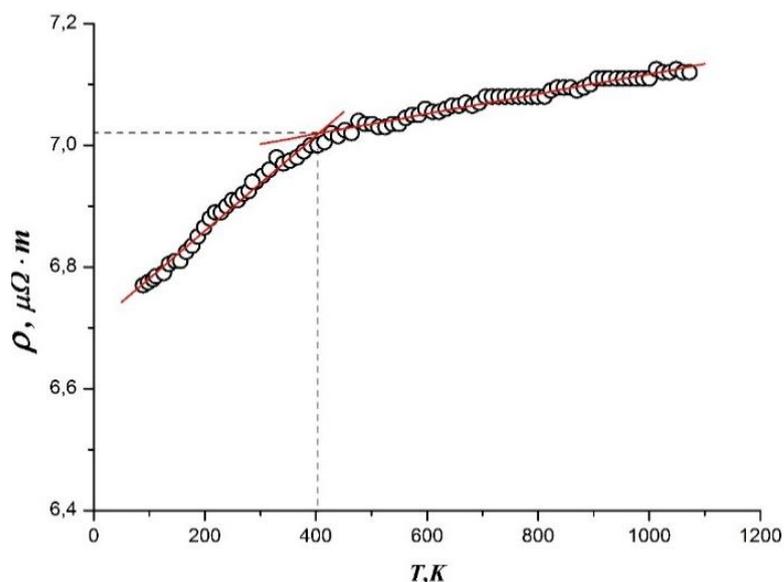


Рисунок 3.27 – Температурная зависимость электросопротивления сплава  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$

Необходимо отметить, что в процессе выполнения циклов «нагрев/охлаждение» вид кривой и числовые значения практически не меняются, что указывает на полную воспроизводимость результатов. В начале температурного интервала наблюдается незначительный рост электросопротивления, затем в районе  $\sim 400$  К кривая меняет наклон и электросопротивление имеет тенденцию к насыщению. Это изменение ТКС можно связать с вероятными структурными переходами, которые отображены на кривой ДТА (рисунок 3.26 (б)).

Значение электросопротивления при комнатной температуре составило  $6,9 \mu\Omega\cdot m$ . Общее увеличение электросопротивления не превышало  $\sim 5\%$ , что говорит о том, что удельное сопротивление очень слабо зависит от температуры, и характерно для таких термостабильных сплавов как константан (около  $59\%$  Cu;  $39 - 41\%$  Ni и  $1 \div 2\%$  Mn) и манганин (около  $85\%$  Cu;  $11,5 \div 13,5\%$  Mn и  $2,5 \div 3,5\%$  Ni).

Таблица 3.2 – Значения удельного электросопротивления  $\rho$  и ТКС для некоторых сплавов

Сплав	$\rho$ , (Ом·м)	ТКС, $K^{-1}$	Источник
TiMn <sub>0.755</sub> Al <sub>1.246</sub>	$69,0 \times 10^{-7}$	$0,236 \cdot 10^{-4}$ ( $400 \div 1100$ К)	Настоящая работа
TiMn <sub>0.755</sub> Al <sub>1.246</sub>	$69,0 \times 10^{-7}$	$1,150 \cdot 10^{-4}$ ( $80 \div 400$ К)	Настоящая работа
Нихром	$10,0 \times 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	[140]
Константан	$4,90 \times 10^{-7}$	$0,08 \cdot 10^{-4}$	[140]
Манганин	$4,82 \times 10^{-7}$	$0,02 \cdot 10^{-4}$	[140]

Такие сплавы имеют очень маленький температурный коэффициент сопротивления (ТКС) и характеризуются чрезвычайно малым изменением электрического сопротивления в диапазоне температур 400-1000 К. В таблице 3.2 приведены значения ТКС синтезированного в данной работе сплава для различных температурных интервалов в сравнении со значениями ТКС известных термостабильных сплавов.

### Выводы по Главе 3

1. Впервые методом СВС синтезирован сплав на основе фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$  (PDF 2 #76-6381, пр.гр. P63/mmc) с параметрами элементарной ячейки  $a=5.033 \text{ \AA}$ ,  $c=8.212 \text{ \AA}$ . Установлено, что однофазный сплав с содержанием фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$  98,0 мас. % формируется при относительной плотности прессования 0.7 во фронтальном режиме горения со скоростью волны 4,4 мм/с. Коэффициент температуропроводности в режиме прямого нагрева составил  $23 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  при температуре инициирования 710 °С и максимальной температурой горения 1115 °С.
2. Установлено, что увеличение относительной плотности образца с 0,6 до 0,7 приводит к формированию однофазного сплава на основе фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$ . Показано, что содержание  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$  в синтезированном материале составляет 98 мас.%. Основными вторичными фазами, располагающимися в межзеренных прослойках, являются оксид  $Al_2O_3$ .
3. Впервые методом СВС-прессования было исследовано диффузионное взаимодействие сплава на основе Ti-Al-Mn с Ti-подложкой. Тепла, выделяющегося при реакции СВС (температура горения 1100 °С), достаточно для обеспечения диффузионного взаимодействия на границе раздела слоев (Ti-Al-Mn)/Ti-подложка с образованием прочного соединения толщиной 10 мкм.
4. Магнитные измерения показали, что дополнительный отжиг и механическая обработка синтезированных продуктов увеличивают значение намагниченности насыщения. Наибольшее значение составило 0,68 эму/г.
5. Магнитные измерения показали, что дополнительный отжиг и механическая обработка синтезированных продуктов увеличивают значение намагниченности насыщения. Наибольшее значение составило 0,68 эму/г.
6. Механические свойства, такие как прочность на сжатие  $\sigma_{\text{сжатия}}$  сплава  $Ti+1.3Al+0.58Mn$ , составила  $87 \pm 9 \text{ МПа}$ . Значение микротвердости находится в диапазоне  $7,96 \pm 0,8 \text{ ГПа}$ .

7. Установлено, что химический состав, а также дополнительная термообработка и механическое воздействие (измельчение) могут влиять на магнитные характеристики сплава.

## ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА В СИСТЕМЕ Ti-Al-Si

Этот раздел диссертации посвящен комплексному исследованию тройной интерметаллидной системы Ti-Al-Si с целью получения сплава на основе  $\tau$ -фазы. Кремния, получаемого в результате вторичной переработки (например, электроники или отливок из Al-Si двигателей внутреннего сгорания легковых автомобилей), достаточно для изготовления сплавов Ti-Al-Si для замены материалов содержащих Co, W, Cr и Nb входящих в список “CRM-критические сырьевые материалы” из-за их малого количества и высокой стоимости [141]. В процессе работы были проведены многочисленные эксперименты, которые позволили глубже понять особенности образования и стабилизации  $\tau$ -фазы в различных условиях синтеза. Полученные данные свидетельствуют о том, что оптимизация технологических параметров, таких как температура, скорость нагрева и время, а также состав исходных компонентов, играет ключевую роль в достижении желаемых свойств конечного материала. Основные результаты исследований по синтезу интерметаллидных сплавов в системе Ti-Al-Si и исследованию их свойств изложены в работах [142-146].

### 4.1 Термодинамический расчет

Максимальная растворимость кремния Si в твердом алюминии Al составляет  $1,5 \pm 0,1$  % (ат.) при эвтектической температуре  $577$  °C. Растворимость алюминия Al в кремнии Si носит ретроградный характер, максимальное ее значение равно  $0,016 \pm 0,003$  % (ат.) при температуре  $1190$  °C [147]. Проведенный термодинамический анализ показал возможность протекания СВС-реакции титана, алюминия и кремния с образованием двухкомпонентных систем TiAl ( $T_{ад}=1518$  °C),  $Ti_3Al$  ( $T_{ад}=936$  °C) и TiSi ( $1843$  °C) и  $Ti_5Si_3$  ( $2402$  °C). Введение кремния в состав реакционной смеси Ti-Al до 30 ат. % повышает адиабатическую температуру горения.

Термодинамические расчеты по программе Thermo [119] показали, что наибольший тепловой эффект имеет место в слое на основе системы Ti-C и имеет адиабатическую температуру горения  $2617$  °C и энтальпию образования  $176$  кДж/моль. При горении слоя Ti-C скорее всего происходит плавление

поверхностного слоя титановой подложки ( $T_{Ti}^{пл.}=1670$  °С) и формирование переходной зоны Ti/TiC. Адиабатическая температура горения Ti-C намного выше температуры горения слоя Ti-Al-Si достигающей 1259 °С, что также влияет на диффузионное перемешивание и формирование переходной зоны TiC/Ti-Al-Si и обеспечивает прочное межфазное соединение между Ti-подложкой и карбидным слоем TiC.

#### 4.2 Реакционный состав (5Ti+12Al+3Si)

Математически было рассчитано отношение атомного содержания Si в системе Ti-Al-Si к его плотности. Данное отношение представлено на рисунке 4.1. По данным диаграммы установлено, что чем больше атомное содержание Si в системе Ti-Al-Si тем меньше его плотность.

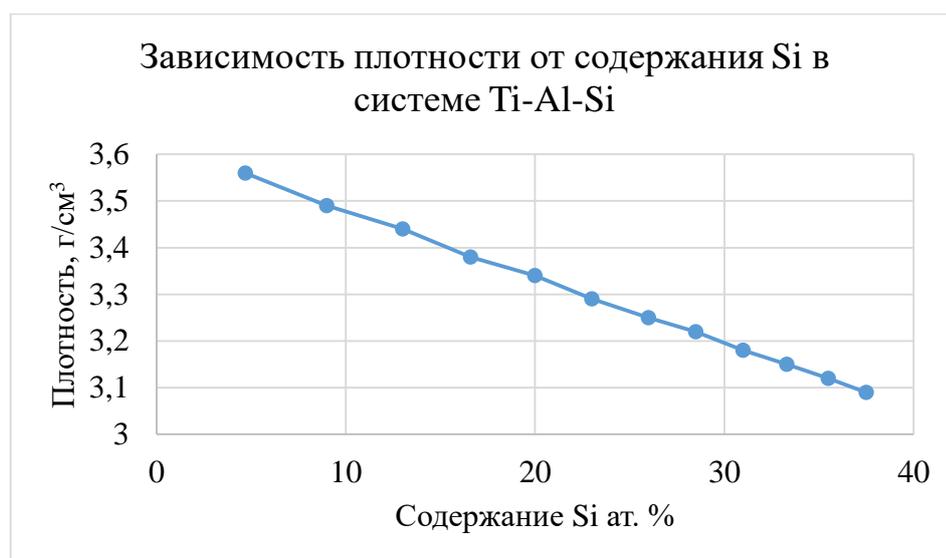


Рисунок 4.1 – Изменение плотности от содержания Si в системе Ti-Al-Si

Порошковые смеси получали сухим перемешиванием в барабанной мельнице со стальными шарами в течении 1 часа. Соотношение массы шаров диаметром 1 мм к массе порошка составляла 2,5:1, для исключения образования новых фаз и агломератов.

На рисунке 4.2 (а) представлена термограмма синтеза реакционного состава (5Ti+12Al+3Si). Согласно анализу температурного профиля синтез протекает в режиме «теплового взрыва». Температура инициирования СВС-реакции при

скорости нагрева образца  $2,7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , составляет  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а максимальная температура горения -  $1385\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

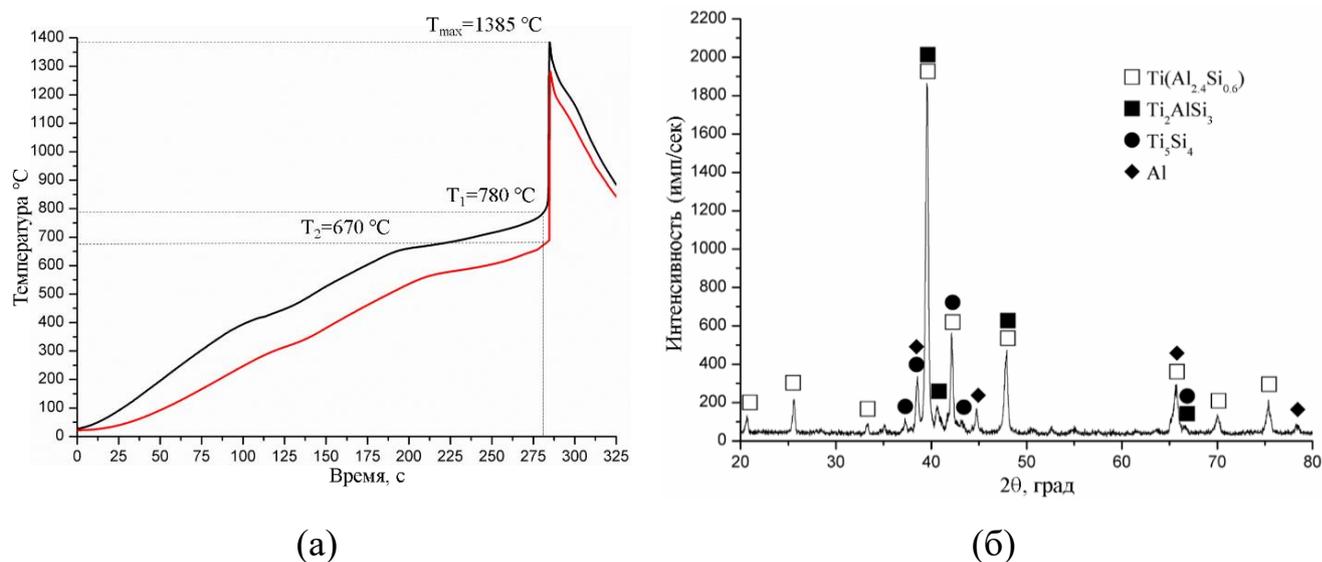
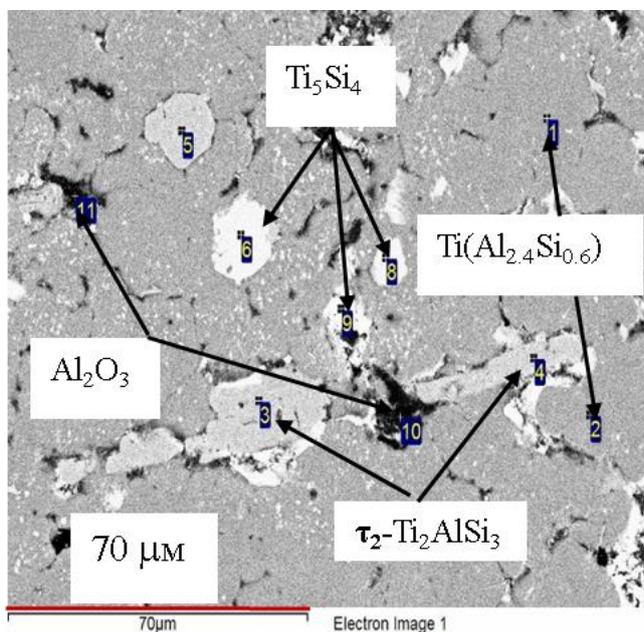


Рисунок 4.2 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма синтезированного сплава реакционного состава  $(5\text{Ti}+12\text{Al}+3\text{Si})$



№	O	Al	Si	Ti
1	0,01	62,26	12,01	25,72
2	-	62,61	11,92	25,47
3	-	17,61	48,95	33,44
4	-	17,03	49,67	33,30
5	-	17,34	48,44	34,22
6	1,07	1,02	43,74	54,17
7	1,27	1,14	43,27	54,32
8	1,32	1,35	43,36	53,97
9	71,64	5,83	1,68	2,36
10	60,56	38,71	0,40	0,33

Рисунок 4.3 – Микроструктура и результаты ЭДА синтезированного сплава состава  $(\text{Ti} - 50\text{ мас. \%}, \text{Al} - 37\text{ мас. \%}, \text{Si} - 13\text{ мас. \%})$

Рентгенофазовый анализ образца состава Ti - 37 мас. %, Al – 50 мас. %, Si – 13 мас. % показал (рисунок 4.2 (б)), что в продуктах СВС-реакции, присутствуют интерметаллидные фазы  $Ti(Al_{2.4}Si_{0.6})$ , (PDF-01-071-4039)  $Ti_2AlSi_3$ , силицид титана  $Ti_5Si_3$ , и непрореагировавший Al. Кристаллическая решётка фазы  $Ti(Al_{2.4}Si_{0.6})$  имеет тетрагональную форму с параметрами,  $a=3,80034(85) \text{ \AA}$ ,  $c=8,56866(238) \text{ \AA}$ .

Синтезированные образцы имеют неоднородную структуру с высокой остаточной пористостью, что, скорее всего, связано с примесным газовыделением, эффекта Киркендалла связанного различной скоростью взаимной диффузии в объем Ti, Si, и Al, и изменением молярного объема в процессе реакции, что также отмечалось в [23].

Устранение этого недостатка можно достичь применением дополнительного СВС-прессования/уплотнения горячего продукта синтеза [22]. Энергодисперсионный анализ синтезированного сплава состава Ti – 50 мас. %, Al – 37 мас. %, Si – 13 мас. % (рисунок 4.3) показал, что кроме обнаруженных рентгенофазовым анализом фаз в материале присутствуют вторичные фазы оксида алюминия  $Al_2O_3$  (рисунок 4.5 (точки 10,11)) и силицида титана  $Ti_5Si_4$  (рисунок 4.5 \*точки 6, 7, 8)), находящегося в основном на поверхности пор. Максимальное содержание кремния соответствует фазе  $Ti_2AlSi_3$ , зерна которой имеют пластинчатую форму (рисунок 4.5 (точки 3, 4, 5)) имеющие средний состав 17,1 ат. % Al, 49,6 ат. % Si и 33,3 ат. % Ti.

Гидростатическая плотность синтезированного сплава составила  $3,1 \text{ г/см}^3$ . Вследствие высокой остаточной открытой и закрытой пористости, синтезированные сплавы весьма хрупкие и имеют низкую прочность. Прочность на сжатие синтезированного сплава ( $5Ti+12Al+3Si$ ), имеет среднее значение 20,4 МПа. Микротвёрдость  $HV_{\mu}$  сплава лежит в диапазоне  $2070 \div 6970 \text{ МПа}$ . Большие вариации твердости могут быть связаны с замещением кремния в алюминиде титана и образованием мелких частиц силицидов титана в матрице Ti-Al [148].

### 4.3 Реакционный состав (7Ti+5Al+12Si)

В виду высокой пористости и присутствия в синтезированном сплаве (5Ti+12Al+3Si) (пункт 4.2) не прореагировавших частиц Al и наличие  $\tau$ -фазы  $Ti_2AlSi_3$ , был выбран реакционный состав (7Ti+5Al+12Si) в области существования твёрдого раствора  $Ti_2AlSi_3$ .

На рисунке 4.4 (а) представлена термограмма синтеза реакционного состава (7Ti+5Al+12Si). Синтез данного состава протекает в режиме фронтального горения со скоростью волны горения 4,2 мм/с. Температура инициирования СВС-реакции при скорости нагрева образца 3,2 °C/с, составляет 710 °C, а максимальная температура горения - 1340 °C, что ниже температуры плавления Si (1414 °C). Коэффициент температуропроводности составил  $37 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ .

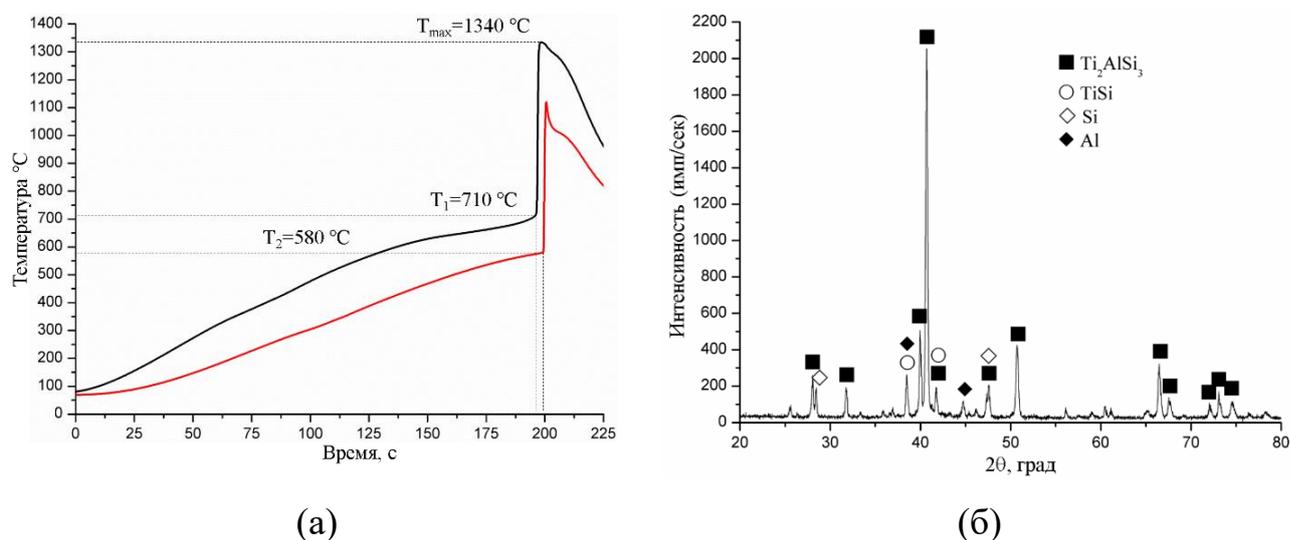


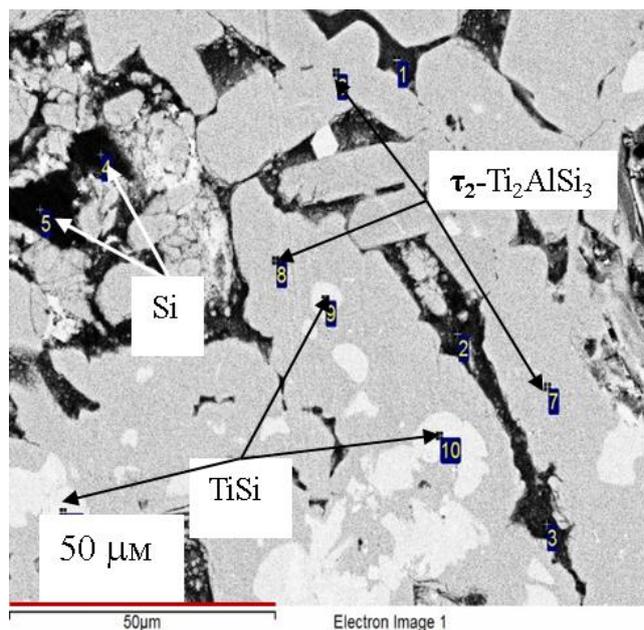
Рисунок 4.4 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма синтезированного сплава реакционного состава (7Ti+5Al+12Si)

Понижение максимальной температуры горения согласуется с результатами термодинамического расчёта (раздел 4.1), где температура горения реакционного состава (5Ti+12Al+3Si) при содержании Si менее 30 ат. %, выше температуры горения состава (7Ti+5Al+12Si), с содержанием Si 50 ат. %.

Сплав, полученный из смеси состава Ti – 41,53 мас. %, Al – 16,71 мас. %, Si – 41,76 мас. % содержит в своем составе (рисунок 4.4 (б)) основную тройную фазу  $Ti_2AlSi_3$  (PDF-00-056-1144), силицид титана TiSi и непрореагировавшие Si и Al,

причиной чего является избыток кремния Si в исходной смеси [149]. Фаза  $Ti_2AlSi_3$  обладает орторомбической структурой решёткой с параметрами,  $a=3,600(1) \text{ \AA}$ ,  $b=13,521(2) \text{ \AA}$ ,  $c=3,599(1) \text{ \AA}$  [152].

Синтезированного сплава реакционного состава  $(7Ti+5Al+12Si)$  имеет неоднородную структуру. Наблюдается высокая остаточная пористость материала. Энерго-дисперсионный анализ синтезированного сплава показал, что интерметаллидные зерна  $Ti_2AlSi_3$  (рисунок 4.5 (точки 6,7,8)) имеют включения на основе силицида кремния  $TiSi$  и  $TiSi_2$  (рисунок 4.5 (точки 9,10,11)). Между зёрнами  $Ti_2AlSi_3$  располагаются зёрна карбида кремния  $SiC$  и частицы непрореагировавшего кремния. На поверхности пор также обнаружены зёрна карбида кремния  $SiC$ . Наличие углерода объясняется загрязнением поверхности сплавом Вуда.



№	C	O	Al	Si	Ti
1	16,85	2,03	1,15	78,53	1,44
2	13,90	40,55	41,89	3,16	0,49
3	21,90	22,42	41,97	12,59	1,12
4	51,91	1,96	2,17	40,17	3,79
5	56,20	0,76	0,11	42,82	0,11
6	7,83	0,18	9,94	51,21	30,84
7	31,29	-	7,75	37,59	23,37
8	7,07	1,64	9,47	51,30	30,53
9	6,47	0,07	0,48	46,54	46,45
10	5,99	-	0,97	43,28	49,76

Рисунок 4.5 – Микроструктура и результаты ЭДА синтезированного сплава состава (Ti – 41.5 мас. %, Al – 16.7 мас. %, Si – 41.7 мас. %)

Сплав, полученный из реакционного состава  $(7Ti+5Al+12Si)$  с относительно равным весовым содержанием элементов Ti и Si (таблица 2.2) имеет плотность  $2,4 \text{ г/см}^3$  и пористость 42,7%. Предел прочности на сжатие составляет 20,7 МПа. Вследствие высокой пористости, измерить микротвёрдость не удалось.

#### 4.4 Реакционный состав (20Ti+3Al+9Si)

Из полученных результатов реакционных составов (5Ti+12Al+3Si) (Пункт 4.2) и (7Ti+5Al+12Si) (Пункт 4.3) были синтезированы сплавы с содержанием основной фазы  $\tau_1$ -Ti<sub>2</sub>AlSi<sub>3</sub>. Было установлено, в режиме прямого нагрева из реакционных составов (5Ti+12Al+3Si) и (7Ti+5Al+12Si) с содержанием Al более 15 ат. % образуются многофазные системы с высокой остаточной пористостью. Как упоминалось ранее (Пункт 1.5.2) в системе Ti-Al-Si существует область образования твёрдого раствора замещения на основе фазы  $\tau_2$ -Ti<sub>5</sub>Si<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub> с содержанием Al менее 15 ат. %.

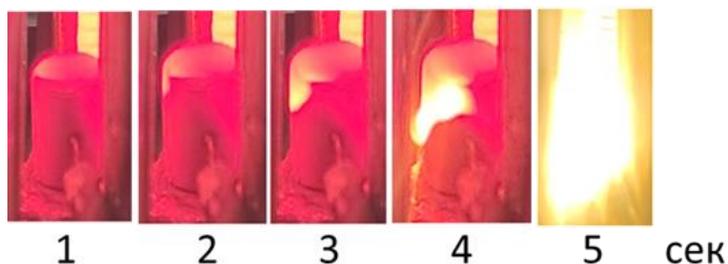


Рисунок 4.6 – Последовательность кадров видеозаписи фронта горения образца реакционного состава (20Ti+3Al+9Si)

На рисунке 4.6 представлена последовательность кадров видеозаписи горения образца реакционного состава (20Ti+3Al+9Si). Температура инициирования СВС-реакции при скорости нагрева образца 3,16 °C/с, составляет 770 °C, а максимальная температура горения - 1770 °C, что выше температуры плавления Si (1414 °C) (рисунок 4.7). Из результатов термограмм синтез приведённого реакционного состава протекает в режиме «теплового взрыва».

Стоит отметить, что в зависимости от состава меняется время нагрева образца до момента инициирования СВС-реакции. Для состава 37 Ti - 50 Al - 13 Si (мас. %) время нагрева составляет  $t_1=280$  сек, для состава 74,1 Ti - 6,3 Al - 19,6 Si (мас. %)  $t_2=196$  сек, а для состава 41,53 Ti - 16,71 Al - 41,76 Si (мас. %)  $t_3= 193$  сек. Скорее всего это может быть связано с теплопроводностью образцов различного состава (таблица 4.1), морфологией исходных реагентов и скоростью прогрева их

до момента инициирования реакции. Полученный результат требует дополнительного изучения.

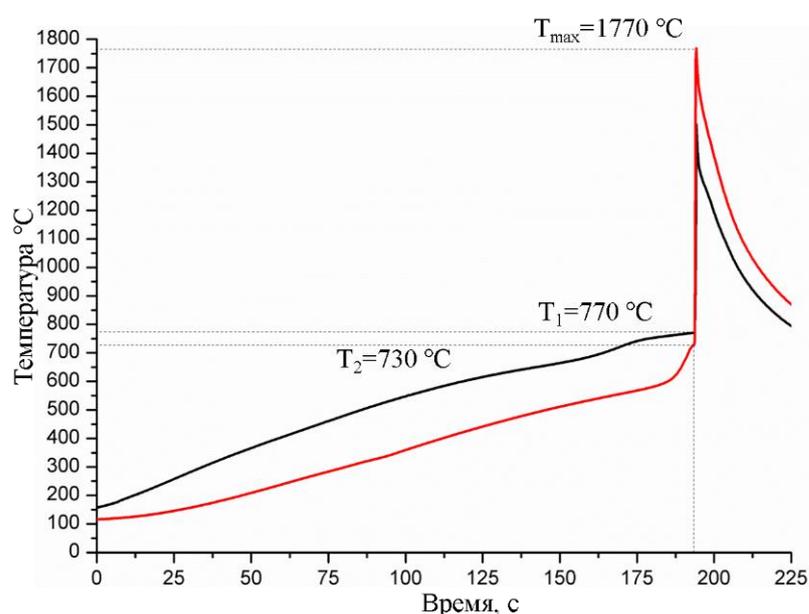


Рисунок 4.7 – Термограмма синтеза реакционного состава (20Ti+3Al+9Si)

Таблица 4.1 Теплофизические свойства исходных смесей.

Элемент	Характеристика	227 °C	427 °C	627 °C	Ссылка
Ti	С <sub>p</sub> , Дж/кг К	576	637	647	[149]
	λ, Вт/м К	19,7	19,8	19,8	
Al	С <sub>p</sub> , Дж/кг К	991	1091	1228	[150]
	λ, Вт/м К	235	224	217	
Si	С <sub>p</sub> , Дж/кг К	837	885	914	[151]
	λ, Вт/м К	76,2	50,8	35,9	

Подход, основанный на анализе теплопроводности, спрессованных металлических порошковых материалов, подобии их механических и теплофизических свойств, а также использовании результатов контактной теории прессования был использован для СВС-систем в [150].

Синтезированный сплав состава Ti – 74,1 мас. %, Al – 6,3 мас. %, Si - 19.6 мас. % по результатам РФА (рисунок 4.8) является однофазным, основным продуктом реакции является фаза Ti<sub>20</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>9</sub>, (PDF-01-079-2701) которая впервые

описана в [153] Кристаллическая решётка системы  $Ti_{20}Al_3Si_9$  имеет гексагональную форму,  $a=7,493 \text{ \AA}$ ,  $c=5,175 \text{ \AA}$ , что полностью совпадает с результатами, полученными ранее в [154].

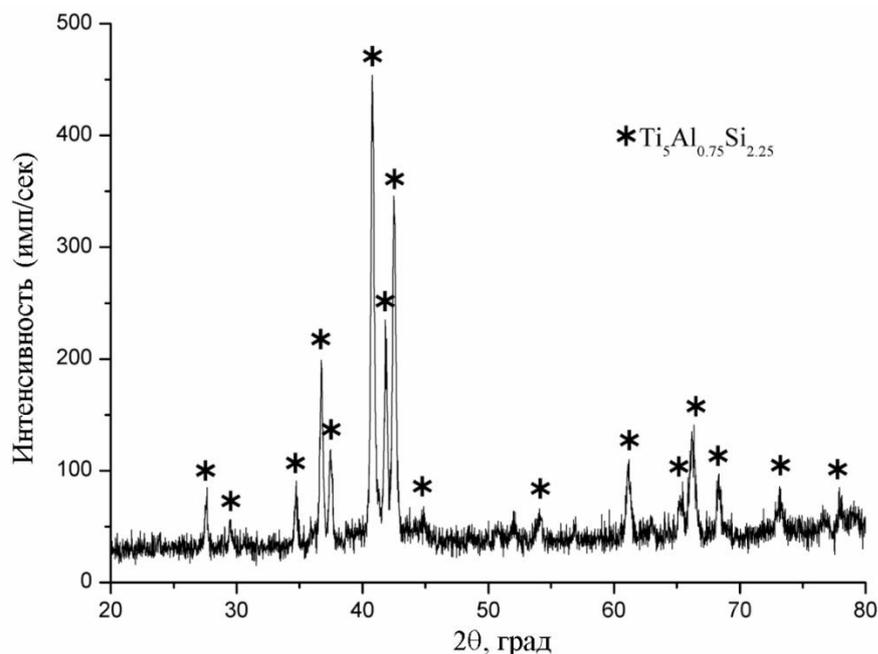
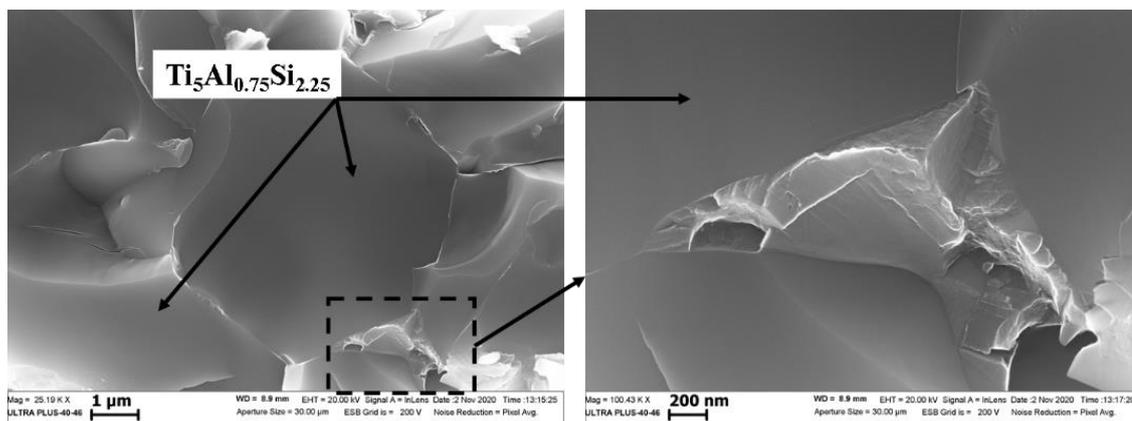


Рисунок 4.8 – Дифрактограмма сплава состава (20Ti+3Al+9Si)

Синтезированный сплав состава (20Ti+3Al+9Si) имеет высокую остаточную пористость с размерами макропор и полостей сферической формы от 200 до 1500 мкм. На рисунке 4.9 представлена микроструктура поверхности излома сплава (20Ti+3Al+9Si) состава (Ti - 74.1 мас. %, Al - 6.3 мас. %, Si - 19.6 мас. %). Поверхность излома соответствует хрупкому внутризеренному характеру разрушения с однородной плотноупакованной микроструктурой.

Поверхности скола плоские и гладкие. Наблюдаются относительно ровные участки разрушения, ориентационно не связанные с плоскостями скола. Наряду с признаками хрупкого разрушения имеет признаки пластической деформации.

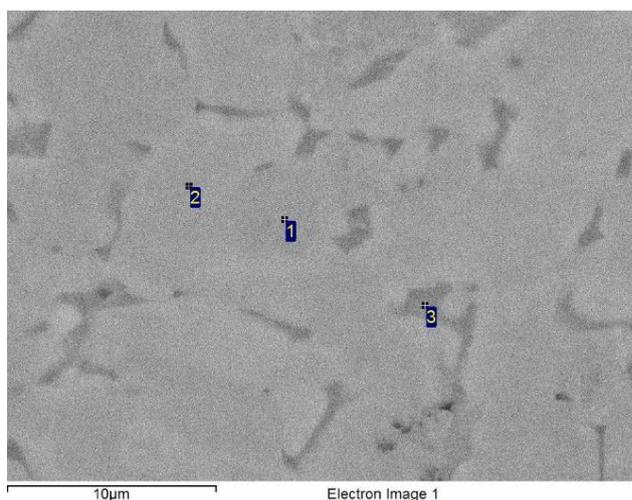


(a)

(б)

Рисунок 4.9 – Фотографии микроструктуры (а) поверхности излома и (б) увеличенного фрагмента скола сплава состава (20Ti+3Al+9Si) синтезированного в аргоне 1 атм

Энерго-дисперсионный анализ, синтезированный образца (Ti – 74,1 мас. %, Al – 6,3 мас. %, Si – 19,6 мас. %), содержащий наибольшее количество Ti показал, что основной данного сплава являются глобулярные частицы размером около 8-10 мкм, состав которых соответствует фазе  $Ti_5Al_{0,75}Si_{2,25}$  окруженные матрицей на основе  $TiAl_x$  переменного состава (рисунок 4.10 (точки 3)).



№	Al	Si	Ti
1	8,03	29,73	62,24
2	7,43	30,44	62,13

Рисунок 4.10 – Данные ЭДА сплава состава (20Ti+3Al+9Si) полученного методом СВС в атмосфере аргона 1 атм

Интерметаллидный сплав  $Ti_{20}Al_3Si_9$  имеет прочность на сжатие 19,0 МПа и среднее значение микротвёрдости  $HV_{\mu}$  10690 МПа. В работе [148] близкие значения показателя имел силицид титана в тройном интерметаллиде  $TiAl_{20}Si_{20}$ . Гидростатическая плотность образца составила  $2,3 \text{ г/см}^3$ , что сильно отличается от теоретической плотности  $3,68 \text{ г/см}^3$  ввиду его высокой пористости - 41,5%.

На основе приведённых выше результатов можно сделать вывод о том, что наиболее успешно удалось синтезировать сплав состава  $(20Ti+3Al+9Si)$ . Можно предположить следующий механизм формирования данного сплава. При повышении температуры происходит твердотельная диффузия кремния Si в титан Ti. Согласно равновесной фазовой диаграмме при твердотельной диффузии Si в Ti первой образуется фаза  $Ti_3Si$ , затем следуют фазы  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$ . Однако, фаза  $Ti_3Si$  является нестабильной при температурах выше  $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ , так она распадается на  $\beta$ -Ti и  $Ti_5Si_3$ . Поэтому, скорее всего инициирование СВС-реакции происходит при температуре, при которой образуется жидкая фаза алюминия Al, который плавиться и смачивает частицы титана Ti и Si. Титан, растворяясь в расплаве Al, приводит к образованию интерметаллидной фазы  $TiAl_3$ . Титан Ti также с большей вероятностью реагирует с Si с образованием интерметаллических соединений Ti-Si. В двойном соединении  $TiAl_3$  вплоть до 15 ат. % происходит замещение алюминия Al кремнием Si в решётке  $TiAl_3$  с образованием тройного интерметаллида  $Ti(AlSi)_3$ . При насыщении  $TiAl_3$  атомами Si на поверхности  $Ti(Al,Si)_3$  создается высокая концентрация атомов Si, Ti и расплава Al, что приводит к образованию  $\tau_2$ -фазы  $Ti(Al_xSi_{1-x})_2$ . В нашем случае в богатом титановом угле соотношение исходных компонентов в смеси состава 74,1Ti-6,3Al-19,6Si (мас. %) [142] приводит к формированию термодинамически стабильной фазы  $Ti_5Al_{0,75}Si_{2,25}$ , что скорее всего является следствием полной растворимости атомов Si в соединении  $TiAl_3$  [155].

#### 4.5 СВС-прессование

На рисунке 4.11 представлена микроструктура и характеристическое распределение элементов Ti, Al, Si и C в синтезированном сплаве. Имеет место прочный контакт между слоями и отсутствие каких-либо дефектов (пор, трещин).

Этот факт свидетельствует о высоком качестве диффузионного взаимодействия элементов между слоями.

Согласно проведенному энерго-дисперсионному анализу, 1-слой соответствует сплаву на основе основной фазы  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  (PDF-01-079-2701) с гексагональной плотноупакованной решеткой, кроме того, присутствует вторичная упорядоченная фаза со сверхструктурой  $D0_{19}$   $Ti_3Al$  (PDF 52-859), обладающей ГПУ кристаллической решеткой (пространственная группа  $R\bar{6}3/mmc$ ). Содержание основной фазы (рассчитанное по методу Ритвельда)  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  составило 87 мас. %, содержание фазы  $Ti_3Al$  - 13 мас. %. 2-слой представляет собой карбид титана, соответствующий составу  $TiC_{0.66}$  (кубической структуры  $Fm\bar{3}m$ ). 3-слой соответствует подложке из  $Ti$  титановой фольги. Переходные зоны между слоями очень узкие и не превышают 10-15 мкм.

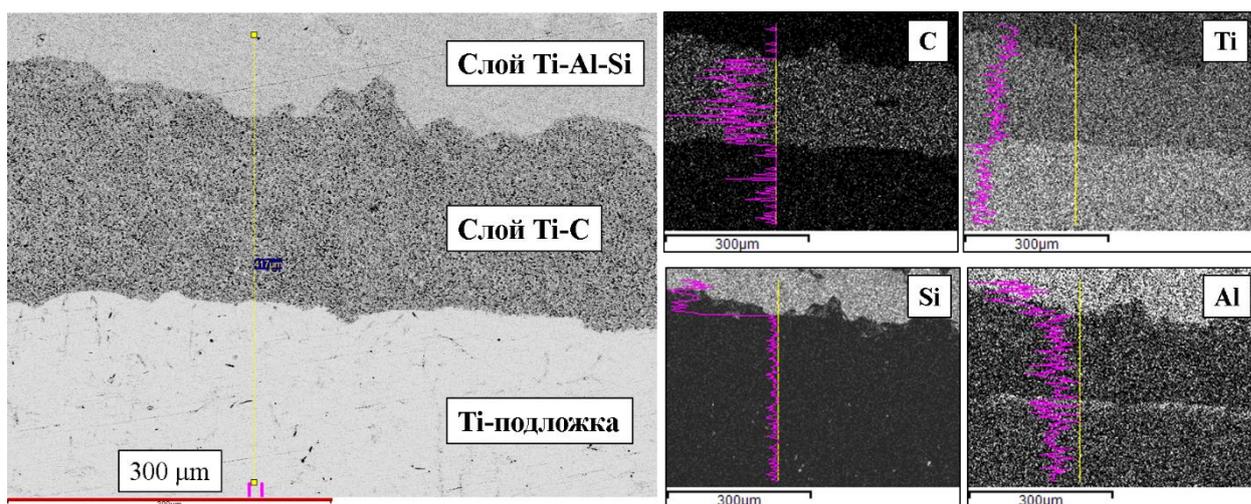


Рисунок 4.11 – Фотографии микроструктуры и характеристическое распределение элементов  $Ti$ ,  $Al$ ,  $Si$  и  $C$  в синтезированном сплаве

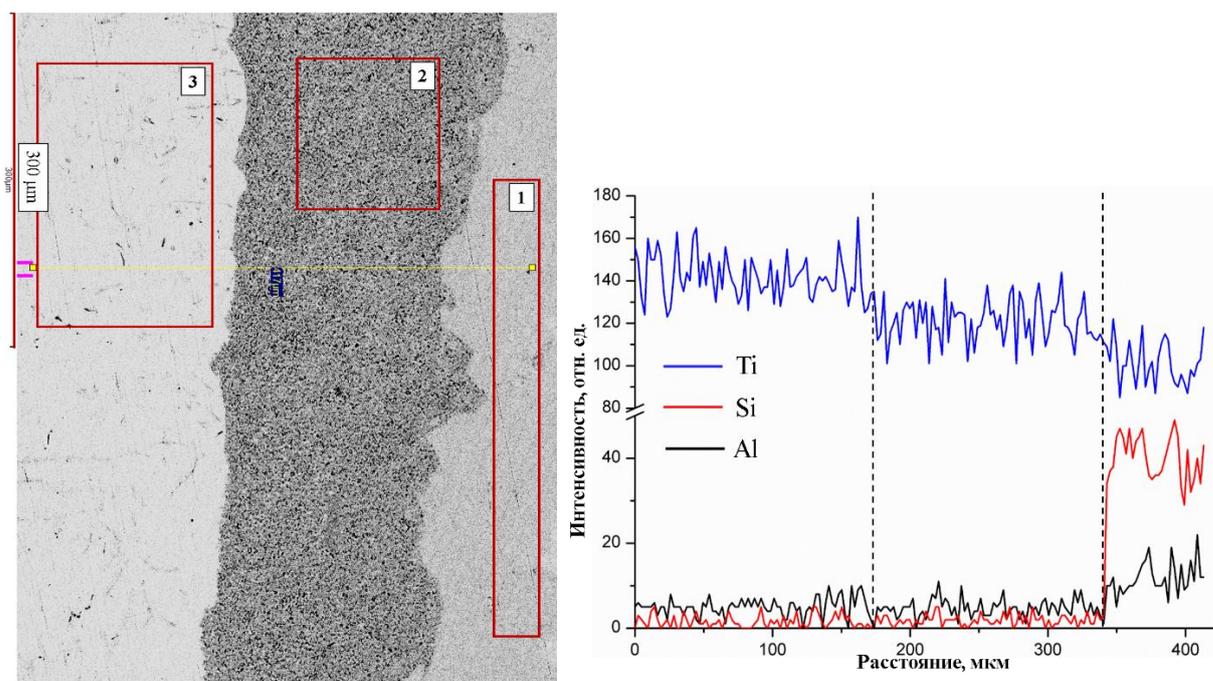
На концентрационных профилях распределения элементов между слоями (рисунок 4.12) заметно незначительное увеличение концентрации алюминия в приграничной области между слоями  $Ti/TiC$ , что вызвано плавлением титановой фольги в результате тепловыделения в процессе реакции в слое  $Ti-C$ .

Наблюдается диффузия  $Al$  в титановую подложку через слой  $Ti-C$ . При этом глубина диффузии  $Al$  в  $Ti$ -подложку невелика  $\sim 30$  мкм. Концентрация кремния

при переходе из слоя Ti-Al-Si в Ti-C резко падает и остается на нулевых значениях и в слое титановой подложки.

На рисунке 4.13 представлены данные анализа микроструктуры в области соединения (переходной зоны) реакционной таблетки с титановой подложкой и концентрационный профиль распределения элементов Ti, Al и Si.

Анализ показал, что на границе раздела Ti-подложки и слоя Ti-Al-Si, в результате взаимодействия сформировалось сварное соединение (переходная зона) толщиной 1-2 мкм. Тепло, выделившееся в результате экзотермической химической реакции в реакционные таблетки в результате СВС-синтеза, способствует протеканию процессов реакционной диффузии в Ti – подложке и слоя Ti-Al-Si.



№	C	Al	Si	Ti	Фаза
1	3,92	8,08	26,22	61,78	Ti <sub>5</sub> Al <sub>0,75</sub> Si <sub>2,25</sub>
2	39,23	1,99	0,46	58,32	TiC <sub>0,66</sub>
3	6,14	2,99	0,27	90,6	Ti(подложка)

Рисунок 4.12 – Концентрационный профиль распределения элементов между слоями и данные ЭДА, ат. %

Концентрационные профили распределения Ti и Al в области переходной зоны имеют плавное незначительное изменение концентрации. Концентрация же Si заметно падает при переходе из слоя Ti-Al-Si в Ti-подложку, что может говорить о прочной химической связи в образовавшемся силициде титана.

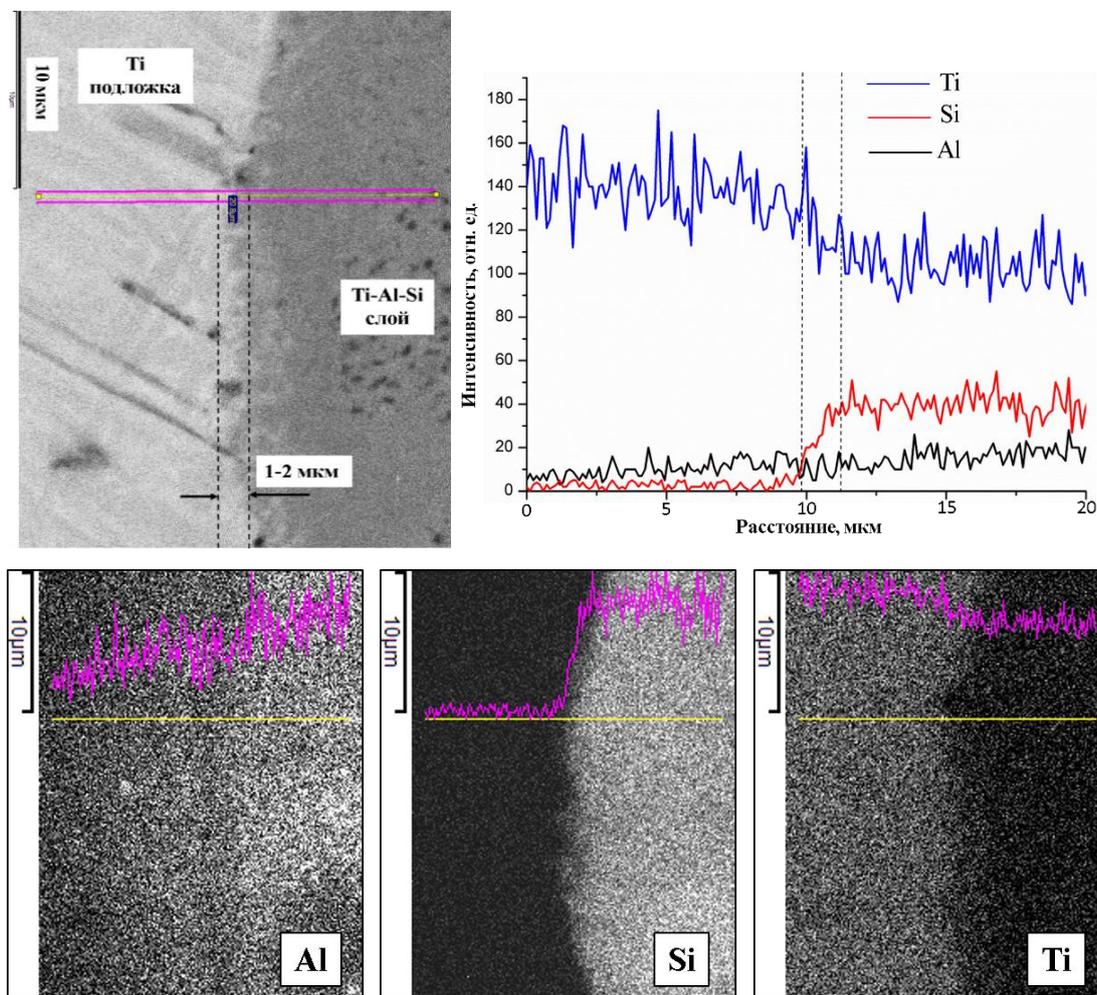


Рисунок 4.13 – Концентрационный профиль распределения элементов между слоями и характеристическое распределение элементов Ti, Al, Si в синтезированном сплаве

Учитывая, что растворимость Si в Ti составляет менее 0,7 ат. % при температуре 800 °С, 3,35 ат. % при температуре 1000 °С и 5,0 ат. % при температуре 1200 °С можно предположить, что с ростом температуры СВС-реакции происходит твердотельная диффузия Si в Ti. Согласно равновесной фазовой диаграмме при твердотельной диффузии Si в Ti первой образуется фаза

$Ti_3Si$ , затем следуют фазы  $Ti_5Si_3$  и  $TiSi_2$ . Фаза  $Ti_3Si$  является нестабильной при температурах выше  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  и распадается на  $\beta$ -Ti и  $Ti_5Si_3$ . Инициирование СВС-реакции происходит при температуре образования жидкой фазы Al, которая смачивает частицы титана Ti и Si. Растворение  $\beta$ -Ti в расплаве Al, приводит к образованию интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$ . Образование этой фазы возможно, поскольку соединение  $Ti_3Al$  образуется при температуре  $1125\text{ }^\circ\text{C}$  по реакции  $(\beta\text{-Ti}) \leftrightarrow Ti_3Al$ , которая соответствует температуре горения в данной системе [147]. Формирование фазы  $Ti_5Al_{0,75}Si_{2,25}$  происходит на основе фазы  $Ti_5Si_3$  с замещением кремния алюминием и образованием  $(TiSi)Al$ . Присутствие же фазы  $Ti_3Al$  обусловлено избыточным содержанием алюминия в реакционной смеси, который вступает в реакцию с недореагировавшим титаном (рисунок 4.14).

При повышении температуры происходит твердотельная диффузия кремния Si в титан Ti. Формирование тройной фазы происходит на основе фазы  $Ti_5Si_3$  с замещением кремния алюминием и образованием  $(TiSi)Al$ .

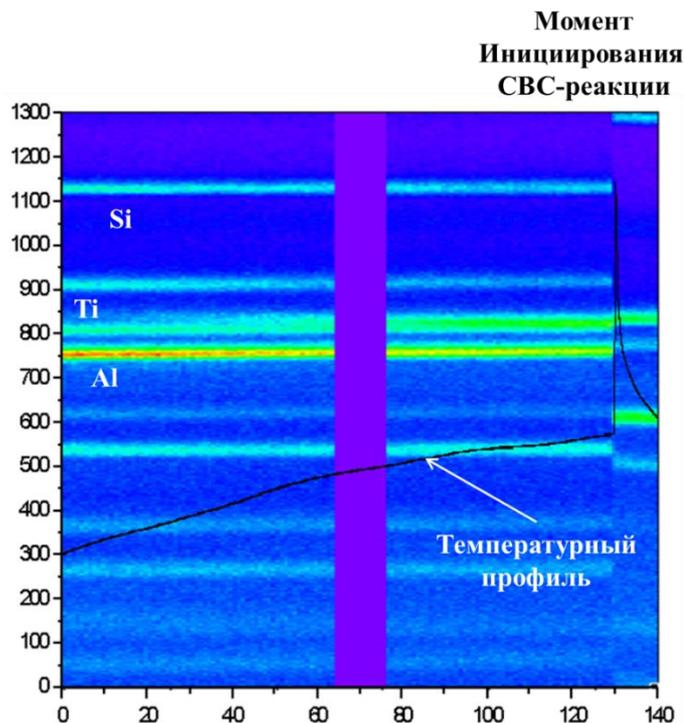


Рисунок 4.14 – Время-разрешающая рентгеновская дифракция образца реакционного состава  $(20Ti+3Al+9Si)$

Присутствие фазы  $Ti_3Al$  обусловлено избыточным содержанием алюминия в реакционной смеси, который вступает в реакцию с недореагировавшим титаном  $Ti$ . Поскольку соединение  $Ti_3Al$  образуется при температуре  $1125\text{ }^\circ\text{C}$  по реакции  $(\beta-Ti) \leftrightarrow Ti_3Al$ , которая соответствует температуре горения в данной системе.

#### 4.6 Времяпролетная масс – спектрометрия

Химический элементный состав поверхности синтезированного сплава, а также ионное картирование определяли с помощью метода времяпролетной масс-спектрометрии на вторично-ионном масс-спектрометре TOF-SIMS.5, (раздел 2.15) Спектрометр работал с двумя ионными пучками – импульсный пучок ионов  $Bi^+$  с энергией 25 кэВ использовался для анализа, а послойное распыление образца проводилось ионами  $O_2^+$  с энергией 2 кэВ. Перед исследованием проводилась предварительная очистка с помощью ионного травления кислородом в течение 15 с. Ток ионов кислорода был порядка 120 нА, пучок разворачивался в растр по площади  $500 \times 500$  мкм. Измерялась интенсивность различных атомарных и кластерных вторичных ионов положительной полярности. В качестве характеристических вторичных ионов для исследуемых образцов выбирали вторичные атомарные ионы  $Ti^+$ ,  $Si^+$ ,  $Al^+$  и кластерные ионы  $SiTi^+$  и  $TiAl^+$ .

Результаты ионного картирования, полученные с помощью времяпролетной масс-спектрометрии, показали однородное распределение ионов титана, алюминия и кремния на поверхности образца (рисунок 4.15 (а)), что также подтверждает гомогенность синтезированного продукта по глубине травления (рисунок 4.15 (б)).

Микрофотография поверхности синтезированного образца после ионного травления кислородом представлена на рисунке 4.15. Поверхность зерен после травления характеризуется наноразмерным рельефом, который может быть обусловлен тем, что, в кристаллитах присутствуют ориентированные кристаллографические плоскости, участки, содержащие структурные дефекты, приграничные области, характеризуются разными коэффициентами распыления. Наиболее сильно вытравившись межфазные границы.

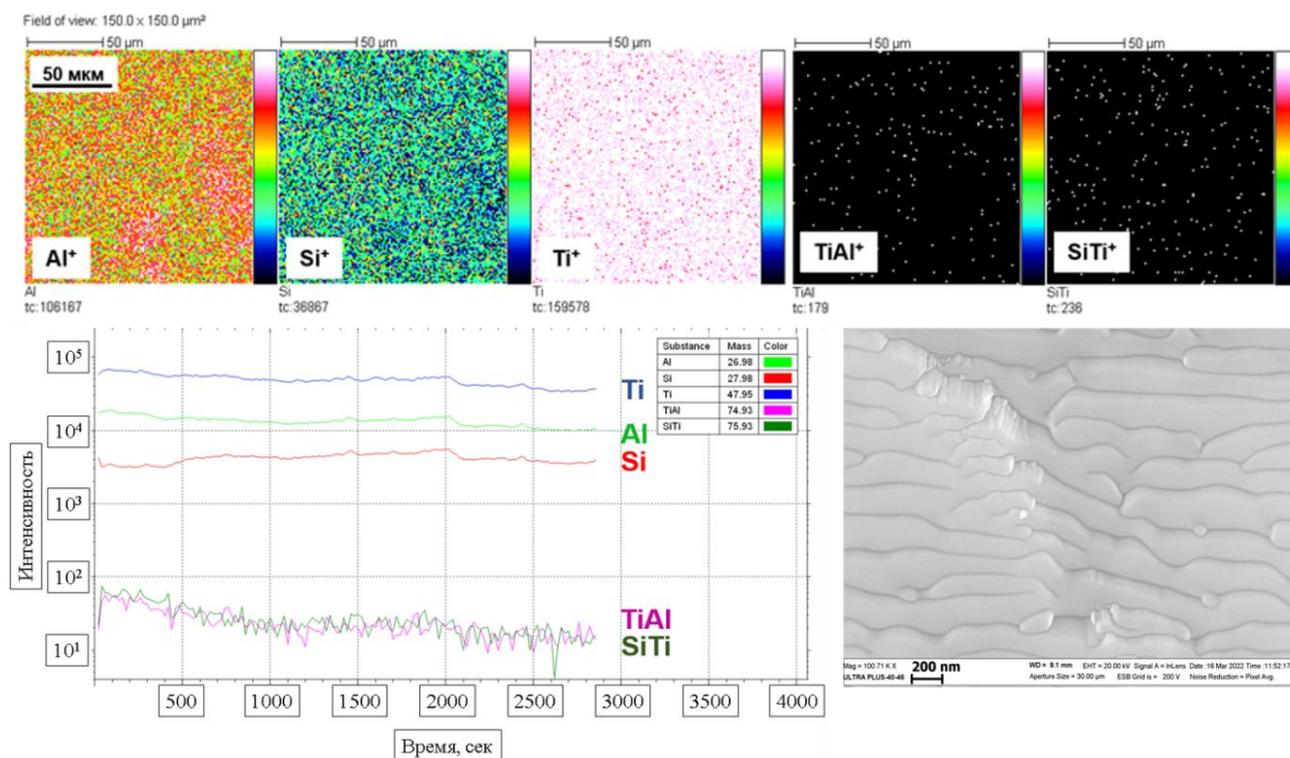
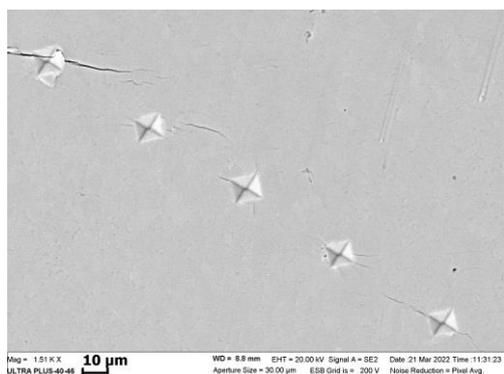


Рисунок 4.15 – Распределение ионов и кластерный ионов, концентрационные ионные профили травления кислородом, и микроструктура после травления кислородом сплава (20Ti+3Al+9Si)

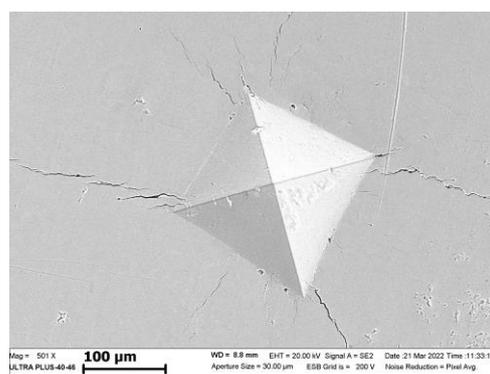
#### 4.7 Физико-механические свойства сплава

Одним из основных факторов, ограничивающих более широкое применение сплавов Ti-Al-Si, является их низкая вязкость разрушения при комнатных температурах из-за отсутствия области пластической деформации на кривой деформации [152].

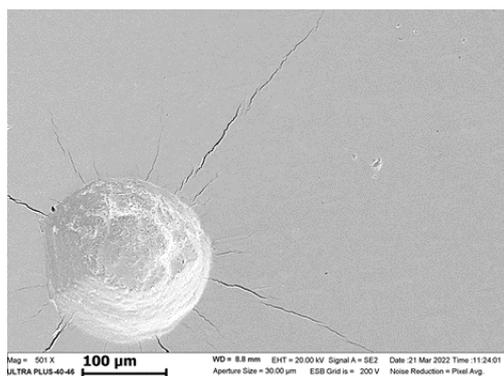
Микротвёрдость синтезированного компактированного образца имеет среднее значение  $9905 \pm 450$  МПа. Высокие значения микротвердости синтезированного тройного сплава указывает на значительное его упрочнение по сравнению с двойными интерметаллидными сплавами. Твёрдость алюминида титана TiAl [156] достигает 5300 МПа. Большие различия в твёрдости фазы алюминида обусловлены замещением кремния в алюминиде титана и образованием мелких частиц исходной матрицы силицида титана.



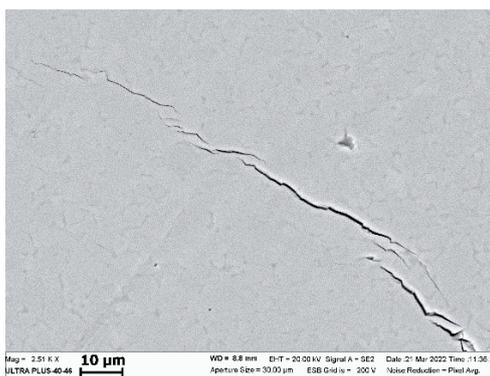
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 4.16 – Микрофотографии отпечатков индентора после измерения (а) микротвердости  $H_\mu$ , (б) макротвердости по Виккерсу HV, (в) макротвердости по Роквеллу HRA и (г) увеличенный фрагмент распространения трещины в слое на основе Ti-Al-Si

Микротвердость  $H_\mu$  синтезированного градиентного материала представлена в таблице 4.2. Самая высокая микротвердость около 12,3 ГПа соответствует слою на основе *Ti-C*, микротвердость в титановой подложке равна 4,1 МПа. Микротвердость слоя на основе *Ti-Al-Si* составляет около 10,1 ГПа.

Таблица 4.2 – Значения микротвердости в слоях

Слой	Микротвердость, $H_\mu$ ГПа	Коэффициент трещиностойкости, $K_{Ic}$ МПа м <sup>1/2</sup>
Ti-Al-Si	10,1	5,1-5,7 (настоящая работа)
Ti-C	12,3	2,5-4,3 [155]
Ti подложка	4,1	50-55 [156]

При внедрении индентора в слой на основе Ti-Al-Si в углах отпечатка пирамиды Виккерса в области максимальных растягивающих напряжений образовались радиальные трещины (рисунок 4.16 (а,б)). Аналогичное трещинообразование происходит и при внедрении индентора Роквелла (рисунок 4.16 (в)). Наблюдается образование магистральных, сопутствующих трещин и их ветвление, а также слияние трещин с микронеоднородностями и дефектами структуры (рисунок 4.16 (г)). Одной из причин являются микропоры, оказывающей влияние на процесс распространения трещин [156]. Прямолинейный характер распространения трещин указывает на высокую хрупкость материала. Обращает на себя внимание тот факт, что трещины распространяются как через зерна, так и огибают их. Рассчитанный по методу Палмквиста [157] для слоя на основе Ti-Al-Si коэффициент трещиностойкости  $K_{1c}$  равен 5,1-5,7 МПа·м<sup>1/2</sup>. Измерения проводились при нагрузке на индентор 100 грамм по формуле (1)  $K_{1c}$ .

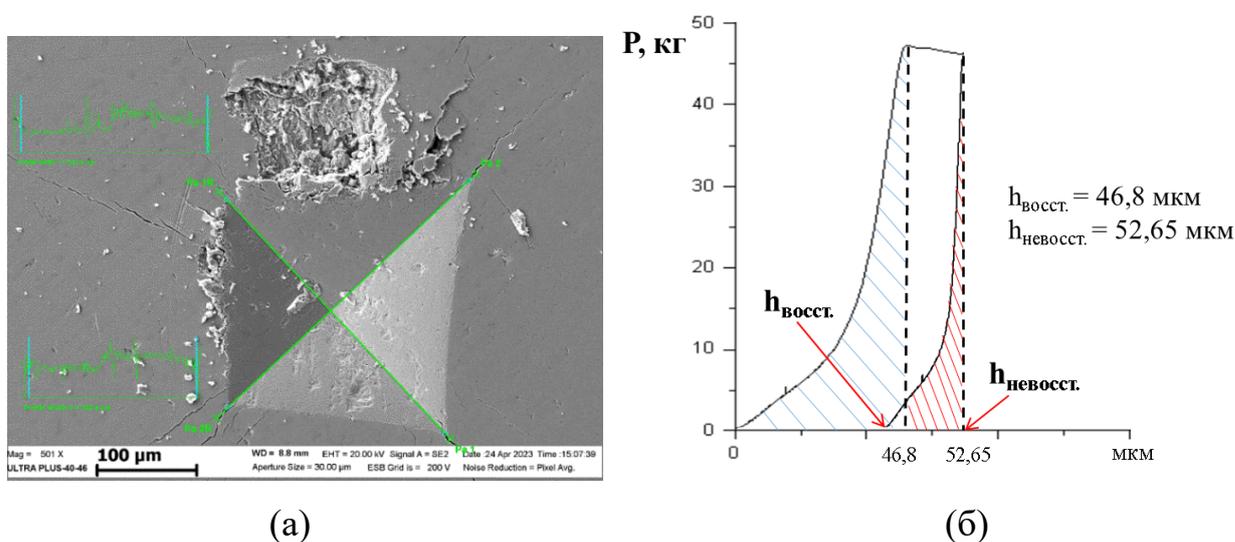


Рисунок 4.17 – (а) Микрофотографии отпечатков индентора HV и (б) диаграмма вдавливания индентора HV в сплав Ti<sub>20</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>9</sub>

Для сравнения полученного значения трещиностойкости можно привести следующие результаты. Согласно [156] коэффициент трещиностойкости сплавов на основе Ti-Al-Si может достигать значений от 0,7 до 1,7 МПа м<sup>1/2</sup> при том, что

силицид  $Ti_5Si_3$  обладает  $K_{Ic} = 7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . В работе [17] отмечается, что материалы на основе  $Ti-Al_3Ti$  с объемной долей фазы  $Al_3Ti$ , равной 86, 80 и 65 %, характеризуются высокими значениями трещиностойкости на уровне 15, 23 и 29  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  соответственно.

Таблица 4.3 – Механические свойства сплава  $Ti_{20}Al_3Si_9$

<b>Механические свойства сплава <math>Ti_{20}Al_3Si_9</math></b>	
Величина пластической деформации $\epsilon_{пл.}$ , %	89
Величина упругой деформации $\epsilon_{упр.}$ , %	11
Работа пластической деформации $A_{пл.}$ , Дж	0,65
Работа упругой деформации $A_{упр.}$ , Дж	0,064
Восстановленная твёрдость $HV_{восс.}$ , МПа	8150±2420
Невосстановленная твёрдость $HV_{невосс.}$ , МПа	6300±615
Коэффициент трещиностойкости $K_{Ic}$ , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	5,1÷5,7

Результаты измерения коэффициента трещиностойкости  $K_{Ic}$  зависят от размера и направления движения трещин, пор, межфазных превращений, величины нагрузок в материале.

При внедрении индентора  $HV$  величина общей деформации под индентором постоянна и равна 8% деформации растяжения.

#### **4.8 Селективное лазерное плавление порошка сплава $Ti_{20}Al_3Si_9$ синтезированного методом СВС**

На рисунке 4.18 (а) представлены полученные изделия из СВС-порошка  $Ti_{20}Si_3Al_9$ , представляющие собой наплавки квадратного сечения размером 1мм x 1 мм на титановую подложку. Получено 5 образцов в соответствии с режимами обработки. На поверхности всех образцов наблюдаются линии лазерного сканирования шириной около 200 мкм (рисунке 4.18 (б)). Края образцов заметно оплавлены.

Следов нерасплавленного порошка, а также границ слоев не наблюдается, что говорит о правильном выборе режимов спекания, позволяющих проплавливать порошок по всей глубине каждого слоя.

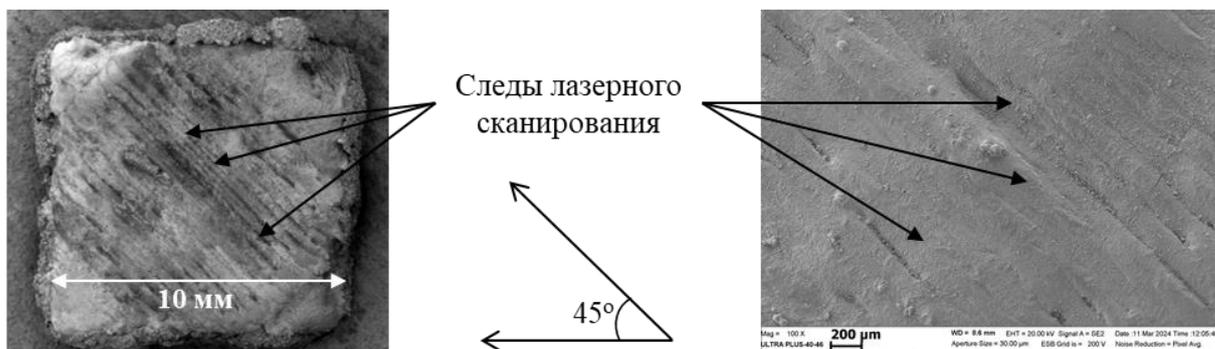
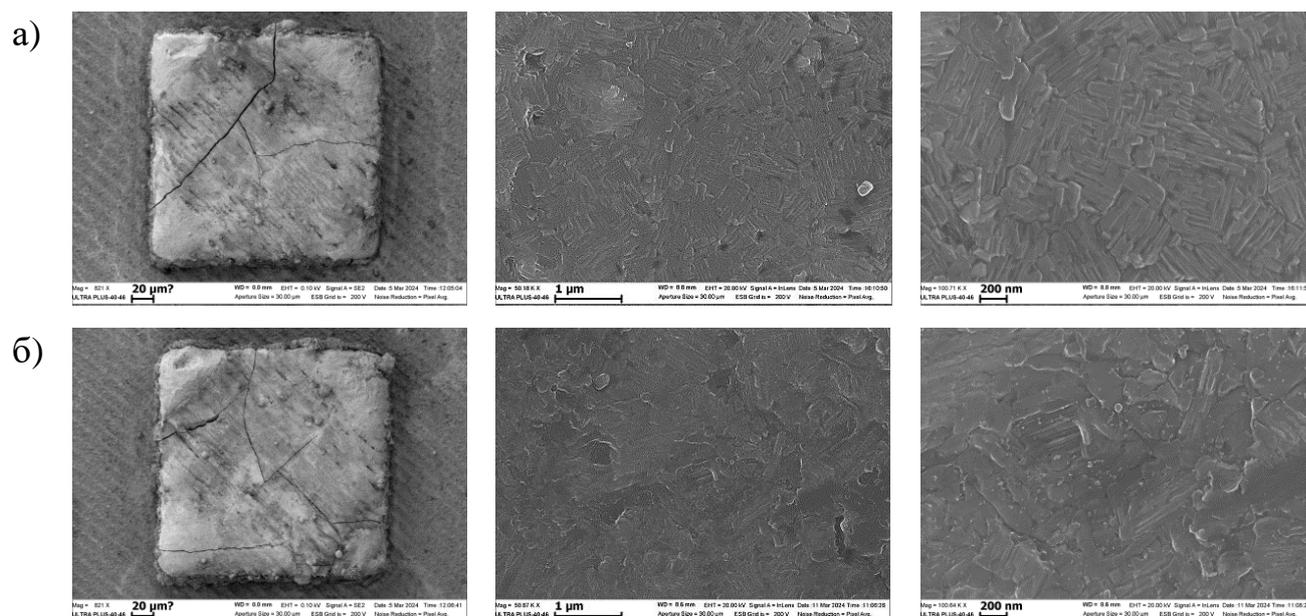


Рисунок 4.18 – Внешний вид (а) синтезированных образцов на поверхности титановой подложки и (б) образца со следами лазерного сканирования (угол сканирования 45°)

Микроструктура поверхности полученных наплавков при различном увеличении представлена на рисунке 4.19. Для образцов 1 и 5 (увеличение до 200 нм), на поверхности заметны характерные следы дендритной ликвации, что говорит о значительном температурном градиенте и перерекристаллизации. При этом для этих образцов заметны трещины и сколы. Может быть связано с тем, что первый образец, имея начальную температуру комнатной температурный градиент более выражен.



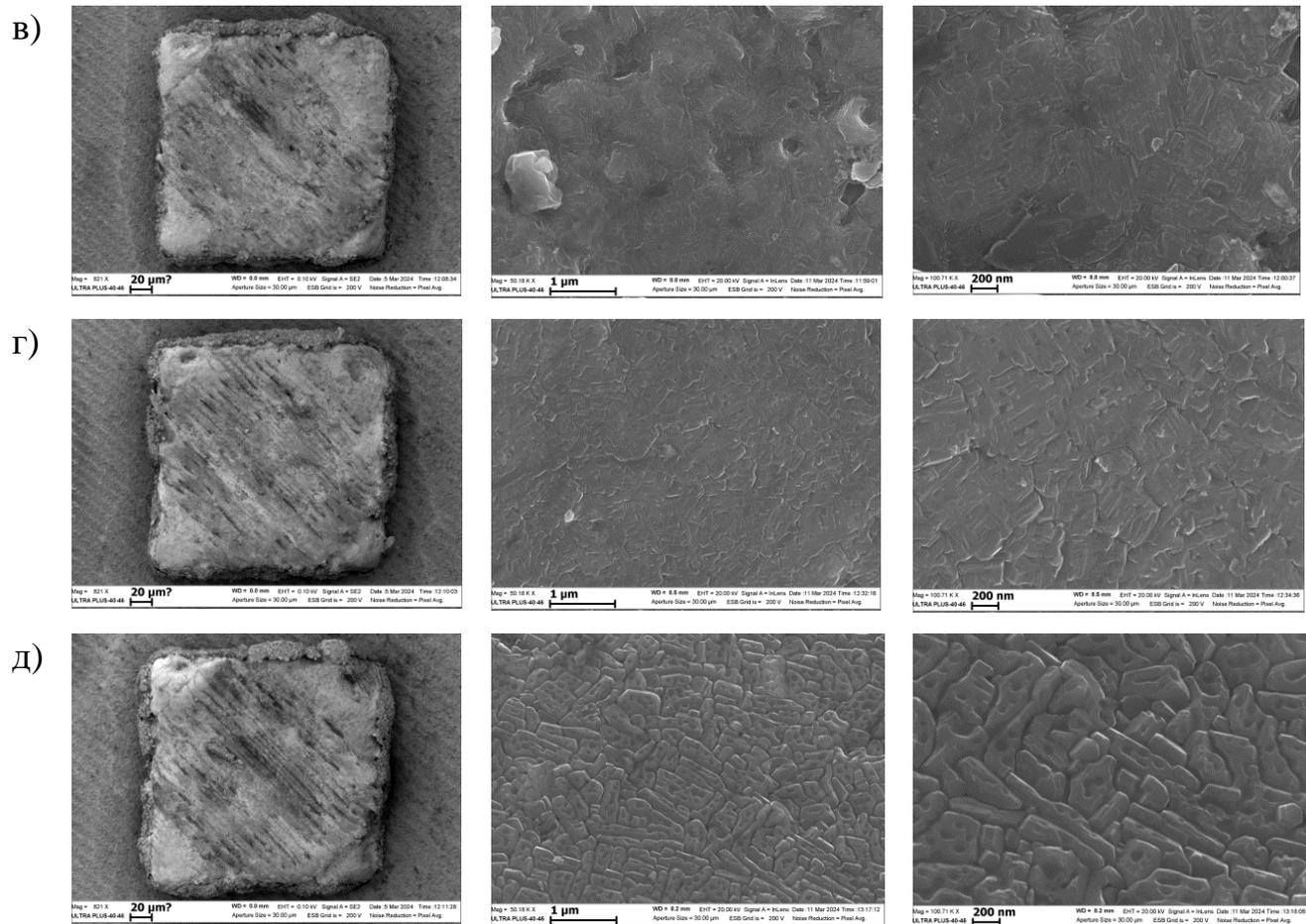


Рисунок 4.19 – Микроструктура поверхности полученных образцов при различной скорости лазерного сканирования: (а) 200 мм/с, (б) 222 мм/с, (в) 260 мм/с, (д) 285 мм/с, (г) 333 мм/с

При этом для второго образца начально температура уже выше, так как дополнительное тепло поступает во время лазерной обработки первого образца. Для пятого образца наиболее высокая линейная плотность лазерного излучения и соответственно температурный градиент.

На рисунке 4.20 показан внешний вид полученных наплавов в разрезе. Все образцы имеют внутренние трещины, которые проявлялись по-разному (как на границе «наплавка - Ті подложка» так и внутри наплавов) и могли быть вызваны (1) температурным градиентом между наносимым порошком и Ті подложкой, (2) остаточными напряжениями, которые возникают из-за высоких температурных градиентов, и (3) быстрым затвердеванием в процессе изготовления.

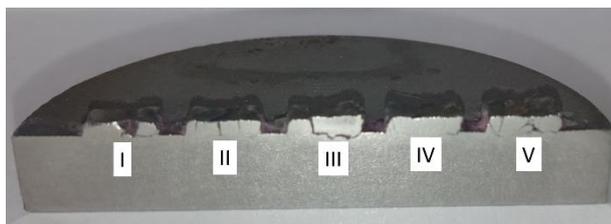


Рисунок 4.20 – Внешний вид синтезированных образцов на поверхности титановой подложки (в разрезе) при различной скорости лазерного сканирования:

(а) 200 мм/с, (б) 222 мм/с, (в) 260 мм/с, (д) 285 мм/с, (г) 333 мм/с

Высокие скорости охлаждения, характерные для СЛП, вызывают остаточные напряжения, которые приводят к образованию трещин, а испарение Al приводит к изменению состава сплавов. Эти два эффекта необходимо преодолеть, чтобы избежать дефицита продуктов. Одним из перспективных подходов к снижению остаточных напряжений является достаточное повышение температуры пластины-подложки во время СЛП с последующим медленным охлаждением после завершения процесса. Это уменьшает температурный градиент между затвердевающими слоями и нижними частями построенных образцов и тем самым уменьшает величину термических напряжений. Кроме того, если температура достаточно высока, эти термические напряжения могут быть хотя бы частично ослаблены. Другой факт заключается в том, что образующиеся микроструктуры обычно далеки от условий термодинамического равновесия. Быстрые скорости затвердевания и охлаждения могут привести к образованию метастабильных фаз, а микроструктурные изменения могут произойти при последующем воздействии высоких температур. Более того, нагрев затвердевших слоев по мере последовательного осаждения и расплавления новых слоев порошка (так называемая внутренняя термообработка) может привести к образованию ступенчатой микроструктуры в направлении построения.

Для образцов 1 и 5 (увеличение до 200 нм), на поверхности заметны характерные следы дендритной ликвации что говорит о значительном температурном градиенте и перекристаллизации. При этом для этих образцов заметны трещины и сколы (рисунок 4.19). Может быть связано с тем, что первый

образец имея начальную температуру комнатной температурный градиент более выражен. При этом для второго образца начально температура уже выше, так как дополнительное тепло поступает во время лазерной обработки первого образца. Для пятого образца наиболее высокая линейная плотность лазерного излучения и соответственно температурный градиент.

На рисунке 4.21 представлены дифрактограммы полученных после измельчения в процессе СЛП материала наплавки, сбитых с титановой подложки.

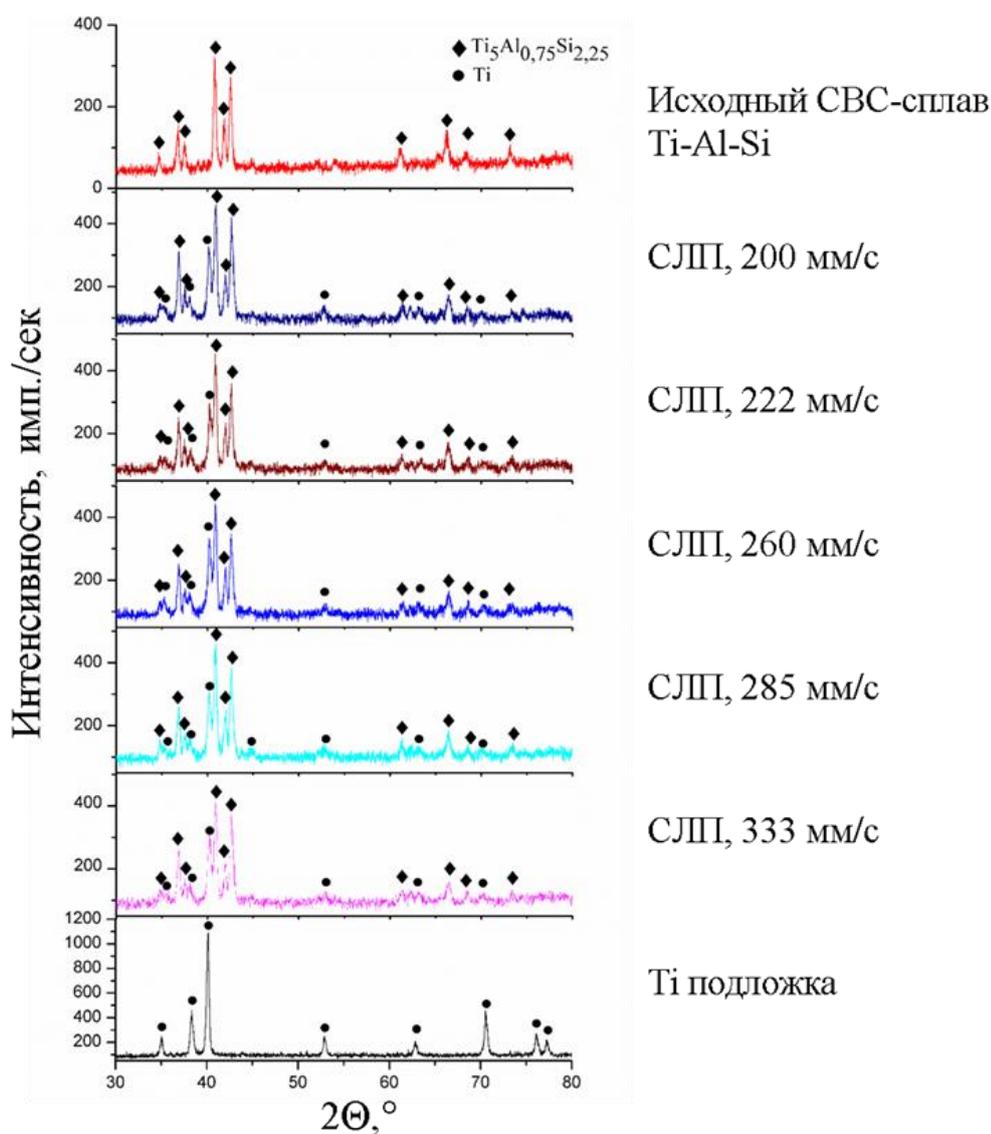


Рисунок 4.21 – Дифрактограммы (а) исходного СВС-порошка и образцов, полученных СЛП при скорости лазерного сканирования (б) 200 мм/с, (в) 222 мм/с, (г) 260 мм/с, (д) 285 мм/с, (е) 333 мм/с и (ё) Ti подложки

РФА показал, что основной фазой является  $Ti_{20}Al_3Si_9$  (PDF-01-079-2701) с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой. Также на дифрактограммах имеются пики титана, которые соответствуют материалу подложки, попавшему во время отделения наплавки от подложки.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал наличие во всех образцах двух основных фаз. Первая фаза –  $Ti_5[Si_xAl_{1-x}]_3$  твердый раствор внедрения алюминия в  $Ti_5Si_3$ . Радиусы атомов Si и Al практически одинаковы, поэтому при замещении искажения кристаллической решетки не происходит. Замещение кремния на алюминий в фазе  $Ti_5Si_3$  изучено в работах [158,159]. Предельное растворение алюминия в фазе  $Ti_5[Si_xAl_{1-x}]_3$  достигается для состава  $Ti_5Si_{1.8}Al_{1.2}$ .

На рисунке 4.22 на примере образца I представлена микроструктура поперечное сечение «наплавка - Ti подложка» и концентрационные профили распределения Ti, Al и Si вдоль линии «наплавка - Ti подложка».

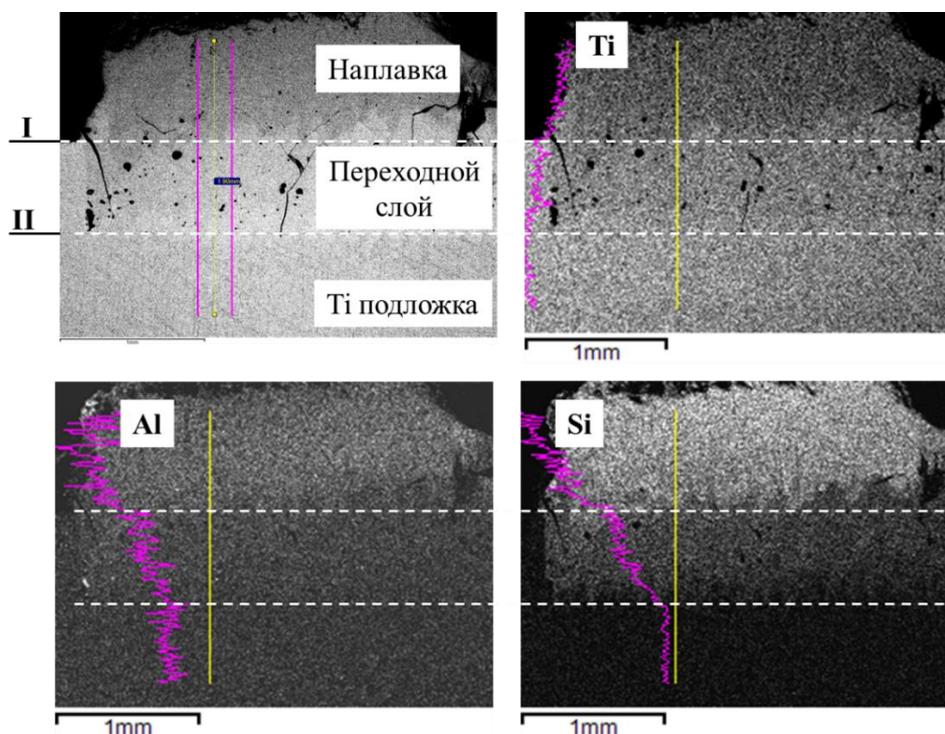


Рисунок 4.22 – Микроструктура поверхности образца I (в разрезе) и концентрационное распределение элементов в переходной зоне (пунктирная линия I соответствует исходной поверхности Ti подложки)

Для всех пяти образцов наблюдалась характерная микроструктура с наличием переходной зоны, формирующейся на области ванны расплава и обладающей повышенной пористостью. Полное сплавление 20 нанесённых слоев. В объеме наплавки видны трещины, вероятно образованные вследствие термических напряжений.

Отчетливо видно, что во всех пяти образцах Al и Si диффундируют титановую подложку на глубину до 500-600 мкм (рисунок 4.23), что говорит о формировании ванны расплава в титановой подложке вследствие нагрева поверхности подложки выше  $T_{пл.}$  титана. Диффузией алюминия и кремния в подложку объясняется более высокая концентрация титана в нижних слоях наплавки в сравнении с содержанием титана в исходном СВС-продукте. Только в самых верхних слоях интерметаллидной наплавки содержание титана соответствует тройной фазе  $Ti_{20}Si_3Al_9$ .

Хорошая адгезия треков к подложке позволяет говорить о том, что при данных режимах формируется ванна расплава, которая превышает толщину наносимого слоя порошка, соответственно при формировании многослойной структуры, обеспечивая хорошее сплавление между слоями [145].

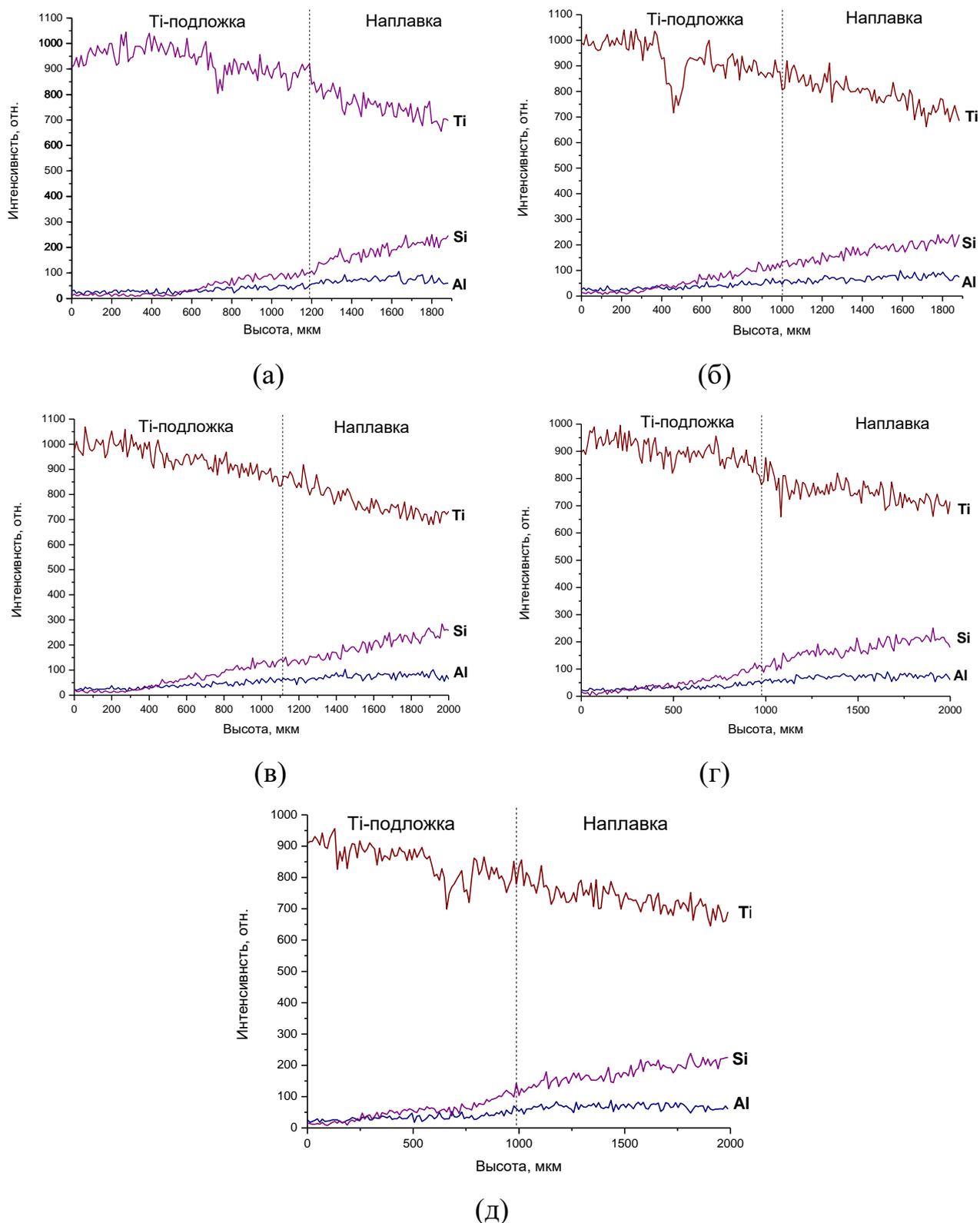


Рисунок 4.23 – Концентрационные профили элементов, наплавленных образцов на поверхность Ti подложки при различной скорости сканирования лазера: (а) 200, (б) 222, (в) 260, (г) 285 и (д) 333, мм/сек (поверхность Ti подложки находится слева, пунктирная линия соответствует исходной поверхности Ti подложки)

#### 4.9 Формирование гексагональных кристаллов $Ti_5(Al,Si)_3$ в процессе СВС в системе Ti-Al-SiO<sub>2</sub>

Одним из направлений научных исследований по улучшению свойств и эксплуатационных характеристик конструкционных материалов является химическая модификация, методы термической, механической и термомеханической обработки. Получение алюминий-кремниевых сплавов с использованием алюмоматричных кварцосодержащих составов на основе системы Al-SiO<sub>2</sub> достаточно подробно изучено [160]. Сплавы на основе Al, армированные керамическими частицами (SiO<sub>2</sub>, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), получают методом механоактивации (МА). Обнаружено, что при измельчении смесей (Al+SiO<sub>2</sub>) в процессе МА в атмосфере аргона образуется аморфная фаза. Как было показано в работах [161,162], взаимодействие в системе (Al+SiO<sub>2</sub>) может протекать также в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Полное восстановление оксида кремния алюминием наблюдается только при проведении реакции в режиме теплового взрыва с предварительной механической активацией реакционной смеси. Система (Al+SiO<sub>2</sub>) относится к низкокалорийным составам. Для системы ( $x_{Al}+3SiO_2$ ) ( $x=1\div 4$  моль) при давлении  $P=1$  атм адиабатическая температура горения составляет  $1464\div 1690$  К. С увеличением количества Al в исходной смеси (Al+SiO<sub>2</sub>), температура горения и содержание свободного Si уменьшается. Механохимическая обработка показала, что различие энергетического состояния материала после обработки при разных режимах силового воздействия, а также использование модифицирующих органических добавок существенно изменяют температуру воспламенения и горения смесей. Для того, чтобы поднять температуру горения, необходимо использовать экзотермические составы, такие как (Ni+Al+SiO<sub>2</sub>), (Ti+Al+SiO<sub>2</sub>) и др. Синтез в режиме теплового взрыва с использованием микроволнового нагрева в системе (Ti+Al) при непрерывном переходе от режима быстрого нагрева (теплового взрыва) при  $T_{max}=1413$  К к режиму высокотемпературного отжига при 1673 К в течение 6 минут приводит к процессам структурной релаксации. Эти процессы приводят к выравниванию фазового состава в объеме смеси и образованию

практически однофазного соединения TiAl. Взаимодействие между тонкими пленками Ti и SiO<sub>2</sub> было изучено в [163]. В [164] была исследована кинетика реакции пленок Ti на SiO<sub>2</sub>. Титан вступает в реакцию с SiO<sub>2</sub>, образуя двойной слой силицида и оксида, которые представляют собой силициды Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и оксид TiO. Соединение Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> имеет область гомогенности, находящуюся при температуре 1573 К в концентрационном интервале от 35,5 до 39,5 % (ат.) Si. Взаимодействие Ti с SiO<sub>2</sub> в различных условиях окружающей среды (вакуум, N<sub>2</sub> или Ar) широко исследовалось ранее в [165].

Сочетание высокой экзотермичности смеси (Ti+Al) с возможностью восстановления кремния из его оксида в процессе СВС, открывает новые возможности для алюмотермических реакций, а также позволит создавать сплавы с новыми улучшенными свойствами. Так, в работе [166] показано, что покрытие Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> препятствует образованию окалины оксида TiO<sub>2</sub>, тем самым повышая устойчивость сплава TiAl к окислению. Благодаря низкой скорости диффузии кислорода и хорошей термостойкости керамические покрытия на основе SiO<sub>2</sub> демонстрируют хорошие показатели окисления сплавов TiAl. Таким образом, композиционные материалы на основе системы Ti-Al-SiO<sub>2</sub> могут рассматриваться в качестве жаропрочных конструкционных материалов с антикоррозионными свойствами.

Из-за особенностей взаимодействия Ti с Al и Si применение классических металлургических технологий ограничено. К основным методам получения данных сплавов можно отнести реакционное спекание, механохимический синтез, электролиз жидких сред и самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Влияние содержания Si на особенности протекания реакции между сплавами Ti и Al-Si было детально исследовано при нагревании прессованных порошковых смесей сплава Al-Si/Ti с содержанием Si от 4,54 до 21,96 мас.% при 993 К в течение различной продолжительности нагрева. В работе [143] представлены результаты проведения СВС в тройных системах Ti-Al-Si.

В данной работе исследовались особенности структуро- и фазообразования в системе (Ti+3Al+SiO<sub>2</sub>) с различным содержанием SiO<sub>2</sub> [146].

Результаты предварительного термодинамического анализа представлены в таблице 4.4. Увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  при начальной температуре образца  $T_0 = 300 \text{ K}$  приводит к незначительному повышению адиабатической температуры горения, а при  $T_0 = 700 \text{ K}$  к незначительному падению (таблица 4.4). В процессе СВС возможно протекание следующих основных химических реакции (таблица 4.5).

Таблица 4.4 – Данные термодинамического расчета

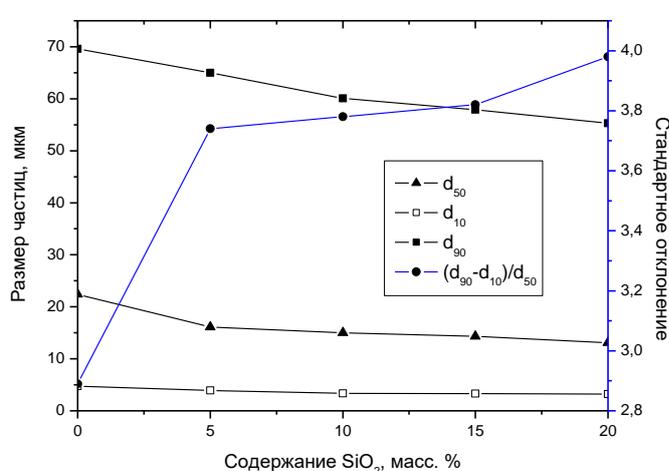
Состав	Ti мас. %	Al мас. %	SiO <sub>2</sub> мас. %	Адиабатическая температура горения,		Возможные фазы	
				T <sub>0</sub> =300 К	T <sub>0</sub> =700 К	T <sub>0</sub> =300 К	T <sub>0</sub> =700 К
1	37,17	62,83	0	1518	1850	TiAl <sub>3</sub>	TiAl <sub>3</sub>
2	35,31	59,69	5,0	1532	1744	TiAl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	TiAl <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
3	33,45	56,55	10,0	1542	1741	TiAl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	TiAl <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
4	31,51	53,49	15,0	1548	1711	TiAl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	TiAl <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
5	29,74	50,26	20,0	1558	1701	TiAl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	TiAl <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>

Также в объеме сплава в незначительных количествах могут образовываться промежуточные фазы. Стабильность этих фаз зависит от условий СВС-процесса с непрерывно меняющимися термодинамическими параметрами (температуры, концентрации компонентов).

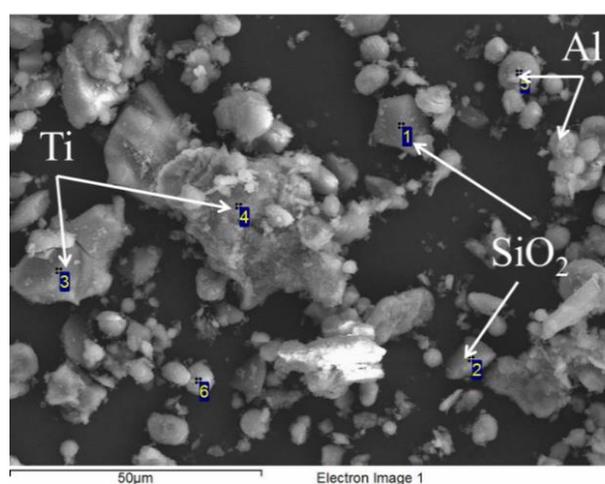
Таблица 4.5 – Протекание возможных химических реакций [146]

Реакция	Адиабатическая температура горения, К	Энтальпия реакции, кДж/моль
$11\text{Ti} + 3\text{SiO}_2 = 6\text{TiO} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	1899 К	-28277,4
$4\text{Al} + 3\text{SiO}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$	1442	-2992,7
$3\text{Al} + \text{Ti} = \text{TiAl}_3$	1846	43,3
$\text{Ti} + \text{Si} = \text{TiSi}$	1912	20,3
$5\text{Ti} + 3\text{Si} = \text{Ti}_5\text{Si}_3$	2736	398,9
$\text{Ti} + 2\text{Si} = \text{TiSi}_2$	2427 К	31,3

На рисунке 4.24 (а) представлены результаты гранулометрического анализа реакционных смесей после механоактивации в течение 5 минут. По данным СЭМ исходный порошок  $\text{SiO}_2$  содержал частицы со средним размером  $d_{50}=36,7$  мкм, при этом после МА размер частиц  $d_{50}$  всех реакционных смесей (рисунок 4.24 (а)) варьируется в интервале  $13,1\div 22,4$  мкм. Предположительно наименее пластичный оксид кремния в процессе МА существенно измельчается, в то время как пластичные частицы алюминия частично деформируются и образуют агломераты с частицами титана и оксида кремния (рисунок 4.24 (б)).



(а)



(б)

Рисунок 4.24 – Результаты гранулометрического анализа размера частиц исходных реакционных смесей в зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$  (а) и микроструктура частиц смеси с содержанием 20 мас. %  $\text{SiO}_2$  (б):

\* $d_{10}$  - диаметр, определяющий границу, ниже которой находится 10 % частиц;  $d_{50}$  - диаметр, определяющий границу, ниже которой находится 50 % частиц (средний диаметр частиц);  $d_{90}$  - диаметр, определяющий границу, ниже которой находится 90 % частиц;  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$  - стандартное отклонение вокруг среднего значения или значение диапазона, мкм

При этом, чем больше содержание порошка  $\text{SiO}_2$  в исходной реакционной смеси, тем меньше размер агломерированных частиц. При увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  от 0 до 20 мас. % процесс измельчения компонентов смеси

становится более интенсивным в результате более частого соударения и последующего разрушения частиц. Очевидно, что частицы  $\text{SiO}_2$  препятствуют образованию композитных частиц в активируемой смеси. Подобный эффект уменьшения среднего размера агломерированных частиц с увеличением концентрации  $\text{SiO}_2$  наблюдался и в работе [166] для системы Ni-Al- $\text{SiO}_2$  с различным содержанием диоксида кремния.

Алюминий Al способствует более плотному контакту реагентов, что создает благоприятные условия для твердофазной диффузии. В начале процесса МА частицы алюминия Al деформируются и покрывают частицы титана Ti. Одновременно происходит разрушение оксидных пленок на поверхности частиц алюминия. При МА алюминидов титана процесс механического легирования происходит за счет диффузии Al в Ti. Фазообразование при МА системы Ti-Al не может быть объяснено с точки зрения диффузии в твердом состоянии, но оно хорошо согласуется с моделью локального плавления. Высокая степень аморфизации материала при механоактивации недостаточна для инициирования механохимического синтеза, необходимым условием является высокий уровень тепловыделения в данной реакции. Однако, необходимо отметить, что по данным РФА всех исследованных в данной работе составов предварительная механическая активация не привела к образованию новых фаз, что объясняется непродолжительным временем механоактивационной обработки [146].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез для всех пяти составов проходил в режиме фронтального горения. Учитывая то, что температура горения смеси (Ti+3Al) составляет  $\sim 1300$  К, а добавление диоксида кремния может снижать ее незначительно, синтез проходит в условиях с образованием жидкой фазы алюминия, а также возможных легкоплавких эвтектик в системах Al-Si и Ti-Si. Синтезированные образцы сохранили свою форму после горения. В таблице 4.6 представлены характеристики по исходным смесям и образцов, синтезированных в процессе СВС.

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал (рисунок 4.25), что при горении образца состава Ti-3Al (таблица 4.4) образуется интерметаллидный сплав на

основе фазы  $TiAl_3$  (PDF №65-4694, тетрагональная сингония, пр. гр.  $I4/mmm$ ) с незначительным содержанием  $Al_2O_3$  (PDF №46-1212, ромбоэдрическая сингония, пр. гр.  $R(-3) c$ ).

Таблица 4.6 – Плотность исследуемых и сгоревших образцов

Состав образцов	Теоретическая плотность реакционной смеси $\rho_T$ , г/см <sup>3</sup>	Плотность исходных образцов $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность исходных образцов $\rho_{отн}$	Плотность сгоревших образцов $\rho_{сг.}$ , г/см <sup>3</sup>
Ti-3Al	3,17	2,48	0,78	2,8
Ti-3Al-5%SiO <sub>2</sub>	3,15	2,32	0,74	2,9
Ti-3Al-10%SiO <sub>2</sub>	3,12	2,04	0,66	3,2
Ti-3Al-15%SiO <sub>2</sub>	3,09	1,99	0,65	3,1
Ti-3Al-20%SiO <sub>2</sub>	3,06	1,92	0,63	3,1

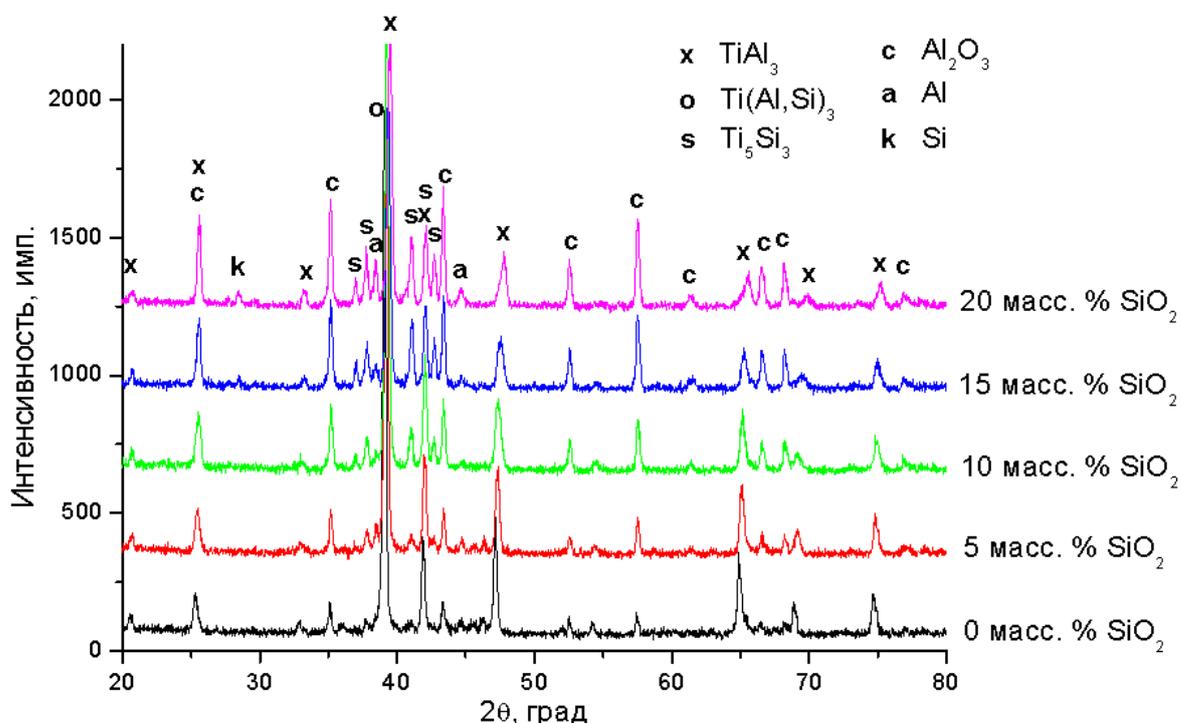


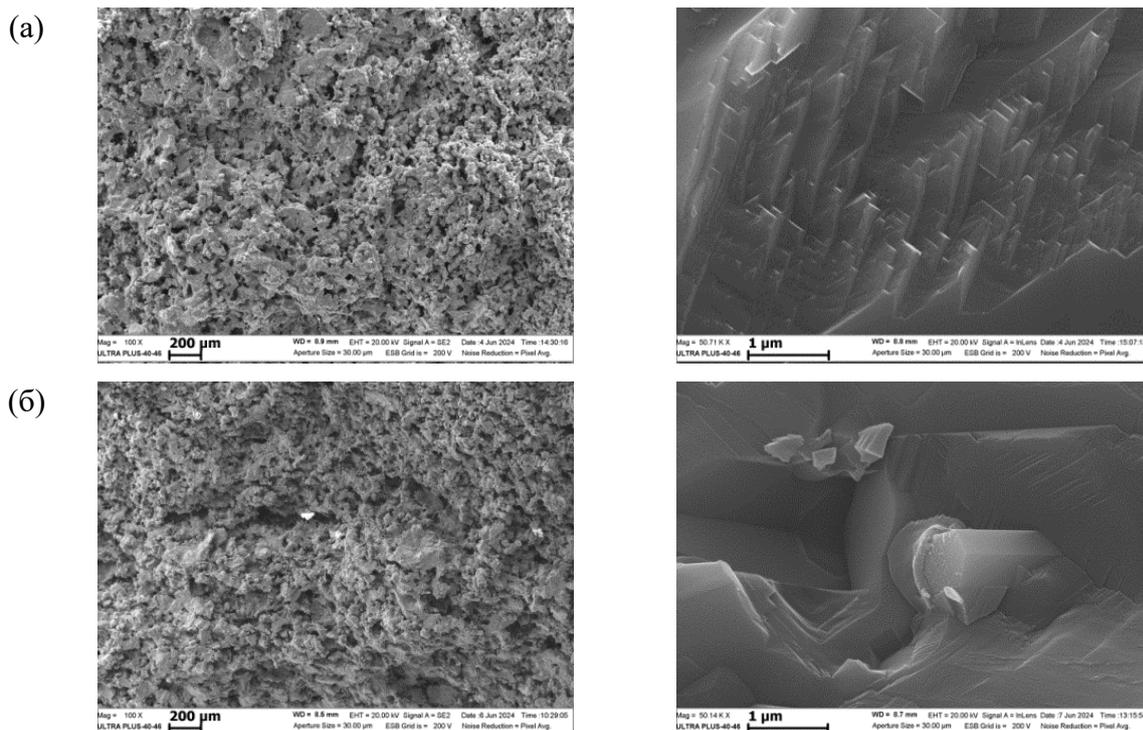
Рисунок 4.25 – Дифрактограммы синтезированных сплавов с различным содержанием  $SiO_2$

Продукты горения образцов составов (Ti-3Al-5 мас. %  $SiO_2$ ) и (Ti-3Al-10 мас. %  $SiO_2$ ) представлены основной фазой на основе твердого раствора  $Ti(Al,Si)_3$ , вторичными фазами  $Al_2O_3$ ,  $Ti_5Si_3$  (PDF №29-1362, гексагональная, пр. гр.  $R63/mcm$ ) и незначительным количеством непрореагировавшего алюминия Al. При горении образцов составов (Ti-3Al-15 мас. %  $SiO_2$ ) и (Ti-3Al-20 мас. %  $SiO_2$ )

происходит образование следующих фаз –  $Ti(Al,Si)_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ti_5Si_3$ ,  $Si$  и остается непрореагировавший алюминий  $Al$ .

Следует отметить, что растворимость  $Si$  в фазе  $TiAl_3$  намного выше, чем в чистом  $Al$ . Кроме того,  $Si$  может замещать  $Al$  в фазе  $TiAl_3$ , образуя эвтектику  $Ti(Al,Si)_3$ . Максимальная растворимость  $Si$  в твердом  $Al$  составляет  $1,5 \pm 0,1$  % (ат.) при эвтектической температуре  $577$  °C.

На рисунке 4.26 представлена микроструктура поверхности излома синтезированного сплава  $Ti-3Al$ . Матрица сплава состоит из крупных зерен  $TiAl_3$ , которые формируются в виде пластинчатых выделений по границам крупных зерен  $\alpha-Ti$ . Образование соединения  $TiAl_3$  проходит по перитектической реакции из расплава и  $\zeta$ -фазы при температуре  $1668$  К  $\zeta$ -фаза представляет собой интерметаллид  $Ti_5Al_{11}$ , образующийся при взаимодействии жидкой фазы и алюминида  $TiAl$  при  $1688$  К. Матрица сплавов, содержащих в исходном составе  $SiO_2$  (рисунке 4.26 (б-д)), состоит из крупных зерен на основе твердого раствора  $Ti(Al,Si)_3$ . Поверхность пор покрыта зернами оксидов  $Al_2O_3$ . В синтезированных сплавах, содержащих в своем составе  $SiO_2$ , обнаружены колонии столбчатых кристаллитов  $Ti_5Si_3$ , которые имеют вид правильной гексагональной призмы.



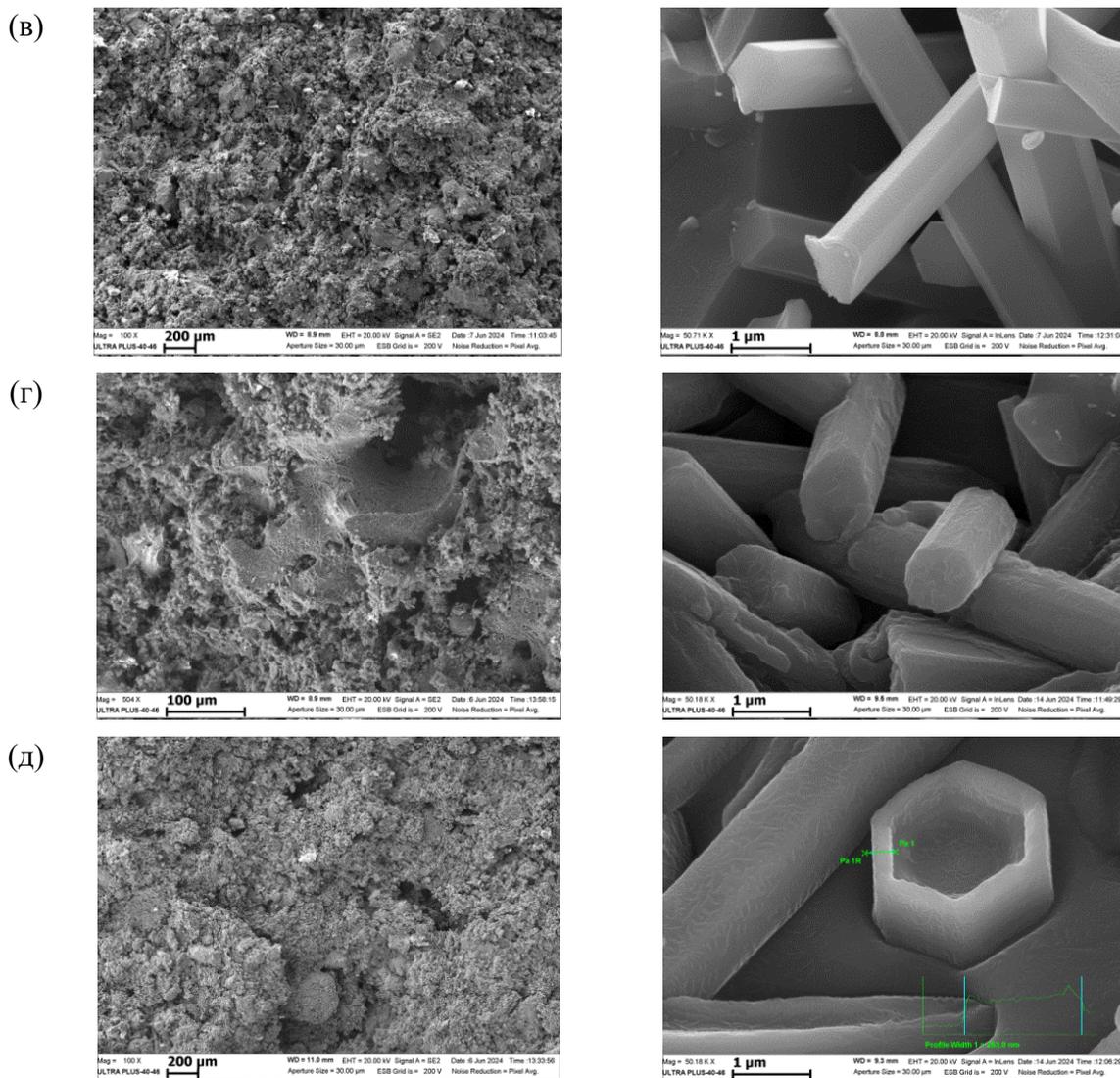
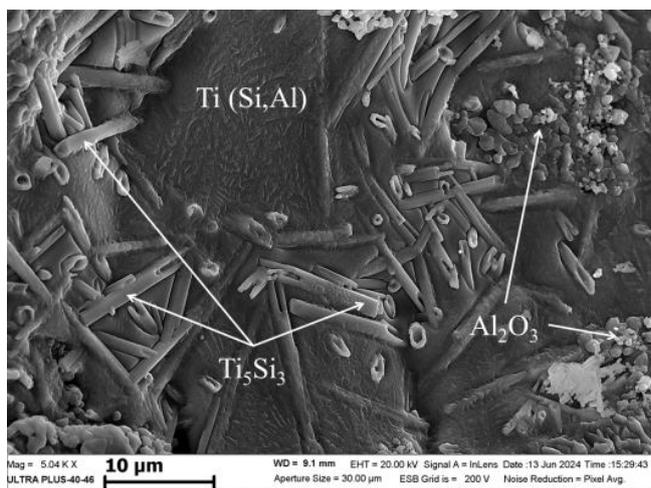
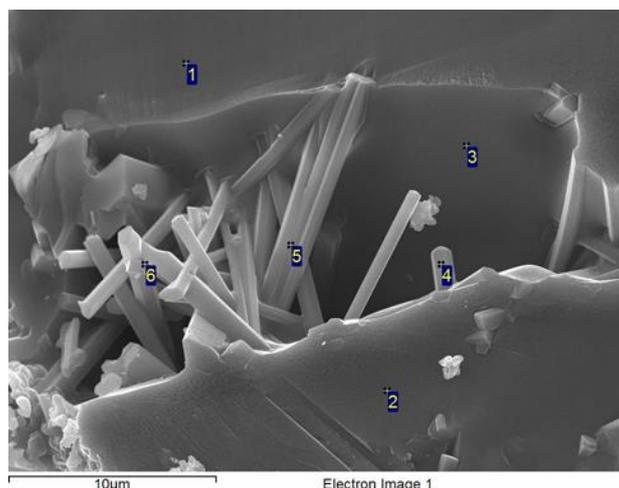


Рисунок 4.26 – СЭМ поверхности излома образцов: (а) Ti-3Al, (б) Ti-3Al-5 % SiO<sub>2</sub>, (в) Ti-3Al-10 % SiO<sub>2</sub>, (г) Ti-3Al-15 % SiO<sub>2</sub> и (д) Ti-3Al-20 % SiO<sub>2</sub> при различных увеличениях, масс %

На рисунке 4.27 (а) показана морфология синтезированной фазы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, которая представлена кристаллами в форме гексагональной призмы. На рисунке 4.27 (б) видно, что стержни Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> формируются из матрицы Ti(Al,Si)<sub>3</sub>.



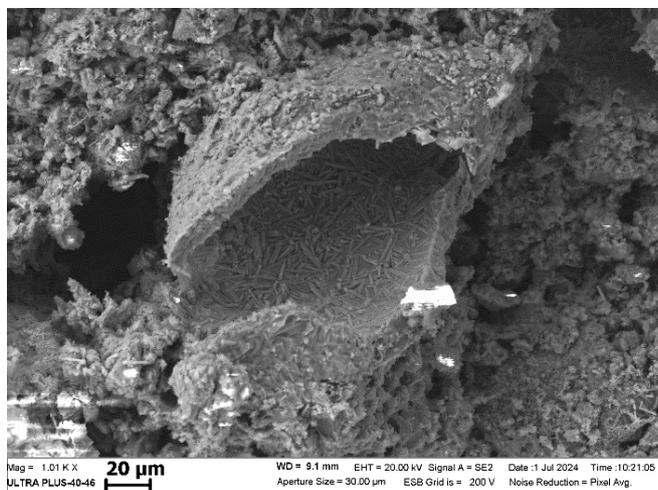
(a)



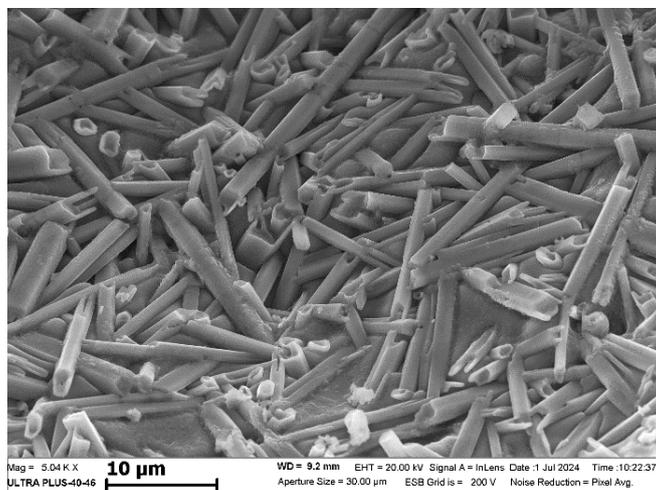
(б)

Рисунок 4.27 – СЭМ микроструктуры (а) синтезированного сплава Ti-3Al-10 мас. % SiO<sub>2</sub> и (б) морфология синтезированных кристаллов Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

На рисунке 4.28 (а, б) видно, что кристаллы Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> соединены в сетчатую структуру, образуя кластеры, которые формируют пространственный каркас, похожий на «птичье гнездо», наблюдаемый также и в работе [167].



(a)



(б)

Рисунок 4.28 – СЭМ микроструктуры (а) синтезированного сплава Ti-3Al-20 мас. % SiO<sub>2</sub>, и (б) увеличенный фрагмент структуры кристаллов Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

Соединение Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> имеет гексагональную структуру D8<sub>8</sub> и характеризуется пространственной группой P63/mcm. Морфология кристаллов зависит как от внутренней структуры кристаллической решетки, так и от внешних условий роста

в процессе СВС. Видно, что к крупным  $Ti_5Si_3$  присоединены более мелкие кристаллы, а края и углы маленьких шестиугольных призм  $Ti_5Si_3$  стали намного более гладкими. Этот факт подтверждает механизм созревания по Оствальду, при котором происходит укрупнение элементов дисперсной фазы за счёт массопереноса вещества от меньших по размеру частей дисперсной фазы к большиим.

Согласно изотермической диаграмме сечения тройной системы Ti-Al-Si при 1273 К, интерметаллические соединения Ti-Al и керамические упрочненные фазы Ti-Si могут быть получены в результате различных реакций *in-situ* из порошков Ti, Al и Si в различных пропорциях. Температура плавления  $Ti_5Si_3$  составляет 2403 К, что является самой высокой температурой плавления соединений Ti-Si.

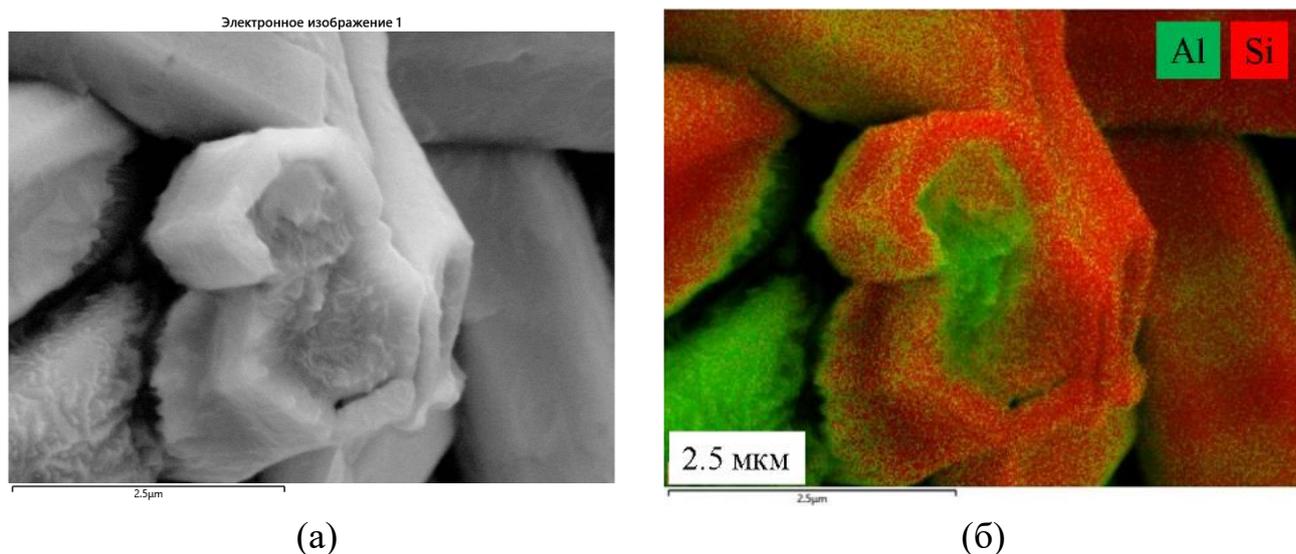


Рисунок 4.29 – (а) Микроструктура гексагонального кристалла  $Ti_5Si_3$  типа «ядро-оболочка» и (б) распределение элементов Al и Ti по объёму гексагонального кристалла

Как было отмечено выше, кристаллы  $Ti_5Si_3$  имеют форму шестиугольной призмы. Также можно заметить, что часть кристаллов имеет полость вдоль центральной оси  $\langle 0001 \rangle$  с толщиной стенки внешнего каркаса  $\sim 260$  нм (рисунок 4.26 (д) и 4.28) или же имеют заметную границу между сердцевиной и оболочкой

(рисунок 4.29 (а)), композиционное различие которых было показано с помощью ЭДА (рисунок 4.29 (б)).

Причина формирования призм типа "ядро-оболочка" с сердцевинной, обогащенной алюминием, заключается в том, что диффузия Ti и Si во внутреннюю область во время роста кристалла затруднена из-за большого расстояния диффузионного пробега. В результате скорость роста плоскостей внешней оболочки кристалла вдоль направления призмы  $\langle 0001 \rangle$  намного выше, чем внутренней области, в результате чего в центре  $Ti_5Si_3$  образуется полость (рисунок 4.26 (д)). Следовательно, расплав Al будет проникать в полость кристалла, превращая  $Ti_5Si_3$  в структуру "ядро-оболочка" с сердцевинной, обогащенной алюминием, с образованием эвтектики  $Ti_5(Al,Si)_3$ , что соответствует результатам [167]. Подобный результат был получен в [168] при добавлении Si в сплав на основе Ti-Al, где в процессе кристаллизации по эвтектоидной реакции  $\alpha-TiAl_3 \rightarrow \gamma-TiAl + Ti_5Si_3$  образуются нитевидные кристаллы  $Ti_5Si_3$  в виде изолированных распределенных стержней большого размера.

Похожий результат был получен ранее в [169] при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в системе Ti-Si-Al-C, где были обнаружены гексагональные кристаллы  $Ti_5(Si,Al)_3C_{0.6}$ . Прерывистые волокна  $Ti_5Si_3$ , имеющие шестиугольную гексагональную форму поперечного сечения толщиной около 3 микрон, были обнаружены в заэвтектическом сплаве Ti-Si-(Al), полученном методом горячего изостатического прессования. Замещение Si атомами Al приводит к повышению пластичности  $Ti_5Si_3$ . Кристаллографическая структура модифицированных соединений  $Me_{5-x}(Ti_x^M, Si_3)$  и  $Ti_5(Si_{3-y}Al_y)$  типа  $D8_8$  остается неизменной.

#### Выводы по Главе 4

1. Впервые методом СВС в режиме фронтального горения был синтезирован сплав на основе  $\tau$ -фазы  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  (PDF-01-079-2701) с гексагональной плотноупакованной решёткой с параметрами элементарной ячейки,  $a=7,493 \text{ \AA}$ ,  $c=5,175 \text{ \AA}$ .
2. Методом СВС-прессования синтезирован сплав на основе фазы  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  с гексагональной плотноупакованной решёткой с параметрами,  $a=7,493 \text{ \AA}$ ,  $c=5,175 \text{ \AA}$  (87 мас. %) и упорядоченной фазы  $Ti_3Al$  со сверхструктурой  $D0_{19}$  (13 мас. % по Ритвельду) с плотностью  $3.9 \text{ г/см}^3$  и пористостью 2.7 %.
3. Впервые методом СВС-прессования было исследовано диффузионное взаимодействие сплава на основе  $Ti-Al-Si$  с  $Ti$ -подложкой. Тепла, выделяющегося при реакции СВС, достаточно для обеспечения диффузионного взаимодействия на границе раздела слоев  $(Ti-Al-Si)/Ti$ -подложка и  $(Ti-Al-Si)/Ti_5Si_3$  с образованием прочного соединения толщиной  $1 \div 2 \text{ мкм}$ .
4. Микромеханические испытания сплава  $20Ti+3Al+9Si$  при индентировании показали значение величины пластической деформации  $\epsilon_{пл.}$  89 % и упругой деформации  $\epsilon_{упр.}$  11%. Значение микротвердости находится в диапазоне  $9905 \pm 450 \text{ МПа}$  с коэффициентом трещиностойкости  $5,1 \div 5,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .
5. Впервые методом селективного лазерного плавления получены 3D образцы сплава на основе однофазного СВС-порошка  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  осколочной формы. Полученный методом СЛП сплав наследует фазовый состав исходного СВС-порошка сплава на основе фазы  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ .
6. Впервые исследованы особенности структуро- и фазообразования в системе  $Ti-3Al-SiO_2$ . Показана возможность синтеза композиционного материала на основе твердого раствора  $Ti(Al,Si)_3$ . В объёме синтезированного материала формируются кристаллы, представляющие собой стержнеобразные гексагональные призмы  $Ti_5Si_3$ , имеющие структуру «оболочка-ядро», где центральная часть образована фазой  $Ti_5(Si,Al)_3$ . Внутренняя область («ядро»), обогащенная алюминием, способствует повышению пластичности материала.

## ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА В СИСТЕМЕ Ti-Al-Mg

Сплавы на основе Mg широко применяются в транспортной, аэрокосмической и авиационной отрасли. Актуальными задачами является получение интерметаллидного сплава Ti-Al-Mg с целью получения прочного и при этом лёгкого сплава или покрытия. На сегодняшний день, сплавы Ti-Al-Mg получают различными методами. Однако, из-за отсутствия взаимной растворимости между Ti и Mg, методы синтеза сплава на основе тройной фазы ограничены и нецелесообразны за счёт высокой стоимости производства. В связи с этим в настоящее время существует большой практический и фундаментальный интерес исследования особенностей структура- и фазообразования, разработке и применению новых подходов к синтезу интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Ti-Al-Mg, которые позволят получить легкий материал с новыми свойствами [170-173].

### 5.1 Термодинамический расчёт

Предварительный термодинамический расчёт [119] для реакционного состава  $(1.27\text{Ti}+1.26\text{Al}+0.21\text{Mg})$  при начальной температуре 300 К значение адиабатической температуры горения составила 1115 °С при энтальпии равной 0,125 KJ/mol. При увеличении начальной температуры до 650 °С адиабатическая температура возросла до 1385 °С, а значение энтальпии составило 48,7 KJ/mol. Для реакционного состава  $(\text{Ti}+3\text{Al}+\text{Mg})$  при начальной температуре в 300 К значение энтальпии заметно не возрастает (0,227 KJ/mol), при этом увеличение содержания Al в исходном составе приводит к уменьшению адиабатической температуры горения до 915 °С. Увеличение исходной температуры до 650 °С (близкая температура к плавлению Al) приводит к увеличению энтальпии (88,9 KJ/mol) и адиабатической температуре (1129 KJ/mol). Расчёт состава  $(\text{Ti}+5\text{Al}+\text{Mg})$  при значении начальной температуры 300 К синтез не протекает, а увеличение температуры до 650 °С показало значение адиабатической температуры 1165,7 °С (энтальпия 124,5 KJ/mol). Термодинамический расчёт для составов  $(\text{Ti}+5\text{Al}+10\text{Mg})$  и  $((\text{Ti}+9\text{Al})_2+3\text{Mg})$  определил увеличение энтальпии до 284,4 KJ/mol и 374,4 KJ/mol при увеличении начальной температуры 650 °С, однако

адиабатическая температура практически не возросла [(Ti+5Al+10Mg - 702 °C), ((Ti+9Al)<sub>2</sub>+3Mg) – 886 °C] от исходной температуры.

Полученные результаты демонстрируют существенное влияние как стехиометрического состава реакционной смеси, так и начальной температуры на термодинамические параметры процесса синтеза.

## 5.2 Реакционный состав (1.27Ti+1.26Al+0.21Mg)

На рисунке 5.1 представлена термограмма синтеза реакционного состава (1.27Ti+1.26Al+0.21Mg). Нагрев образца осуществлялся со скоростью 3,2 °C/с до момента инициирования СВС-реакции при температуре 745 °C, максимальная температура горения составила 1180 °C. Согласно температурному профилю (рисунок 5.1 (а)) горения данного реакционного состава протекает в режиме «теплового взрыва».

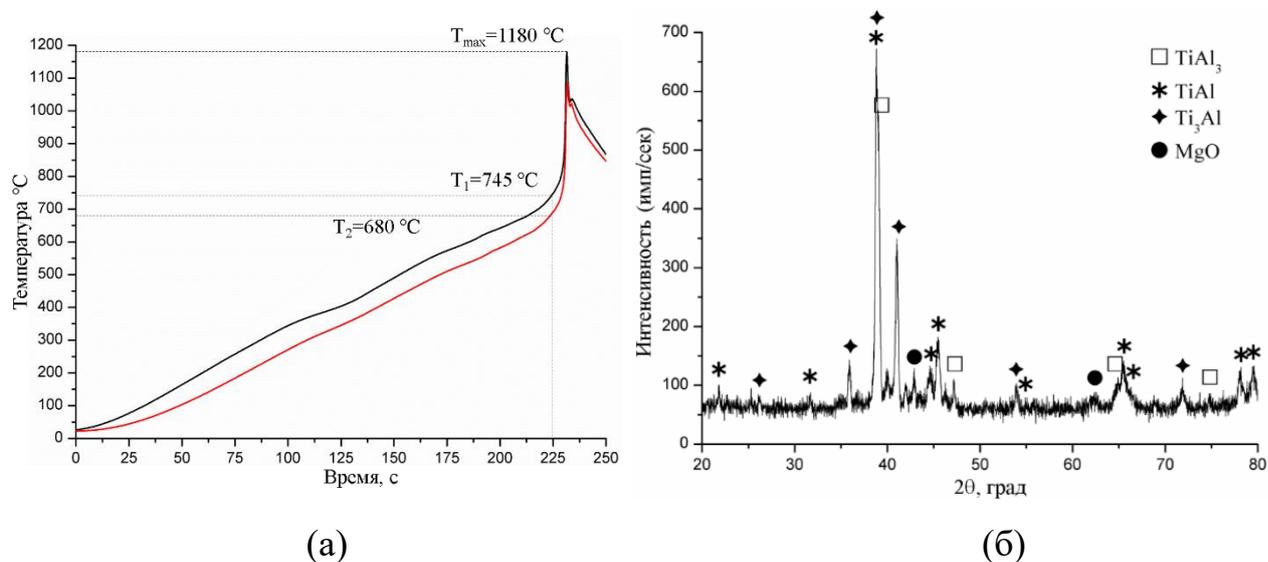
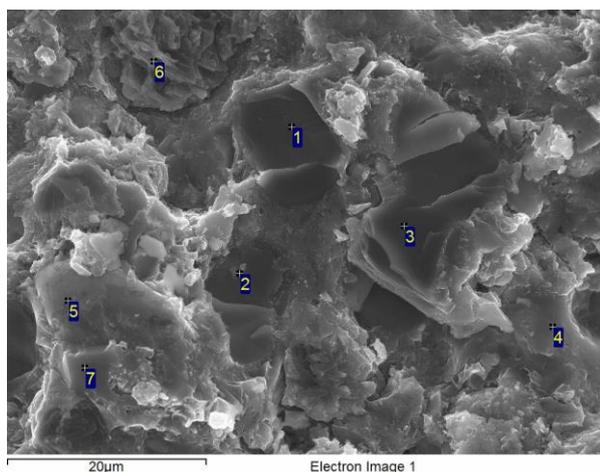


Рисунок 5.1 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма сплава состава (1.27Ti+1.26Al+0.21Mg)

РФА синтезированного сплава (рисунок 5.1 (б)) показал образование двойных интерметаллидных фаз TiAl, TiAl<sub>3</sub> и Ti<sub>3</sub>Al, и небольшое количество оксида MgO.



№	O	Mg	Al	Ti
1	0.00	1.28	4.63	94.09
2	13.81	1.47	4.18	80.54
3	13.78	1.38	3.73	81.12
4	24.72	4.24	35.00	36.04
5	24.75	3.97	16.10	55.18
6	0.00	1.57	4.61	93.81
7	2.41	12.50	77.04	8.05

(a)

(б)

Рисунок 5.2 – (а) СЭМ микроструктуры и (б) результаты энерго-дисперсионного анализа сплава состава (1.27Ti+1.26Al+0.21Mg), ат. %

На рисунке 5.2 приведена микроструктура излома синтезированного сплава состава (1.27Ti+1.26Al+0.21Mg). Сплав не однородный, как показывают результаты энерго-дисперсионного анализа (рисунок 5.2 (б)) имеются зёрна не полностью прореагировавших частиц Ti (точки 1, 2, 3 и 6). Также имеются участки образования тройной интерметаллидной фазы переменного состава  $Ti_xAl_yMg_z$  (точки 4,5 и 7). Наиболее близкой по химическому составу к  $\tau$ -фазе  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  является точка 7.

Причиной образования неоднородной структуры может служить фактор: испарения Mg во время синтеза, что приводит к изменению общего состава смеси и первичному образованию MgO, который мешает диффузионному взаимодействию между элементами.

### 5.3 Реакционный состав (Ti+10Al+5Mg)

Из-за неоднородности микроструктуры и фазового состава синтезированного сплава, производилось уточнение исходного реакционного состава с увеличением содержания Al и Mg.

Характерная термограмма процесса горения в системе Ti-Al-Mg с содержанием  $Mg \geq 10\%$  представлена на рисунке 5.3 (а). Температуру

воспламенения образца ( $\text{Ti}+10\text{Al}+5\text{Mg}$ ) ( $785\text{ }^\circ\text{C}$ ) определяли по характерному излому на кривой разогрева исследуемой системы.

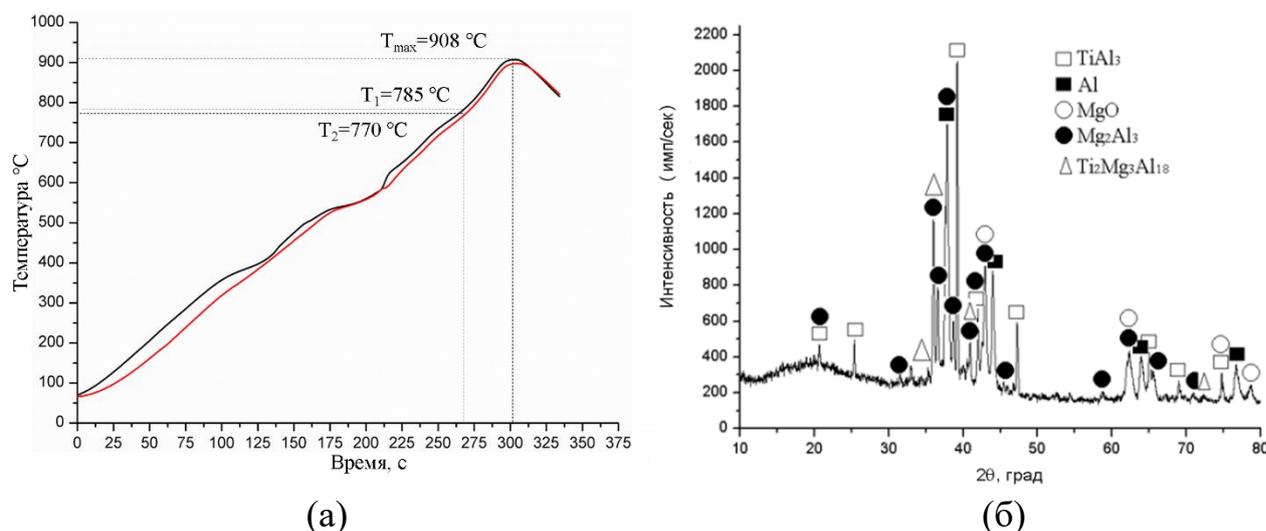


Рисунок 5.3 – Термограмма процесса синтеза образца состава ( $\text{Ti}+10\text{Al}+5\text{Mg}$ )

Скорость нагрева до момента инициирования СВС-реакции составила  $2.76\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ . Максимальная температура горения составила  $908\text{ }^\circ\text{C}$ . Что близка к расчётной адиабатической температуре горения состава ( $\text{Ti}+10\text{Al}+5\text{Mg}$ ). Это связано со сравнительно низкой теплоотдачей в стенки печи при тепловом взрыве по сравнению с теплоотдачей от поверхности фронта реакции в область холодных компонентов исходной смеси при синтезе в режиме послойного горения.

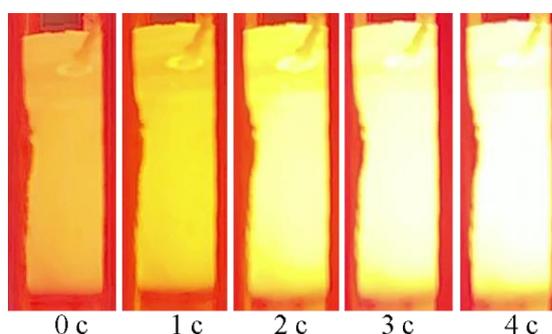


Рисунок 5.4 – Кадры горения образца состава ( $\text{Ti}+10\text{Al}+5\text{Mg}$ ) в режиме «теплового взрыва»

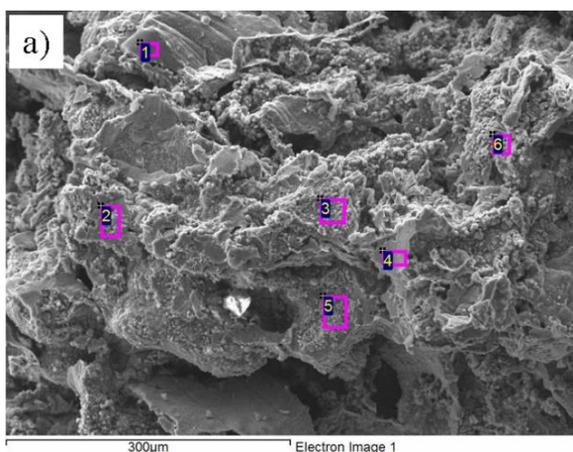
Повышение начальной температуры образцов до температуры самовоспламенения приводит также к увеличению доли расплавленных продуктов реакции. В свою очередь, это уменьшает градиент распределения температуры в объеме реагирующей системы и обеспечивает высокую степень гомогенизации продукта синтеза, позволяя получить более однородный сплав.

По результатам термограмм и из кадров горения (рисунок 5.4) установлено, что горение реакционного состава ( $Ti+10Al+5Mg$ ) протекает в режиме «теплового взрыва».

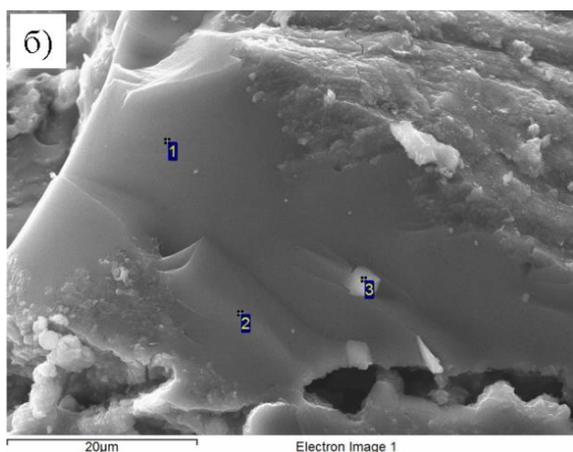
Рентгенофазовый анализ (РФА) образца ( $Ti+10Al+5Mg$ ) синтезированного в режиме прямого нагрева (рисунок 5.3 (б)) показал присутствие  $Al$ , который приводит к образованию интерметаллических соединений  $TiAl_3$ ,  $Mg_2Al_3$  и  $\tau$ -фазы  $Ti_2Mg_3Al_{18}$ , на основе твёрдого раствора замещения, что способствует повышению прочности сплава. Так же на рентгенограмме выявлены пики непрореагировавших частиц  $Al$  и оксида  $MgO$ .

На рисунке 5.5 представлена характерная микроструктура излома сплава ( $Ti+10Al+5Mg$ ). Результаты ЭДА показывают наличие двух фаз  $Mg_2Al_3$  (точки 1, 4) и  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  соответственно (точки 2, 3, 5 и 6). Рисунок 5.5 (б), представляет собой увеличенный фрагмент сплава на основе фазы  $Mg_2Al_3$  согласно результатам ЭДА. На рисунке 5.5 (в), изображён участок образования тройной фазы  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  (точки 4, 5 и 6), при этом зёрна тройной фазы (5-10 мкм) значительно меньше чем у алюминида магния (50-60 мкм). Структура сплава на основе фазы  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  имеющую ямочную структуру характерную для вязкого разрушения. Зерна на основе  $Ti-Al$  окружены матричным слоем на основе фазы  $Ti_2Mg_3Al_{18}$ .

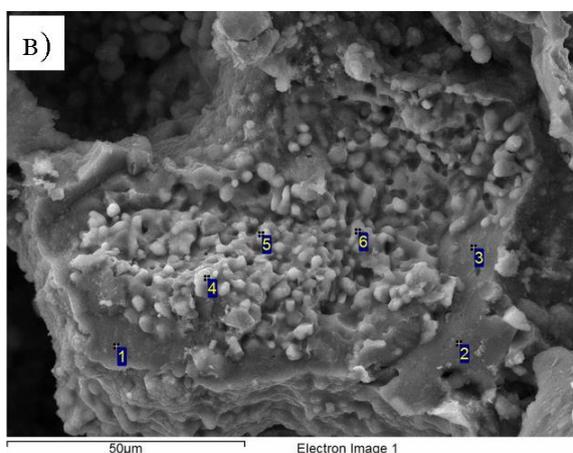
В результате синтеза было установлено, продукт многофазный и имеет высокопористую неоднородную микроструктуру, поэтому производилось уточнение исходного реакционного состава.



№	O	Mg	Al	Ti
1	1.77	41.82	56.41	0
2	7.97	23.85	60.04	8.14
3	5.64	16.46	65.19	12.71
4	25.42	32.79	41.23	0.56
5	5.87	16.54	62.20	15.39
6	19.63	23.16	40.19	17.03



№	O	Mg	Al	Ti
1	0.89	39.34	59.77	0.00
2	0.78	47.17	52.02	0.03
3	3.19	38.29	58.53	0.00



№	O	Mg	Al	Ti
1	9.08	37.75	52.30	0.87
2	9.48	38.43	51.84	0.24
3	31.17	32.34	36.15	0.33
4	6.06	4.84	68.91	20.19
5	6.78	9.42	66.99	16.81
6	8.06	21.23	61.05	9.66

Рисунок 5.5 – СЭМ микроструктуры и результаты энерго-дисперсионного анализа сплава состава (Ti+10Al+5Mg), ат. %

#### 5.4 Реакционный состав (Ti+3Al+Mg)

Вследствие присутствия в синтезированном сплаве (Ti+10Al+5Mg) (пункт 5.3) не прореагировавших частиц Al в реакционном составе (Ti+3Al+Mg) уменьшено содержание Al и Mg в исходном реакционном составе.

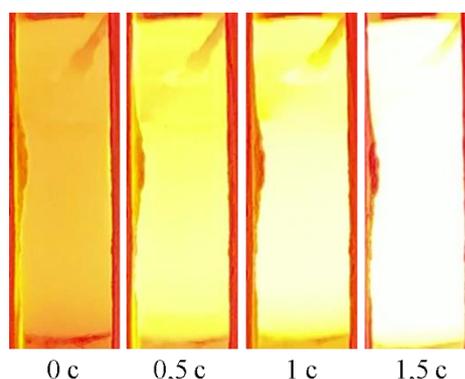


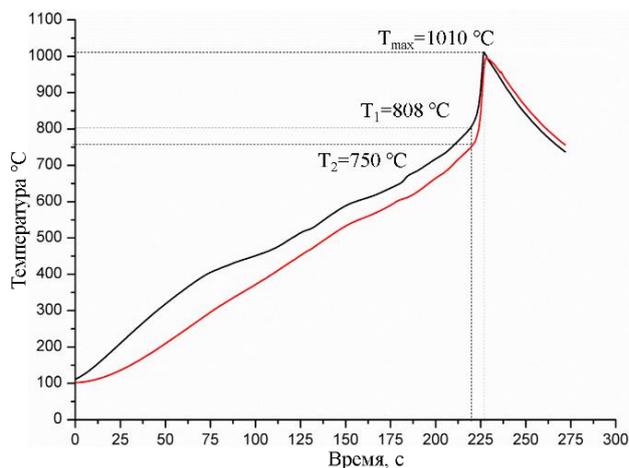
Рисунок 5.6 – Кадры горения образца состава (Ti+3Al+Mg) в режиме «теплового взрыва»

В ходе экспериментального исследования процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в стехиометрической системе Ti-3Al-Mg было установлено, что инициирование экзотермической реакции происходит посредством механизма «теплового взрыва» (рисунок 5.6). Температурный порог активации процесса зафиксирован в диапазоне 808–810 °С при линейной скорости нагрева образца, составляющей 3,2 °С/с. Максимальное значение температуры в ходе протекания реакции достигает 1010 °С, что находится в соответствии с расчётной адиабатической температурой горения (рисунок 5.7 (а)).

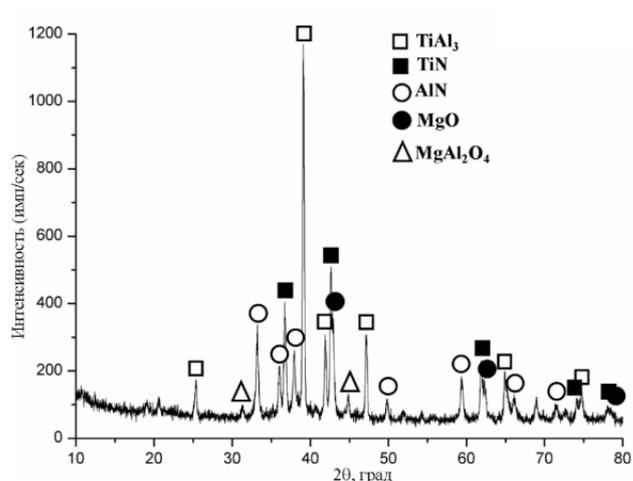
При помощи РФА было установлено, что полученный сплав из реакционной смеси (Ti+3Al+Mg) включает основную фазу TiAl<sub>3</sub>, а также наблюдаются рефлексы вторичных нитридов TiN, AlN и оксидов в виде MgO и кубической сингонии Шпинеля (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Наличие такого большого количества различных нитридов и оксидов объясняется окислением горячего образца на воздухе.

Микроструктурный анализ полученного в результате СВС-синтеза композиционного материала (рисунок 5.8) демонстрирует наличие изометричных кристаллических образований интерметаллида TiAl<sub>3</sub> с субмикронными размерами (не более 10 мкм) в сочетании с дисперсными включениями шпинельной фазы.

Морфология зёрен TiAl<sub>3</sub> характеризуется выраженной округлой формой с чёткими границами раздела фаз, что свидетельствует о кинетически контролируемом механизме кристаллизации при высокоскоростном синтезе.



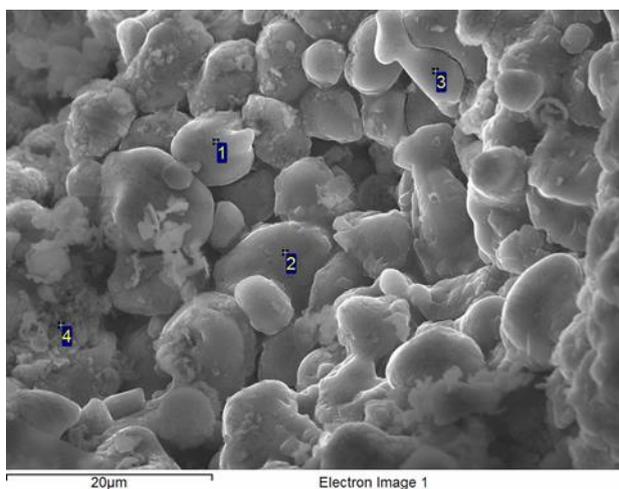
(a)



(б)

Рисунок 5.7 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма сплава состава (Ti+3Al+Mg) синтезированного методом СВЧ

Фазовый состав материала представлен преимущественно однофазной структурой с равномерно распределёнными частицами шпинели, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа и микроструктурного исследования.



(a)

№	O	Mg	Al	Ti
1	29.64	4.50	51.76	14.10
2	9.31	1.73	67.85	21.10
3	10.52	1.70	66.75	21.03
4	48.53	23.16	22.17	6.15

(б)

Рисунок 5.8 – (а) СЭМ микроструктуры и (б) результаты энерго-дисперсионного анализа сплава состава (Ti+3Al+Mg), ат. %

## 5.5 Реакционный состав (Ti+5Al+Mg)

В ходе модификации состава реакционной смеси осуществлена оптимизация стехиометрических соотношений компонентов: содержание титана и алюминия в системе (Ti+5Al+Mg) увеличено относительно базового состава (Ti+10Al+5Mg), (рассмотренного в разделе 5.3).

Данная корректировка рецептурного состава направлена на минимизацию объёмной доли вторичной фазы  $Mg_2Al_3$  в образующейся структуре композиционного материала.

Структурообразующий эффект изменения соотношения компонентов проявляется в снижении количества нежелательных вторичных фаз, что потенциально способствует улучшению функциональных характеристик получаемого материала.

На рисунке 5.9 представлена типичная термограмма синтеза для реакционного состава (Ti+5Al+Mg), скорость нагрева образца составила  $2.9\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  до температуры инициирования  $770\text{--}785\text{ }^\circ\text{C}$ . Затем наблюдалось резкое увеличение скорости нагрева до максимальной температуры  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о широкой зоне прогрева и протекании процесса синтеза в режиме «теплового взрыва».

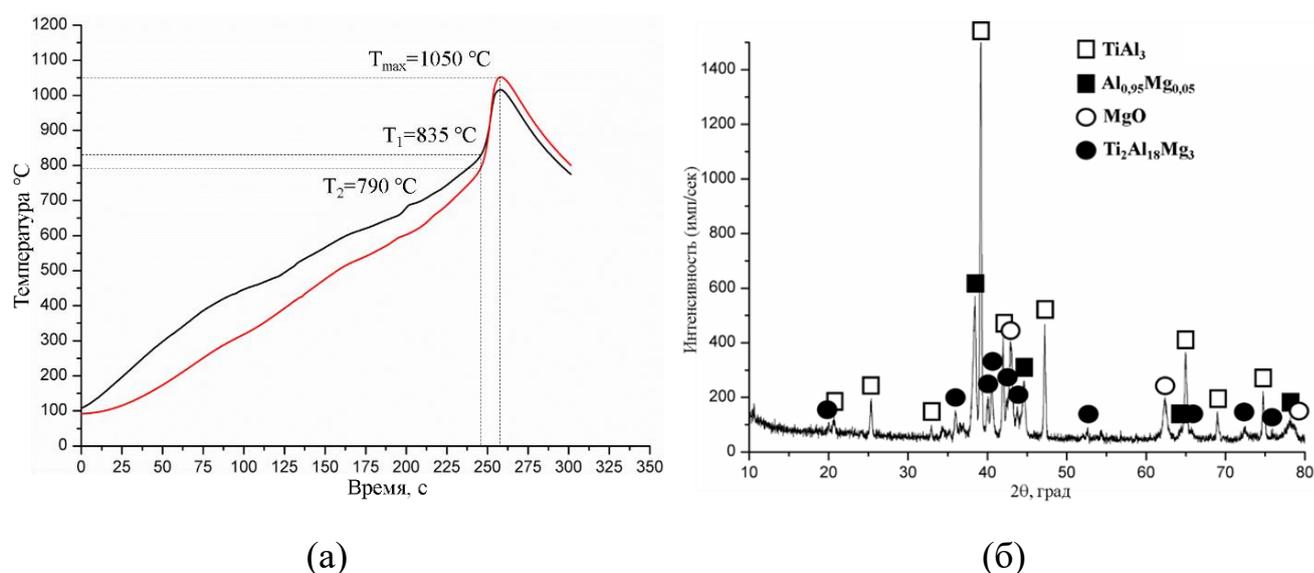
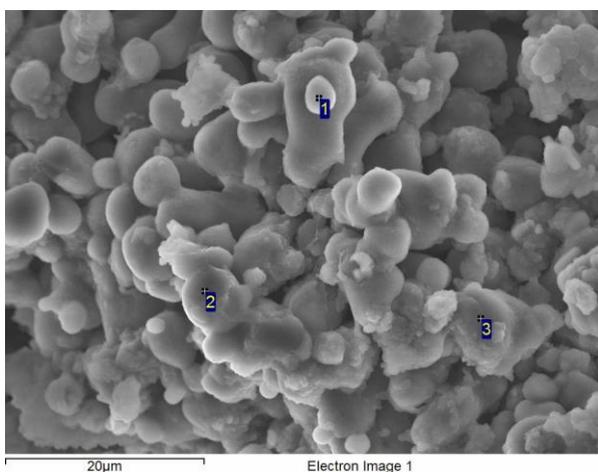


Рисунок 5.9 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма сплава состава (Ti+5Al+Mg) синтезированного методом СВС

Рентгеноструктурный анализ показал образование интерметаллидных фаз  $TiAl_3$  и  $Al_{0.95}Mg_{0.05}$  и твёрдый раствор замещения  $(Ti+9Al)_2+[3Mg]$ . Образование фазы  $Al_{0.95}Mg_{0.05}$ , говорит о большого количестве непрореагировавших частиц Al.

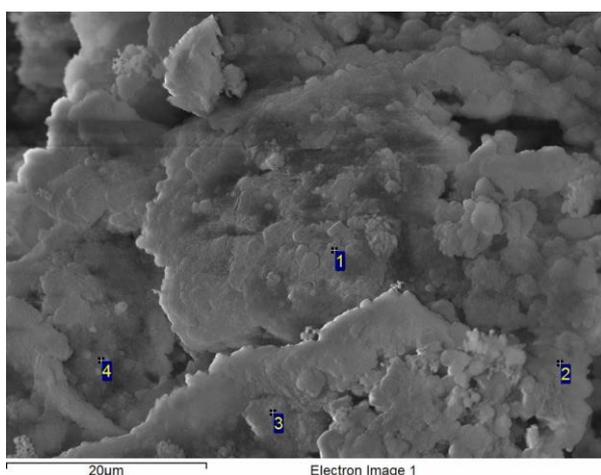
Анализ микроструктуры синтезированного сплава показал спёкшиеся зёрна глобулярной и овальной формы размером до 10 мкм. Результаты ЭДА (рисунок 5.10 ((а,б) точки 1, 3)) указывают на химический состав частиц совпадает с фазой  $Ti_2Al_{18}Mg_3$ , точка 2 соответствует фазе  $TiAl_3$  с внедрением Mg до 4 ат. %, что лежит в пределах погрешности оборудования.



(а)

№	Mg	Al	Ti
1	12.05	68.52	19.43
2	3.40	67.83	28.77
3	11.58	64.51	23.91

(б)



(в)

№	Mg	Al	Ti
1	79.61	19.97	0.42
2	74.76	23.81	1.43
3	70.78	28.19	1.03
4	88.95	10.18	0.87

(г)

Рисунок 5.10 – (а, в) СЭМ микроструктуры и (б, г) результаты энергодисперсионного анализа сплава состава  $(Ti+5Al+Mg)$ , ат. %

Микроструктурный анализ синтезированного сплава (рисунок 5.10 (в)) выявил наличие гетерогенных областей с характерным размером 40–50 мкм. Проведённый ЭДА (рисунок 5.10 (г)) продемонстрировал неоднородность химического состава в области соединений системы Mg-Al. Композиционная неоднородность материала проявляется в различных соотношениях компонентов магний-алюминий, что может оказывать существенное влияние на физико-механические свойства конечного продукта.

### 5.6 Реакционный состав ((Ti+9Al)<sub>2</sub>+3Mg)

В результате анализа выявленных недостатков микроструктурной неоднородности и многофазности предшествующих композиций была проведена корректировка химического состава исходной реакционной смеси.

Модификации состава заключались в снижении массовой доли титана с одновременным смещением соотношения компонентов в область существования тау-фазы. Данные изменения направлены на:

- Оптимизацию фазового состава конечного продукта;
- Устранение нежелательных структурных неоднородностей;
- Достижение более стабильной микроструктуры материала;

Такой подход к модификации состава позволяет ожидать формирования более однородной структуры с преобладанием желаемой τ-фазы, что потенциально улучшит эксплуатационные характеристики получаемого сплава.

Инициирование процесса синтеза реакционного состава ((Ti+9Al)<sub>2</sub>+3Mg) происходит посредством механизма «теплового взрыва» (рисунок 5.12), при скорости нагрева образца 3 °C/с. Температура инициирования СВС-реакции данного состава составила 835 °C (рисунок 5.11 (а)). Максимальная температура синтеза составила 980±10 °C, что соотносится с расчётной адиабатической температуры горения 987 °C.

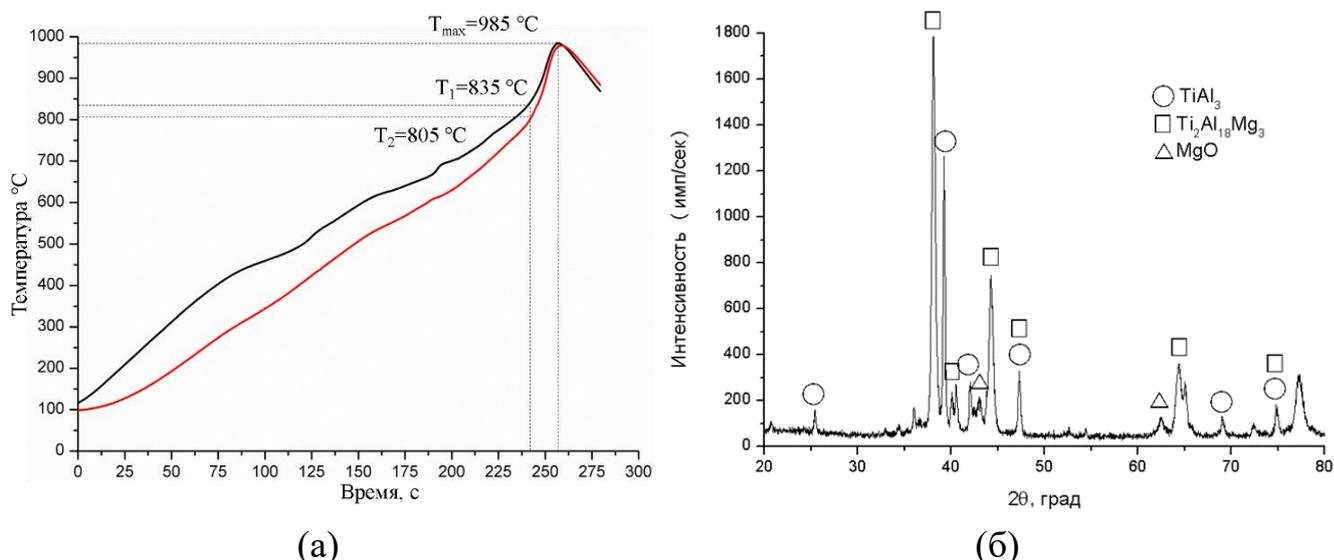


Рисунок 5.11 – (а) Термограмма процесса синтеза и (б) дифрактограмма сплава состава  $((\text{Ti}+9\text{Al})_2+3\text{Mg})$  синтезированного методом СВС

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, синтезированный сплав состава  $((\text{Ti}+9\text{Al})_2+3\text{Mg})$  (рисунок 5.11 (б)) состоит из интерметаллидной фазы  $\text{TiAl}_3$  и твёрдого раствора замещения  $\text{Ti}_2\text{Al}_{18}\text{Mg}_3$ , который образуется в результате реакции  $2\text{TiAl}_3+12\text{Al}+3\text{Mg}$  [110]. Также зафиксировано образование небольшого количества  $\text{MgO}$ , на поверхности образца, вследствие осаждения, поскольку во время синтеза происходит интенсивное испарение частиц  $\text{Mg}$  [111].

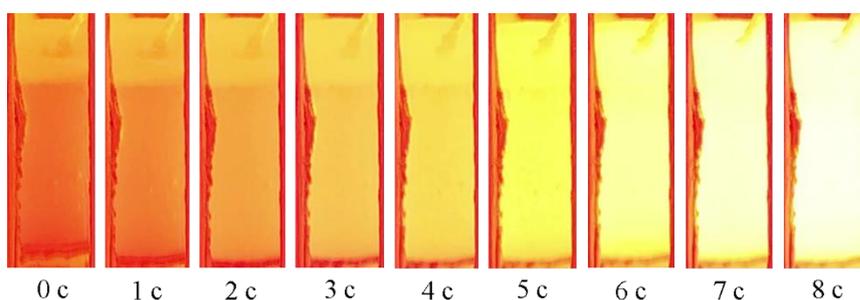
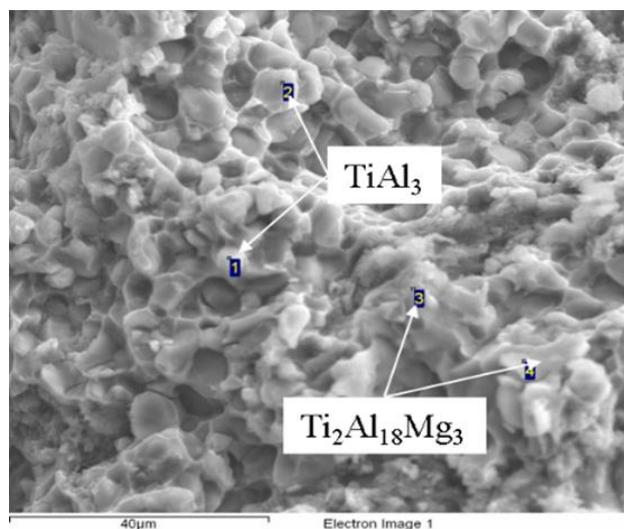


Рисунок 5.12 – Кадры горения образца состава  $((\text{Ti}+9\text{Al})_2+3\text{Mg})$  в режиме «теплового взрыва»

Микроструктура излома сплава (рисунок 5.13 (а)) представляет собой ямочный микрорельеф, характеризующийся вязким разрушением. Зерна сплава на

основе фазы  $TiAl_3$  (рисунок 5.13 (точки 1, 2)) покрыты матрицей состав, близкий к расчётному для фазы  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  (рисунок 5.13 (точки 3, 4)).



№	Ti	Al	Mg
1	41.09	58.91	0
2	40.96	57.99	1.04
3	16.07	78.41	5.53
4	21.61	73.39	5.00

(а)

(б)

Рисунок 5.13 – (а) СЭМ микроструктуры и (б) результаты энерго-дисперсионного анализа сплава состава  $(Ti+9Al)_2+3Mg$ , мас. %

Пористость синтезированного материала составляет 43.3%, а его гидростатическая плотность равна  $2.4 \text{ г/см}^3$ . Сплав  $Ti-Al$  имеет среднее значение микротвердости 3030 МПа. Микротвердость структурных компонентов сплава  $Ti-Al-Mg$  имеет следующие значения: для округлых зерен  $TiAl_3$ – 2040 МПа, для межзеренных прослоек на основе  $Ti_2Al_{18}Mg_3$ – 1140 МПа.

Интерметаллидные сплавы на основе  $Ti-Al$  и  $Ti-Al-Mg$  при комнатной температуре обладают невысокими прочностными характеристиками, что подтверждается результатами испытания на сжатие (рисунок 5.14). Прочность на сжатие сплава  $Ti-Al$  равна 5.1 МПа, сплава  $Ti-Al-Mg$  – 12.1 МПа, а предел текучести 9.87 МПа.

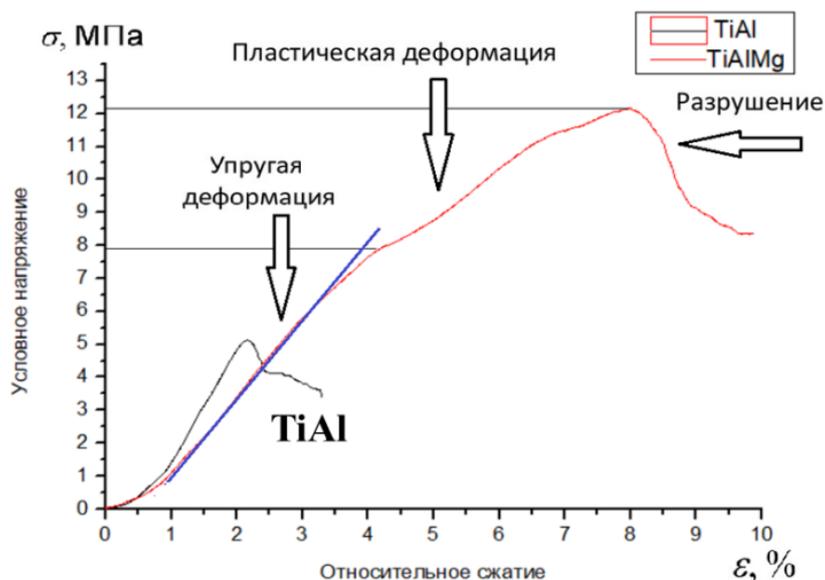


Рисунок 5.14 – Диаграмма нагружения сплава Ti-Al и Ti-Al-Mg

### 5.7 СВС-прессование

Методика процесса СВС-прессования описана в разделе 2.13.

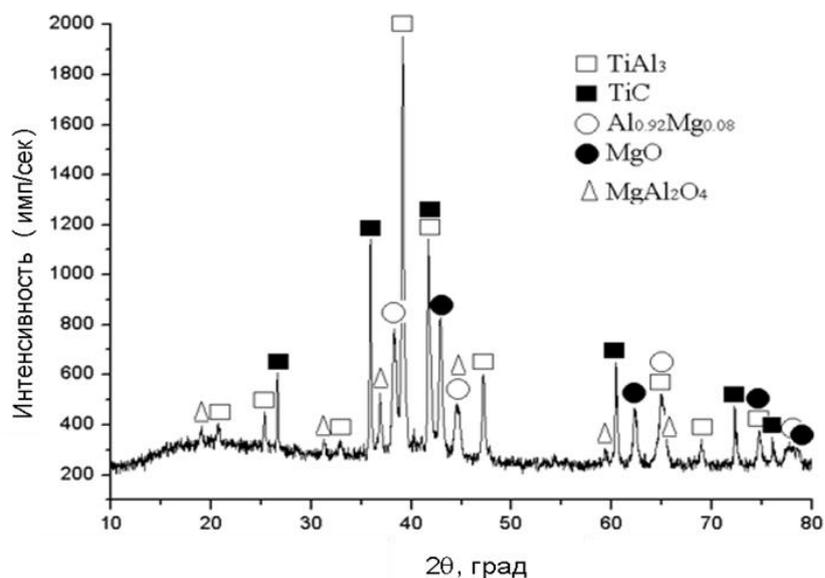
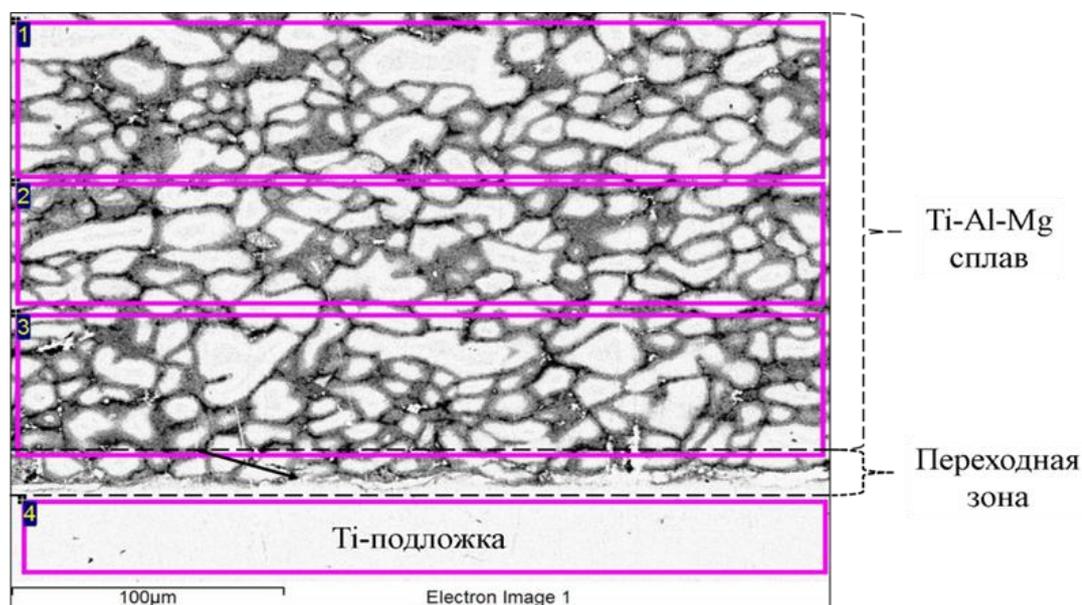


Рисунок 5.15 – Дифрактограмма сплава состава (1.27Ti+1.26Al+0.21Mg) синтезированного методом СВС-компактирования

Согласно полученным результатам РФА (рисунок 5.15), в синтезированных сплавах из реакционной смеси 1.27Ti+1.26Al+0.21Mg, полученных при проведении СВС-прессования, содержатся бинарные интерметаллидные фазы

TiAl<sub>3</sub> и Al<sub>0.92</sub>Mg<sub>0.08</sub>. Кроме того, на дифрактограмме присутствуют пики оксидных фаз MgO и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> связанных с проведением синтеза в атмосфере воздуха.



(а)

№	C	O	Mg	Al	Ti
1	3.91	7.25	3.59	39.62	45.63
2	3.17	8.33	3.60	41.19	43.70
3	4.02	12.98	3.90	38.42	40.68
4	2.42	4.00	0.00	3.21	90.37

(б)

Рисунок 5.16 – (а) СЭМ микроструктуры и (б) результаты энерго-дисперсионного анализа сплава состава (1.27Ti+1.26Al+0.21Mg) синтезированного методом СВС-компактирования, ат. %

На рисунке 5.16 представлена фотография микроструктуры и данные энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) сплава Ti-Al-Mg состава 61Ti-34Al-5Mg мас. % наплавленного на поверхность титановой подложки методом СВС-прессования. Анализ микроструктуры показал (рисунок 5.16 (б)), что сварной шов по всей поверхности контакта между сплавом и подложкой не имеет дефектов и нарушений сплошности. Переходной слой между сплавом на основе Ti-Al-Mg и

Ti-подложкой имеет толщину не менее 15 мкм и в основном состоит из интерметаллидной фазы  $Ti_3Al$ .

Образование оксидного слоя на границе Ti-Al-Mg/Ti-подложка связано с проведением синтеза в атмосфере воздуха. В результате синтеза при температуре приблизительно 150 °C происходит газовыделение с первичным образованием оксида магния, препятствующего реакционной диффузионному взаимодействию между Ti-Al и Al-Mg для образование твёрдого раствора замещения на основе фазы  $Ti_2Mg_3Al_{18}$ .

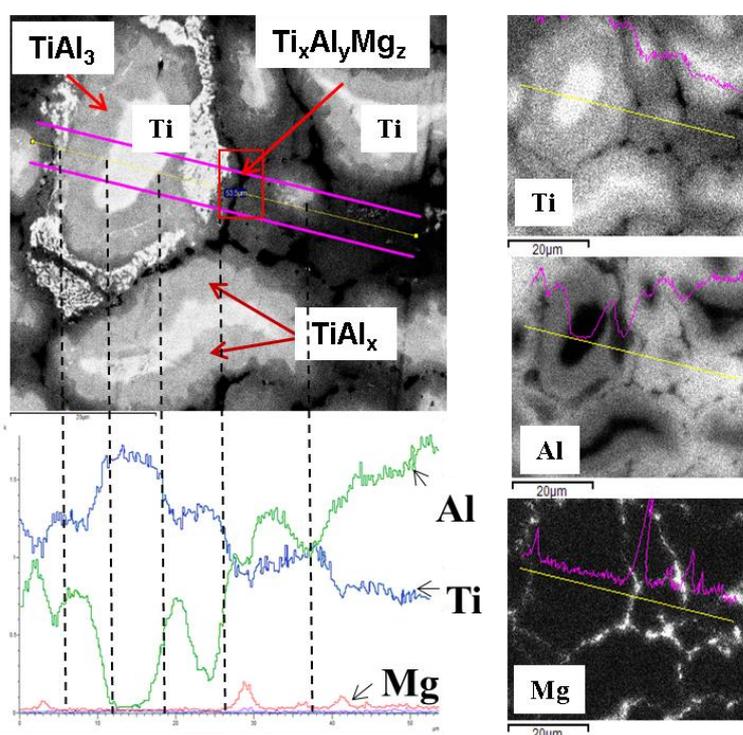


Рисунок 5.17 – Концентрационный профиль и распределение элементов Ti, Al и Mg вдоль линии сканирования

Данные анализа концентрационного профиля распределения элементов в сплаве на основе реакционной смеси состава  $(1.27Ti+1.26Al+0.21Mg)$  (рисунок 5.17) показывает, что в результате диффузионного взаимодействия на поверхности частиц титана Ti образуются кольцевые структуры на основе фаз  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ . При этом необходимо отметить, что из-за высоких теплотерь вследствие контакта материала с оксидом кремния  $SiO_2$  (материал засыпки в

пресс-форме) и проведения синтеза в атмосфере воздуха полная диффузия элементов Ti с Al и Mg не происходит. Магний Mg в синтезированном сплаве находится в основном в межзёрнных прослойках в виде соединения Ti-Al-Mg.

На концентрационном профиле распределения элементов, можно наблюдать участки внедрения Mg в кристаллическую структуру Ti-Al с образованием твёрдого раствора переменного состава  $Ti_xAl_yMg_z$ .

В процессе СВС-экспериментов было замечено, что при горении происходит интенсивное газовыделение с образованием MgO, что приводит к уменьшению количества магния в образце и образованию налета белого цвета на его поверхности и деталях реакционной камеры.

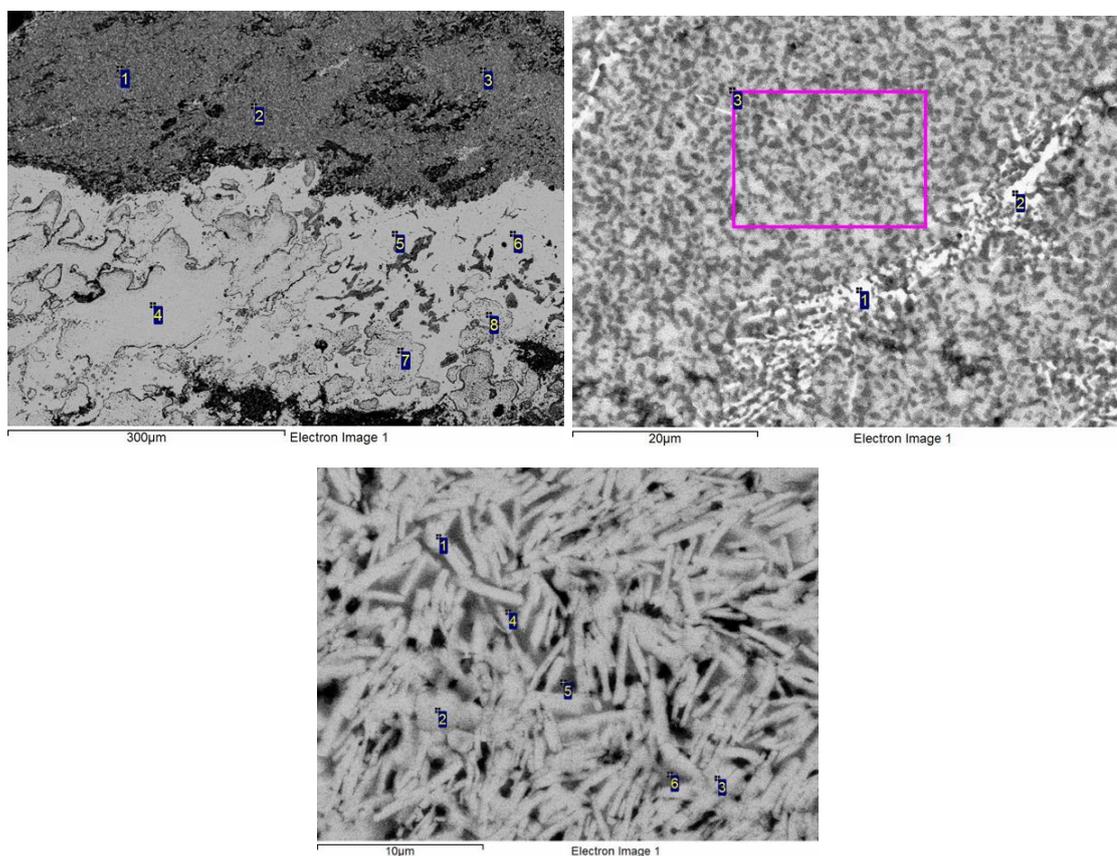


Рисунок 5.18 – СЭМ изображения границы раздела слоёв Ti-C и интерметаллидного сплава Ti-Al-Mg

Образцы имеют высокую пористостью что связано с испарением магния из образца в виду его низкой температурой кипения  $1090^{\circ}\text{C}$  [111]. Большое различие

между температурой плавления Mg (649 °С) и Ti (1678 °С) приводят к сильному выгоранию и испарению сплава Mg при протекании СВС-реакции [108].

На границе раздела реакционной таблетки Ti-C и синтезированного материала на основе Ti-Al-Mg был замечен диффузионный перенос Al и Mg в реакционную таблетку Ti-C. В результате данного переноса образовалась структура близкая к структуре МАХ-фазы (рисунок 5.18).

Микротвёрдость зёрен Ti-Al в сплаве, синтезированном методом СВС-прессования, имеет среднее значение 5820 МПа, а матрицы на основе Al-Mg - 3980 МПа. Гидростатическая плотность равна 3,3 г/см<sup>3</sup>, при пористости менее 13 %.

Для определения механизма фазообразования в системе Ti-Al-Mg проводили исследования при помощи динамической рентгенографии, описанной в разделе 2.14. В результате Динамической РФА (рисунок 5.19) было установлено, после инициирования СВС-реакции, пики элементов резко пропадают и образуются пики на основе Ti-Al.

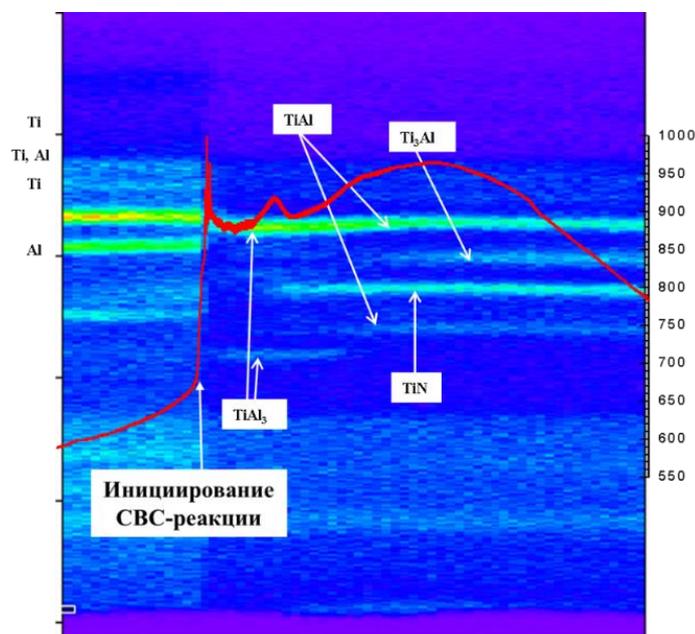


Рисунок 5.19 – Дифракционная картина образования Ti-Al-Mg из смеси состава (1.27Ti+1.26Al+0.21Mg) и термограмма процесса

Из литературных данных и проведённых исследований автором предполагается следующий механизм фазообразования (рисунок 5.20). В процессе

нагрева образца происходит разрушение оксидных плёнок на поверхности части. После разрушения происходит образование жидкой фазы Al-Mg в ходе плавления частиц Al и Mg. В образовавшемся расплаве Al-Mg происходит смачивание частиц Ti с последующим растворением в расплаве. Расплав, расположенный на границе раздела Ti/Al-Mg насыщается Ti и в результате взаимной диффузии атомов Al с Ti в результате реакции  $3Al+Ti \rightarrow TiAl_3$  происходит образование фазы  $TiAl_3$ . После происходит насыщение и замещение атомов Al в кристаллической решётке атомами Mg с образованием твёрдого раствора замещения  $Mg_3(TiAl_9)_2$  в результате следующей реакции  $12Al+3Mg+2TiAl_3 \rightarrow Ti_2Al_{18}Mg_3$  [104].

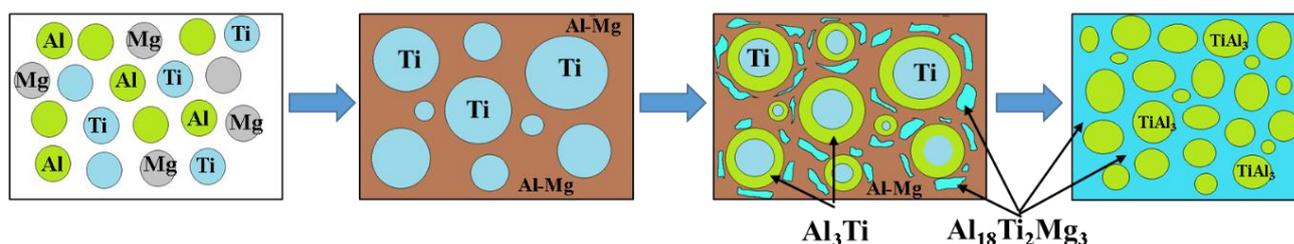


Рисунок 5.20 – Схема фазообразования в системе Ti-Al-Mg

## 5.8 Термическая ионизация в процессе СВС в системе Ti-Al-Mg

При проведении СВС в системе Ti-Al-Mg состава (Ti 15 мас. %, Al 74 мас. %, Mg 11 мас. %) в вакууме вокруг горящего образца было зафиксировано свечение ярко зеленого цвета. В атмосфере аргона (1 атм.) в процессе СВС свечение отсутствует [170-172]. При горении в вакууме ( $P \sim 10^2$  мм.рт. ст.) наблюдается незначительный разброс частиц исходного образца, при горении в аргоне (1 атм.) разброса не наблюдается, образец сохраняет свою форму. Для исследованного состава температура горения  $T_r = 850$  °C была ниже температуры кипения (при атмосферном давлении) магния  $T_k^{Mg} = 1090$  °C и алюминия  $T_k^{Al} = 2518$  °C. В процессе нагрева образцов Ti-Al-Mg, образец на начальной стадии находился в твердом состоянии. Коэффициент диффузии атомов в твердом сплаве Al-Mg относительно низкий, и, что более важно, диффузии препятствуют оксидные пленки ( $MgO$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$ ), поэтому реакция в твердом состоянии

незначительна. С повышением температуры образуется жидкая фаза (плавление Al и Mg) и реакция протекает быстро, так как оксидные пленки разрушаются. После образования расплава Al-Mg происходит растворение Ti. В результате взаимодействия атомов Al с Ti, происходит образование  $TiAl_3$ . У Ti и Mg отсутствует взаимная растворимость, поэтому интерметаллические соединения не образуются.

При нагревании образца Ti-Al-Mg в печи со скоростью  $216\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в вакууме в области температур  $600\div 630\text{ }^{\circ}\text{C}$  инициируется СВС-реакция, которая протекает в режиме теплового взрыва. В процессе СВС-реакции вокруг образца происходит интенсивная эмиссия заряженных частиц (электронов), создавая условия для объемной ионизации газа между образцом и электрическими витками нагревательной печи. Сразу после начала СВС-реакции возникает свечение газа в виде облака или столба (в случае, когда образец находится в кварцевой трубке, (рисунок 5.21)). Вблизи зоны реакции образуется низкотемпературная плазма, в которой концентрация заряженных частиц на два-три порядка превышает равновесное значение.

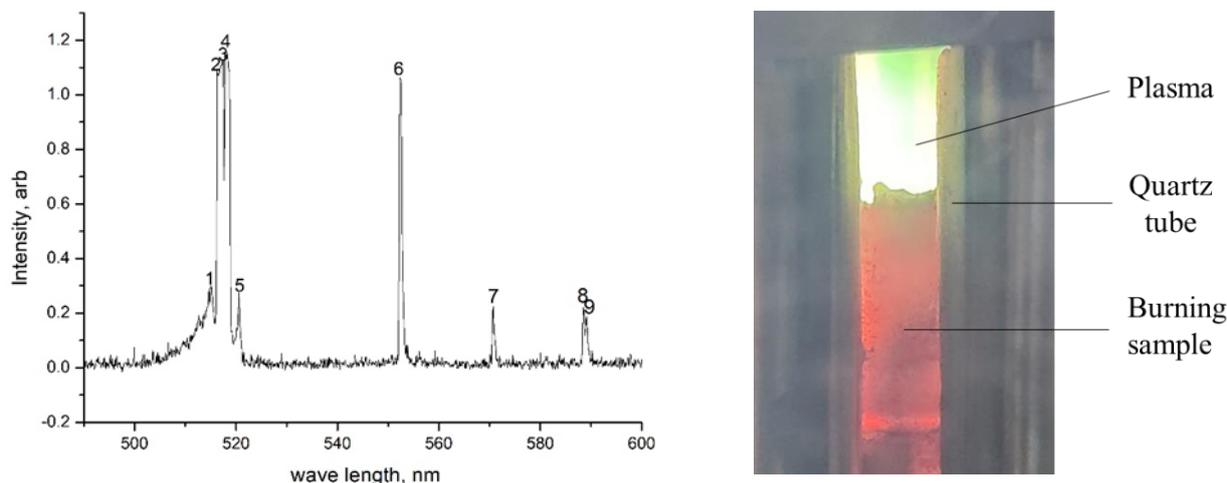


Рисунок 5.21 – Оптический эмиссионный спектр излучения плазмы при горении образца Ti-Al-Mg

Интенсивная ионизация происходит под действием внешнего переменного электрического поля. При достижении пороговой величины напряжённости поля происходит пробой, приводящий к зажиганию плазменного разряда.

С целью выяснения причины возникновения данного свечения были проведены специальные исследования с применением оптической эмиссионной спектроскопии. Измерения проводились с помощью компактного USB спектрометра CCS100M с рабочим диапазоном 300÷700 нм и спектральным разрешением 0.5 нм. Излучение подавалось на вход спектрографа по кварцевому волоконному световоду (opticalfibercable) диаметром 50 мкм. Образцы располагались на расстоянии 10 см от CCDdetector. Время экспозиции в процессе горения образца составляло 4 сек. Спектры регистрировались интегрально по всему времени горения образца. Идентификация атомарных частиц производилась с применением базы данных Национального Института Стандартов и Технологии США. Спектры излучения обрабатывались с помощью программного обеспечения THORLabs, (рисунок 5.21).

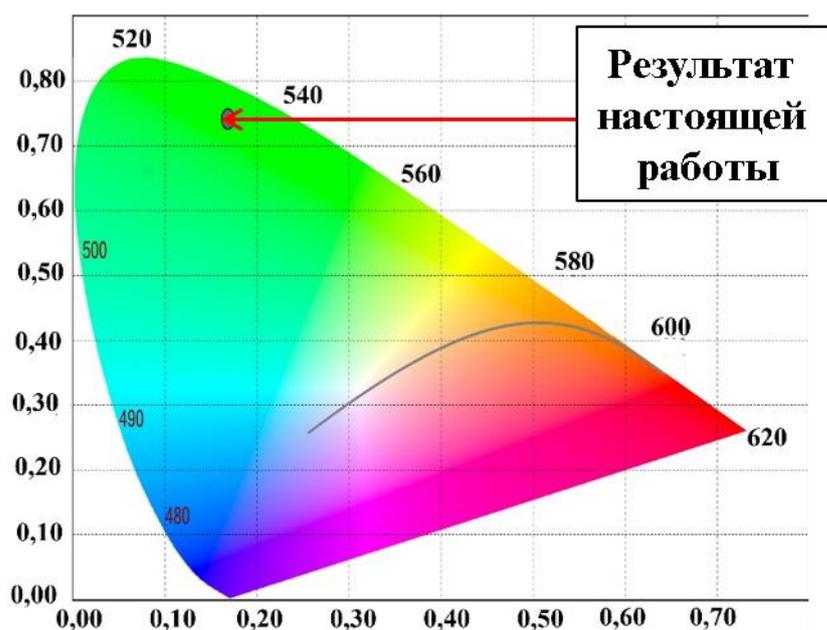


Рисунок 5.22 – Хроматическая диаграмма CIE с длинами волн цветов (черная точка соответствует процессу горения образца Ti-Al-Mg)

Излучение плазмы измеряется в диапазоне от 500 до 800 нм для получения интенсивностей линий излучения по отношению к Mg. Линии излучения пламени в процессе химической реакции горения можно идентифицировать следующим образом:  $\lambda_1 = 515,21$  нм – Ti (I),  $\lambda_2 = 516,285$  нм линии излучения Mg (I), линия излучения  $\lambda_3 = 517,33$  нм – Mg (I),  $\lambda_4 = 518,23$  нм – Mg (I), линия излучения  $\lambda_5 = 520,6$  нм – Ti (I), линия излучения  $\lambda_6 = 552,4$  нм – Mg (I), линия излучения  $\lambda_7 = 570,2$  нм – Mg (I), линия излучения  $\lambda_8 = 588,5$  нм – Ti (II), линия излучения  $\lambda_9 = 589,5$  нм – Ti (II).

После проведения экспериментов образец и поверхность СВС реактора покрыта налетом белого цвета на основе MgO. На рисунке 5.22 приведена хроматическая диаграмма СИЕ с длинами волн цветов процесса горения образца Ti-Al-Mg в вакууме. Доминирующая длина волны соответствует 528,15 нм, коррелированная цветовая температура равна 7756 К [173].

Термическое испарение частиц Mg в плазме является более вероятным объяснением присутствия, атомарно заряженного Mg в СВС реакторе. Полученные результаты могут быть полезны при изучении процесса получения нанопорошков оксида магния и создании СВС генераторов плазмы.

## **Выводы по Главе 5**

1. Впервые методом СВС в режиме теплового взрыва в системе Ti-Al-Mg был синтезирован сплав на основе твёрдого раствора замещения  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  (PDF 43-1353), представляющий собой композиционный материал на основе интерметаллида  $TiAl_3$  в матрице фазы  $Ti_2Al_{18}Mg_3$ . Температура инициирования реакции 835 °С. Максимальная температура горения составила 985 °С.
2. Впервые методом СВС-прессования было исследовано диффузионное взаимодействие сплава на основе Ti-Al-Mg с Ti-подложкой. Тепла, выделяющегося при реакции СВС, достаточно для обеспечения диффузионного взаимодействия на границе раздела слоев (Ti-Al-Mg)/Ti-подложка с образованием прочного соединения толщиной 10÷15 мкм.
3. Показано, что в процессе синтеза в системе Ti-Al-Mg в вакууме в результате интенсивной термоэмиссии ионов Mg создаются условия для объемной

ионизации газа между образцом и электрическими витками нагревательной печи, что приводит к образованию низкотемпературной плазмы. Методом оптической эмиссионной спектроскопии зарегистрирована доминирующая длина волны 528 нм, соответствующая Mg, коррелированная цветовая температура равна 7756 К.

4. Микротвердость структурных компонентов сплава Ti–Al–Mg имеет следующие значения: для округлых зерен  $TiAl_3$  – 2040 МПа, для межзеренных прослоек на основе  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  – 1140 МПа. Прочность на сжатие сплава Ti–Al–Mg – 12.1 МПа, а предел текучести 9.87 МПа.

5. Термодинамический анализ показал, что предварительный нагрев образца приводит к увеличению энтальпии образования от 1,04 до 373,9 КJ/mol и демонстрирует существенное влияние как стехиометрического состава реакционной смеси, так и начальной температуры на термодинамические параметры процесса синтеза.

6. Рассмотренные в работе подходы по синтезу сплавов на основе систем  $Ti_{1.27}Mg_{0.21}Al_{1.26}$ ;  $TiAl_{10}Mg_5$ ;  $TiAl_3Mg$ ;  $TiAl_5Mg$ ;  $Mg_3(TiAl_9)_2$  могут быть перспективными для разработки технологических регламентов получения конструкционных материалов в промышленных условиях.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые методом СВС синтезирован сплав на основе фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$  (PDF 2 #76-6381, пр.гр. P63/mmc) с параметрами элементарной ячейки  $a=5.033 \text{ \AA}$ ,  $c=8.212 \text{ \AA}$ . Установлено, что однофазный сплав с содержанием фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$  98,0 мас. % формируется при относительной плотности прессования 0.7 во фронтальном режиме горения со скоростью волны 4,4 мм/с. Коэффициент температуропроводности в режиме прямого нагрева составил  $23 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  при температуре инициирования 710 °С и максимальной температурой горения 1115 °С.
2. Впервые методом СВС в режиме теплового взрыва был синтезирован сплав на основе  $\tau$ -фазы  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  (PDF-01-079-2701) с гексагональной плотноупакованной решёткой с параметрами элементарной ячейки,  $a=7,493 \text{ \AA}$ ,  $c=5,175 \text{ \AA}$ . Температура инициирования составила 770 °С и максимальной температурой горения 1770 °С.
3. Впервые методом СВС в режиме теплового взрыва в системе Ti-Al-Mg был синтезирован сплав на основе твёрдого раствора замещения  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  (PDF 43-1353), представляющий собой композиционный материал на основе интерметаллида  $TiAl_3$  в матрице фазы  $Ti_2Al_{18}Mg_3$ . Температура инициирования реакции 835 °С. Максимальная температура горения составила 985 °С.
4. Показано, что при взаимодействии реакционных слоев на основе Ti-Al-X ( $X=Mg, Si, Mn$ ) с Ti-подложкой в процессе СВС-прессования в результате экзотермической химической реакции происходит диффузионное взаимодействие на границе раздела слоев (Ti-Al-Mn)/Ti-подложка; (Ti-Al-Si)/(Ti-C); (Ti-C)/Ti и (Ti-Al-Mg)/Ti-подложка, приводящее к образованию сплошного соединения с толщиной переходной зоны 2-15 мкм.
5. Методом СВС-прессования синтезирован сплав на основе фазы  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  с гексагональной плотноупакованной решёткой с параметрами,  $a=7,493 \text{ \AA}$ ,  $c=5,175 \text{ \AA}$  (87 мас. %) и упорядоченной фазы  $Ti_3Al$  со сверхструктурой  $D0_{19}$  (13 мас. % по Ритвельду) с плотностью 3.9 г/см<sup>3</sup> и пористостью 2.7 %

6. Измерения температурной зависимости удельного электросопротивления сплава на основе фазы Лавеса  $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$  показали значение при комнатной температуре  $6,9 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ . Общее увеличение электросопротивления не превышало  $\sim 5 \%$ .
7. Впервые методом селективного лазерного плавления на 3D принтере получены образцы сплава на основе однофазного СВС-порошка  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$  осколочной формы. Полученный методом СЛП сплав наследует фазовый состав исходного СВС-порошка сплава на основе фазы  $Ti_5Al_{0.75}Si_{2.25}$ .
8. Впервые исследованы особенности структуро- и фазообразования в системе  $Ti-3Al-SiO_2$ . Показана возможность синтеза композиционного материала на основе твердого раствора  $Ti(Al,Si)_3$ . В объеме синтезированного материала формируются кристаллы, представляющие собой стержнеобразные гексагональные призмы  $Ti_5Si_3$ , имеющие структуру «оболочка-ядро», где центральная часть образована фазой  $Ti_5(Si,Al)_3$ . Внутренняя область («ядро»), обогащенная алюминием, способствует повышению пластичности материала.
9. Показано, что в процессе синтеза в системе  $Ti-Al-Mg$  в вакууме в результате интенсивной термоэмиссии ионов  $Mg$  создаются условия для объемной ионизации газа между образцом и электрическими витками нагревательной печи, что приводит к образованию низкотемпературной плазмы. Методом оптической эмиссионной спектроскопии зарегистрирована доминирующая длина волны  $528 \text{ нм}$ , соответствующая  $Mg$ , коррелированная цветовая температура равна  $7756 \text{ К}$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кудреватых, Н.В. Физика металлов. Редкоземельные металлы и их соединения: учеб. пособие для вузов / Н.В. Кудреватых, А.С. Волегов. – Москва: Издательство Юрайт, 2016. – 197 с.
2. Сильченко, О.Б. Интерметаллические соединения и способы их обработки / О.Б. Сильченко, И.В. Кривченкова // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2010. №. 3. – С. 148-154.
3. Ночовная, Н.А. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / Н.А. Ночовная, О.А. Базылева, Д.Е. Каблов, П.В. Панин. – Москва: ВИАМ, 2018. 303 с.
4. Попов, А.А. Материаловедение цветных металлов и сплавов: учеб. пособие / А. А. Попов, М. А. Филиппов, В. Р. Бараз, М. А. Гервасьев // Учеб. пособие под научной редакцией В. П. Швейкин. – Екатеринбург: издательство Уральского университета 2023. – 312 с.
5. Вульф, Б.К. Тройные металлические соединения / Б.К. Вульф // Усп. хим. – 1960. – Т. 29. – №. 6. – 364–376 с.
6. Varin, R.A. Encyclopedia of materials: science and technology. Intermetallics: crystal structures / R.A Varin, // Publisher: Elsevier. – 2001. – P. 4177–4180.
7. Гуляев, А.П. Материаловедение / А.П. Гуляев // М.: Металлургия, 1986. 544 с.
8. Юм-Розери, В. Структура металлов и сплавов / В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор. // Металлургиздат, 1959. – 391 с.
9. Тейлор, К. Интерметаллидные соединения редкоземельных металлов / пер. с англ., под ред. С.В. Вонсовского // М.: Мир, 1974. – 220 с.
10. Гринберг, Б.А. Интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $TiAl$ : микроструктура, деформационное поведение. / Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. // Екатеринбург: УрО РАН. – 2002. – 359 с.
11. Murr, L.E. Microstructure and Mechanical Behavior of Ti-6Al-4V for Biomedical Applications Produced by Rapid-Layer Manufacturing. / S.A. Quinones, S.M.Gaytan, M.I. Lopez, A. Rodela, E.Y. Martinez, D.H. Hernandez, E. Martinez, F. Medina, R.B. Wicker // Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2009. – V. 2. – №. 1. – P. 20-32.

12. Вальтер, А.В. Технологии аддитивного формообразования / А.В. Вальтер // Томск: Изд-во. Томского политехнического университета. – 2013. – 172 с.
13. Gibson, I. Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing / I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker // Springer Science & Business Media. – 2009. – P. 447.
14. Dimiduk, D.M. Gamma titanium aluminide alloys - an assessment within the competition of aerospace structural materials / D.M. Dimiduk // Materials Science and Engineering: A. – 1999. – V. 263. – №. 2. – P. 281-288.
15. Первухин, Л.Б. Структурные превращения и свойства композиционного материала титан-алюминий при термической обработке / Л.Б Первухин, Д.Б. Крюков, А.О. Кривенков, С.Н. Чугунов // физика металлов и металловедение. – 2017. – Т. 118. – №. 8. – С. 801-805.
16. Subramanian, P. Advanced intermetallic alloys – beyond gamma titanium aluminides. / P. Subramanian, M. Mendiratta, D. Dimiduk, M. Stucke. // Mater. Sci. Eng. A. – 1997. V. 1. – №. 13. – P. 239–240.
17. Dzogbewu, T.C. Additive Manufacturing of Ti-Based Intermetallic Alloys: A Review and Conceptualization of a Next-Generation Machine. / T.C. Dzogbewu, W.B. Preez // Materials. – 2021. – №. 14. – P. 4317.
18. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева // М.: Машиностроение, 1996. – Т. 3-1. – 872 с.
19. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. / А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Полькин // М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 519 с.
20. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем. / О. А. Банных, М.Е. Дриц // М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
21. Крипякевич, П.И. Структурные типы интерметаллических соединений / П. И. Крипякевич // Москва: Наука, 1977. – 288 с.
22. Leyens, C. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / C. Leyens, M. Peters // Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. First Edition, 2003. – 499 p.

23. Ночовная, Н.А. Пути оптимизации эксплуатационных свойств сплавов на основе интерметаллидов / Н.А. Ночовная, В.И. Иванов, Е.Б. Алексеев, А.С. Кочетков // В сб. Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. – 2012. – С. 196-205.
24. Антипов, В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов / В.В. Антипов // В сб. Авиационные материалы и технологии. М.: ВИАМ. – 2012. – №. 5.– С. 157-167.
25. Курзина, И.А. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии. / И.А. Курзина, Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев, С.В. Фортуна, Н.А. Конева, И.А. Божко, М.П. Калашников // Томск: Изд-во НТЛ, 2008. – 322 с.
26. Патент № 2232073 С2 Российская Федерация, МПК В24D 3/06. Способ изготовления изделия методом спекания и изделия, полученные этим способом: №2001117220/02 заявл. 23.11.1999: опубл. 10.07.2004 / Н.Н. Целесин; заявитель Алтимейт абразив системз, л.л.с. (US).
27. Гиршов, В.Л. Современные технологии в порошковой металлургии / В.Л. Гиршов, С.А. Котов, В.Н. Цеменко // учеб. пособ. СПб. Изд-во Политехн. Ун-та. – 2010. – 384 с.
28. Патент № 2564685 С1 Российская Федерация, МПК H01L 21/40. Способ сплавления: №2014134696/28 заявл. 25.08.2014: опубл. 10.10.2015 / О.П. Ксенофонтов; заявитель Ксенофонтов Олег Петрович (RU).
29. Бекетов, Н.Н. Научные труды по металлургии алюминия / Н. Н. Бекетов, Н. А. Пушкин, П. П. Федотьев // Вступ. статьи и ред. проф. д-ра А. И. Беляева. Москва: изд-во и тип. Металлургиздата, 1950. – 208 с.
30. Иванов, Д.А. Дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин // уч. пособ. под ред. акад. РАН А.А. Ильина. М.: МАТИ – 2010. – 228 с.
31. Кобелев, А.Г. Технология слоистых металлов / А.Г Кобелев, И.Н. Потапов, Е.В. Кузнецов // М.: Металлургия, 1991. – 248 с.

32. Кобелев, А.Г. Производство металлических слоистых композиционных материалов / А.Г. Кобелев, В.И. Лысак, В.Н. Чернышев, А.А. Быков, В. П. Востриков // М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 496 с.
33. Султанова, Ф.Р. Технология селективного лазерного спекания / Ф.Р. Султанова, И.Э. Нам, С.Б. Мирзахакимов // Инновационная наука – 2016. – №10-2. – С. 119-121.
34. Григорьянц, А.Г. Технологические процессы лазерной обработки / А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов, А.И. Мисюрин // учеб. пособ. для вузов под ред. А.Г. Григорьянца. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. – 664 с.
35. Бочкарёва, С.С. Синтез гибридных композитов золь-гель методом / С.С. Бочкарёва // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т. 6. – № 3. С. 81-93. DOI: 10.21285/2227-2925-2016-6-3-81-93.
36. Журавлев, В.Д. Особенности синтеза оксида меди(II) в реакциях горения с глицином и лимонной кислотой / В.Д. Журавлев, Л.В. Ермакова, Ш.М. Халиуллин, В.Г. Бамбуров, Т.А. Патрушева, Н.М. Поротникова // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 6. – С. 717-726.
37. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204. – № 2. – С. 366-369.
38. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко // Томск: Изд. Томского Унив-та. – 1989. – 209 с.
39. Deshpande, K. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties / K. Deshpande, A. S. Mukasyan, A. Varma // Chemistry of materials. – 2004. – Т. 16. – №. 24. – С. 4896 - 4904.
40. Varma, A. Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications / A. Varma, A. S. Mukasyan // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2004. –V. 21, № 2. – P. 527-536. DOI: 10.1007/BF02705444
41. Lackner, M. Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials / M. Lackner // Published by Bentham Science. Viena. – 2010. – 226 p. DOI:10.2174/97816080515571100101.

42. Munir, Z.A. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high temperature materials by combustion / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini // *Mater. Sci. Rep.* – 1989. – V. 3. – P. 277 – 365.
43. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов // под ред. В.Т. Телепы, А.В. Хачояна; РАН. – Черногоровка: ИСМАН, 1998. – 511 с.
44. Каракич, Е.А. СВС-металлургия. Технологии СВС-пропитки / Е.А. Каракич, А.П. Амосов // *Современные материалы, техника и технологии.* – 2023. – №. 2. – С. 24-29.
45. Patil, K.C. Chemistry of nanocrystalline oxide materials: Combustion synthesis, properties and applications / K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, S. T. Aruna // New Jersey: World Scientific, 2008. – 362 p.
46. Barinova, T.V. Solution-combustion synthesis of nanosized iron oxide from ferric oxalate / T.V. Barinova, I.P. Borovinskaya // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* – 2012. – V. 21. – P. 1–6.
47. Балабанов, С.С. Получение наноразмерных порошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С.С. Балабанов, Е.М. Гаврищук, В.В. Дроботенко, Д.А. Пермин // *Химия. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.* – 2011. – Т. 2. – №. 1. – С. 91-97.
48. Баринаова, Т.В. Влияние добавок оксалатов железа на фазовый состав продуктов горения смесей кремния и углерода в азоте / Т. В. Баринаова, В. Ю. Баринов, И. Д. Ковалев // *Неорг. Матер.* – 2019. – Т. 1. – С. 39-43.
49. Vadchenko, S.G. Thermal Explosion in Various Ni–Al Systems: Effect of Mechanical Activation / S.G. Vadchenko, O.D. Boyarchenko, N.F. Shkodich, A.S. Rogachev // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2013. – V. 22. №. 1. – P. 60-64.
50. Shkodich, N.F. Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering / N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, D.O. Moskovskikh, N.V. Sachkova, S.S. Rouvimov, A.S. Mukasyan // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – V. 617. – P. 39-46.

51. Шкодич, Н.Ф. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu-Ti под действием высокоэнергетической механической обработки / Н.Ф. Шкодич, А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев, А.А. Непапущев, С.С. Рувимов, А.С. Мукасян // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2017. – №. 2. – С. 14 – 21.
52. Боровинская, И.П. О возможности получения композиционных материалов в режиме горения / И.П. Боровинская, Г.А. Вишнякова, В.М. Маслов, А.Г. Мержанов // В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – С. 141-149.
53. Stolin, A.M. SHS extrusion of long items / A.M. Stolin // Int. J. Self-Prop. HighTemp. Synth. – 1992. – V. 1. – №. 1. P. 135-140.
54. Подлесов, В.В. Технологические основы СВС-экструзии / В.В. Подлесов, А.В. Радугин, А.М. Столин, А.Г. Мержанов // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 63. – №. 5. – С. 525-537.
55. Kothari, K. Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques / K. Kothari, R. Radhakrishnan, N.M. Wereley // Progress in Aerospace Sciences. – 2012. – V. 55. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.04.001>.
56. Al-Si-Ti Ternary Phase Diagram Evaluation [Электронный ресурс] / P. Perrot, G. Effenberg, // MSI Eureka in SpringerMaterials – Режим доступа: [https://materials.springer.com/msi/phasediagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_014604\\_02\\_full\\_LnkDia3](https://materials.springer.com/msi/phasediagram/docs/sm_msi_r_10_014604_02_full_LnkDia3).
57. Koch, C.C. Intermetallic matrix composites prepared by mechanical alloying / C.C. Koch // Materials Science and Engineering: A. 1998. – V. 244. – №. 1. – P. 39-48.
58. Knaislova, A. Combination of reaction synthesis and Spark Plasma Sintering in production of Ti-Al-Si alloys / A. Knaislova, P. Novak, M. Cabibbo, F. Prusa, C. Paoletti, L. Jaworska, D. Vojtech // Journal of Alloys and Compounds – 2018. – V. 752. – P. 317-326. <https://doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.187>.
59. Lee, J.H. Constitutive behavior and microstructural evolution in Ti–Al–Si ternary alloys processed by mechanical milling and spark plasma sintering / J.H. Lee, H.K. Park, J.H. Kim, J.H. Jang, S.K. Hong, I.H. Oh // Journal of Materials Research and

- Technology. – 2020. – V. 9. – №. 2. P. 2247-2258.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.056>.
60. Wang, Y.J. Effects of partial remelting on microstructure of Al-Si-Ti bulk alloy prepared by cold pressing mixed powders / Y.J. Wang, T.J. Chen, S.Q. Zhang, Y.H. Qin, X.Z. Zhang // *Materials Transactions*. – 2016. – V. 57. – №. 7. – P. 1124-1133.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016070>.
61. Brukl, C. Die Kristallstrukturen von TiSi, Ti(Al,Si)<sub>2</sub> und Mo(Al,Si)<sub>2</sub> / C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob, F. Benesovsky // *Monatshefte für Chemie*. – 1961. – V. 92. – P. 781–788. <https://doi.org/10.1007/BF00918638>.
62. Petzow G. Ternary alloys – a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams / G. Petzow, G. Effenberg // VCH Publishers, New York. – 1990. – V. 8. – P. 283-290.
63. Lee, J.H. Amorphization/crystallization behaviors of Ti<sub>50</sub>Al<sub>45</sub>Si<sub>5</sub> multi-component powder treated by mechanical alloying and subsequent heat treatment / J.-H. Lee, H.K. Park, J.H. Jang, S.K. Hong, I.H. Oh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 797. – P. 612-621. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.047>.
64. Turney, D.H. Studies of phase relationships and transformation processes of Ti alloy system. Part VI: the Ti-rich corner of the Ti-Al-Si system / D.H. Turney, F.A. Crossey // Wright Air Development Center, Technical Report. – 1954. – V. 54. – №. 101. – P. 52-66.
65. Nowotny, H. Studies of the partial systems Al-TiSi<sub>2</sub>, Al-ZrSi<sub>2</sub>, Al-MoSi<sub>2</sub> and Al-WSi<sub>2</sub> / H. Nowotny, H. Huschka // *Monatsh. Chem.* – 1957. – V. 88. – P. 494-501.
66. Crossey, F.A. Ti-rich corner of the Ti-Al-Si system / F.A. Crossey, D.H. Turney // *Trans. Metall. Soc. AIME*. – 1958. – V. 212. – P. 60-63.
67. Luzhnikov, L.P. Solubility of b-stabilizers in  $\alpha$ Ti / L.P. Luzhnikov, V.M. Novikhova, L.P. Marsev // *Metall. Term. Obrab. Metallov*. – 1963. – V. 2. – P. 13-16.
68. Rao, K.P. Characterization of mechanically alloyed Ti-Al-Si powder blends and their subsequent thermal stability / K.P. Rao, J.B. Zhou // *Materials Science and Engineering A*. – 2002. – V. 338. – P. 282-298.

69. Tongtong, Z. Bimodal laminated  $Ti_3Al$  matrix composite achieved by in situ formed  $Ti_5Si_3$  reinforcements / Z. Tongtong., F. Guohua, M. Kesong, C. Kai, P. Zhihao, C. Shuai, C. Xiping, H. Meng. G. Lin // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – V. 707. – P. 419-425. doi:10.1016/j.msea.2017.09.074.
70. Бусурина, М. Л. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сплава  $Ti(Mn_{0,755}Al_{1,246})$ : структура, магнитные и электрические свойства / М.Л. Бусурина, П.А. Лазарев, Ю.Г. Морозов, А.В. Карпов, А.Е. Сычѐв // *Материаловедение*. – 2024. – №4. DOI: 10.31044/1684-579X-2024-0-4-34-40
71. Vemula, A.M. Evaluation of microstructure and mechanical properties of titanium alloy OT4-1 / A.M. Vemula, G.C. Mohan, M.M. Hussain // *International Journal of Mechanical and Production Engineering*. – 2017. – V. 7. – №. 3. – P. 217-222. DOI: 10.24247/ijmperdjun201723.
72. Морозов, М.М. Длиннопериодические структуры в сплавах металлических систем на основе  $Cu - Pd - Me$  и  $Ti - Al - Me$  / М.М. Морозов, А.И. Потекаев, А.А. Клопотов, Т.Н. Маркова, В.Д. Клопотов // *Черная металлургия*. – 2015. – Т. 58. – №. 8. – С. 589-596. DOI: 10.17073/0368-0797-2015-8-589-596.
73. Hashimoto, K. Effects of additional elements on mechanical properties of  $TiAl$ -base alloys / K. Hashimoto, H. Doi, K. Kasahara, O. Nakano, T. Tsujimoto, T. Suzuki // *J. Japan Inst. Metals*. – 1988. – V. 52. – № 11. – P. 1159-1166. DOI: 10.2320/jinstmet1952.52.11\_1159.
74. Hashimoto, K. Effects of third elements on the structures of  $TiAl$ -based alloys / K. Hashimoto, H. Doi, K. Kasahara, O. Nakano, T. Tsujimoto, T. Suzuki // *J. Japan Inst. Metals*. – 1988. – V. 52. – № 8. – P. 816-825. DOI: 10.2320/jinstmet1952.52.8\_816.
75. Dwight, A. Alloying behavior of zirconium, hafnium and the actinides in several series of isostructural compounds / A. Dwight // *J. Less-Common Metals*. – 1974. – V. 34. – P. 279-284. DOI: 10.1016/0022-5088(74)90170-2.
76. Chakrabarti, D.J. Phase stability in ternary systems of transition elements with aluminum / D.J. Chakrabarti // *Metall Mater Trans B*. – 1977. – V. 8. – P. 121-123. DOI: 10.1007/BF02656360.

77. Sun, J. The dependence of tensile behavior of L12 compound Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Mn<sub>8</sub> on the strain rate at 1173 K / J. Sun, C. Lee, G. Hu // *Scripta Materialia*. – 1997. – V. 37. – №. 5. – P. 645-650.
78. Mabuchi, H. Effects of manganese on the L12 compound formation in Al<sub>3</sub>Ti-based alloys / H. Mabuchi, A. Kito, A. Nakamoto, H. Tsuda, Y. Nakayama // *Intermetallics*. – 1996. – V. 4. – P. 193-199. DOI: 10.1016/0966-9795(96)00005-2.
79. Xin, L. On the ternary Laves phases Ti(Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> with MgZn<sub>2</sub>-type / L. Xin, Q. Xing, A. Grytsiv, P. Rogl, R. Podloucky, H. Schmidt, G. Giester, D. Xue-Yong // *Intermetallics*. – 2008. – V. 16. – P. 16-26. DOI: 10.1016/j.intermet.2007.07.005.
80. Chen, Z. Laves phase in Ti-42Al-10Mn alloy / Z. Chen, I. Jones, C. Small // *Scripta Materialia*. – 1996. – V. 35. – №. 1. – P. 23-27. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00085-1](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00085-1).
81. Butler, C.J. Solidification Microstructures and Calculated Phase Equilibria in the Ti-Al-Mn System / C.J. Butler, D.G. McCartney, C.J. Small, F.J. Horrocks, N. Saunders // *Acta Materialia*. – 1997. – V. 45. – №. 7. – P. 2931-2947. DOI: 10.1016/S1359-6454(96)00391-6.
82. Wang, Q. Influence of Mn addition on the microstructure and mechanical properties of a directionally solidified  $\gamma$ -TiAl alloy / Q. Wang, H. Ding, H. Zhang, R. Chen, J. Guo, H. Fu // *Materials Characterization*. – 2018. – № 137. – P. 133-141. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.01.029.
83. Toshimitsu, T. The influence of oxygen concentration and phase composition on the manufacturability and high-temperature strength of Ti-42Al-5Mn (at%) forged alloy / T. Toshimitsu, H. Hiroshi // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2013 – V. 213. – №. 5. – P. 752-758. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2012.12.003.
84. Huang, X.M. Phase relation and transition in the Ti-Al-Mn system / X.M. Huang, G.M. Cai, J. Zhang, F. Zheng, H.S. Liu, Z.P. Jin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158578.
85. Hao, X. Phase transformation behavior of a Mn containing  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl alloy during continuous cooling / X. Hao, L. Xiaobing, X. Weiwei, S. Lei, M. Yingche,

- L. Kui // *Intermetallics*. – 2018. – V. 99. – P. 51–58. DOI: 10.1016/j.intermet.2018.05.004.
86. Белов, А.Ф. *Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литые алюминиевые сплавы* / А.Ф. Белов, В.И. Добаткин, Ф.И. Квасов // М.: *Металлургия*. – 1972 – 552 с.
87. Хорев, А.И. *Теория легирования и термической обработки конструкционных – титановых сплавов высокой и сверхвысокой прочности* / А.И. Хорев // *Авиационные материалы и технологии: сб. науч. тр. ФГУП «ВИАМ»*. – 2010. – С. 21-22.
88. Чечулин, Б.Б. *Титановые сплавы в машиностроении* / Б.Б. Чечулин // М.: *Машиностроение*. – 1977. – 248 с.
89. Han, L. Effect of governing metal thickness and stack orientation on weld quality and mechanical behaviour of resistance spot welding of AA5754 aluminium / L. Han, M. Thornton, D. Li, M. Shergold // *Mater. Des.* – 2011. – V. 32. – №. 4. – P. 2107-2114. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.11.047.
90. Liu, J. Modeling of transport phenomena and solidification cracking in laser spot bead-on-plate welding of AA6063-T6 alloy. Part I. the mathematical model / J. Liu, Z. Rao, S. Liao, P.C. Wang // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2014. – V. 73. – № 9–12. – P. 1705-1716. DOI: 10.1007/s00170-014-5924-2.
91. Vaidya, W.V. Structure-property investigations on a laser beam welded dissimilar joint of aluminium AA6056 and titanium Ti6Al4V for aeronautical applications. Part I: local gradients in microstructure, hardness and strength / W.V. Vaidya, M. Horstmann, V. Ventske, B. Petrovski, M. Kocak, R. Kocik, G. Tempus // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2009. – V. 40. – №. 8. – P. 623-633. DOI: 10.1002/mawe.200900366.
92. Manladan, S. A review on resistance spot welding of magnesium alloys / S. Manladan, F. Yusof, S. Ramesh, M. Fadzil // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* – 2016. – V. 86. – №. 5. – P. 1805– 1825. DOI: 10.1007/s00170-015-8258-9.

93. Liu, L. Introduction to the Welding and Joining of Magnesium / Ed. Liu L. Cambridge: Woodhead Publishing // Welding and Joining of Magnesium Alloys. – 2010 – P. 3-8. DOI: 10.1533/9780857090423.1.3.
94. Manladan, S. A Review on resistance spot welding of aluminum alloys / S. Manladan, F. Yusof, S. Ramesh, M. Fadzil, Z. Luo, S. Ao // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2017. – V. 90. – №. 1. – P. 605–634. DOI: 10.1007/s00170-016-9225-9.
95. Han, L. A comparison of the mechanical behaviour of self-piercing riveted and resistance spot welded aluminium sheets for the automotive industry / L. Han, M. Thornton, M. Shergold // Mater. Des. – 2010. – V. 31. – №. 3. – P. 1457-1467. DOI: 10.1016/j.matdes.2009.08.031.
96. Ambroziak, A. Using resistance spot welding for joining aluminium elements in automotive industry / A. Ambroziak, M. Korzeniowski // Arch. CivilMech. Eng. – 2010. – V. 10. – №. 1. – P. 5–13. DOI: 10.1016/S1644-9665(12)60126-5.
97. Rodriguez, R. Microstructure and mechanical properties of dissimilar friction stir welding of 6061-to-7050 aluminum alloys / R. Rodriguez, J. Jordon, P. Allison, T. Rushing, L. Garcia // Mater. Des. – 2015. – V. 83. – P. 60-65. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.074.
98. Han, L. A correlation study of mechanical strength of resistance spot welding of AA5754 aluminium alloy / L. Han, M. Thornton, D. Boomer, M. Shergold // J. Mater. Proc. Technol. – 2011. – V. 211. – №. 3. – P. 513-521. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.11.004.
99. Humpenöder, F. Land-use and carbon cycle responses to moderate climate change: implications for land-based mitigation / F. Humpenöder, A. Popp, M. Stevanovic, C. Müller, B.L. Bodirsky, M. Bonsch, J.P. Dietrich, H. Lotze-Campen, I. Weindl, A. Biewald // Environ. Sci. Technol. – 2015. – V. 49. – №. 11 – P. 6731-6739 DOI: 10.1021/es506201r.
100. Manladan, S. A review on resistance spot welding of magnesium alloys / S. Manladan, F. Yusof, S. Ramesh, M. Fadzil // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2016. – V. 86. – №. 5 – P. 1805-1825. DOI: 10.1007/s00170-015-8258-9.

101. Kim, H.C. Life-cycle energy and greenhouse gas emission benefits of lightweighting in automobiles: review and harmonization / H.C. Kim, T.J. Wallington // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 47. – №. 12. – P. 6089-6097. DOI: 10.1021/es3042115.
102. Modaresi, R. Global carbon benefits of material substitution in passenger cars until 2050 and the impact on the steel and aluminum industries / R. Modaresi, S. Pauliuk, A.N. Lovik, D.B. Müller // *Environ. Sci. Technol.* – 2014. – V. 48. – №. 18. – P. 10776-10784. DOI: 10.1021/es502930w.
103. Zhang, F.Y. Prediction of elastic and electronic properties of cubic  $Ti_2Al_{18}Mg_3$  phase coexisting with  $TiAl_3$  in Al–Ti–Mg system / F.Y. Zhang, M.F. Yan, Y. You, C.S. Zhang, H.T. Chen. // *Physica B: Condens. Matter.* – 2013. – V. 408. – P. 68–72.
104. Huashun, Yu. The formation of AlN and TiN particles during nitrogen bearing gas injection into Al–Mg–Ti melt / Yu. Huashun, J.D. Kim, S.B. Kang // *Mater. Sci. Eng.: A.* – 2004. – V. 386. – №. 1-2. – P. 318-325. DOI: 10.1016/j.msea.2004.07.049.
105. Zhang, X.P. Microstructure; bonding strength and thickness ratio of Al/Mg/Al alloy laminated composites prepared by hot rolling / X.P. Zhang, T.H. Yang, S. Castagne, J.T. Wang // *Mater. Sci. Eng.* – 2011. – V. 528. – №. 4-5. – P. 1954-1960. DOI: 10.1016/j.msea.2010.10.105.
106. Parisa, D.M. Microstructure and mechanical properties of tri-metal Al/Ti/Mg laminated composite processed by accumulative roll bonding / D.M. Parisa, E. Beitallah // *Mater. Sci. Eng.* – 2015. – V. 628. – P. 135-142. DOI: 10.1016/j.msea.2014.12.067.
107. Min, G., Formation of intermetallic compounds during reaction between Ti and Al-Mg alloys with various Mg contents / G. Min, C. Tijun // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2023. – V. 159. – P. 225-243. DOI: 10.1016/j.jmst.2023.02.052.
108. Varich, N.I. Structure of phases in the aluminium-magnesium system containing transition metals / N.I. Varich, B.N. Litvin // *Izv. Akad. Nauk SSSR.* – 1968. – V. 6. – P.179-182.
109. Kolpachev, A.A. Solubility of Ti in Al-Mg Alloys / A.A. Kolpachev, N.D. Medvedeva, YU.A. Samoilova, I.A. Titova // *Tekhnol. Legkikh. Splavov, Nauch. Tekhn. Byull. Vilsa.* – 1973. – V. 8. – P. 15-17.

110. Rusnyak, D. Study of Phase Equilibria in the Aluminium- Magnesium-Titanium System / D. Rusnyak, S.F. Dunaev, E.M. Slyusarenko, S.V. Sokolskii, E.M. Sokolovskaya // Deposited Doc. VINITI. Moscow. – 1984. – V. 21. – P. 15.
111. Kerimov, K.M. Investigation of the structure of ternary phases in Al-Mg-Ti, Al-Mg-V and Al-Mg-Cr systems / K.M. Kerimov, S.F. Dunaev, E.M. Slyusarenko // J. Less-Common Met. – 1987. – V. 133. – P. 297-302.
112. Huihui, N. Effect of twins and dynamic recrystallization on the microstructures and mechanical properties of Ti/Al/Mg laminates / N. Huihui, H. Xinwei, C. Hongsheng, K. Xiaoping, W. Taolue, M. Yujie, L. Wei // Materials & Design. – 2019. – №. 181. – P. 107948. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107948>.
113. Zi, R.Y. Formation of Al<sub>3</sub>Ti/Mg composite by powder metallurgy of Mg–Al–Ti system / R.Y. Zi, Q.W. Shu, H.C. Xiang, T.Z. Yu, J.G. Ming, X.W. Min // Science and technology of advanced materials. – 2008. – №. 9. – P. 035005. DOI: 10.1088/1468-6996/9/3/035005.
114. Jiahong, D. Microstructures and mechanical properties of Mg-9Al/Ti metallurgical bonding prepared by liquid-solid diffusion couples / D. Jiahong, J. Bin, Y. Qiong, X. Hongmei, J. Zhongtao, Y. Qingshan, C. Qiaowang, P. Cheng, P. Fusheng // Metals. – 2018. – №. 8. – P. 778. DOI: 10.3390/met8100778.
115. Kurt, H.I. An experimental study of investigating the relationships between structures and properties of Al alloys included with high Mg and high Ti / H.I. Kurt., I. H. Guzelbey, S. Salman // Int. J. Materials and Product Technology. – 2018. – V. 56. – №. 3. P. 271-283. DOI: 10.1504/IJMPT.2018.10010367.
116. Kurt, H.I. Investigating the relationships between structures and properties of Al alloys incorporated with Ti and Mg inclusions / H. I. Kurt, I. H. Guzelbey, S. Salman, R. Asmatulu, M. Dere // Journal of Engineering Materials and Technology. – 2016. – V. 138. – P. 031006-1. DOI: 10.1115/1.4032849.
117. Caetano, M. Synthesis of a lightweight Ti–10Al–5Mg (wt.%) alloy by mechanical alloying followed by compaction and sintering / M. Caetano, B. Trindade // Journal of Materials Science. – 2007. – V. 42. – №. 18. – P. 7684–7689. DOI: 10.1007/s10853-007-1663-1.

118. Thein, M.A. Mechanical Properties of Nanocrystalline Mg-Al-Ti Alloys / M.A. Thein, L. Lu, M.O. Lai // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2003. – V. 15-16. – P. 649–654. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.15-16.649.
119. Motevalli, P.D. Microstructure and mechanical properties of Tri-metal Al/Ti/Mg laminated composite processed by accumulative roll bonding / P.D. Motevalli, B Eghbali // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – V. 628. – P. 135–142. DOI: 10.1016/j.msea.2014.12.067.
120. Shiryayev, A. Thermodynamics of SHS processes: an advanced approach / A. Shiryayev // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 1995. – Т. 4. №. 4. – С. 351-362.
121. Adiabatic Temperature Calculator [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://github.com/alexonemore/atc>.
122. International Centre for Diffraction Data [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.icdd.com>.
123. Petricek, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus // *Zeitschrift Für Kristallographie — Crystalline Materials*. – 2014. – V. 229. – №. 5. – P. 345–352. DOI: 10.1515/zkri-2014-1737.
124. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников [Электронный ресурс]. // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200012869>.
125. Epishin, K.L. Compaction of materials forming in self-propagating hightemperature synthesis / K. L. Epishin, A. N. Pityulin, A. G. Merzhanov // *Soviet powder metallurgy and metal ceramics*. – 1992. – V. 31. – № 6 – P. 472 - 476.
126. Kovalev, D.Yu. Time-Resolved X-Ray Diffraction in SHS Research and Related Areas: An Overview / D.Yu. Kovalev, V.I. Ponomarev // *International Journal of SelfPropagating High-Temperature Synthesis*. – 2019. – V. 28, №2. – P. 114-123. DOI:10.3103/S1061386219020079.
127. Sytshev, A.E. Combustion Synthesis and Phase Formation in the Ti–Al–Mn Alloy / A.E. Sytshev, M.L. Busurina, P.A. Lasarev // *International Journal of Self-*

- Propagating High-Temperature Synthesis. – 2022. – V. 31. – №. 2. – P. 80-84. DOI: 10.3103/S1061386222020108.
128. Lasarev P.A. SHS Pressing of (Ti–Al–Mn)/Ti Metal–Intermetallic Layered Material / P.A. Lasarev, M.L. Busurina, A.N. Gryadunov, A.E. Sytschev, A.F. Belyakova // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2022. – V. 31. – №. 4. P. 163-167. DOI: 10.3103/S1061386222040057.
129. Лазарев, П.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Al–Mn / П.А. Лазарев, М.Л. Бусурина, А.Е. Сычев / Физика горения и взрыва. – 2023. – Т. 59. – № 1. – С. 85-91. DOI 10.15372/FGV20230109. [Lazarev, P.A. Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Ti–Al–Mn System / P.A. Lazarev, M.L. Busurina, A.E. Sytschev / Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2023. – Vol. 59. – No. 1. – P. 78–84. DOI: 10.1134/S0010508223010094].
130. Лазарев, П.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Al–Mn / П.А. Лазарев, М.Л. Бусурина, О.Д. Боярченко, Д.Ю. Ковалев, А.Е. Сычев / Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. – № 6. – С. 705-711. DOI: 10.31857/S0002337X23060118. [Lazarev, P.A. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of a Ti–Al–Mn Alloy / P.A. Lazarev, M.L. Busurina, O.D. Boyarchenko, D.Yu. Kovalev, A.E. Sytschev / Inorganic Materials. – 2023. Vol. – 59. – No. 6. – P. 677-683. DOI: 10.1134/S0020168523060110].
131. Мержанов, А.Г. Динамика теплового взрыва в послеиндукционный период / А.Г. Мержанов, Н.И. Озерковская, К.Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35. – №. 6. – С. 65-70.
132. Grushko, B. A study of phase equilibria in the Al-rich part of the Al – Mn alloy system / B. Grushko, S. Balanetsky // International Journal of Materials Research. – 2008. – V. 99. – №. 12. – P. 1319-1323. DOI: 10.3139/146.101768.
133. Du, Y. Reassessment of the Al–Mn system and a thermodynamic description of the Al–Mg–Mn system / Y. Du, J. Wang, J. Zhao, J.C. Schuster, F. Weitzer, R. Schmid-Fetzer, M. Ohno, H. Xu, Z. Liu, S. Shang, W. Zhang // Int. J. Mat. Res. – 2007. – V. 98. – №. 9. – P. 855-871. DOI: 10.3139/146.101547.

134. Butler, C.J. Solidification Microstructures and Calculated Phase Equilibria in the Ti-Al-Mn System / C.J. Butler, D.G. McCartney, C.J. Small, F.J. Horrocks, N. Saunders // *Acta Materialia*. – 1997. – V. 45. №. 7. – P. 2931-2947. DOI: 10.1016/S1359-6454(96)00391-6.
135. Shevyrtalov, S. Radial elemental and phase separation in Ni-Mn-Ga glass-coated microwires / S. Shevyrtalov, A. Zhukov, S. Medvedeva, I. Lyatun, V. Zhukova, V. Rodionova // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – V. 123. – №. 17. – P. 173-903. DOI: 10.1063/1.5028549.
136. Kunal, K. Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques / K. Kunal, R. Ramachandran, M. Norman // *Progress in Aerospace Sciences*. – 2012. – V. 55. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.04.001>.
137. Luzhnikov, L.P. Alloys of the Ti-Al-Mn system / L.P. Luzhnikov, V.N. Moiseyev // *Met Sci Heat Treat*. – 1961. – V. 3, – P. 310–314. DOI: 10.1007/BF00810382.
138. Busurina M.L. D0-ferromagnetism in SHS titanium nitride treated by ball milling / M.L. Busurina, O.V. Belousova, I.D. Kovalev, A.E. Sytshev // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2019. – T. 21. – № 4. – С. 347-352.
139. Morozov, Iu.G. Levitation-jet synthesis of In-O nanoparticles with room-temperature ferromagnetic properties / Iu.G. Morozov, O.V. Belousova, S. Firth, I.P. Parkin, M.V. Kuznetsov // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – V. 28. – №. 9. – P. 2065-2077.
140. Bloise, F.S. Solved Problems in Electromagnetics / F.S. Bloise, R.M. Ferro, A.B. Rojo, F.G. Latasa // Springer Berlin. – 2017. – V. 29. – №. 10. – P.1168-1174.
141. Popov, V.V. Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Using Critical Raw Materials: A Review / V.V. Popov, M.L. Grilli, A. Koptuyug, L. Jaworska, A. Katz-Demyanetz, D. Klobcar, S. Balos, B.O. Postolnyi, S. Goel // *Materials*. – 2021. – V. 14, – P. 909. DOI: 10.3390/ma14040909.
142. Лазарев, П.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Al-Si / П.А. Лазарев, А.Е. Сычев, О.Д. Боярченко, А.В. Аборкин / *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57. – № 11. – С. 1272-1278. DOI: 10.31857/S0002337X21110087. [Lazarev, P.A. Self-Propagating High-Temperature

Synthesis in the Ti–Al–Si System / P.A. Lazarev, A.E. Sychev, O.D. Boyarchenko, A.V. Aborkin / *Inorganic Materials*. – 2021. – V. 57. – №. 11. – P. 1201-1207. DOI: 10.1134/S002016852111008X].

143. Лазарев, П.А. Особенности структуры и фазообразования сплава на основе Ti–Al–Si, полученного методом СВС-компактирования / П.А. Лазарев, М.Л. Бусурина, А.Н. Грядунов, А.Е. Сычев, О.Д. Боярченко, А.В. Карпов / *Неорганические материалы*. – 2022. – Т. 58. – № 9. – С. 1039-1044. DOI: 10.31857/S0002337X22090093. [Lasarev, P.A. Structure and Phase Formation of a Ti–Al–Si Based Alloy Prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Compaction / P.A. Lasarev, M.L. Busurina, A.N. Gryadunov, A.E. Sytshev, O.D. Boyarchenko, A.V. Karpov / *Inorganic Materials*. – 2022. – V. 58. – №. 9. – P. 1005–1010. DOI: 10.1134/S0020168522090096].

144. Лазарев, П.А. Получение слоевого (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti сплава методом СВС-прессования / П.А. Лазарев, А.Е.Сычев, М.Л. Бусурина, А.Н. Грядунов, А.Ф. Беликова / *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2023. – Т. 17. – №. 1. – С. 21–27. DOI: 10.17073/1997-308X-2023-1-21-27. [Lazarev, P.A. Fabrication of (Ti–Al–Si)/(Ti–C)/Ti – layered alloy by SHS pressing / P.A. Lazarev, M.L. Busurina, A.N. Gryadunov, A.E. Sytshev, A.F. Belikova / *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. – 2023. – V. 17. – №. 1. – P. 21–27. DOI: 10.17073/1997-308X-2023-1-21-27].

145. Lazarev, P.A. Features of Selective Laser Melting of SHS-Prepared Intermetallic Alloy  $Ti_{20}Al_3Si_9$  / P.A. Lazarev, A.S. Raznoschikov, M.L. Busurina, O.D. Boyarchenko, I.D. Kovalev, A.E. Sytshev / *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2024. – V. 33. – №. 4. – P. 287–294. DOI: 10.3103/S1061386224700328.

146. Сычѐв А.Е. Формирование гексагональных кристаллов  $Ti_5(Al,Si)_3$  в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ti–Al–SiO<sub>2</sub>. / А.Е. Сычев, М.Л. Бусурина, П.А. Лазарев, О.Д. Боярченко, О.В. Белоусова, И.Д. Ковалев. / *Материаловедение*. – 2025. – №. 3. – С. 16-23. DOI: 10.31044/1684-579X-2025-0-3-16-23.

147. Банных, О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем / О. А. Банных // М.: Metallurgia, 1986. – 440 с.
148. Knaislova, A. Properties Comparison of Ti-Al-Si Alloys Produced by Various Metallurgy Methods / A. Knaislova, P. Novak, J. Kopecek, F. Prusa // Materials. – 2019. – V. 12. – №. 19. – P. 3084. DOI: 10.3390/ma12193084.
149. Александров, В.В. Теплопроводность некоторых СВС-систем на основе алюминия / В.В. Александров, В.А. Груздев, Ю.А. Коваленко // Физика горения и взрыва. – 1985. – №. 1. – С. 98-104.
150. Зиновьев, Е.В. Теплофизические свойства материалов при высоких температурах. / Е.В. Зиновьев // Справ. изд., М.: Metallurgia, 1989. – 384 с.
151. Шелудяк, Ю.Е. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Ю.Е. Шелудяк, Л.Я. Кашпоров Л.А. Малинин, В.Н. Цалков // Справочник под редакцией д-ра техн. наук проф. Н.А. Сими́на. – Москва, 1992. – 184 с.
152. Raman, A. On the constitution of some alloy series related to 3TiAl. II. Investigation on some systems Ti-Al-Si / A. Raman, K. Schubert // Zeitschrift für Metallkunde. – 1965. – V. 56. – P. 44-52.
153. Brukl, C. Die Kristallstrukturen von TiSi, Ti(Al,Si)<sub>2</sub> und Mo(Al,Si)<sub>2</sub> / C. Brukl, H. Nowotny, O. Schob, F. Benesovsky // Monatshefte für Chemie. – 1961. – V. 92. – P. 781–788. DOI: 10.1007/BF00918638.
154. Knaislova, A. Combination of reaction synthesis and Spark Plasma Sintering in production of Ti-Al-Si alloys / A. Knaislova, P. Novak, M. Cabibbo, F. Prusa, C. Paoletti, L. Jaworska, D. Vojtech // J. Alloys Compd. – 2018. – V. 752. – №. 5 – P. 317–326. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.187.
155. Трефилов, В.И. Механические свойства ковалентных кристаллов / В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, И.В. Гриднева // Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20. – №. 6. – С.958-966.
156. Haiyang, N. Simple and accurate model of fracture toughness of solids / N. Haiyang, N. Shiwei, A.R. Oganov // Journal of Applied Physics. – 2019. – V. 125. – P. 06510-5. DOI: 10.1063/1.5066311.

157. Palmqvist, S. A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard materials / S. Palmqvist // *Jernkontorets Ann.* – 1957. – V. 141. – P. 303-307.
158. Kasraee, K. Effect of substitution of Si by Al on microstructure and synthesis behavior of  $Ti_5Si_3$  based alloys fabricated by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis / K. Kasraee, A. Tayebifard, E. Salahi // *Adv. Powd. Technol.* – 2014. – V. 25. – P. 885–890.
159. Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // *Prog Mater Sci.* – 2001. – V. 46. – №. 1-2. – P. 1-184. DOI: 10.1016/s0079-6425(99)00010-9.
160. Wu, N.Q. Amorphization in the Al-C system by mechanical alloying / N.Q. Wu, J.M. Wu, G.-X. Wang, Z.Z. Li // *J Alloys Compd.* – 1997. – V. 260. – №. 1-2. – P. 121-126. DOI: 10.1016/s0925-8388(97)00138-2.
161. Karpov, A.V. Particularities of interphase interaction in composite ceramic based on the system Al-SiO<sub>2</sub> in the process of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) / A.V. Karpov, S.G. Vadchenko, A.S. Shchukin, A.E. Sytshev // *Glass Ceram.* – 2017. – V. 73. – P. 323-327. DOI: 10.1007/s10717-017-9882-7.
162. Filimonov, V.Yu. Peculiarities of Phase Formation Processes in Activated Ti+Al Powder Mixture during Transition from Combustion Synthesis to High-temperature Annealing / V.Yu. Filimonov, M.V. Loginova, S.G. Ivanov, A.A. Sitnikov, V.I. Yakovlev, A.V. Sobachkin, A.Z. Negodyaev, A.Yu. Myasnikov // *Combust Sci Tech.* – 2019 – V. 192. – №. 3. – P. 457-470. DOI: 10.1080/00102202.2019.1571053.
163. Sychev, A.E. Ni-Al-SiO<sub>2</sub>-based cermet produced by self-propagating high-temperature synthesis / A.E. Sychev, N.A. Kochetov, I.D. Kovalev, N.V. Sachkova, M.L. Busurina // *Glass Ceram.* – 2020. – V. 76. – P. 474-478. DOI: 10.1007/s10717-020-00225-4.
164. Russell, S.W. Reaction kinetics in the Ti/SiO<sub>2</sub> system and Ti thickness dependence on reaction rate / S.W. Russell, J.W. Strane, J.W. Mayer, S.Q. Wang // *J Appl Phys* – 1994. – V. 76. – P. 257-263. DOI: 10.1063/1.357137.

165. C.L. Yeh, Formation of titanium silicides  $Ti_5Si_3$  and  $TiSi_2$  by self-propagating combustion synthesis / C.L. Yeh, W.H. Chen, C.C. Hsu // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V. 432. – №. 1-2. P. 90-95. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.05.131.
166. Raghavan, V. Al-Si-Ti (Aluminum-Silicon-Titanium) / V. Raghavan // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2009. – V. 30. – P. 82-83. DOI: 10.1007/s11669-008-9435-4.
167. Filimonov, V.Yu. Thermal Explosion in Ti + 3Al Mixture: Mechanism of Phase Formation / V.Yu. Filimonov, V.V. Evstigneev, A.V. Afanas'ev, M.V. Loginova // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* – 2008. – V. 17. – №. 2. P. 101-105.
168. Liu, Q. The Microstructures of  $TiC-Ti_5Si_3$ -Reinforced Cu Matrix Composites Prepared by Ti-SiC Reaction / Q. Liu, X. Zhang, Q. Wang, W. Miao, C. Li, H. Ding // *Metals.* – 2023. – V. 13. – №. 3. – P. 607. DOI: 10.3390/met13030607.
169. Vadchenko, S.G. Self-propagating high-temperature synthesis of porous Ti-Si-Al-C based materials / S.G. Vadchenko, V.I. Ponomarev, A.E. Sychev // *Combust Explos Shock Waves.* – 2006. – V. 42. – P. 170-176. DOI: 10.1007/s10573-006-0035-5.
170. Лазарев, П.А. Получение композита Al–Ti–Mg методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / П.А. Лазарев, А.Е. Сычев, Н.А. Кочетов, Н.В. Сачкова / *Неорганические материалы.* – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 343-348. DOI: 10.31857/S0002337X21030076. [Lazarev, P.A. Preparation of an Al–Ti–Mg Composite by Self-Propagating High-Temperature Synthesis / P.A. Lazarev, A.E. Sychev, N.A. Kochetov, N.V. Sachkova / *Inorganic Materials.* – 2021. – V. 57. – №. 3. – P. 324-329. DOI: 10.1134/S0020168521030079].
171. Lazarev P.A. Lightweight Al–Ti–Mg Alloy by SHS Method / P.A. Lazarev, A.E. Sytshev, N.V. Sachkova, I.D. Kovalev / *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* – 2021. – V. 30. – №. 1. – P. 55–57. DOI: 10.3103/S1061386221010064.
172. Лазарев, П.А. Исследование структуры и свойств металл-интерметаллидного материала на основе (Ti–Al–Mg)/Ti, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза совмещенного с прессованием / П.А. Лазарев, А.Е. Сычѳв, Ю.В. Богатов, О.Д. Боярченко/

Перспективные материалы. – 2024. – № 1. – С. 67-76. DOI: 10.30791/1028-978X-2024-1-67-76. [Lazarev, P.A. A Study of the Structure and Properties of a Ti–Al–Mg/Ti-Based Metal–Intermetallic Material Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Combined with Pressing / P.A. Lazarev, A.E. Sytchev, Yu.V. Bogatov, O.D. Boyarchenko / Inorganic Materials. – 2024. – V. 15. – №. 5. – P. 1421–1428. DOI: 10.1134/S2075113324701089].

173. Lazarev, P.A. Thermal Ionization during SHS of Ti–Al–Mg System / P.A. Lazarev, V.Yu. Barinov, A.E. Sytshev / International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. –2024. – V. 33. – №. 4. – P. 327–329. DOI: 10.3103/S106138622470033X.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

**№ 2822644**

## Способ получения сплава в системе Ti-Al-Si

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (RU)*

Авторы: *Лазарев Павел Андреевич (RU), Сычев Александр Евгеньевич (RU)*

Заявка № **2023129264**

Приоритет изобретения **13 ноября 2023 г.**

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации **11 июля 2024 г.**

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает **13 ноября 2043 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Ю.С. Зубов*



Утверждаю  
Проректор по научной работе и цифровому развитию  
/Кучерик А.О./  
» \_\_\_\_\_ 2025 г.



Акт  
об использовании результатов  
кандидатской диссертационной работы  
Лазарева Павла Андреевича

Результаты диссертационной работы Лазарева П.А. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тройных интерметаллидных соединений на основе систем Ti-Al-X (X= Mg, Si, Mn)», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук, были использованы при разработке технического регламента опытных технологических испытаний регионального объединенного центра инженерных компетенций и наукоемких технологий. На основании разработанного регламента было проведено селективное лазерное плавление (СЛП) порошка осколочной формы исходного реакционного состава  $20\text{Ti}+3\text{Al}+9\text{Si}$  полученного методом СВС, для получения 3D структур в диапазоне линейной плотности лазерного излучения от 0,9 до 1,5 кДж/м.

Реализация разработанных технологических режимов, включающих изменение скорости прохода лазерного пучка от 0,2 до 0,333 м/с, показали принципиальную возможность использования порошка осколочной формы сплава на основе системы Ti-Al-Si для получения беспористых 3D структур.

Разработанный технический регламент используется в практической деятельности регионального объединенного центра инженерных компетенций и наукоемких технологий.

Директор  
регионального объединенного центра  
инженерных компетенций и наукоемких технологий

 Елкин А.И.