

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D060600 – Химия

Белгибаева Акбаян Аширбековна

Получение высокопрочных сплавов системы TiAl используя гидриды металлов

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния легирования Sc, Y, Dy, Ta на микротвердость, микроструктуру и фазовый состав титан-алюминиевой системы.

В работе подробно исследованы физико-химические характеристики, микротвердость, структурно-фазовое состояние систем TiAl-Me (Me=Sc, Y, Dy, Ta), синтезированных по «гидридной технологией». Методом Ритвельда определено содержание основных фаз в исходной системе Ti:Al= 1:1, а также TiAl-Me с 2% микродобавками Sc, Y, Dy, Ta с высокой точностью.

Актуальность темы диссертационного исследования.

Ti-Al сплавы обладают целым рядом полезных свойств, в частности повышенными прочностными характеристиками в сочетании с низкой плотностью, а также высокой жаростойкостью и склонностью к пассивации. Благодаря этим свойствам такие сплавы широко применяются в аэрокосмической, химической и нефтехимической промышленности. Имеется несколько классификаций титан-алюминиевых сплавов, которые базируются на структурах в охлажденном состоянии и закаленном состоянии.

Также для двигателей нового поколения более перспективными материалами являются интерметаллидные сплавы системы Ti-Al. Они обладают высокой удельной жаропрочностью, стойкостью к окислению, высоким модулем упругости и малой плотностью. В системе Ti-Al со стороны титана образуются интерметаллиды Ti_3Al (α_2 -фаза) и TiAl (γ -фаза) из которых возможно создание окалийностойких жаропрочных сплавов нового типа. Алюминий и титансодержащие сплавы на его основе можно применять также в самых различных областях машиностроения. Благодаря развитию крупного оптимизированного производства они стали более доступными и экономически выгодными материалами.

Ключевой проблемой освоения γ -TiAl сплавов остаются их низкие технологические свойства, прежде всего, низкая пластичность/вязкость разрушения в широком интервале температур и недостаточная механообрабатываемость. Улучшение пластичности может быть обеспечено за счет микро- и макролегирования, а также за счет получения определенной структуры сплава и оптимизации химического состава. Поэтому основное внимание исследователей γ -TiAl сплавов в последние два десятилетия было сконцентрировано на достижении оптимальной комбинации механических

свойств с помощью варьирования элементного состава и микроструктуры с различным размером колоний/зерен и толщиной пластин.

Один из «молодых» методов порошковой металлургии является гидридный метод. Гидридная технология – новая экологически чистая технология получения сложных функциональных материалов. В качестве исходных материалов используются порошки и слитки металлов. Из них получают соответствующие гидриды в токе водорода. Полученные таким путем гидриды смешивали между собой и прессуют под давлением. На выходе формируют таблетку и отжигают в вакуумной системе. Важным является достижение в процессе спекания максимально полного дегидрирования заготовок изделия для достижения высоких механических свойств.

Достоинством метода является относительная дешевизна, применение тугоплавких материалов, а также получение материалов с высокой чистотой. Для получения сплавов гидридной технологией потребуется проточная высокотемпературная печь, для того чтобы при недостаточной температуре не получить интерметаллиды. Обзор литературных данных показал перспективность и широкое применение гидридной технологии в получении функциональных материалов.

Степень разработанности проблемы. При написании работы был привлечен достаточно широкий круг источников, которые можно подразделить на три блока (объемные литературные работы по теории и развитию Ti-Al сплавов, публикации в зарубежных журналах и доклады с конференций). Для полноты исследования и сравнения были использованы специальные программы, являющиеся хранилищем данных о структурах органических и неорганических соединений. В качестве эталонных решеток использовались кристаллографические данные базы COD, а также модельные структуры системы Ti-Al, предсказанные программным кодом USPEX с внешней оболочкой SIESTA.

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки (индукционной, электродуговой или электронно-лучевой), либо порошковой металлургии. Каждое из этих направлений характеризуется заметной трудоемкостью и аппаратурными сложностями (применение глубокого вакуума и создание инертной среды при высоких температурах, продолжительность и многократность процессов и др.). Методы порошковой металлургии характеризуются особой длительностью, поскольку скорость взаимодействия металлов в исходных смесях в основном определяется скоростями диффузии в твердом состоянии. Специфические сложности получения качественных сплавов связаны также с наличием на поверхностях частиц тугоплавких металлов плотной пассивирующей пленки, препятствующей процессам взаимной диффузии. В этой связи поиск новых эффективных методов получения бинарных и многокомпонентных сплавов с заданными физико-техническими свойствами является актуальным в прикладном направлении.

Целью работы является исследование влияния легирующих добавок Sc, Y, Dy, Ta на структурно-фазовое состояние системы титан–алюминий, полученной по «гидридной технологии».

Для осуществления поставленной цели были определены следующие **задачи**:

- получить двухкомпонентный сплав в эквимольном соотношении Ti–Al по «гидридной технологии» и подобрать температурный режим экспериментов.

- подобрать легирующие добавки и их количественное содержание, а также условия легирования для улучшения механических свойств Ti–Al сплава.

- исследовать микроструктуру и локализацию легирующих элементов в структуре сплавов методом растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа

- установить влияние легирующих добавок Sc, Y, Dy, Ta на качественный и количественный фазовый состав сплава Ti–Al, а также трехкомпонентных систем Ti₄₉–Al₄₉–Sc₂, Ti₄₉–Al₄₉–Ta₂, Ti₄₉–Al₄₉–Y₂, Ti₄₉–Al₄₉–Dy₂.

- провести модельные эксперименты по определению термодинамически стабильных кристаллических структур в трехкомпонентных системах с применением программы USPEX-SIESTA посредством эволюционного кода и сравнить полученные теоретические параметры кристаллических решеток с экспериментальными данными;
- провести расчеты энергии кристаллических решеток формируемых фаз и использовать полученные данные для качественного и количественного анализа фазового состава методом Ритвельда.

- установить влияние легирующих добавок Sc, Y, Dy, Ta в Ti–Al сплавах, полученных по «гидридной технологии» на микротвёрдость.

Предметом данного исследования является микроструктура и фазовый состав, а также физико-механические свойства сплавов системы TiAl и TiAl–Me (Me=Sc, Y, Dy, Ta).

Научная новизна результатов диссертационной работы, выносимых на защиту, определяется тем, что автором впервые:

- впервые по «гидридной технологии» были получены уникальные сплавы со слоистой структурой на основе интерметаллидных фаз: Ti₅₀–Al₅₀, Ti₄₉–Al₄₉–Sc₂, Ti₄₉–Al₄₉–Ta₂, Ti₄₉–Al₄₉–Y₂, Ti₄₉–Al₄₉–Dy₂ с добавками Sc, Y, Dy, Ta до 2 ат.%;

- впервые проведено системное исследование влияния легирующих элементов Sc, Y, Dy, Ta на микроструктуру, качественный и количественный фазовый состав и локализацию легирующих элементов

- впервые установлено, что добавление третьего легирующего элемента в системах TiAl–PЗМ и TiAl–Ta приводит к повышению энергии связи атомов в кристаллической решетке и существенному стабилизирующему эффекту за счет образования твердых растворов PЗЭ и Ta в интерметаллидной фазе TiAl

и дополнительных фаз ($Ti_3(Al,Sc)$, YAl_2 , $DyAl_2$, $TaTi$, $Ta_{39}Al_{69}$, $Ti_{0,96}Ta_{0,04}$, $Ta_{161,8}Al_{282,2}$, $(TaTi_{66})_{0,33}$, $(Ti,Ta)Al_3$).

- впервые установлено повышение микротвердости трехкомпонентных сплавов $Ti_{49}-Al_{49}-Sc_2$, $Ti_{49}-Al_{49}-Y_2$ и $Ti_{49}-Al_{49}-Ta_2$, полученных по «гидридной технологии», за счет твердофазного и дисперсионного упрочнения.

Теоретическая значимость результатов: полученные новые данные о влиянии добавок Sc, Y, Dy, Ta на структуру и свойства сплавов системы Ti-Al полученных методом ГТ методами рентгенофазового анализа, растрового и просвечивающего электронного микроскопа, рентгеноспектрального микроанализа могут быть использованы для улучшения механических свойств γ -TiAl-сплавов и рекомендованы для применения в промышленности.

Практическая значимость приведенных в настоящей диссертационной работе исследований заключается в получении новых уникальных сплавов со слоистой структурой для успешного применения в авиационной технике, материаловедении и т.д.

Выводы по результатам исследования:

1. Впервые получен сплав в эквимольном соотношении Ti–Al по «гидридной технологии» и уникальные слоистые композиции на основе интерметаллидных фаз и легирующих добавок Sc, Y, Dy, Ta. Установлены температурные интервалы гидрирования и отжига: гидрирование Sc, Y, Dy, Ta проводили при 450, 420, 420, 550 °С соответственно; температура отжига для образцов $Ti_{50}-Al_{50}$, $Ti_{49}-Al_{49}-Sc_2$, $Ti_{49}-Al_{49}-Ta_2$, $Ti_{49}-Al_{49}-Y_2$, $Ti_{49}-Al_{49}-Dy_2$ составляла 1150 °С.

2. Установлено, что в качестве эффективных легирующих добавок могут выступать металлы Sc, Ta, Y, Dy с содержанием не более 2 ат%.

3. Исследовано распределение легирующих элементов в локальных участках структуры сплава и установлено, что легирующие элементы распределяются в матрице интерметаллидных фаз с одновременным увеличением (в 2 р) толщины слоев и/или формируют отдельные фазы: Sc, $Ti_3(Al, Sc)$, YAl_2 , $DyAl_2$, $TaTi$, $Ta_{39}Al_{69}$, $Ti_{0,96}Ta_{0,04}$, $Ta_{161,8}Al_{282,2}$, $(TaTi_{66})_{0,33}$, $(Ta,Ti)Al_3$, располагающиеся на дислокациях или на границах зерен и/или в объеме зерна.

4. Проведен количественный и качественный анализ фазового состава полученных двух и трехкомпонентных систем. Установлено, что в исходной системе $Ti_{50}-Al_{50}$ присутствуют основные фазы Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_2$; при добавлении третьего компонента в системах $Ti_{49}-Al_{49}-Ta_2$, $Ti_{49}-Al_{49}-Y_2$, $Ti_{49}-Al_{49}-Dy_2$ формируются новые фазы $Ti_3(Al, Sc)$, YAl_2 , $DyAl_2$, $TaTi$, $Ta_{39}Al_{69}$, $Ti_{0,96}Ta_{0,04}$, $Ta_{161,8}Al_{282,2}$, $(TaTi_{66})_{0,33}$, $(Ta,Ti)Al_3$.

5. Программой USPEX-SIESTA посредством эволюционного кода смоделированы кристаллические решетки термодинамически стабильных фаз, формируемых при легировании системы Ti-Al, параметры которых согласуются с экспериментальными данными.

6. Установлено, что внедрение добавок легирующих элементов в междоузлие возможно и оно приводит к повышению энергии связи атомов в решетке и к существенному стабилизирующему эффекту в системах TiAl-PЗМ и TiAl-Ta. Показано, что добавки Ta, Y существенно повышают эффективную энергию систем Ti49-Al49-Ta2, Ti49-Al49-Y2, а добавки Dy приводят к значительному стабилизирующему эффекту Ti49-Al49-Dy2 относительно исходного сплава Ti50-Al50.

7. Установлено, что сплавы Ti49-Al49-Sc2, Ti49-Al49-Y2 и Ti49-Al49-Ta2 имеют наибольшую микротвердость, что связано с увеличением набора фаз в трехкомпонентных системах, образованием твердых растворов и изменением морфологии слоев.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способом «гидридной технологии» получены уникальные сплавы со слоистой структурой на основе интерметаллидных фаз: Ti50-Al50, Ti49-Al49-Sc2, Ti49-Al49-Ta2, Ti49-Al49-Y2, Ti49-Al49-Dy2.

2. Добавление третьего легирующего элемента в системах TiAl-PЗМ и TiAl-Ta приводит к повышению энергии связи атомов в кристаллической решетке и существенному стабилизирующему эффекту за счет образования твердых растворов PЗЭ и Ta элементов в TiAl и дополнительных фаз (Ti₃(Al,Sc), YAl₂, DyAl₂, TaTi, Ta₃₉Al₆₉, Ti_{0,96}Ta_{0,04}, Ta_{161,8}Al_{282,2}, (TaTi₆₆)_{0,33}, (Ti,Ta)Al₃).

3. Трехкомпонентные сплавы Ti49-Al49-Sc2, Ti49-Al49-Y2 и Ti49-Al49-Ta2, полученные по «гидридной технологии», характеризуются повышенной микротвердостью за счет твердофазного и дисперсионного упрочнения, обусловленного увеличением набора фаз и изменением микроструктуры слоев.

Связь работы с планом государственных научных программ. Диссертационная работа выполнена в рамках совместных научно-исследовательских работ, проводимых на кафедре химии Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева и в Лаборатории химической технологии Томского государственного университета при финансовой поддержке программы конкурентоспособности ТГУ (проект НИР НУ 8.2.10.2018 Л, 2018-2020 гг.)

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: VI Российско-Казахстанская молодежная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии» (г. Барнаул, Россия, 2018г.), XVI Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2019 г.), XVII Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, Россия, 2020 г.), Международная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, Россия, 2019 г.), 61-я Международная научно-исследовательская конференция «Перспективные направления развития современной науки» (Москва, Россия, 2020 г.) и XVI международная школа-семинар «Эволюция

дефектных структур в конденсированных средах» (г. Барнаул, Россия, 2020 г.).

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, постановке и проведении экспериментальной части. Автор участвовал в разработке плана исследования в рамках диссертационной работы, принимал участие в обсуждении результатов и в подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Основные итоги диссертационного исследования. Основные результаты диссертационной работы отражены в 10 публикациях, в том числе: 1 в статье, опубликованной в международном научном издании, имеющая импакт-фактор (IF=2,2 Q2) по данным базы данных Web of Science Core Collection, 3 в статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом Министерства образования РК и 6 сборниках материалов международных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 109 страницах компьютерного текста, включает 53 рисунков и 22 таблицы. Диссертация состоит из введения, основной части, в которой представлены данные литературного обзора, экспериментальной части, результаты обсуждения экспериментальных данных, заключения, списка использованных источников из 191 наименований.