

На правах рукописи

**МОРОЗОВ Алексей Евгеньевич**

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
МОНОАЛЮМИНИДА РУТЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И  
СВОЙСТВ**

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва - 2013

Научный руководитель: доктор технических наук профессор  
Поварова Кира Борисовна

Официальные оппоненты: доктор технических наук профессор  
Светлов Игорь Леонидович

доктор технических наук профессор  
Скворцова Светлана Владимировна

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное  
предприятие «Центральный научно-  
исследовательский институт черной металлургии  
им. И.П.Бардина» (ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИчермет  
им. И.П.Бардина»)

Защита диссертации состоится «10» октября 2013 г. в 15 часов 00 мин. на заседании  
диссертационного совета Д 002.060.01 при ИМЕТ РАН по адресу: 119991, г. Москва,  
Ленинский пр., 49

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН

Автореферат разослан: «4» сентября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор технических наук профессор



В.М. Блинов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Актуальность работы определяется необходимостью повышения рабочих температур ( $t_{\text{раб}}$ ) ответственных деталей авиационно-космических и ракетных двигателей, которые сейчас не превышают 1050-1100°C. Сопловые и рабочие лопатки, а также многие другие ответственные детали горячего тракта современных ГТД изготавливают из сложнолегированных, многокомпонентных жаропрочных никелевых суперсплавов, основы создания, производства и применения которых в авиации заложил академик С.Т. Кишкин. Большой вклад в развитие авиационных никелевых суперсплавов внесли Е.Н. Каблов, Б.С. Ломберг, И.Л. Светлов, Н.В. Петрушин и др. Высокая жаропрочность как зарубежных, так и отечественных никелевых литейных суперсплавов определяется большой объемной долей (до 50-60 об.%) и высокой дисперсностью частиц упрочняющей фазы- $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'_{\text{вт}}$ ), выделившихся при охлаждении и термической обработке (ТО) из пересыщенного твердого раствора на основе Ni ( $\gamma$ ), а также оптимальным мисфитом. Эффективно развиваются работы, связанные с попыткой замедления диффузионных процессов в ( $\gamma+\gamma'$ ) Ni-суперсплавах за счет увеличения в них содержания тугоплавких легирующих элементов (ЛЭ) (Mo, W, Ta) и в том числе введения 2-9% таких элементов как Re и даже благородных металлов, некоторые из которых несколько повышают температуру солидус. Применение Re и тем более благородных металлов (иридия и рутения в частности) в качестве ЛЭ никелевых суперсплавов является отражением общей современной тенденции в разработке материалов для наиболее ответственных деталей ГТД и других типов двигателей авиационно-космических аппаратов новых поколений, требующих для своего изготовления высоких технологий. Это замена более экономичных и дешевых материалов, используемых для изготовления «горячих» деталей массового производства и имеющих относительно невысокие механические свойства и жаростойкость, на более дорогие и дефицитные материалы с высокой жаропрочностью. Примером может служить создание легированных иридием или рутением литейных монокристаллических лопаточных никелевых суперсплавов. Следует сразу отметить, что даже такое легирование Ni-суперсплавов (Ir, Ru и в определенной степени Re) не обеспечивает повышение рабочих температур сплавов свыше 1150°C из-за их относительно низкой температуры начала плавления (до 1360-1370°C).

Для нового поколения авиационных и ракетных двигателей необходимы конструкционные материалы, которые можно эксплуатировать при температурах выше 1100°C. Анализ данных о свойствах имеющихся в распоряжении материаловедов жаропрочных материалов на основе тугоплавких металлов (W, Mo, Nb, Ta), интерметаллидов (ИМ), керамик и композиционных материалов показал, что наиболее перспективными для замены в ряде конструкций Ni-суперсплавов являются легкие материалы на основе ИМ, особенно, алюминидов переходных металлов с упорядоченной структурой, имеющих более высокие температуры плавления и низкую плотность. В связи с этим все большее развитие получают работы, направленные на создание жаропрочных и жаростойких сплавов на более тугоплавких основах, например на основе ИМ Ni<sub>3</sub>Al, TiAl, NiAl с  $t_{\text{пл}}=1395-1638^\circ\text{C}$ . Эти материалы являются более легкими и жаростойкими, чем Ni-суперсплавы благодаря высокому содержанию алюминия. Наиболее продвинутые сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al типа ВКНА с монокристаллической структурой могут работать в ГТД на воздухе без покрытий длительно при 1100-1200°C, кратковременно (до 10 ч) - при 1250-1300°C.

Следующим шагом является создание жаропрочных и жаростойких материалов на основе еще более тугоплавких интерметаллидов, например, алюминида рутения RuAl с  $t_{пл} \sim 2100^\circ\text{C}$ , имеющего как и NiAl и CoAl ОЦК упорядоченную (B2) типа CsCl кристаллическую структуру. Модуль упругости RuAl составляет 267 ГПа, плотность  $\rho = 7,97 \text{ г/см}^3$ . Соединение обладает запасом пластичности (микропластичности) при комнатной температуре. RuAl обладает хорошим сопротивлением окислению благодаря высокому содержанию Al. В связи с таким многообещающим комплексом свойств нелегированного моноалюминида рутения RuAl актуальной является разработка физико-химических принципов создания легких, жаропрочных конструкционных сплавов на основе тугоплавкого алюминида рутения для работы при температурах выше  $t_{раб}$  и  $t_{пл}$  не только никелевых суперсплавов, но и сплавов на основе наиболее продвинутых ИМ (Ni<sub>3</sub>Al, TiAl, NiAl) и разработка базовых технологических процессов их получения.

**Целью работы** являлась разработка физико-химических принципов создания легких, жаропрочных конструкционных сплавов на основе тугоплавкого моноалюминида рутения для теплонапряженных слабонагруженных деталей, работающих при температурах свыше  $t_{пл}$  и  $t_{раб}$  Ni-суперсплавов и сплавов на основе алюминидов никеля.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ тройных диаграмм состояния Ru-Al-ЛЭ (ЛЭ - легирующие элементы), установление физико-химических закономерностей взаимодействия алюминидов рутения с ЛЭ и выбор на этой основе систем легирования и композиций.
2. Изучение влияния легирования, деформации и термообработки на фазовый состав, структуру и свойства литых сплавов на основе RuAl.
3. Изучение влияния легирования, способов подготовки исходных порошков и режимов консолидации на структурно-фазовое состояние и свойства компактных образцов порошковых сплавов на основе RuAl и модельного материала – моноалюминида NiAl.
4. Сравнение характеристик жаропрочности сплавов на основе RuAl с таковыми для более продвинутых сплавов на основе других алюминидов (Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, TiAl).

### **Научная новизна**

1. Впервые проведен систематический анализ строения тройных диаграмм состояния Ru-Al-Me(X), где Me – легирующий металл или металлоид; X – легирующий элемент или фаза внедрения, смоделированы те тройные ДС, которые еще не изучены, но могут иметь практическое значение, и установлены закономерности взаимодействия алюминидов рутения с ЛЭ и вторыми фазами. Это позволило установить физико-химические принципы легирования RuAl и научно обосновать выбор ЛЭ и упрочняющих фаз, микролегирование и легирование которыми практически не снижает  $T_{пл}$  RuAl и не увеличивает его плотность, но при этом обеспечивает повышение прочности при температурах, по крайней мере, до 0,6  $T_{пл}$  RuAl и увеличивает низкотемпературную пластичность:

Для повышения характеристик прочности и жаропрочности гетерофазных сплавов во всем интервале температур представляется перспективным использование твердорастворного легирования обеих фаз тугоплавкими элементами, замещающими Al (Hf, Nb, Mo, W) и замещающими Ru (Re). Возможно также легирование более легкоплавкими и легкими Ti, Cr (замещающими Al) и Ni (замещающим Ru). Отмечена возможность использования для повышения

жаропрочности формирования в RuAl сегрегаций при микролегировании Nb, Ti и возможно, Cr+Mo (по аналогии с процессами, происходящими в сплавах на основе алюминидов никеля).

Повышение характеристик низкотемпературной пластичности можно обеспечить за счет выбора гетерофазных сплавов на основе моноалюминидов рутения, в которых в равновесии с  $\beta$  RuAl находится вязкая составляющая –  $\epsilon$  - твердый раствор на основе металла VIII группы Ru с ГПУ неупорядоченной структурой (до ~ 20 об. %) или тугоплавкий оксид типа  $Y_2O_3$  (до 2,5 об.%).

Содержание ЛЭ, особенно тугоплавких и тяжелых, не должно превышать 2-3 ат. %, чтобы не повысить плотность сплавов до уровня никелевых суперсплавов.

2. Впервые показано, что наиболее тугоплавкий RuAl превосходит по жаропрочности, охарактеризованной горячей твердостью, в том числе при длительных испытаниях, сплавы на основе других более продвинутых алюминидов (NiAl, TiAl и  $Ni_3Al$ ), предназначенные для работы при температурах, превышающих рабочие температуры современных никелевых суперсплавов. При 900-1100°C твердость RuAl выше, чем твердость этих алюминидов в 2-4 раза.

3. Впервые изучено влияние способов подготовки шихтовых материалов при получении литых сплавов на основе RuAl на их состав, структуру и свойства. Показано, что для получения беспористых сплавов заданного состава с однородным распределением элементов замещения необходимы предварительный переплав рутения, многократный переплав слитков и дополнительное введение Al (в шихту и между переплавами) для компенсации потери Al из-за испарения.

4. Оценено влияние легирования элементами, замещающими в RuAl позиции Al (Ti, Hf), Al+Ru (Cr), или позиции Ru на структуру и фазовый состав низколегированных вакуумплавленных (ВП) композиций на основе RuAl. Установлены основные факторы (соотношение основных и легирующих компонентов в сплавах, степень искажения кристаллической решетки RuAl при легировании и диффузионная подвижность ЛЭ), определяющие фазовый состав сплавов, их прочность, пластичность и способность к деформации при комнатной и повышенных температурах.

5. Впервые изучено влияние ЛЭ замещения и фаз внедрения различных типов, предварительной подготовки порошков шихты, температурно-силовых режимов реакционного сплавообразования (РС) и способов консолидации порошковых сплавов и композиций на основе RuAl (и NiAl, который использовался как модельный материал) на температурные интервалы и величины экзотермических эффектов, полноту протекания превращений при РС, плотность, структуру и характер распределения ЛЭ и упрочняющих фаз в спеченном материале. Показано, что увеличение площади контакта между Ru и Al, свободной от оксидной пленки (образование ювенильных поверхностей) в процессе предварительной механоактивации смесей порошков или проведение РС под давлением, приложенным до начала РС, изменяет механизм протекания РС: происходит переход от интенсивного развития экзотермической реакции образования RuAl с участием жидкой фазы в холоднопрессованных (ХП) заготовках из не наклепанных порошков к медленному низкотемпературному твердофазному взаимодействию по диффузионному механизму с образованием серии неравновесных промежуточных алюминидов при избытке непрореагировавшего Ru.

Показано, что получение методом порошковой металлургии (ПМ) компактного материала на основе  $MeAl$  (RuAl, NiAl) близкого к равновесному состава с плотностью, близкой к

теоретической, возможно только при использовании компактирования под давлением (горячее прессование, экструзия, ГИП) исходных порошков, имеющих заданный равновесный фазовый состав.

### **Практическая значимость**

Разработанные физико-химические принципы легирования RuAl, а именно, повышение прочности при температурах, по крайней мере, до  $0,6 T_{пл}$  RuAl и увеличение низкотемпературной пластичности и вязкости разрушения путем микролегирования и стабилизации в равновесии с твердым раствором на основе RuAl ( $\beta$ ) с упорядоченной типа B2 кристаллической структурой вязкой структурной составляющей - твердого раствора на основе Ru ( $\epsilon$ ) с ГПУ неупорядоченной структурой (до 10 об. %) реализованы при разработке конструкционных ( $\beta+\epsilon$ ) сплавов на основе RuAl. Эти сплавы в 2-4 раза превосходит по жаропрочности, охарактеризованной кратковременной и длительной горячей твердостью при 900-1100°C, наиболее продвинутые сплавы на основе NiAl и Ni<sub>3</sub>Al, предназначенные для работы при температурах, превышающих рабочие температуры современных никелевых суперсплавов на 100-150°C, и являются перспективными для использования в горячих деталях гиперзвуковых двигателей для работы при температурах до 1500°C при небольших нагрузках.

Разработанные способы введения основных компонентов, ЛЭ и упрочняющих фаз, обеспечивающие получение литейных и порошковых сплавов заданного состава с однородным распределением ЛЭ, позволили разработать базовые технологические процессы получения методами вакуумного плавления (ВП) и порошковой металлургии (ПМ) компактных материалов с плотностью, близкой теоретической.

Данные по физико-химическому анализу диаграмм состояния и анализу закономерностей взаимодействия алюминидов системы Ru-Al с легирующими элементами и вторыми фазами, принципы подбора легирующих элементов для создания легких конструкционных термически стабильных при рабочих температурах выше 1100°C (до 1500°C) сплавов на основе NiAl и RuAl, обладающих запасом низкотемпературной пластичности и вязкости разрушения включены в курс лекций «МАТИ» - Российского государственного технологического университета им. К.Э. Циолковского по дисциплинам «Новые металлические материалы», «Металлические материалы со спецсвойствами», «Новые материалы и технологические процессы». Также эти данные используются ООО Научно-технический центр «Материалы и Технологии» при разработке конструкционных сплавов на основе NiAl и RuAl, выборе легирующих элементов для интерметаллидных матриц КМ и базовых технологических процессов получения сплавов на основе алюминидов никеля (рутения). Разработанная экспрессная методика оценки характеристик высокотемпературной прочности путем измерения горячей твердости используется ООО «Пластимет» при разработке технологии пластической деформации прокаткой жаропрочных и жаростойких интерметаллидных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al и технологии экструзии композиционных материалов на основе NiAl и RuAl.

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

1. Анализ диаграмм состояния Ru-Al-Me(X), где Me – легирующий металл или металлоид; X – легирующий элемент или фаза внедрения, установленные закономерности взаимодействия  $\beta$  RuAl с указанными ЛЭ и фазами, разработанные физико-химические принципы легирования и

выбранные на этой основе гетерофазные конструкционные сплавы двух типов, в которых в равновесии с  $\beta$  RuAl находится вязкая составляющая  $\epsilon$ -Ru, или дисперсные выделения тугоплавких термодинамически стабильных оксидов.

2. Два пути борьбы с хладноломкостью и повышения низкотемпературной пластичности *MeAl* (RuAl, NiAl): (1) повышение пластичности путем создания гетерофазных сплавов с гиперстехиометрическим содержанием Ru, в которых в равновесии с  $\beta$  RuAl находится вязкая составляющая –  $\epsilon$  твердый раствор на основе Ru с неупорядоченной структурой; (2) создание порошковых сплавов с повышенной вязкостью разрушения, в которых в матрице из твердого раствора на основе моноалюминидов металлов VIII группы *MeAl* (RuAl, NiAl) распределены дисперсные округлые частицы тугоплавких термодинамически стабильных оксидов металлов III группы, обеспечивающие ветвление трещины на межфазной границе  $Me_2O_3/RuAl(NiAl)$ .

3. Два пути повышения прочности и жаропрочности сплавов на основе моноалюминидов рутения (никеля). (1) Твердорастворное легирование и микролегирование  $\beta$  RuAl и  $\epsilon$  Ru наиболее тугоплавкими ЛЭ (например, Hf и др.), имеющими большой атомный радиус и замещающими Al в решетке RuAl. (Легирование менее тугоплавкими Ti, Cr и Ni, замещающими позиции Al, Ru+Al и Ru соответственно, и имеющими меньший атомный радиус, чем каждый из основных компонентов, влияют на характеристики жаропрочности в меньшей мере). (2) Создание направленно рекристаллизованной структуры с малой долей поперечных границ, в которой продольные границы зерен закреплены дисперсными выделениями тугоплавких оксидов (например, NiAl+  $Y_2O_3$ ).

4. Выбор способа получения сплавов на основе RuAl в зависимости от характера физико-химического взаимодействия Ru с ЛЭ или фазами: выплавка сплавов с твердорастворным микролегированием элементами замещения и порошковая металлургия для получения композиций с оксидами, которые практически не растворяются в *MeAl* матрице.

5. Характерные особенности реакционного сплавообразования (РС) сплавов типа *MeAl* (RuAl, NiAl) в зависимости от уровня внутренних напряжений в исходных порошках, скорости нагрева смесей, способа приложения давления при РС и типа легирования, заключающиеся в том, что (1) высокий уровень внутренних напряжений в исходных порошках, медленный нагрев и приложение давления при нагреве сдвигают температуры начала контактного взаимодействия элементов в твердофазную область более низких температур, что препятствует завершению экзотермической реакции  $Me+Al \rightarrow MeAl$ , (2) интенсивное протекание экзотермической реакции, обеспечивающее получение материала равновесного состава, возможно при использовании исходных порошков, практически свободных от внутренних напряжений, (3) получение компактного материала на основе *MeAl* (RuAl, NiAl) с плотностью, близкой теоретической, и близким к равновесному фазовым составом возможно только при использовании компактирования под давлением (горячее прессование, экструзия, ГИП и др.) исходных порошков, имеющих заданный равновесный фазовый состав.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях и семинарах: VI, VIII международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых, Екатеринбург 2004, 2007 г.; 16<sup>th</sup> International Plansee Seminar, Eds. G. Kneringer, P Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte (2005); Прогрессивные технологические процессы в металлургии и машиностроении Ростов-н/Д, 2005 г.; II, III, IV, V, VI Российская ежегодная конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, ИМЕТ РАН 2005-

2009 г.; Powder Metallurgy World Congress. September 24-28. ВЕХСО, Busan, Korea, 2006 г.; II, III, IV Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» Москва, 2007, 2009, 2011 г.; Первая международная научная конференция Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2008) Минск, 2008г.; 2-ая Международная молодежная конференция «Молодежь в авиации: новые решения и перспективные технологии» г.Алушта, 2008г.; 17<sup>th</sup> International Plansee Seminar, International Conference on High Performance P/M Materials, Reutte/Austria (2009); Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2009, Екатеринбург, 2009 г.; PM2010 World Congress, Florence 10-14.10.2010, Fortezza da Basso Centre;

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 24 статьях в рецензируемых журналах и 26 сборниках трудов и материалов российских и международных конференций, а также в 3 патентах. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

**Структура и объем диссертации** Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 136 страниц, включая 41 рисунок, 13 таблиц и список литературы из 101 наименования.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** отмечена актуальность работ, направленных на повышение рабочих температур ( $t_{\text{раб}}$ ) ответственных деталей авиационно-космических и ракетных двигателей. Показано, что наиболее перспективными для замены в ряде конструкций никелевых суперсплавов являются легкие материалы на основе ИМ, особенно, алюминидов переходных металлов с упорядоченной структурой ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{NiAl}$ ), имеющих более высокие температуры плавления ( $t_{\text{пл}} = 1395\text{-}1638^\circ\text{C}$ ) и низкую плотность ( $\rho=3,4\text{-}7,3 \text{ г/см}^3$ ). Обоснована актуальность разработки физико-химических принципов создания конструкционных сплавов на основе еще более тугоплавкого алюминида рутения  $\text{RuAl}$  ( $t_{\text{пл}}\sim 2100^\circ\text{C}$ ) ( $\rho=7,97 \text{ г/см}^3$ ) и изучения технологических процессов их получения. Указано на необходимость использования на стадии лабораторных исследований модельного материала – моноалюминид никеля  $\text{NiAl}$ , имеющего, как и  $\text{RuAl}$ , упорядоченную о.ц.к. кристаллическую структуру типа В2, но несколько более низкую температуру плавления, а также привлечь для изучения механических свойств методы, использующие малоразмерные образцы. Сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

**Первая глава** посвящена анализу состояния вопроса. Рассмотрены достоинства и недостатки интерметаллидов, в частности алюминидов никеля  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{NiAl}$ , как основы для создания конструкционных жаропрочных сплавов. Выявлены основные факторы (низкотемпературная хрупкость и невысокая жаропрочность нелегированных ИМ), препятствующие широкому применению указанных ИМ как конструкционных материалов взамен никелевых жаропрочных сплавов. Показано что моноалюминид рутения  $\text{RuAl}$  обладает многообещающим комплексом характеристик, делающих его привлекательным в качестве основы для разработки конструкционного материала для работы при температурах, превышающих не только рабочие температуры, но и температуры плавления никелевых суперсплавов и сплавов на основе алюминидов никеля: температура плавления  $\text{RuAl}$  на  $700\text{-}750^\circ\text{C}$  более высокая, чем у никелевых суперсплавов, умеренная плотность - на 7-10 % ниже, чем у никелевых суперсплавов, высокая стойкость к окислению. Основным недостатком моноалюминида рутения  $\text{RuAl}$  является низкая пластичность при температурах ниже температуры пластично-хрупкого перехода, однако есть предпосылки, позволяющие надеяться на преодоление этого недостатка при легировании и путем

формирования специальных структурно-фазовых состояний. Отмечено, что  $\beta$ -RuAl обладает при комнатной температуре определенным запасом пластичности, превышающим запас пластичности моноалюминидов  $\beta$ -NiAl и  $\beta$ -FeAl (являются абсолютно хрупкими при комнатной температуре и разрушаются сколом без следов пластической деформации). Это связано с тем, что RuAl является единственным известным из группы соединений с упорядоченной ОЦК кристаллической решеткой (типа B2, CsCl), в котором реализуется скольжение сразу по двум системам: вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , как в FeAl, и вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ , как в NiAl. Дан анализ двойных и тройных диаграмм состояния для изучения влияния легирования на фазовый состав и структуру RuAl с целью установления общих закономерностей взаимодействия RuAl с ЛЭ и фазами и последующего выбора ЛЭ и легирующих фаз, а также способа приготовления сплавов на основе RuAl с заданными свойствами. Рассмотрена возможность получения сплавов на основе моноалюминида рутения различными методами. Анализ данных о влиянии характеристик исходных порошков и параметров процессов их консолидации на структуру и фазовый состав компактного материала показал, что необходимо проведение комплекса исследований, направленных на получение материала с плотностью, близкой теоретической, однородным распределением в объеме легирующих элементов и упрочняющих фаз и фазовым составом, близким к равновесному. Сделан вывод, что повышение характеристик прочности и пластичности сплавов на основе RuAl, имеющих упорядоченную о.ц.к. кристаллическую решетку типа B2, может быть достигнуто за счет формирования в равновесии с твердым раствором на основе RuAl вязкой структурной составляющей с неупорядоченной кристаллической решеткой.

**Во второй главе** описаны материалы и методы исследования, использованные для решения поставленных задач. В качестве шихтовых материалов использовали порошки Ru, полученные химическим восстановлением, и гранулированный Al марки А995. В качестве легирующих элементов использовали Cr марки Х00, Ti марки ТГ-100, Hf марки ГФИ-1. Лабораторные слитки весом 25-30 г. приготавливали по стандартной технологии многократным дуговым вакуумным переплавом (ДВП) вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере осушенного аргона с избыточным давлением 1,5 атм., которым заполняли камеру, предварительно вакуумированную до остаточного давления газов  $\sim 10^{-2}$  мм. рт. ст. Для дополнительной очистки атмосферы перед расплавлением сплавов переплавляли титановый геттер.

Деформация литых заготовок высотой 15-17 мм и диаметром 30мм осуществлялась осаживанием при температуре  $800 \pm 20^\circ\text{C}$  в заваренных оболочках из нержавеющей стали, в которые был засыпан уплотнитель – порошок железа. Осаживание проводили на молоте за несколько ударов бойка до достижения общей степени деформации 40 %. Термическая обработка деформированных сплавов при  $900-1200^\circ\text{C}$  проводилась в двойных вакуумированных кварцевых ампулах с титановым геттером. При температуре  $1400^\circ\text{C}$  образцы отжигали в вакуумной печи (вакуум  $\sim 10^{-4}$  мм. ст. ст.). Выдержка при температуре отжига для всех образцов составляла 1 ч.

Четыре схемы консолидации порошковых сплавов при РС обсуждаются в главе 5.

Микроструктурный анализ проводили методом световой оптической микроскопии на микроскопах "НЕОРНОТ-2" и "НЕОРНОТ-32" при увеличениях от  $\times 50$  до  $\times 1000$ , применяя методы количественной металлографии для определения объемных долей структурных составляющих (программа «Atlas») и с помощью сканирующей электронной микроскопии на сканирующем

электронном микроскопе (СЭМ) фирмы «Cambridge Instrument» с приставкой «Link Pentafit» на приборе «LEO-430» в режиме вторичных и упругоотраженных электронов при увеличениях от  $x 100$  до  $x 10000$ . Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на СЭМ MSM-5 типа МИНИ-СЭМ, на СЭМ в комплекте с рентгеноспектральным микроанализатором "Супер-зонд" JXA-733, а также на СЭМ фирмы «Cambridge Instrument» с приставкой «Link Pentafit» на приборе «LEO-430».

Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре "ДРОН-3" (трубка БСВ-Gu-27), совмещенной с компьютером РС АТ. Степень наклепа порошка после атритирования определяли методом гармонического анализа формы дифракционной линии. Запись интегральных кривых осуществлялась на рентгеновском дифрактометре "Rotaflex" (Япония).

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился на установке «Setaram».

Твердость образцов при комнатной температуре определяли на приборе типа «ТП» для измерения твердости по Виккерсу (ГОСТ 2999-75) при нагрузке 10 кг, действовавшей в течение 10-15 сек. Микротвердость образцов при комнатной температуре определялась на специальной приставке к микроскопу "НЕОРНОТ-2" при нагрузке 100 г, и на приборе «ПМТ-3» при нагрузке 100 г (ГОСТ 9450-76). Испытания на твердость при повышенных температурах («горячая» твердость) проводились на установке «УВТ-2» конструкции ИМЕТ РАН.

**В третьей главе** описаны физико-химические закономерности взаимодействия RuAl с легирующими элементами и фазами и выбор композиций нетрадиционных жаропрочных сплавов на основе RuAl. Проанализированы диаграммы состояния с участием тугоплавкого алюминида рутения, выявлены псевдобинарные разрезы, которые могут стать основой разработки термически стабильных сплавов и композиционных материалов (КМ) на основе RuAl. Анализ возможного характера изменения температуры плавления RuAl при легировании, проведенный на основании сопоставления  $t_{пл}$  RuAl с  $t_{пл}$  тех фаз ( $MeAl$  и  $RuMe$ ), которые образуют с RuAl непрерывные или ограниченные ряды твердых растворов (замещая в RuAl позиции Ru или Al), данных о строении гипотетических ДС Ru-Al-Me, а также данных о взаимодействии в двойных системах Ru-X(N,H,C,B,O), Ru-MeN, MeC,  $MeB_2$  и  $Me_2O/Me_2O_3$  показал, что для сохранения высокой  $t_{пл}$  сплавов на основе RuAl при легировании возможно микролегирование в RuAl такими металлами, как Hf, Sc, Ti, Zr, Ta и в какой-то мере V, не приводящее к снижению  $t_{пл}$  RuAl более чем на  $100^\circ\text{C}$ , т.е. замена не более ~2,5 ат.% Al или Ru на ЛЭ. Что касается изменения  $t_{пл}$  RuAl при взаимодействии с фазами внедрения типа MeC, MeN,  $MeB_2$  и  $Me_2O_3(MeO_2)$ , то предпочтительными являются композиции RuAl-Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, в которых снижение  $t_{пл}$  минимально или отсутствует благодаря высокой термодинамической стабильности оксидов металлов III и IV групп периодической системы, не растворяющихся в RuAl.

Показано, что содержание ЛЭ, особенно тугоплавких и тяжелых, не должно превышать 2-3 ат. %, чтобы не повысить плотность сплавов до уровня никелевых суперсплавов.

Показано, что для повышения характеристик прочности и жаропрочности гетерофазных  $\beta$ RuAl+ $\epsilon$ Ru сплавов во всем интервале температур представляется перспективным использование твердорастворного легирования обеих фаз тугоплавкими элементами, атомный радиус которых больше, чем атомный радиус замещаемого Al или Ru (Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W или Re, Os, Rh соответственно). Возможно также легирование более легкоплавкими и легкими Ti, Cr (замещающими Al) и Ni (замещающим Ru).

Отмечена возможность повышения сопротивления ползучести и длительной прочности порошковых сплавов на основе RuAl при легировании термодинамически стабильными фазами

внедрения (оксидами) путем стабилизации границ зерен материала и формированию при направленной рекристаллизации структур с вытянутыми зернами и малой долей поперечных границ (по аналогии со сплавами на основе NiAl).

Показано, что повышение характеристик низкотемпературной пластичности за счет легирования возможно путем выбора гетерофазных композиций  $\beta$  RuAl+ $\epsilon$  Ru, в которых  $\epsilon$  Ru является вязкой структурной составляющей. Возможно также создание сплавов с повышенной вязкостью разрушения, в которых в матрице из твердого раствора на основе RuAl распределены дисперсные округлые частицы тугоплавких термодинамически стабильных оксидов металлов III группы (Y, Ce, La и другие РЗМ), обеспечивающие ветвление трещины на межфазной границе  $Me_2O_3$ /RuAl или  $MeO_2$ /RuAl по аналогии со сплавами на основе NiAl.

**В четвертой главе** изучено влияние способов подготовки шихтовых материалов на их поведение при консолидации сплавов на основе RuAl методами ДВП.

На основании данных, приведенных в главах 1 и 3 в качестве легирующих элементов (ЛЭ) были выбраны металлы IV группы Ti и Hf, замещающие в RuAl преимущественно позиции Al, а также металл VI группы Cr. При этом наибольший упрочняющий эффект можно ожидать при введении Hf, атомный радиус которого значительно больше, чем Al и Ti (их атомные радиусы близки). Хром, занимающий промежуточное положение в периодической системе между алюминием (III группа) и рутением (VIII группа) и по атомным размерам, может замещать позиции как Ru, так и Al. Для получения лабораторных образцов литых сплавов на основе тугоплавкого ИМ RuAl был выбран метод дуговой вакуумной плавки (ДВП) с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Применение метода вакуумной индукционной плавки, обычно используемого для изготовления слитков никелевых суперсплавов или сплавов на основе более легкоплавких алюминидов никеля, для RuAl исключается из-за отсутствия высокотемпературных керамик для футеровки тиглей и форм для кристаллизации.

Составы сплавов, шихтовые материалы и способ их введения при дуговой вакуумной выплавке приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав литых сплавов на основе RuAl по шихте и химанализу, шихта, переplав

№ сплава	Состав, ат. %, шихта/хим. анализ			Примечания:
	Ru	Al	ЛЭ	
1	36,2/51	63,8/49	-	5 / 3; Ru литой, Al электролитический.
2	50/57	50/43	-	4 / 0; хол. прессование смеси порошков, РС
3	52/60	48/40	-	4 / 0; хол. прессование смеси порошков, РС
4	38,59/55	57,61/42	3,8/3 (Cr)	5 / 3; Ru литой, Al, Cr электролитический
5	51,3/55	43,7/40,5	5,0/4,5 (Ti)	5 / 3; Ru литой, Al электролитический, Ti иодидный
6	47/53	48,4/42,4	4,6/4,6 (Hf)	5 / 3; Ru литой, Al электролитический, Hf иодидный

Выбирали составы сплавов, которые согласно двойной и тройным диаграммам состояния находятся в однофазной области вблизи границы растворимости рутения в твердом растворе на основе  $\beta$ -RuAl, а также в примыкающей к ней двухфазной области, где в богатых рутением сплавах появляется вторая фаза – твердый раствор на основе рутения ( $\epsilon$ -Ru) с неупорядоченной

ГПУ кристаллической решеткой. Составы выбирали таким образом, чтобы содержание вязкой структурной составляющей ( $\epsilon$ -Ru) изменялось в широких пределах (от 1-2 до 10-15 об. %). Плотность ВП сплавов колеблется в пределах  $\rho \cong 7,95 \pm 0,6 \text{ г/см}^3$  в зависимости от состава сплава, т. е. близка к теоретической для RuAl. Установлено, что для получения ВП сплавов с плотностью, близкой теоретической, необходимо использовать в качестве исходных материалов Ru, переплавленный для дегазации и предотвращения разбрызгивания, и электролитический Al. Из таблицы 1 видно, что содержание таких ЛЭ, как Ti и Hf при плавлении практически не меняется, что указывает на соизмеримость скоростей испарения Ru, Ti, Hf и их летучих оксидов при температуре перегрева расплава при ВП, тогда как содержание Cr значительно снижается из-за высокой упругости пара Cr и летучести его оксидов при этих температурах. Угар Al и Cr при плавке компенсировали при шихтовке (Al и Cr) и дошихтовке (Al) между переплавами. Содержание остальных ЛЭ (Ti и Hf) практически не меняется; 4-5-кратный переплав обеспечивает однородное распределение компонентов по сечению слитков.

Характерные микроструктуры литых сплавов на основе RuAl (ат.%) приведены на рис 1.

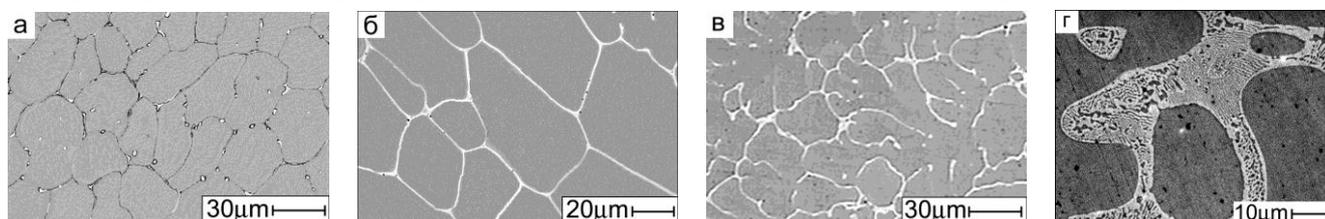


Рис. 1. Характерные микроструктуры литых сплавов на основе RuAl (ат.%):

а - 53Ru-42,4Al-4,6Hf; б - 55Ru-40,5Al-4,5Ti; в - 55Ru-42Al-3,0Cr; г - 60Ru-40Al

Исследовано влияние легирования на твердость литых сплавов (таблица 2) и способность к деформации. Легирование хромом мало влияет на твердость сплавов, поскольку Cr по-видимому в большей мере растворяется в  $\epsilon$ -Ru, чем в  $\beta$ -RuAl, увеличивая, таким образом, содержание объемной доли  $\epsilon$ -Ru (и эвтектической составляющей). Введение в сплавы Ti и особенно Hf приводит к значительному (на ~30 %) увеличению микротвердости. Это может быть объяснено различием в атомных радиусах ЛЭ и элементами матрицы (замещаемого Al), что приводит к тем большему искажению кристаллической решетки  $\beta$  RuAl, чем больше различие в атомных радиусах. Гафний и титан упрочняют твердый раствор на основе  $\beta$ -RuAl, но уменьшают способность к холодной деформации осаждением, Cr в сплавах с 2-5 об. %  $\epsilon$ -Ru повышает способность к микропластической деформации. Способность к низкотемпературной микропластической деформации возрастает с увеличением (от 2-5 до 10-15 об.%) содержания в сплавах в равновесии с  $\beta$ -RuAl вязкой составляющей ( $\epsilon$ -Ru).

Способность к пластической деформации и характер разрушения литых сплавов моноалюминида рутения определяются двумя факторами: (1) способностью к деформации наиболее хрупкой составляющей (первичных  $\beta$ -зерен) и (2) вкладом в деформацию вязкой составляющей ( $\epsilon$  Ru) в составе вырожденной или пластинчато-завитковой эвтектики.

Таблица 2. Микротвердость сплавов на основе RuAl

№ сплава	Состав, ат. %	H <sub>ц</sub> , ГПа
1	51% Ru-49% Al	5,77
2	57% Ru-43% Al	5,32
3	60% Ru-40% Al	4,67
4	55% Ru-42% Al-3% Cr	5,33
5	55% Ru-40,5% Al-4,5% Ti	6,86
6	53% Ru-42,4% Al-4,6% Hf	7,09

комнатной температуре и разрушаются сколом без следов пластической деформации, литые сплавы с фазовым составом RuAl+(1-2) об.% ε-Ru сминаются при осаждении при ударных нагрузках с общей степенью деформации не менее 10-12%; при этом следует отметить, что степень деформации в приповерхностных участках, предшествующая началу разрушения, значительно выше.

Характерные поверхности разрушения после деформации с  $\epsilon \geq 40\%$  приведены на фиг. 2.

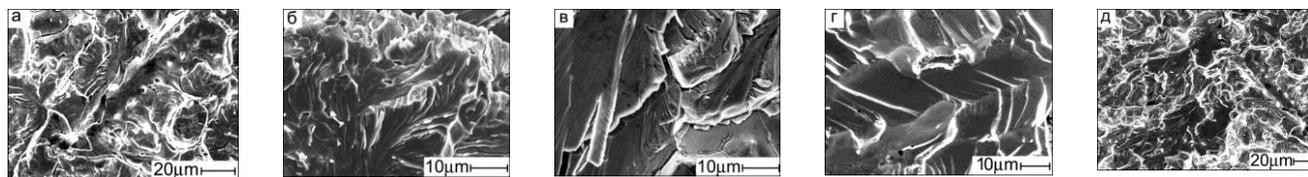


Рис.2. Поверхности разрушения сплавов на основе RuAl: а - 51 Ru+49 Al; б - 55Ru-42Al-3Cr; в - 55Ru-40,5Al-4,5Ti; г - 53Ru-42,4Al-4,6Hf; д - 60Ru-40Al

Однофазные сплавы, например 51Ru+49Al, демонстрируют микропластичность: на поверхности разрушения видны как фасетки скола с линиями речного узора, так и следы вязкого разрушения - гребни отрыва в зернах β-RuAl (фиг. 2а). Введение Cr в сплавы с 3-5 об. % (Ru) приводит к увеличению микропластичности β-RuAl зерен, возрастает плотность гребней отрыва (фиг. 2 б). Введение Hf и Ti, упрочняющих зерна β-RuAl, в сплав с ~ 2 об.% (Ru) несколько охрупчивает материал, о чем свидетельствует увеличение доли участков межзеренного разрушения (фиг. 2 в, г). Наибольшую низкотемпературную пластичность демонстрируют сплавы типа 60Ru+40Al. На поверхности разрушения видны следы пластической деформации в виде гребней отрыва в зернах β-RuAl и вязкого разрушения эвтектической составляющей (фиг. 2 д).

Теплая деформация осаждением со степенью деформации 40% при 800°C (ниже 0,5 T<sub>эвт</sub>) в оболочках из нержавеющей стали приводит к изменению структуры и свойств: зерна β-RuAl сплющиваются (среднее отношение толщины к продольному размеру H / L  $\cong$  1 / 5), оболочки ε-Ru представляющие собою вырожденную эвтектику L $\leftrightarrow$ β RuAl+ε Ru, вытягиваются вокруг зерен β-RuAl (рис. 3 а-в).

Отжиг деформированных сплавов при температурах 900-1400°C (0,53-0,76 t<sub>эвт</sub>) приводит к снятию напряжений в результате возврата и начала рекристаллизации, сопровождающихся снижением твердости на 22% для нелегированного сплава β-RuAl+ε-Ru. (таблица 3). Легирование слабо замедляет процессы возврата и рекристаллизации тугоплавких сплавов β+ε. При температурах 1200-1400°C решающую роль в замедлении разупрочнения играет изменение объемной доли эвтектической составляющей или твердого раствора на основе Ru. Твердость

Присутствие в исследуемых сплавах вязкой структурной составляющей ε-Ru (от 1-2 до 10-15 об. %) должно обеспечивать повышение сопротивления RuAl к хрупкому растрескиванию.

В отличие от однофазных сплавов стехиометрического состава с о.ц.к. кристаллической решеткой типа CsCl (NiAl), которые являются абсолютно хрупкими при

легированных Ti сплавов после отжига при 1200 и 1400°C на 10% выше, чем не легированного сплава или сплава с Cr.

Таблица 3. Влияние состава, деформации при 800°C со степенью осаживания 40% и термической обработки на твердость (HV, кгс/мм<sup>2</sup>) сплавов на основе RuAl

№ сплава	Состав сплава, хим. анализ, ат. %			ε Ru, об. %	Твердость, ГПа					
					Литой	ε <sub>деф</sub> = 40% при 800°C	Отжиг 1 ч. при температуре, °C			
	Ru	Al	ЛЭ				900	1100	1200	1400
1	57	43	-	8-12	5,80	7,00	6,50	6,15	6,00	5,72
4	55	42	3,0 Cr	3-5	5,40	7,10	6,50	6,30	6,10	5,80
5	55	40,5	4,5 Ti	3-5	5,90	7,40	6,54	6,35	6,30	6,06

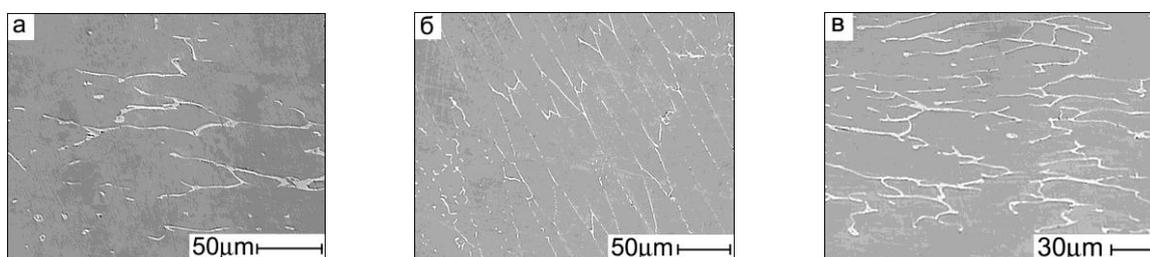


Рис. 3. Характерные микроструктуры деформированных сплавов на основе RuAl (ат.%): а - 55Ru+42Al+3,0Cr; б - 55 Ru- 41Al- 4,0 Ti, в - 57Ru- 43Al

Для полной рекристаллизации необходим отжиг при температуре не ниже 0,85  $t_{эвт.}$  (1600°C).

**В пятой главе** исследованы особенности получения сплавов на основе тугоплавкого интерметаллида – моноалюминида рутения RuAl методами порошковой металлургии (ПМ). Изучено влияние способов подготовки смесей исходных порошков Ru + Al и пяти способов консолидации, отличающихся температурно-силовыми параметрами, на интенсивность и температурные интервалы развития экзотермического эффекта образования RuAl, фазовый состав и плотность спеченного материала, механизм протекания реакционного взаимодействия.

**Исходные материалы.** Внешний вид порошков Ru, Al и некоторых ЛЭ приведен на рис. 4.

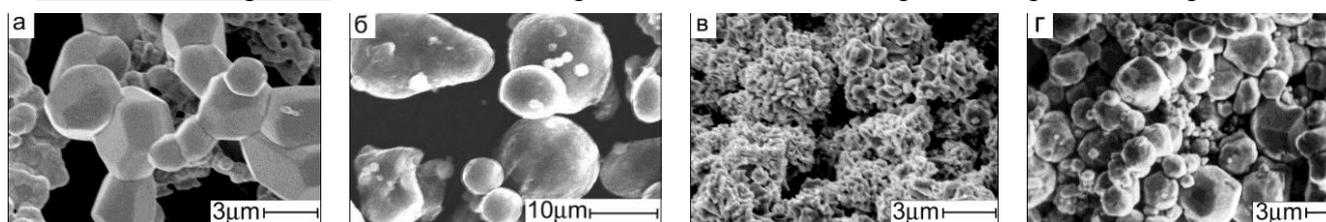


Рис. 4. Характерный вид некоторых исходных порошков: а - Ru; б - Al; в - Ni; г - W

Смеси перемешивали в эксцентриковом смесителе “Турбула” в течение 12 ч. Для улучшения перемешивания порошков Ru и Al, имеющих различную плотность ( $\rho=2,698$  г/см<sup>3</sup> для Al и 12,06 г/см<sup>3</sup> для Ru), в перемешиваемую смесь вводили стальные пружинки.

В качестве базовых были выбраны два сплава гиперстехиометрического Ru<sub>52</sub>Al<sub>48</sub> и стехиометрического Ru<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> составов, которые согласно диаграмме состояния находятся вблизи границы  $\beta$ RuAl/( $\beta$ RuAl+ $\epsilon$ Ru). Исследовали влияние небольших количеств (1-3 ат. %) ЛЭ (Ni, Re,

W), которые вводили в базовые сплавы, и 2,0 - 2,5 об. % фаз внедрения, которые вводили в сплав со сверхстехиометрическим содержанием Ru ( $Y_2O_3$ , HfC, HfN, HfB<sub>2</sub>).

Изучали характерные особенности процессов, происходящих при получении сплавов путем РС по разным технологическим схемам:

I. – РС смесей порошков Ru и Al при нагреве в адиабатическом сканирующем калориметре SH-3000 в атмосфере аргона в интервале температур 200-1000<sup>0</sup>С в вакууме от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-5</sup> мм рт.ст. со скоростью 2-5<sup>0</sup>С/мин.

II. – РС компактных образцов, полученных холодным одноосным прессованием (ХП) смеси порошков Ru и Al. РС проводили в двойных вакуумированных кварцевых ампулах с титановым геттером при температурах 250, 600, 660, 700 и 1200<sup>0</sup>С в течение 1 ч. Скорость нагрева до температур выдержки 5<sup>0</sup>С/мин. Охлаждение вместе с печью. Плотность ХП образцов составляет 70-74% от теоретической и зависит от массы порошка (высоты образца).

III. – РС компактных заготовок, полученных ХП смеси порошков Ru и Al, совмещенное с компактированием под давлением 850±250 кг/см<sup>2</sup>, выдержка при 700<sup>0</sup>С 1 или 2 ч, скорость нагрева 8<sup>0</sup>С/мин (~0,13 К/сек). Компактирование проводили на установке конструкции ИМЕТ РАН

IV. - Горячее изостатическое прессование (ГИП) (пресс «Абра»), РС под давлением. Использовали ХП-заготовки Ru+Al и заготовки, полученные ХП+РС без приложения давления (по режиму II). ГИП-I: нагрев до 1200<sup>0</sup>С со скоростью 5-7<sup>0</sup>С/мин (0,08-0,12 К/сек) при постепенном увеличении давления до 160 МПа, выдержка 3ч. Операции ГИП-II при 1200<sup>0</sup>С и 180 МПа 3,5 ч и ГИП-III при 1500<sup>0</sup>С и 170 МПа 1 ч проводили для уплотнения образцов.

V. – Механоактивация смесей порошков и последующее компактирование по режиму III. Обработку проводили в высокоэнергетической шаровой мельнице - атриторе при отношении массы шаров к массе порошка - 6:1, скорость вращения импеллера - 500 об/мин, материал шаров: сталь ШХ-15.

Гомогенизирующий отжиг после РС образцов, полученных ХП смеси порошков Ru и Al (режим II) или РС под давлением (режим III) проводили при 1200<sup>0</sup>С в течение 10ч. в двойных вакуумированных кварцевых ампулах с титановым геттером или при 1400<sup>0</sup>С в печи СШВЛ в вакууме не хуже 5х10<sup>-5</sup> тор (нагрев со скоростью 100<sup>0</sup>С/ч).

Анализ результатов позволяет установить некоторые закономерности РС порошковых сплавов на основе RuAl.

Установлено, что при РС смеси порошков Ru и Al появлению RuAl предшествует образование промежуточных фаз RuAl<sub>2</sub>, Ru<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, более богатых алюминием и более легкоплавких, чем RuAl. Аналогичное явление было отмечено при РС Ni+50Al и Ti+48Al, где образованию NiAl или TiAl предшествует образование NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> или TiAl<sub>3</sub> и Ti<sub>3</sub>Al соответственно.

Установлено, что на температуру экзотермической реакции образования RuAl из элементов Ru+Al, полноту протекания реакции, плотность и структурно-фазовое состояние оказывают влияние несколько основных факторов. Площадь контакта между частицами порошков и давление на контактной поверхности возрастают при переходе от свободно насыпанных смесей порошков к холоднопрессованным смесям и далее к реакционным смесям порошков, уплотнение которых продолжается в процессе нагрева под РС (при ГП или при ГИП).

*Слабый контакт в свободно насыпанных смесях* (режим I) ухудшает теплопроводность материала, замедляет развитие экзотермической реакции, что делает невозможным получение плотных заготовок и приводит к преимущественному образованию порошков более легкоплавких неравновесных богатых алюминием алюминидов рутения и сохранению не прореагировавшего рутения. Температура начала экзотермической реакции  $\sim 630-635^{\circ}\text{C}$ , т.е. взаимодействие Ru и Al начинается уже при предплавильных для Al температурах. Плавление небольших количеств Al, не прореагировавшего с Ru, начинается при более высокой температуре.

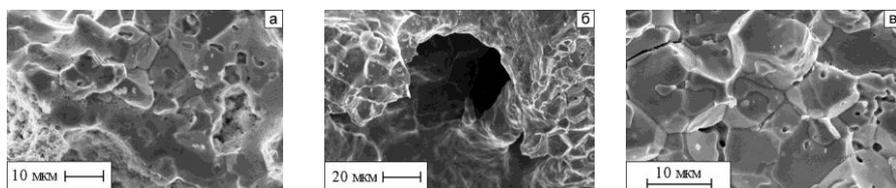


Рис. 5. Поверхность разрушения сплава  $\text{Ru}_{52}\text{Al}_{48}$ , спеченного при:  $660^{\circ}\text{C}$  – а и  $1400^{\circ}\text{C}$  – б, в

*Увеличение площади контакта между частицами порошка путем ХП исходных смесей (режим II), приводит к частичному разрушению поверхностной оксидной пленки в зоне контакта*

частиц, обеспечивает получение при низкотемпературном РС ( $700^{\circ}\text{C}$ ) материала равновесного фазового состава, но с относительно невысокой плотностью (не выше 74% от теоретической) из-за образования островковой структуры (участки с плотностью, близкой теоретической, разделенные крупными порами) (рис. 5).

*Увеличение площади контакта в течение всего процесса РС при низких температурах (выдержка при  $700^{\circ}\text{C}$  1-2 ч) благодаря приложению относительно небольшого давления ( $85 \pm 25$  МПа) уже перед началом нагрева (режим III), обеспечивает образование не только отдельных участков с плотностью, близкой теоретической, но и уплотнение всего массива образца (до  $\sim 90\%$  от теоретической плотности) благодаря перемещению уплотненных участков под воздействием приложенного давления. Однако, приложение давления уже перед началом нагрева, сопровождающееся разрушением оксидной пленки на поверхности частиц и увеличением свободной от оксидов площади контакта, облегчает диффузию в зоне контакта и стимулирует развитие реакционного взаимодействия при более низких температурах в твердой фазе. Раннее образование более легкоплавких неравновесных алюминидов рутения и уменьшение объемной доли непрореагировавшего Al уменьшает движущую силу экзотермической реакции  $\text{Ru}_{\text{ТВ}} + \text{Al}_{\text{Ж}} \rightarrow \text{RuAl}$ , что замедляет формирование равновесной структуры RuAl или RuAl+(Ru) по сравнению с материалом, РС которого происходило без приложения давления (ХП заготовки, режим II).*

*Увеличение площади контакта в течение всего процесса высокотемпературного ( $1200-1500^{\circ}\text{C}$ , 1-3,5 ч) РС благодаря приложению высокого давления (150-160 МПа) уже перед началом нагрева и снятием его после окончания процесса РС в процессе трехступенчатого ГИП (режим IV), обеспечивает уменьшение остаточной пористости всех образцов до  $\sim 1-3$  об. %) и изменение фазового состава сплавов, который приближается к равновесному  $\beta\text{-RuAl} + \epsilon\text{-Ru}$ .*

Высокая плотность компактного материала ( $\rho \geq 93$  % от теоретической), обеспечивающая возможность дальнейшей обработки материала и достижение близкой к теоретической плотности на последующих стадиях обработки может быть достигнута только при условии проведения РС под давлением (РС ХП-заготовок под давлением в условиях ГП или ГИП) (табл. 4).

Таблица 4. Остаточная пористость (об. %) сплавов на основе RuAl после РС при ГИП

Состав ат.%	Вид заготовки	ГИП			Состав об.%	Вид заготовки	ГИП		
		I	II	III			I	II	III
52Ru-48Al	ХП	2.0	1.7	1.1	98RuAl-2HfC	ХП	6	4.7	2.8
	ХП+РС	3.6	3	1.7		ХП+РС	15	10.3	6.9
50Ru-48Al-2Ni	ХП	2.5	1.9	1.6	98RuAl-2HfN	ХП	4	1.8	1.5
	ХП+РС	5.3	4.2	3.2		ХП+РС	8.6	6.8	6.3
51Ru-48Al-1Re	ХП	4.3	2.8	2.4	98RuAl-2HfB <sub>2</sub>	ХП	6.7	3.7	2.3
	ХП+РС	7.5	5.2	4.7		ХП+РС	10.3	7.2	5.4
47Ru-48Al-5Re	ХП	5.2	4.4	2.9	98RuAl-2MoSi <sub>2</sub>	ХП	4.1	2.8	1.9
	ХП+РС	10.7	6.4	5.8		ХП+РС	9.9	8	7.3
52Ru-47Al-1W	ХП	5.1	4.5	3.8	97,5Ru <sub>52</sub> Al <sub>48</sub> -2,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ХП	4.7	3	2.2
	ХП+РС	5.8	5.2	4.8		ХП+РС	6.8	3.9	3.1
52Ru-47Al-1Mo	ХП	4.8	3.8	3.6	97,5Ru <sub>50</sub> Al <sub>50</sub> -2,5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ХП	4.8	3.3	2.8
	ХП+РС	7.8	7.1	5.6		ХП+РС	7.3	4.1	3.5

Увеличение площади контакта в процессе механоактивации при обработке в атриторе (атритирование) (режим V), высокая дефектность структуры, наличие в композитных частицах Ru (Ni) порошков как Ru-Al, так и Ni-Al развитой межфазной границы, практически свободной от оксидов металлов, облегчают зернограничную межфазную диффузию. Практически вся масса наклепанных порошков Ru(Ni) и Al вступает в реакцию при более низких температурах по более медленному твердофазному механизму, контролируемому скоростью диффузии алюминия через продукты реакции (алюминиды рутения или никеля, более богатые алюминием, чем моноалюминиды) к рутению (никелю), резко уменьшается величина экзотермического эффекта (рис. 6, 7). Используемый в настоящей работе режим низкотемпературного спекания (~700°C) при давлении 85 МПа атритированных смесей порошков Ru(Ni) и Al не обеспечивает выравнивание химического состава в объеме и получение спеченного компактного материала равновесного фазового состава, несмотря на резкое уменьшение длины диффузионных путей при МА (рис. 8).

Введение дисперсных частиц фаз внедрения в смеси порошков Ru и Al при их перемешивании в шаровой мельнице и последующее компактирование смесей по режиму IV (высокотемпературное РС при трехступенчатом ГИП при 1200-1500°C, P=150-160 МПа, 1-3,5 ч) привело к формированию в интерметаллидной матрице (ИММ) с фазовым составом, близким к равновесному, крупных конгломератов частиц фаз внедрения, что недопустимо.

Исследования, проведенные на модельном материале NiAl-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показали, что однородное распределение компонентов в ИММ (NiAl) и равномерное распределение дисперсных и наноразмерных частиц Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ИММ может быть достигнуто только при введении дисперсных частиц NiAl в процессе механоактивации жестких частиц ГКВ порошков NiAl перед компактированием.

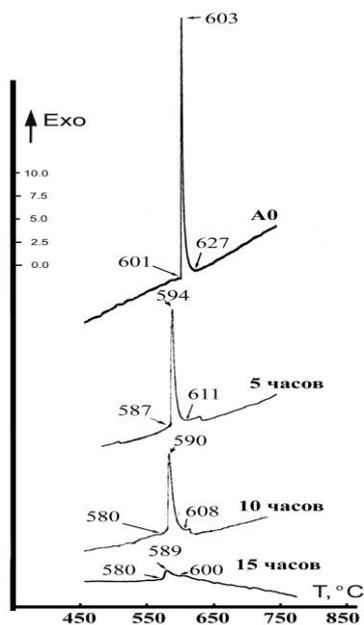


Рис. 6. Влияние времени атритирования на температуру и величину экзотермического эффекта реакции  $Ru+Al \rightarrow RuAl$

Отработка технологии введения оксидов на сплавах системы  $RuAl-Y_2O_3$  была невозможна, поскольку метод получения порошков  $RuAl$  гидридно-кальциевым восстановлением смесей порошков оксидов рутения и алюминия не разработан. Таким образом, для получения композиций типа  $RuAl-Y_2O_3$  с однородным распределением основных (и легирующих) компонентов ИММ и дисперсных частиц оксидов (по типу композитов типа  $NiAl-Y_2O_3$  с направленно рекристаллизованной структурой с малой долей поперечных границ, обеспечивающей высокое сопротивление ползучести при температурах  $\sim 0,9 T_{пл} RuAl$ ) может быть рекомендована следующая схема. Получение ИММ заданного состава либо дроблением литого материала либо методом совместного гидридно-кальциевого восстановления смесей оксидов; введение дисперсных частиц оксидов в порошок ИММ на базе  $RuAl$  в процессе механоактивации порошков ИММ в высокоэнергетических шаровых мельницах – атриторах; компактирование путем высокотемпературного ГИП по разработанной в работе схеме с последующей горячей экструзией при температурах не ниже  $0,7 T_{пл} RuAl$ .

**Шестая глава** посвящена экспрессной оценке жаропрочности литейных интерметаллидных сплавов на основе  $RuAl$  и других алюминидов путем использования экономичного экспрессного метода кратковременного и длительного измерения горячей твердости на небольших образцах простой формы.

На примере температурных зависимостей свойств двух групп хорошо изученных сплавов на основе  $TiAl$  (г.ц.т. кристаллическая решетка типа  $L1_0$ ) и  $Ni_3Al$  (г.ц.к. кристаллическая решетка типа  $L1_2$ ) в работе [Поварова К.Б., Антонова А.В., Заварзина Е.К., Титова Т.Ф. Экспрессная оценка жаропрочности литейных сплавов на основе  $TiAl$  // *Металлы*, 2003, № 1, с.91-98] показано, что существует надежная корреляция между температурными зависимостями их горячей твердости и предела текучести (рис. 9). Ранее в работах различных авторов такая корреляция была обнаружена и для других сплавов (стали, сплавы тугоплавких и цветных металлов).

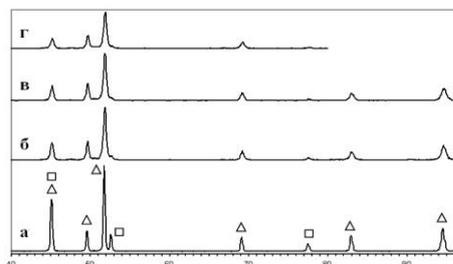


Рис. 7. Рентгенограмма порошков  $Ru-Al(Re)$ .

а – исходная смесь; б – механоактивация 5 часов; в – 10 ч.; г – 15 ч.

$\Delta$  - линии ГПУ  $Ru$ ,  $\square$  - линии ГЦК  $Al$ ;  $Co K\alpha$  излучение.

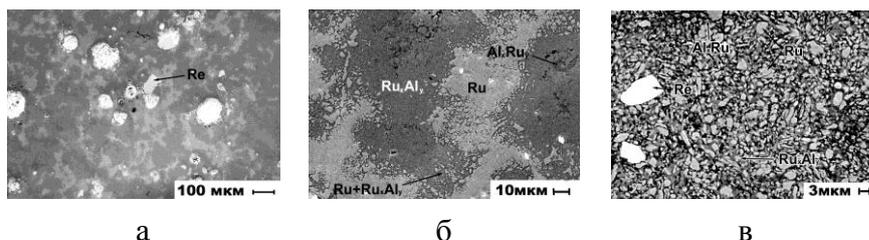


Рис. 8. Характерные микроструктуры сплава  $49Ru-48Al-3Re$ , полученного по III схеме консолидации: а, б -A0, в -A15

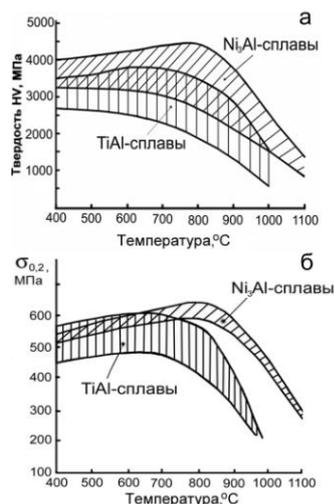


Рис.9. Температурная зависимость твердости (HV) (а) и пределов текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) (б) сплавов на основе TiAl и сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al типа ВКНА.

Наличие такой корреляции для сплавов на основе ИМ позволило использовать в настоящей работе данные по горячей твердости для оценки жаропрочности сплавов на основе RuAl (рис. 10-12) и NiAl и для сравнения их характеристик жаропрочности с таковыми для известных сплавов на основе TiAl и Ni<sub>3</sub>Al (рис. 12). Установлено, что характеристики горячей твердости сплавов на основе RuAl в значительной мере зависит от соотношения компонентов в двойных RuAl сплавах, определяющего объемную долю вязкой структурной составляющей - твердого раствора  $\epsilon$ -Ru (рис. 11). Влияние легирования можно заметить только при равных объемных долях вязкой структурной составляющей. В двухфазной области RuAl+(Ru) твердость понижается с увеличением содержания рутения и, следовательно, объемной доли твердого раствора  $\epsilon$ -Ru, твердость которого ниже, чем интерметаллида с

упорядоченной кристаллической структурой. Более высокие характеристики горячей твердости сплава с гафнием связаны с эффективным твердорастворным упрочнением этим тугоплавким элементом при температуре, составляющей 0,58-0,6 от  $T_{пл}$  RuAl благодаря большой разнице в атомных радиусах Hf и Al и, тем более Ru. Особенно сильно влияние гафния на длительную твердость проявляется при длительных испытаниях, так как при этом возрастает вклад от развития диффузионных процессов, которые эффективно тормозит наиболее тугоплавкий из ЛЭ – гафний (рис. 10 б). Характерные зависимости «кратковременной» горячей твердости некоторых сплавов на основе RuAl и других моноалюминидов приведены на фиг.12.

Максимальную твердость при комнатной температуре имеют сплавы на основе NiAl и RuAl; твердость литых сплавов на основе TiAl в 2-2,5раза ниже. При 1000-1100°C сплавы на основе RuAl демонстрируют твердость в 2-4 раза больше, чем все остальные сплавы.

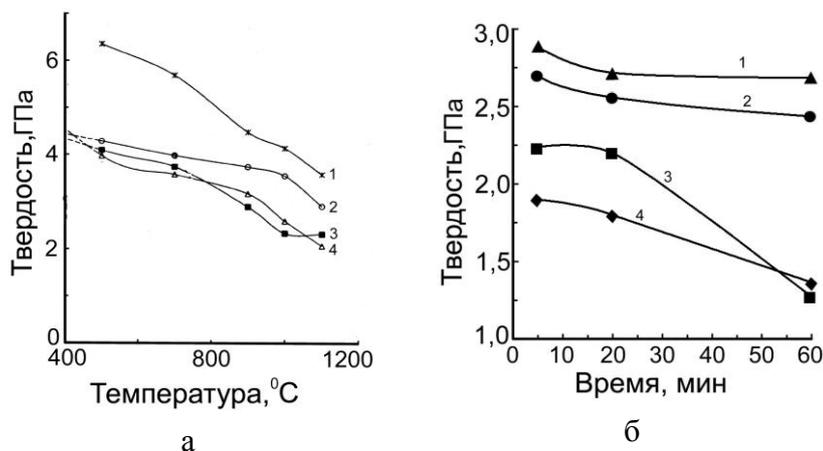


Рис. 10. Характерные зависимости кратковременной (а) и длительной (б) горячей твердости сплавов на основе RuAl (ат. %): 1 - Ru-49Al; 2 - Ru-39,4Al-5,46Hf; 3 – Ru-40Al; 4 – Ru-38%Al-4,4Ti

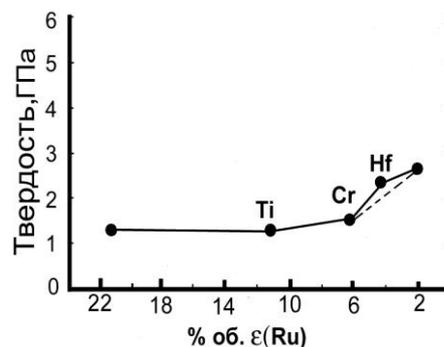


Рис. 11. Влияние объемной доли  $\epsilon$  (Ru) и легирующих элементов на длительную твердость при 1000°C сплавов на основе RuAl

Указанные температуры составляют 0,58-0,6 от  $T_{пл}$  RuAl, 0,69-0,7 от  $T_{пл}(K)$  NiAl, 0,74-0,79 от  $T_{пл}(K)$  TiAl и 0,8-0,84 от  $T_{пл}(K)$  Ni<sub>3</sub>Al. При этих температурах доминирующую роль начинают играть диффузионные процессы. Известно, что они развиваются более интенсивно в ОЦК сплавах, чем в ГЦК или ГЦТ сплавах, в связи с чем следовало бы ожидать интенсивное разупрочнение RuAl и NiAl.

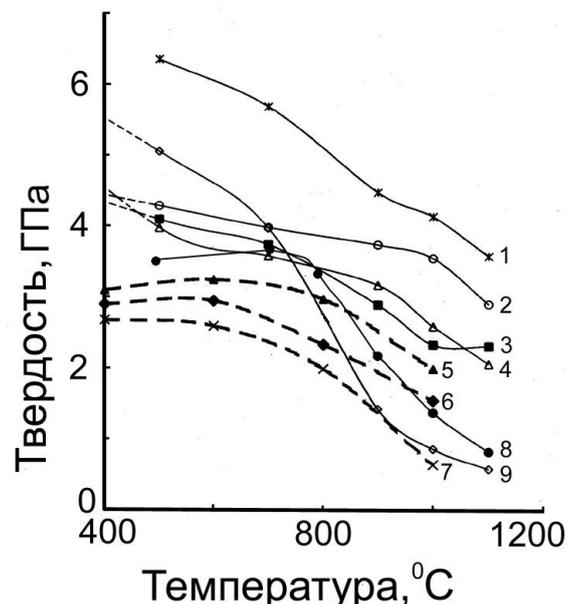


Рис. 12. Характерные зависимости «кратковременной» горячей твердости некоторых сплавов на основе RuAl и других моноалюминидов (ат. %):

1 – Ru-49%Al; 2 – Ru-39,4Al-5,46Hf; 3 – Ru-40%Al;  
4 – Ru-38%Al-4,4%Ti; 5 – Ti-48%Al-1%Zr; 6 – Ti-48%Al;  
7 – Ti-46,5%Al-1,5%Mn; 8 – сплав на основе Ni<sub>3</sub>Al  
ВКНА-1В; 9 - Ni-43%Al-5%Ti.

гомологическая температура испытания по отношению к  $T_{пл}$  TiAl, а наличием эвтектоидного превращения при 1180°C, являющегося фактором, вызывающим структурную нестабильность  $\gamma+\alpha_2$  сплавов в этом интервале температур.

### Основные выводы по работе:

1. Проведен систематический анализ строения тройных диаграмм состояния Ru-Al-Me(X), где Me – легирующий металл или металлоид; X – легирующий элемент или фаза внедрения. Установлены закономерности взаимодействия алюминидов рутения с ЛЭ и вторыми фазами. Это позволило выявить физико-химические принципы повышения низкотемпературной пластичности (выбор гетерофазных сплавов на основе моноалюминидов рутения, в которых в равновесии с  $\beta$  RuAl находится вязкая составляющая –  $\epsilon$  - твердый раствор на основе Ru или тугоплавкий оксид типа Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и жаропрочности  $\beta$  RuAl (твердорастворное легирование обеих фаз тугоплавкими элементами, замещающими Al (Hf, Nb, Mo, W) и замещающими Ru (Re), а также легирование более легкоплавкими и легкими Ti, Cr и Ni).

2. Установлено, что твердорастворное легирование обеих структурных составляющих наиболее тугоплавкими ЛЭ (например, Hf и др.), имеющими большой атомный радиус и замещающими Al в решетке RuAl не снижает  $T_{пл}$  RuAl, практически не увеличивает его плотность, но при этом

Однако в случае RuAl этого не происходит, т. к. он является наиболее тугоплавким ИМ, а образование тугоплавкой эвтектики при превышении содержания рутения выше предельной растворимости в RuAl слабо влияет на температуру солидус, тогда как легирование NiAl титаном (5%) или другими элементами, замещающими Al, сопровождающееся появлением вторых фаз, приводит к снижению  $T_{пл}(K)$ , в связи с чем гомологические температуры испытания оказываются выше рассчитанных с учетом  $T_{пл}$  NiAl. Интенсивное разупрочнение TiAl по сравнению как с более тугоплавкими RuAl и NiAl, так и с более легкоплавким ИМ Ni<sub>3</sub>Al, определяется не тем, насколько высокой является

обеспечивает повышение прочности при температурах, по крайней мере, до  $0,6 T_{пл}$  RuAl. Легирование более легкими, но менее тугоплавкими Ti, Cr и Ni, замещающими в RuAl позиции Al, Ru+Al и Ru соответственно, и имеющими меньший атомный радиус, чем каждый из основных компонентов, влияют на характеристики жаропрочности в меньшей мере.

3. Оценено влияние легирования элементами, замещающими в RuAl позиции Al (Ti, Hf), Al+Ru (Cr), или позиции Ru на структуру и фазовый состав низколегированных вакуумплавленных композиций на основе RuAl. Установлены основные факторы (соотношение основных и легирующих компонентов в сплавах, степень искажения кристаллической решетки RuAl при легировании и диффузионная подвижность ЛЭ), определяющие фазовый состав сплавов, их прочность, пластичность и способность к деформации при комнатной и повышенных температурах.

4. Изучено влияние способов подготовки шихтовых материалов при получении литых сплавов на основе RuAl на их состав, структуру и свойства. Показано, что для получения беспористых сплавов заданного состава с однородным распределением элементов замещения необходимы предварительный переплав рутения, многократный переплав слитков и дополнительное введение Al (в шихту и между переплавами) для компенсации потери Al из-за испарения.

5. Изучено влияние предварительной подготовки порошков шихты, легирования и температурно-силовых режимов реакционного сплавообразования при консолидации порошковых сплавов на основе RuAl (и NiAl, который использовался как модельный материал) на температурные интервалы и величины экзотермических эффектов, полноту протекания превращений при РС, а также пористость, структуру и характер распределения ЛЭ и упрочняющих фаз в спеченном материале. Показано, что увеличение площади контакта между Ru и Al, свободной от оксидной пленки, в процессе предварительной механоактивации смесей порошков Ru и Al или при РС под давлением, приложенным до начала РС, изменяет механизм протекания РС: происходит переход от интенсивного развития экзотермической реакции образования RuAl с участием жидкой фазы к медленному низкотемпературному твердофазному взаимодействию по диффузионному механизму с образованием серии неравновесных промежуточных алюминидов при избытке непрореагировавшего Ru. Показано, что получение методом порошковой металлургии компактного материала на основе  $MeAl$  (RuAl, NiAl) близкого к равновесному состава с плотностью, близкой к теоретической, возможно только при использовании компактирования под давлением (горячее прессование, экструзия, ГИП) исходных порошков, имеющих заданный равновесный фазовый состав. На примере сплавов NiAl-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано, что однородное распределение дисперсных частиц оксида обеспечивается введением порошка оксида при механоактивации исходных порошков NiAl, имеющих заданный равновесный фазовый состав.

6. Впервые показано, что наиболее тугоплавкий RuAl превосходит по жаропрочности, охарактеризованной горячей твердостью, в том числе при длительных испытаниях, сплавы на основе более продвинутых алюминидов (NiAl, TiAl и Ni<sub>3</sub>Al), предназначенных для работы при температурах, превышающих рабочие температуры современных никелевых суперсплавов. При 900-1100°C твердость RuAl выше, чем твердость этих алюминидов в 2-4 раза.

7. Результаты интеллектуальной деятельности защищены 3 патентами РФ на изобретение (№2368684, № 2371494 и № 2371496, зарегистрированы в 2009 г); результаты диссертационной работы используются в МАТИ-РГТУ им. К.Э. Циолковского при чтении курсов лекций «Новые металлические материалы», «Металлические материалы со спецсвойствами», «Новые материалы и

технологические процессы» и в ООО Научно-технический центр «Материалы и Технологии» при разработке конструкционных сплавов на основе NiAl и RuAl для деталей гиперзвуковых воздушно-реактивных двигателей для работы в окислительных средах при температурах, превышающих температуры плавления современных никелевых суперсплавов.

8. Разработанная экспрессная методика оценки характеристик высокотемпературной прочности путем измерения горячей твердости используется ООО «Пластимет» при разработке технологии пластической деформации прокаткой жаропрочных и жаростойких интерметаллидных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al и технологии экструзии композиционных материалов на основе NiAl и RuAl.

#### **Основные публикации по теме работы:**

1. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Банных И.О., Левин В.П., Морозов А.Е. Влияния режимов низкотемпературного реакционного спекания под давлением и гомогенизирующего отжига на строение и плотность сплавов на основе RuAl.// *Металлы*, №4, 2004 г, с.71 – 79
2. Морозов А.Е., Дроздов А.А. Изучение влияния легирования и термомеханической обработки на структуру и свойства литых сплавов на основе RuAl.// *Тезисы докладов VI Уральской школы-семинара металловедов-молодых ученых*, 2004 г, с. 28
3. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Банных И.О., Морозов А.Е. Структура и свойства легированных литых сплавов на основе RuAl.// *Металлы* №6, 2004 г, с.91 – 94
4. Поварова К.Б., Падалко А.Г., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Кореновский Н.Л., Скачков О.А., Веселов А.Н., Морозов А.Е., Банных И.О. Differential barothermal analysis in the course of reactive powder barothermal processing of RuAl alloys.// *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 80, 2005, p.1-6
5. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Падалко А.Г., Скачков О.А., Дроздов А.А., Морозов А.Е. Development of thermally stable high-temperature alloys based on refractory IC RuAl.// *16<sup>th</sup> International Plansee Seminar*, Eds. G. Kneringer, P Rödhammer and H. Wildner, Plansee Holding AG, Reutte (2005), Vol.1, 2005 г., с.923-934
6. Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е., Поварова К.Б. Получение сплавов на основе RuAl методом порошковой металлургии // *Прогрессивные технологические процессы в металлургии и машиностроении // Сб. тр. научно-технической конференции / Выставочный центр «ВертолЭкспо»*. Ростов-н/Д, 2005 г. с.126-129
7. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Падалко А.Г., Морозов А.Е., Казанская Н.К. Получение сплавов на основе RuAl реакционным спеканием с использованием ГИП. // *Металлы*, №6, 2005г., с.78-84
8. Морозов А.Е. Сравнительная оценка жаропрочности литых интерметаллидов RuAl, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al и сплавов на их основе // *Сборник трудов конференции молодых специалистов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН*, 2005г., с.11-13
9. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Казанская Н.К., Морозов А.Е. Физико-химические закономерности взаимодействия алюминидов никеля с легирующими элементами. I часть. Образование твердых растворов на основе алюминидов никеля.// *Металлы*, №5, 2006г., с.58-71
10. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е., Падалко А.Г., Николаев А.Г. The effect of the preparing method of Me+Al (Me=Ti, Ni, Ru) of powder blends on compaction features, structure-phase transformations and properties of transition metal aluminides compacts // *Extended Abstracts of 2006 Powder Metallurgy World Congress*. September 24-28. BEXCO, Busan, Korea. Edited by Kwang Yong Eun, Yong-Seong Kim: Korean Powder Metallurgy Institute., 2006 г., Part 2., P.775

11. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е., Николаев А.Г. The effect of the preparing method of Me+Al (Me=Ti, Ni, Ru) of powder blends on compaction behavior, structure, phase transformation, and properties of the compacted aluminides of transition metals // Proceedings of the 2006 Powder Metallurgy World Congress. September 24-28. BEXCO, Busan, Korea. Edited by Duk Yong Yoon, Suk-Joong L. Kang, Kwang Yong Eun and Yong-Seong Kim. Trans Tech Publication Ltd: Switzerland, UK, USA. Material Science Forum.-2007.-Vol.534-536, 2006 г., Part 1., PP.513-516
12. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е. Физико-химические закономерности взаимодействия алюминидов никеля с легирующими элементами. II. Взаимодействие алюминидов никеля с легирующими элементами и/или фазами внедрения// Металлы. №5, 2007г. с.43-50
13. Морозов А.Е., Поварова К.Б., Дроздов А.А. Получение сплавов на основе RuAl реакционным спеканием по различным технологическим схемам. // Сборник статей по материалам по материалам Второй международной конференции «деформация и разрушение материалов и наноматериалов» // Москва, Интерконтакт наука, 735 с. 2007г., с.238-239.
14. Морозов А.Е. Изучение влияния легирования порошковых сплавов на основе RuAl на поведение при реакционном спекании в условиях ГИП, плотность и горячую твердость компактного материала. // Сборник трудов VIII международной научно-технической Уральской школы-семинара металлосведомолодых ученых 2007 г. с. 238-241.
15. Морозов А.Е. Изучение влияния обработки в высокоэнергетической мельнице – атриторе смесей порошков сплава RuAl на строение порошков и величину экзотермических эффектов при реакционном спекании. // Перспективные материалы, специальный выпуск. 2007г., с.123-127.
16. К.Б. Поварова, Н.К. Казанская, Дроздов А.А., А.Е. Морозов Редкоземельные металлы (РЗМ) в сплавах на основе алюминидов никеля. I. Физико-химические закономерности взаимодействия в системах Ni-Al-РЗМ и Ni<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>-РЗМ-ЛЭ (легирующий элемент). // Металлы, №1, 2008г., с.58-64.
17. К.Б. Поварова, А.Е. Морозов, А.Г. Падалко, Дроздов А.А. Структура и горячая твердость сплавов на основе RuAl, полученных реакционным спеканием при горячем изостатическом прессовании. // Металлы, №2, 2008г., С.75-78.
18. Поварова К.Б., Морозов А.Е., Скачков О.А., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Кореновский Н.Л., Дьяконова Н.Б. Влияние механоактивации на характеристики смесей порошков рутения и алюминия. // Металлы, 2008г., №3, С.60-67.
19. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Казанская Н.К., Морозов А.Е., Колобов Ю.Р., Вершинина Т.Н., Козлов Э.В. Редкоземельные металлы (РЗМ) в сплавах на основе алюминидов никеля. II. Влияние РЗМ на фазовый состав многокомпонентных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al. // Металлы, 2008г., №5, С.48-56.
20. Базылева О.А., Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е., Антонова А.В. Редкоземельные металлы (РЗМ) в сплавах на основе алюминидов никеля. III. Структура и свойства многокомпонентных сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al. // Металлы 2009г., №2, С.69-76
21. Морозов А.Е. Влияние механоактивации на строение порошковых смесей сплавов на основе RuAl, величину экзотермических эффектов и характер распределения элементов после реакционного спекания. // Перспективные материалы, специальный выпуск, 2008г., №5, с.431-436.
22. Морозов А. Е. Изучение строения смесей порошков сплава RuAl, и величин экзотермических эффектов при их реакционном спекании после обработки в высокоэнергетической мельнице – атриторе. Тезисы докладов 2-ой Международной молодежной конференции «Молодежь в авиации: новые решения и перспективные технологии» 2008г. с. 110-112

23. Povarova K.B., Morozov A.E., Drozdov A.A., Skachkov O.A. Effect of mechanoactivation on the structure, exothermic effects, and distribution of elements after reaction sintering of RuAl-based alloy powder mixtures. // 17<sup>th</sup> International Plansee Seminar, International Conference on High Performance P/M Materials, Reutte/Austria (2009), Vol.1, p. 34/1-34/9.
24. Морозов А.Е., Дроздов А.А., Поварова К.Б., Скачков О.А. Влияние механоактивации на характеристики порошковых смесей сплавов на основе RuAl. // Сборник материалов Третьей международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Под общей редакцией академика О.А.Банных. – М: Интерконтакт Наука, 2009, том 1, с. 409-410.
25. Поварова К.Б., Скачков О.А., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е., Макаревич О.Н. Порошковые сплавы NiAl. I. Получение порошков NiAl.// Металлы, 2011, №5 с. 68-78
26. Поварова К.Б., Базылева О.А., Дроздов А.А., Казанская Н.К., Морозов А.Е., Самсонова М.А. Конструкционные жаропрочные сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al: получение, структура и свойства // Материаловедение, 2011 г. №4, с.39-48
27. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Базылева О.А., Костина М.В., Антонова А.В., Морозов А.Е. Изучение влияния редкоземельных металлов (РЗМ) на жаропрочность сплавов на основе Ni<sub>3</sub>Al. // Металлы, 2011 г. №1, С. 55-63.
28. Povarova K.B., Skachkov O.A., Drozdov A.A., Morozov A.E., Kazanskaya N.K., Dyakonova N.B. Comparative analysis of the effect of mechanoactivation (MA) in attritor on the structure and reaction sintering behavior of the  $\beta$ -RuAl and  $\beta$ -NiAl alloy powder mixtures. // Proceedings of PM2010 World Congress, Florence 10-14.10.2010, Fortezza da Basso Centre, V.5, P. 291-299.
29. Поварова К.Б., Морозов А.Е., Дроздов А.А., Казанская Н.К. Разработка литых сплавов на основе RuAl. // Металлы, 2011 г., №5, с. 93-104
30. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Скачков О.А., Пожаров С.В., Морозов А.Е. «Жаропрочный композиционный порошковый сплав на основе интерметаллида NiAl и способ его получения» Патент №2371496 27.10.2009, Бюл. № 30, 8стр.
31. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Скачков О.А., Пожаров С.В., Морозов А.Е. «Жаропрочный композиционный порошковый сплав на основе интерметаллида NiAl и способ его получения» Патент №2371494 27.10.2009, Бюл. № 30, 5 стр.
32. Поварова К.Б., Базылева О.А., Дроздов А.А., Казанская Н.К., Морозов А.Е., Самсонова М.А. «Литейный сплав на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, и изделие выполненное из него». Патент №2433196 10.11.2011, Бюл. № 31, 5 стр.