

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

Марков Георгий Михайлович

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОРОШКОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ  
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА И ИХ  
ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО  
СПЛАВЛЕНИЯ**

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук, доцент  
Логинов Павел Александрович

Москва – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	2
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	12
1.1 Жаропрочные сплавы на основе алюминидов титана .....	12
1.1.1 Структура и физические свойства интерметаллидов TiAl и Ti <sub>3</sub> Al .....	13
1.1.2 Фазовый состав и типы структуры сплавов на основе алюминидов титана .....	15
1.1.3 Принципы легирования и деформационное поведение сплавов на основе алюминидов титана .....	18
1.1.4 Механические характеристики и области применения современных сплавов на основе алюминидов титана .....	24
1.1.5 Способы производства сплавов на основе алюминидов титана .....	26
1.1.6 Метод СВС для получения интерметаллидов TiAl и Ti <sub>3</sub> Al .....	29
1.2.1 Методы изготовления порошков, применимых в АТ .....	32
1.2.2 Основные виды АТ, применяемые для получения изделий из сплавов на основе алюминидов титана .....	34
1.3 Методы постобработки изделий .....	39
1.3.1 Горячее изостатическое прессование .....	39
1.3.2 Термическая обработка .....	40
1.3 Выводы по Главе 1 .....	40
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	42
2.1 Исходные материалы .....	42
2.2 Высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) .....	42
2.3 Формование реакционной смеси .....	43
2.4 СВС в режиме объемного горения .....	43
2.5 Измельчение спеков .....	44
2.6 Классификация порошков .....	44
2.7 Плазменная сфероидизация .....	45
2.8 Селективное лазерное сплавление .....	46
2.9 Измерение текучести и насыпной плотности .....	47
2.10 Измерение гранулометрического состава порошка .....	47
2.11 Горячее прессование .....	47
2.12 Горячее изостатическое прессование .....	48
2.13 Термическая обработка .....	48



2.14 Анализ содержания примесей кислорода и азота .....	48
2.15 Рентгеноструктурный фазовый анализ .....	48
2.16 Сканирующая электронная микроскопия .....	49
2.17 Просвечивающая электронная микроскопия.....	49
2.18 Исследование кинетики окисления .....	49
2.19 Механические испытания .....	50
2.20 Термомеханические испытания .....	50
2.21 Обработка результатов.....	51
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ ТИПА TNM-B1.....	52
3.1 Оптимизация технологии получения сплава TNM-B, модифицированного наночастицами .....	52
3.2 Исследование влияния режимов смешивания на содержание кислорода .....	59
3.3 Влияние режимов смешивания на фазовый состав и однородность микроструктуры .....	61
3.4 Исследование механических свойств и структуры консолидированных образцов....	67
3.5 Влияние $TiH_2$ на структуру и механические свойства консолидированных образцов .....	68
3.6 Выводы по Главе 3 .....	75
ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ $TiAl$ , ПОЛУЧЕННЫХ КОМБИНИРОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВЭМО И СВС.....	77
4.1 Влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства сплава .....	77
4.2 Жаростойкость сплавов .....	82
4.3 Жаропрочность сплавов с различными типами структур .....	94
4.4 Исследование деформационных механизмов в сплавах на основе $TiAl$ с разными типами структуры.....	99
4.5 Выводы по Главе 4 .....	112
ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ $TiAl$ . ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СЛС.....	115
5.1 Получение сферических порошков модифицированного сплава TNM-B1 .....	115
5.2 Нарботка порошка из спеков и оптимизация режимов их плазменной сфероидизации .....	116
5.3 Оптимизация режимов селективного лазерного сплавления.....	121
5.4 Механические испытания при комнатной и повышенных температурах .....	124
5.5 Выводы по Главе 5 .....	130

ГЛАВА 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМО-ДЕЙСТВИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С КАРБИДОМ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДОМ .....	131
6.1 Получение композитов методом горячего прессования.....	131
6.2 Анализ влияния температуры горячего прессования и состава матрицы на структуру границы раздела «дискрет-матрица» .....	133
6.3 Построение уравнений диффузии и определение параметров диффузионного взаимодействия сплавов TNM-B1 и BT6 с дискретом SiC <sub>f</sub> .....	136
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	158
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....	160
ПРИЛОЖЕНИЕ Д.....	161
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	162

## ВВЕДЕНИЕ

Жаропрочные сплавы на основе алюминидов титана представляют собой новое поколение материалов, которые по ряду характеристик превосходят традиционные никелевые и титановые сплавы. Они отличаются повышенной термической стабильностью структуры и фазового состояния, что позволяет им функционировать при более высоких температурах. При этом данные сплавы обладают меньшей плотностью и стоимостью по сравнению с обычными жаропрочными никелевыми суперсплавами, что делает их особенно привлекательными для применения в авиакосмической отрасли.

Данный факт стал мощным стимулом для разработки принципиально новых жаропрочных материалов в контексте развития современной авиационной и космической техники, которое неразрывно связано с совершенствованием газотурбинных двигателей (ГТД). Ключевым фактором повышения эффективности ГТД является увеличение рабочих температур турбин и продление срока их службы. Мировые тенденции в области исследований интерметаллидных сплавов показывают, что ведущие страны (КНР, Япония, Германия, Франция, США и другие) сосредоточили свои усилия на разработке сплавов на основе TiAl ( $\gamma$ -сплавов) и совершенствовании технологий их получения методами литья и деформации. Однако применение этих сплавов для изготовления компонентов сложной геометрии, таких как элементы ГТД, сопряжено с рядом существенных технологических вызовов. К ним относятся высокая чувствительность фазового состава к параметрам технологического процесса, концентрации легирующих элементов и наличию примесей, а также значительные трудности при постобработке готовых изделий.

Традиционные металлургические методы производства деталей из интерметаллидных сплавов характеризуются высокими капитальными затратами и значительными потерями материала. В этом контексте современные аддитивные технологии, в частности, селективное лазерное сплавление (СЛС), представляются перспективным решением, позволяющим минимизировать механическую обработку и оптимизировать производственный процесс. Ключевым аспектом технологии СЛС является использование узкофракционных сферических порошков со строго контролируемыми параметрами, включая химический состав, содержание примесей, насыпную плотность, текучесть, фракционный состав и сферичность частиц.

В отечественной научной литературе наблюдается дефицит комплексных исследований, посвященных СЛС интерметаллидных сплавов на основе TiAl. В контексте реализации стратегии импортозамещения разработка сплавов нового поколения на основе TiAl является приоритетной задачей, обусловленной уникальным сочетанием их низкой

плотности и комплекса физико-механических свойств, включая жаропрочность, жаростойкость и стойкость к газовой коррозии.

Актуальные исследования в области разработки жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана сконцентрированы на нескольких ключевых направлениях: повышение рабочей температуры лопаток ГТД, расширение номенклатуры эффективных легирующих компонентов и совершенствование производственных технологий. Эти исследования имеют стратегическое значение для развития отечественной авиакосмической промышленности и укрепления технологической независимости страны.

**Актуальность** диссертационной работы подтверждается выполнением её в соответствии с планами университета по следующим проектам:

– Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0718-2020-0034 (тема 3164024), 2020-2024.

– Проект Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 20-33-70212 «Стабильность»: «Разработка новых высоколегированных жаропрочных сплавов на основе интерметаллидных соединений  $TiAl/Ti_3Al$  с контролируемой гетерогенностью структуры для применения в аддитивном производстве ответственных деталей турбин» (тема 8164307), 2020-2021.

**Целью работы** являлась разработка технологии получения новых жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана, получение из них сферических порошков с последующей апробацией в технологии СЛС

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

1. Разработка технологии получения нового модифицированного сплава типа TNM-B1 из элементных порошков, включающей высокоэнергетическую механическую обработку (ВЭМО) и элементный синтез в режиме теплового взрыва.

2. Оптимизация режимов смешивания и изучение их влияния на однородность состава и микроструктуры продуктов синтеза.

3. Исследование механических свойств и анализ микроструктуры консолидированных образцов, полученных методом горячего изостатического прессования (ГИП).

4. Сравнительные испытания на жаростойкость сплавов TNM-B1 с различными модифицирующими добавками и анализ их свойств.

5. Анализ влияния легирующих компонентов на структуру и свойства сплавов типа TNM-B1, полученных сочетанием методов ВЭМО и самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме объемного горения.

6. Проведение испытаний на высокотемпературную ползучесть консолидированных сплавов. Исследование деформационных механизмов в сплаве TNM-B1 с различными типами структуры после ГИП и термической обработки (ТО).

7. Получение сферических порошков из модифицированного сплава TNM-B1 посредством дробления и измельчения синтезированных СВС-заготовок, классификации и плазменной обработки.

8. Реализация сферических порошков из модифицированного сплава TNM-B1 в технологиях ГИП и СЛС. Оптимизация режимов СЛС, ТО и их влияние на термомеханические свойства. Получение методом СЛС моделей теплонагруженных деталей и получение композитов на его основе.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что частичное замещение титана его гидридом в порошковой смеси  $Ti/TiH_2-Al-Nb-Mo-V$  позволяет уменьшить содержание примесного кислорода после ВЭМО и СВС с 0,65 % до 0,4 %, что объясняется созданием локальной восстановительной атмосферы при СВС порошковых брикетов в результате термического разложения  $TiH_2$ ; введение концентраций  $TiH_2$  выше оптимальной, равной 10 %, приводит к увеличенному газовыделению при СВС и формированию мелкозернистой структуры, что приводит к более активной адсорбции кислорода на поверхности спека.

2. Определен вклад наночастиц  $Y_2O_3$  в процессы фазообразования при окислении сплава TNM-B1, заключающийся в формировании в оксидном слое защитного двойного оксида  $Y_2Ti_2O_7$ , препятствующего зернограницной диффузии кислорода в объем сплава, и подавлении роста нежелательного слоя на основе рутила  $TiO_2$ .

3. Установлено, что наночастицы  $Y_2O_3$  повышают сопротивление деформации при ползучести сплавов TNM-B1, за счет уменьшения средней длины свободного пути дислокаций в сплавах с глобулярной микроструктурой и за счет подавления рекристаллизационных процессов и сохранения дисперсной структуры колоний в сплавах с ламеллярной микроструктурой.

### **Практическая значимость**

1. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на процесс изготовления узкофракционных сферических СВС-порошков из сплавов на основе алюминидов титана (ТИ 61-11301236-2023).

2. В депозитарии НИТУ «МИСИС» зарегистрировано ноу-хау № 03-732-2024

ОИС от 27.03.2024 ноу-хау «Состав жаропрочного сплава на основе алюминидов титана и способ получения узкофракционного порошка сочетанием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из элементов и плазменной сфероидизации».

3. По оптимальным технологическим режимам СЛС изготовлены модельные образцы рабочей крыльчатки ГТД из разработанного узкофракционного сфероидизированного порошка модифицированного сплава TNM-B1.

4. Проведены (Акт испытаний № 15/03-24) испытания кольцевых мишеней-катодов из сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для осаждения покрытий методом магнетронного распыления в условиях предприятия АО «Композит».

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

### **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 12-й Международный симпозиум «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, сварка» (Беларусь, Минск, 7-9 апреля 2021 г.); XLVII Международная молодежная конференция «Гагаринские чтения – 2021» (Россия, Москва, 20-23 апреля 2021 г.); Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии» (Россия, Санкт-Петербург, 21-23 сентября 2021 г.); 15-я Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Беларусь, Минск, 14-16 сентября 2022 г.); VI международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении — ИТММ-2022», (Россия, Пермь, 10-14 октября 2022 г.); 12-ый Международный онлайн-симпозиум «Материалы во внешних полях» МВП-2023 (Россия, Новокузнецк, 13-14 марта 2023 г.); XLIX Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения» (Москва, Россия, 11-14 апреля 2023 г.); XI Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2023» (Россия, Москва, 18-20 апреля 2023 г.);

VIII Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО2023 (Россия, Москва, 21-24 ноября 2023 г.).

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

1. Закономерности влияния легирующих добавок на фазовый состав, структуру, физико-механические свойства и жаростойкость сплавов на основе алюминидов титана, полученных по комбинированной технологии ВЭМО и СВС из элементных порошков.
2. Технологические режимы измельчения, классификации порошков, полученных по технологии комбинирования методов ВЭМО и СВС из элементных порошков, плазменной сфероидизации, СЛС и горячего изостатического прессования.
3. Закономерности влияния ГИП и термической обработки на структурные превращения и термомеханическое поведение модифицированного сплава TNM-B1, полученного из СВС-порошков методами селективного лазерного сплавления и горячего изостатического прессования.

### **Публикации**

По материалам диссертации имеется 17 публикаций, в том числе 5 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 11 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций и 1 «Ноя-хау».

1. Loginov P.A., Kaplanskii Yu.Yu., Markov G.M., Patsera E.I., Vorotilo K.V., Korotitskiy A.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Structural and mechanical properties of Ti–Al–Nb–Mo–B alloy produced from the SHS powder subjected to high-energy ball milling // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – Vol. 814. – № 141153. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141153>
2. Loginov P.A., Markov G.M., Shvyndina N.V., Smirnov G.V., Levashov E.A. Oxidation Resistance of  $\gamma$ -TiAl Based Alloys Modified by C, Si and  $Y_2O_3$  Microdopants // Ceramics. – 2022. – Vol. 5(3). – P. 389-403. <https://doi.org/10.3390/ceramics5030030>
3. Loginov P.A., Markov G.M., Korotitskiy A.V., Levashov E.A. Compressive creep behavior of powder metallurgy manufactured  $Y_2O_3$ -reinforced TNM-B1 TiAl alloy with equiaxed and lamellar microstructure // Materials Characterization. – 2023. – Vol. 205. – № 113367. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113367>
4. Марков Г.М., Логинов П.А., Швындина Н.В., Басков Ф.А., Левашов Е.А.. Влияние частичного замещения титана его гидридом на структуру и свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного методом горячего изостатического прессования СВС-порошка //

Известия вузов. Цветная металлургия. – 2023. – Т. 29. – № 6. – С. 54–65.  
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-54-65>

5. Марков Г.М., Фадеев А.А., Скирипичникова А.А., Логинов П.А., Хомутов М.Г., Самохин А.В., Левашов Е.А. Особенности структуры и механические свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного по технологии СЛС из сфероидизированного в термической плазме СВС-порошка. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2024. – 18(4). – С. 69-82.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-4-69-82>

6. Марков Г.М., Логинов П.А., Капланский Ю.Ю., Пацера Е.И., Левашов Е.А. Исследование влияния добавок гидрида титана на структуру и свойства жаропрочных сплавов на основе Ti-Al-Nb-Mo-B. Сборник докладов 12-го Международного симпозиума. В 2-х частях. Минск, 2021. С. 513-516.

7. Марков Г.М. Исследование влияния частичной замены титана его гидридом в жаропрочном сплаве на основе Ti-Al-Nb-Mo-B. Сборник тезисов работ XLVII Международной молодёжной научной конференции. Москва, 2021. С. 956-957.

8. Марков Г.М., Логинов П.А., Левашов Е.А. Жаростойкость сплавов на основе Ti-Al-Nb-Mo-B, модифицированных микроконцентрациями C, Si и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сборник тезисов Международной научной конференции «Современные материалы и передовые производственные технологии». Санкт-Петербург, 2021. С. 228-231.

9. Марков Г.М., Логинов П.А. Структура и свойства порошкового сплава на основе TiAl для аддитивных технологий. Сборник материалов 15-й Международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию основания государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа». Минск, 2022. С. 695-699.

10. Г.М. Марков, П.А. Логинов, Е.А. Левашов. Особенности структуры и свойств сплавов на основе алюминида титана, полученных методами порошковой металлургии. Сборник материалов 6-ой международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении — ИТММ-2022». Пермь, 2022. С. 401-404.

11. Логинов П.А., Марков Г.М., Левашов Е.А. Механические свойства сплавов на основе TiAl, полученных методом порошковой металлургии. Материалы Всероссийской научной конференции «IV Байкальский материаловедческий форум». Россия, Улан-Удэ, 2022. С. 529-530,

12. Марков Г.М., Логинов П.А., Левашов Е.А. Соппротивление ползучести модифицированного сплава TNM-B1 с глобулярной и ламеллярной структурой,



полученного методом порошковой металлургии. Сборник трудов 12-ого Международного онлайн-симпозиума «Материалы во внешних полях» МВП-2023. Новокузнецк, 2023. С. 93.

13. Марков Г.М. Оптимизация режимов селективного лазерного сплавления для жаропрочного сплава на основе TiAl. Сборник тезисов работ международной молодежной научной конференции XLIX Гагаринские чтения 2023. Москва, 2023. С.580.

14. Логинов П.А., Марков Г.М., Левашов Е.А. Механизм деформации и механические свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного методами порошковой металлургии. Сборник трудов XI-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ-2023. Москва, 2023. С. 21.

15. Логинов П.А., Марков Г.М., Коротицкий А.В., Левашов Е.А. Жаропрочные сплавы на основе алюминидов титана, полученные методами порошковой металлургии: особенности структуры и механизмы деформации. Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы и технологии в авиадвигателестроении 2023». Самара, 2023, с. 129-133.

16. Марков Г.М., Логинов П.А. Механические свойства и механизмы деформации при высоких температурах сплава TNM-B1, изготовленного методами порошковой металлургии. Сборник материалов VIII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2023». Москва, 2023. С. 275.

17. Ноу-хау «Состав жаропрочного сплава на основе алюминидов титана и способ получения узкофракционного порошка сочетанием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из элементов и плазменной сфероидизации». Зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСИС» № 03-732-2024 ОИС от 27.03.2024. Авторы: Марков Г.М., Логинов П.А., Левашов Е.А.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка использованной литературы и 6 приложений. Диссертация изложена на 162 страницах, содержит 24 таблицы и 79 рисунков. Список использованной литературы содержит 154 источника.

# ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Жаропрочные сплавы на основе алюминидов титана

Жаропрочные сплавы на основе алюминидов титана – это металлические материалы, обладающие высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению при воздействии высоких температур и агрессивных окислительных сред. Данные материалы привлекают внимание металлургов благодаря уникальному сочетанию физических и эксплуатационных свойств, реализация которых на практике способствует решению самых сложных задач в области газо- и турбостроения. На сегодняшний день сплавы широко используются в производстве авиационных и реактивных двигателей, а также для нужд газовой и химической промышленности. Они могут быть литейными, деформируемыми и порошковыми в зависимости от технологии изготовления [1, 2].

В начале 60-х годов XX века начались активные исследования интерметаллидов в системе Ti-Al, в частности TiAl и Ti<sub>3</sub>Al. Тогда было установлено, что эти материалы обладают повышенной жаростойкостью и удельной жаропрочностью, а также высокими показателями для литейных применений. Тем не менее, к основным проблемам прикладного применения этих интерметаллидов были отнесены повышенная хрупкость и невысокие технологические свойства [3-5]. Добиться улучшения их свойств позволило комплексное легирование, в частности β-стабилизаторами в виде тугоплавких элементов, позволяющих снизить окислительную стойкость, повысить механические свойства.

На текущий момент разработан широкий спектр сплавов на основе интерметаллидов титана и алюминия, область применения которых определяется диапазоном рабочих температур. Классифицировать их можно в соответствии с типом основной фазы: α<sub>2</sub>- и супер-α<sub>2</sub>- сплавы на основе α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al (600-650 °C), орто-сплавы на основе O-Ti<sub>2</sub>AlNb (600-650 °C), γ- и (γ+α<sub>2</sub>)- сплавы на основе γ-TiAl (700-900 °C) [6-9]. В рамках данной диссертационной работы подробно рассмотрена последняя группа сплавов.

Современные исследователи рассматривают интерметаллидные сплавы на основе алюминидов титана TiAl/Ti<sub>3</sub>Al с рабочей температурой выше 700 °C как потенциальную замену более тяжелым никелевым суперсплавам для применения в промышленном производстве ответственных деталей газотурбинных двигателей (ГТД) благодаря их высокой удельной прочности. Известно, что эффективность ГТД зависит от параметра удельной тяги, который представляет собой соотношение мощности двигателя к его массе. В настоящее время оптимальные образцы авиационных двигателей достигают соотношения мощности двигателя к его массе 10:1, однако перспективные разработки направлены на

увеличение этой характеристики до 20:1 и выше [2, 9]. Достижение таких показателей невозможно без разработки и применения новых материалов, в том числе легких жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе алюминидов титана ( $\text{TiAl}/\text{Ti}_3\text{Al}$ ), способных работать в диапазоне температур 700 – 900 °С.

Текущие исследования в области разработки жаропрочных сплавов на основе алюминидов титана сосредоточены на увеличении рабочей температуры лопаток ГТД, расширении списка легирующих компонентов и улучшении производственных технологий.

### 1.1.1 Структура и физические свойства интерметаллидов $\text{TiAl}$ и $\text{Ti}_3\text{Al}$

Достаточно хорошо изучена структура и фазовые равновесия в системе  $\text{Ti-Al}$ , благодаря чему была создана диаграмма состояния, включающая в себя обширные области твердых растворов на основе фаз  $\alpha\text{-Ti}$  и  $\beta\text{-Ti}$ , а также их промежуточные соединения в виде интерметаллидов  $\gamma\text{-TiAl}$ ,  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  и других [10-12]. Максимальная растворимость алюминия в  $\beta\text{-Ti}$  составляет 50 ат.%, в  $\alpha\text{-Ti}$  – 45 ат.%.

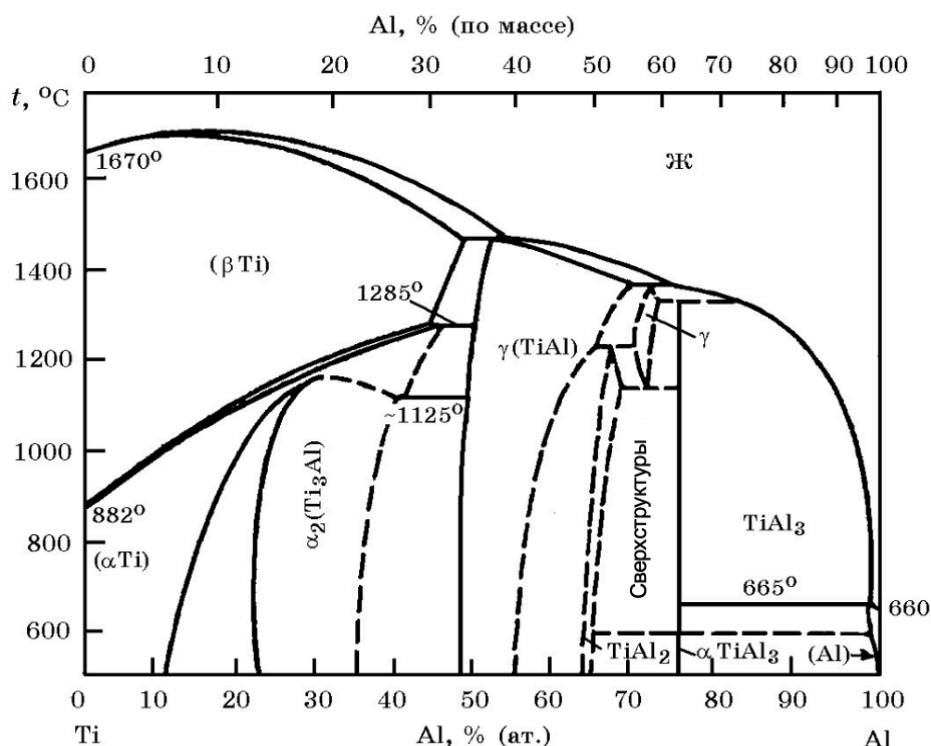


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния двойной системы  $\text{Ti-Al}$  [12]

Диаграмма системы  $\text{Ti-Al}$  является основой для многих групп титановых сплавов, включая и интерметаллидные. Наибольший интерес представляют алюминиды титана  $\text{TiAl}$  ( $\gamma$ -фаза) и  $\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $\alpha_2$ -фаза). К ключевым свойствам сплавов на основе интерметаллидов  $\gamma\text{-TiAl}$  и  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ , определяющим перспективность их разработки, относят:

- низкую плотность материалов;

- высокий модуль упругости, сохраняющийся вплоть до высоких эксплуатационных температур сплавов;
- высокую жаропрочность, жаростойкость и коррозионную стойкость;
- высокое сопротивление ползучести [15-19].

Рисунок 1.2 показывает схематические кристаллические решетки интерметаллидов  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

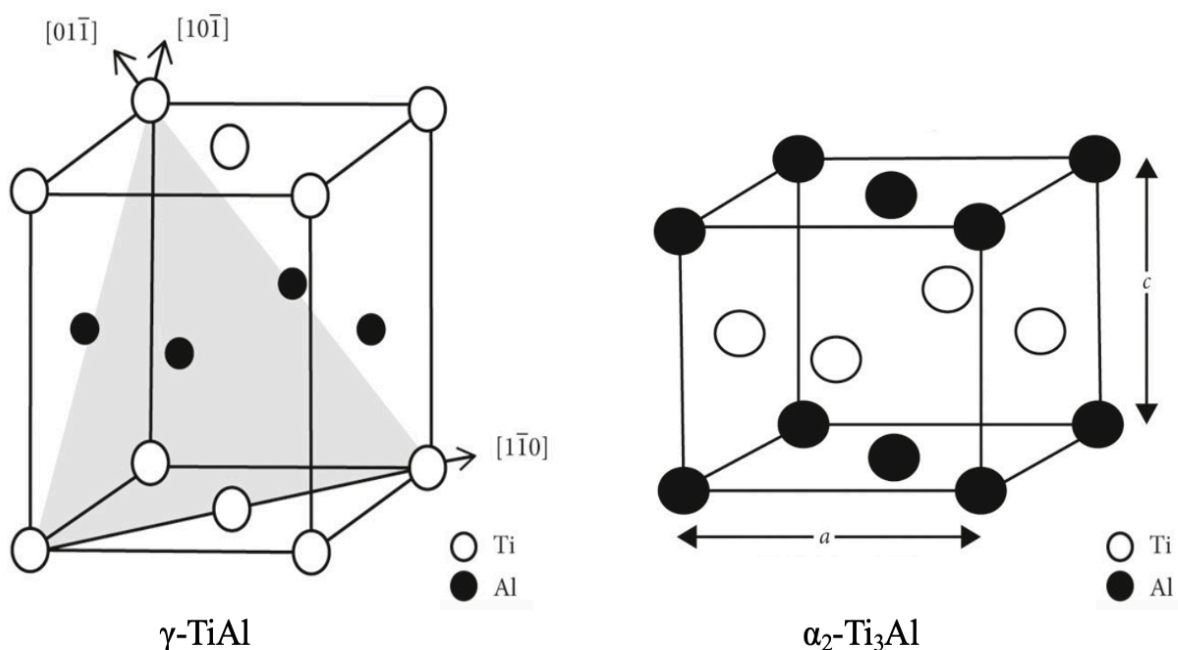


Рисунок 1.2 – Кристаллические решетки интерметаллидов  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

Интерметаллид  $\gamma$ -TiAl является упорядоченной фазой со сверхструктурой типа L1<sub>0</sub> [20]. Сохранение упорядоченной структуры происходит до температуры плавления, которая составляет примерно 1447 °C [21], при этом область гомогенности  $\gamma$ -фазы варьируется от 50 до 66 ат.% Al [16]. Для фазы  $\gamma$ -TiAl характерны высокий удельный модуль упругости и низкая плотность, хорошая стойкость к окислению и отличное сопротивление усталости и ползучести [22-23]. Параметры элементарной ячейки решетки следующие:  $a = 0,4005$  нм,  $c = 0,4080$  нм,  $c/a = 1,020$ , где периоды решетки и соотношение  $c/a$  возрастают с увеличением содержания алюминия [22].

Интерметаллиду  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al свойственна гексагональная структура типа D0<sub>19</sub>. ГПУ-решетка  $\alpha_2$  фазы близка к решетке  $\alpha$  и отличается упорядоченным расположением атомов Ti и Al. Параметры решетки следующие:  $a = 0,5780$  нм,  $c = 0,4630$  нм,  $c/a = 0,802$  [20]. Область гомогенности фазы лежит в диапазоне 22-38 ат.% Al [16, 22]. Температура разупорядочения близка к 1180 °C. Известно, что при комнатной температуре  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al

характеризуется исключительно низкими показателями ударной вязкости и пластичности, однако при повышенных температурах показывает хорошую устойчивость к окислительным процессам и выдающуюся удельную прочность. Таким образом,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al демонстрирует различное поведение в зависимости от температурного режима, сочетая недостатки при нормальных условиях с существенными преимуществами при высокой температуре [21]. Таблица 1.1 содержит значения основных физических свойств интерметаллидов  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

Таблица 1.1 – Физические свойства интерметаллидов  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al [16]

Свойства	Значения свойств для интерметаллидов	
	TiAl	Ti <sub>3</sub> Al
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,8	4,25
Температура плавления, °C	1480	1665
Модуль упругости при 20°C, ГПа	178	161
Модуль сдвига, ГПа	70	62
Теплота образования $\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль	-80,66	-100,34
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	3,68	–
Твердость по Виккерсу (HV)	150	280

Стоит отметить, что упорядоченные  $\gamma$ - и  $\alpha_2$ - фазы имеют низкую пластичность до температуры 750 °C и 600 °C соответственно, что снижает общую способность сплава к пластической деформации [22]. Это происходит из-за ограниченного пространства для зернограничного проскальзывания и отсутствия двойникования [23], что делает эти фазы достаточно хрупкими.

### 1.1.2 Фазовый состав и типы структуры сплавов на основе алюминидов титана

При комнатной температуре жаропрочные сплавы на основе TiAl состоят из трех основных интерметаллидных фаз, а именно:  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (структура D0<sub>19</sub>),  $\gamma$ -TiAl (структура L1<sub>0</sub>) и  $\beta_0$ -Ti (структура B2) [19-22].

Существует несколько методик термообработки и/или способов механической обработки, позволяющих контролировать размер колоний, расстояния между ламеллями, размер и рост зерен. Так, упорядоченная структура сплавов на основе TiAl вызывает неоднородность механических свойств [24]. В зависимости от режимов термической обработки можно получить до 4 типов различных микроструктур: глобулярная (равноосная), дуплексная (бимодальная), смешанная (частично пластинчатая) и

ламеллярная (пластинчатая). Во всех типах вышеперечисленных микроструктур объемная доля равноосных зерен  $\gamma$  и размер зерна, размер и ориентация колоний  $\alpha_2/\gamma$ , а также ширина ламелей  $\alpha_2/\gamma$  оказывают значительное влияние на механические свойства [16, 25, 26]. Рисунок 1.3 показывает четыре возможных микроструктуры, которые обычно образуются в сплавах на основе TiAl.

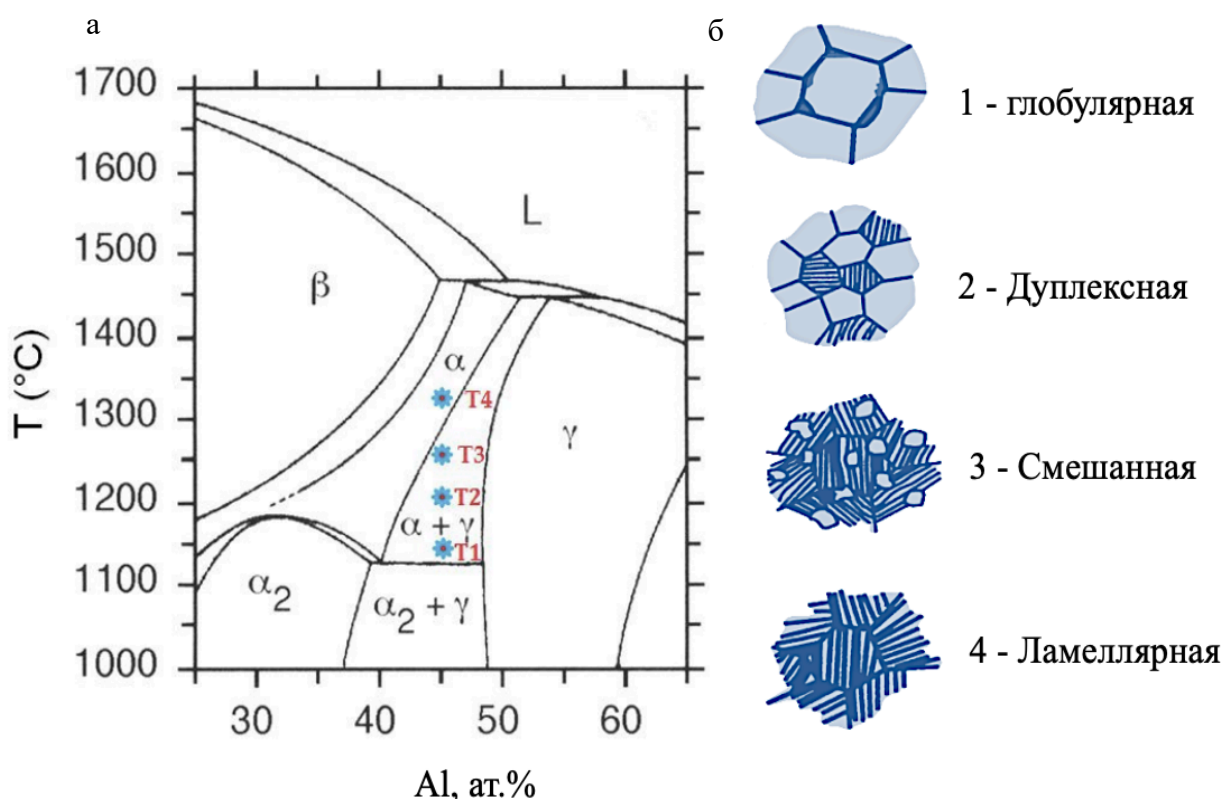


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Ti-Al, в которой могут формироваться различные микроструктуры (а); четыре возможных микроструктуры в сплавах на основе TiAl (б) [26]

Типичные микроструктуры промышленных сплавов на основе TiAl представляют собой колонии ламелей  $\alpha_2/\gamma$  и имеют ориентационное соотношение  $\langle 1120 \rangle\text{-}\alpha_2 \parallel \langle 110 \rangle\text{-}\gamma$  и  $(0001)\text{-}\alpha_2 \parallel (111)\text{-}\gamma$  [27, 28]. Основными режимами деформации в  $\gamma$ -фазе являются скольжение дислокаций в направлении  $\langle 110 \rangle$  и двойникование  $\{111\}$  в направлении  $\langle 112 \rangle$ . Высокое содержание Al в  $\gamma$ -фазе обеспечивает более высокую стойкость к окислению, чем у  $\alpha_2$ -фазы. Отмечено, что  $\alpha_2$ -фаза характеризуется прочной металлической связью между атомами и низкой механической анизотропией; в то время как атомы в  $\gamma$ -фазе связаны ковалентными связями, что приводит к высокой механической анизотропии свойств [29].

Структурообразование при затвердевании расплава может происходить по нескольким механизмам. В работе [30] предложил путь фазового превращения:  $L \rightarrow \beta \rightarrow$

$\beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$  для  $\beta$ -затвердевающего сплава при достижении полного затвердевания. Имаев и др. [31] установили, что сплав на основе TiAl с содержанием 44 ат.% Al, содержащий бор (B), трансформируется по пути твердофазного затвердевания как  $L \rightarrow L + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ . Было замечено, что сплав Ti-48Al-2Nb-2Cr (ат.%) (4822) имеет путь превращения, основанный на фазовой диаграмме, который следует  $L \rightarrow L + \beta \rightarrow L + \beta + \alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow$  ламели ( $\alpha_2 + \gamma$ ) [32]. По мнению других исследователей, типичный сплав на основе TiAl затвердевает полностью через одну область  $\alpha$ -фазы как  $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$  или  $\alpha \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \gamma$  [33]. Понятно, что в зависимости от скорости охлаждения и пути затвердевания можно достичь различных фазовых составов и микроструктур. Таким образом, становится возможным контролировать эти микроструктуры для получения конкретных желаемых свойств материала.

Двойникование при деформации  $\alpha_2$ -фазы может сыграть ключевую роль в улучшении механических свойств сплавов с высоким содержанием Nb и Mo [34], что поможет в понимании дальнейшего развития  $\beta$ -затвердевающих сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl.

Процесс двойникования, происходящий при деформации  $\alpha_2$ -фазы, может оказаться критически важным фактором в повышении механических характеристик сплавов, обогащенных ниобием и молибденом. Данный механизм способен внести существенный вклад в расширение представлений о  $\beta$ -затвердевающих сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl и способствует их дальнейшему совершенствованию. Кроме того,  $\beta_0$ -фаза имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру, которая подобна обычным Ti-сплавам со сверхструктурой типа B2 [34-36]. Неупорядоченная  $\beta$ -фаза превращается в очень хрупкую и твердую  $\beta_0$ -фазу при комнатной температуре; в то время как упорядоченная  $\beta_0$ -фаза превращается в неупорядоченную  $\beta$ -фазу при температуре около 1175–1205 °C [34, 35].

Результаты работ [16, 19, 37] указывают на то, что пластинчатые микроструктуры могут обеспечить необходимую комбинацию механических свойств при использовании подходящего метода производства и обеспечить стабильность структуры материала на протяжении длительного срока эксплуатации. Равноосная микроструктура ( $\gamma/\alpha_2$ ) обеспечивает повышенные пластичность и усталостные характеристики, но демонстрирует низкое сопротивление ползучести и трещиностойкость; тогда как микроструктура с полностью пластинчатой структурой (с чередующимися пластинами  $\gamma$ - и  $\alpha_2$ -фаз) демонстрирует высокую вязкость разрушению и сопротивление ползучести [37].

Целенаправленное формирование итоговой микроструктуры в процессе обработки играет решающую роль в достижении оптимального комплекса механических характеристик материала, что напрямую связано с корреляцией между вязкостью разрушения и пластичностью в различных микроструктурах [35, 36]. Среди двухфазных

сплавов на основе TiAl максимальная пластичность достигается при концентрации алюминия 46-48 % ат., со структурой  $\alpha_2 + \gamma$ .

### 1.1.3 Принципы легирования и деформационное поведение сплавов на основе алюминидов титана

Для улучшения механических и эксплуатационных свойств сплавов на основе интерметаллидов  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al можно использовать комплексное легирование тугоплавкими элементами и различными модификаторами. Определяющими принципами легирования будут стабилизация  $\beta$ -фазы легирующими элементами (ЛЭ) и использование ЛЭ с разной растворимостью в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах. Соблюдение этих условий позволяет улучшить такие свойства как прочность, твердость и стойкость к высокотемпературному окислению.

На текущий момент известно 4 поколения интерметаллидных сплавов на основе TiAl промышленного значения. Сплавы первого поколения отличаются пластичностью при комнатной температуре, которая меняется в зависимости от содержания Al с максимумом при 48 %. Их можно описать как: Ti-48Al-(1-3)X (ат. %), где X = V, Mn, Cr и W.[39]. Сплавы второго поколения демонстрируют относительно хорошие механические свойства при растягивающих напряжениях и вязкость разрушения; однако их сопротивление ползучести резко падает при температурах выше 700 °C. Их можно обобщить как: Ti-(45-48)Al-(1-3)X-(2-5)Y-(<1)Z (ат. %), где X = V, Cr и Mn; Y = Nb, Ta и W, Mo; Z = Si, B и C [25]. Сплавы третьего поколения: Ti-(42-48)Al-(0-10)X-(0-3)Y-(0-1)Z-(0-0,5P3) (ат. %), где X = Nb, Cr, Mn и Ta; Y = Mo, W, Hf и Zr; Z = Si, B и C; P3 - редкоземельные элементы.

Современные исследования сосредоточены на разработке TiAl сплавов четвертого поколения для увеличения рабочей температуры свыше 750 °C, однако консенсус по их оптимальному составу пока не достигнут. Наиболее распространенными среди них являются активно применяемые в аддитивном производстве  $\gamma$ -сплавы BMBF и TNM+ (Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-(0,05-0,3)C-(0,1-0,3)Si-0,1B ат. %) [40-43]. Существующие разработанные сплавы на основе алюминидов титана обычно содержат «тяжелые» элементы, что приводит к увеличению плотности сплавов до 4,60-4,65 г/см<sup>3</sup> [44].

Таблица 1.2 содержит перечень некоторых сплавов и их химический состав.



Таблица 1.2 – Химический состав некоторых промышленных  $\gamma$ -сплавов

Поколение	Марка сплава	Химический состав. % ат.
1-ое поколение	4822	Ti-47Al-2Nb-2Cr
	45XD	Ti-45Al-2Nb-2Mn-0,8%об.TiB <sub>2</sub>
	47XD	Ti-47Al-2Nb-2Mn-0,8%об.TiB <sub>2</sub>
2-ое поколение	WMS	Ti-47Al-2Nb-1 Mn-0,5 W-0,5Mo-0,2Si
	ABB-2	Ti-47Al-2W-0,5Si
	K5	T-46,2Al-3Nb-2Cr-0,2W-(0,1-0,2B) 0,2C
3-е поколение	ИПСМ	Ti-(42-45)Al-(2,5-7)(Nb, Mo, Cr)-(0,2-0,4)B
	TNB	Ti-45Al-(5-10)Nb-(C, B)
	PM- $\gamma$ MET	Ti-46,5Al-M(Cr, Nb, Ta, B)
	TNM	Ti-(42-45)Al-(3-5)Nb-(0,1-2)Mo-(0,1-0,2)B
4-е поколение	BMBF	Ti-48,6Al-4,1Nb-0,7W-0,4Si-0,5C-0,1B
	TNM+	Ti-43,5Al-4Nb-1Mo-(0,05-0,3)C-(0,1-0,3)Si-0,1B
	BIT8	Ti-46,5Al-3Nb-0,3W-1,3Mo-1,6BV-0,2B-0,1Fe
	TNM-B1	Ti-43,9Al-4Nb-1Mo-0,1B

Далее рассмотрены механизмы влияния основных легирующих элементов на свойства интерметаллидных сплавов на основе TiAl, а также обобщение данных о свойствах для этих типов сплавов.

К основным целям легирования можно отнести следующее: уменьшение подвижности дислокаций; изменение кинетики атомного упорядочения или степени дальнего порядка; модифицирование структуры сплава за счет использования  $\beta$ -фазы в качестве пластичной фазы с целью увеличения трещиностойкости образующихся  $\alpha_2/\gamma$ -фаз; контроль над режимами обработки или термообработки с целью измельчения микроструктуры. Стоит отметить, что содержание Al играет ключевую роль в управлении микроструктурными и фазовыми превращениями, а также содержанием пластин  $\alpha_2$  и  $\gamma$ -фазы в сплавах на основе TiAl [46].

Для улучшения характеристик сплавов на основе  $\gamma$ -TiAl, которые кристаллизуются с образованием первичных кристаллов  $\beta$ -фазы, применяется широкий ряд легирующих элементов. Исследования показывают, что добавление Nb, Mo, V, Cr и Mn способствует повышению механических свойств, увеличению пластичности и стабилизации  $\beta$ -фазы в микроструктуре материала [17, 34, 35, 47]. Элементы Ta, Mo и W вводятся с целью повышения устойчивости сплава к окислению. Для достижения более мелкозернистой

микроструктуры в состав сплава включают В, С и Si [35]. Среди этих легирующих элементов эффективное упрочнение вызывается добавкой углерода за счет выделения мелкодисперсных карбидов. По данным, представленным в работе [36], на способность элементов к стабилизации  $\beta$ -фазы влияет количество валентных электронов. Более сильные  $\beta$ -стабилизирующие эффекты наблюдаются при легировании элементами с большим количеством валентных электронов и меньшим атомным радиусом [47].

Легирование сплавов на основе TiAl переходными металлами, включая V, Nb, Ta, Mo, Cr, Mn и W, играет ключевую роль в улучшении их механических характеристик. Особенно заметно влияние этих элементов на повышение вязкости разрушения и пластичности при комнатной температуре. Введение  $\beta$ -стабилизирующих элементов не только способствует измельчению зерна, но и изменяет механизм кристаллизации, что приводит к формированию  $\beta$ -фазы. Это, в свою очередь, благоприятно сказывается на обрабатываемости сплавов на основе TiAl [35, 48, 49]. В контексте исследований и практического применения сплавов TNM и родственных им композиций особое внимание уделяется изучению эффектов, вызываемых добавками Mo и Nb, так как данные элементы часто выступают в роли основных легирующих компонентов.

Добавление ниобия Nb в сплавы на основе  $\gamma$ -TiAl позволяет обеспечить баланс механических свойств при повышенной и комнатной температурах [19]. Такое улучшение механических свойств объясняется совместным влиянием дисперсионного упрочнения, твердорастворного упрочнения, увеличением содержания  $\gamma$ -фазы и зернограничного упрочнения [35]. Nb играет очень важную роль в повышении стойкости к окислению и повышении жаропрочности в сплавах на основе TiAl [16, 35]. Nb растворяется в матрице и локализуется на границе с оксидным слоем, что способствует более активному взаимодействию свободного Al с кислородом и, как следствие, образованию оксидного слоя  $Al_2O_3$ , защищающего поверхность от проникновения кислорода в сплав [38].

Добавление Mo в бинарную систему Ti-Al приводит к улучшению её механических свойств, в частности, увеличению модуля упругости и прочности [35]. В отличие от Nb, который может растворяться в  $\beta$ 0-фазе сплавов на основе TiAl, сохраняющей стабильность при комнатной температуре, Mo является более мощным  $\beta$ -стабилизатором. Это свойство Mo способствует образованию большего количества  $\beta$ 0-фазы и оказывает значительное влияние на параметры термической обработки по сравнению с Nb [35]. Благодаря этому, для стабилизации неупорядоченной  $\beta$ -фазы при высоких температурах требуется лишь небольшое количество Mo, что, в свою очередь, облегчает процесс горячей обработки материала [19, 35, 41].

В исследованиях [50-52] был осуществлен двухэтапный метод термообработки сплавов на основе TiAl для уменьшения доли  $\beta$ -фазы: первичный нагрев выше температуры сольвуса  $\gamma$ -фазы ( $T_{\gamma\text{solv}}$ ) с кратковременной выдержкой и быстрым охлаждением и вторичная длительная термообработка при температуре выше ожидаемой рабочей с последующим медленным охлаждением. Этот метод учитывает особенности влияния Mo на фазовый состав сплава и его медленную диффузию в решетку B2. Двухступенчатый нагрев обеспечивает фазовое равновесие и контроль формирования тонкой пластинчатой микроструктуры. При образовании  $\gamma$ -фазы происходит перераспределение элементов между фазами, причем рост диффузионных выделений в  $\gamma$ -фазе определяется перераспределением атомов, а не межфазной миграцией [42].

В некоторых работах [37, 53] показано легирование TiAl таким элементом, как Zr. Zr и Ti обладают схожими атомными размерами и типами кристаллических решеток. Исследования показывают, что введение Zr в сплавы на основе TiAl способствует модифицированию их микроструктуры. Подобно  $\beta$ -стабилизирующим элементам Mo и Nb, атомы Zr занимают позиции Ti в кристаллической решетке и при высоких температурах Zr полностью растворяется в решетке  $\beta$ -фазы, а при низких - в решетке  $\alpha$ -фазы [37]. Легирование сплавов типа TNM Zr и Cr способствует образованию метастабильной  $\omega$ -фазы (тип hP-AlB2) при высоком давлении или быстром охлаждении из высокотемпературной области, что увеличивает долю  $\beta$ -фазы и уменьшает количество  $\alpha_2$ -фазы [53]. Zr повышает предел текучести при температурах до 600 °C и улучшает механические свойства сплава [35, 37], но оказывает меньшее влияние на замедление диффузионных процессов в сплаве, так как Zr диффундирует быстрее Nb.

Добавка тантала также используется для легирования сплавов на основе алюминидов титана TiAl. Высокая растворимость Ta в  $\gamma$ -фазе в сочетании с сильным эффектом твердорастворного упрочнения обеспечивает повышенное сопротивление ползучести. Благодаря близкому расположению в периодической таблице Ta может заменять Nb, демонстрируя схожее химическое поведение. Кроме того, высокая температура плавления тантала открывает возможности для увеличения рабочих температур TiAl сплавов [38, 45].

Изучение влияния тантала на сплавы TiAl в основном фокусируется на повышении их устойчивости к окислению. В исследовании [46] рассматривались сплавы Ti-46,5Al с различным содержанием Ta (0,8-8 ат.%), изготовленные методом искрового плазменного спекания (SPS). Результаты показали, что легирование танталом препятствует росту пленки рутила TiO<sub>2</sub> и способствует формированию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что объясняет замедление диффузии кислорода. Эти эффекты в совокупности приводят к подавлению внутреннего окисления сплава, что улучшает его общую стойкость к окислительным процессам. Так, можно

сделать вывод о том, что добавки легирующего элемента (например, Ta), имеющего валентность 5 (выше Ti – 4), приводят к снижению концентрации дефектов, связанных с наличием нежелательных оксидов [37, 46, 49].

Типичные  $\beta$ -стабилизаторы Mn и Cr повышают пластичность TiAl сплавов при комнатной температуре [35, 54]. Исследование [55] показало, что добавление до 6 ат.% Cr в Ti–45Al–8Nb сплавы значительно увеличивает долю  $\beta$ -фазы выше 20% и улучшает горячую обрабатываемость. Однако это приводит к снижению стойкости к ползучести и прочности при высоких температурах. Таким образом, при легировании Cr необходимо балансировать между улучшением пластичности и сохранением высокотемпературных свойств сплава.

Наиболее эффективным способом повышения низкотемпературной пластичности и вязкости разрушения является уменьшение размера зерен, приводящее к замедлению распространения микротрещин, снижению активации дислокационного скольжения, увеличению плотности зернограницных дислокаций и улучшению совместимости границ зерен (аккомодации) во время деформации. При высоких температурах напротив, уменьшение среднего размера зерен на порядок снижает сопротивление вязкопластической деформации, по причине увеличения плотности диффузионного потока на границах зерен, проявления ползучести Кобла и собирательной рекристаллизации зерен. Поэтому для замедления рекристаллизации зерен и ползучести Кобла в сплавы TiAl можно вводить модифицирующие добавки, такие как углерод, кремний, бор и диборид титана ( $\text{TiB}_2$ ), оксид иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и другие.

Добавка углерода оказывает  $\alpha$ -стабилизирующее действие в TiAl сплавах, расширяя область гомогенности  $\alpha$ -фазы и измельчая ламеллярную структуру  $\gamma/\alpha_2$  колоний [25]. Кроме того, углерод сегрегирует по границам зерен, снижая энергию дефекта упаковки и, тем самым увеличивая вероятность образования дефектов. В результате наблюдается увеличение скорости гетерогенного зародышеобразования  $\gamma$ -TiAl, приводящее к формированию тонкопластинчатой структуры  $\alpha_2/\gamma$  колоний. Старение ниже температуры эвтектоидного превращения сплавов, модифицированных углеродом, способствует уменьшению расстояния между когерентными  $\alpha_2/\gamma$  пластинами в пределах колонии и, следовательно, увеличению сопротивления высокотемпературной ползучести [56]. Взаимодействие углерода с TiAl приводит к образованию вдоль межзеренных границ наноразмерных частиц  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , повышающих износостойкость и сопротивление ползучести при температурах до 900 °C.

Известно, что введение методами порошковой металлургии дисперсно-упрочняющих наночастиц  $\text{Y}_2\text{O}_3$  приводит к формированию мелкозернистой (<15 мкм)

структуры при их равномерном распределении вдоль межзеренных границ, обеспечивающей одновременное повышение пластичности и сопротивление ползучести [25, 32]. В этом случае высокое сопротивление пластическому течению сплавов при температурах выше 800 °С будет достигнуто за счет блокирования движения зернограницных дислокаций наночастицами оксида иттрия и, таким образом, подавления диффузионной ползучести Кобла и рекристаллизации зерен. В работе [53] исследовали влияние Y, который добавляли в диапазоне 0,02–0,6 ат.% к  $\beta$ -затвердевающему сплаву на основе TiAl. Добавление 0,3 ат.% Y улучшило способность сплава к горячей деформации и повысила его устойчивость к окислению. В работе [48] исследовали влияние Al и добавления дополнительных микролегирующих элементов, в том числе Y, полученных литейными методами. Исследователи обнаружили, что при определенном составе сплава и кристаллизации в  $\beta$ -фазе можно получить однородную мелкозернистую структуру без сегрегации. Это объясняется особенностями превращения  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу, которое происходит, минуя перитектическую реакцию при кристаллизации [35].

Легирование бором и боридами оптимизирует микроструктуру сплава, обеспечивая стабилизацию и измельчение зерен, что ведет к улучшению механических свойств и жаростойкости [30]. Механизм действия основан на сегрегации бора по границам зерен, что ингибирует их миграцию и стимулирует гетерогенное зародышеобразование [25, 26]. Аккумуляция бора в оксидной пленке повышает окислительную стойкость путем селективного окисления алюминия, усиления адгезии оксидного слоя и супрессии формирования нежелательных рутилоподобных оксидов. Исследование [57] влияния TiB<sub>2</sub> на сплавы TiAl показало, что его концентрация критически влияет на микроструктуру. При 0,18–0,36 мас.% TiB<sub>2</sub> уменьшается размер колоний, при 0,54 мас.% формируется смешанная структура, а при более высоких концентрациях – полностью равноосная. Оптимальное содержание около 0,72 мас.% TiB<sub>2</sub> обеспечивает сокращение интервала кристаллизации, измельчение микроструктуры и повышение текучести сплава, что в целом улучшает его свойства.

Углерод добавляют в сплавы на основе TiAl для улучшения их высокотемпературных свойств, прочности и сопротивления ползучести [58]. С влияет на микроструктуру сплава, уменьшая расстояние между ламеллями. Упрочнение происходит за счет выделения карбидов и твердорастворного упрочнения. В сплавах на основе TiAl атомы С занимают пустоты атомов Ti в  $\alpha_2$ -фазе. Также С сегрегируется по границам  $\alpha_2/\gamma$ , замедляя рост  $\gamma$ -пластин, что приводит к измельчению пластинчатой структуры сплава [13, 35]. В исследовании [59] воздействия углеродных добавок на механические свойства двухфазного сплав Ti–46Al–4Nb уделялось внимание изменениям в микроструктуре.

Повышение твердости сплава сопровождается уменьшением поперечных размеров двойников в  $\gamma$ -фазе, что создает препятствия для движения дислокаций. Определяющими стали два фактора: объемная доля  $\alpha_2$ -фазы и количество растворенного в ней углерода. Таким образом изменение содержания углерода позволяет улучшать механические свойства сплава через модификацию его микроструктуры.

Добавление Si в сплавы на основе TiAl является предметом дискуссий среди специалистов. Небольшие добавки Si могут увеличить пластичность материала, повысить его устойчивость к окислению при высоких температурах, а также усилить сопротивление ползучести [60-62]. Si повышает прочность при высоких температурах благодаря образованию фазы  $Ti_5Si_3$  ( $\zeta$ -силицид), выступающей в качестве упрочняющей фазы в композитах на их основе. Также кремний формирует выделения силицидов, концентрируясь на границах  $\alpha_2/\gamma$ , тем самым снижая подвижность дислокаций и повышая стабильность границ зерен, что улучшает механические свойства сплава. При концентрации  $\sim 0.5$  ат.% Si формируются мелкие частицы  $Ti_5Si_3$ , при 2,0-6,0 ат.% Si образуются крупные частицы или вискры  $Ti_5Si_3$  на границах  $\gamma/\gamma$  и  $\gamma/\alpha_2$ , упорядоченно располагаясь по границам ламелл [61, 62]. Однако выделения  $\zeta$ -силицида в  $\gamma$ -фазе происходит неоднородно и при условии уменьшении доли  $\alpha_2$ -фазы. Учитывая низкую растворимость, межфазная диффузия Si способствует росту игольчатых частиц на  $\gamma/\gamma$  границах, в то время как объемная диффузия Si способствует росту округлых частиц в  $\gamma$ -матрице, причем границы  $Ti_5Si_3/\gamma$  остаются некогерентными [62].

#### **1.1.4 Механические характеристики и области применения современных сплавов на основе алюминидов титана**

Широкое использование интерметаллидных сплавов на основе алюминида титана ограничено их недостаточной пластичностью. Исследования показывают, что при комнатной температуре  $\alpha_2$ - и  $\gamma$ -сплавы демонстрируют крайне низкое относительное удлинение (0,5-2%), тогда как сплавы на основе орто-фазы обладают значительно лучшими показателями (6-10%). По мере роста температуры до 700 °C пластичность всех типов сплавов несколько улучшается [63].

Что касается прочности, сплавы на основе орто-фазы лидируют (750-1200 МПа), за ними следуют  $\alpha_2$ -сплавы (650-1100 МПа) и  $\gamma$ -сплавы (400-700 МПа). При температурах около 600 °C удельная прочность всех типов сплавов примерно одинакова. Однако при дальнейшем повышении температуры до 700-800 °C  $\alpha_2$ -сплавы теряют в прочности, в то время как орто- и  $\gamma$ -сплавы сохраняют свои свойства. При температурах выше 800 °C  $\gamma$ -сплавы демонстрируют значительное преимущество перед другими типами, особенно в сочетании с  $\alpha_2$ . Учитывая эти характеристики, наибольший практический интерес

представляют сплавы на основе  $\gamma$ -фаз, благодаря их оптимальному сочетанию пластичности и прочности при различных температурах [2, 13, 63].

При обычной температуре сплавы на основе TiAl менее пластичны и не демонстрируют преимуществ в прочности по сравнению с традиционными титановыми или жаропрочными никелевыми сплавами ( $\sigma=440-1150$  МПа против  $\sigma=950-1300$  МПа). Однако сплавы на основе интерметаллида TiAl обладают превосходными характеристиками ( $\delta=10-60\%$  против  $\delta=10-20\%$ ) в сравнении с жаропрочными сплавами на основе Ti, Fe, Ni и отличаются лучшими удельными показателями модуля упругости и жаропрочности в широком диапазоне температур до 800 °С [63, 64]. Таблица 1.3 содержит сопоставление некоторых свойств сплавов на основе алюминидов титана, титановых и никелевых жаропрочных сплавов.

Таблица 1.3 – Свойства титановых, никелевых жаропрочных и сплавов на основе TiAl

Свойство	Титановые сплавы	Жаропрочные никелевые сплавы	Сплавы на основе TiAl / Ti <sub>3</sub> Al
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	4,5	7,9-8,9	3,75-3,9 / 4,1-4,65
$\sigma$ , МПа	480-1200	950-1300	440-700 / 800-1150
$\sigma_{0,02}$ , МПа	380-1150	650-1100	350-600 / 700-1000
E, ГПа	95-115	200	150-190 / 110-145
Критерий	Предельная рабочая температура, °С		
Ползучесть	600	1090	650-950
Стойкость к окислению	600	1090	700-950

Алюминиды титана находят применение в различных отраслях промышленности. В аэрокосмической и энергетической отраслях жаропрочные сплавы применяются для изготовления критических компонентов газотурбинных двигателей и стационарных турбин, включая элементы компрессоров, турбин, роторов и корпусов. Кроме того, данные сплавы находят применение в газо- и нефтепереработке, атомном машиностроении и химической промышленности, и используются как альтернатива дефицитным материалам, способствуя экономии ресурсов. Особое внимание уделяется  $\gamma$ -сплавам, из которых изготавливают критически важные компоненты ГТД, такие как диски, роторы и лопатки КВД/ТНД, роторы, выхлопные сопла, сотовые конструкции и др. Они также перспективны для производства деталей автомобильных двигателей и термоэкранов для сверхзвуковых летательных аппаратов [2, 5, 63].

Развитие двигателестроения требует новых материалов, сочетающих жаропрочность, жаростойкость, низкую плотность и доступность. Так, для литых турбинных лопаток стационарных газотурбинных установок (до 1000°C) необходимы следующие свойства: устойчивость к коррозии и усталостным нагрузкам, термическая стабильность, высокая теплопроводность, низкий коэффициент расширения, стабильность упрочняющей фазы, отсутствие игольчатых фаз, хорошая жидкотекучесть сплава, минимальная склонность к ликвации и удовлетворительная обрабатываемость. Экономичность достигается использованием распространенных, недорогих легирующих элементов и эффективных методов производства, минимизирующих брак [64].

Использование компонентов из интерметаллидов в газотурбинных двигателях вместо традиционных материалов может привести к существенному улучшению характеристик. Основное преимущество заключается в значительном снижении веса: лопатки из сплавов на основе TiAl примерно на 30-40% легче своих аналогов из никелевых сплавов. Это снижение массы приводит к уменьшению общего веса двигателя и, как следствие, к повышению его тяговооруженности. Например, в компании MTU Aero Engines (Германия) проводятся работы направленные на разработку и испытание таких лопаток на основе TiAl [65].

Развитие российского авиадвигателестроения также включает создание и внедрение интерметаллидных титановых сплавов. С 2008 года ФГУП ВИАМ и ОАО «Авиадвигатель» разрабатывают материалы для двигателя ПД-14, включая технологии производства деталей из  $\gamma$ -алюминидов титана для лопаток ТНД [66]. Это первый российский двигатель с применением такого материала, который позволил вдвое снизить вес лопаток ТНД, повысив эффективность двигателей. ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» разработала сплав ВТИ-4 на основе Ti-Al-Nb для деталей компрессора высокого давления, работающих при температурах до 700°C. На его основе также был создан композит с дискретами SiC, имеющий плотность 4,35 г/см<sup>3</sup> и высокой прочностью порядка 2200 МПа [67].

#### **1.1.5 Способы производства сплавов на основе алюминидов титана**

Как и в случае с обычными сплавами на основе Ti, промышленное производство сплавов TiAl включает четыре основных метода: литье, обработка давлением, порошковая металлургия (ПМ) и аддитивное производство (АП) [44, 68].

Литье является сравнительно распространенной технологией производства изделий из TiAl, особенно литье по выплавляемым моделям [69]. Литые жаропрочные сплавы имеют преимущества перед деформируемыми: возможность более высокого легирования, лучшая жаропрочность, длительное сохранение прочности при высоких температурах. Литье также позволяет создавать сложные детали с экономией материалов и энергии.



Разработка  $\gamma$ -TiAl сплавов шла параллельно с созданием технологий для производства деталей ГТД. Исследования GfE Metalle und Materialien показали перспективность вакуумно-дугового переплава в качестве метода изготовления литых слитков  $\gamma$ -TiAl [70,71]. Тем не менее, при работе со сплавами с низким содержанием алюминия и сложнолегированными составами возникают сложности из-за растрескивания при охлаждении. Создавать сложные детали с минимальными дефектами возможно и по технологии центробежного литья, которое используется для массового производства компонентов TiAl, например, лопаток ТНД в двигателях GEnx и Rolls Royce Trent-XWB [72].

К недостаткам технологий литья можно отнести то, что данный метод может вызывать образование столбчатых зёрен, микросегрегации и текстуры, ведущей к структурной неоднородности, что в свою очередь приводит к образованию пор и трещин [14,19,73]. Эти дефекты трудно устранить термообработкой. Лучшие результаты дает центробежное литье по выплавляемым моделям, устраняющее типичные дефекты. Однако остаются проблемы с механическими свойствами, вызванные формированием текстуры и анизотропией свойств [19,73].

Деформационные методы способны устранять дефекты литья в ответственных деталях, например лопатках ГТД [25]. Обработка давлением позволяет достичь разнообразия структурных состояний и увеличить пластичность материала. При этом горячая обработка TiAl проводится в два этапа: 1) первичная обработка для измельчения структуры слитков; 2) вторичная обработка при высоких температурах ( $>1100$  °C) и низких скоростях деформации. На сегодняшний день разработаны два основных подхода: горячая экструзия с последующей обработкой и изотермическая ковка экструдированных прутков.

Основной недостаток этих методов – высокая стоимость конечных изделий. Из-за хрупкости сплавов на основе TiAl их деформационная обработка проводится в специфических условиях: при температурах выше  $1100$  °C и низких скоростях деформации [25, 74]. Процесс требует использования специализированного оборудования и инертной среды. Несмотря на то, что деформированные сплавы на основе TiAl обладают лучшими механическими характеристиками по сравнению с литыми, ограниченная производительность и недолговечность инструментов существенно сужают возможности применения этого метода. Как следствие, возникают значительные экономические препятствия для широкомасштабного производства изделий.

К деформационным технологиям также относятся технологии изготовления листовых полуфабрикатов и изделий из них методами сверхпластической формовки и диффузионной сварки. Например, возможно получение лопаток путем закрытой

изотермической штамповки литых предзаготовок. В этом случае удастся устранить дефекты литья и избежать дорогостоящей операции экструзии [4].

Получение  $\gamma$ -TiAl сплавов в форме листа существенно расширяет ассортимент деталей, которые можно было бы изготовить из этих материалов. Значительные успехи в листовой прокатке были достигнуты компанией Plansee Gesellschaft (Австрия) [36], а в ИПСМ РАН предложили усовершенствовать их технологию путем прокатки при низких температурах, что значительно улучшило технологические характеристики материала по сравнению с продукцией Plansee [25]. Реализация этой концепции возможна при использовании новых  $\beta$ -затвердевающих  $\gamma$ -TiAl сплавов. Процесс включает термомеханическую обработку и прокатку в стальной оболочке при температурах ниже эвтектоидного превращения, что обеспечивает наличие метастабильной  $\beta$ -фазы наряду с  $\gamma$ - и  $\alpha_2$ -фазами [4, 25].

Известно много примеров изготовления деталей из сплавов на основе TiAl по различным маршрутам и видам обработки, включающие экструзию слитков, изотермическую ковку и другие виды термической обработки: малые лопатки компрессора из Ti-45Al-8Nb-0,5(B,C), полученные фирмами ThyssenKrupp AG, Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH (GfE), Leistriz AG [75]; лопатки ТВД из Ti-47Al-3,7(Nb,Cr,Mn,Si)-0,5B [74]; ТНД последней ступени двигателя GTF компании Pratt & Whitney [74] и другие.

С конца XX века начались разработки листов и фольг из TiAl для аэрокосмической отрасли. Для производства беспористых листов использовали заготовки из консолидированных газораспылённых порошков путем вакуумирования при высоких температурах, прессования и горячего изостатического прессования (ГИП) [19, 25, 51]. Это стало удобным решением, так как применение ГИП-заготовок из TiAl позволяло миновать дополнительные операции гомогенизации и деформационного воздействия, что стало серьезным заделом по производству исходного высококачественного порошка. Проблемы деформационной обработки стимулировали исследования в области порошковой металлургии (ПМ) как альтернативного метода изготовления изделий из TiAl сплавов [68].

Порошковая металлургия (ПМ) зарекомендовала себя как эффективный метод производства компонентов из жаропрочных сплавов для газотурбинных двигателей. ПМ позволяет создавать однородные по структуре детали сложной формы с минимальной механической обработкой и низким уровнем брака. Этот подход особенно ценен для аэрокосмической отрасли, так как размеры конечных изделий прогнозируются с учетом усадки порошка после ГИП.

Преимущества порошковой металлургии включают: снижение затрат на изготовление сложных деталей, уменьшение количества технологических операций,

сокращение расхода материала на стадии конечной обработки, более равномерное распределение легирующих элементов. Уже сейчас методы ПМ успешно применяются для производства сложнолегированных интерметаллидных сплавов  $Ti_2AlNb$  [16]. Порошковые сплавы на основе  $TiAl$  характеризуются повышенным содержанием интерстициальных примесей и затрудненной консолидацией вследствие специфики диффузионных механизмов [4]. Преодоление этих ограничений способствовало бы минимизации дефектов и оптимизации производственного цикла, обеспечивая достижение целевых характеристик на стадии полуфабриката или готового изделия.

Традиционные методы порошковой металлургии также характеризуются низкой производительностью и высокими энергозатратами из-за длительных высокотемпературных выдержек при спекании. Поэтому разработка новых технологий получения интерметаллидных сплавов остается актуальной задачей. Так, к сплавам  $TiAl$  стали применяться другие методы ПМ, такие как высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) [76, 77], искровое-плазменное спекание [78] и микроволновое спекание [79], как следствие было получено много изделий и оценены их механические свойства.

#### **1.1.6 Метод СВС для получения интерметаллидов $TiAl$ и $Ti_3Al$**

Одним из наиболее прогрессивных методов для синтеза интерметаллидов, на данный момент, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), а, в частности, технологии силового СВС- компактирования, центробежного СВС- литья и вакуумной СВС прокатки [80-83].

Метод СВС обладает рядом характерных особенностей, отличающих их от традиционных способов получения изделий. Процесс СВС характеризуется низкими энергозатратами, так как протекает за счет использования внутренней энергии, заключенной в исходных реагентах; высокой температурой (до 4000 °C), что обеспечивает большую полноту превращения реагентов в конечные продукты и испарение летучих примесей; большой скоростью распространения фронта горения (до 10 см/с), за счет чего обеспечивается высокая производительность процесса; простотой технологического оборудования; снижением числа технологических стадий; высокими техническими и экономическими показателями.

Синтез материалов методом СВС является процессом твердофазного горения и может осуществляться в двух различных технологических режимах. Для режима послойного горения экзотермической смеси (в тонком слое смеси реагентов) характерно инициирование горения в локальной точке и распространение по всей системе за счет теплопередачи от уже сгоревших продуктов к еще не прореагировавшим исходным веществам. Режим объемного горения или теплового взрыва отличается от послойного

горения характером протекания реакции.

Известно, что реакции образования интерметаллидов в системе Ti-Al характеризуются относительно низким тепловым эффектом и адиабатическими температурами по сравнению с другими СВС-системами, что может препятствовать горению некоторых смесей при комнатной температуре. Для успешного синтеза интерметаллидов методом СВС необходимо учитывать множество факторов [84]. Зачастую необходим предварительный подогрев шихты для инициации реакции, что делает начальную температуру основным параметром управления синтезом. При низких температурах происходит спекание порошков за счет диффузии, а резкий рост температуры свидетельствует о достижении точки плавления легкоплавкого элемента или эвтектики. Также возможно двухстадийное взаимодействие при медленном разогреве, который приводит к неоднородности продукта. Напротив, высокие скорости нагрева обеспечивают одностадийность процесса СВС. К дополнительным важным параметрам можно отнести пористость шихты, степень разбавления конечным продуктом и дисперсность исходных порошков.

Реакции получения интерметаллидов можно классифицировать на три группы, основываясь на соотношении адиабатической температуры горения ( $T_{г}^{ад}$ ) и температуры плавления продуктов ( $T_{пл}$ ):

- 1)  $T_{г}^{ад} < T_{пл}$  (Ti-Al, Ti-Ni): горение при комнатной температуре маловероятно, требуется подогрев или механическая активация шихты;
- 2)  $T_{г}^{ад} = T_{пл}$  (Ni-Al, Co-Al, Zr-3Al): СВС возможен при обычных условиях.
- 3)  $T_{г}^{ад} > T_{пл}$  (Cu-2Al, Pt-Al): горение происходит с значительным перегревом, что может вызвать частичное испарение реагентов и диссоциацию продуктов.

Изучение влияния начальной температуры на скорость и температуру горения привело к формулировке ключевого принципа синтеза интерметаллидов методом СВС: для успешного объемного горения расчетная адиабатическая температура горения должна быть не ниже температуры плавления образуемых соединений. Оптимальные условия СВС интерметаллидов можно классифицировать следующим образом [84]:

1. Начальная температура шихты при послойном горении:  $0,2-0,4T_{пл}$  (пористый штабик),  $0,5-0,7T_{пл}$  (слиток); при тепловом взрыве: близко к  $T_{пл}$  низкоплавкой эвтектики/компонента;
2. Давление инертного газа:  $0,1-0,2$  МПа
3. Диаметр шихтовой заготовки:  $\geq 3$  см
4. Начальная пористость:  $0,3-0,5$  от теоретической

5. Прочие параметры (дисперсность, состав) варьируются для достижения заданных свойств.

Процесс формирования структуры интерметаллида  $TiAl$  при горении реакционной смеси [85] проходит в несколько этапов (Рисунок 1.4). Сначала происходит плавление алюминия под воздействием теплового импульса и его распространение по капиллярно-пористой среде. Далее атомы алюминия диффундируют в решетку титана, приводя к образованию  $TiAl_3$  в диффузионной зоне. Образование интерметаллида может вызвать внутренние и внешние напряжения, потенциально разрушающие структуру.

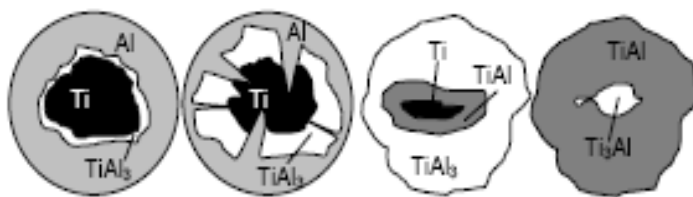


Рисунок 1.4 – Основные стадии структурообразования при СВС в системе Ti-Al

В системе с 39,6% масс. Al диффузия алюминия в титан ограничивается слоем  $TiAl_3$ , его ростом и уменьшением доли алюминиевого расплава. Далее за счет протекания диффузионных процессов образуется моноалюминид титана, а по мере дальнейшего уменьшения концентрации алюминия формируется  $Ti_3Al$ . Выравнивание состава слоев происходит преимущественно через перекристаллизацию  $Ti_3Al$  в  $TiAl$ . В системе с 66,7% масс. Al доминирующим будет образование  $TiAl_3$  до полного расходования титана. Таким образом, конечная структура зависит от исходного соотношения компонентов в реакционной смеси.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что для системы Ti-Al рационально применение метода ВЭМО исходной смеси. Проведение СВС в режиме теплового взрыва позволит обеспечить соблюдение условия  $T_r^{ад} < T_{пл}$  при температуре предварительного нагрева около 900 °С.

## 1.2 Аддитивные технологии производства изделий из алюминидов титана

С начала прошлого десятилетия аддитивные методы производства (АП) стали привлекать все большее внимание металлургов и материаловедов [40, 41, 68]. Возможность создавать детали сложной формы в течение минимального количества технологических операций является весьма привлекательной. Как правило, в настоящий момент детали

сложной формы изготавливают из сферического порошка с использованием как лазерных, так и электронно-лучевых методов аддитивного производства [68].

Развитие аддитивных технологий ограничено сложностью прогнозирования свойств и подбора режимов для новых материалов. Это связано с многофакторностью процесса и зависимостью характеристик от множества параметров [86]. Понимание физических процессов критично для качества изделий, так как при аддитивном производстве металлов происходят такие процессы, как тепло- и массоперенос, плавление, неравновесная кристаллизация и др. [87]. Теплоперенос в порошке лимитируется его теплофизическими свойствами, геометрией частиц и оптическими характеристиками. Последние влияют на проникновение лазерного излучения и теплопередачу в материале, поэтому форма, размер, отражение и поглощение энергии порошком определяют эффективность нагрева лазером. Форма частиц значительно влияет на плотность засыпки: сферические частицы обеспечивают большую плотность, а менее сферичные образуют структуры с крупными порами [86-88]. Важно сохранять морфологию частиц и избегать частиц-сателлитов для снижения вероятности возникновения дефектов.

Распределение частиц по размерам влияет на параметры построения, поэтому фракционный состав должен быть строго регламентирован. Полифракционная смесь из мелких и крупных частиц предпочтительна, так как мелкие частицы плавятся первыми, облегчая плавление крупных. Наличие мелких частиц необходимо для получения беспористых изделий, в виду того, что их наличие повышает теплопроводность порошкового слоя и плотность засыпки [68, 89].

Основываясь на приведенной информации, можно заключить: для изготовления высокоточных деталей с оптимальным расходом материала рекомендуется использовать специально разработанные порошки с определенным химическим составом и частицами сферической формы.

### **1.2.1 Методы изготовления порошков, применимых в АТ**

Известно много технологий и методов, позволяющих получить жаропрочные титановые порошки сферической формы для нужд аддитивного производства. Условно их можно разделить на две основные категории: распыление расплавленного материала под воздействием потока энергоносителя (или газовая атомизация) и центробежное распыление расплавленного материала (также известное как центробежная атомизация). Кроме того, есть и другие, более редкие способы: ультразвуковое распыление, вакуумная атомизация, плазменная сфероидизация, распыление проволоки и др. [90, 91].

К методам распыления расплава относятся индукционная газовая атомизация (IGA), вакуумно-индукционная газовая атомизация (VIGA), индукционная газовая атомизация

электрода (EIGA) и плазменная атомизация. К центробежной атомизации относят методы с вращающимися электродами REP (Rotating Electrode Process) и PREP (Plasma Rotating Electrode Process) [92-93].

Технология индукционного газового распыления (IGA) включает плавление металла в индукционной печи с последующим переносом расплава в ковш с электрошлаковым нагревом. Атомизация осуществляется посредством инертного газа, преимущественно азота, что обуславливает формирование частиц сферической морфологии. Тем не менее, данный метод потенциально сопряжен с риском поверхностного окисления определенных сплавов [94]. VIGA решает проблему окисления, так как используется вакуумная индукционная печь. Весь процесс проходит в закрытой системе, исключая контакт частиц с воздухом [96, 97]. Распыление металла происходит в атомизаторе. Эффективность зависит от баланса расхода материала и газа, при этом минимальный расход первого составляет более 7 кг/мин. По мере роста расхода расширяется фракционный состав порошка. Отмечено, что малый объем тигля (1-3 л) неэффективен для коммерческого производства из-за низкой производительности процесса и низкого выхода годного порошка [96].

Метод EIGA применяется для изготовления порошков различных металлов, включая титан, ниобий, молибден, гафний, цирконий, ванадий, платину, иридий, а также некоторых интерметаллических соединений [26]. Эта технология особенно эффективна при работе с материалами, плавление которых затруднительно в вакуумных условиях с использованием керамических тиглей. Процесс включает в себя индукционное плавление заготовок в форме электродов, их вращение вокруг своей оси и последующее распыление расплавленной массы в потоке газа от кольцевой форсунки [98].

Оборудование EIGA характеризуется сравнительно небольшой производительностью - около 0,5 кг/с. Тем не менее, возможность загрузки нескольких электродов в рамках одного цикла обеспечивает практически непрерывное производство, что позволяет за одну плавку перерабатывать до нескольких десятков килограммов порошка. Альтернативой технологии EIGA является метод плазменной газовой атомизации, который также позволяет получать качественные порошки активных металлов и сплавов в широком диапазоне фракционного состава [26]. В этом случае источником нагрева служит не индуктор, а низкотемпературная плазма. Применение данного метода характерно для сплавов на основе Ti, Mo, Ni, Cr, Co, Ta и других.

Центробежная атомизация реализуется посредством процесса вращающегося электрода (REP), основанного на локальном оплавлении поверхности вращающегося расходоуемого электрода электрической дугой [26, 99]. Данная технология оптимальна для синтеза порошков из реакционноспособных и тугоплавких металлов. Плавление

инициируется на торцевой поверхности электрода вследствие возникновения электрической дуги между вольфрамовым катодом и материалом анода (например, прутки диаметром 12-70 мм).

PREP (Plasma Rotating Electrode Process) – это модификация технологии центробежной атомизации, где плавление металлического прутка осуществляется высокоскоростным потоком ионизированного инертного газа [99]. В этом методе вращающаяся заготовка расплавляется плазмотроном, образуя на торце пленку расплава. Центробежные силы выбрасывают капли расплава, которые кристаллизуются в полете в виде сферических частиц [99, 100]. PREP позволяет получать высокочистые мелкодисперсные сферические порошки. По сравнению с атомизацией инертным газом, частицы PREP обладают более правильной формой и не имеют сателлитов или аморфной оболочки [100]. Несмотря на высокое качество получаемых порошков и перспективность для аддитивных технологий, PREP остается дорогостоящим методом из-за требований к точности обработки и качеству исходного прутка.

Плазменная сфероидизация дисперсных систем различной морфологии рассматривается как один из наиболее универсальных методов получения порошков сферической конфигурации. Данная технология применима к широкому спектру материалов, включая сплавы на основе Ti, Ni, Al, тугоплавкие металлы, их соединения и др. [101]. Сферическая геометрия частиц достигается посредством их плавления в плазменном потоке. Процесс управляется путем модуляции ряда параметров: расхода и композиции плазмообразующего газа, энергетических характеристик плазменного потока, скорости подачи дисперсного материала и его траектории в реакционной зоне. К преимуществам процесса можно отнести высокую технологичность, получение частиц правильной формы, удаление сателлитов, контроль фракционного состава в узком диапазоне [101, 102]. Метод проводят как во время получения порошка, так и в виде отдельной операции с уже готовым порошком. Дополнительные операции по ультразвуковой очистке позволяют избавиться от нежелательной нано-фракции.

### **1.2.2 Основные виды АТ, применяемые для получения изделий из сплавов на основе алюминидов титана**

В настоящее время в аддитивном производстве (АП) широко применяются такие методы, как селективное электронно-лучевое плавление и селективное лазерное сплавление (СЛС). Эти технологии успешно опробованы для создания изделий из сплавов на основе TiAl [103]. Более того, различные аддитивные технологии, включая СЭЛС, СЛС и лазерное осаждение металлов (LMD), продемонстрировали свою эффективность в изготовлении лопаток турбин низкого давления (ТНД) из TiAl [26, 68, 103].



Высокие энергии из-за термического воздействия во время аддитивного производства приводят к сложным фазовым превращениям в сплавах на основе алюминидов титана. Из-за температурного градиента столбчатые зерна с полностью пластинчатой микроструктурой образуются первыми в процессе кристаллизации. Исследователями было выявлено, что многократные термические циклы в области существования  $\alpha + \gamma$  фаз влияют на микроструктуру сплава, где конечная микроструктура характеризуется сочетанием областей с различной морфологией зерен, включая участки с преимущественно столбчатыми и равноосными зернами, а также присутствием массивных  $\gamma$ -фаз ( $\gamma_m$ ) на границах зерен [104-106]. Полученные сплавы на основе TiAl имеют высокую прочность при растяжении при комнатной температуре и при высоких температурах ( $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) –  $545 \pm 9$  и  $471 \pm 37$  МПа с относительным удлинением  $1,50 \pm 0,47\%$  и  $1,50 \pm 0,45\%$  соответственно. При обеих температурах образцы разрушаются в области столбчатых зерен. Моделирование методом молекулярной динамики показывает, что граница раздела между  $\alpha_2$  и  $\gamma_m$  является самой слабой, особенно в случае полукогерентных границ раздела, где высока вероятность зарождения трещин. Хотя области равноосных зерен содержат несколько границ раздела  $\gamma_m - \alpha_2$ , образцы по-прежнему разрушаются преимущественно в местах с высокой концентрацией столбчатых зерен из-за увеличения трещин, вызванного отсутствием преимущественной ориентации ламелей  $\alpha_2 + \gamma$  и сравнительно хорошей пластичностью  $\gamma_m$ -фаз [107,108].

Из-за быстрой кристаллизации во время лазерного выращивания микроструктура сплава, полученного методами АП, достаточно однородна, что обеспечивает повышение механических свойств сплавов [68]. Однако тонкая микроструктура не всегда приводит к росту механических свойств. Например, мелкодисперсная структура может ухудшить сопротивление высокотемпературной ползучести. Так, в системе Ti-Al высокая скорость кристаллизации приводит к накоплению избыточных напряжений, которые могут приводить к растрескиванию материала еще на стадии построения, что можно нивелировать предварительным подогревом платформы.

Известно, что перитектические реакции при кристаллизации сплавов TiAl затрудняют прогнозирование получаемой микроструктуры. Изменения в составе, скорости охлаждения и виде термической обработки влияют на протекание фазовых превращений, приводят к заметным изменениям микроструктуры сплавов на основе TiAl, полученных с помощью различных аддитивных методов [41, 90]. Например, в сплавах Ti-48Al-2Cr-2Nb, полученных с использованием СЭЛС, во время термоциклирования образуются чередующиеся дуплексные мелкозернистые слои и более крупные слои  $\gamma$ -фазы. Кроме того, термические слои образуются в сплавах  $\gamma$ -TiAl при дуговой сварке.

Термические циклы во время точечного энергетического воздействия приводят к образованию повторяющихся пакетов дуплексных и почти пластинчатых микроструктур в сплавах Ti-47Al-2Cr-2V [109]. Сплавы TiAl, полученные методом СЛС, в основном имеют равноосные зерна различных размеров [110].

Попытки получить  $\gamma$ -TiAl с помощью аддитивных технологий в основном осуществляются по технологии СЭЛС. Можно продемонстрировать, что СЭЛС подходит для производства компонентов  $\gamma$ -TiAl; однако в некоторых исследованиях сообщается о значительных потерях материала, снижении качества поверхности изделия и неоднородном распределении алюминия [103, 111].

Преимущества СЭЛС по сравнению с СЛС заключаются в более высокой эффективности, более высоких скоростях затвердевания и высоких температурах предварительного нагрева (например, 1050 °C) и, как следствие, меньшем накоплении напряжений и низком содержании кислорода из-за высокого вакуума. Однако лазерные технологии станут выгодны, когда масштабирование и промышленная автоматизация станут решающим вопросом для дальнейшего развития [68, 96].

Селективное лазерное сплавление (СЛС) нашло широкое применение в аэрокосмической отрасли для производства компонентов из различных материалов, включая стали, титановые сплавы и никелевые суперсплавы, что сделало СЛС пионером среди аддитивных технологий в производстве критически важных деталей реактивных двигателей. Тем не менее, несмотря на успехи в других областях, эффективность СЛС для изготовления изделий из сплавов  $\gamma$ -TiAl пока до конца не подтверждена [68].

Первые попытки применения СЛС для сплава 4822 в 2011 году не увенчались успехом, так как в конечном изделии присутствовало множество трещин [112]. Применение высоких скоростей сканирования привело к нестабильности расплавленной зоны, что после затвердевания вызвало образование новых трещин. Несмотря на попытки оптимизации параметров процесса, полностью устранить растрескивание не удалось.

В исследовании [113] того же сплава от 2014 года эксперименты проводили в аргоновой среде с варьированием мощности лазера от 50 до 250 Вт и скорости сканирования до 2100 мм/с. В результате было выявлено, что низкая мощность и скорость сканирования приводят к значительному растрескиванию из-за быстрого охлаждения при кристаллизации. Изготовленные СЛС-образцы обладали плотностью около 99% с мелкозернистой, почти пластинчатой  $\beta$ -микроструктурой. По результатам были определены оптимальные параметры СЛС: 100 Вт и 50 мм/с для объема, 175 Вт и 1000 мм/с для контура, с шагом сканирования 0,3 мм. При этом прочность при сжатии оказалась сопоставимой с литыми образцами. Неоднородность микроструктуры

(Рисунок 1.5 а) после неравномерного охлаждения была устранена двухступенчатой термообработкой (1230 °С и 950 °С), что привело к формированию однородной дуплексной структуры из  $\beta$  и  $\alpha_2$  зерен с  $\gamma$ -ламелями (Рисунок 1.5 б) [113].

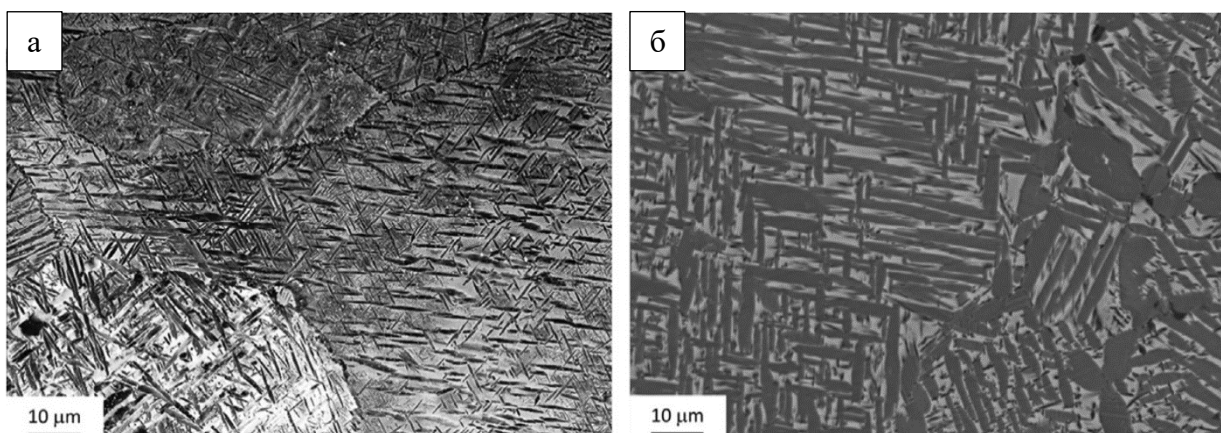


Рисунок 1.5 – Микроструктура образца сплава 4822: (а) после СЛС и (б) термической обработки при 950 °С [113]

В исследованиях [114,115] сплава TNM-B1 были изучены микроструктура и его свойства при растяжении. Образцы с относительной плотностью 99% можно было получить при подводимой энергии лазера выше 55 Дж/мм. Потери Al указывали на значительный перегрев материала. При высоких значениях плотности энергии ( $>250$  Дж/мм<sup>3</sup>) наблюдалось формирование ламеллярной микроструктуры, состоящей из  $\alpha_2$ -фазы в  $\beta$ /B2 матрице (Рисунок 1.6). Средние значения (100-110 Дж/мм<sup>3</sup>) индуцировали образование морфологически схожих структур, но с более комплексной  $\alpha_2/\gamma$  субструктурой. Для низких плотностей энергии (60 Дж/мм<sup>3</sup>) характерны стали ультратонкие пластинчатые  $\alpha_2/\gamma$ -сферические колонии с  $\beta$ /B2 и  $\gamma$ -зернами в субмикронном диапазоне на границах колоний. Более того, микроструктура образцов, изготовленных при предварительном нагреве до  $T_{\text{пн}}=1000$  °С, была грубее, чем у образцов, изготовленных при  $T_{\text{пн}}=800$  °С.

Исследования СЛС-изделий из сплава Ti-45Al-2Cr-5Nb показали, что более высокая скорость сканирования (500–800 мм/с) приводит к формированию мелкозернистой структуры с увеличенной долей  $\gamma$ - и B2-фаз, при этом твердость изделий растет с увеличением температуры предварительного нагрева, а прочность на сжатие превышала 1000 МПа [116, 117]. Однако исследования прочности на растяжение аналога выявили значительный разброс значений. Так, после ГИП (1200 °С, 200 МПа, 4 ч) предел прочности на растяжение сплава TNM-B1 варьировался в диапазоне от 400 до 900 МПа. Низкая пластичность объясняется наличием оксидных фаз и остаточных дефектов после СЛС и ГИП. При 850 °С предел прочности на растяжение составил 541-545 МПа [115].

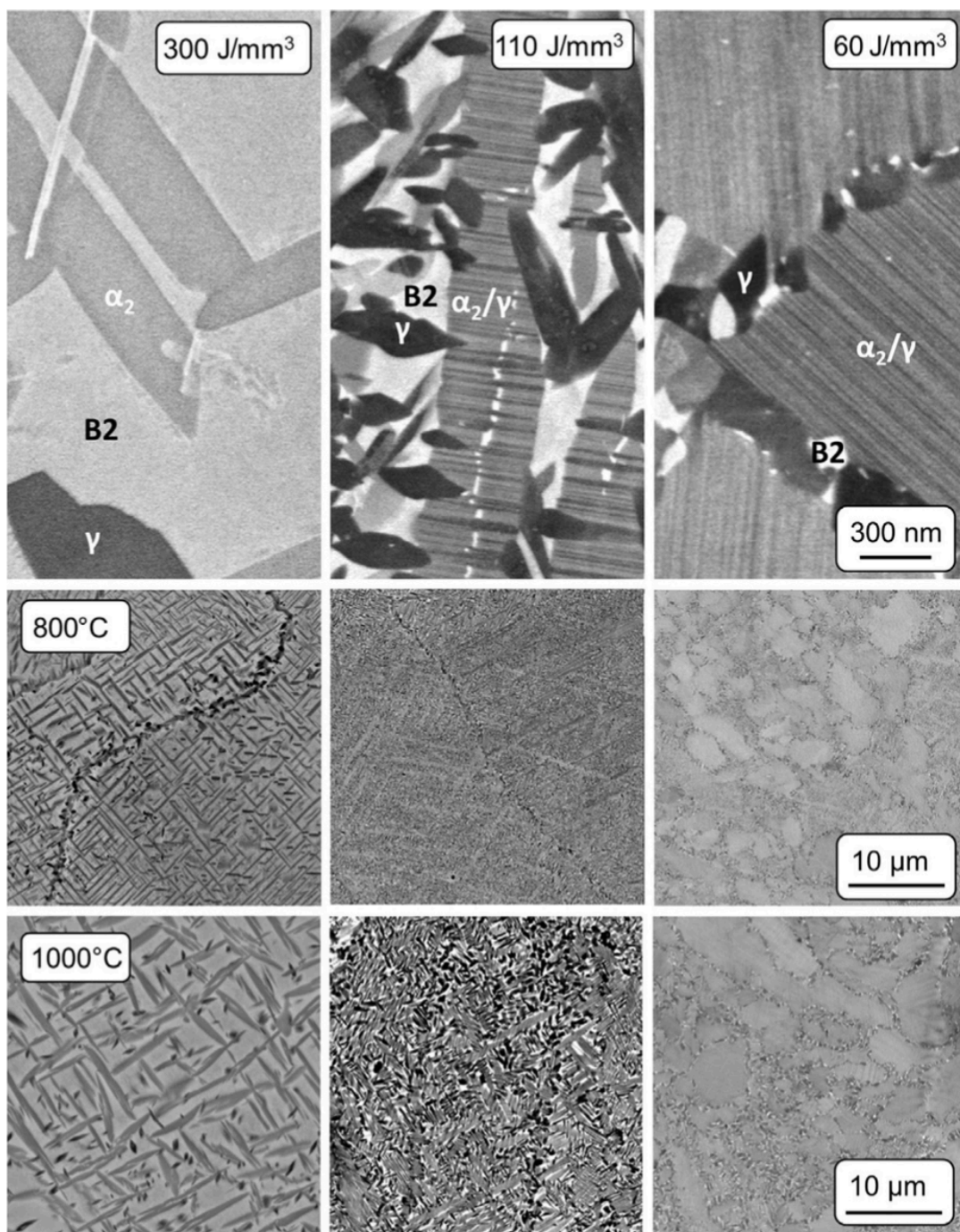


Рисунок 1.6 – Структуры, полученные при температуре предварительного нагрева в 800 °С (верхний ряд и средний ряд) и 1000 °С (нижний ряд) [89]

Общие проблемы аддитивного производства также являются актуальными для сплавов на основе TiAl, которые демонстрируют пониженную устойчивость деформации и, следовательно, повышенную чувствительность к химическим, микроструктурным, технологическим изменениям и сбоям в обслуживании, что чаще всего можно устранить с помощью последующей пост-обработки. Испарение и неравномерное распределение Al после АП также приводит к нестабильности механических свойств. Вот почему контроль процесса АП более важен при изготовлении компонентов из сплавов на основе TiAl.

Чтобы обеспечить стабильность процессов, необходимо разработать высокоточный технологический процесс, на который не будет влиять геометрия или размер изделий. Кроме того, необходимо разработать методики проектирования изделий из TiAl при аддитивном производстве. На этапе реализации не должно возникать никаких непредвиденных технических проблем, касающихся аддитивного производства или поведения сплава, устранение которых может стать очень дорогостоящим процессом. Сложность геометрии детали, а также необходимость постобработки, имеют решающее значение для экономической целесообразности применения методов АП.

### **1.3 Методы постобработки изделий**

Существует несколько подходов для улучшения механических свойств и состояния поверхности изделий. Горячая обработка давлением позволяет получить нужный тип структуры, а также увеличить плотность и прочность материала, устранить остаточную пористость и устранить дефекты. Последующая термическая обработка позволяет изменить тип структуры и улучшить механические свойства материала, такие как прочность и твердость. Выбор конкретного подхода зависит от требований к материалу и его назначению.

#### **1.3.1 Горячее изостатическое прессование**

Интеграция процесса горячего изостатического прессования (ГИП) в производственный цикл изделий, изготовленных аддитивными методами (СЭЛС, СЛС), является общепризнанным международным стандартом для оптимизации надежности и эксплуатационных характеристик консолидированного материала [23, 118]. Сущностью процесс ГИП заключается в нагреве материала до температур, соответствующих режиму термообработки, с последующей выдержкой при повышенном давлении в течение определенного временного интервала. Посредством варьирования температуры, давления и времени обработки можно значительно улучшить функциональные свойства получаемых изделий и устранить остаточные поверхностные дефекты структуры, образовавшиеся после построения [118, 119].

Применение ГИП не только способствует релаксации термических напряжений, возникающих в процессе изготовления, но также обеспечивает гомогенизацию микроструктуры и повышение плотности материала. Эти результаты достигаются посредством бескапсульного метода, что позволяет избежать сложного этапа проектирования и изготовления капсулы, тем самым снижая стоимость постобработки и сокращая подготовительные работы [118].

### 1.3.2 Термическая обработка

Фундаментальная задача термической обработки (ТО) заключается в модификации структуры материала с целью достижения заданного комплекса физико-механических свойств.

Процесс ТО представляет собой контролируемое температурное воздействие на материал, включающее нагрев до определенной температуры с последующим охлаждением, в ходе которого происходят целенаправленные трансформации в микроструктуре материала. Для инициирования требуемых изменений свойств материала необходимо, чтобы в сплаве в процессе нагрева, изотермической выдержки и/или охлаждения произошли структурные преобразования. В случае СЛС изделий должно произойти формирование требуемого фазового состава, который будет способствовать улучшению механических и эксплуатационных свойств. Существенным аспектом является то, что индуцированные изменения свойств материала должны носить необратимый характер [120].

### 1.3 Выводы по Главе 1

На основании литературного обзора была сформулирована цель работы, заключающейся в разработке порошковой технологии получения новых интерметаллидных сплавов на основе  $\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}$ , оптимизация режимов получения сферических порошков из него и применение в технологии селективного лазерного сплавления (СЛС).

Для исследований в качестве основного был выбран сплав 4-ого поколения TNM-B1, характеризующийся рабочими температурами выше 750 °С. Таким образом, были поставлены следующие научно-технические задачи:

- разработать технологию получения нового модифицированного сплава типа TNM-B1 из элементных порошков, включающей высокоэнергетическую механическую обработку (ВЭМО) и элементный синтез в режиме объемного горения;
- по разработанной технологии провести оптимизацию режимов смешивания и изучить их влияние на однородность состава и микроструктуры продуктов синтеза;
- исследовать влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства сплава TNM-B1 после консолидации;
- провести сравнительные испытания на жаростойкость сплавов TNM-B1 с различными модифицирующими добавками;
- сравнить прочностные свойства и определить деформационные механизмы исходного сплава TNM-B1 с модифицированным;

- получить узкофракционные сферические порошки из модифицированного сплава TNM-B1;
- применить разработанный сплав в технологиях ГИП, СЛС и получения композитов на его основе;
- по оптимизированным режимам СЛС получить модельные образцы изделий.

## ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы

Для получения сплава по комбинированной технологии ВЭМО и СВС из элементов использовали высокочистые порошки титана, гидрида титана, алюминия, ниобия, молибдена, бора в качестве основных компонентов (ОК) и порошки оксида иттрия, углерода и кремния в качестве модифицирующих добавок (МД). Химический состав соответствует сплаву TNM-B1, характеристика исходных материалов представлена в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Характеристика исходных компонентов

Элемент/ Оксид		Марка	Размер частиц, мкм	ГОСТ / ТУ	Химический состав, %
ОК	Ti	ПТОМ-1	15-20	ТУ 14-22-57-92	99,00
	Al	ПА-4	10	ГОСТ 6058	98,00
	Nb	НБП-3А	< 40	ГОСТ 26252	99,97
	Mo	ПМ-99,95	5	ТУ 14-22-160-2002	99,95
	B	Б-99А	0,2	ТУ 1-92-154-90	99,00
МД	C	П804-Т	< 0,2	ТУ 38-1154-88	98,00
	Si	Кр00	< 63	ГОСТ 19658	98,50
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ИТО-И	< 1	ТУ 48-4-524-90	99,95

### 2.2 Высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО)

Процесс ВЭМО из элементов ОК и МД проводили в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) модели Активатор-4М («Активатор», Россия) в герметичных барабанах из нержавеющей стали объемом 1 литр в среде аргона (Рисунок 2.1). Суммарная масса загрузки навесок исходных компонентов на 1 барабан ПЦМ в независимости от состава получаемой смеси составляла 250 г. Ускорение планетарного диска составляло 90g, а продолжительность ВЭМО 10-60 мин. Добавление алюминия проводили отдельно с помощью шаровой вращающейся мельницы (ШВМ) в течение не менее 2 часов.





Рисунок 2.1 – Планетарно-центробежная мельница «Активатор-4М»

### 2.3 Формование реакционной смеси

Формование заготовок из реакционных смесей после ВЭМО проводили на гидравлическом прессе Lab Ecom 600 в стальной цилиндрической пресс-форме для холодного прессования диаметром 25 мм. Формование заготовок из реакционных смесей проводили при манометрическом давлении 35 МПа, которое обеспечивало получение формовок с относительной плотностью 55-60 %. Время выдержки под давлением составило 10 с. По окончании формования полученные заготовки выпрессовывали из матрицы пресс-формы в направлении, обратном направлению приложения нагрузки при формовании.

### 2.4 СВС в режиме объемного горения

Синтез сформованных заготовок осуществляли методом СВС в режиме объемного горения с использованием проходной трубчатой печи диаметром 50 мм и длиной рабочей зоны 300 мм (Рисунок 2.2).

Перед проведением синтеза сформованные заготовки последовательно устанавливают в керамические лодочки в количестве по 3 штуки в каждую. Суммарная масса загрузки заготовок в одной лодочке составляла ~80 г. Для предотвращения химического взаимодействия брикетов с атмосферными газами в печь подавали аргон с расходом 1 мл/мин. Продолжительность изотермической выдержки заготовок в рабочей зоне печи при температуре 900 °С составляла 30 мин. Охлаждение заготовок в виде пористых СВС-спеков осуществляли в водоохлаждаемой зоне трубчатой печи в течение не менее 20 мин после окончания изотермической выдержки.



Рисунок 2.2 – Внешний вид трубчатой печи для проведения СВС в режиме объемного горения

## 2.5 Измельчение спеков

После зачистки СВС-спеки измельчали в щековой дробилке VEB LKS5 (Schwermaschinenbau, Германия) до крупнозернистой фракции с размером частиц менее 1 мм в течение 3-6 циклов. Размол крупнозернистой фракции СВС-порошка с размером частиц менее 1 мм, полученных после дробления, осуществляли в ПЦМ «Активатор-4М» до получения годной фракции 10-65 мкм. Процесс осуществляется в четырех барабанах одновременно из расчета 250 г порошка на барабан с возможностью использования меньшего количества при соблюдении баланса масс (допустимая разница  $\leq 1$  г).

Измельчение проводили в среде гексана (12,5 г на барабан) с использованием стальных шаров ШХ15 диаметром 6-10 мм. Соотношение массы порошка к массе шаров - 1:6, длительность процесса – 40 секунд при частоте вращения 40 Гц.

## 2.6 Классификация порошков

Для выделения целевой фракции СВС-порошка осуществляли его классификацию с использованием воздушного классификатора марки «Гольф-3» (GeFest, г. Санкт-Петербург). При классификации порошка использовали три емкости. Процесс проходит в два этапа:

- на скорости 20 Гц отбиралась фракцию  $\geq 10$  мкм в первую емкость; повтор операции проводили не менее 4 раз для избежания слипания частиц.

- на 10 Гц отделяли частицы  $>63$  мкм в первую емкость, а целевую фракцию 10-63 мкм - во вторую и третью.

Целевым продуктом на данном этапе классификации являлась годная фракция СВС-порошка с размером частиц менее 63 мкм и более 10 мкм ( $-63+10$  мкм), содержание которой в общей массе СВС-порошка составляла до 75 %.

## 2.7 Плазменная сфероидизация

Оптимизацию режимов обработки в термической плазме электродугового разряда проводили на установке плазменной сфероидизации металлических порошков производства ИМЕТ РАН [145]. Классифицированные порошки сфероидизировали в потоке термической плазмы на электродуговой установке постоянного тока. Подача порошка в плазменную струю происходила под углом  $45^\circ$ , обработанный порошок на выходе выдувался из плазмотрона газом-носителем. Параметры процесса сфероидизации микропорошков в потоке тепловой плазмы представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры процесса сфероидизации микропорошков в потоке тепловой плазмы, генерируемой плазмотроном постоянного тока

Параметр	Значение
Мощность плазмотрона ( $N_{пл}$ ), кВт	25
Плазмообразующие газы	Ar, N <sub>2</sub> ; Ar+H <sub>2</sub>
Расход плазмообразующего газа ( $G_{пл.г}$ ), м <sup>3</sup> /ч	$2 \div 2,16$
Энтальпия потока плазмы ( $I_{пл}$ ), кВтч/м <sup>3</sup>	$2 \div 3,9$
Расход прекурсора ( $G_{пор}$ ), кг/ч	$0,6 \div 2,4$
Расход транспортирующего газа ( $G_{тр.г}$ ) (Ar), м <sup>3</sup> /ч	0,5

Струя плазмы была направлена вертикально вниз в камеру плазменной обработки диаметром 200 мм и длиной 600 мм с последующим выходом газодисперсионного потока в циклон и рукавный фильтр. Все части установки, нагреваемые дугowym разрядом и плазменной струей, охлаждались проточной водой. Установка позволяла осуществлять предварительную откачку рабочего пространства и включала замкнутую систему циркуляции рабочего газа; очистка газа осуществлялась с помощью специального фильтра.

Полученный порошок оседал на коническом днище камеры плазменной обработки, частично отделялся в рукавном фильтре циклона и накапливался в приемных бункерах целевого продукта, который выгружался без контакта с воздухом. Очистку готового

сферического порошка от некондиционной нанофракции проводили с помощью ультразвукового диспергатора UP50H.

## 2.8 Селективное лазерное сплавление

СЛС проводили на установке SLM 280HL (SLM Solution, Германия), показанной на Рисунке 2.3. Оптимизацию режимов СЛС проводили на одиночных треках и объемных образцах 8x8x8, 10x10x10 и 18x18x12 мм. Сканирование проводили под 90° по стратегии «шахматная доска» с углом поворота 20°.

Контроль и оптимизацию процесса СЛС осуществляли за счет варьирования скорости сканирования, интервала сканирования и мощности.



Рисунок 2.3 – Установка селективного лазерного сплавления SLM 280HL

Подбор оптимальных диапазонов основных параметров лазерного синтеза проводился с учетом минимальной объемной плотности энергии лазера (VED), необходимой для плавления слоя порошка заданной толщины по следующей формуле (1):

$$VED = P / v \cdot h \cdot t \cdot d, \text{ Дж/мм}^3 \quad (1)$$

где  $P$  – мощность лазера [Вт],

$v$  – скорость сканирования [мм/с],

$h$  – интервал сканирования, [мм],

$t$  – толщина порошкового слоя [мм],

$d$  – диаметр лазерного луча [мм].

## 2.9 Измерение текучести и насыпной плотности

Контроль текучести сферических СВС-порошков осуществляли согласно ГОСТ 20899 с использованием калиброванной воронки Холла на пробах массой по  $50 \pm 0,5$  г. Контроль насыпной плотности сферических СВС-порошков проводили по ГОСТ 19440 с диаметром отверстия 2,5 мм и цилиндрической емкости объемом  $25 \pm 0,05$  см<sup>3</sup> [151,152].

## 2.10 Измерение гранулометрического состава порошка

Гранулометрический состава порошков проводили на отобранных пробах методом дифракции лазерного луча в жидкости на приборе типа ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Dr.FRITSCH, Германия), представленном на Рисунке 2.4. Масса одной пробы составляла  $1,5 \pm 0,5$  г; измерения проводили в соответствии с ГОСТ Р 8.777 в автоматическом режиме.



Рисунок 2.4 – Установка анализатора частиц «ANALYSETTE 22 MicroTec plus»

## 2.11 Горячее прессование

С целью получения компактных образцов и модельных композитов использовали установку горячего прессования DSP-515 SA (Fritsch GmbH, Германия) в условиях низкого вакуума. Консолидированные образцы получали при температурах 1000-1300 °С в течение 10-60 минут и при скорости нагрева 10 °С/мин.

## **2.12 Горячее изостатическое прессование**

Синтезированные порошки консолидировали методом горячего изостатического прессования на газостате марки HIRP-70/150-200-1300 (ABRA AG, Швейцария). Порошок предварительно засыпали в формообразующую оснастку (цилиндрические капсулы из титана марки BT1-0) и отжигали в вакууме при 1030 °C в течение 1 ч. ГИП проводили при температуре изотермической выдержки 1250 °C и давлении 160 МПа. Передающей давление средой служил аргон технической чистоты. Материал капсул удаляли методом электроэрозионной обработки на установке GX-320L (CHMER EDM, Тайвань) с целью подготовки материала под структурные исследования и механические испытания.

## **2.13 Термическая обработка**

Для исследований по изучению эволюции структуры и трансформации глобулярной структуры сплава после операций ГИП в ламеллярную проводили термическую обработку (ТО). ТО осуществляли в вакуумной печи ВСл-16-22-У («ВакЭТО», Россия). Обработку объемных образцов проводили при температуре 1380 °C в течение 2 часов при низком вакууме.

## **2.14 Анализ содержания примесей кислорода и азота**

Контроль содержания газовых примесей (кислород, азот) осуществляли на пробах порошкового материала с использованием анализаторов кислорода и азота TC-600 компании LECO (США) по стандартной методике восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа (гелий) в печи сопротивления. Для определения содержания каждого из указанных газов масса одной пробы составляла  $1,0 \pm 0,5$  г.

## **2.15 Рентгеноструктурный фазовый анализ**

Для контроля фазового состава, получения сведений о кристаллической структуре и объемном соотношении в исследуемых жаропрочных сплавах применяли метод рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия), согласно стандарту ASTM C1365-18. Обработка результатов измерений проводилась автоматически с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA.



## **2.16 Сканирующая электронная микроскопия**

Структурные исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа марки S-3400N (Hitachi High-Technology Corp., Япония), оснащенного приспособлением для осуществления микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) NORAN System 7 X-ray Microanalysis System (Thermo Scientific, США). Микроскоп обладает пространственным разрешением порядка 100 нм. Генерация первичного электронного пучка осуществляется посредством термоэмиссии из вольфрамового катода с последующим ускорением в диапазоне энергий от 0,2 до 30 кэВ в электростатическом поле. Формирование изображения производилось путем детектирования интенсивности потока обратнорассеянных и вторичных электронов при энергии первичных электронов 15 кэВ, диапазон увеличений составлял  $10^2$ – $10^4$  крат.

## **2.17 Просвечивающая электронная микроскопия**

Для анализа микроструктуры образцов с высоким разрешением применялся просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM-2100 производства Jeol (Япония). Данный метод важен с точки зрения изучения структуры, так как позволяет исследовать тонкие образцы при высоких разрешениях с помощью пучка электронов, формируя изображение в результате взаимодействия проходящих через образец электронов.

Для выявления особенностей микроструктуры образцов, таких как наличие дефектов кристаллической структуры, границ сопряжения нескольких фаз и определения межплоскостных расстояний, применяли метод ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ-ВР) и электронной дифракции (SAED) с использованием специализированного держателя Gatan 654 Straining In-Situ Holders (Gatan, Inc., USA) для получения информации о симметрии кристаллической решетки и дефектах структуры.

Подготовка образцов для ПЭМ-исследований включала изготовление дискообразных фольг ( $d=3$  мм,  $h=50$  мкм) посредством механического шлифования на абразивной бумаге дисперсностью 5-10 мкм. Финальное утонение фольг осуществлялось методом двустороннего ионного травления на установке PIPS II System (Gatan Inc., США).

## **2.18 Исследование кинетики окисления**

Испытания на жаростойкость проводили в соответствии с ГОСТ 6130-71 с использованием муфельной электропечи марки SNOL7,2/1200 (Россия). Жаростойкость исследуемых образцов с МД оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов (Рисунок 2.5). Образцы представляли собой цилиндры сечением  $10 \times 10$  мм и толщиной 5 мм

с предварительно отшлифованными гранями. Исследования проводили при температурах 800 и 1100 °С. Продолжительность эксперимента составляла 30 часов. Контроль изменения массы образцов осуществлялся после изотермической выдержки в 15, 30, 45 и 60 минут, 2, 3, 4 и 5 часов, далее – каждые 5 часов.

Для оценки удельного изменения массы экспериментальные кривые были аппроксимированы степенной функцией (2):

$$\Delta M^n = k \cdot t \quad (2)$$

где  $\Delta M$  – удельный прирост массы (г/см<sup>2</sup>),  $n$  – показатель степенного закона,  $k$  – константа скорости окисления,  $t$  – продолжительность процесса.

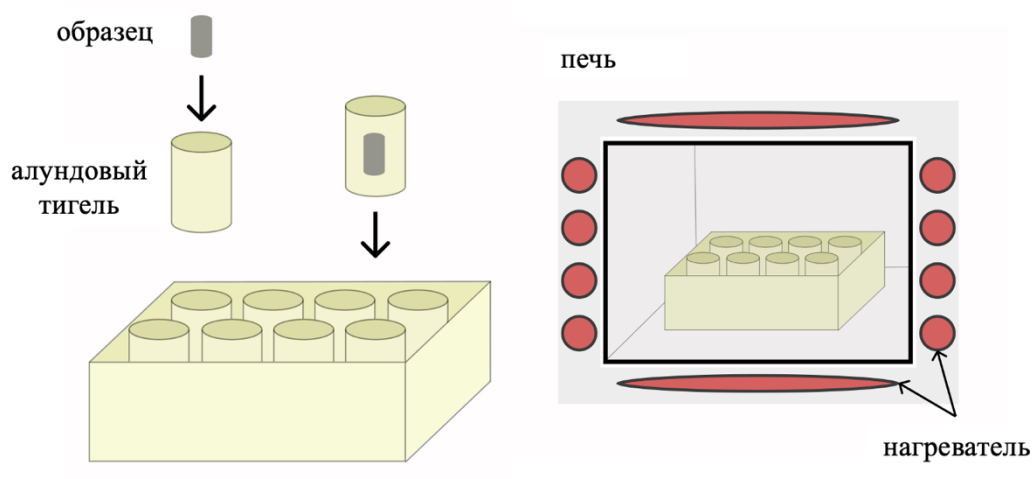


Рисунок 2.5 – Схематическое изображение оборудования для испытания на жаростойкость

## 2.19 Механические испытания

Механические испытания осуществляли с помощью универсальной установки LF-100KN (PTM walter+bai AG, Швейцария) на цилиндрических образцах с геометрическими размерами Ø6×9 мм. Последующий контроль процесса испытаний и обработку результатов проводили с помощью ПО Digiwin 2000-EDC120.

## 2.20 Термомеханические испытания

Термомеханические испытания по методу одноосного сжатия осуществляли на комплексе Gleeble System 3800 (Dynamic Systems Inc., USA). Механические испытания



проводились одноосным сжатием образцов  $\varnothing 6 \times 9$  мм в диапазоне 600-1100°C с последующим определением пределов прочности, упругости, пропорциональности и модуля упругости материала.

## **2.21 Обработка результатов**

С целью предварительной обработки и фильтрации первичных данных использовались библиотеки pandas и numpy языка Python, что позволило эффективно очистить данные от выбросов, заполнить пропущенные значения и привести переменные к нужным форматам. Для последующего анализа и визуализации были применены функции библиотек matplotlib и seaborn, которые обеспечили создание информативных графиков и диаграмм, наглядно представляющих результаты исследования.

## ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ ТИПА TNM-B1

### 3.1 Оптимизация технологии получения сплава TNM-B, модифицированного наночастицами

Для получения многокомпонентных порошковых смесей для сплава TNM-B1 с модифицирующими добавками C, Si,  $Y_2O_3$  было выбрано несколько схем зашихтовки. Выбор стратегии необходим для получения продукта с равномерным распределением всех легирующих элементов в объеме и низким содержанием примесного кислорода.

Условия получения необходимых смесей были следующими:

- смешивание всех компонентов одновременно в планетарной центробежной мельнице.
- получение в ПЦМ лигатуры Al-Nb-Mo-B с последующей дошихтовкой титаном и алюминием в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ)
- получение в ПЦМ лигатуры Ti-Nb-Mo-B с последующей дошихтовкой алюминием в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ)
- частичное замещение титана в смеси на его гидрид  $TiH_2$  и смешивание согласно одной из вышеперечисленных схем.

Согласно схеме 1 возможно получение гомогенной по структуре порошковой смеси за минимальное время и за 1 операцию. По 2 схеме предполагалось получение более однородного распределения ниобия и молибдена путем синтеза в ПЦМ интерметаллидных соединений на их основе  $Nb_2Al$ ,  $NbAl_3$ ,  $AlMo_3$ . Данная задача являлась крайне важной, так как эти добавки вводились в малых концентрациях и (в случае ниобия) размер частиц исходного порошка был достаточно велик (около 40 мкм). При интенсивной обработке данной порошковой смеси в ПЦМ будет происходить измельчение частиц до субмикронного состояния, что характерно для твердых и хрупких материалов. При последующей дошихтовке титаном и алюминием и обработке в ПЦМ распределение ниобий- и молибденсодержащих фаз будет равномерным.

Схема 3 подразумевает смешивание в высокоэнергетическом режиме в ПЦМ всех компонентов кроме алюминия. Алюминий вводится позднее с помощью ШВМ для того, чтобы минимизировать его удельную поверхность и уменьшить количество растворенного кислорода и препятствовать образованию оксида  $Al_2O_3$ . Низкое содержание кислорода является крайне важным требованием к сплавам на основе Ti-Al, так как его наличие (особенно в растворенном состоянии) снижает механические свойства.

Уменьшение содержания растворенного кислорода также является целью частичного замещения титана в смеси на его гидрид  $TiH_2$  (схема 4). Данное соединение является термически нестабильным, и в диапазоне температур 450-750 °С оно диссоциирует на металлический титан и газообразный водород. Выделяющийся водород может восстанавливать пленки оксидов и субоксидов на поверхности частиц титана, ниобия и молибдена и, таким образом, уменьшить итоговое содержание кислорода в продукте. Кроме того, гидрид титана в отличие от металлического титана является хрупким материалом и достичь его равномерного распределения в порошковой смеси можно при меньшей продолжительности обработки в ПЦМ.

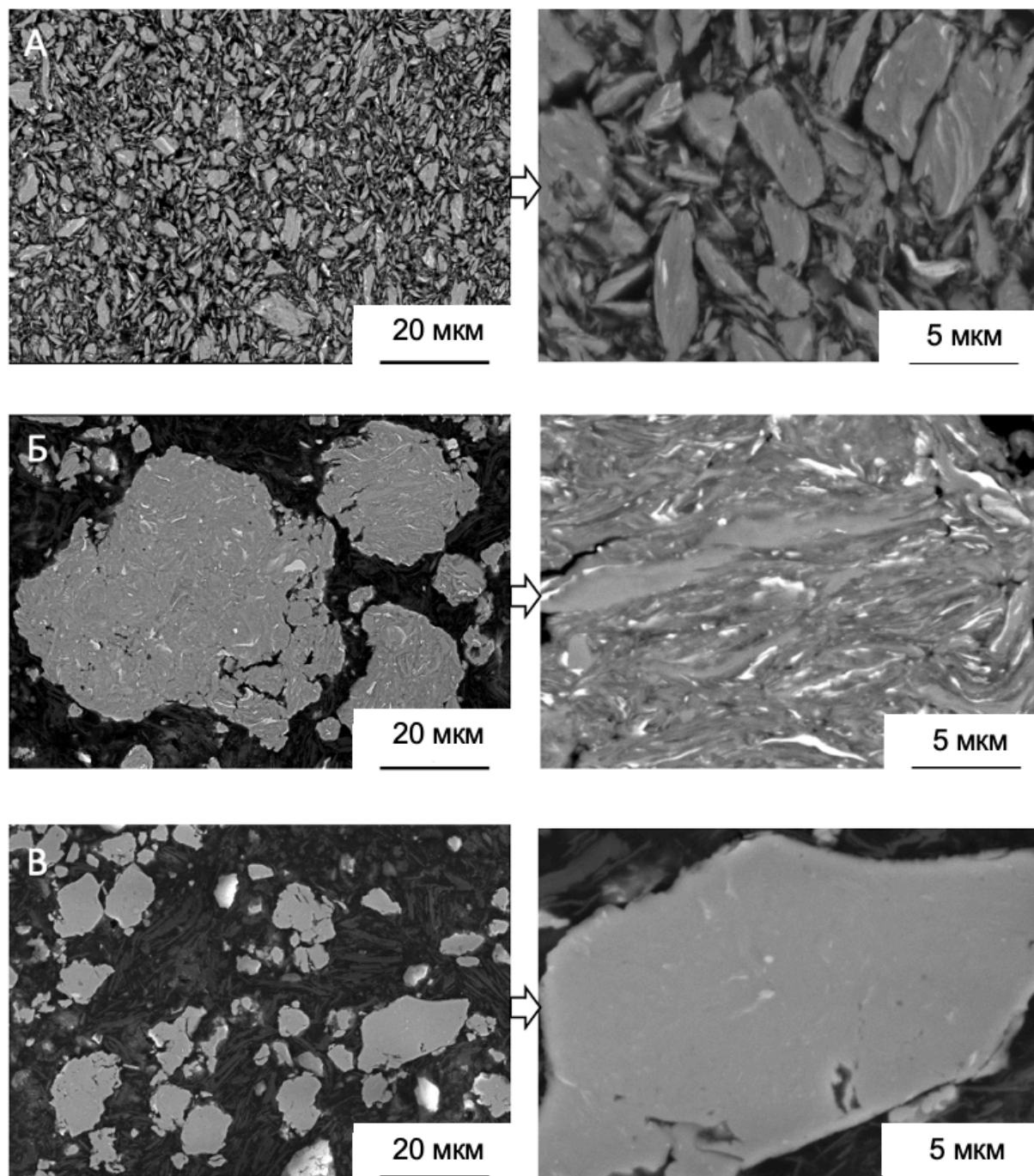
Отработку процессов смешивания порошков в ПЦМ проводили на порошковой смеси Ti-Al-Nb-Mo-W (схема 1). Приготовление смесей осуществляли в ПЦМ «Активатор-2s» в следующем режиме: скорость вращения барабанов 694 об/мин, соотношение масс размольных тел и порошка – 15:1, продолжительность обработки 10-60 минут.

На Рисунке 3.1 представлены микроструктуры порошковых гранул, полученных после обработки в ПЦМ с различной продолжительностью. Основу сплава составляют пластичные металлы – титан и алюминий. Даже при минимальной продолжительности обработки смесей в результате интенсивной пластической деформации образуются достаточно плотные агломераты частиц (Рисунок 3.1а). Внутри данных агломератов все основные компоненты располагаются в виде чередующихся слоев толщиной от 0,1 до 3 мкм. Данный режим обработки не обеспечивает образования новых интерметаллидных фаз, что подтверждено при анализе рентгенограмм порошка (присутствуют только пики исходных металлов  $\alpha$ -Ti, Al, Nb и Mo) [76].

С увеличением продолжительности обработки в ПЦМ до 30 минут микроструктура композиционных гранул принимает сложный вид (Рисунок 3.1б). Слои металлических компонентов ориентированы более хаотично, что связано с более интенсивным воздействием размольных тел в различных направлениях. При данных режимах обработки обнаружено формирование небольшого количества интерметаллидной фазы  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (Рисунок 3.2, Таблица 3.1) [76]. Сильное деформационное упрочнение приводит к уменьшению пластичности и измельчению порошковых гранул.

Наиболее однородной структурой обладают гранулы, полученные при обработке в ПЦМ в течение 60 минут (Рисунок 3.1в). Титан и алюминий равномерно распределены друг в друге и представлены как в виде твердого раствора, так и интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al. При этом ниобий и молибден в структуре гранул по-прежнему присутствуют в виде самостоятельных зерен и фаз [76]. Сложность растворения данных компонентов в титане или алюминии обусловлена отличиями в кристаллическом строении (ОЦК-решетка у Nb и Mo, ГЦК-

решетка у алюминия, ГПУ-решетка у титана), а также их высокой твердостью и низкой пластичностью, из-за чего затруднено протекание процессов пластической деформации.



а – 10 мин; б – 30 мин; в – 60 мин.

Рисунок 3.1 – Микроструктуры порошковых гранул в реакционной смеси состава TNM-B1 после различной продолжительности ВЭМО

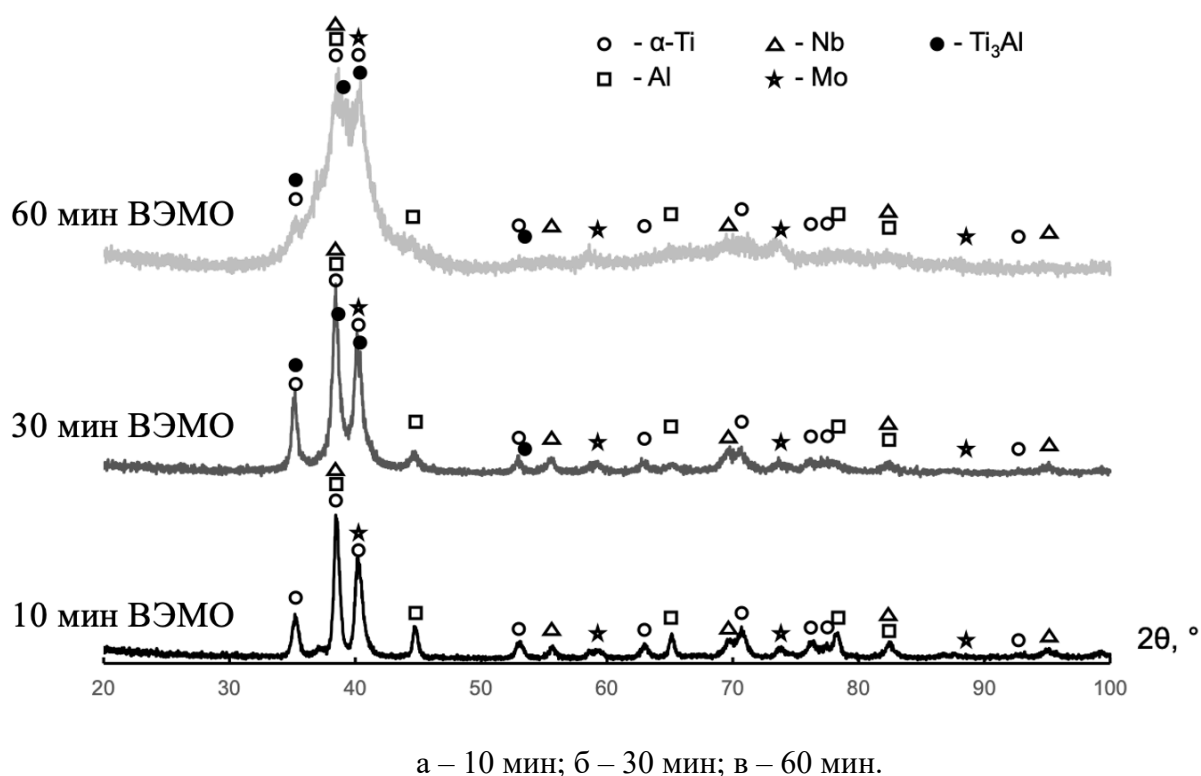


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы реакционных смесей состава TNM-B1 после различной продолжительности ВЭМО

Таблица 3.1 – Фазовый состав реакционных смесей, полученных при различной продолжительности обработки в ПЦМ [76]

Образец	Ti (P63/mmc)		Al (Fm-3m)		Nb (Im-3m)		Mo (Im-3m)		$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al (P63/mmc)	
	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å
10 мин ВЭМО	27	a = 2,946 c = 4,675	41	a = 4,049	20	a = 3,307	8	a = 3,147	4	a = 5,788 c = 4,614
30 мин ВЭМО	32	a = 2,950 c = 4,683	35	a = 4,045	17	a = 3,306	4	a = 3,149	12	a = 5,789 c = 4,610
60 мин ВЭМО	31	a = 2,948 c = 4,679	34	a = 4,047	17	a = 3,306	4	a = 3,149	13	a = 5,791 c = 4,614

Все пики на рентгенограмме порошковой смеси после 60-минутной обработки сильно уширены. Для более подробного исследования особенностей строения частиц были сняты изображения микроструктур методом ПЭМ ВР (Рисунок 3.3). После высокоэнергетического воздействия размольными телами наблюдалось уширение пиков основных компонентов, что видно на гало FFT-изображения дифракции (область 1 на Рисунке 3.3). На снимке высокого разрешения отсутствует дальний порядок расположения

атомов. Обнаруженные в матрице нанокристаллиты фазы  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al размером менее 5 нм являются продуктами механохимического синтеза (область 2 на Рисунке 3.3) [76].

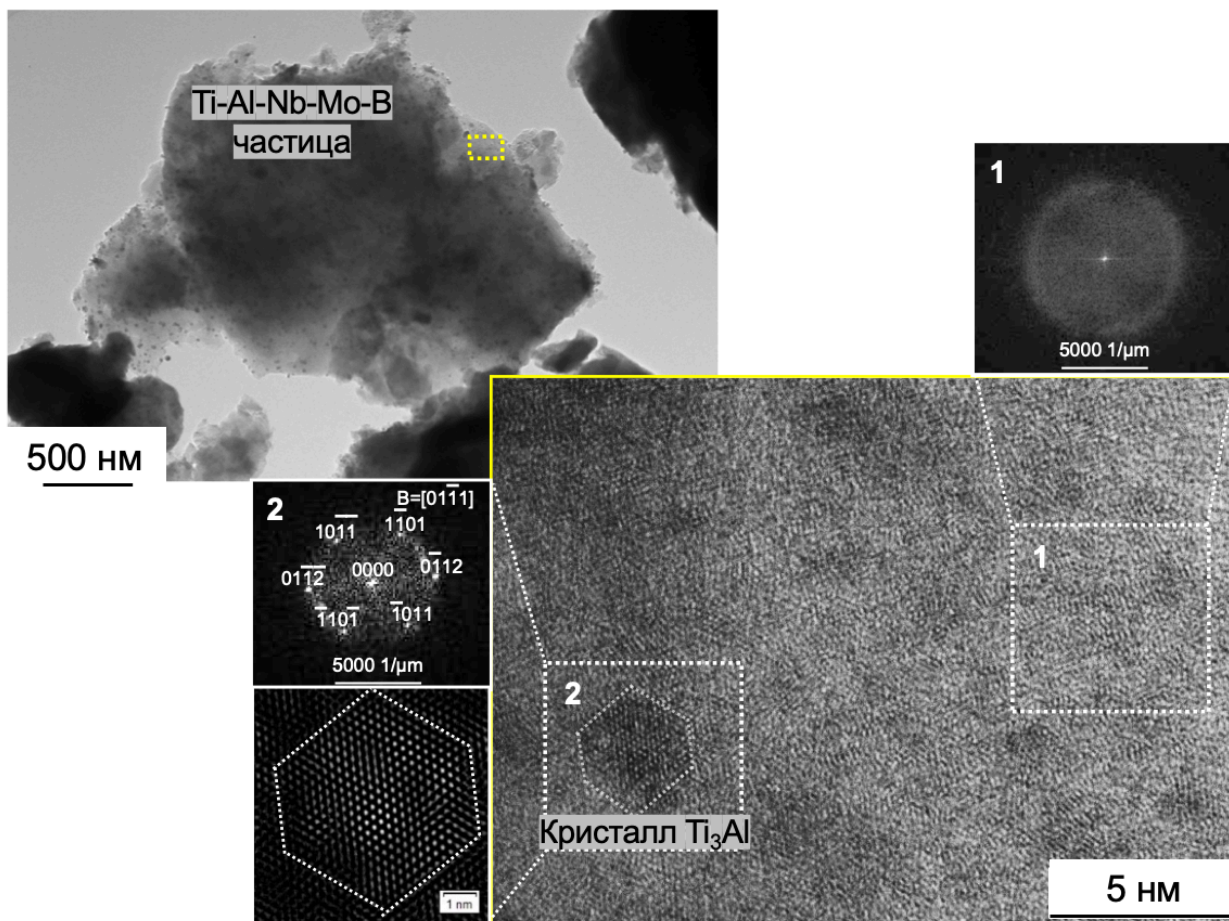


Рисунок 3.3 – Тонкая структура частиц порошка TNM-B1 после 60 минут ВЭМО с FFT-изображениями, снятыми с матрицы (область 1) и нанокристаллитов фазы  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (область 2) [76]

При следующей схеме зашихтовки (схема 2) порошковые смеси Al-Nb-Mo-V обрабатывали в ПЦМ в том же режиме, но с продолжительностью обработки 30 и 60 минут для более протекания полного механохимического превращения компонентов и образования интерметаллидов. На Рисунке 3.4 представлены структура частиц в данной порошковой смеси и карты распределения элементов, снятые в характеристическом излучении Al, Nb и Mo. После обработки в данном режиме частицы имеют композиционную слоистую структуру, осколочную форму и средний размер 4-5 мкм. Толщина слоев внутри частиц не превышает 1 мкм. С увеличением продолжительности ВЭМО до 60 минут структура порошковых частиц Al-Nb-Mo-V становится более однородной. Слоистая структура характерна только для небольшой доли порошка.



Распределение ниобия и молибдена является однородным, локальные участки с повышенной концентрацией данных компонентов не превышают 1 мкм по размеру.

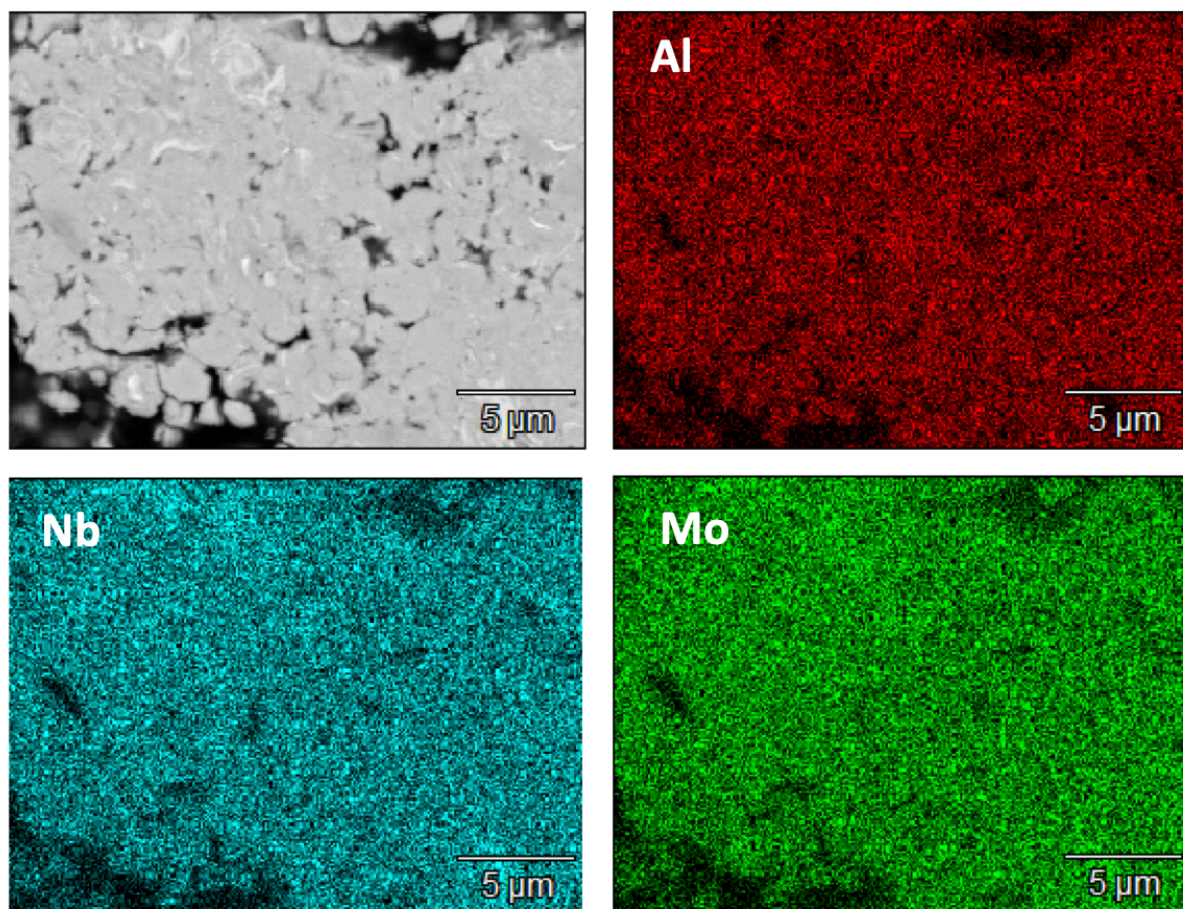


Рисунок 3.4 – Структура порошковой смеси Al-Nb-Mo-V после 30 минут обработки в ПЦМ и карты распределения элементов, снятые в характеристическом излучении Al, Nb и Mo.

Исследование фазового состава порошковых смесей Al-Nb-Mo-V показало, что при продолжительной обработке в ПЦМ (60 минут) происходит формирование интерметаллидных фаз  $\text{Nb}_2\text{Al}$ ,  $\text{Al}_6\text{NbMo}$  (Рисунок 3.5, Таблица 3.2), наблюдается значительное измельчение структуры.

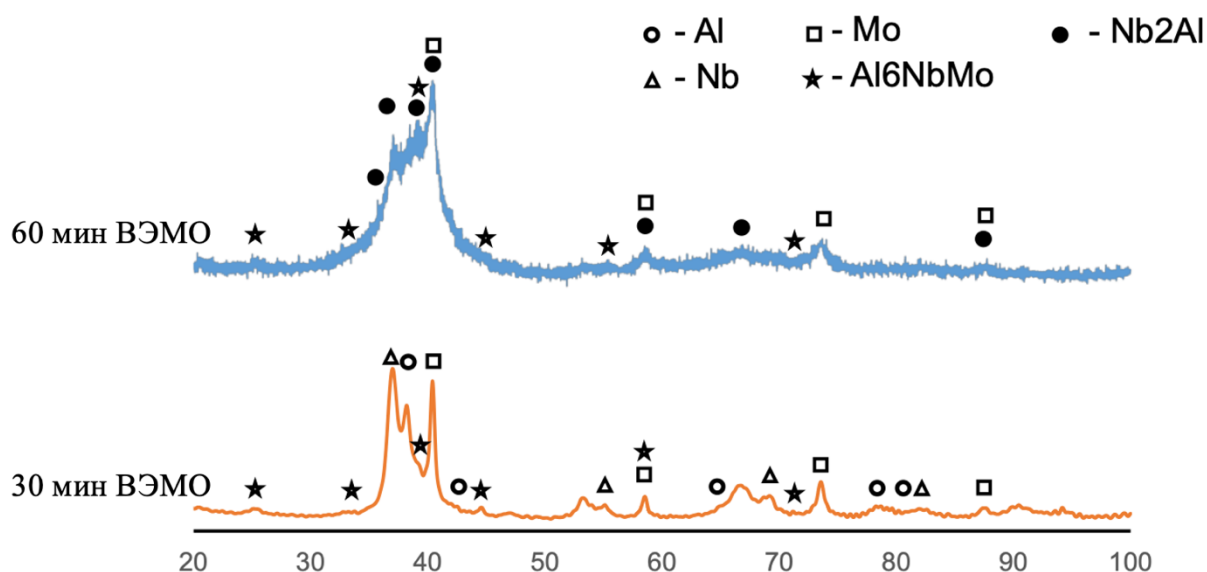


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы порошковых смесей состава Al-Nb-Mo-V после 30 и 60 минут ВЭМО

Таблица 3.2 – Фазовый состав порошковых смесей Al-Nb-Mo-V, полученных при различной продолжительности обработки в ПЦМ [76]

Образец	Al (Fm-3m)		Nb (Im-3m)		Mo (Im-3m)		Al <sub>6</sub> NbMo (I4/mmm)		Nb <sub>2</sub> Al (P4-2/mmm)	
	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å
30 мин ВЭМО	53	a = 4,045	15	a = 3,325	7	a = 3,147	25	a = 3,847 c = 8,521	-	-
60 мин ВЭМО	-	-	-	-	5	a = 3,128	45	a = 3,820 c = 8,544	50	a = 9,943 c = 5,186

При следующем типе зашихтовки (схема 3) порошковые смеси Ti-Nb-Mo-V обрабатывали в ПЦМ в аналогичном режиме. Целью было равномерное распределение легирующих компонентов (ниобия, молибдена и бора) в объеме порошковой смеси. После обработки в течение 30 минут, как и в случае со смесями составов Ti-Al-Nb-Mo-V, Al-Nb-Mo-V, образуются гранулы со слоистой структурой (Рисунок 3.6) [76]. Частицы молибдена, благодаря малому размеру исходного порошка, распределены достаточно равномерно. Ниобий представлен в виде деформированных плоских слоев толщиной до 20 мкм. При этом увеличение продолжительности обработки до 60 минут позволяет полностью гомогенизировать структуру порошковых гранул.



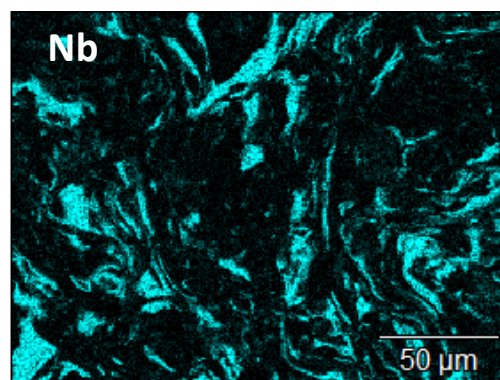
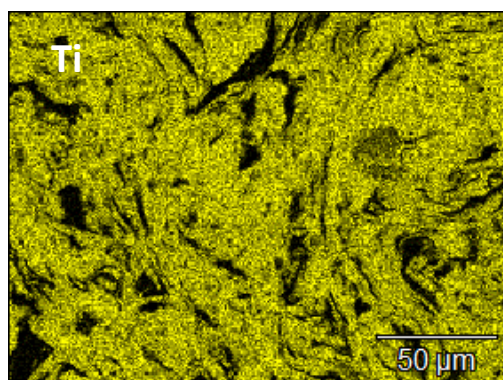
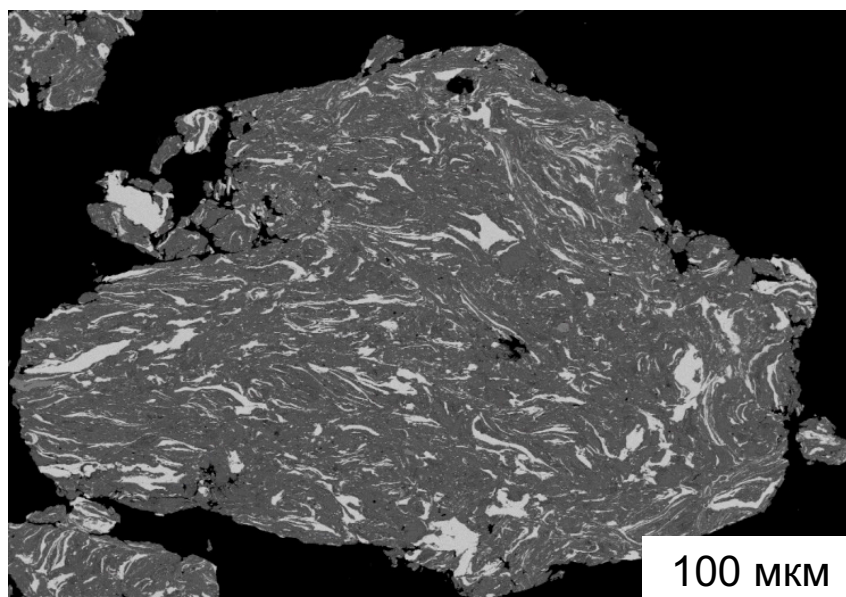


Рисунок 3.6 – Структура порошковой смеси Ti-Nb-Mo-V после 30 минут обработки в ПЦМ и карты распределения элементов, снятые в характеристическом излучении Ti и Nb

Схемы зашихтовки 1-3 продемонстрировали свою перспективность с точки зрения формирования равномерной структуры в порошковых смесях. В частности, удалось достигнуть равномерного распределения легирующих компонентов – Nb и Mo [76]. Тем не менее, еще одним важным критерием выбора той или иной схемы было содержание в порошке растворенного кислорода.

### 3.2 Исследование влияния режимов смешивания на содержание кислорода

На Рисунке 3.7 приведены диаграммы содержания газовых примесей в порошковых смесях после обработки в ПЦМ. Ключевым фактором, влияющим на общее содержание кислорода в смеси, является наличие алюминия в смеси в процессе ее обработки в ПЦМ.

Несмотря на удовлетворительное распределение всех компонентов независимо от выбранной схемы и времени обработки, анализ содержания примесных газов позволил

выявить непригодность 1-ой (Ti-Al-Nb-Mo-B в ПЦМ) и 2-ой схем зашихтовки (Ti-Al-Nb-Mo-B в ПЦМ с добавлением Ti и Al в ШВМ) ввиду увеличения содержания кислорода при 10 минутной обработке до 0,87 и 1,12 % соответственно. Прирост кислорода связан с деформацией частиц алюминия, а именно образованием чистых металлических поверхностей, особенно активно взаимодействующих с кислородом с образованием пленки оксида. При этом с увеличением продолжительности ВЭМО растет содержание примесного кислорода.

Применение схемы 3 (Ti-Nb-Mo-B в ПЦМ с добавлением Al в ШВМ) позволило одновременно достичь равномерного распределения легирующих компонентов и добиться высокой удельной поверхности контакта между частицами Ti-Nb-Mo-B и алюминия при минимальном загрязнении последнего кислородом – 0,65 %. Исходя из вышесказанного, схема 3 является предпочтительной.

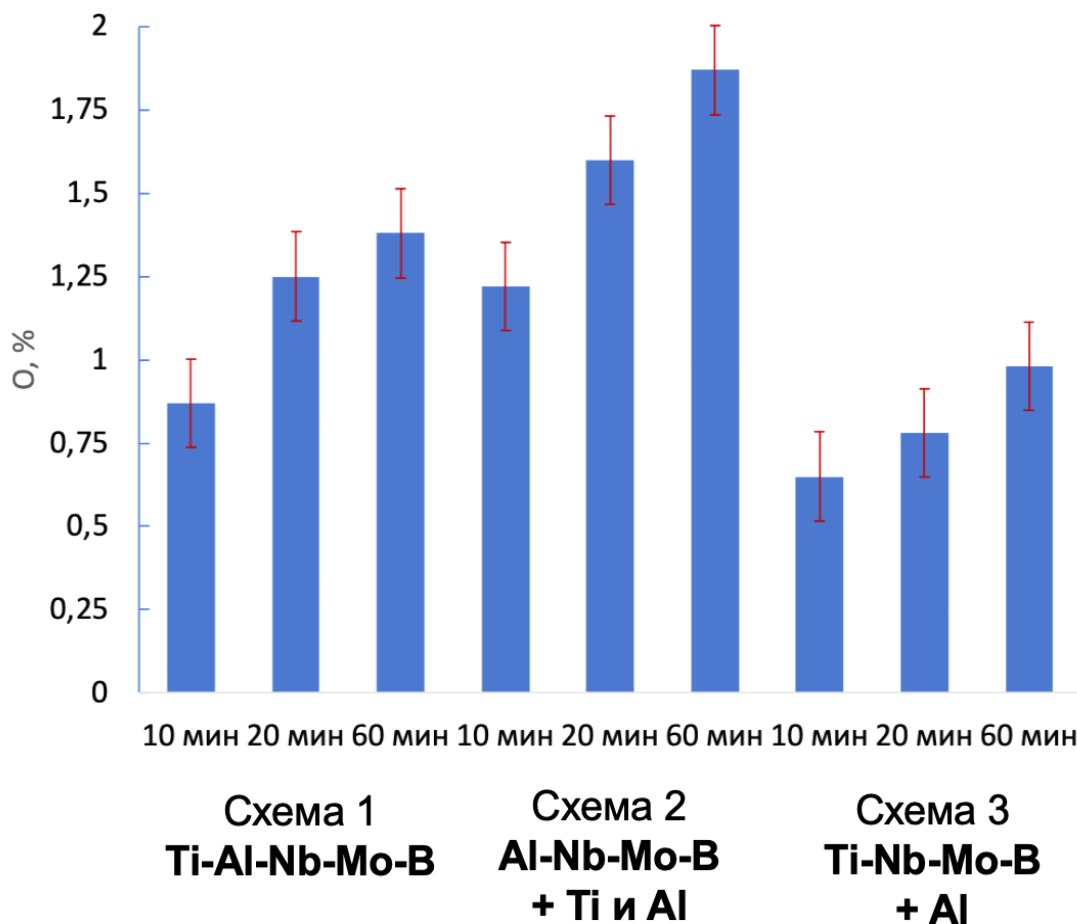


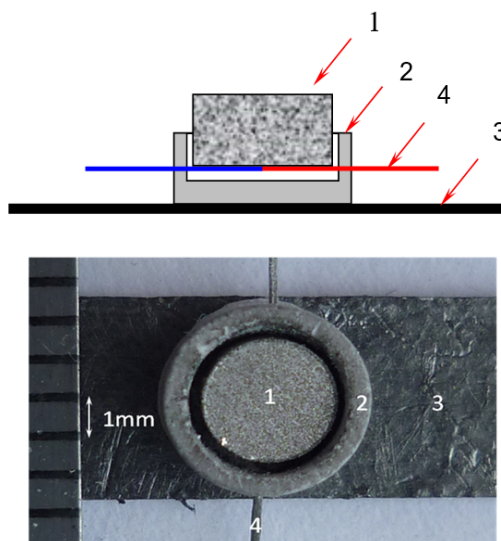
Рисунок 3.7 – Содержание газовых примесей в порошковых смесях, полученных после разных схем зашихтовки

### 3.3 Влияние режимов смешивания на фазовый состав и однородность микроструктуры

Известно, что получение интерметаллидов в системе Ti-Al по технологии СВС затруднено из-за низкой экзотермичности реакции образования интерметаллида TiAl из металлических исходных порошков. Кроме того, в исследованиях система дополнительно забалластирована инертными тугоплавкими компонентами, такими как ниобий и молибден. По этой причине для получения легированных сплавов на основе TiAl по технологии СВС в режиме теплового взрыва целесообразно использовать порошки после предварительной ВЭМО.

Для выявления особенностей влияния процесса ВЭМО (и типа микроструктуры порошковых смесей) на процесс горения были проведены исследования синтеза компактных образцов, изготовленных из ВЭМО порошковых смесей, обработанных в ПЦМ с различной продолжительностью в режиме объемного горения.

Из смеси реагентов прессовали таблетки (Рисунок 3.8) диаметром 3,0 мм и высотой до 1,5 мм (1) до относительной плотности 0,6. Таблетки укладывали в тигель из нитрида бора (2) на термопару WRe-5/20 (4), прокатанную до толщины 30 мкм. Тигель лежал на графитовой ленте (3), нагреваемой электрическим током до момента воспламенения. Средняя скорость нагрева увеличивается с увеличением электрической мощности, выделяемой в графитовой ленте. После воспламенения образца нагрев отключали. Эксперименты проводили в атмосфере аргона при атмосферном давлении. Показания термопары регистрировали на компьютере с частотой 1кГц.



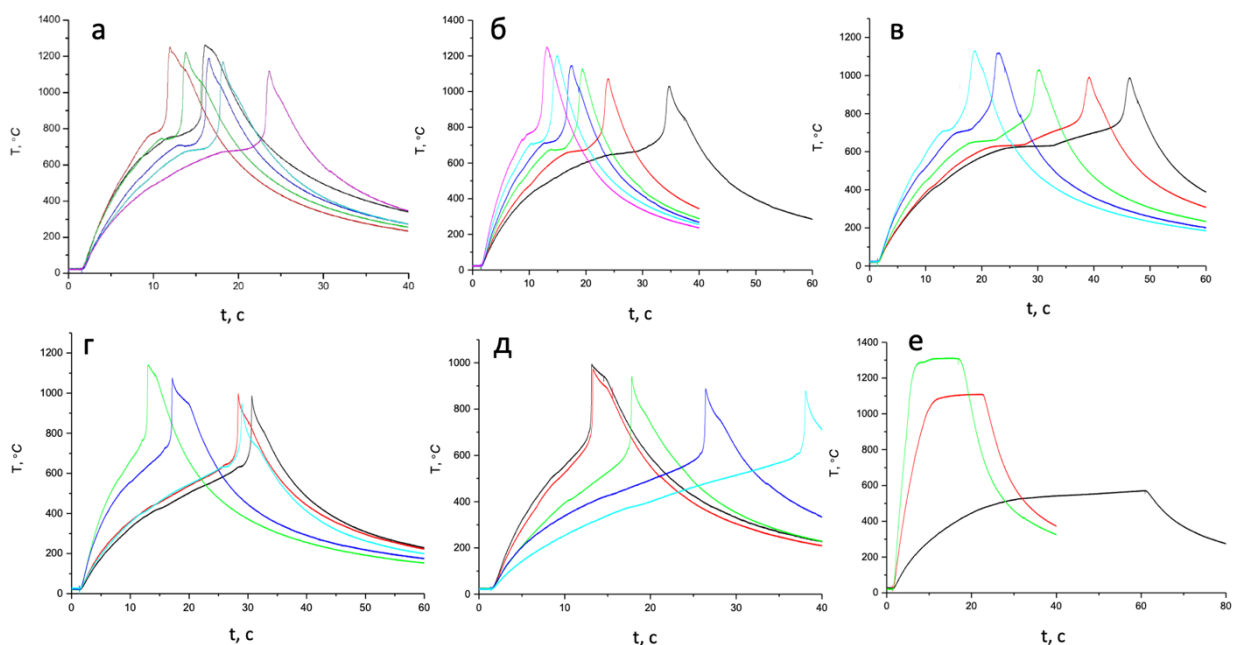
1 – образец, 2 – тигель, 3 – графитовая лента, 4 – термопара

Рисунок 3.8 – Схема и фотография устройства для исследования синтеза

На Рисунках 3.9 показаны термограммы СВС-процесса образцов, спрессованных из порошков после ВЭМО. Установлено, что для всех режимов смешивания при уменьшении скорости нагрева с 100 до 50 °С/сек температура горения уменьшается на 100 °С из-за частичного формирования продуктов синтеза на стадии нагрева.

При схеме зашихтовки 3 (Ti-Nb-Mo-V +Al) температура воспламенения близка к температуре плавления алюминия. Перед воспламенением на термограммах регистрируется плато, обусловленное плавлением алюминия. При увеличении электрической мощности время плавления (длина плато) уменьшается. Это связано с тем, что при быстром нагреве образуется большое количество жидкой фазы и проходит СВС реакция в режиме теплового взрыва.

При схеме зашихтовки 1 (Ti-Al-Nb-Mo-V) плато плавления наблюдается только при временах активации смеси порошков менее 30 мин (Рисунок 3.9 в-г). Это связано с тем, что при увеличении времени ВЭМО размер структурных составляющих в реакционной смеси уменьшается, а поверхность контакта растет. Поэтому при увеличении скорости нагрева, в смесях, когда активируют все компоненты, реакция образования интерметаллида происходит значительно быстрее, чем когда алюминий замешивается отдельно в ШВМ. Температура воспламенения (температура перегиба на термограммах) растет при увеличении времени активации. При 60 минутах активации воспламенения не наблюдается.



а, г - 10 мин ВЭМО; б, д - 30 мин ВЭМО; в, е - 60 мин ВЭМО

Рисунок 3.9 – Влияние скорости нагрева на температуру воспламенения смеси Ti-Al-Nb-Mo-V после ВЭМО

Однако исследование образцов показало, что при высоких скоростях нагрева образцы Ti-Al-Nb-Mo-V после 60 мин ВЭМО увеличиваются в размере в 2 раза (Рисунок 3.10). Это может быть связано с тем, что в ходе ВЭМО идет накопление газов на поверхности порошка и при высокой скорости нагрева выход этих газов приводит к увеличению объема образца.



Рисунок 3.10 – Образцы Ti-Al-Nb-Mo-V 60 мин ВЭМО после проведения исследования температуры воспламенения

После проведения синтеза в режиме теплового взрыва продукты измельчались в шаровой вращающейся мельнице, а затем была исследована их микроструктура и фазовый состав. Установлено, что продолжительность ВЭМО качественно не влияет на фазовый состав СВС-продукта. Основными фазами являются  $\gamma$ -TiAl (75-85 %),  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (15-22 %) и (Nb) (3 %) (Рисунок 3.11, Таблица 3.3) [76].

Присутствие в составе продукта синтеза повышенной концентрации фазы  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al обусловлено влиянием легирующей добавки ниобия, оказывающей  $\beta$ -стабилизирующее воздействие на фазовый состав сплава и, тем самым, повышающей содержание  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Также важно отметить, что после СВС в продуктах не обнаружено непрореагировавших титана и алюминия [76].

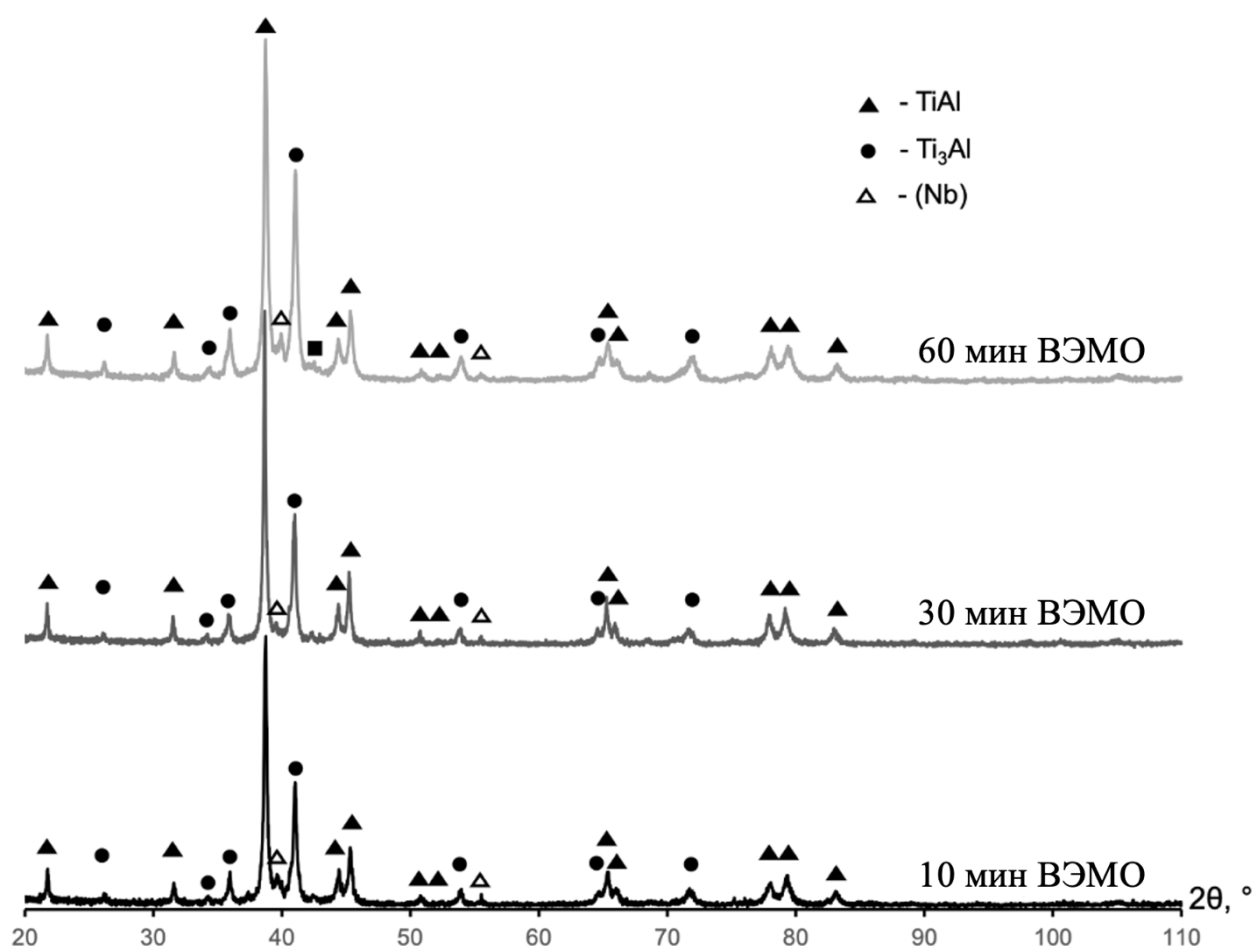


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы СВС-продуктов из реакционных смесей, полученных при ВЭМО в течение 10, 30 и 60 мин

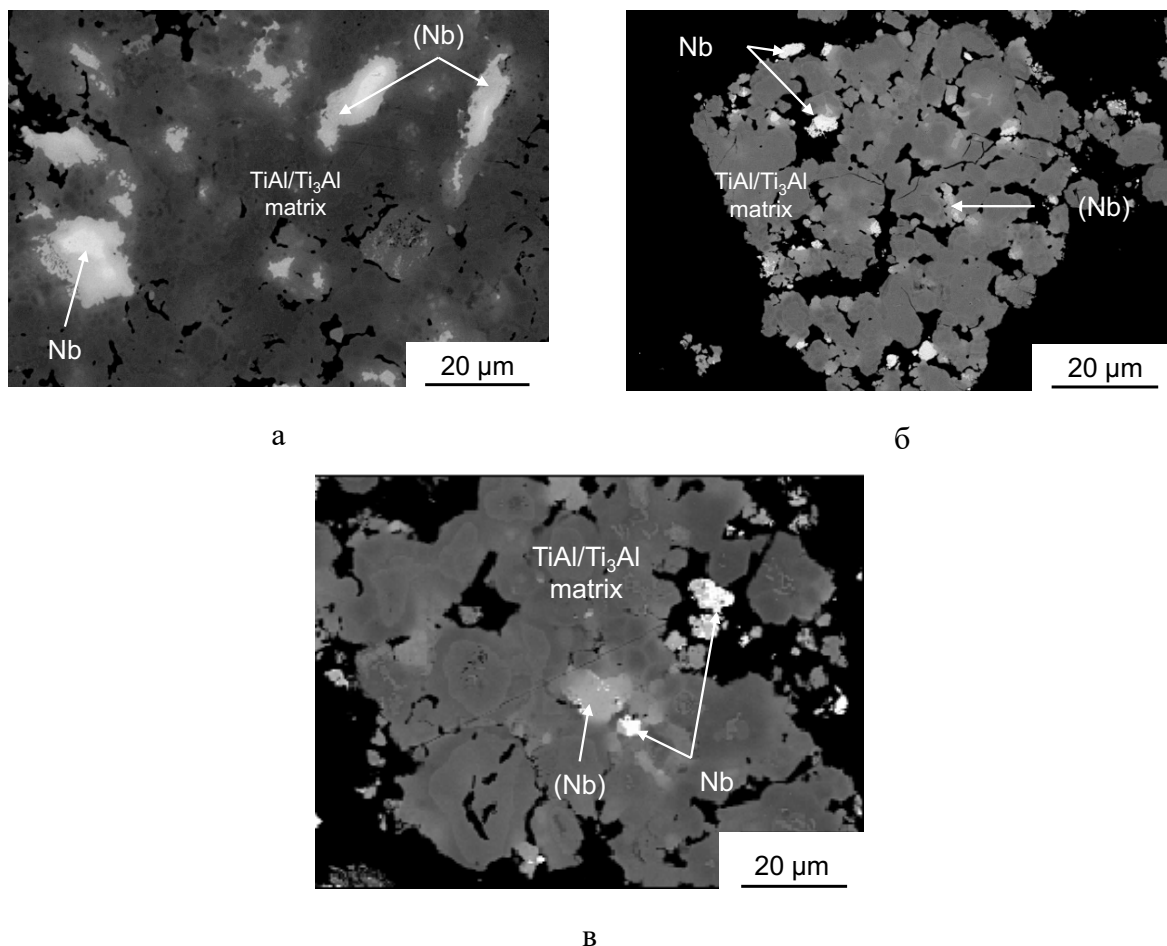
Таблица 3.3 – Фазовый состав СВС- продуктов из реакционных смесей, полученных при различной продолжительности ВЭМО [76]

Образец	$\gamma$ -TiAl (P4/mmm)		$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al (P63/mmc)		(Nb) (Im-3m)	
	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å	Вес. %	Период, Å
10 мин ВЭМО	85	a = 4,001 c = 4,071	17	a = 5,770 c = 4,620	3	a = 3,302
30 мин ВЭМО	82	a = 4,003 c = 4,079	15	a = 5,773 c = 4,630	3	a = 3,310
60 мин ВЭМО	76	a = 4,012 c = 4,072	22	a = 5,777 c = 4,635	2	a = 3,308

Структура СВС-порошков сильно зависит от продолжительности ВЭМО и масштаба гетерогенности образующихся порошковых гранул. Чем меньше размер структурных



составляющих в ВЭМО-порошке, тем однороднее является продукт синтеза. Наибольшие различия отмечаются в характере распределения ниобия и твердого раствора на его основе (Nb). С ростом продолжительности обработки реакционной смеси в ПЦМ размер зерен ниобия в продуктах синтеза уменьшается с 20 до 5 мкм (Рисунок 3.12) [76].



а – 10 мин ВЭМО; б – 30 мин ВЭМО; в – 60 мин ВЭМО

Рисунок 3.12 – Микроструктуры СВС порошков TNM-B1, приготовленных из порошковых смесей [76]

Матрица  $\text{TiAl/Ti}_3\text{Al}$  представлена в виде равноосных зерен размером 15-20 мкм с центральной частью  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  и периферийной на основе  $\gamma\text{-TiAl}$ . Данный характер расположения фаз может быть объяснен следующим механизмом СВС. Процесс взаимодействия компонентов начинается с плавления алюминия. Далее расплав алюминия растекается по поверхности частиц тугоплавких металлов (прежде всего, титана), что сопровождается образованием  $\text{TiAl}_3$ . После исчезновения жидкой фазы за счет протекания диффузионных процессов между  $\text{TiAl}_3$  и титаном происходит формирование интерметаллидов по схеме  $\text{TiAl}_2 \rightarrow \text{TiAl} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al}$ . В результате продукты синтеза имеют

микроградиентную структуру порошковых частиц – центральная часть состоит из  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, а периферийная из  $\gamma$ -TiAl (Рисунок 3.13) [76].

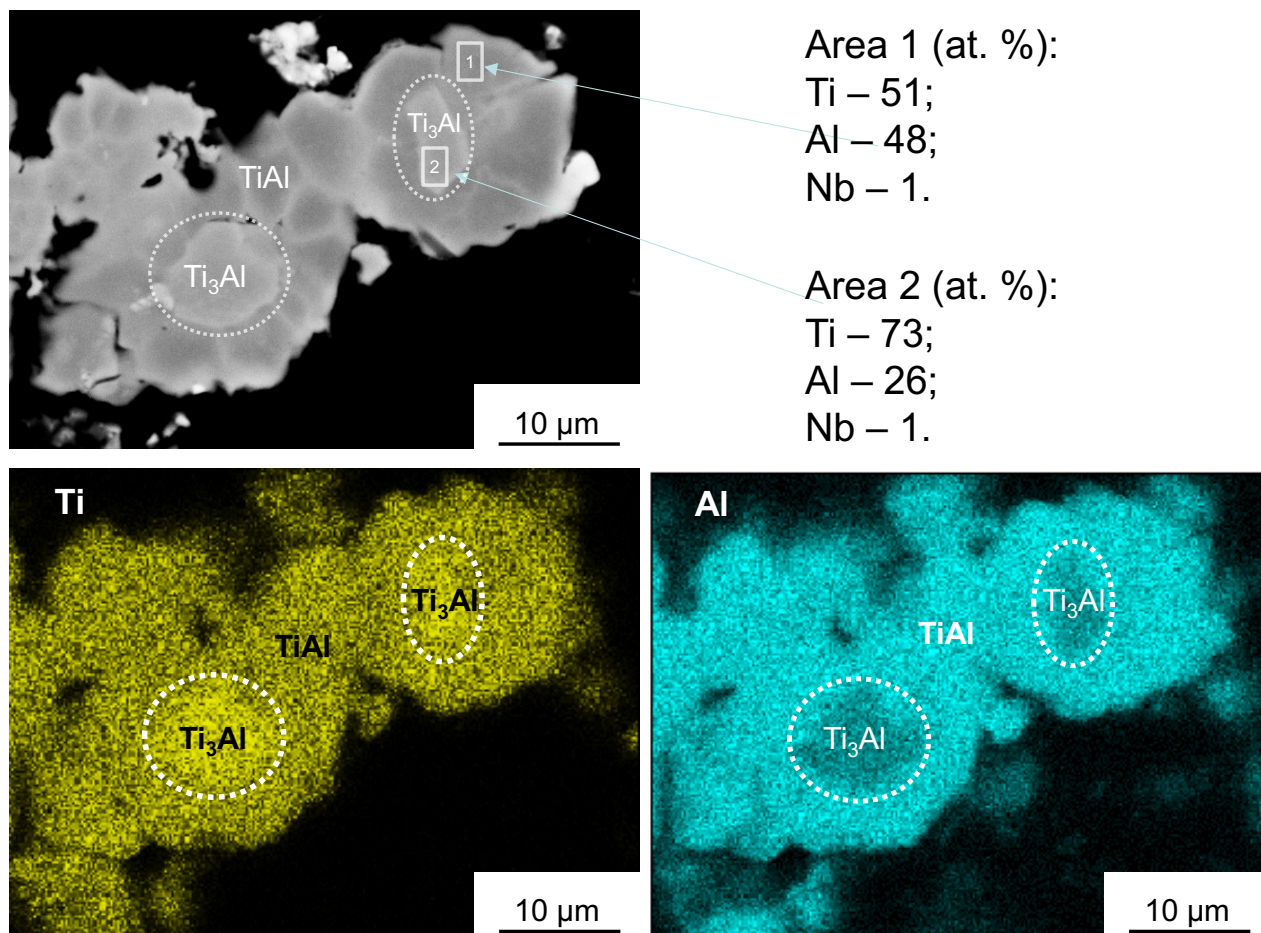


Рисунок 3.13 – Микроградиентная структура (TiAl/Ti<sub>3</sub>Al) продуктов синтеза

По схеме 3 были получены СВС-порошки с частичным замещением титана на на 1 и 10% TiH<sub>2</sub> (Ti-TiH<sub>2</sub>-Al-Nb-Mo-B), которые имели свои особенности. Анализ содержания газовых примесей в порошках СВС позволил установить, что с увеличением концентрации TiH<sub>2</sub> до 10 %, содержание кислорода уменьшается почти в 1,5 раза – до 0,45-0,47 % (Рисунок 3.14). При установке лодочки с брикетами из ВЭМО-порошков в печь, разогретую до 900 °С, происходила диссоциация TiH<sub>2</sub> с образованием металлического титана и газообразного водорода. Предположительно, водород восстанавливал оксидные слои на поверхности металлических порошков (титана и ниобия), при этом формировался водяной пар, который выносился из зоны реакции с потоком аргона. В этом случае замена титана на его гидрид представляется целесообразным, однако встает вопрос о поиске оптимальной концентрации.



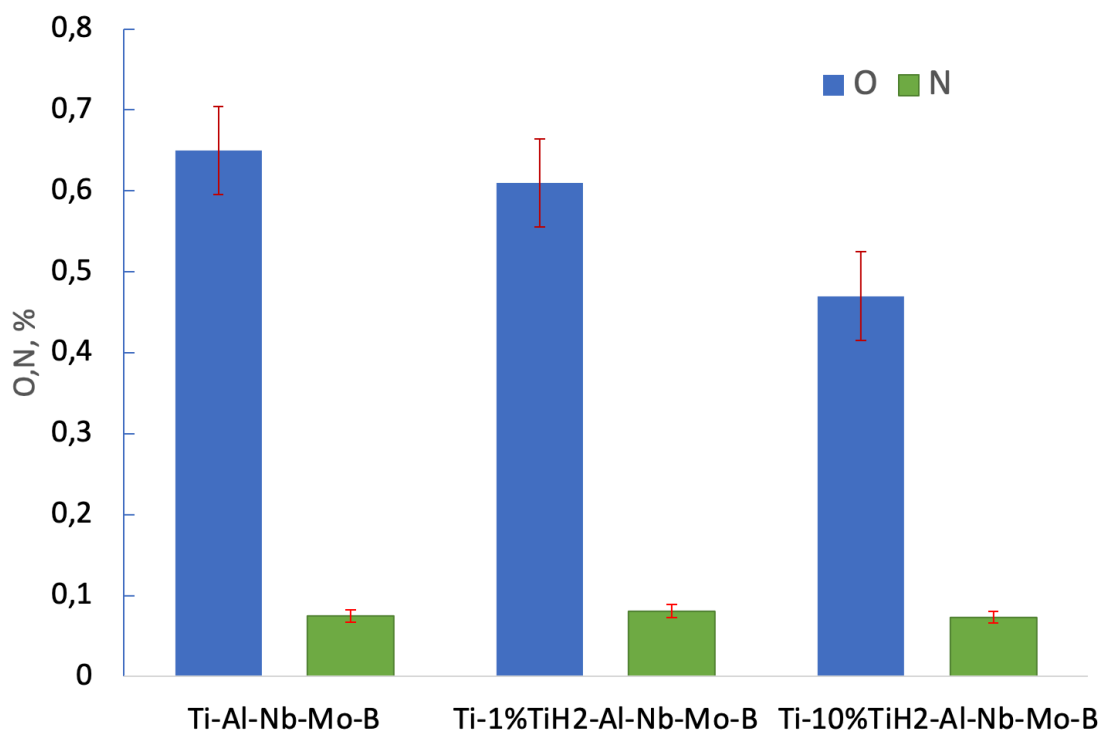


Рисунок 3.14 – Содержание кислорода и азота в СВС-порошках, изготовленных из смесей по различным схемам

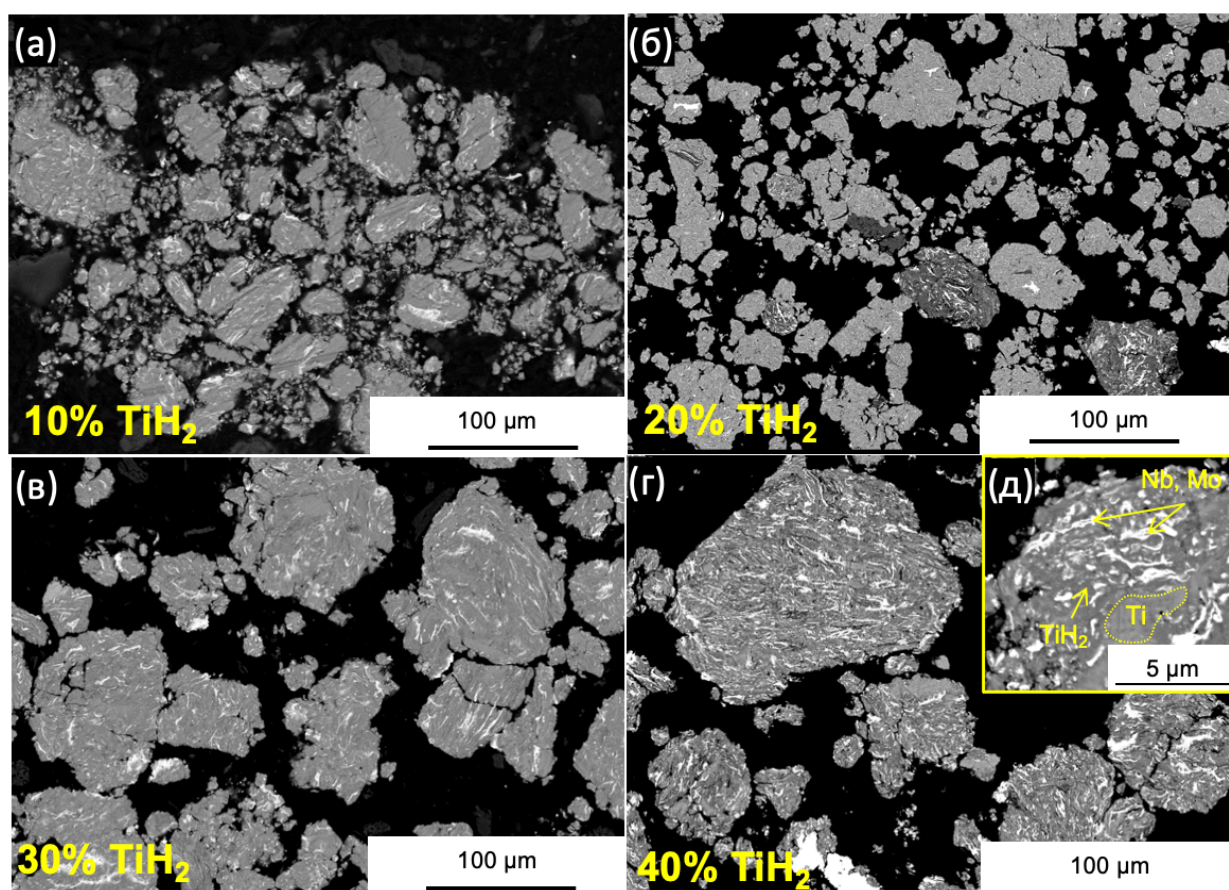
### 3.4 Исследование механических свойств и структуры консолидированных образцов

Для предварительной оценки механических свойств были проведены испытания на одноосное сжатие консолидированных методом ГИП образцов при нормальных условиях. Влияние времени ВЭМО смеси на механические свойства сплава после ГИП оценивали по диаграммам «истинное напряжение сжатия ( $\sigma$ ) – логарифмическая деформация ( $\ln(\varepsilon)$ )» (Рисунок 3.15, Таблица 3.4) [76]. Результаты исследований после ГИП для исходного сплава TNM-B1 с характерной дуплексной структурой при одинаковых условиях испытаний ( $T_{\text{исп}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $d\varepsilon/dt = 0,001\text{ s}^{-1}$ ) значительно ( $\sigma_{0,02} = 1132\text{ МПа}$  против  $760\text{--}940\text{ МПа}$ ) превосходят по уровню сопротивления пластической деформации известные литые сплавы (Ti-46Al-4Nb-1Mo; Ti-45Al-8,5Nb-0,2W-0,2B; Ti-45Al-5Nb-1Mo-0,3Y) [121-123], применяемых в изготовлении ответственных узлов газотурбинных установок. При этом механические свойства образцов из СВС-порошков после 10 и 30 мин ВЭМО реакционной смеси сопоставимы и находятся примерно на одном уровне.



мельнице из-за высокой хрупкости [121], равномерно распределяется в виде отдельных нерастворимых в матрице частиц и разлагается до металлического титана при относительно низких температурах (400–750°C) [122]. Сплавы на основе TiAl с TiH<sub>2</sub> не получают по традиционной технологии литья, поскольку TiH<sub>2</sub> способствует активному порообразованию в ходе разложения и сопутствующему выделению газов. Однако в порошковой технологии, благодаря стадийности и гибкости режимов консолидации, применение TiH<sub>2</sub> представляет интерес. При этом представляется важным определить оптимальное соотношение Ti/TiH<sub>2</sub> в реакционной смеси с точки зрения состава примесного кислорода, микроструктуры и механических свойств консолидированных и термообработанных образцов.

На Рисунке 3.16 представлены микроструктуры порошков с различным соотношением Ti/TiH<sub>2</sub>, полученных методом ВЭМО. Содержание TiH<sub>2</sub> варьировали от 10 до 40% от основной доли титана.



а – 10%TiH<sub>2</sub>, б – 20% TiH<sub>2</sub> , в – 30% TiH<sub>2</sub>, г – 40% TiH<sub>2</sub> ,

д – увеличенное изображение частиц с 40% TiH<sub>2</sub>.

Рисунок 3.16 – Структура порошковых частиц Ti/TiH<sub>2</sub>-Nb-Mo-V после ВЭМО с различным содержанием TiH<sub>2</sub>

Основу порошковых агломератов, сформированных в процессе обработки за счет протекания процессов интенсивной пластической деформации, составляют титан и его гидрид. Основные компоненты располагались в виде чередующихся слоев толщиной до 3 мкм (Рисунок 3.16, д). С ростом содержания  $\text{TiH}_2$  увеличивалась степень их агломерации в крупные частицы. Легирующие компоненты Nb и Mo были равномерно распределены внутри частиц в виде тонких прослоек, что позволит увеличить скорость их растворения в матрице на основе  $\gamma\text{-TiAl}/\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  в ходе СВС [13].

На рентгенограммах, снятых с порошковых смесей, присутствуют только пики фаз, соответствующих исходным порошковым материалам  $\alpha\text{-Ti}$ ,  $\text{TiH}_2$ , Nb и Mo (Рисунок 3.17). Интенсивность пиков  $\text{TiH}_2$  увеличивается пропорционально доли гидрида в лигатуре, что указывает на его сохранение в процессе ВЭМО и отсутствие разложения на металлический титан и водород. Ниобий и молибден, имеющие ОЦК тип решетки с пространственной группой  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ , представлены в гранулах в виде самостоятельных фаз, что можно объяснить слабой растворимостью этих компонентов в титане (ГПУ-решетка) из-за различий в кристаллическом строении, а также высокой твердости и низкой пластичности.

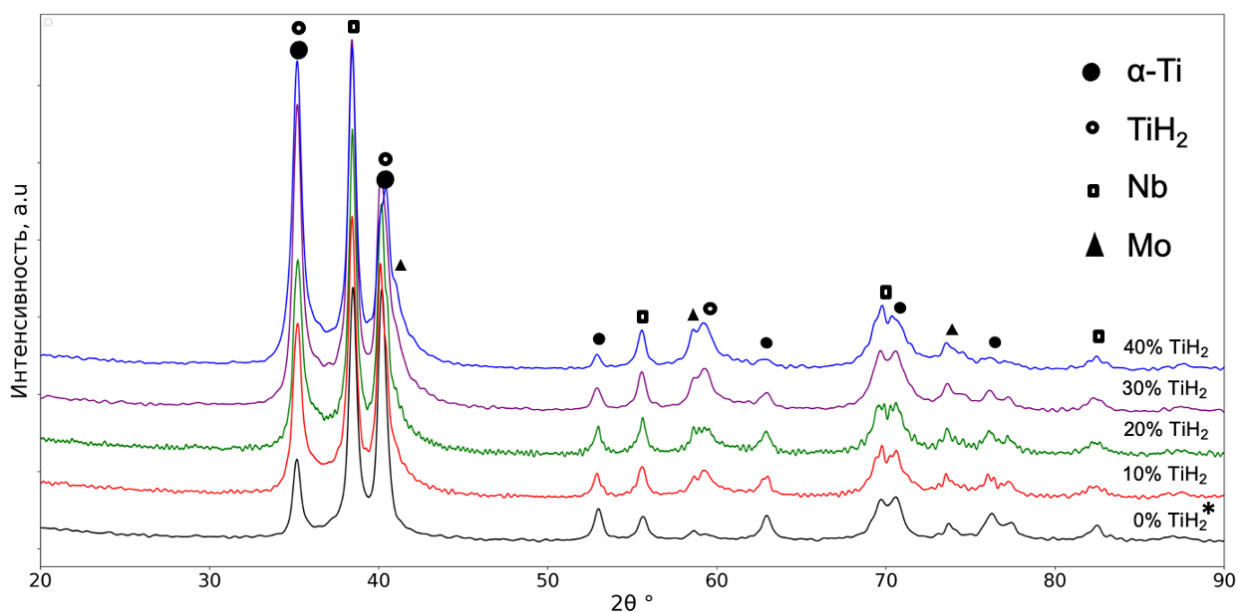


Рисунок 3.17 – Рентгенограммы лигатур Ti/TiH<sub>2</sub>-Nb-Mo-V после ВЭМО

\* на основе материалов, опубликованных в работе [76]

После дошихтовки лигатур Ti/TiH<sub>2</sub>-Nb-Mo-V алюминием и проведения синтезов в режиме теплового взрыва были получены СВС-спеки и исследована их микроструктура и фазовый состав (Рисунок 3.18). Образцы после СВС обладают однородной микроструктурой, с локальными участками, обогащенными легирующими компонентами

Nb и Mo, как показано на Рисунке 3.18. Непрореагировавших частиц титана и алюминия не обнаружено. С увеличением концентрации  $TiH_2$  в исходной смеси наблюдается уменьшение размера зерен в продуктах синтеза, что вызвано интенсивным выделением водорода и, как следствие, нарушением целостности брикетов и большей пористостью СВС-спека.

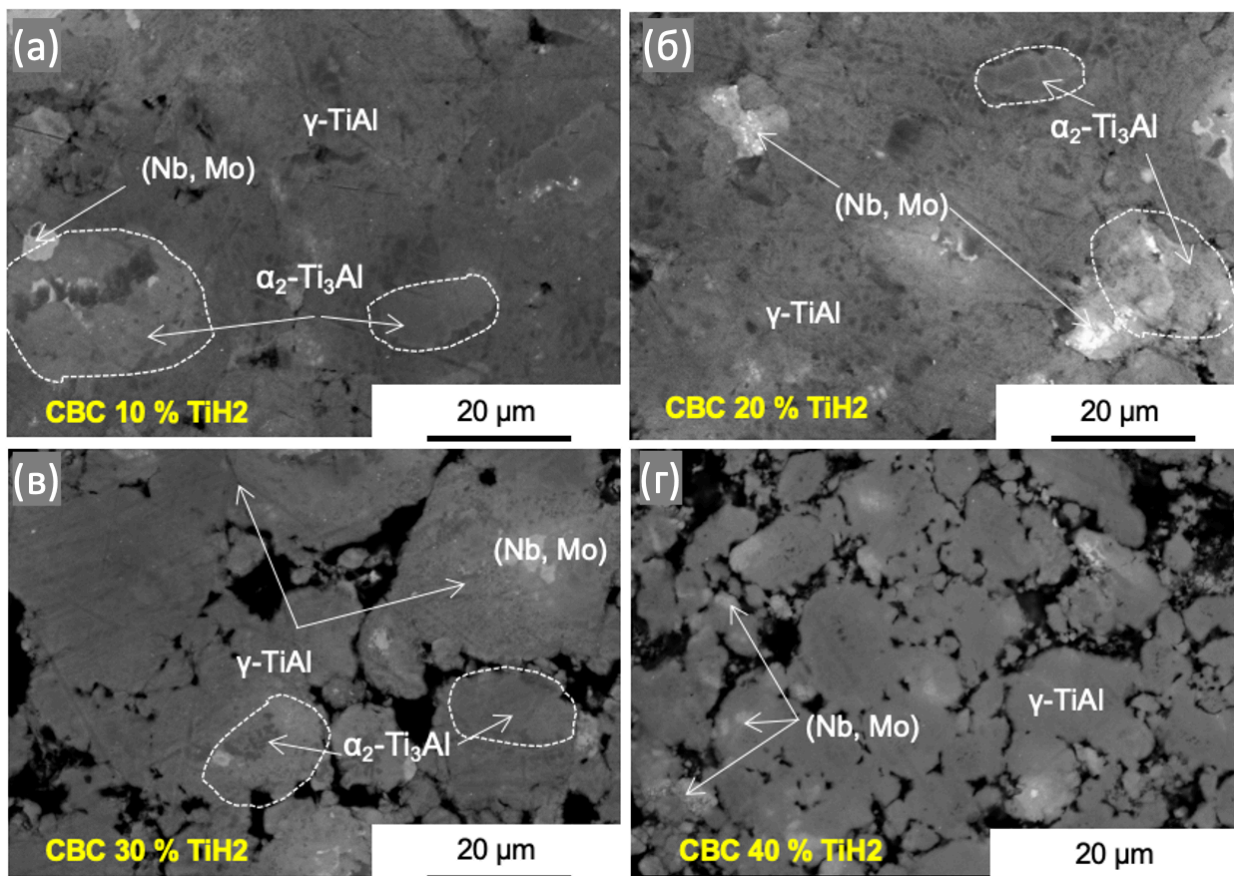


Рисунок 3.18 – Структура СВС-спеков, полученных из реакционных смесей с добавлением 10 (а), 20 (б), 30 (в) и 40 (г) %  $TiH_2$

Согласно данным РФА (Рисунок 3.19), полученный СВС-порошок состоит из 78%  $\gamma$ -TiAl (P4/mmm), 19%  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (P63/mmc) и 3% твердого раствора (Nb)<sub>мб</sub> (Im-3m). Отсутствие пиков  $TiH_2$  свидетельствует о том, что в процессе СВС данная фаза полностью разложилась, а сформировавшийся металлический титан прореагировал с алюминием. На рентгенограммах видно, что в сплавах с добавлением 20%  $TiH_2$  была идентифицирована фаза  $Al_2O_3$ , при этом по мере роста содержания  $TiH_2$  интенсивность пиков растет.



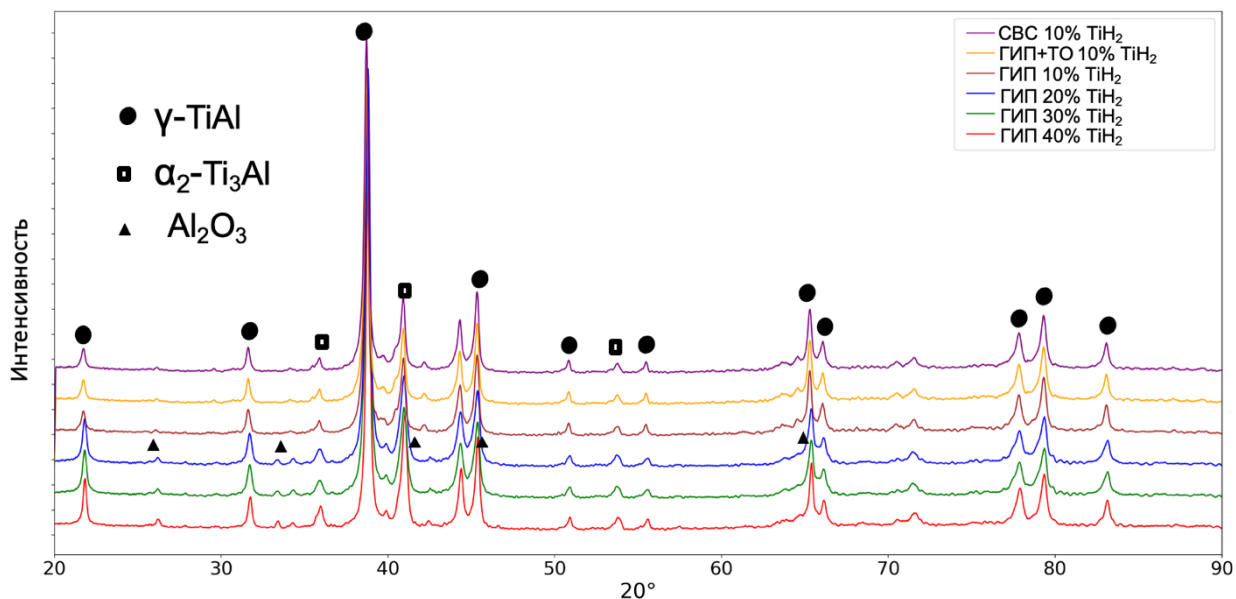
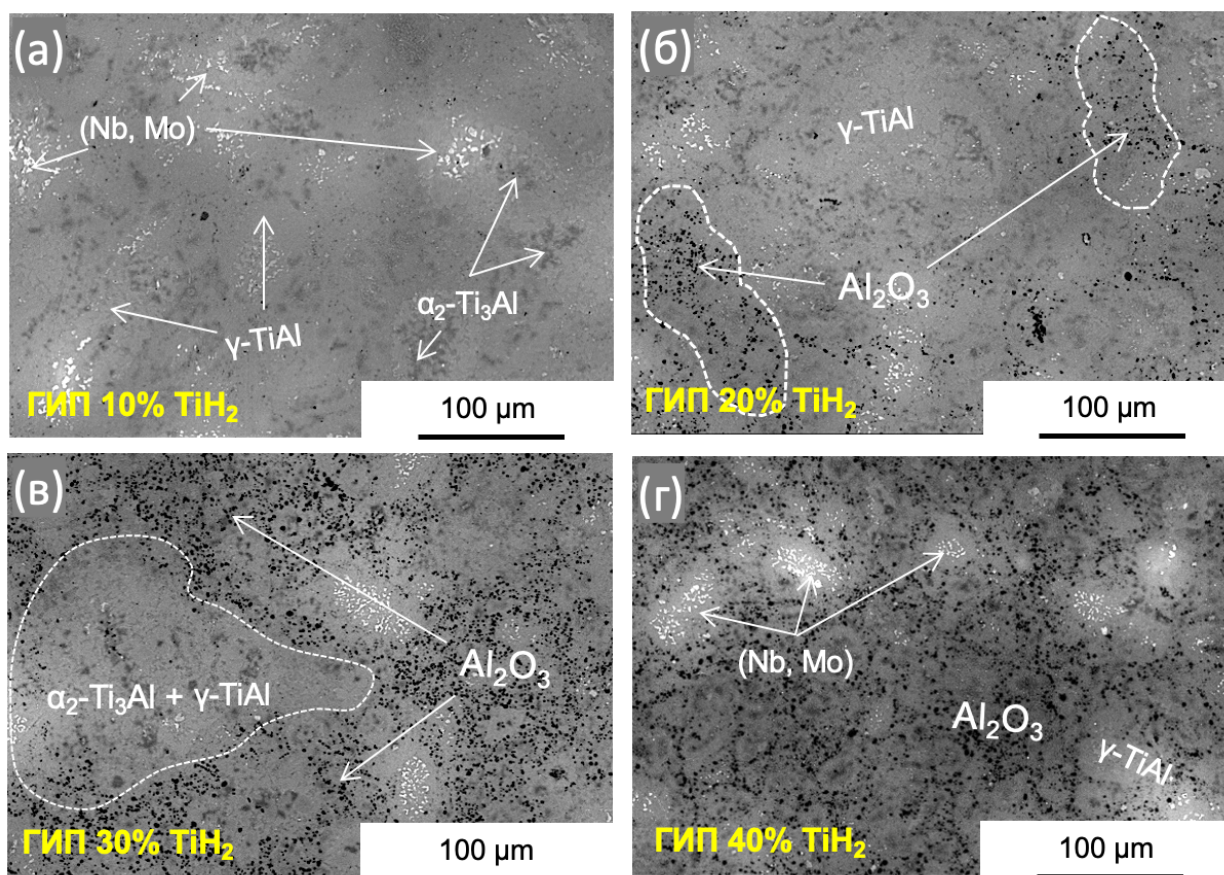


Рисунок 3.19 – Рентгенограммы сплава с различным содержанием TiH<sub>2</sub> после СВС, ГИП и ГИП+ТО

Микроструктуры сплава TNM-B1 после ГИП, отличающегося содержанием TiH<sub>2</sub> в порошках-прекурсорах, приведены на Рисунке 3.20. Сплавы характеризуются наличием фаз  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al с равноосным и ламеллярным строением соответственно, а также небольшим количеством дисперсных частиц твердого раствора (Nb)<sub>Mo</sub>. С увеличением содержания TiH<sub>2</sub> в исходных порошковых смесях наблюдается тенденция к появлению и росту содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представленного в виде дисперсных частиц, располагающихся по границам крупных зерен  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.



а – 10%  $\text{TiH}_2$ , б – 20%  $\text{TiH}_2$ , в – 30%  $\text{TiH}_2$ , г – 40%  $\text{TiH}_2$

Рисунок 3.20– Структура сплава TNM-B1 после ГИП

Для установления причин образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в составах с высокой концентрацией  $\text{TiH}_2$  в качестве прекурсора было проанализировано содержание кислорода и азота после каждой технологической операции (ВЭМО, СВС и ГИП). В качестве контрольных образцов в данном эксперименте использовались порошковые смеси, СВС-продукты и консолидированные образцы, при получении которых в качестве исходного материала применяли только металлический титан.

Концентрация кислорода после ВЭМО слабо зависела от концентрации  $\text{TiH}_2$  и составляла 0,67, 0,57, 0,59, 0,68 и 0,65 %, а концентрация азота – 0,049, 0,039, 0,043, 0,046 и 0,052 % для составов с 0, 10, 20, 30 и 40 %  $\text{TiH}_2$  соответственно. Наибольший прирост примесного кислорода зафиксирован на стадии СВС – от 0,8 до 2,8 % (Рисунок 3.21). Далее после ГИП содержание газовых примесей практически не изменялось.

С точки зрения химической чистоты сплавов оптимальным соотношением  $\text{Ti}:\text{TiH}_2$  является 90:10. Экстремальный характер зависимости содержания примесного кислорода от количества  $\text{TiH}_2$  в исходной шихте может объясняться двумя конкурирующими факторами. С одной стороны, наличие в шихте  $\text{TiH}_2$  обеспечивает локальное создание восстановительной атмосферы благодаря выделению водорода в процессе его разложения

при СВС. С другой стороны, как было показано выше, избыточное газовыделение приводит к повышению остаточной пористости в СВС-спеках и увеличению удельной поверхности продуктов синтеза и адсорбции кислорода.

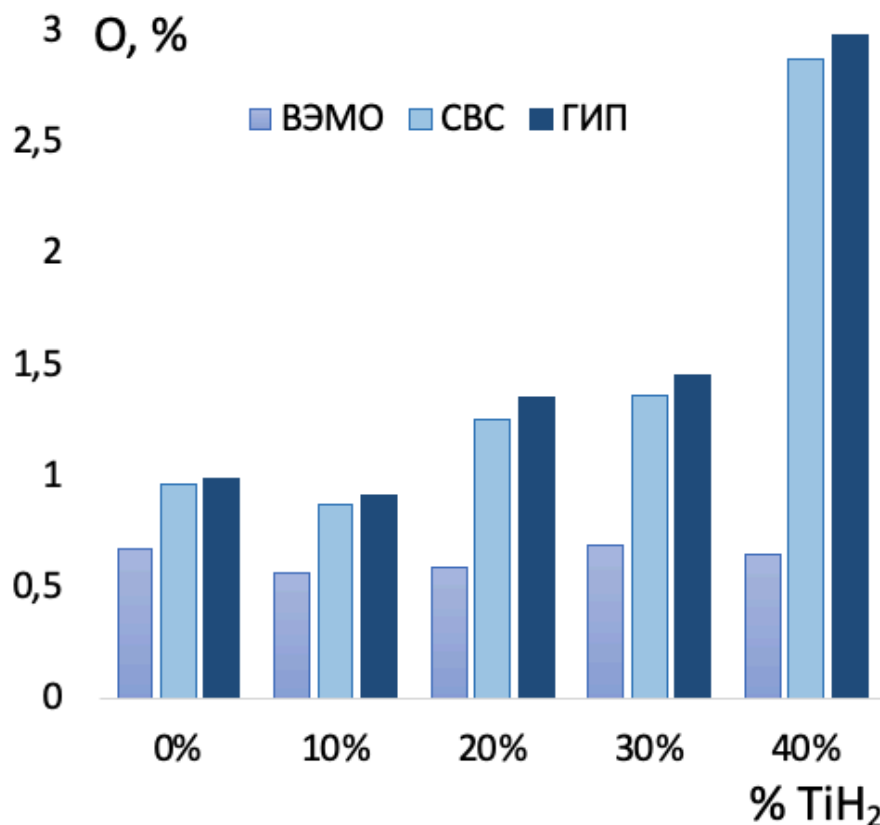


Рисунок 3.21 – Содержание примесного кислорода в сплаве TNM-B1+1%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением Ti/TiH<sub>2</sub> после ВЭМО, СВС и ГИП

Влияние содержания TiH<sub>2</sub> в реакционных смесях на механические свойства сплавов после ГИП оценивали по диаграммам деформации «истинное напряжение сжатия – логарифмическая деформация» (Рисунок 3.22). Снижение прочности и хрупкий характер разрушения образцов с более высоким содержанием TiH<sub>2</sub> вызван разупрочняющим действием частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Результаты испытаний (Таблица 3.5) показали, что максимальным уровнем  $\sigma_{сж}$  и  $\sigma_{0.2}$  обладал сплав, при изготовлении которого соотношение Ti/TiH<sub>2</sub> составляло 90:10, –  $1348 \pm 15$  МПа и  $1030 \pm 25$  МПа соответственно. В таком случае частичное замещение титана 10 % TiH<sub>2</sub> является целесообразным.



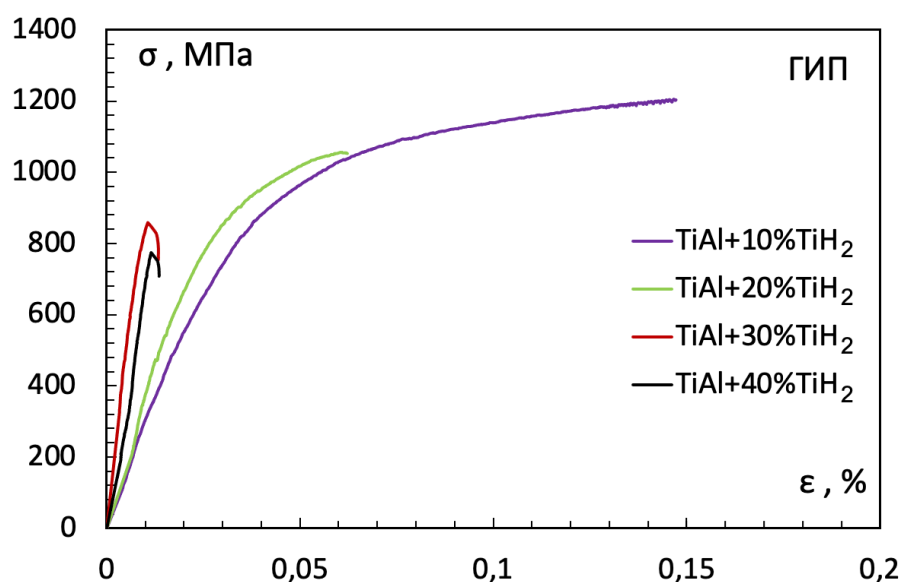


Рисунок 3.22 – Диаграммы логарифмической деформации при сжатии для полученного из СВС-порошков сплава TNM-B1 после ГИП (а) и ГИП+ТО (б)

Таблица 3.5 – Механические свойства компактных образцов сплава TNM-B1+1%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после ГИП+ТО

Обработка	% TiH <sub>2</sub> в сплаве	Свойство		
		$\sigma_{сж}$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\epsilon$ , %
ГИП	10	1348 ± 55	1030 ± 25	10 ± 1 %
	20	1153 ± 50	995 ± 20	9 ± 1 %
	30	970 ± 45	953 ± 15	7 ± 1 %
	40	842 ± 32	-	6 ± 1 %

### 3.6 Выводы по Главе 3

По результатам исследований была оптимизирована технология получения нового модифицированного сплава типа TNM-B1 из элементарных порошков, включающая высокотемпературную механическую обработку (ВЭМО) и СВС в режиме объемного горения. Подход обеспечивает получение сплава с равномерным распределением компонентов, однородной структурой и повышенными механическими свойствами. Оптимальной стратегией является схема 3 - Ti-Nb-Mo-B в ПЦМ с добавлением Al в ШВМ.

Также были оценены механические свойства при комнатной температуре и проведен анализ микроструктуры ГИП-образцов, полученных из реакционных смесей сплава TNM-

В1. Варьирование продолжительности ВЭМО не показало существенной разницы на свойствах ГИП-образцов. Также продолжительность ВЭМО качественно не влияет на фазовый состав СВС-продукта. Оптимальным режимом является обработка ВЭМО в течение 10 мин, так как позволяет избежать нежелательного роста концентрации кислорода

По результатам экспериментов было выявлено, что частичное замещение титана его гидридом в порошковой смеси  $\text{Ti/TiH}_2\text{-Nb-Mo-V}$  позволяет уменьшить содержание примесного кислорода после ВЭМО и СВС с 0,65 % до 0,4 %, что объясняется созданием локальной восстановительной атмосферы при СВС порошковых брикетов. Введение концентраций  $\text{TiH}_2$  выше оптимальной, равной 10 %, приводит к увеличенному газовыделению при СВС и формированию мелкозернистой структуры, что приводит к интенсификации адсорбции кислорода.

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ TiAl, ПОЛУЧЕННЫХ КОМБИНИРОВАНИЕМ МЕТОДОВ ВЭМО И СВС

### 4.1 Влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства сплава

Для получения порошков новых жаропрочных сплавов на основе TiAl/Ti<sub>3</sub>Al по выбранным режимам были проведены исследования влияния модифицирующих добавок (МД) C, Si, и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на структуру и механические свойства консолидированных образцов. Стоит отметить, что модифицирующие добавки C, Si и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> почти не оказывают влияния на процессы, протекающие при СВС реакционных смесей, в силу их малой концентрации. Поэтому основной вклад каждой добавки, особенно C и Si, преимущественно можно оценить на примере механических свойств. На Рисунке 4.1 на примере частицы порошковой смеси Ti-Al-Nb-Mo-B-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показан характер распределения модифицирующей добавки. При обработке в ПЦМ частицы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> измельчались до субмикронного состояния и были равномерно распределены в смеси.

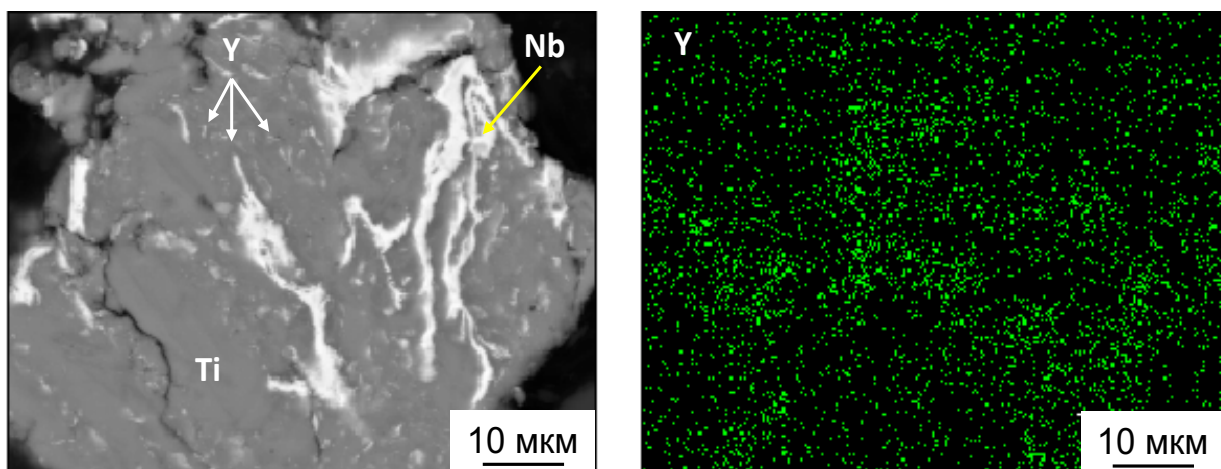


Рисунок 4.1 – Структура порошковой смеси Ti-Al-Nb-Mo-B-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и карта распределения, снятая с данной области в характеристическом излучении Y

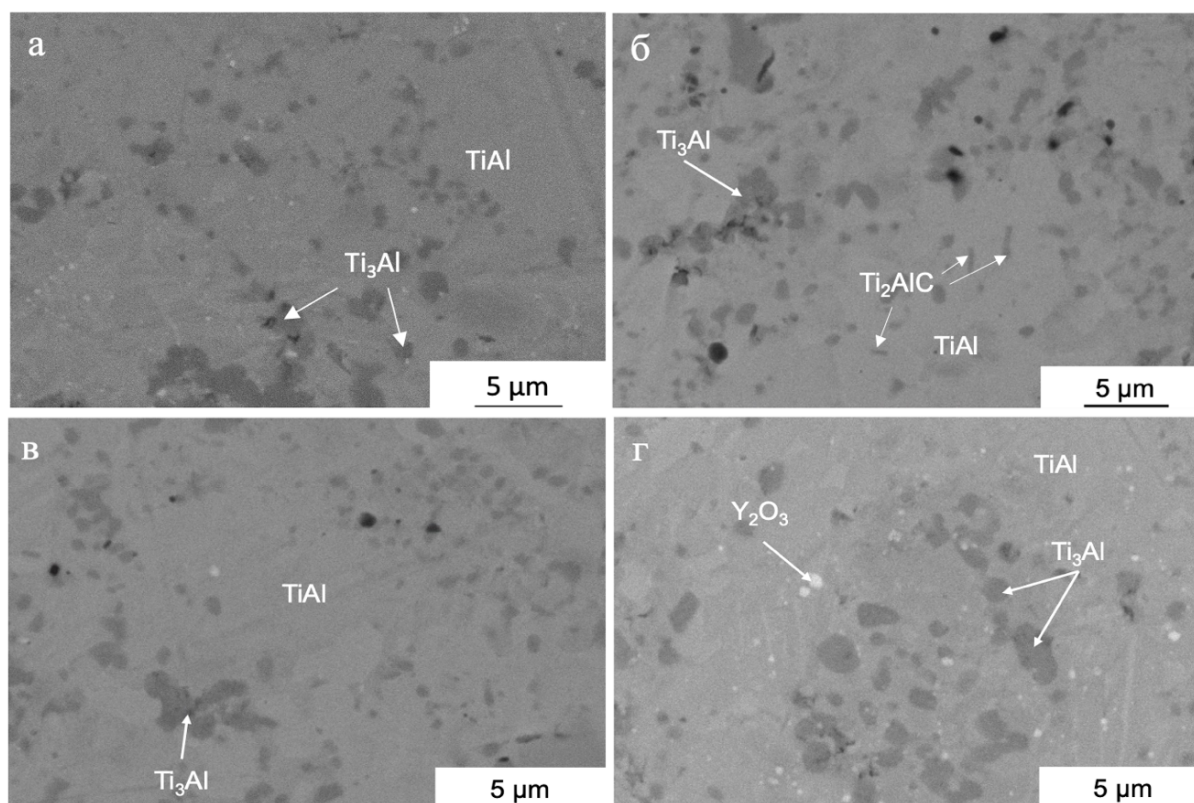
Всего по отработанной схеме, включавшей в себя приготовление порошковых смесей методом ВЭМО в течение 10 минут, с последующим синтезом методом СВС, было получено 10 составов (ат. %), соответствующих составу сплава TNM-B1 с замещением Ti на 10%TiH<sub>2</sub>:

1. Ti/10%TiH<sub>2</sub>-44Al-4,9Nb-1Mo-0,1B
2. Ti/10%TiH<sub>2</sub>-44Al-4,9Nb-1Mo-0,1B-xC, где x = 0,05; 0,1 и 0,2 %.

3. Ti/10%TiH<sub>2</sub>-44Al-4,9Nb-1Mo-0,1B-ySi, где y = 0,5; 1 и 1,5 %.

4. Ti/10%TiH<sub>2</sub>-44Al-4,9Nb-1Mo-0,1B-zY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где z = 0,5; 1 и 1,5 %.

Влияние модифицирующих добавок (МД) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C и Si на микроструктуру сплава TNM-B1 показано на Рисунке 4.2. Независимо от типа введенной модифицирующей добавки сплав после ГИП обладал однородной мелкозернистой (<10 мкм) дулексной структурой с небольшими включениями вдоль границ зерен частиц оксида алюминия.



а – исходный; б – 0,2 % C; в – 1,5 % Si; г – 1,5 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 4.2 – Микроструктура ГИП- образцов сплава TNM-B1 с различными добавками

Формирование характерной дулексной структуры в исследуемых образцах обусловлено температурным режимом консолидации синтезированного порошка, а также содержанием  $\beta$ -стабилизирующей добавки ниобия, понижающей энергию дефекта упаковки. Относительно невысокая температура ГИП – 1250 °C – ниже  $\alpha$ -перехода и легирование ниобием в совокупности приводят к усилению гетерогенной нуклеации  $\gamma$ -TiAl и к ускорению диффузионной перестройке кристаллических решеток фаз с образованием равноосных зерен тетрагонального TiAl и гексагонального Ti<sub>3</sub>Al.

Модифицирование структуры добавкой углерода в количестве 0.2 % привело к образованию упрочняющих частиц МАХ-фазы Ti<sub>2</sub>AlC размером до 3 мкм (Рисунок 4.2б),

наличие которых позволяет повысить износостойкость и сопротивление ползучести при температурах до 900 °С [121]. В модифицированных сплавах с добавками кремния в количестве 1,5% не наблюдались структурные различия с исходным сплавом, что может свидетельствовать о полном растворении элементов в матрице (Рисунок 4.2в). В сплаве с добавками  $Y_2O_3$  были обнаружены введенные в сплав субмикронные и наноразмерные частицы оксида иттрия (Рисунок 4.2г), преимущественно распределенные вдоль межзеренных границ. Наличие дисперсных частиц может способствовать повышению высокотемпературной стабильности структуры и сопротивления вязкопластическому течению в результате замедления скорости зернограницной диффузии, препятствования процессам собирательной рекристаллизации и зернограницному проскальзыванию.

Исследование влияния модифицирующих добавок на фазовый состав матричного сплава проводили на образцах после ГИП с их максимальным содержанием. Результаты РФА (Рисунок 4.3, Таблица 4.1) модифицированных образцов матричного сплава TNM-B1 подтвердили образование  $\gamma$ -TiAl (тетрагональная решетка:  $a \approx 3,92 \text{ \AA}$   $c \approx 4,00 \text{ \AA}$ ) в качестве основной фазы. В исследуемых образцах независимо от типа МД установлено образование  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, твердого раствора молибдена в ниобии (Nb), что обусловлено высоким содержанием ниобия. Дисперсно-упрочняющая добавка  $Y_2O_3$  при заданных условиях консолидации инертна по отношению к компонентам сплава и не оказывает существенного влияния на фазовый состав матричного сплава.

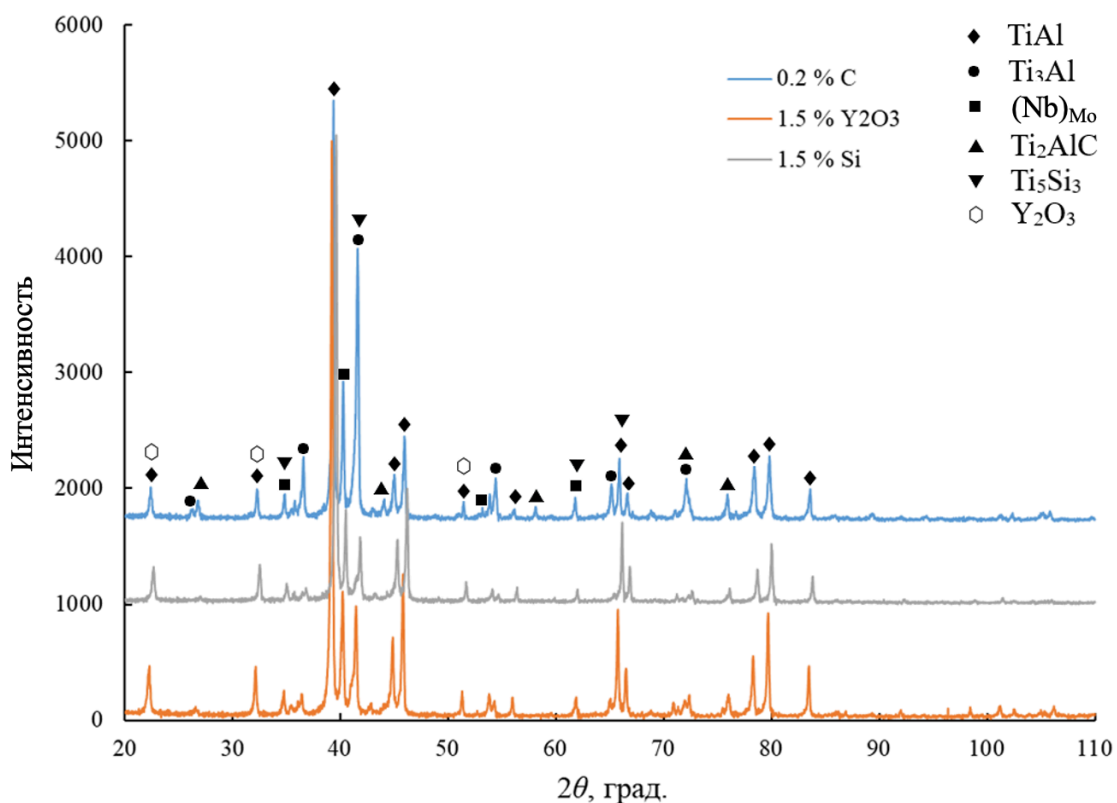


Рисунок 4.3 – Рентгенограммы образцов матричного сплава TNM-B1 с МД

Таблица 4.1 – Фазовый состав образцов сплава TNM-B1 с добавками  $Y_2O_3$ , C и Si

МД	Фаза	Параметры решетки, Å	Доля, %
1,5 % $Y_2O_3$	TiAl (P4/mmm)	a = 3,91 c = 4,01	77,6
	Ti <sub>3</sub> Al (P63/mmc)	a = 5,69 c = 4,63	19,1
	(Nb) <sub>Mo</sub> (Im-3m)	a = 3,31	4,3
	$Y_2O_3$	a = 10,62	0,5
0,2 % C	TiAl (P4/mmm)	a = 3,87 c = 4,05	75,6
	Ti <sub>3</sub> Al (P63/mmc)	a = 5,70 c = 4,68	19,3
	(Nb) <sub>Mo</sub> (Im-3m)	a = 3,08	4,6
	Ti <sub>2</sub> AlC (Pm3m)	a = 4,21	0,5
1,5 % Si	TiAl (P4/mmm)	a = 3,87 c = 4,04	78,8
	Ti <sub>3</sub> Al (P63/mmc)	a = 5,75 c = 4,62	14,6
	(Nb) <sub>Mo</sub> (Im-3m)	a = 3,110	5,4
	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (P63/mcm)	a = 7,54 c = 5,17	1,1

Компактные образцы сплава TNM-B1 с МД углерода в количестве 0.2 % характеризовались повышенным содержанием  $\alpha_2$ -фазы и наличием около 0,5 % дисперсионно-упрочняющих выделений МАХ-фазы Ti<sub>2</sub>AlC. Увеличение массовой доли  $\alpha_2$ -фазы при введении карбидообразующей добавки вызвано ускорением процесса диффузионной перестройки решетки  $\alpha$ -фазы и стабилизацией Ti<sub>3</sub>Al.

Хотя полученные результаты РФА исследуемых образцов согласуются с результатами микроструктурного анализа, количественно определить содержание фаз на их основе было затруднительно. Отличительной особенностью стало образование силицида титана Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в количестве 1,1 % в образцах с добавкой кремния, чего не было отмечено на СЭМ-структурах. Наличие данного силицида способствует улучшению сопротивления ползучести.

Для сплавов TNM-B1 с МД численные значения предела прочности ( $\sigma_b$  МПа) условного предела текучести ( $\sigma_{0.02}$  МПа) и степени пластической деформации ( $\varepsilon$ , %)

приведены в таблице 4.2. Результаты испытаний показали, что добавки иттрия, углерода и кремния способствуют повышению свойств. Увеличение содержания  $Y_2O_3$  с 0,5 до 1,5 % снижает предел прочности сплава с 1578 до 1480 МПа. Ухудшение механических свойств вызвано снижением прочности межзеренных границ по причине значительного замедления дисперсными частица оксида иттрия зернограницной диффузии. Напротив, увеличение содержания МД кремния улучшает прочность и уровень сопротивления упругопластической деформации матричного сплава при одновременном снижении пластичности, в результате образования дисперсионно-упрочняющих выделений силицида титана.

Последующий анализ механических свойств сплавов с модифицирующими добавками позволил определить оптимальную добавку. Анализ полученных результатов испытаний показал, что лучшим сочетанием механических свойств при комнатной температуре и удовлетворительной степенью пластической деформации ( $\varepsilon = 10 \pm 1 \%$ ) характеризовались образцы матричного сплава с МД 1,0 %  $Y_2O_3$  (Таблица 4.2). Предел прочности у сплава с добавкой  $Y_2O_3$  ( $\sigma_B = 1587 \pm 41$  МПа) был в среднем выше на ~95-190 МПа сплавов с добавками С ( $\sigma_B = 1397 \pm 33$  МПа) и Si ( $\sigma_B = 1453 \pm 37$  МПа).

Таблица 4.2 – Механические свойства образцов сплавов TNM-B1 в зависимости от содержания МД

Сплав	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0.02}$ , МПа	$\varepsilon$ , %
Исходный	1380 $\pm$ 37	1129 $\pm$ 33	10 $\pm$ 1 %
0,5 % $Y_2O_3$	1578 $\pm$ 39	1146 $\pm$ 26	10 $\pm$ 1 %
1,0 % $Y_2O_3$	1587 $\pm$ 41	1171 $\pm$ 31	9 $\pm$ 1 %
1,5 % $Y_2O_3$	1480 $\pm$ 46	1045 $\pm$ 29	9 $\pm$ 1 %
0,05 % С	1348 $\pm$ 45	1185 $\pm$ 37	10 $\pm$ 1 %
0,1 % С	1389 $\pm$ 30	1108 $\pm$ 21	9 $\pm$ 1 %
0,2 % С	1397 $\pm$ 33	1126 $\pm$ 35	8,5 $\pm$ 1 %
0,5 % Si	1453 $\pm$ 37	1090 $\pm$ 31	10 $\pm$ 1 %
1,0 % Si	1437 $\pm$ 45	1170 $\pm$ 25	9 $\pm$ 1 %
1,5 % Si	1490 $\pm$ 47	1145 $\pm$ 24	10 $\pm$ 1 %

## 4.2 Жаростойкость сплавов

Испытания на окислительную стойкость крайне важны для отраслей, где материалы подвергаются воздействию высоких температур, таких как авиационная промышленность, энергетика и металлургия в целом.

Для оценки способности разработанного сплава TNM-B1 противостоять окислению и другим видам химической деградации при высоких температурах, были проведены испытания на жаростойкость сплавов следующих составов [153]: TNM-B1+0,2%С, и TNM-B1+1,5%Si и TNM-B1+1,5%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (далее сплавы: 0.2C, 1.5Si и 1.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Сплавы с МД углерода и кремния были выбраны в качестве сравнения, а повышенные концентрации МД были выбраны для получения характерных данных по результатам экспериментов.

На Рисунке 4.4 представлены рентгенограммы сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На каждой рентгенограмме имеется набор пиков, характерных для  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Соотношение данных фаз было одинаковым вне зависимости от типа легирующей добавки (5:1 по массе). Также во всех сплавах в количестве 1-3 % присутствует твердый раствор на основе ниобия (Nb) (Таблица 4.3).

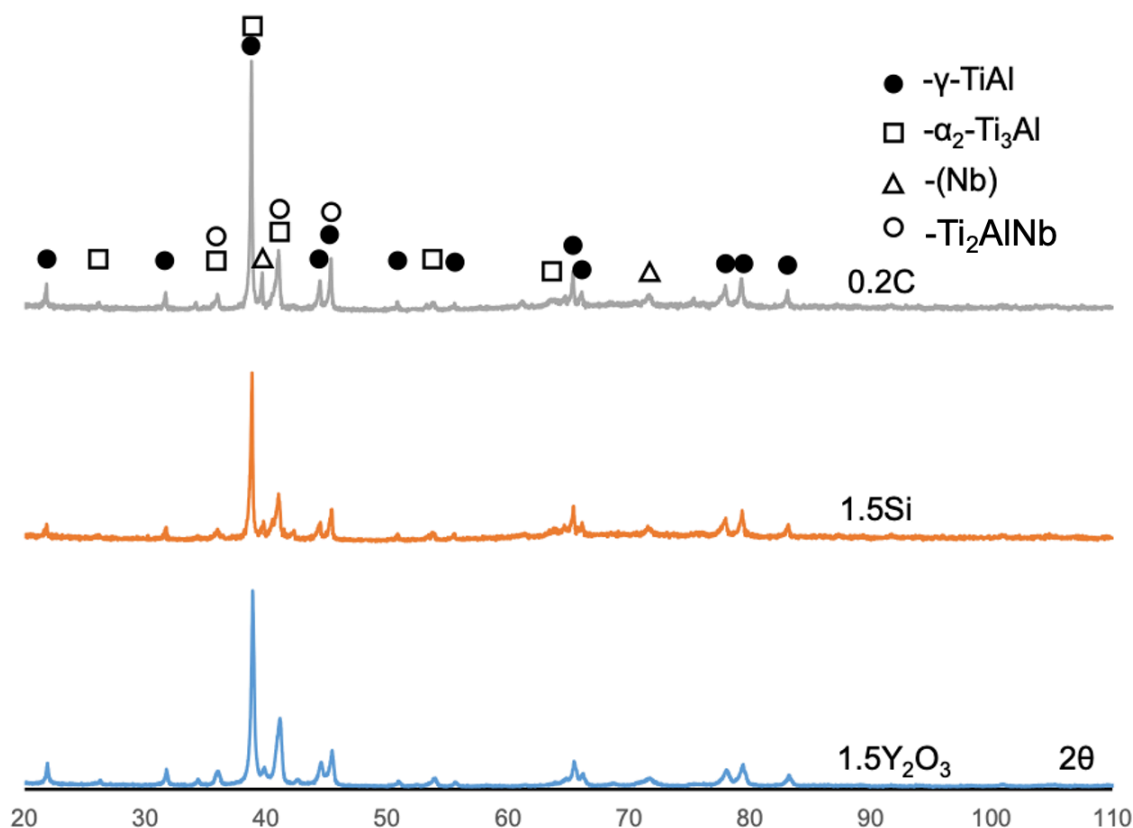


Рисунок 4.4 – Рентгенограммы сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после ГИП



Таблица 4.3 – Фазовый состав сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после ГИП

Образец	Фазовый состав, масс. %			
	$\gamma$ -TiAl P4/mmm	$\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al P63/mmc	(Nb) Im-3m	Ti <sub>2</sub> AlNb Cmcm
0.2C	76,5	17	3	1
1.5Si	77,5	15	3	1
1.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78,5	17	2	1

Как было выявлено ранее, данные сплавы имели дулексную структуру и состояли из округлых зерен фаз  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Средний размер зерен  $\gamma$ -TiAl составлял 12,5 мкм, а  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al – 5 мкм. Несмотря на то, что основные легирующие компоненты (Nb и Mo) были растворены в матрице в процессе ВЭМО, в структуре сплавов присутствовало небольшое количество зерен с повышенным содержанием данных компонентов, которые были идентифицированы как сложный интерметаллид Ti<sub>2</sub>AlNb. Углерод и кремний преимущественно были растворены в фазах  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, а оксид иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> почти не взаимодействует с TiAl при температуре ГИП и находится в виде субмикронных частиц (Рисунок 4.2г), равномерно распределенных в матрице.

#### *Кинетика окисления при 800 °C*

На Рисунке 4.5 представлены кривые окисления сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после изотермического отжига в окислительной атмосфере при температуре 800 °C. Удельный прирост массы после 30 часов окислительного отжига для всех сплавов был незначительным и составил 3,5 – 4,1 мкг/см<sup>2</sup>. Наиболее интенсивно процесс окисления образцов протекал в первые 2 часа отжига. Затем он почти останавливался, привес образцов был минимальным и не превышал 0,5 мкг/см<sup>2</sup> после 5 часов окисления.

В Таблице 4.4 представлены данные, полученные при обработке кривых окисления, а также удельные значения привеса образцов. Процесс окисления всех образцов описывается степенным законом с показателем n в интервале 5,4 – 5,6, что указывает на высокую стойкость всех сплавов к окислению при температуре 800 °C и низкую скорость диффузии реагентов через образующийся оксидный слой.

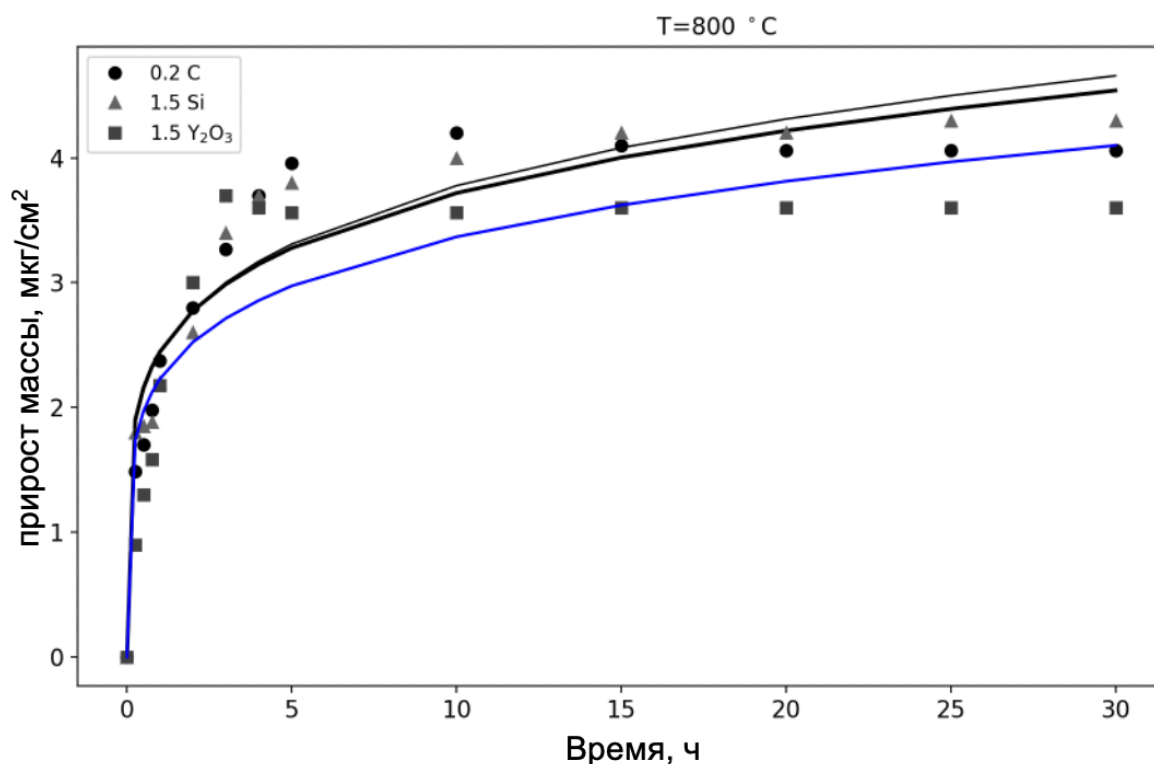


Рисунок 4.5 – Кривые окисления после изотермического отжига при 800 °С

Таблица 4.4 – Параметры уравнения аппроксимации процесса окисления сплавов 0.2С, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 800 °С и значения толщины оксидных слоев после 30 часов изотермической выдержки [153]

Сплав	$\Delta M$ , мкг/см <sup>2</sup>	k	n	h, мкм
0.2C	3,9	136,8	5,498	2,06
1.5Si	4,1	87,5	5,580	2,28
1.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	144,6	5,461	1,89

Анализ фазового состава и микроструктуры окисленного слоя был проведен методами РФА и СЭМ. На Рисунке 4.6 представлены рентгенограммы сплавов 0.2С, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после испытаний на жаростойкость при 800 °С. На всех рентгенограммах обнаружены пики, соответствующие фазам  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, (Nb) и Ti<sub>2</sub>AlNb, которые присутствовали и в исходных образцах. Следует отметить, что во всех исследуемых образцах значительно уменьшилось содержание фазы  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al после отжига – 6-8 масс. % (по сравнению с 15-20 % до отжига). Содержание оксидных фаз в поверхностном слое было небольшим – около 5 % (Таблица 4.5). Их наличие подтверждается пиками рутила TiO<sub>2</sub> (110) на 27,2° и (101) при 2 $\Theta$  = 35,7°, а также фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (104) при 2 $\Theta$  = 35,1°.

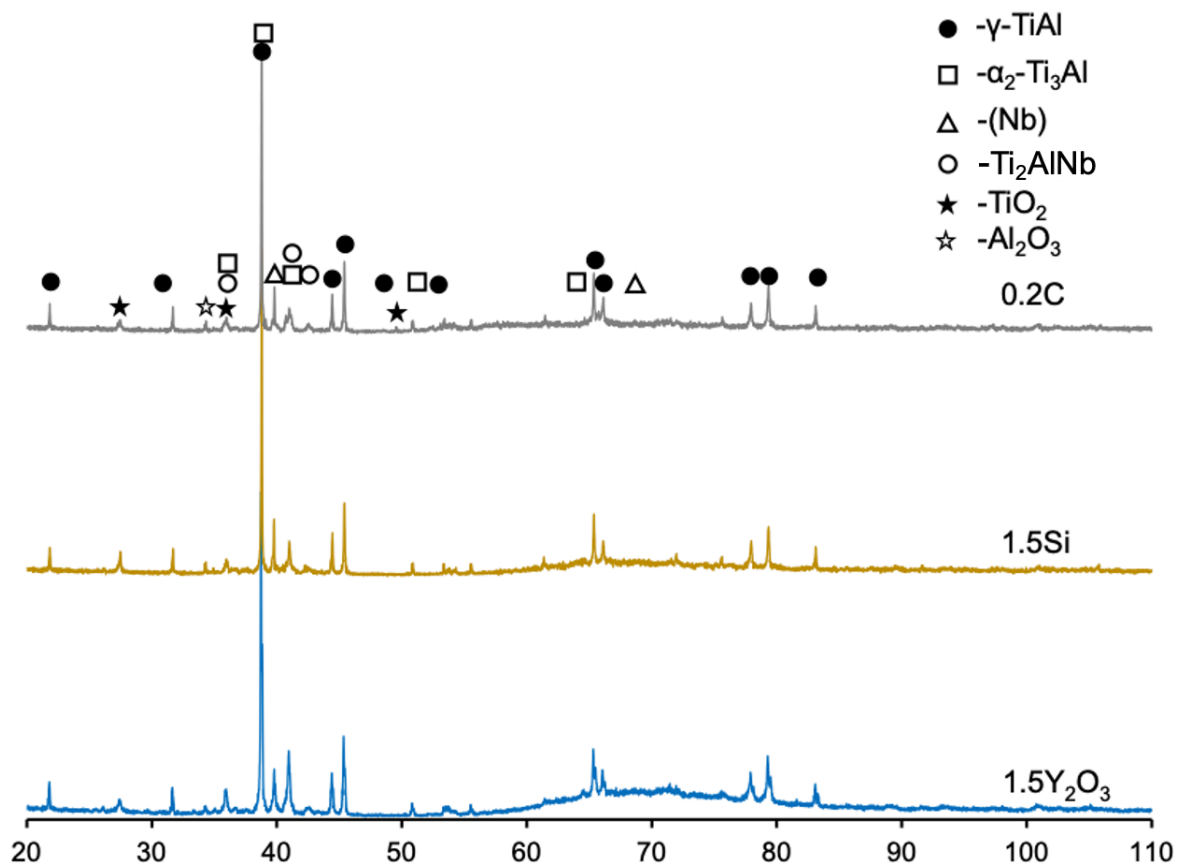


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы оксидных слоев сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после изотермического отжига 800 °C

Таблица 4.5 – Фазовый состав сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после изотермического отжига при 800 °C

Образец	Фазовый состав, масс. %					
	γ-TiAl P4/mmm	α <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> Al P63/mmc	(Nb) Im-3m	Ti <sub>2</sub> AlNb Cmcm	TiO <sub>2</sub> P42/mnm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P63mc
0.2C	72	8	3	2	9	4
1.5Si	74	8	3	2	7	4
1.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	6	3	1	10	3

Для исследования толщины и структуры окисленного слоя были изучены поперечные шлифы окисленных образцов. Во всех случаях окисленный слой толщиной около 2-3 мкм преимущественно состоял из рутила TiO<sub>2</sub> (Рисунок 4.7). Наиболее плотные оксидные покрытия наблюдались на поверхности образцов с 0.2C и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На границе раздела между оксидным слоем и матрицей в сплаве с 1.5Si присутствовали вытянутые

продольные трещины, приводившие к частичному отслоению покрытия и, таким образом, к созданию каналов для диффузии кислорода внутрь образца (Рисунок 4.7б). В местах, где наблюдалось частичное отслоение покрытия, в структуре сплава присутствовали зерна оксида  $Al_2O_3$ .

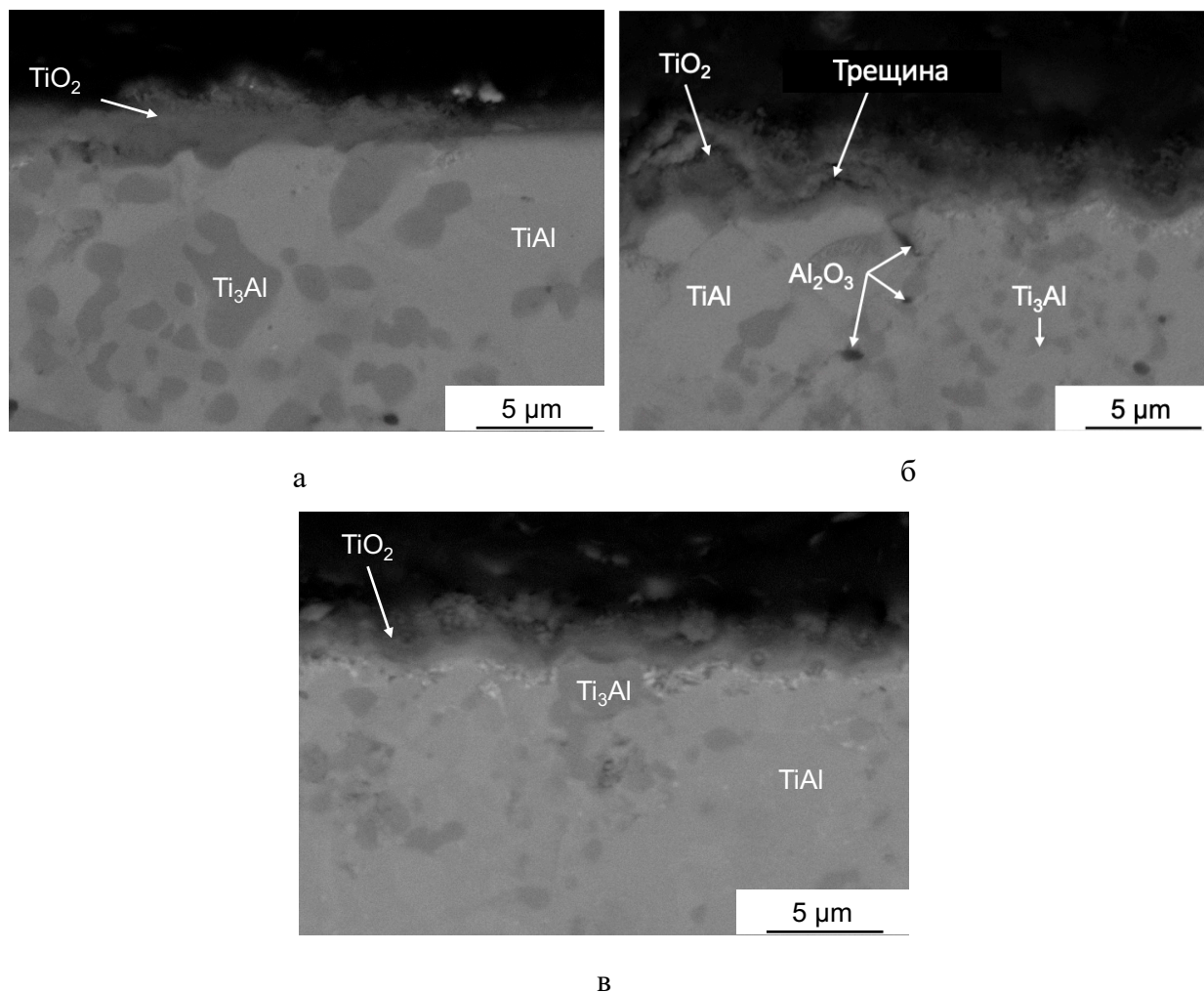


Рисунок 4.7 – Изображение окисленного слоя на поперечных шлифах сплавов 0.2C (а), 1.5Si (б) и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в) после изотермического отжига при 800 °C

#### *Кинетика окисления при 1100 °C*

На Рисунке 4.8 показан внешний вид образцов после окислительного отжига в течение 30 часов при температуре 1100 °C. Видно, что значительная часть поверхности покрыта оксидами светло-серого цвета. Наиболее ровная поверхность без следов скалывания оксидного слоя наблюдалась у образца с 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На поверхности образца с 0.2C отмечались следы локального отслоения. На образце с 1.5Si покрытие почти полностью разрушено, что свидетельствует о его низкой прочности.

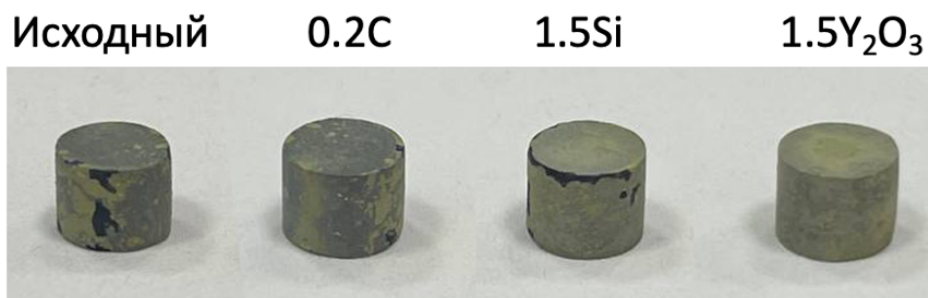


Рисунок 4.8 – Внешний вид образцов после изотермического отжига в течение 30 часов при 1100 °С

На Рисунке 4.9 представлены кривые окисления сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после изотермического отжига в окислительной атмосфере при температуре 1100 °С. Аппроксимацию экспериментальных кривых проводили также с использованием степенной функции (1). В Таблице 4.6 приведены параметры уравнения аппроксимации  $k$ ,  $n$ , удельный привес образцов после испытаний ( $\Delta M$ ) и среднее значение толщины покрытия ( $h$ ).

С повышением температуры отжига поведение сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и их склонность к окислению заметно отличались. Самый высокий удельный привес наблюдался у образца 0.2C (61 мкг/см<sup>2</sup>), что в 1,6 раза больше, чем у образца 1.5Si, и почти в 4 раза больше, чем у 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рисунок 4.9). Наиболее интенсивно процесс окисления происходил в первые 3 часа отжига, когда на поверхности образцов был сформирован плотный оксидный слой. Затем скорость окисления уменьшалась, что было вызвано замедлением диффузионных процессов в приповерхностных слоях образца. Минимальным итоговым удельным привесом во время отжига при 1100 °С обладал сплав 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Его стойкость к окислению дополнительно подтверждается высоким значением показателя  $n$  – 5,641. При продолжительности отжига более 5 часов привес образца был минимальным. В то время как для сплавов 0.2C, 1.5Si на данном участке по-прежнему наблюдался устойчивый прирост массы.

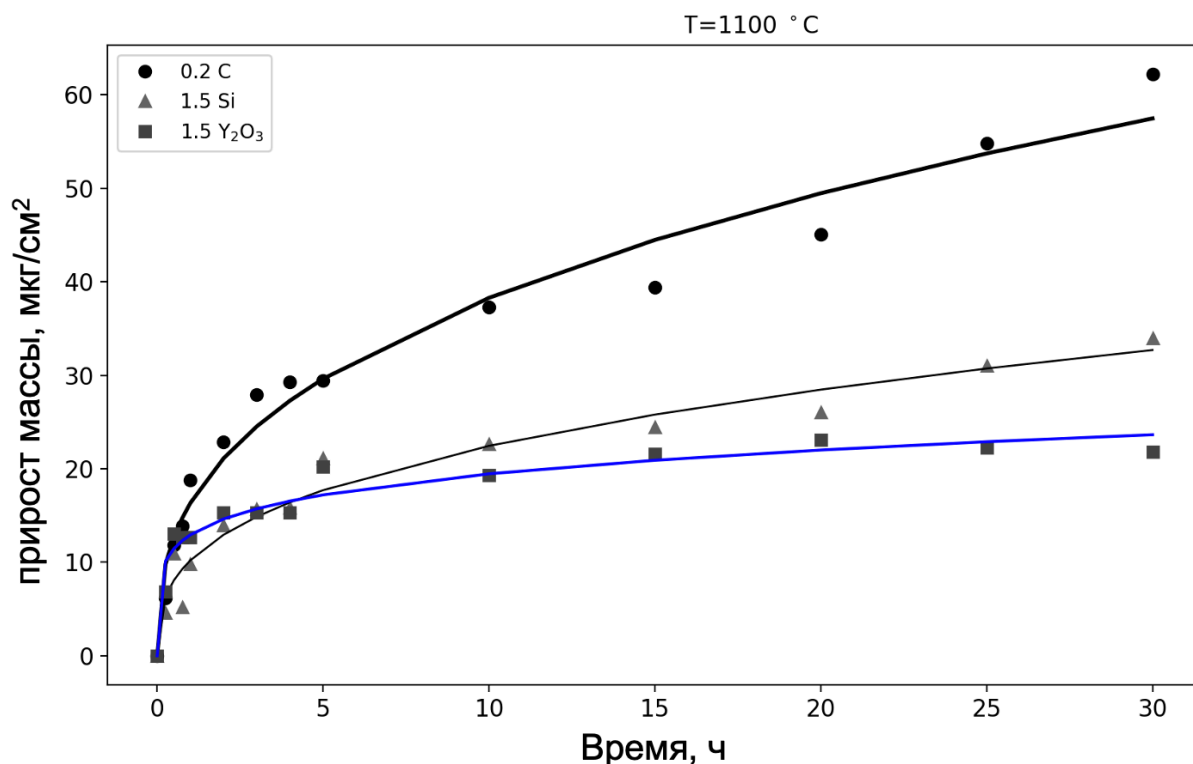


Рисунок 4.9 – Кривые окисления после изотермического отжига при 1100 °C

Таблица 4.6 – Характеристики кинетики окисления сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100 °C и толщины оксидных слоев (h) после 30 ч изотермической выдержки [153]

Сплав	$\Delta M$ , мг/см <sup>2</sup>	k	n	h, мкм
0.2C	61	1911	2,704	20,86
1.5Si	37	886,2	2,921	17,44
1.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	1873000	5,641	13,42

Рентгенограммы сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после отжига при 1100 °C представлены на Рисунке 4.10. Судя по интенсивности пиков, основными фазами в поверхностном слое являются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (около 50 %) и TiO<sub>2</sub> (35 %). Фаза  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al во всех образцах присутствует, но ее содержание не превышает 10 % (Таблица 4.7).

Главным отличием в фазовом составе окисленных сплавов 0.2C, 1.5Si от сплава 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является присутствие двух разных оксидов, близких по кристаллическому строению к рутилу TiO<sub>2</sub>, но с отличающимися параметрами решетки *a* и *c*. Это видно по расщеплению всех пиков, соответствующих TiO<sub>2</sub> (для подтверждения на Рисунке 4.10 крупно показаны фрагменты рентгенограмм на углах 27-28°). Фаза, близкая к стехиометрическому TiO<sub>2</sub>, имеет параметры решетки *a* = 4,5903 Å и *c* = 2,9593 Å. Параметры решетки второго оксида увеличены – *a* = 4,6263 Å и *c* = 2,9903 Å. Такое

расширение решетки, согласно данным, приведенным в ряде работ [76, 122], является признаком замещения части атомов титана в решетке  $\text{TiO}_2$  атомами ниобия. Поэтому данная фаза была обозначена как  $(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_2$ .

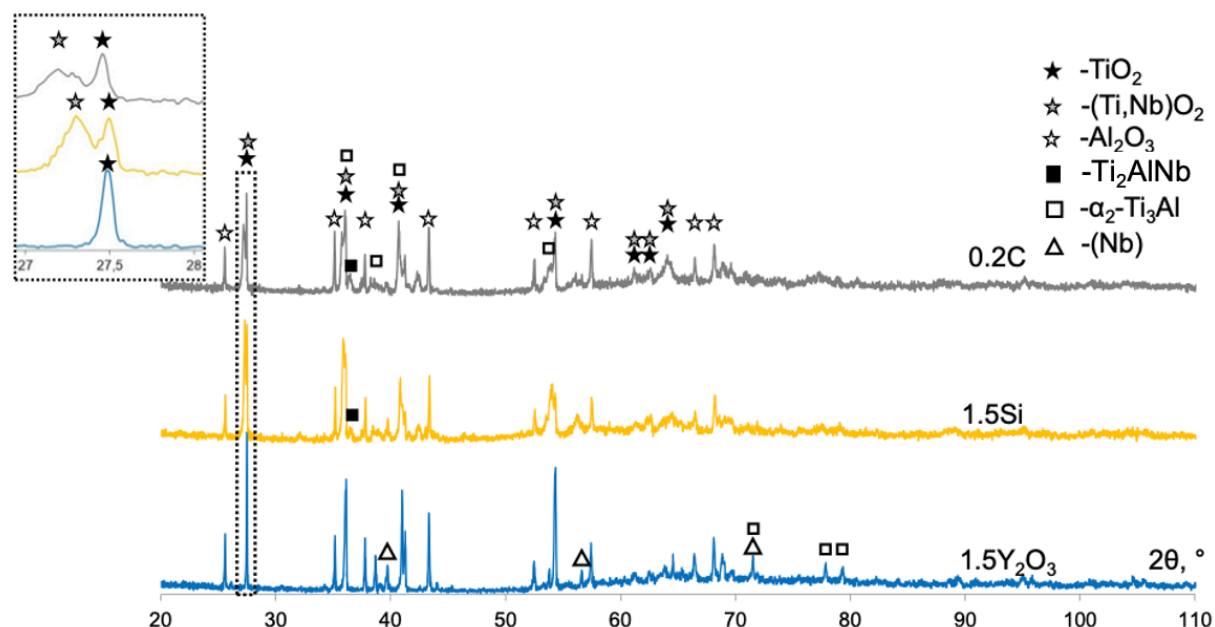


Рисунок 4.10 – Рентгенограммы оксидных слоев сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после изотермического отжига при 1100 °C

Таблица 4.7 – Фазовый состав сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после изотермического отжига при 1100 °C

Сплав	Фазовый состав, мас. %					
	TiO <sub>2</sub> P42/mnm	(Ti,Nb)O <sub>2</sub> P42/mnm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P63mc	(Nb) Im-3m	α <sub>2</sub> -Ti <sub>3</sub> Al P63/mmc	Ti <sub>2</sub> AlNb Cmcm
0.2C	25	17	52	2	6	2
1.5Si	27	19	42	3	7	2
1.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	-	51	1	10	-

На Рисунке 4.11 представлены микроструктуры поперечного сечения окисленного слоя сплавов 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Среднее значение его толщины варьируется от 13,42 (сплав 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до 20,86 мкм (сплав 0.2C). В окисленном слое можно выделить три области. 1-я область (верхняя) состоит из крупных зерен  $\text{TiO}_2$  и имеет рыхлую, пористую структуру. 2-я (промежуточная) – преимущественно состоит из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Нижний слой представляет



собой смесь зерен  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и наиболее ярко выражен в сплавах 0.2C и 1.5Si (Рисунок 4.11 а, б). В исследуемых сплавах на границе раздела между матрицей и окисленным слоем находится тонкий слой (2-3 мкм) с повышенным содержанием ниобия и молибдена [153].

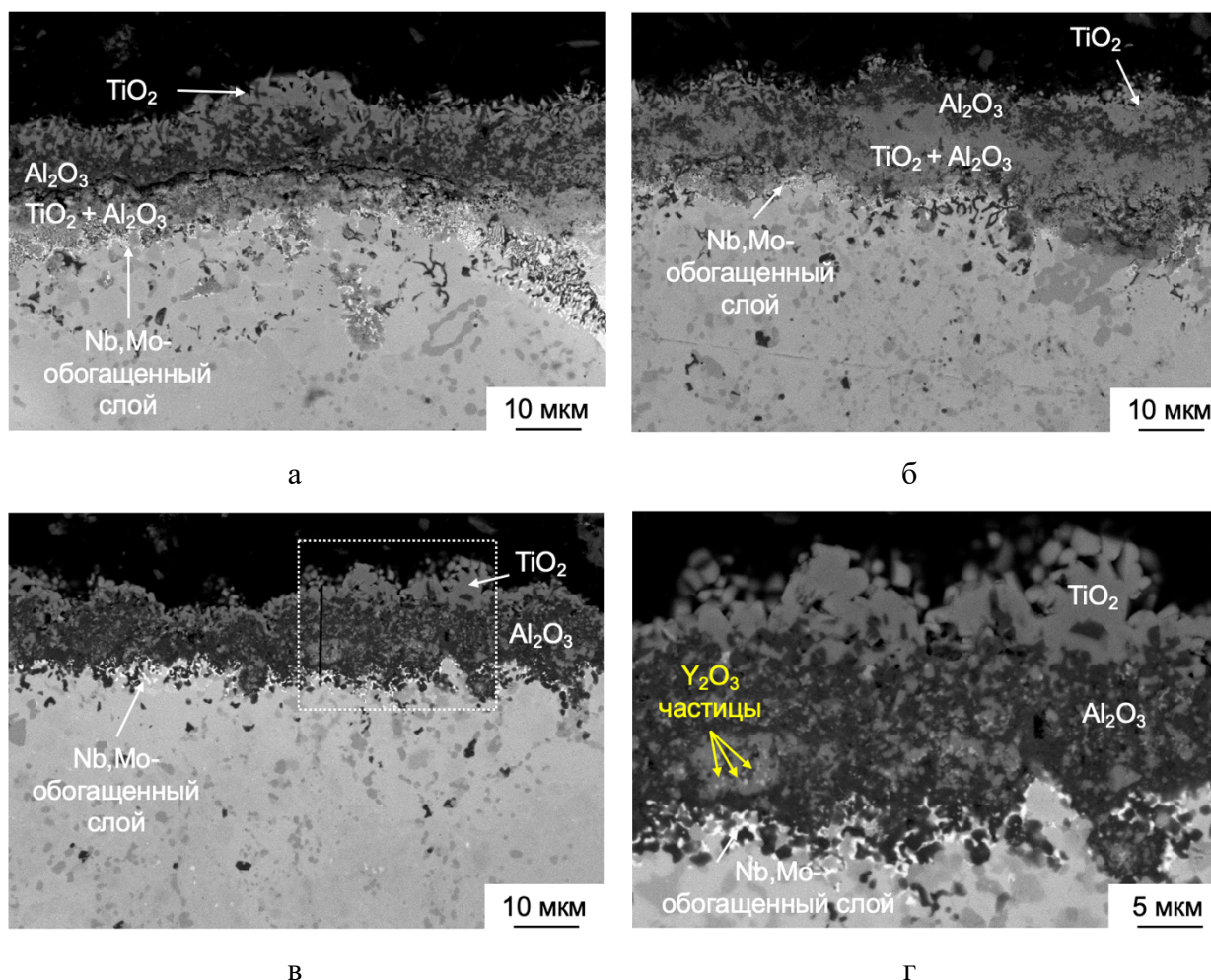


Рисунок 4.11 – Изображение окисленного слоя на поперечных шлифах сплавов 0.2C (а), 1.5Si (б) и 1.5 $\text{Y}_2\text{O}_3$  (в) после изотермического отжига при 1100 °C и увеличенное изображение области, выделенной белой пунктирной линией (г) [153]

Окисленный слой на поверхности образцов из сплавов с 0.2C и 1.5Si характеризовался плохим сцеплением с основой, наличием пор и крупных трещин, которые проходили между слоем из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , а также между  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  и основой. Нижний слой из-за рыхлой структуры обеспечивал слабую защиту подложки от окисления и в меньшей степени препятствовал диффузии кислорода внутрь материала, что видно по большому количеству оксидных зерен на расстоянии 10-20 мкм от окисленного слоя. На снимке структуры, представленном на Рисунке 4.11а, видно, что зерна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в основном локализованы в промежуточном слое, обогащенном ниобием и молибденом. Данный слой



препятствует диффузии кислорода вглубь материала и диффузии титана и алюминия к поверхности, выполняя защитную функцию.

Оксидный слой на поверхности образца  $1.5\text{Y}_2\text{O}_3$  имеет более плотную структуру без крупных дефектов (Рисунок 4.11 в). Его особенностью является отсутствие слоя из смеси оксидов  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в котором равномерно распределены наночастицы  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а также тонкий слой с повышенной концентрацией Nb и Mo на границе раздела с основой создают диффузионный барьер и полностью останавливают процесс окисления [153].

#### Механизмы окисления

Изучение кинетических кривых окисления, фазового состава и микроструктур окисленного слоя сплавов 0.2C, 1.5Si и  $1.5\text{Y}_2\text{O}_3$ , отожженных на воздухе при температурах 800 и 1100 °C (Рисунок 4.12), позволило получить следующие важные результаты.

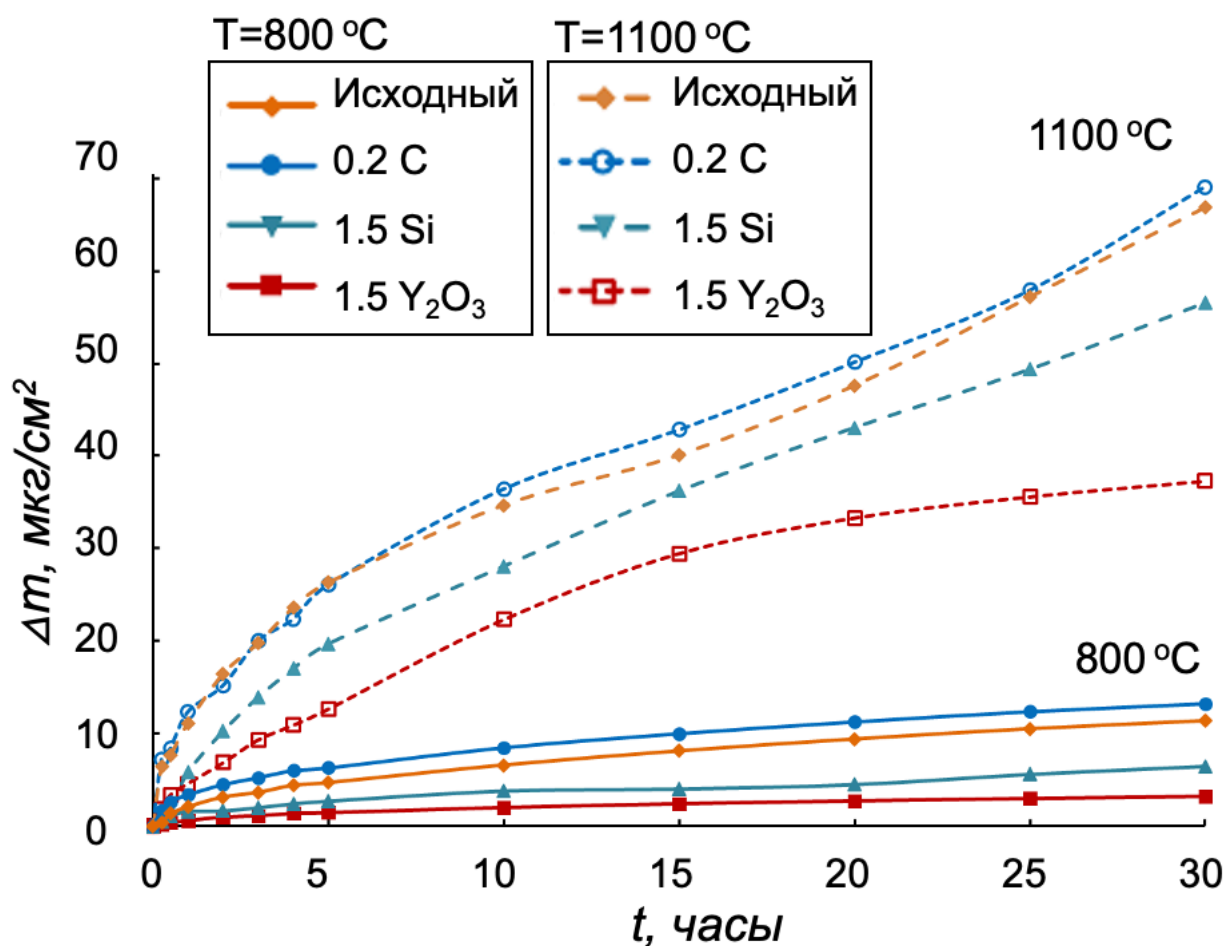


Рисунок 4.12 – Кривые окисления после испытаний на жаростойкость при 800 °C и 1100 °C

Окисление сопровождается формированием оксидного покрытия на основе рутила  $\text{TiO}_2$  (при 800 °C) или 2-3-слойного покрытия  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (при 1100 °C). Данный процесс описывается степенными функциями с показателями степени  $> 2$ . Это

указывает на то, что формирование оксидного слоя контролируется диффузией. Следовательно, на сопротивление сплавов к окислению большое влияние оказывает плотность и прочность оксидного слоя, наличие трещин и других дефектов, являющихся каналами для диффузии атомов кислорода [153].

При отжиге на 800 °С все сплавы демонстрируют очень хорошую стойкость к окислению. Существенное уменьшение концентрации фазы  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al после отжига может свидетельствовать о селективном характере процесса окисления. Фаза  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al принимает более активное участие в окислительном процессе на начальной стадии из-за более высокой растворимости кислорода – 45 % (у  $\gamma$ -TiAl – 5 %) [153], что объясняется структурными особенностями данного соединения. На одну элементарную ячейку  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al приходится 2 октаэдрические поры, по которым происходит диффузия атомов кислорода внутрь материала [124].

При отжиге на 1100 °С большой вклад в окислительную стойкость сплавов вносят легирующие компоненты Nb и Mo. Во всех исследованных сплавах 0.2C, 1.5Si и 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границе раздела с оксидным покрытием находился промежуточный слой с повышенной концентрацией Nb и Mo (Рисунок 4.11 а-в) [153]. Оба компонента входили в состав твердых растворов на основе  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al. В процессе окисления атомы титана и алюминия, имеющие наибольшее сродство к кислороду, диффундируют к поверхности образцов с образованием оксидов. В результате концентрация Nb и Mo в приповерхностном слое повышается, что приводит к изменению состава соединений на основе  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al и формированию твердого раствора (Nb) (Рисунок 4.11 г), обладающего защитной функцией.

Предполагалось, что легирование сплавов на основе TiAl углеродом в концентрациях, не превышающих предела растворимости в фазах  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al, позволит закрыть путь для диффузии кислорода, так как атомы углерода также будут занимать октаэдрические поры, создавая твердый раствор внедрения. Однако при температуре 1100 °С сплав с 0.2C характеризовался самой низкой жаростойкостью, что объяснялось наличием трещин и пор в покрытии. Возможной причиной этого является, взаимодействие углерода с кислородом с образованием газообразного CO/CO<sub>2</sub>, накоплению его в порах, что приводило к росту внутренних напряжений в покрытии и его частичному разрушению.

Сплав с добавкой кремния 1.5Si демонстрировал достаточно высокую жаростойкость, несмотря на многочисленные сколы окисленного слоя (Рисунок 4.12). Действие кремния как легирующей добавки может быть объяснено следующим образом. Атомы кремния входили в состав твердых растворов замещения  $\gamma$ -Ti(Al,Si) и  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>(Al,Si).

Находясь в составе соединений, кремний связывает атомы титана, с которым имеет высокое химическое сродство, препятствуя формированию  $\text{TiO}_2$  [125].

Легирование наночастицами  $\text{Y}_2\text{O}_3$  оказывает позитивное воздействие на структуру сплава на основе  $\text{TiAl}$ . Для детального объяснения механизмов, объясняющих подавление окислительных процессов, была исследована структура тонкой ламели, вырезанной методом FIB из окисленного слоя (Рисунок 4.13). Основными фазами, присутствующими в покрытии, являются  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , что было установлено при анализе карт распределения соответствующих элементов [153]. Иттрий присутствовал лишь в нескольких зернах. Химический состав данных зерен был определен методом ЭДС – 18 ат.% Y, 18 ат.% Ti и 64 ат.% O, что близко к стехиометрическому соотношению элементов в тройном оксиде  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Анализ электронной дифракции также подтверждает наличие фазы  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  с пространственной группой  $\text{Fd-3m}$  и значением периода решетки 0,9934 нм.

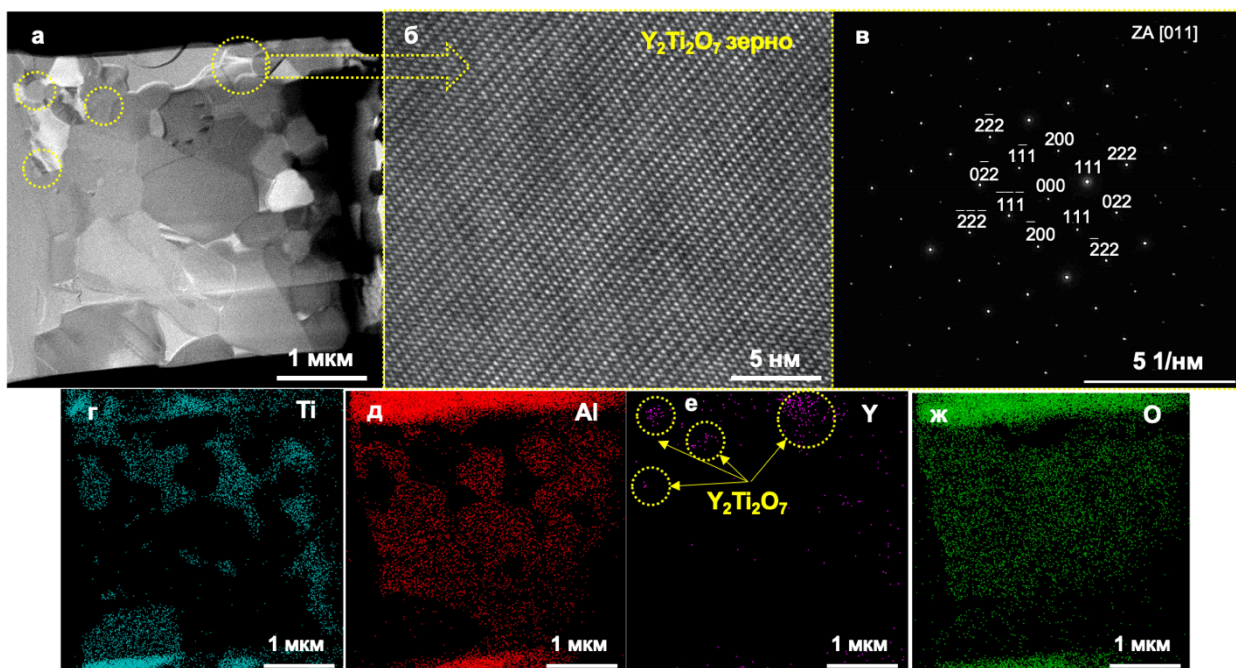


Рисунок 4.13 – ПЭМ-изображение ламели, вырезанной из оксидного слоя образца  $1.5\text{Y}_2\text{O}_3$  (а), ПЭМ ВР-изображение частицы  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (б), электронная дифракция с данного зерна (в) и карты распределения титана (г), алюминия (д), иттрия (е) и кислорода (ж) [153]

Таким образом, показано, что в процессе окислительного отжига при температуре 1100 °С наночастицы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  взаимодействуют с оксидом титана  $\text{TiO}_2$  с образованием тройного оксида  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Формирование других тройных оксидов, в частности на основе иттрия и алюминия, не установлено.

Формирование фазы  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при окислении сплавов на основе  $\text{TiAl}$  способствует повышению жаростойкости по двум причинам. С одной стороны, это приводит к

уменьшению доли нежелательного  $\text{TiO}_2$  с неплотной структурой. С другой стороны, сам двойной оксид  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  выполняет защитную функцию, так как характеризуется низкой кислородной проницаемостью, высокой термической стабильностью, коррозионной стойкостью, а также повышает прочность окисленного слоя за счет сильных химических связей с простыми оксидами [126-129].

На основании полученных результатов исследований на жаростойкость и механических испытаний для дальнейших исследований был выбран сплав TNM-B1, модифицированный частицами  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

### **4.3 Жаропрочность сплавов с различными типами структур**

Одним из ключевых факторов, определяющих механические свойства сплавов TNM-B1, является их микроструктура. В данном разделе рассматриваются характеристики сплавов с глобулярной структурой (TNM-B1-Гл) после ГИП, а также процессы и механизмы их преобразования в ламеллярную структуру (TNM-B1-Лам) при последующей термической обработке в  $1380^\circ\text{C}$  и времени выдержки 2 часа. Глобулярная структура, характеризующаяся равноосными зёрнами  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазы, обеспечивает титановым сплавам повышенную пластичность и улучшенную обрабатываемость. Ламеллярная структура, состоящая из чередующихся пластин  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, придает титановым сплавам повышенную жаропрочность и сопротивление ползучести.

#### *Особенности глобулярной и ламеллярной структур*

Микроструктуры сплавов TNM-B1-Гл и TNM-B1-Лам приведены на Рисунке 4.14. Сплав TNM-B1-Гл характеризовался равноосной мелкозернистой структурой, унаследованной из СВС порошков. Основными структурными составляющими сплава являлись зёрна фаз  $\gamma\text{-TiAl}$  и  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ . Наночастицы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  были равномерно распределены в объеме сплава. Следует отметить, что сплав TNM-B1-Гл обладает нетипичной для большинства аналогов структурой. Слабый контраст между основными фазами на СЭМ-изображениях, полученных с использованием детектора BSE, объясняется высоким содержанием (до 7 %) тяжелых легирующих элементов Nb и Mo в фазе  $\gamma\text{-TiAl}$ . Их содержание в  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  не превышает 1,5 %.

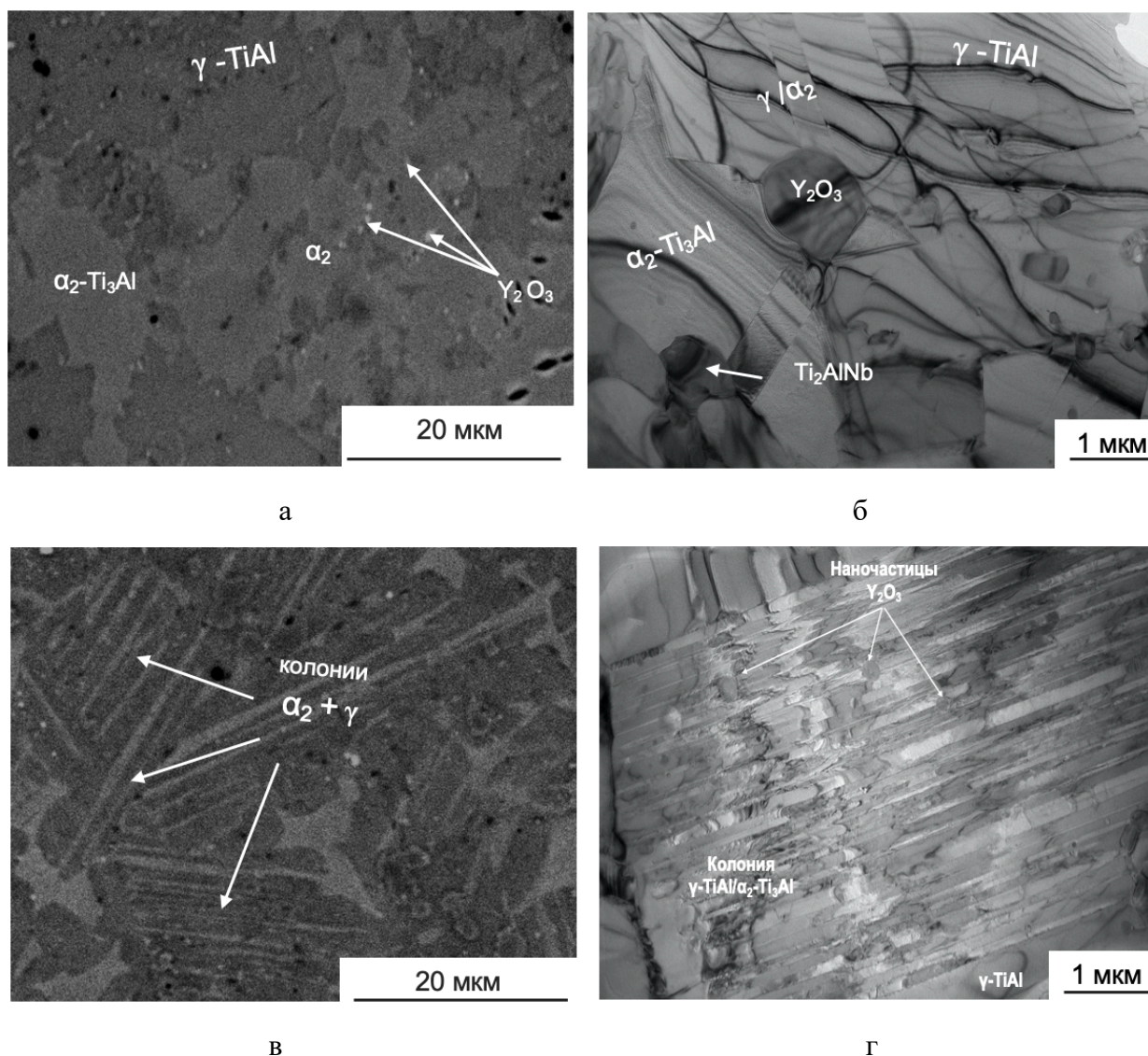


Рисунок 4.14 – Микроструктуры сплавов TNM-B1-Гл (а,б) и TNM-B1-Лам (в,г), полученные методом СЭМ и ПЭМ

Формирование ламеллярной микроструктуры после термообработки происходит следующим образом. В процессе термообработки сплав переходит из двухфазной области ( $\alpha + \gamma$ ) фазовой диаграммы Ti-Al в однофазную область ( $\alpha$ -Ti). Растворение фазы  $\gamma$ -TiAl сопровождается максимальным насыщением ( $\alpha$ -Ti) алюминием. При охлаждении сплава титановый твердый раствор распадается по эвтектоидной реакции (3):



В таких условиях фазы  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al выделяются в виде чередующихся дисперсных ламелей, объединенных в колонии. Пространство между колониями преимущественно заполнено равноосными зёрнами фазы  $\gamma$ -TiAl.



На Рисунке 4.14 б,г представлены изображения микроструктуры сплавов TNM-B1-Гл и TNM-B1-Лам, полученные методом ПЭМ. Сплав TNM-B1-Гл обладает однородной глобулярной структурой с преобладанием крупных зерен фазы  $\gamma$ -TiAl. Анализ электронной дифракции зерен фазы  $\gamma$ -TiAl показал их склонность к деформационному двойникованию относительно плоскости (111). Наночастицы  $Y_2O_3$  были равномерно распределены в объеме сплава и имели сферическую форму – наиболее благоприятную для повышения механических свойств [148]. Наиболее дисперсные частицы  $Y_2O_3$  размером 20-30 нм находились внутри зерен основных фаз  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Такой характер расположения наночастиц приводит к накоплению дислокаций в матрице при деформации и упрочнению по механизму Орована. Крупные наночастицы  $Y_2O_3$  размером 100-150 нм располагались преимущественно вдоль границ зерен основных фаз. Положительный эффект от введения данных частиц заключается в закреплении границ зерен и подавлении рекристаллизационных процессов. Это позволяет сформировать более дисперсную микроструктуру сплава, а также уменьшить склонность к деформации за счет межзеренного проскальзывания при повышенных температурах. Прецизионное определение химического состава фаз  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al было осуществлено методом ЭДС на тонких участках фольг. Установлено, что в фазе  $\gamma$ -TiAl растворено до 8 ат.% Nb и 0,8 ат.% Mo, а в  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al – до 1,5 и 0,8 ат. %, соответственно. Таким образом, основные легирующие компоненты сплава были полностью растворены в матрице.

Детальное исследование микроструктуры сплава TNM-B1-Лам показало наличие колоний тонких ламелей  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al. Они имеют толщину около 100 нм и ориентированы таким образом, что наиболее плотноупакованные плоскости обеих фаз располагаются параллельно друг другу. Кристаллографическая ориентация ламелей определяется соотношением Блэкберна:  $(0001)\alpha \parallel (111)\gamma$ ;  $\langle 1120 \rangle \alpha \parallel \langle 110 \rangle \gamma$  [29].

Как показано на Рисунке 4.14 г, наночастицы  $Y_2O_3$  располагаются по границам ламелей  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha$ -Ti<sub>3</sub>Al. Их наличие внутри колоний позволяет замедлить рекристаллизационные процессы и сформировать сплав с более дисперсной микроструктурой.

#### *Испытания на высокотемпературную ползучесть*

На Рисунке 4.15 а,б представлены диаграммы деформации по схеме одноосной осадки в координатах «истинные напряжения – логарифмическая деформация». Поведение сплавов при деформации сильно зависит от температуры. Деформационные кривые можно разделить на две группы по температуре испытаний: при 800 °С и 900-1100 °С. Внешний вид кривых, полученных в процессе сжатия при 800 °С, был характерным для низкотемпературных испытаний. На них можно выделить две области.

Первая, где наблюдается одновременный рост напряжения и деформации, соответствует стадии деформационного упрочнения. За ним следует область, в которой деформация образцов наблюдается при постоянном напряжении вплоть до разрушения.

Кривые, полученные при испытаниях в диапазоне температур 900-1100 °С, имеют явно выраженный максимум. Это указывает на то, что после стадии деформационного упрочнения следует стадия динамического разупрочнения, которое в сплавах на основе TiAl может быть вызвано несколькими факторами: динамической рекристаллизацией (DRX) или динамическим восстановлением (DRV), фазовыми превращениями или релаксацией дефектов кристаллической решетки [130, 131].

Механические свойства (модуль упругости  $E$ , предел пропорциональности  $\sigma_{пл}$ , предел упругости  $\sigma_y$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , предел прочности при сжатии  $\sigma_v$ ) сплавов TNM-B1-Гл и TNM-B1-Лам были определены с использованием диаграмм деформации (в области упругопластического перехода) при скорости деформационного воздействия 0,001 с<sup>-1</sup> в диапазоне температур 800-1100 °С. Значения механических свойств приведены в Таблице 4.8.

При температуре 800 °С сплав TNM-B1-Гл характеризовался значением модуля упругости  $E = 95,6$  ГПа, а сплав TNM-B1-Лам –  $E=116,4$  ГПа (Таблица 4.8). Согласно эмпирическим формулам (4,5), приведенным в работах [132, 133], модуль упругости основных фаз, присутствующих в сплавах на основе TiAl, связан с температурой следующими зависимостями:

$$E = 173.59 - 0.0342 T \text{ (TiAl)} \quad (4)$$

$$E = 147.05 - 0.0525 T \text{ (Ti}_3\text{Al)} \quad (5)$$

Полученные экспериментальные значения  $E$  несколько занижены по отношению к расчетным, что может быть вызвано присутствием Nb-содержащей фазы [134]. Модуль упругости сплава с дуплексной структурой слабо зависит от температуры и находится в интервале 95,6 – 74 ГПа. Для сплава с ламеллярной структурой рассчитанное значение модуля упругости ( $E$ ) по результатам испытаний на сжатие при 800 °С оказалось существенно выше – 116,4 ГПа. Однако с ростом температуры испытаний наблюдалось более резкое падение данной характеристики. Как правило, отличия по  $E$  связаны с разницей в фазовом составе и присутствием зерен или наночастиц высокомодульных соединений. Однако, как показали исследования методом РФА (Рисунок 3.20), фазовый состав сплавов не отличается в сплавах после обработки ГИП и ГИП+ТО. Более высокие упругие характеристики сплава после ГИП+ТО при низких температурах могут

объясняться двумя причинами. Во-первых, более равномерным растворением Nb и Mo в решетках фаз  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (гомогенизация по Nb и Mo произошла в процессе ТО образцов). Во-вторых, высокое значение E в сплаве с ламеллярной структурой может быть вызвано повышенной концентрацией дефектов кристаллической решетки, в частности, нанодвойниками, дефектами упаковки [135] и высокой плотностью границ раздела  $\gamma$ -TiAl /  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al.

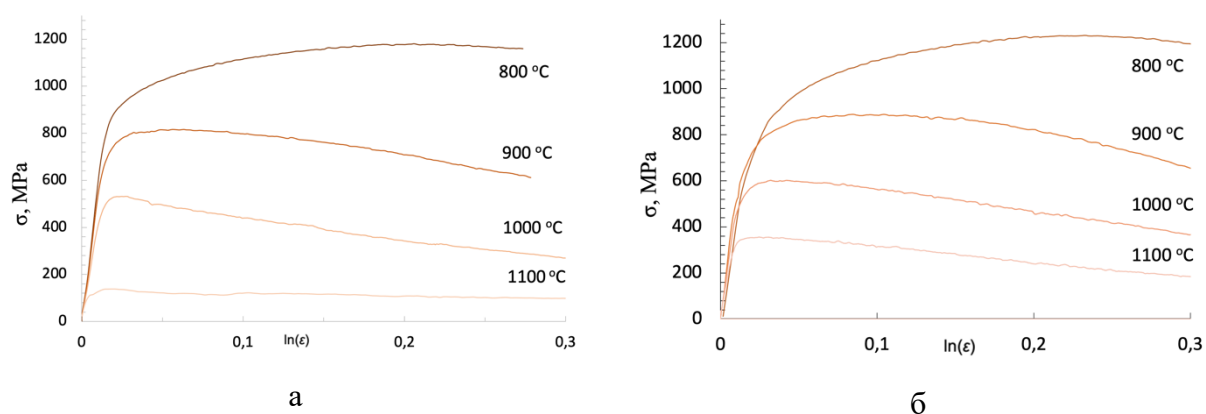


Рисунок 4.15 – Диаграммы деформации сплавов TNM-B1-Гл (а) и TNM-B1-Лам (б) при температурах 800-1100 °С при скорости деформационного воздействия 0,001 с<sup>-1</sup>

Таблица 4.8 – Механические свойства сплавов TNM-B1-Гл и TNM-B1-Лам

Т	Е, ГПа	$\sigma_{пл}$ , МПа	$\sigma_y$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\Delta$ , %
TNM-B1-Гл						
800	95,6	498	588	697	1178	27,5
900	85	340	429	531	815	27,3
1000	81,3	178	252	338	531	30,0
1100	74	-	-	63,7	138	46,1
TNM-B1-Лам						
800	116,4	331	453	573	1231	36,3
900	64,2	360	441	520	886	31,8
1000	44,1	287	331	379	601	37,9
1100	46	134	171	200	354	38,3

Во всем диапазоне температур сплав TNM-B1-Лам превосходит по значениям предела прочности при сжатии  $\sigma_B$  сплав TNM-B1-Гл. Причем эта разница увеличивается с ростом температуры испытаний. В условиях высоких температур более дисперсная ламеллярная структура сплава TNM-B1-Лам обеспечивает снижение подвижности дислокаций за счет уменьшения средней длины свободного пробега, что приводит к повышению прочности.



#### 4.4 Исследование деформационных механизмов в сплавах на основе TiAl с разными типами структуры

Для определения температурно-силовых пределов эксплуатации сплавов TNM-B1-Гл и TNM-B1-Лам были проведены испытания на ползучесть с регистрацией соответствующих значений скоростей ползучести на установившейся стадии в зависимости от температуры испытания и уровня сжимающей нагрузки. На Рисунке 4.16а представлены диаграммы скорости установившейся ползучести сплава TNM-B1-Гл в диапазоне температур 800-1100 °С. Изменение угла наклона кривых при переходе от температур 800-900 °С к 1000-1100 °С свидетельствует об изменении механизмов, контролирующих поведение сплава при ползучести.

Скорость деформации сплавов при достижении стадии установившейся ползучести является постоянной и описывается уравнением (6) Нортона-Бэйли [37]:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A\sigma^n \exp(Q/RT) \quad (6)$$

где  $\dot{\epsilon}_{ss}$  – скорость деформации на стадии установившейся ползучести,  $\text{с}^{-1}$ ;

A – константа;

$\sigma$  – напряжение, МПа;

n – степенной фактор (stress exponent);

Q – энергия активации процесса ползучести, Дж/моль;

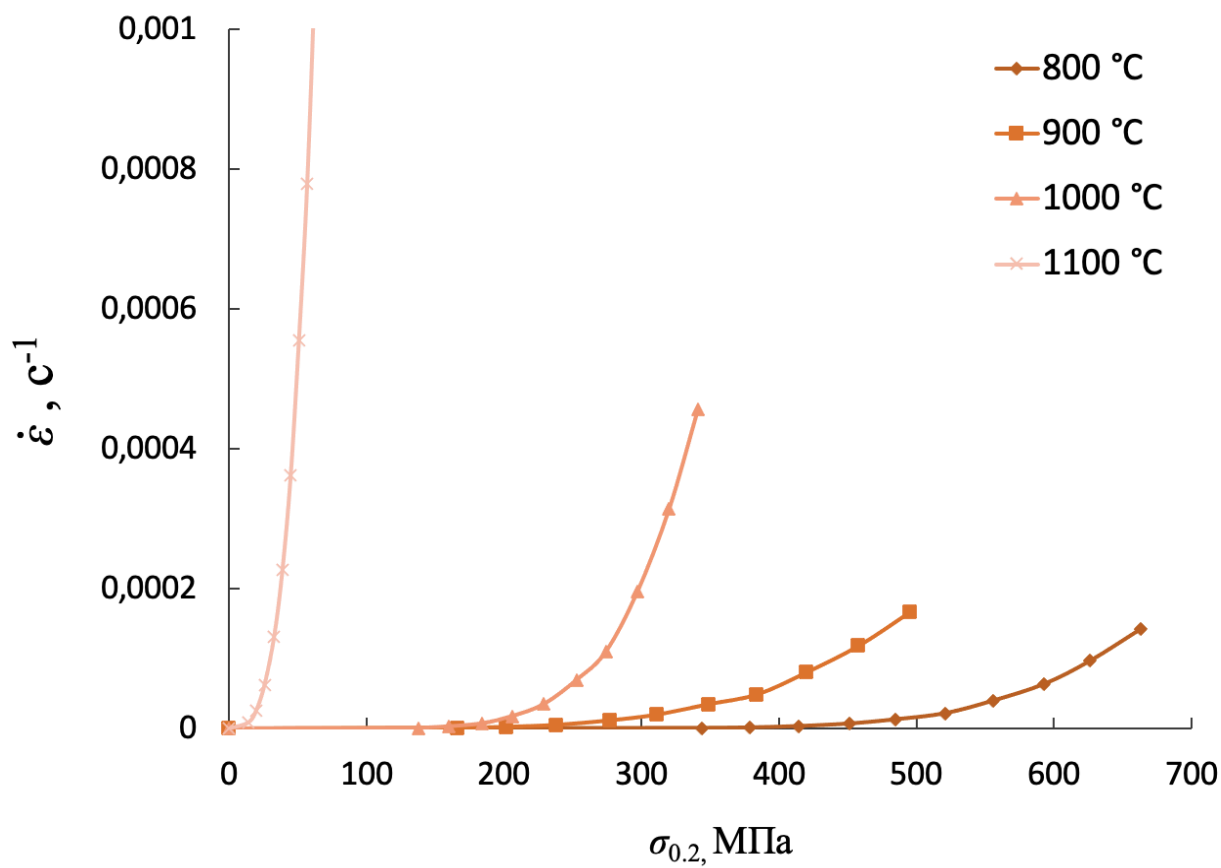
R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К.

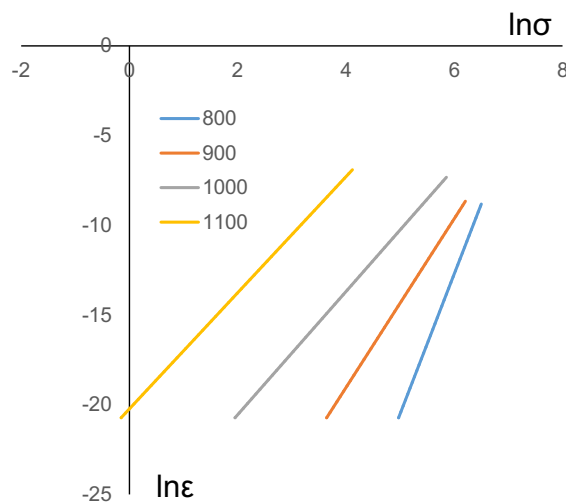
Логарифмирование приводит к уравнению (7) следующего вида:

$$\ln(\dot{\epsilon}_{ss}) = n \ln \sigma - Q/RT + \ln A \quad (7)$$

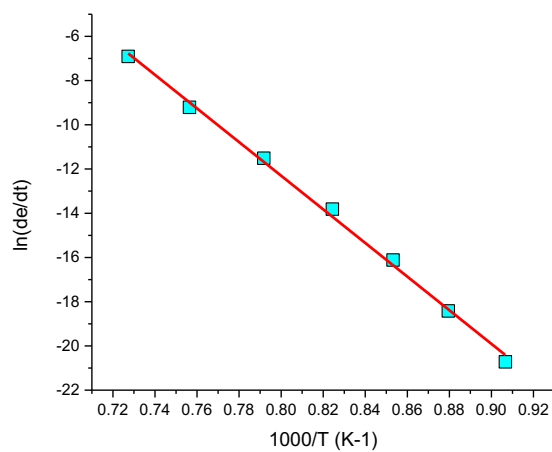
Основываясь на уравнении (3), можно рассчитать основные параметры, указывающие на механизм деформации при определенных температурах и нагрузках, – n и Q. Оба параметра определяются графическим способом по тангенсу угла наклона кривых зависимостей: 1) для n –  $\ln(\dot{\epsilon}_{ss}) = \text{fn}(\ln(\sigma))$  при постоянной температуре T; 2) для Q –  $\ln(\dot{\epsilon}_{ss}) = \text{fn}(1/T)$  при постоянном напряжении  $\sigma$  (Рисунок 4.16 б,в).



a



б



в

Рисунок 4.16 – Графики зависимости скорости установившейся ползучести от сжимающей нагрузки сплава TNM-B1-Гл при разных температурах (а) и графики  $\ln \epsilon = f(\ln \sigma)$  (б) и  $\ln \epsilon = f(1/T)$  (в) для определения основных параметров, указывающих на механизм деформации

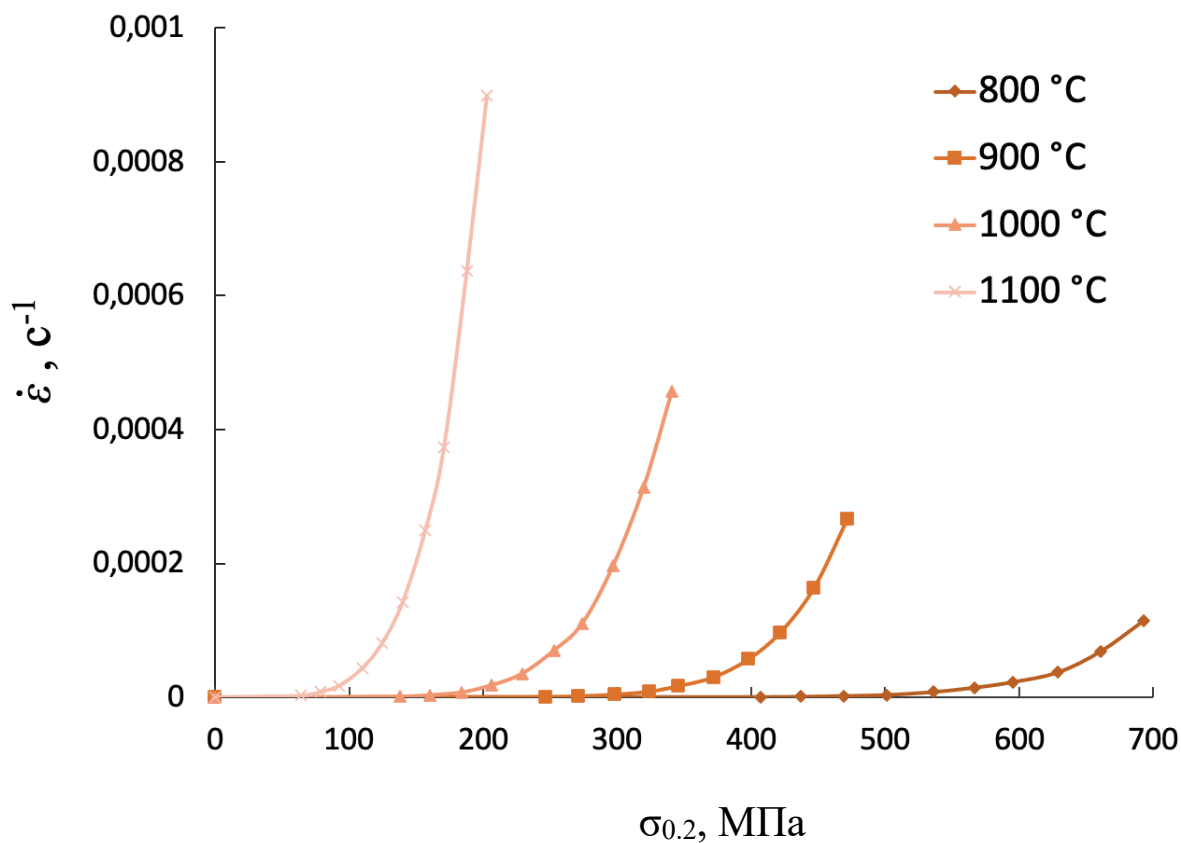
Значения степенного показателя  $n$  были определены при анализе графиков зависимостей  $\ln \dot{\epsilon} = f(\ln \sigma)$  для каждой из температур испытаний и приведены в Таблице 4.9. Установлено, что с увеличением температуры от 800 °С до 1100 °С значение параметра  $n$  уменьшается от 7,81 до 3,24. Известно, что деформация при ползучести обусловлена диффузией при  $n=1$ , зернограничным проскальзыванием при  $n=2$ , скольжением дислокаций при  $n = 3$  и переползанием дислокаций при  $n$  от 5 до 7. Таким образом, можно сделать вывод о том, что деформация при ползучести контролируется переползанием дислокаций при температурах 800-900 °С и скольжением дислокаций при температурах 1000-1100 °С.

Значение энергии активации ползучести сплава TNM-B1-Гл в исследуемом температурном интервале и при нагрузке 100 МПа составило 653 кДж/моль (Таблица 4.9).

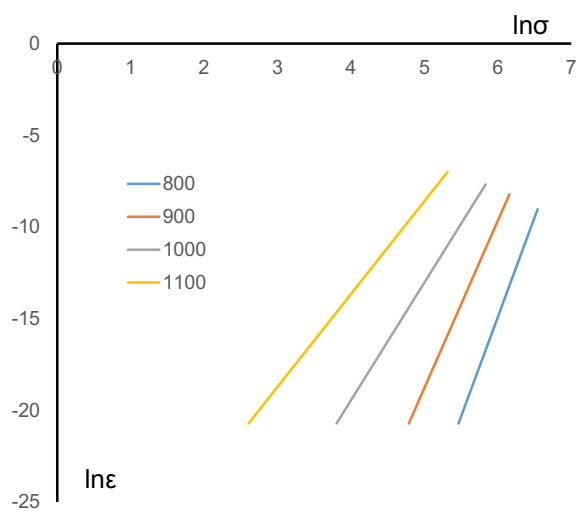
Таблица 4.9 – Значения параметров  $n$  и  $Q$ , рассчитанные по результатам испытаний сплава TNM-B1-Гл

Температура, °С	$n$	$Q$ , кДж/моль
800	7,81	653
900	4,71	
1000	3,43	
1100	3,24	

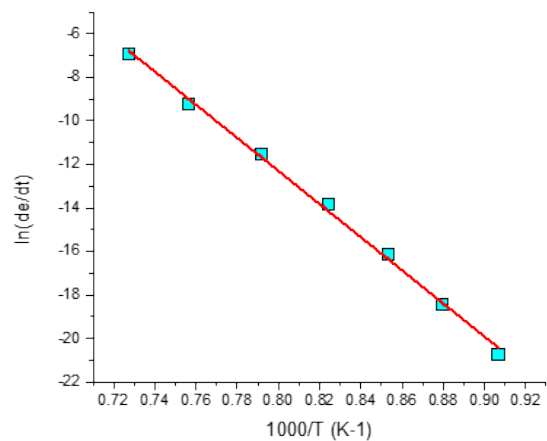
На Рисунке 4.17 представлены диаграммы скорости установившейся ползучести сплава TNM-B1-Лам в диапазоне температур 800-1100 °С. Увеличение тангенса угла наклона кривых с ростом температуры свидетельствует об интенсификации деформационных процессов. Очевидно, что сплав с ламеллярной структурой характеризуется меньшими скоростями деформации по сравнению со сплавом TNM-B1-Гл при тех же уровнях напряжений. Степенные показатели  $n$  для каждой температуры испытаний были определены с помощью графиков зависимости  $\ln \dot{\epsilon} = f(\ln \sigma)$ , приведенных на Рисунке 4.17б,в. Их значения указаны в Таблице 4.9. Высокие значения параметра  $n$  (от 5,06 до 10,85) указывают на то, что основным механизмом деформации при ползучести во всем интервале температур 800-1100 °С является переползание дислокаций.



a



б



в

Рисунок 4.17 – Графики зависимости скорости установившейся ползучести от сжимающей нагрузки сплава TNM-B1-Лам при разных температурах (а) и графики  $\ln \dot{\epsilon} = f(\ln \sigma)$  (б),  $\ln \dot{\epsilon} = f(1/T)$  (в) для определения основных параметров, указывающих на механизм деформации

Полученное значение энергии активации ползучести для сплава TNY-Lam является достаточно высоким – 632 кДж/моль (Таблица 4.10), что существенно выше, чем у

большинства сплавов-аналогов на основе TiAl – 200-400 кДж/моль [136]. Известно, что значение энергии активации самодиффузии титана и алюминия в Ti<sub>3</sub>Al составляют 288–312 кДж/моль и 395 кДж/моль [137, 138], а в TiAl - 250–295 кДж/моль и 358 кДж/моль, соответственно [139,140]. Следовательно, протекание диффузионных процессов в сплаве не является достаточным условием для появления деформации при ползучести, и требуется дополнительная энергия для инициирования скольжения и переползания дислокаций, что затруднено высокой дисперсностью микроструктуры сплавов и наличием упрочняющих наночастиц Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [154].

Таблица 4.10 – Значения параметров n и Q, рассчитанные по результатам испытаний сплава TNM-B1-Лам

Температура, °C	n	Q, кДж/моль
800	10,85	632
900	9,13	
1000	6,43	
1100	5,06	

#### *Микроструктура деформированных TNM-B1-Гл образцов*

На Рисунке 4.18 представлены микроструктуры сплава TNM-B1-Гл после испытаний на ползучесть при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °C, снятые в областях образцов, подвергнутых максимальной деформации. Разрушение образцов происходит в областях максимального скопления напряжений, преимущественно на границе фаз γ-TiAl и α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al [154]. При температурах 800 °C и 900 °C наблюдаются крупные трещины, расположенных вдоль границ раздела фаз.

В образцах, деформированных при температурах выше 1000 °C, крупных трещин и пустот не наблюдалось. Однако отчетливо видны микротрещины, распространяющиеся по матрице γ-TiAl. В процессе испытаний глобулярная структура сплавов сохраняется.

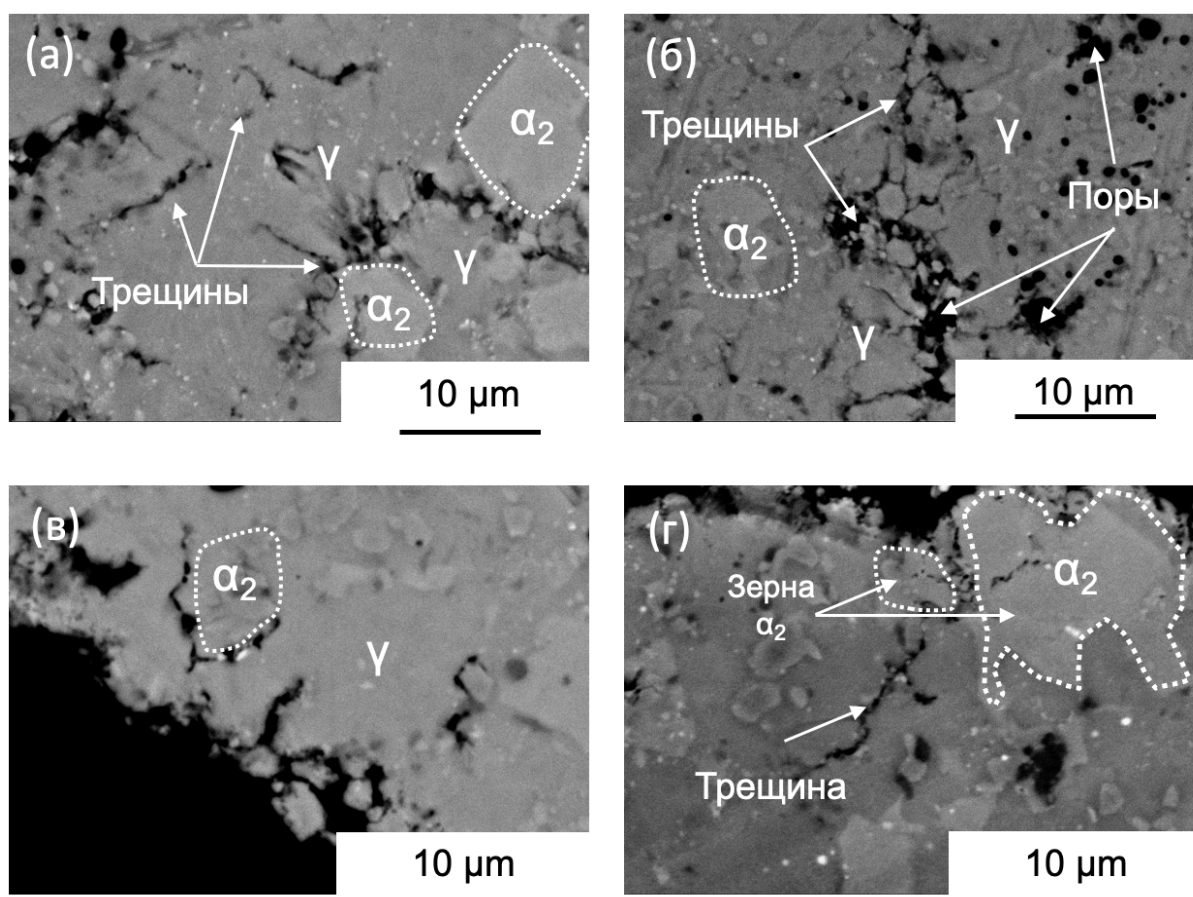


Рисунок 4.18 – Микроструктура сплавов TNM-B1-Гл после ГИП после испытаний на ползучесть при 800 (а), 900 (б), 1000 (в) и 1100 °С (г)

Детальное изучение механизмов деформации при испытаниях на ползучесть сплава TNM-B1-Гл было проведено при исследованиях ламелей, вырезанных методом FIB из центральной части деформированных образцов [154]. Для наглядной демонстрации изменений механизмов деформации при повышении температуры исследовали образцы, деформированные при минимальной и максимальной температурах 800 и 1100 °С.

На Рисунке 4.19а показан общий вид ламели, изготовленной из образца сплава TNM-B1-Гл после испытаний на ползучесть при 800 °С. Ламель содержит одно зерно фазы  $\gamma$ -TiAl, ориентированное вдоль оси зоны  $[110]$ , что подтверждается изображением электронной дифракции. Интенсивная пластическая деформация сплава привела к формированию большого количества полос скольжения, представленных на микроструктуре в виде темных параллельных линий.

Для подтверждения дислокационной природы дефектов кристаллической решетки было проанализировано изображение ламели в слаболучевом режиме. На Рисунке 4.19б приведено темнопольное изображение, полученное выделением объективной апертурой дифракционного рефлекса (002). Яркое контрастирование параллельных линий

свидетельствует о локальных искажениях кристаллической решетки, которые свойственны областям вблизи ядра дислокаций, составляющих полосы скольжения.

Формирование полос скольжения является важным этапом, приводящим к разрушению образца в процессе высокотемпературных испытаний. Их распространение в зерне  $\gamma$ -TiAl, увеличение ширины и слияние приводят к зарождению микротрещин. Кроме того, полосы скольжения являются источником эмиссии дислокаций, подвижность которых затруднена из-за наличия в матрице наночастиц  $Y_2O_3$ .

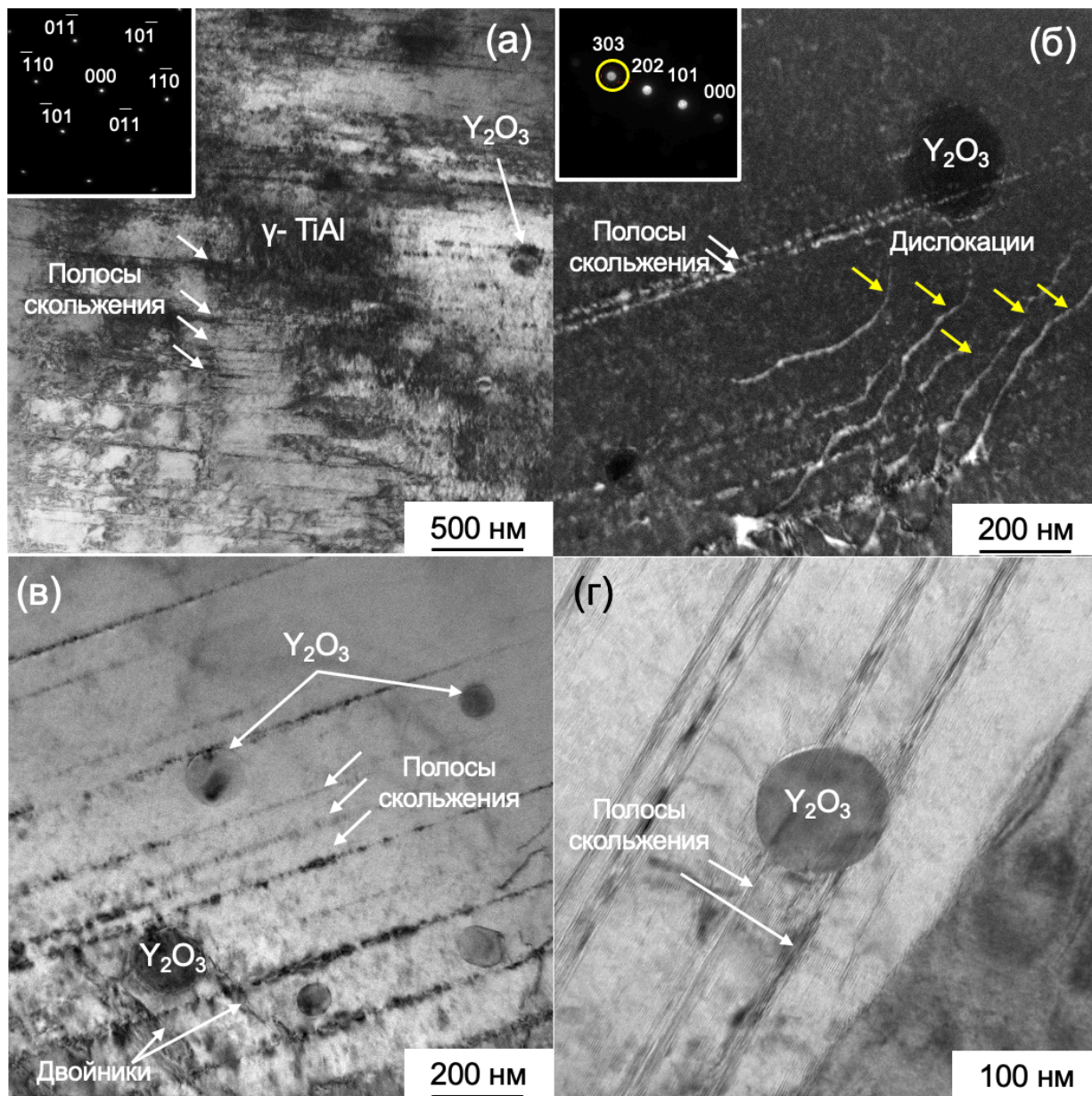


Рисунок 4.19 – Изображение зерна фазы  $\gamma$ -TiAl после проведения испытаний на ползучесть при 800 °C сплава TNM-B1-Гл (а), темнопольное изображение, снятое с рефлекса (111) (б), взаимодействие наночастиц  $Y_2O_3$  и дефектов кристаллической решетки (в), снимок высоко разрешения (г)

На Рисунке 4.20 показан общий вид ламели, вырезанной из образца сплава TNM-B1-Гл после испытаний на ползучесть при 1100 °С. Фаза  $\gamma$ -TiAl представлена в виде зерен равноосной формы, наночастицы  $Y_2O_3$  располагаются как в теле зерна  $\gamma$ -TiAl, так и по границам зерен.

Сплав TNM-B1-Гл характеризуется высокой плотностью дефектов кристаллической решетки, в частности полос скольжения. Они располагаются в трех различных направлениях (выделены белым, желтым и красным цветом). Таким образом, можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры испытаний происходит активация новых, менее благоприятных систем скольжения, что приводит к интенсификации деформационных процессов и быстрому разрушению сплава.

При анализе электронной дифракции, снятой с указанной области, установлено наличие высокой концентрации дефектов упаковки, что видно по большому количеству дополнительных рефлексов (Рисунок 4.20а, врезка).

Наночастицы  $Y_2O_3$  вносят большой вклад в упрочнение и сопротивление ползучести сплава TNM-B1-Гл. Наночастицы создают эффективный барьер для движения дислокаций, приводят к их скоплению в областях, прилегающих к наночастицам (Рисунок 4.20б), и формированию дислокационных петель (Рисунок 4.20в).

При повышении температуры испытаний в качестве механизма деформации активируется механическое двойникование. Двойники шириной 5-10 нм были обнаружены в отдельных зернах фазы  $\gamma$ -TiAl (Рисунок 4.20г) [154].



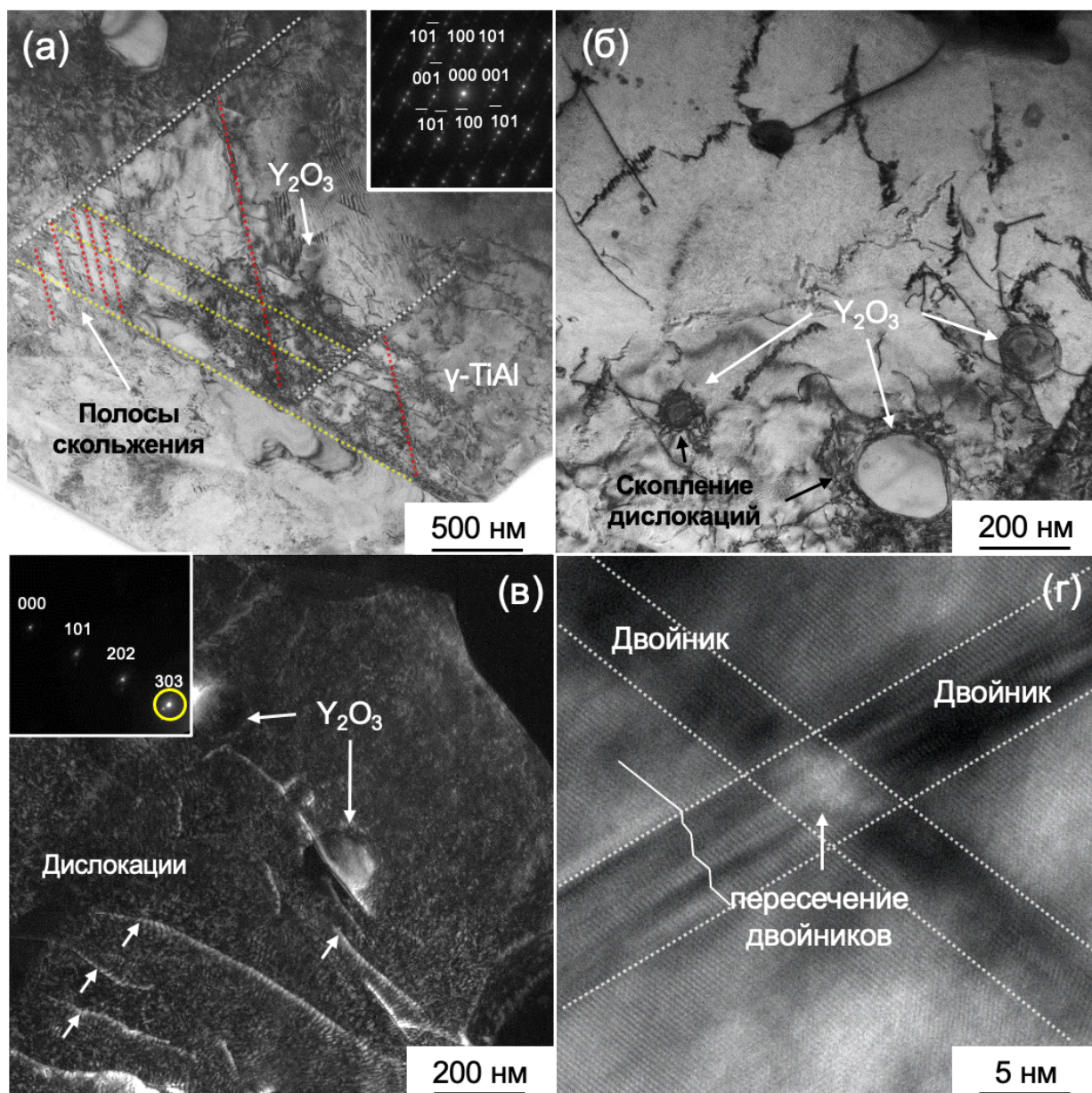


Рисунок 4.20 – Изображение зерна фазы  $\gamma$ -TiAl после проведения испытаний на ползучесть при 1100 °С сплава TNM-B1-Гл (а), взаимодействие наночастиц  $Y_2O_3$  и дислокаций (б), темнопольное изображение, снятое с рефлекса (111) (в), снимок высокого разрешения, демонстрирующий пересечение двойников (г)

#### *Микроструктура деформированных TNM-B1-Лам образцов*

На Рисунке 4.21 представлены снимки микроструктуры сплава TNM-B1-Лам после испытаний на ползучесть при 800, 900, 1000 и 1100 °С, снятые в областях образцов, подвергнутых максимальной деформации. Главными причинами деградации сплавов при 800 °С является разориентировка и перемещение колоний друг относительно друга как целых блоков. По мере роста температуры испытаний наблюдается склонность сплавов к образованию трещин, рекристаллизация зерен  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al по границам колоний и

деградация ламеллярной структуры, выражающаяся в увеличении толщины ламелей и искажении их формы.

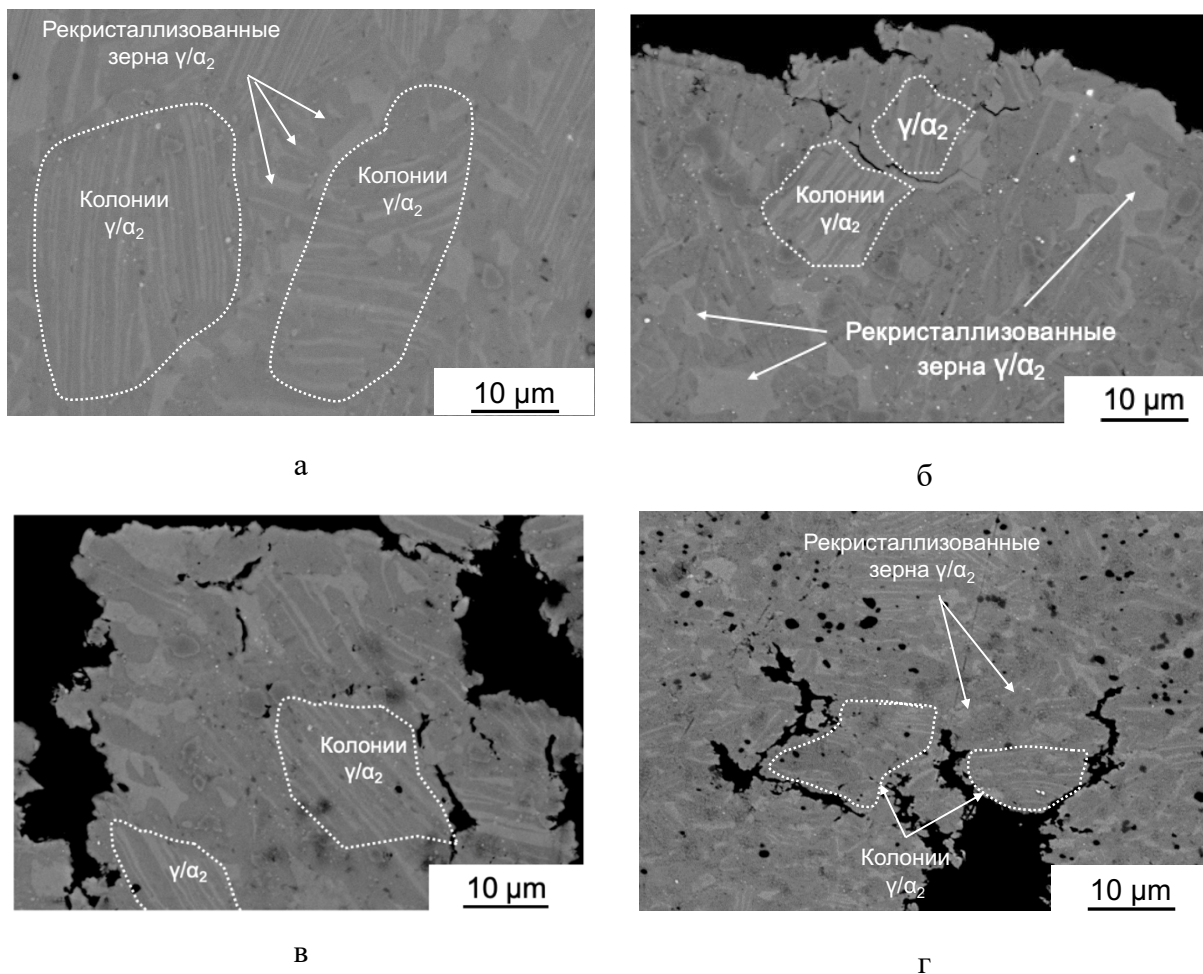


Рисунок 4.21 – Микроструктура сплавов TNM-B1-Лам после ГИП после испытаний на ползучесть при 800 (а), 900 (б), 1000 (в) и 1100 °С (г)

На Рисунке 4.22 показано изображение образца сплава TNM-B1-Лам после испытаний на ползучесть. Образец состоит из чередующихся ламелей  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Модифицирующие частицы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> располагаются внутри ламелей.

Деформация ламелей  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al почти не наблюдается, что видно по отсутствию искажений их формы. Это свидетельствует о том, что энергия при деформации затрачивается не на протекание процессов динамической рекристаллизации, а на нуклеацию дефектов кристаллической решетки (прежде всего, двойников и дефектов упаковки), их взаимодействие друг с другом и наномодификаторами.

Наблюдаемое большое количество дефектов кристаллической решетки в виде пересекающихся двойников позволяют сделать вывод о ключевой роли двойникования в деформации сплава TNM-B1-Лам в процессе деформации при 800 °С. Двойники являются

барьерами для дислокаций и существенно снижают их мобильность, что положительно влияет на механические свойства сплава. Границы двойников создают субзерна внутри ламелей  $\gamma/\alpha$ , уменьшают среднюю длину свободного пробега дислокаций и создают условия для реализации динамического механизма Холла-Петча [141].

В сплаве TNM-B1-Лам количество двойников существенно выше, чем в сплаве с TNM-B1-Гл, что согласуется с данными, приведенными в работе [142]. Энергетический барьер, который необходимо преодолеть для нуклеации двойников в фазе  $\gamma$ -TiAl на 58,52 % ниже, если она представлена в виде ламелей. Причиной этого является большое количество накопленной энергии в виде дефектов кристаллической решетки и высокой удельной поверхности ламелей.

Рассчитанные для сплава TNM-B1-Лам значения параметра  $n$  при температурах испытаний от 800 °C до 1100 °C находятся в интервале от 5 до 10, что свидетельствует о том, что деформация при ползучести контролируется переползанием дислокаций. Ввиду этого большое влияние на механические свойства сплава TNM-B1-Лам оказывает взаимодействие наночастиц  $Y_2O_3$  с дислокациями. Находясь внутри ламелей фазы  $\gamma$ -TiAl, наночастицы  $Y_2O_3$  способствовали эффективному торможению дислокаций и формированию на их основе полос сдвига (Рисунок 4.22в).

Применение методов порошковой металлургии для изготовления сплава TNM-B1-Лам позволило случайно сориентировать наночастицы  $Y_2O_3$  внутри матрицы  $\gamma$ -TiAl и благодаря этому избежать взаимной подстройки их кристаллических решеток под ориентационное соотношение  $[112] Y_2O_3 // [110] \gamma\text{-TiAl}$  и  $(312) Y_2O_3 // (110) \gamma\text{-TiAl}$ , а также формирования когерентной границы раздела [143]. При этом создаются условия для блокировки движения дислокаций в матрице или огибания ими наночастиц с образованием дислокационных петель, преодоление которых дислокациями требует большой энергии. Как показано на Рисунке 4.22г, в сплаве TNM-B1-Лам преимущественно наблюдается торможение дислокаций на наночастицах, сопровождающееся образованием полос сдвига.



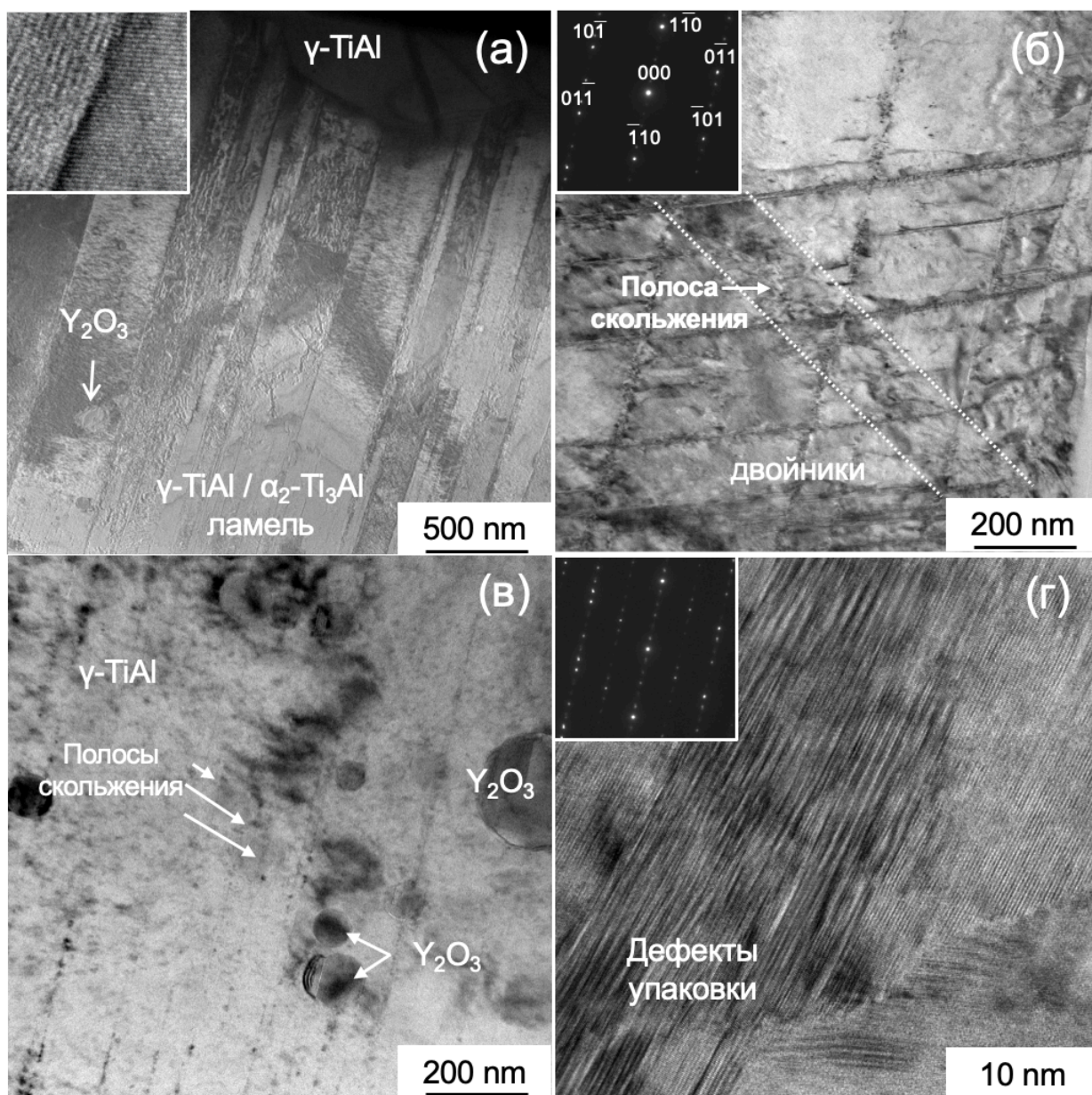


Рисунок 4.22 – Изображение структуры сплава TNM-B1-Лам после проведения испытаний на ползучесть при 800 °С (а), формирование двойников и полос скольжения (б), взаимодействие наночастиц  $Y_2O_3$  с полосами скольжения (в), дефекты упаковки в ламелях  $\gamma$ -TiAl (г)

На Рисунке 4.23 приведены снимки образца, представляющего собой поперечное сечение колонии ламелей  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, после испытаний на ползучесть при температуре 1100 °С. Непостоянство толщины ламелей и кривизна межфазных границ  $\gamma$ -TiAl/  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al указывают на сильную деградацию сплава, основной причиной которой является протекание процессов динамической рекристаллизации.

Роль наночастиц  $Y_2O_3$  в процессе деформации сплава TNM-B1-Лам заключается в торможении и закреплении дислокаций внутри ламелей  $\gamma$ -TiAl/  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, а также в

блокировании рекристаллизационных процессов. Однако при температуре испытаний 1100 °С их эффективность существенно снижается. В процессе деформации образца наночастицы  $Y_2O_3$ , располагающиеся на межфазной границе  $\gamma$ -TiAl/  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, подвергаются воздействию сильных сдвиговых напряжений, что приводит к возникновению трещин внутри наночастиц и формированию наноразмерных пустот на межфазной границе  $Y_2O_3$ /TiAl. Характер расположения пустот свидетельствует о сдвиге соседних ламелей относительно друг друга (Рисунок 4.23 в).

Одновременно с этим в сплаве происходят процессы динамического восстановления, проявляющиеся в полигонизации и формировании субзерен внутри ламелей  $\gamma$ -TiAl. Как показано на Рисунке 4.23г, внутри ламелей дислокации выстраивались в полосы сдвига не только параллельно межфазной границе  $\gamma$ -TiAl/  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, что было свойственно для деформации при 800 °С, но и пересекая всю ламель и образуя границы субзерен. Данный механизм деформации в сплавах TiAl известен как изгиб с кручением. Возможность протекания такого процесса ранее была показана в работе [144]. Деформация ламелей, входящих в состав колонии, приводит к накоплению сдвиговых напряжений. Частичная релаксация напряжений достигается при упорядочении планарных скоплений дислокаций и формировании плоскости сдвига. При этом угол разориентировки, создаваемый плоскостью сдвига, может изменяться и зависит от количества дислокаций, стекающих в данном направлении. Сильные внутренние напряжения могут приводить к эмиссии дополнительных дислокаций, сток и релаксация которых у плоскости сдвига будет приводить к увеличению угла разворота одного субзерна внутри ламели относительно другого.



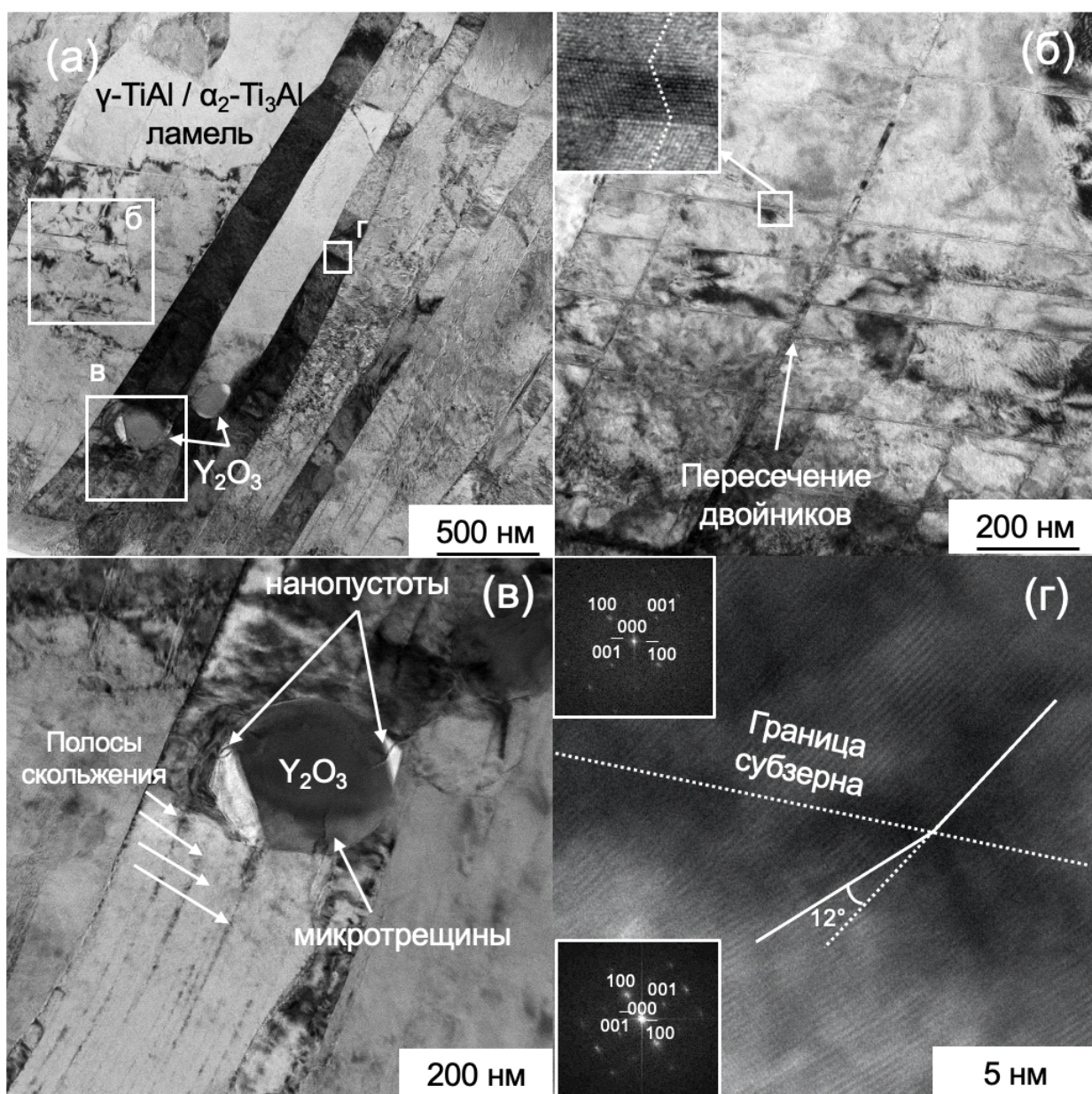


Рисунок 4.23 – Изображение структуры сплава TNM-B1-Лам после проведения испытаний на ползучесть при 1100 °С (а), формирование двойников в различных направлениях (б), деформация ламелей в областях, прилегающих к наночастицам  $Y_2O_3$  (в), формирование субзерен в ламелях  $\gamma$ -TiAl в результате скопления поперечных полос скольжения и дислокаций (г)

#### 4.5 Выводы по Главе 4

Исследования механических свойств компактных образцов продемонстрировали положительное влияние добавок иттрия, углерода и кремния на характеристики сплава. Оптимальное соотношение механических свойств при нормальной температуре и приемлемой пластичности ( $\varepsilon = 10 \pm 1\%$ ) было достигнуто в образцах с 1,0%  $Y_2O_3$ . Эти образцы продемонстрировали более высокую прочность на разрыв ( $\sigma_b = 1587 \pm 41$  МПа) по

сравнению с образцами, содержащими добавки углерода ( $\sigma_b = 1397 \pm 33$  МПа) и кремния ( $\sigma_b = 1453 \pm 37$  МПа), где разница составила примерно 95-190 МПа в пользу сплава с добавкой  $Y_2O_3$ .

Было изучено окислительное поведение сплава TNM-B1, легированного малыми концентрациями модификаторов при изотермической выдержке 800 и 1100 °C в течение 30 часов. При температуре 800 °C все сплавы показали высокую стойкость к окислению. Кинетика процесса окисления описывается степенным законом с показателем степени 5,461 – 5,580. При этом на поверхности образуется покрытие на основе рутила  $TiO_2$ , толщиной около 2 мкм. Окисление сплавов с 0.2C и 1.5Si при 1100 °C сопровождается формированием трехслойных покрытий  $TiO_2/Al_2O_3/(TiO_2+Al_2O_3)$  с пористой структурой и большим количеством трещин, приводивших к скалыванию. На границе раздела между оксидным слоем и основой образуется промежуточный слой, обогащенный ниобием и молибденом, который обеспечивает термическую стабильность сплава, препятствуя диффузии кислорода в объем материала и диффузии титана и алюминия к поверхности.

Самой высокой стойкостью к окислению при 1100 °C обладает сплав с добавкой 1.5 $Y_2O_3$ . Наночастицы 1.5 $Y_2O_3$  способствуют образованию плотного промежуточного слоя на основе  $Al_2O_3$ , обладающего сопротивлением образованию трещин, который препятствует диффузии кислорода по границам зерен  $Al_2O_3$  внутрь сплава. На основании данных исследований и механических испытаний сделан вывод о том, что МД  $Y_2O_3$  является наиболее предпочтительной для модифицирования сплава TNM-B1.

Исследование деформационных механизмов в сплаве TNM-B1 с различными типами структуры после ГИП и ТО. В условиях ГИП формируется глобулярная структура, а термическая обработка трансформирует её в частично слоистую, что повышает сопротивление высокотемпературной деформации. Во всем диапазоне температур сплав TNM-B1 с ламеллярной структурой превосходит по значениям предела прочности при сжатии  $\sigma_b$  сплав с глобулярной структурой, разница увеличивается с ростом температуры испытаний. В условиях высоких температур более дисперсная ламеллярная структура сплава обеспечивает снижение подвижности дислокаций за счет уменьшения средней длины свободного пробега, что приводит к повышению прочности.

В ходе испытаний на высокотемпературную ползучесть установлено, что энергия активации ползучести сплавов составляет 632 и 653 кДж/моль соответственно, что существенно превышает энергию активации самодиффузии титана и алюминия в сплавах  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al [154]. Рассчитанные значения мощности напряжения  $n$  показывают, что деформация ползучести сплава с глобулярной структурой определяется переползанием дислокаций при  $T = 800$ – $900$  °C и скольжением дислокаций при  $T = 1000$ – $1100$  °C, а у сплава

с ламеллярной структурой контролируется переползанием дислокаций во всем диапазоне температур испытаний.

Таким образом, для последующих исследований был определен состав с отличной жаростойкостью и жаропрочностью – TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



## ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ TiAl. ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СЛС

### 5.1 Получение сферических порошков модифицированного сплава TNM-B1

Для производства изделий методом СЛС необходимо использование порошков узкого фракционного состава с высокой степенью сферичности и с минимальным содержанием нежелательных примесей. Такие порошки получают методом плазменной сфероидизации. В условиях поверхностного натяжения используемые частицы произвольной формы плавятся, приобретают сферическую форму и кристаллизуются. Схема процесса показана на Рисунке 5.1. Данный метод обработки улучшает многие характеристики порошков для дальнейшего использования в аддитивных технологиях, а именно: увеличивает текучесть и насыпную плотность порошков; снижает содержание примесного кислорода; способствует удалению внутренних пор, возникающих в исходных частицах [101, 102].

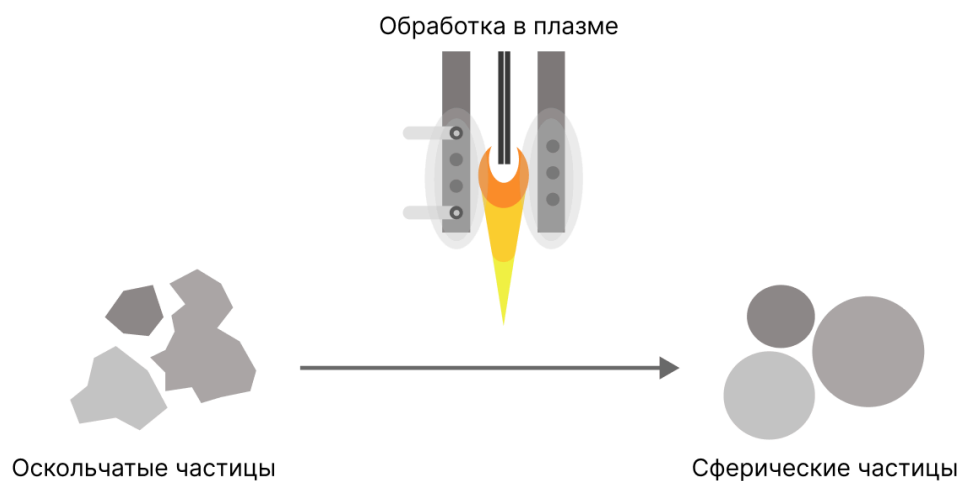
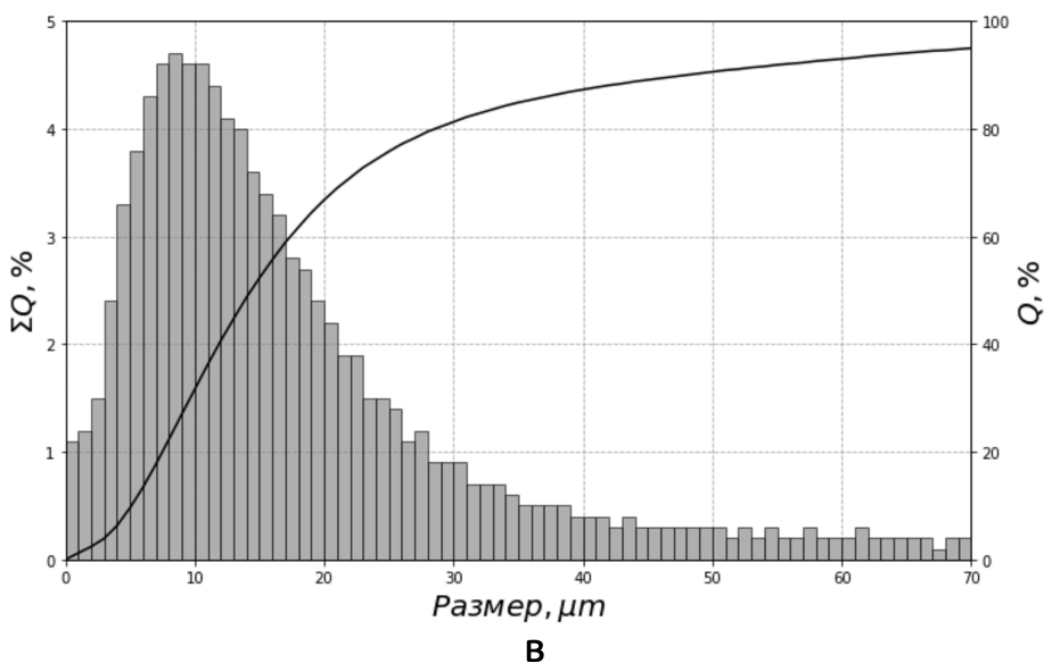
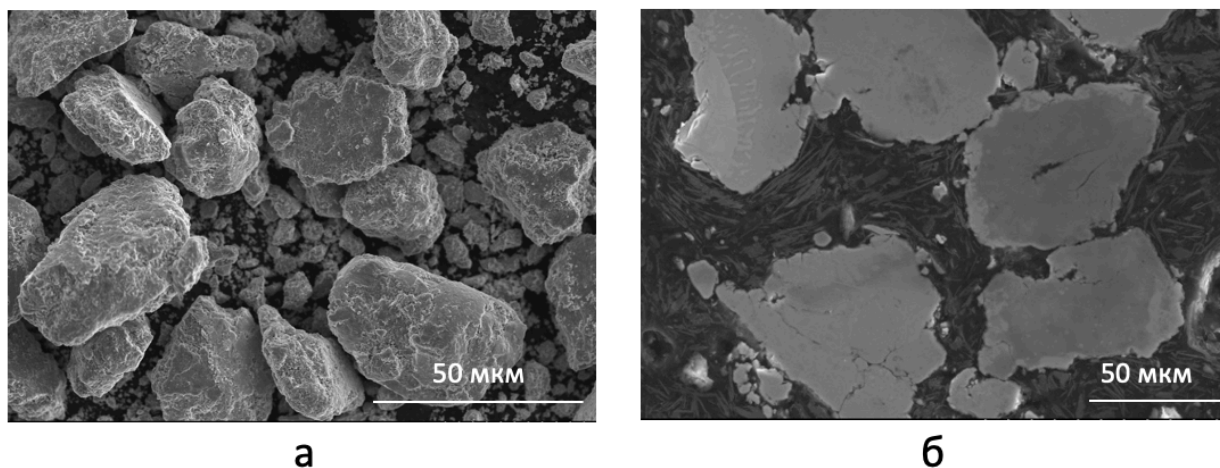


Рисунок 5.1 – Схема получения сферических частиц методом плазменной сфероидизации

В качестве исходного материала использовали порошок сплава TNM-B1 + 1%  $Y_2O_3$ , полученный путем комбинирования методов ВЭМО и СВС [76]. Пооперационная технологическая схема получения сферических СВС-порошков модифицированного сплава TNM-B1 выглядела следующим образом: ВЭМО элементных порошков, формование смеси, СВС в режиме объемного горения, механическое измельчение спеков, ситовая и воздушная классификация, плазменная обработка порошка, ультразвуковая очистка порошка.

## 5.2 Нарботка порошка из спеков и оптимизация режимов их плазменной сфероидизации

СВС-порошок обладал характерной оскольчатой формой и состоял из фаз  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. По результатам структурных исследований, как показано на рисунке (Рисунок 5.2 а,б), порошок обладает однородной микроструктурой, что является важным условием для получения сфероидизированного порошка высокого качества.



а, б – СЭМ изображения частиц; в – гранулометрический состав

Рисунок 5.2 – Порошок сплава TNM-B1+1% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после СВС

Согласно результатам, полученным методом лазерной дифракции (Рисунок 5.2в), порошки имеют одномодальное распределение с максимумом при ~10 мкм. Квантиль

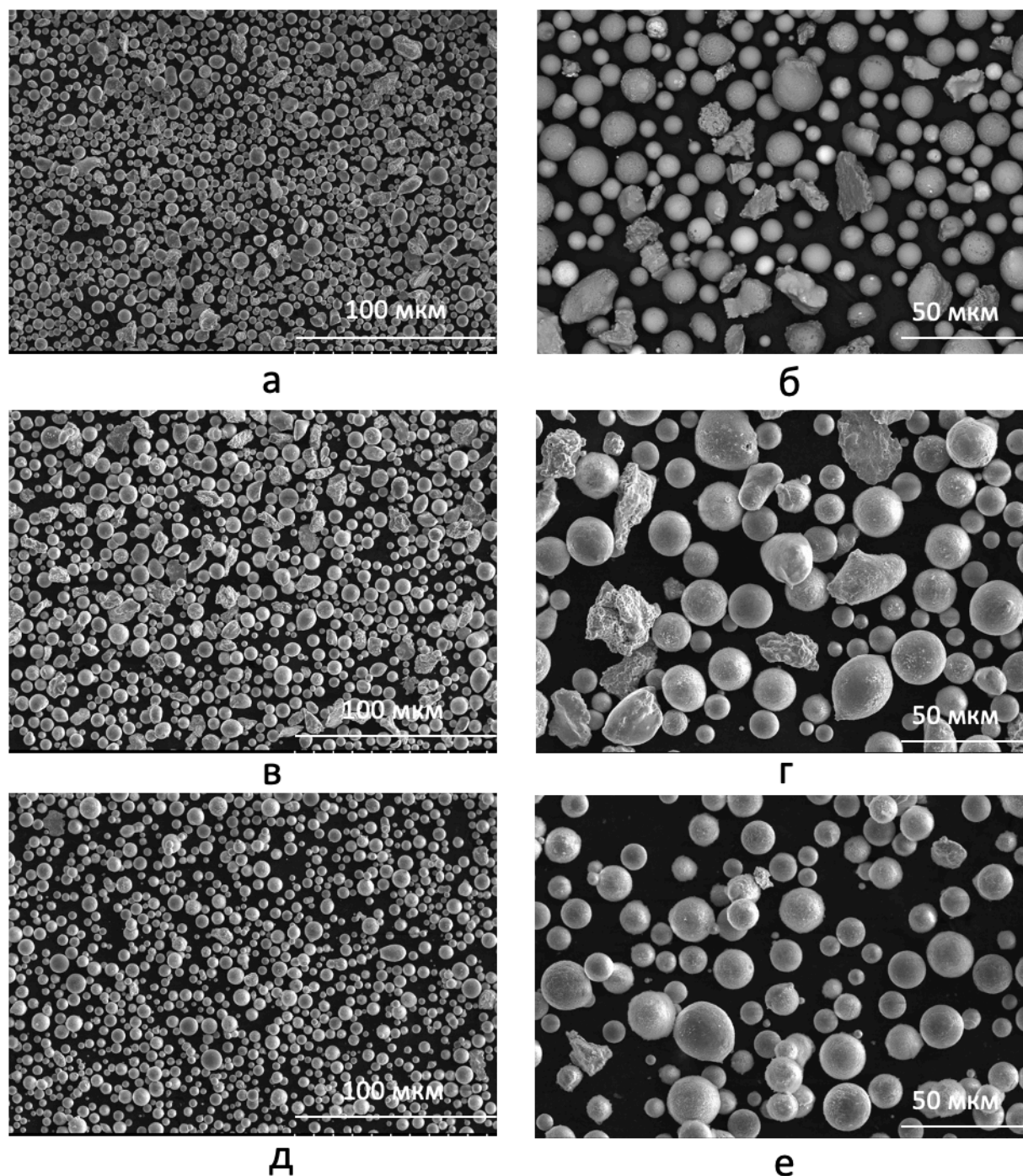
распределения частиц по размерам D10, D50 и D90 порошков составлял 24, 40 и 68 мкм соответственно. Поскольку разделение в воздушном классификаторе осуществляется преимущественно по массе частиц, то из-за неправильной формы некоторые частицы размером более 70 мкм были отнесены к целевой фракции [146]. Наличие фракции менее 20 мкм объясняется их развитой поверхностью частиц и их механическим зацеплением. Физические и технологические свойства порошков во многом определяют параметры их последующей сфероидизации в потоке термической плазмы, когда требуется достижение высокой ( $> 95\%$ ) степени сферичности [102]. Текучесть исходных микропорошков отсутствовала, а насыпная плотность составила  $1,5 \text{ г/см}^3$ .

Эксперименты по плазменной сфероидизации проводили с варьированием следующих параметров: энтальпии потока плазмы, состава плазмообразующего газа и расхода порошка-прекурсора [145]. Основными критериями выбора оптимального режима плазменной обработки порошков являлись степень сфероидизации и минимизация содержания наноразмерной фракции в обработанных порошках. Одним из основных параметров процесса плазменной сфероидизации, определяющим энергетический вклад проведения процесса и влияющим на свойства получаемого продукта, является значение энтальпии потока плазмы [146]. Свойства сфероидизированного продукта изменялись в зависимости от значений энтальпии потока плазмы в диапазоне от 2 до  $3,85 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ , которые определялись уровнем полезной мощности электродугового плазмотрона, составом и расходом плазмообразующего газа.

При минимальном значении энтальпии потока аргоно-водородной плазмы  $I_{\text{пл}} = 2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$  степень сфероидизации продукта составляла  $\sim 73\%$ , что является низким значением, предъявляемым к порошкам для использования в аддитивных производственных процессах (Рисунок 5.3а,б). Испарение материала с образованием нанодисперсии практически отсутствовало, текучесть составила  $57 \text{ г/50 г}$ , а насыпная плотность –  $2,1 \text{ г/см}^3$ .

Увеличение энтальпии потока плазмы ( $I_{\text{пл}} > 2 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ ) приводит к значительному повышению плотности теплового потока к поверхности частиц обрабатываемого порошкового материала, что позитивно сказывается на интенсификации нагрева и плавления частиц и, как следствие, на увеличении степени сфероидизации частиц. К негативной стороне этого процесса можно отнести увеличение интенсивности испарения частиц вследствие перегрева, что приводит к повышению концентрации конденсированных наночастиц в сфероидизированном порошке. По результатам экспериментов максимальная степень сфероидизации была достигнута при значении энтальпии потока аргоно-водородной плазмы  $I_{\text{пл}} = 3,85 \text{ кВт}\cdot\text{ч/м}^3$ . Изменение энтальпии потока плазмы в диапазоне

от 2 до 3,85 кВт·ч/м<sup>3</sup> привела к росту степени сфероидизации с 73% до 96%. При этом содержание нанофракции выросло незначительно (до 2,1 масс.%), текучесть достигла 38с/50г, а насыпная плотность возросла до 2,45 г/см<sup>3</sup> [146].



а, б – 2 кВт·ч/м<sup>3</sup>; в, г – 2,9 кВт·ч/м<sup>3</sup>; д, е – 3,85 кВт·ч/м<sup>3</sup>

Рисунок 5.3 – Морфология порошков после сфероидизации при разных значениях энтальпии потока аргоно-водородной плазмы

По результатам исследований установлено, что обработка порошка прекурсора в

аргоновой плазме приводит к получению продукта с низкой степенью сфероидизации 96%. Отмечено наличие агломератов и частиц с сателлитами (Рисунок 5.4 б). Для увеличения степени сфероидизации продукта при фиксированном значении мощности электродугового разряда требуется изменение условий теплопереноса в системе «горячий газ» - «частица». Одним из возможных решений является увеличение теплопроводности газовой среды за счет добавления водорода в состав плазмообразующего газа. Использование водородсодержащей термической плазмы интенсифицирует тепло-массообменные процессы, что приводит к уменьшению времени нагрева обрабатываемых частиц, в результате чего степень сфероидизации продукта увеличивается до 99% (Рисунок 5.4а). Также определено, что водородсодержащая плазма создает условия для частичного восстановления порошка-прекурсора, что приводит к понижению концентрации примесного кислорода в продукте [146].

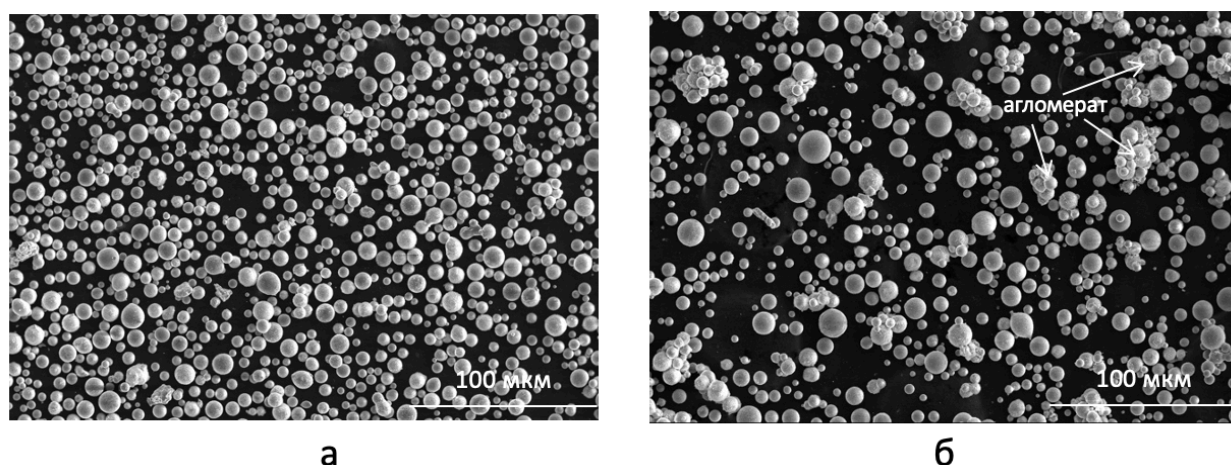


Рисунок 5.4 – Морфология порошков после сфероидизации в Ar-H<sub>2</sub> (а) и Ar (б) плазме

Увеличение концентрации обрабатываемого материала приводит к большим затратам тепловой энергии потока плазмы, необходимой на нагрев материала, что в свою очередь приводит к снижению степени сфероидизации продукта. Увеличение расхода прекурсора в диапазоне от 0,6 кг/ч до 2,4 кг/ч привело к снижению степени сфероидизации продукта до 88%, при этом содержание наноразмерной фракции снизилось и находится на уровне 2,1 масс.%. Установлено, что при расходе прекурсора 1,2 кг/ч обеспечивается максимальная степень сфероидизации (96%) при минимальном содержании наноразмерной фракции [146]. Как было показано ранее, в микропорошках, полученных методом плазменной сфероидизации (Рисунок 5.5 а,б), обнаружены частицы нано и субмикронного размера, образующиеся в результате частичного испарения обрабатываемого материала и последующей конденсации пара при охлаждении высокотемпературного газодисперсного

потока. Содержание частиц варьировалось от 3 до 10 масс.%.

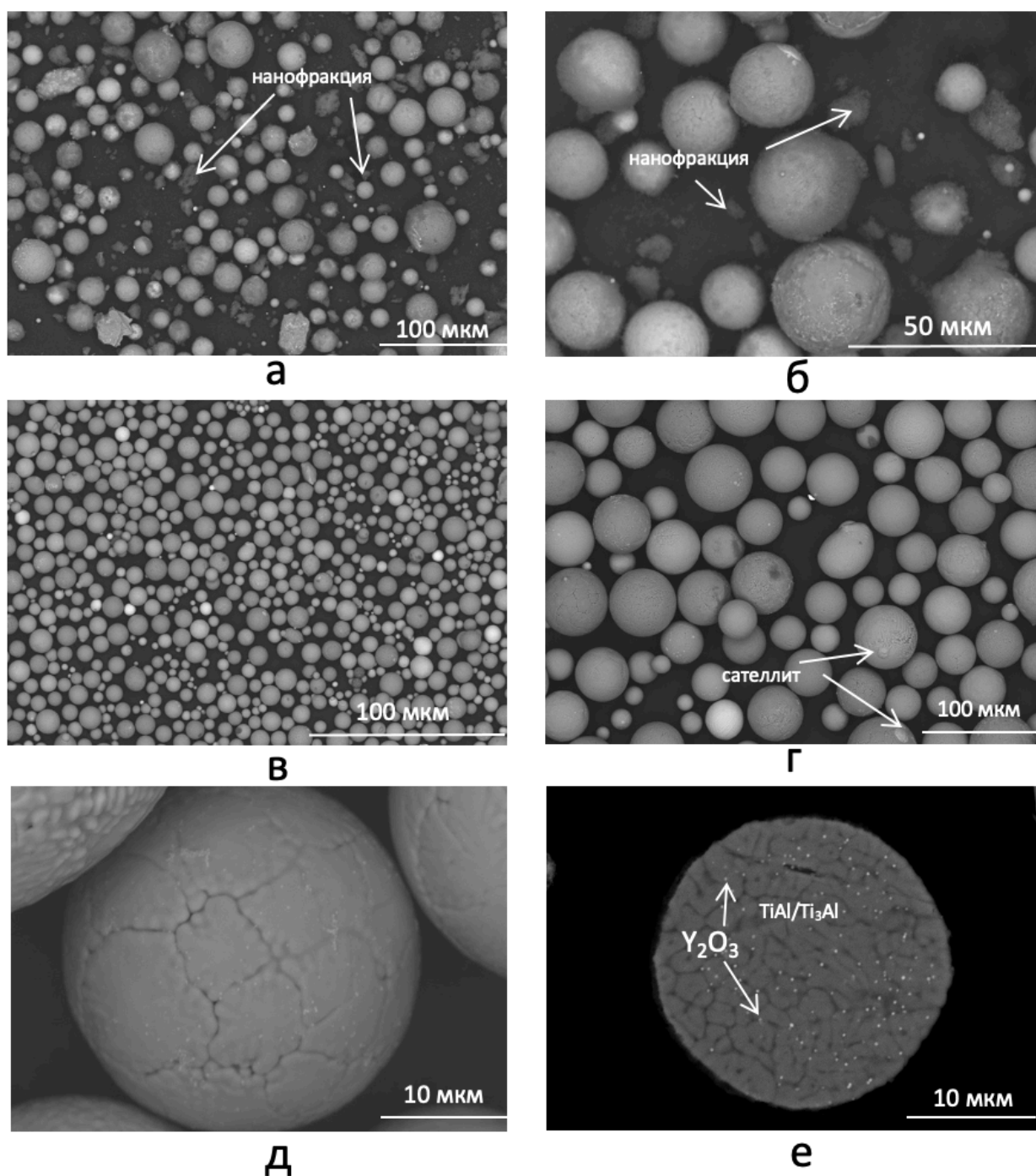


Рисунок 5.5 – Морфология порошка сплава TNM-B1 + 1%  $Y_2O_3$  после обработки в Ar- $H_2$  плазме: до (а,б) и после (в,г,д) ультразвуковой очистки; (е) поперечный шлиф частицы

Пригодные для технологии СЛС сфероидизированный порошок был получен при  $I_{пл} = 3,8 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$  и Ar- $H_2$  плазме с содержанием водорода 3,7 об. %. Частичное испарение прекурсора приводило к появлению нанофракции  $M_{нч} = 7 \text{ масс. \%}$ , а степень сфероидизации достигала 99 % (Рисунок 5.5 в,г,д). Для сферических частиц характерна однородная глобулярная структура TiAl/Ti<sub>3</sub>Al с наночастицами  $Y_2O_3$  по границам зерен (Рисунок 5.5 е).

Текучесть полученных порошков составила 29с/50г, а насыпная плотность увеличилась до 2,5 г/см<sup>3</sup>. Значения параметров D10, D50 и D90 составили 17, 29 и 50 мкм, соответственно, в диапазоне размера частиц от 10 до 79 мкм. Следует отметить, что обработка порошка в аргоновой плазме приводит к снижению содержания примесей кислорода с 0,8 до 0,6 масс.%, а обработка в водородсодержащей термической плазме, наряду с удалением нанодисперсии, обеспечивает снижение примесного кислорода до 0,27 масс.% (Рисунок 5.6) [146]. При этом обеспечивается двукратное снижение примесей азота. Содержание водорода при этом находится на уровне 0,0025 масс. %.

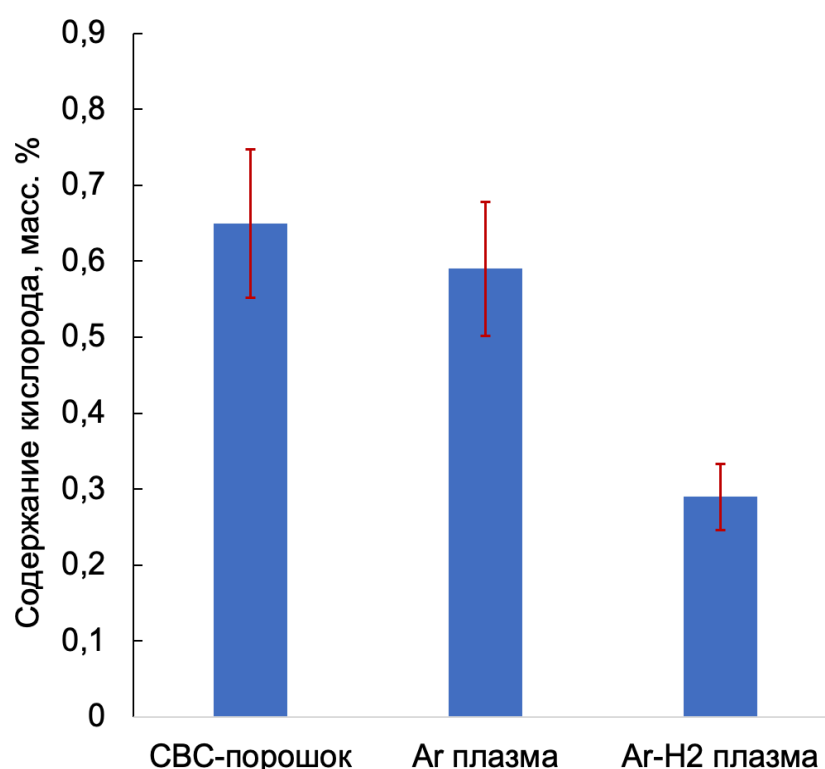


Рисунок 5.6 – Содержание примесного кислорода в исходном CVC-порошке, после обработки в Ar плазме и Ar-H<sub>2</sub> плазме

### 5.3 Оптимизация режимов селективного лазерного сплавления

Отработка режимов СЛС с использованием сферического порошка TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> велась при построении одиночных треков и оценке глубины проплавления и наличия дефектов. По результатам лазерной обработки одиночных треков было оценено состояние треков по соотношению параметров сканирования (P/V) к ширине трека, в результате чего был выявлен ряд закономерностей (Рисунок 5.7). Низкие скорости сканирования (менее 200 мм/с) приводят к сильному увеличению глубины проплавления одиночных треков (до 500 мкм) независимо от подаваемой мощности и приводят к нежелательному уширению трека.



В условиях объемной печати это приведет к многократному переплаву соседних треков, тем самым создаются условия образования избыточных напряжений и, как следствие, растрескивания материала.

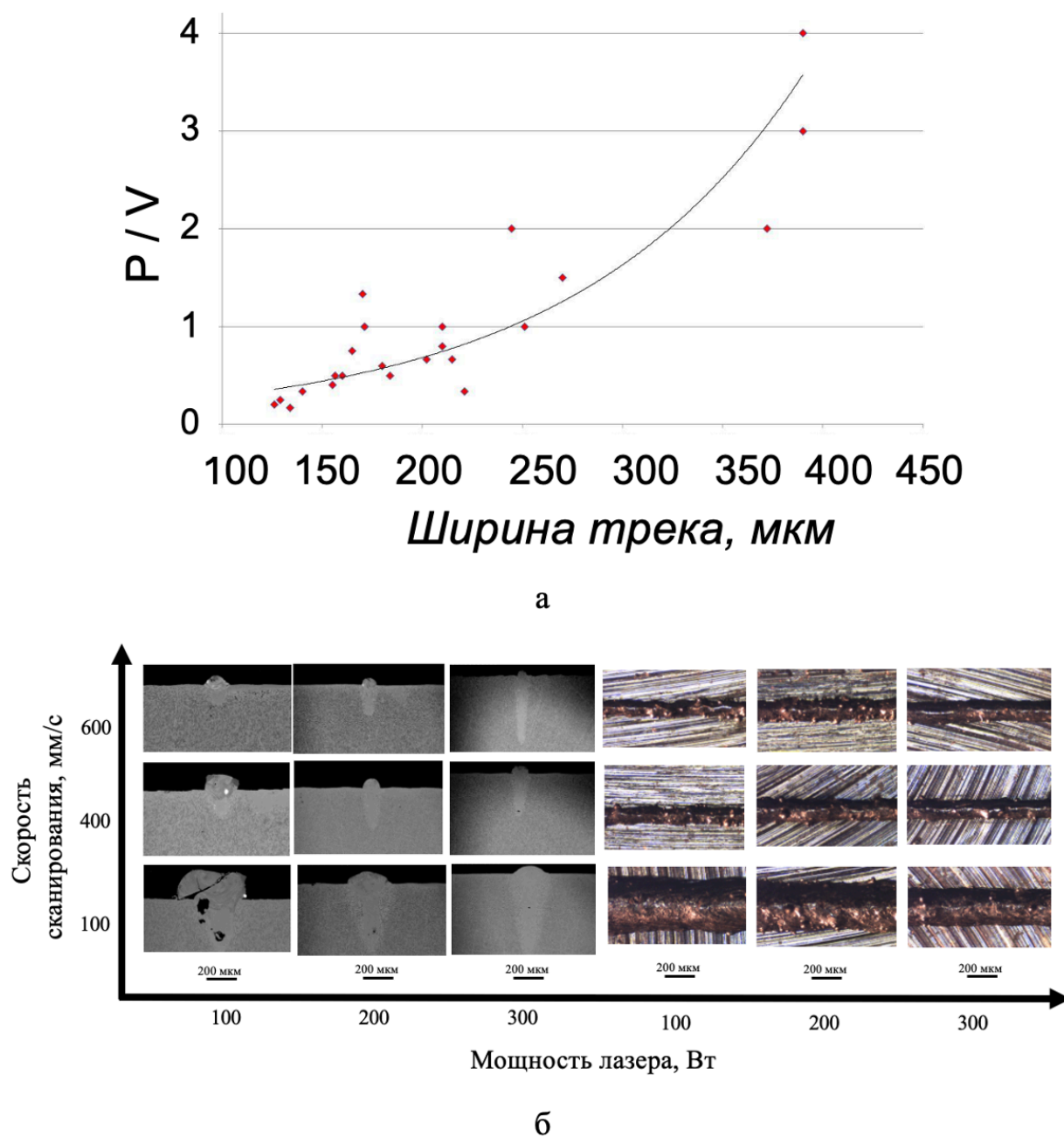


Рисунок 5.7 – График отношения параметров сканирования к ширине треков (а); СЭМ-изображения поперечных сечений треков и снимки поверхности треков, полученные методом оптической микроскопии (б)

При увеличении скорости сканирования с 200 мм/сек до 600 мм/сек количество непроплавленных частиц на поверхности треков уменьшилось, ширина треков стала более однородной и составила от 110 мкм до 160 мкм. При этом оптимальная микроструктура

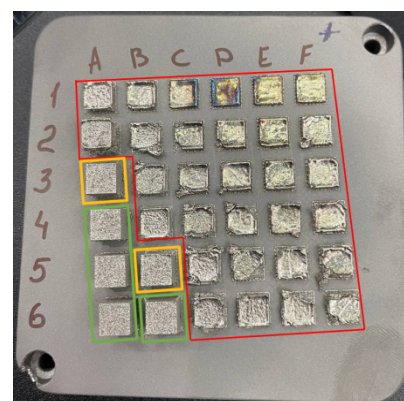


треков была получена при скорости сканирования 500-600 мм/сек. Треки, полученные при более высокой скорости сканирования, также имели гладкую и однородную поверхность с низким количеством дефектов. Такую структуры удалось добиться при одновременном увеличении мощности лазера, при этом скорость сканирования была выше 900 мм/сек, что соответствует диапазону объемной плотности энергии лазера 40-110 Дж/мм<sup>3</sup>. В рамках установленного оптимальной объемной плотности энергии лазера было проведено дальнейшее варьирование мощности и скорости сканирования для построения объемных образцов.

На рисунке 5.8а представлена матрица значений объемной плотности энергии лазера и платформа с объемными образцами. Образцы можно разделить на 3 группы по характерным дефектам. Красным цветом на рисунке 5.8б выделены образцы, в процессе построения которых наблюдалось коробление, желтым цветом – расслоение контура, зеленым цветом показаны образцы, не имевшие заметных внешних дефектов.

		P →					
		A	B	C	D	E	F
V ↓	1	79	95	111	127	143	159
	2	64	77	90	103	115	128
	3	54	65	75	86	97	108
	4	46	56	65	74	83	93
	5	41	49	57	65	73	81
	6	36	43	51	58	65	72

а



б

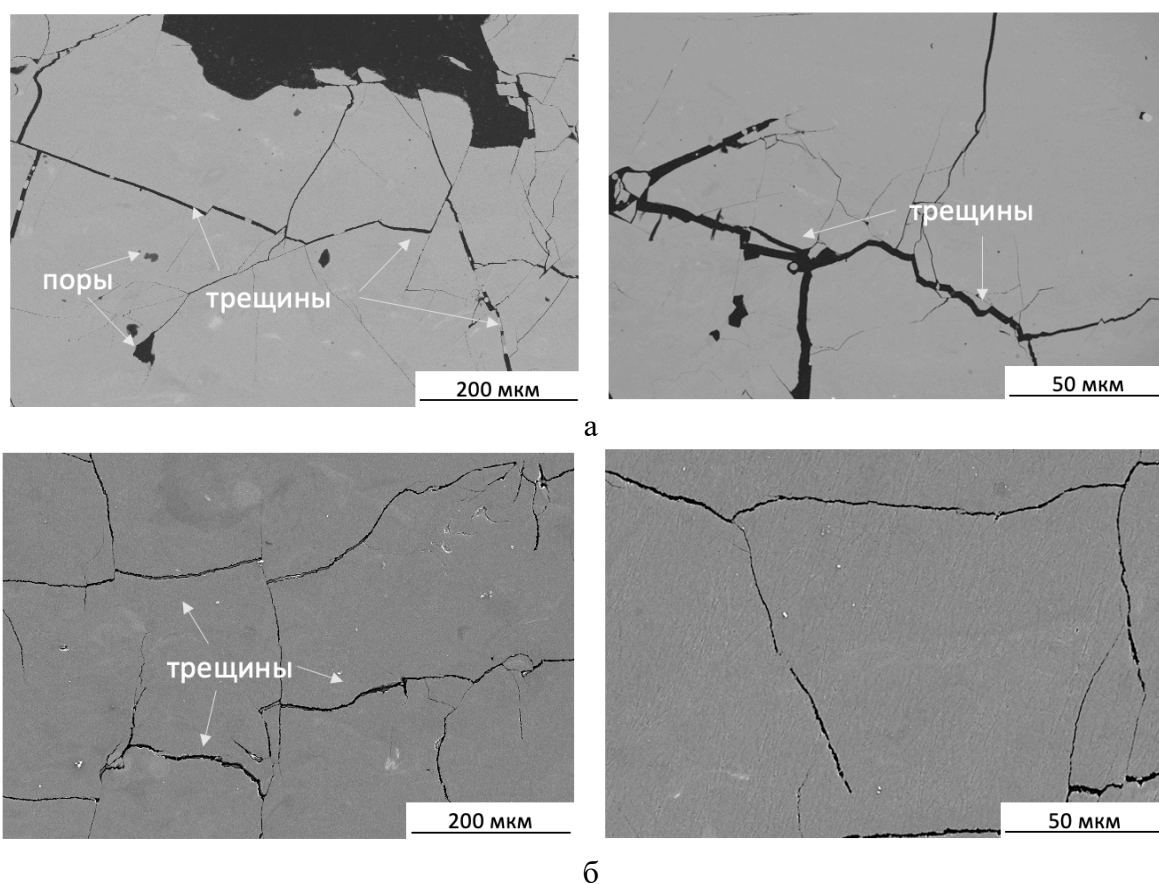
а – матрица режимов со значениями объемной плотности энергии лазера; б – изображение объемных образцов, построенных с помощью СЛС

Рисунок 5.8 – Режимы и платформа построения экспериментов по СЛС

Для большинства режимов построения, особенно при высокой плотности энергии лазера (160 Дж/мм<sup>3</sup>), не удалось добиться полного построения образцов. Причиной этого являлась недостаточная теплопередача и перегрев расплава, что привело к короблению, а также формированию каверн и трещин. С каждым последующим напечатанным слоем визуальный контроль процесса СЛС требовал отключения печати по некоторым режимам из-за явного коробления выращиваемых образцов. Данные режимы характеризуются низкой мощностью лазера (70 Вт), что обеспечило формирование плотной микроструктуры с равномерным распределением легирующих компонентов. Тем не менее, в образцах

присутствовали микротрещины, образовавшиеся в результате воздействия внутренних напряжений из-за сильных температурных градиентов.

Как видно на рисунке 5.9 (а,б), при снижении объемной плотности подводимой энергии до 50 Дж/мм<sup>3</sup> и одновременном понижении мощности лазера и скорости сканирования перегрева ванны расплава не происходит, и образование микротрещин в структуре образцов подавляется [146]. В структуре данных образцов отмечено небольшое количество субмикронных пор, которые образуются в результате захвата аргона ванной расплава.



а – режим А2; б – режим А5

Рисунок 5.9 – Микроструктуры объемных образцов, полученных по результатам экспериментов по СЛС

#### 5.4 Механические испытания при комнатной и повышенных температурах

По оптимизированным режимам на СЛС-установке были получены объемные образцы геометрией 18x18x12 с целью дальнейшего изучения их структуры и свойств (Рисунок 5.10а). Полученные образцы из сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с оптимальной структурой (режим А5) подвергали ГИП и термической обработке. Для исследования изменений

фазового состава были сняты рентгенограммы после 3 видов обработки (СЛС, СЛС+ГИП и СЛС+ГИП+ТО) и проведена идентификация фаз (Рисунок 5.10 б). В составе сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом СЛС, преобладала фаза  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (60 мас. %). Ее концентрация в 3-4 раза превосходила равновесную. Процессы фазообразования в сплавах, аналогичных TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, контролируются, в первую очередь, скоростью охлаждения. Для высоких скоростей охлаждения, характерных для СЛС, подавляется протекание эвтектоидной реакции  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ , что приводит к избытку фазы  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al [147].

Проведение ГИП позволило привести СЛС-сплав TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к равновесному состоянию за счет трансформации метастабильного  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al в  $\gamma$ -TiAl. Как видно из дифракционных спектров СЛС-образцов (Рисунок 5.10б), интенсивность пиков тетрагональной фазы  $\gamma$ -TiAl после ГИП существенно увеличилась. Соотношение  $\gamma$ -TiAl /  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al в данных образцах составило 75:20. Следует отметить, что в сплавах как после СЛС, так и после ГИП, содержалось 5-7 %  $\beta$ -Ti. Фаза  $\beta$ -Ti не наблюдалась ранее в данном сплаве, полученном по технологии методом ГИП из СВС-порошков [76, 148]. Применение метода СЛС для консолидации предполагает воздействие более высоких температур и перевод материала в жидкую фазу, кристаллизация которой начинается с формирования первичных кристаллов  $\beta$ -Ti, согласно диаграмме состояния Ti-Al. Сформированные таким образом зерна фазы  $\beta$ -Ti сохраняются в сплаве после СЛС и ГИП (Рисунок 5.11б).

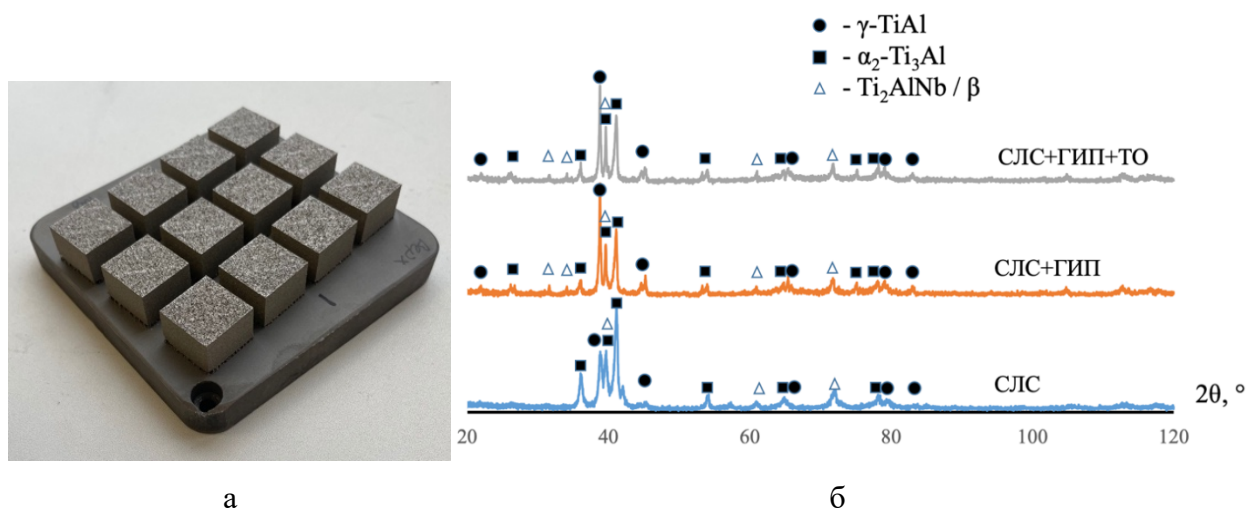
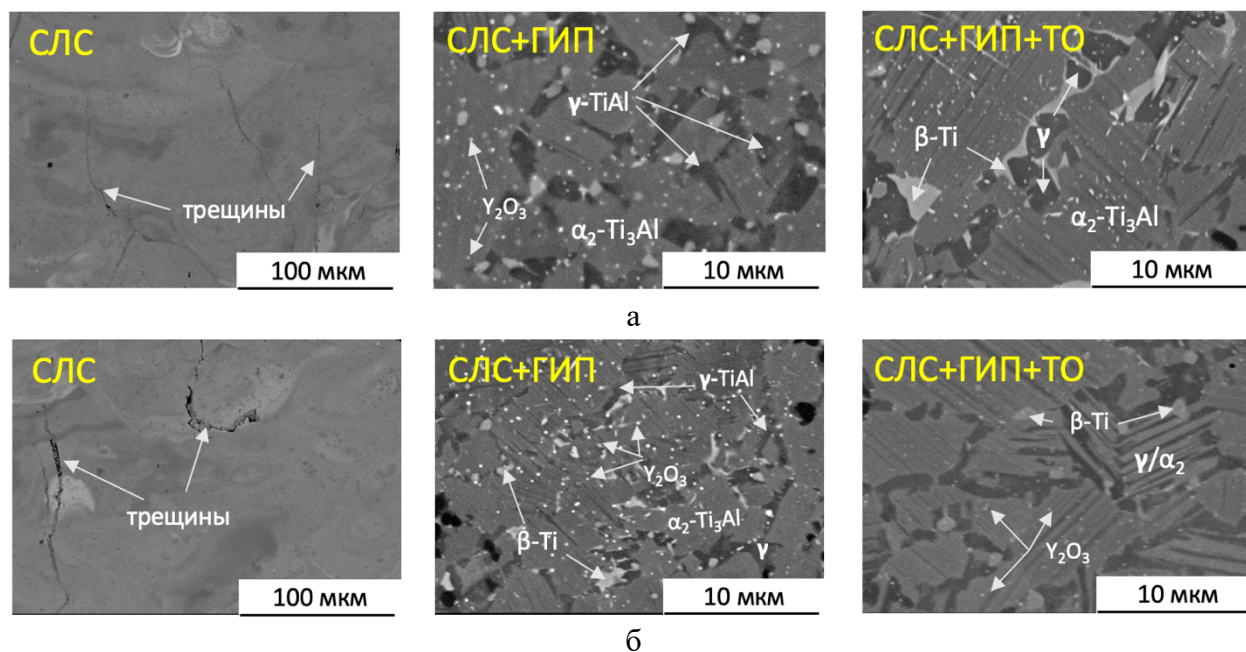


Рисунок 5.10 – Объемные образцы из сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные методом СЛС (а); рентгенограммы сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после СЛС, СЛС+ГИП и СЛС+ГИП+ТО (б)

Проведение термической обработки не привело к существенному изменению фазового состава (Рисунок 5.11). Соотношение фаз  $\gamma$ -TiAl /  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al после ТО также составляло 75:20. На данной операции был осуществлен нагрев выше температуры эвтектоидного превращения  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ . В результате охлаждения с низкой скоростью

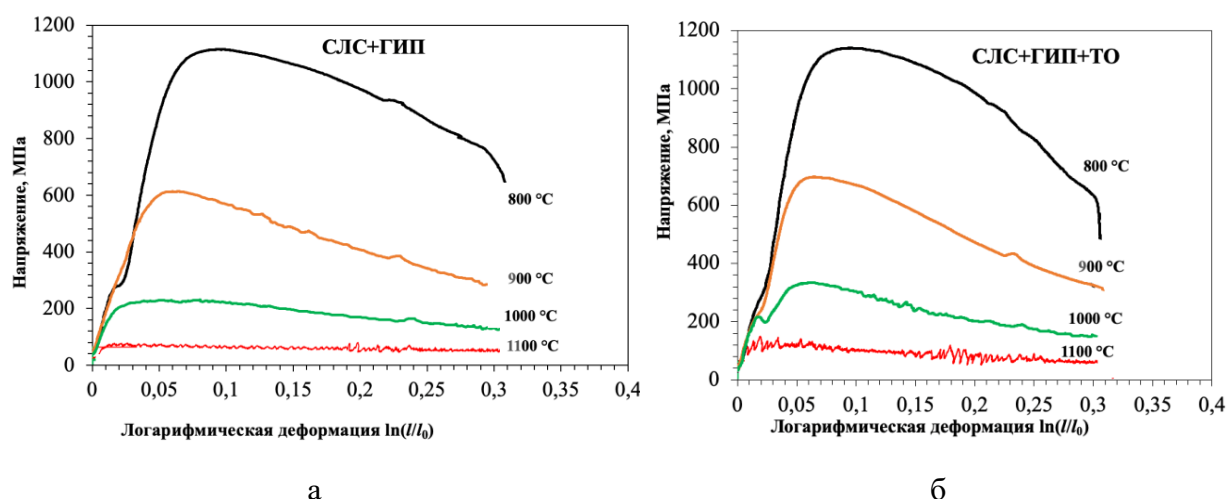
равноосные зерна  $\alpha$ -фазы распадались на отдельные колонии ламелей ФАЗ  $\gamma$ -TiAl /  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (Рисунок 5.11).



а – образцы, полученные в режиме А5; б – образцы, полученные в режиме А6

Рисунок 5.11 – Микроструктуры сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после СЛС, СЛС+ГИП и СЛС+ГИП+ТО

Структурно-фазовые изменения в СЛС-образцах, протекающие при ГИП и ТО, безусловно должны сказаться на свойствах сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На Рисунке 5.12 представлены диаграммы деформации по схеме одноосной осадки в координатах «истинные напряжения – логарифмическая деформация» для образцов, полученных по режиму СЛС А5, СЛС+ГИП, СЛС+ГИП+ТО. Видно, что свойства сильно зависят от температуры испытаний. Все кривые деформации имеют ярко выраженный максимум, соответствующий пределу прочности при сжатии и свидетельствующий о деформационном упрочнении образцов.



а – СЛС+ГИП; б - СЛС+ГИП+ТО

Рисунок 5.12 – Диаграммы деформации, реализованной по схеме одноосной осадки (в координатах истинные напряжения – логарифмическая деформация), для СЛС образцов из сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных по режиму А5 [146]

Механические свойства (модуль упругости  $E$ , предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , предел прочности при сжатии  $\sigma_b$ ) сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после ГИП и после ГИП+ТО были определены с использованием диаграмм деформации (в области упругопластического перехода). Значения механических свойств приведены в таблице 5.1.

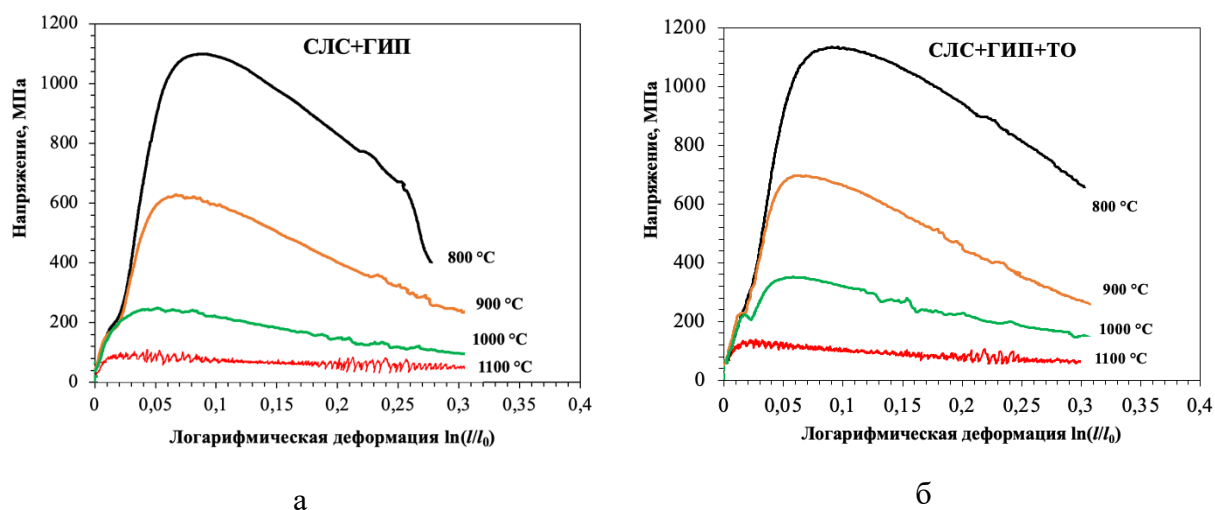
Проведение ТО для СЛС+ГИП образцов сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет увеличить  $\sigma_b$  на 20 – 100 МПа за счет формирования ламеллярной микроструктуры. Эффект упрочнения более заметен при высоких температурах испытаний (от 900 °С до 1100 °С).

Таблица 5.1 – Механические свойства сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после СЛС и дополнительной обработки (режим СЛС А5)

Режим	Образец	$E$ , ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа
СЛС+ГИП	800 °С	96,0	$522 \pm 26$	$1128 \pm 41$
	900 °С	88,0	$330 \pm 21$	$622 \pm 35$
	1000 °С	82,2	$175 \pm 22$	$253 \pm 37$
	1100 °С	73,5	$94 \pm 11$	$80 \pm 26$
СЛС+ГИП+ТО	800 °С	115,2	$528 \pm 28$	$1148 \pm 38$
	900 °С	68,3	$308 \pm 27$	$703 \pm 30$
	1000 °С	54,5	$181 \pm 22$	$347 \pm 32$
	1100 °С	48,2	$98 \pm 17$	$149 \pm 28$



На Рисунках 5.13 а, б представлены диаграммы деформации по схеме одноосной осадки в координатах «истинные напряжения – логарифмическая деформация» для СЛС образцов из сплава  $\text{TNM-B1}_1+\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных по режиму А6. Все кривые деформации имеют максимум, указывающий на протекание двух процессов при деформации: на первой стадии деформационного упрочнения, на второй – динамической рекристаллизации. Как и в образцах, полученных методом СЛС в режиме А5, проведение ТО и формирование ламеллярной микроструктуры позволяет повысить механические свойства на 50-100 МПа. Значения механических свойств приведены в таблице 5.2.



а – СЛС+ГИП; б – СЛС+ГИП+ТО

Рисунок 5.13 – Диаграммы деформации, реализованной по схеме одноосной осадки (в координатах истинные напряжения – логарифмическая деформация), для СЛС образцов из сплава  $\text{TNM-B1}_1+\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных по режиму А6

Таблица 5.2 – Механические свойства сплава  $\text{TNM-B1}_1+\text{Y}_2\text{O}_3$  после СЛС и дополнительной обработки (режим СЛС А6)

Режим	Образец	Е, ГПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа
СЛС+ГИП	800 °С	93	$534 \pm 23$	$1110 \pm 47$
	900 °С	73,6	$361 \pm 25$	$650 \pm 40$
	1000 °С	64	$167 \pm 22$	$277 \pm 39$
	1100 °С	63	$61 \pm 20$	$111 \pm 35$
СЛС+ГИП+ТО	800 °С	119	$538 \pm 28$	$1166 \pm 45$
	900 °С	75,2	$379 \pm 22$	$706 \pm 42$
	1000 °С	58,3	$180 \pm 23$	$360 \pm 42$
	1100 °С	51	$84 \pm 19$	$140 \pm 33$

По результатам высокотемпературных испытаний по схеме одноосной осадки было установлено, что лучшим сочетанием механических свойств, а также более высоким сопротивлением динамической рекристаллизации и разупрочнению при деформации обладают образцы сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$ , полученные методом СЛС в режиме А5 с последующей обработкой методом ГИП и ГИП+ТО.

Эксперименты по оптимизации процесса СЛС позволили определить режимы, позволяющие строить практически бездефектные заготовки с минимальной остаточной пористостью. Лучшие образцы были получены при объемной плотности энергии лазера 40-50 Дж/мм<sup>3</sup> (мощность лазера около 60 Вт) и скорости сканирования выше 900 мм/с. По данному режиму удалось построить уменьшенные модельные образцы крыльчаток ГТД (Рисунок 5.14).

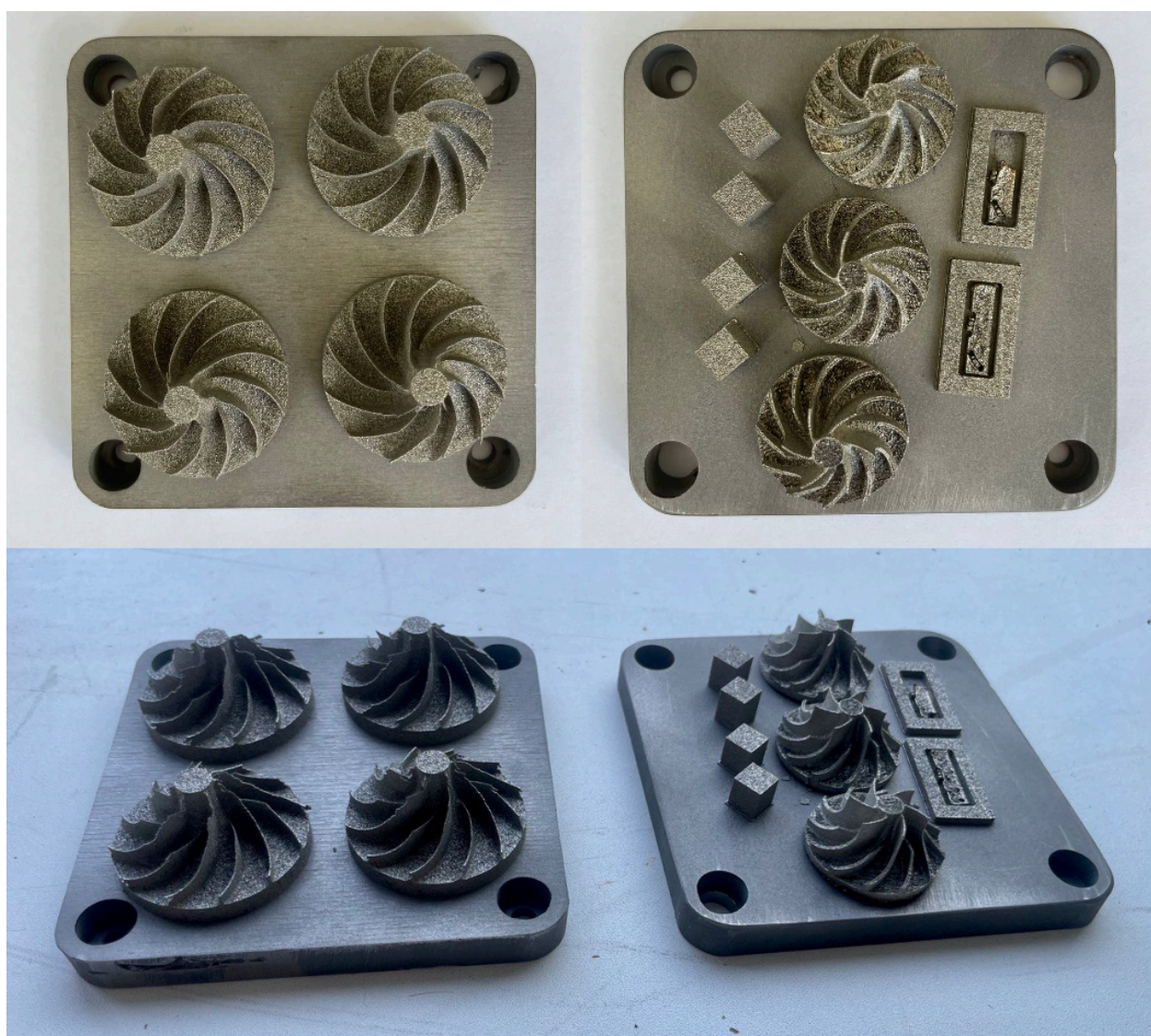


Рисунок 5.14 – Модельные образцы, полученные по технологии СЛС из сфероидизированного порошка сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$

## 5.5 Выводы по Главе 5

Получены узкофракционные сферические порошки из модифицированного сплава TNM-B1 посредством измельчения синтезированных спеков, последующей классификации и обработки в потоке термической плазмы. Установлено, что использование водородсодержащей термической плазмы приводит к увеличению степени сфероидизации продукта до 99%. Обработка порошка в водородсодержащей термической плазме приводит к уменьшению концентрации примесного кислорода от 0,45 до 0,23 масс.%. Оптимальный режим сфероидизации: ток электрической дуги – 150 А; энтальпия потока плазмы – 3,8 кВтч/м<sup>3</sup>; расход порошка-прекурсора – 1,2 кг/ч; плазмообразующий газ – Ar+H<sub>2</sub>. Данный режим обеспечивает высокую степень сферичности (96%) с минимальным образованием нежелательной нанофракции.

По результатам исследований по оптимизации режимов СЛС были определены режимы, позволяющие строить заготовки с практически бездефектной и беспористой структурой. Лучшие образцы были получены при объемной плотности энергии лазера 40-50 Дж/мм<sup>3</sup> (мощность лазера около 60 Вт) и скорости сканирования выше 900 мм/с.

Исследовано влияние термической обработки на термомеханические характеристики. По результатам термомеханических испытаний в диапазоне температур от 800 °С до 1100 °С установлено, что сплав с ламеллярной структурой в состоянии СЛС+ГИП+ТО имеет повышенные на 80-100 МПа значения прочности. Лучшие образцы обладали следующими свойствами при 800 °С:  $E=115,2$  ГПа,  $\sigma_{0,2} = 528$  МПа,  $\sigma_b = 1148$  МПа, а при 1100 °С:  $E=48,2$  ГПа,  $\sigma_{0,2} = 98$  МПа,  $\sigma_b = 149$  МПа.



## ГЛАВА 6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С КАРБИДОМ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДОМ

### 6.1 Получение композитов методом горячего прессования

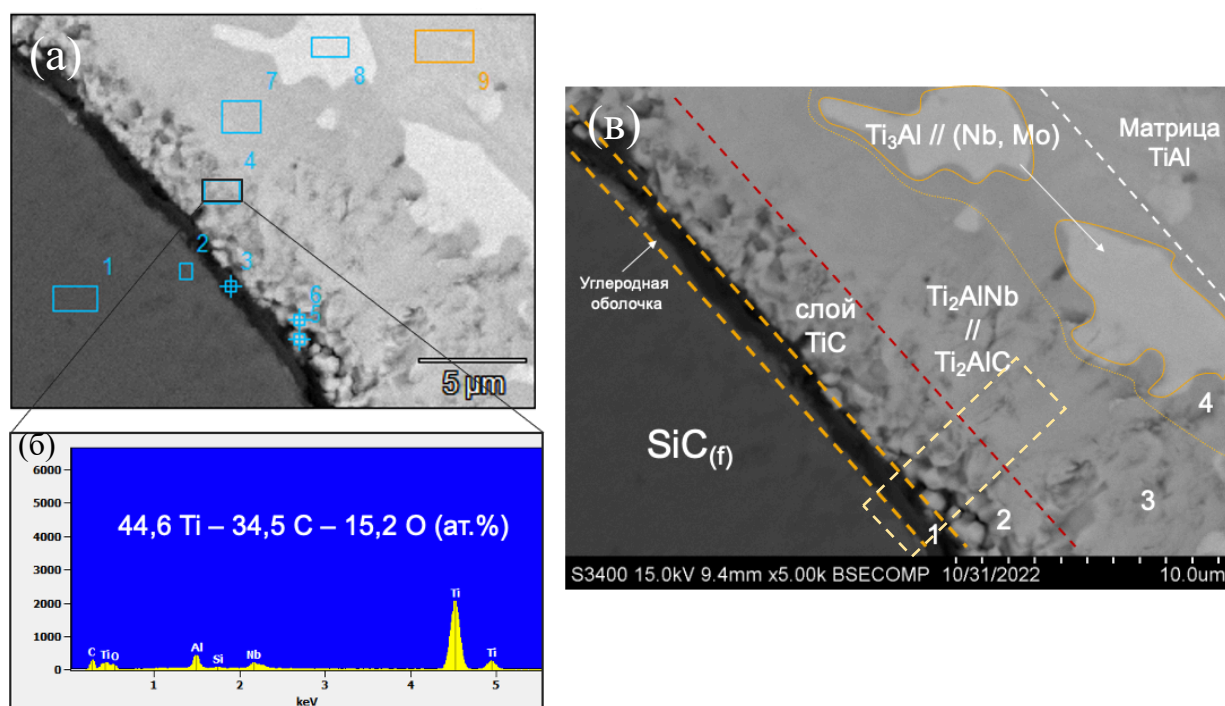
В качестве исходного материала для получения компактных образцов использован порошок разработанного сплава  $TiNb-B1+Y_2O_3$  дисперсностью от 1 до 20 мкм, полученный комбинацией методов ВЭМО и СВС.

В модельных исследованиях в качестве упрочняющей фазы использовали упрочняющие компоненты из дискрета  $SiC_f$  с углеродным напылением толщиной до 3 мкм. Исходный мелкодисперсный порошок сплава  $TiNb-B1+Y_2O_3$  помещали в предварительно подготовленную графитовую пресс-форму. Далее в пресс-форму размещали дискреты длиной 5 мм.

Согласно требованиям, предъявляемым к упрочненным композитам, на границе раздела дискрета с матрицей не должно протекать химических реакций, приводящих к повреждению и рекристаллизации упрочняющего компонента. Обязательным условием является прочная связь с матрицей, от чего зависят свойства всего композита. Несоответствие коэффициентов термического расширения упрочняющего компонента и матрицы может привести к возникновению остаточных напряжений на границах раздела фаз, которые при достижении определенной нагрузки приводят к разрушению композита. С учетом вышеизложенных требований образцы получали методом горячего прессования (ГП) при варьировании температуры в интервале 1000-1300 °С и времени выдержки от 10 до 60 минут.

На рисунке 6.1 приведены результаты исследований методом ЭДС границы раздела дискрета с матрицей. Элементный состав в указанных точках представлен в таблице 6.1. Общая толщина зоны реакции составляет от 15 до 20 мкм. Области 1-2 представляют собой зоны на разном удалении от центра дискрета, соотношение элементов в них близко к стехиометрическому для фазы  $SiC$ . Область 3 соответствует зоне углеродного покрытия. В областях 4, 5 и 6 основными элементами на спектрах были титан и углерод, области 7, 8 и 9 обогащены титаном, алюминием и углеродом.

Высокое содержание углерода в областях 4,5 и 6 указывает на протекание реакционной диффузии углерода с поверхности дискрета и образования карбида титана  $TiC_x$ . Толщина карбидного слоя варьировалась в диапазоне от 2 до 5 мкм. Слой состоял из округлых зерен размером менее 1 мкм.



а – СЭМ-изображение;

б – результаты ЭДС в зоне TiC<sub>x</sub>; в – микроструктура реакционной зоны

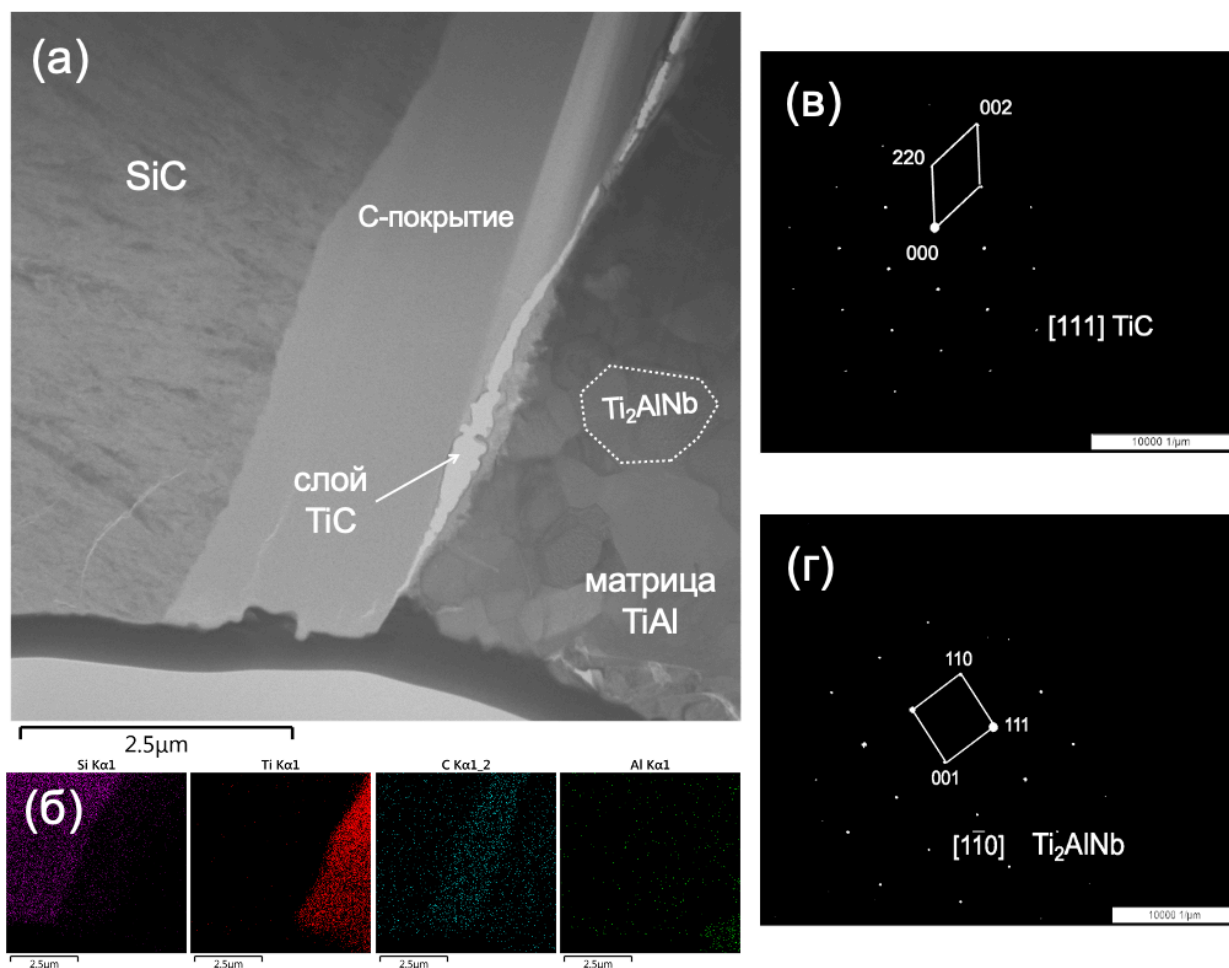
Рисунок 6.1 – СЭМ изображения и ЭДС анализ границы раздела «дискрет – матрица»

Таблица 6.1. Содержание элементов на границе раздела дискрет - матрица

Область	Содержание элемента, ат. %							
	C	O	Al	Si	P	Ti	Nb	Mo
1	52,4	-	-	47,4	-	0,2	-	-
2	59,6	1,9	-	38,5	-	-	-	-
3	82,4	2,5	0,3	12,1	-	2,1	-	-
4	34,5	15,2	4,1	0,4	-	44,6	1,3	-
5	47,9	11,3	0,4	5,5	-	33,4	0,8	-
6	52,5	-	-	2,3	-	43,9	0,9	-
7	25,8	-	23,0	-	-	48,3	2,8	-
8	11,0	-	12,7	6,9	12,7	50,8	4,7	1,1
9	9,0	-	49,0	-	-	36,9	4,1	1,1

Детальное исследование фазового состава продуктов взаимодействия углеродной оболочки и матрицы было проведено методом ПЭМ. Объектом исследований являлась ламель (показана на Рис.6.1), вырезанная из области, перпендикулярной границе раздела «дискрет-матрица». Установлено, что реакционная зона состоит из нескольких слоев.

Применение методов ЭДС и анализа электронных дифракций позволило установить, что первый (толщиной 20 нм) слой соответствует фазе  $TiC_x$ , следующий слой представляет собой смесь МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  и фазы Гейслера  $O-Ti_2AlNb$ . По мере удаления от дискрета область, содержащая  $Ti_2AlC$  /  $O-Ti_2AlNb$ , сменялась фазами  $\gamma-TiAl$  /  $\alpha_2-Ti_3Al$  с растворенными в ней Nb и Mo (Рисунок 6.2).



а – ПЭМ-изображение межфазной зоны; б – карты распределения элементов;

в – электронограмма, снятая с зерна  $TiC_x$ ;

г – электронограмма, снятая с зерна  $Ti_2AlNb$ ;

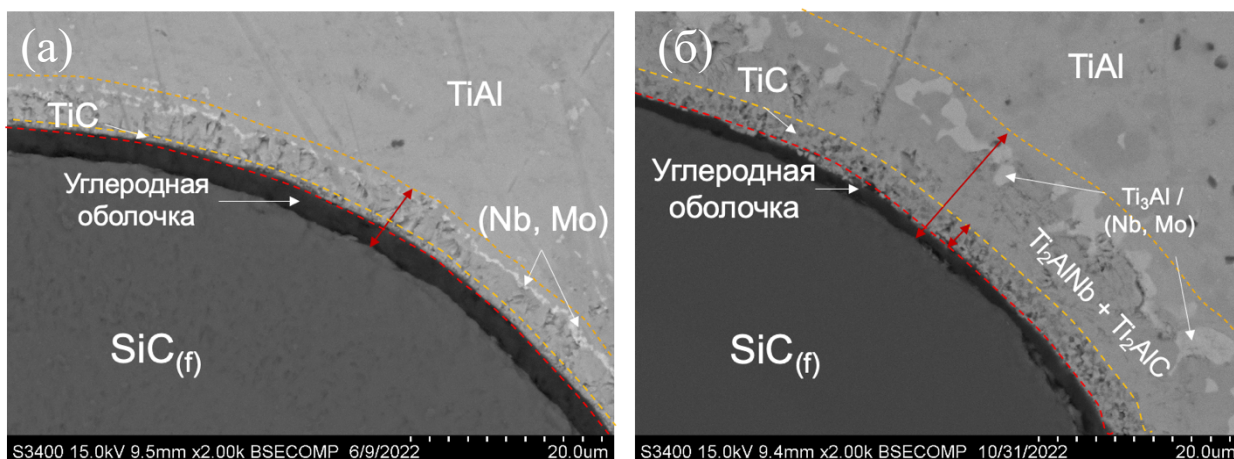
Рисунок 6.2 – ПЭМ исследование ламели на границе раздела «дискрет-матрица»

## 6.2 Анализ влияния температуры горячего прессования и состава матрицы на структуру границы раздела «дискрет-матрица»

На Рисунке 6.3 представлены изображения структуры границы раздела «дискрет-матрица» в образцах, полученных методом горячего прессования при  $T=1200^\circ C$  и  $T=1300^\circ C$ , давлении 35 МПа и времени выдержки 20 мин. Как было отмечено ранее, титан

взаимодействует с углеродом оболочки с образованием нестехиометрического карбида титана. Между слоем  $TiC_x$  и матрицей находится промежуточный слой, состоящий из фаз  $O-Ti_2AlNb / Ti_2AlC$  и  $Ti_3Al$  с растворенными в нем Nb и Mo.

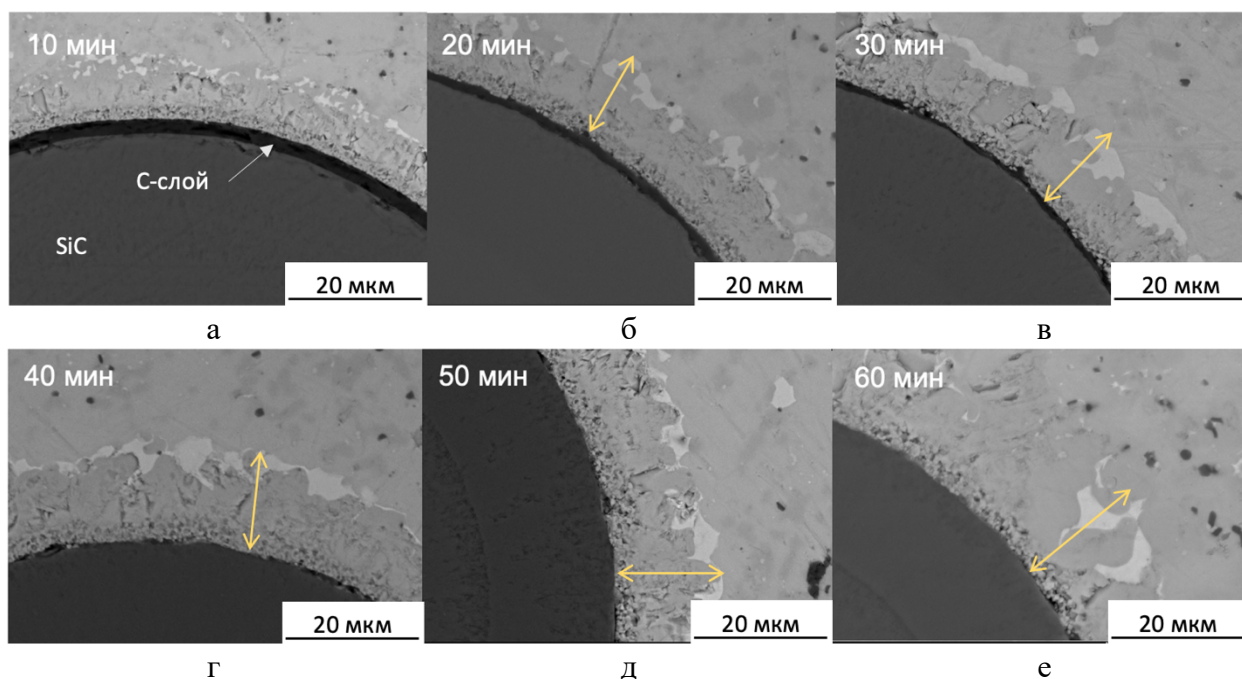
Толщина этого слоя зависит от температуры и продолжительности горячего прессования. Для образца, консолидированного при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , толщина составила 8 мкм, а при  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  – 16 мкм.



а –  $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б –  $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 6.3 – Микроструктуры границы раздела «дискрет-матрица» в образцах, полученных методом горячего прессования при времени выдержки 20 мин при различной температуре изотермической выдержки

На Рисунке 6.4 приведена микроструктура границы раздела «дискрет-матрица» в ГП-образцах с матрицей из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$ , полученных методом горячего прессования с изотермической выдержкой при максимальной температуре от 10 до 60 минут. При выдержке в 10 минут углеродный слой дискрета  $SiC$  слабо взаимодействует с матрицей. На границе раздела со стороны матрицы активно формируется тонкая прослойка из дисперсных зерен  $Ti_3Al$ , обогащенных Nb и Mo. Ширина переходной зоны составляет от 8 до 10 мкм. Начиная с 20 минут, углеродный слой уже активно взаимодействует с матрицей, наблюдается образование мелкозернистой зоны  $TiC_x$ . До 30 минут углеродный слой сохраняется, но его толщина уменьшается до 1 мкм. Выдержка при ГП продолжительностью 40 минут приводит к тому, что сплошность углеродной оболочки нарушается, что приводит к деградации дискретов. Полное исчезновение углеродной оболочки происходит после 50 мин выдержки.



а – 10 минут; б – 20 минут; в – 30 минут; г – 40 минут; д – 50 минут; е – 60 минут

Рисунок 6.4 – Эволюция структуры вблизи границы раздела «дискрет-матрица» при различном времени изотермической выдержки и температуре  $T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$

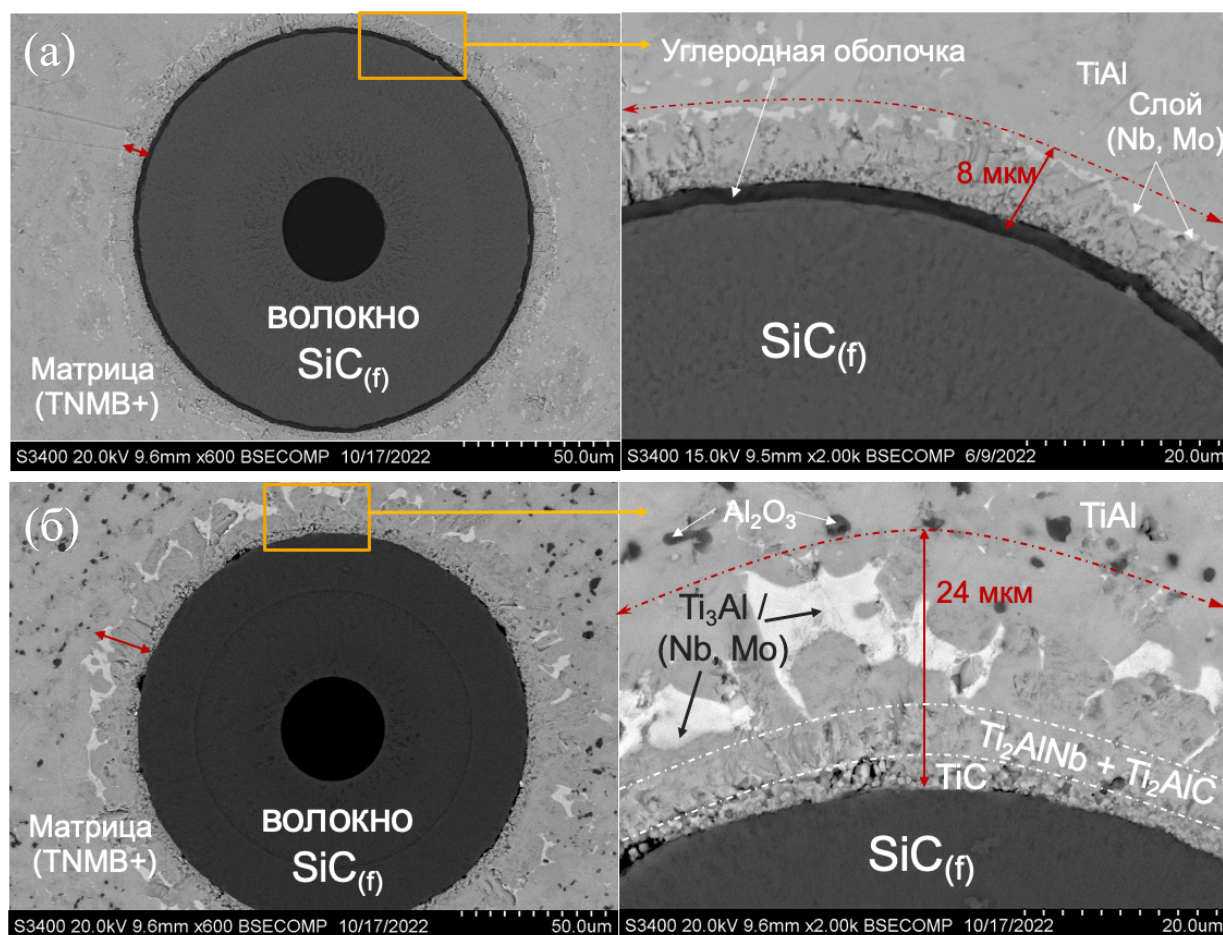
В местах, где сохраняется углеродная оболочка, количество включений с Nb и Mo в диффузионной зоне минимально (Рисунок 6.5). С увеличением времени выдержки происходит укрупнение Nb,Mo-содержащих фаз, ширина диффузионной зоны увеличивается с 8 до 24 мкм.

После 60-минутной выдержки наблюдается отчетливое разделение диффузионной зоны на слои, которые ранее были определены как слой крупнозернистого  $\text{TiC}_x$  (до 4 мкм),  $\text{Ti}_2\text{AlNb} + \text{Ti}_2\text{AlC}$  (до 10 мкм) и смешанная зона матрицы на основе TiAl с крупными выделениями  $\text{Ti}_3\text{Al}$  с растворенными Nb и Mo.

По результатам экспериментов установлено, что при постоянной температуре ГП ( $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и варьировании изотермической выдержки от 10 мин до 50 мин происходит постепенное растворение углеродной оболочки с образованием на границе раздела карбидов  $\text{TiC}_x$ , макс-фазы  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  и фаз, обогащенных легирующими компонентами Nb и Mo. Из работ, посвященных получению металломатричных композитов с титановой матрицей, известно, что углеродная оболочка на поверхности SiC должна частично сохраниться. Оболочка затрачивается на формирование реакционного слоя, необходимого для уменьшения градиента напряжений и нивелирования разницы коэффициентов термического расширения [134, 149]. Показано, что на границе раздела происходит формирование слоев из субмикронного карбида титана  $\text{TiC}_x$ , а также слоев на основе фаз



$Ti_2AlC/Ti_2AlNb$  и  $Ti_3Al$ . Установлены температурно-временные режимы горячего прессования (выдержка 30-40 минут при  $T=1300\text{ }^{\circ}C$ ), приводящие к полному реагированию углеродной оболочки. Дальнейшая выдержка приводит к взаимодействию  $SiC$  с материалом матрицы и деградации дискрета.



а – 10 минут выдержки; б – 60 минут выдержки

Рисунок 6.5 – Микроструктуры границы раздела «дискрет-матрица» в образцах, полученных методом горячего прессования при  $T=1300\text{ }^{\circ}C$

### 6.3 Построение уравнений диффузии и определение параметров диффузионного взаимодействия сплавов TNM-B1 и BT6 с дискретом $SiC_f$

Для оценки возможности протекания химических реакций в процессе горячего прессования были рассчитаны значения энергии Гиббса  $\Delta_r G$  по формуле (8):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\theta} + RT \ln J_a \quad (8)$$

где  $G^\theta$  — стандартная свободная энергия Гиббса;

$J_a$  — энтропия активации реакции;

$T$  — температура;

$R$  — универсальная газовая постоянная.

Существует девять реакций между составляющими композита SiC/C/TiAl, которые возможны в диапазоне температур от 1200 °C до 1300 °C и значения  $\Delta_f G$  [149, 150]. Положительные значения  $\Delta_f G$  указывают на то, что в указанных условиях формирование фаз  $Al_4C_3$  и  $Ti_5Si_4$  невозможно.

Минимальные значения  $\Delta_f G$  при  $T$  выше 1100 °C соответствуют реакциям образования силицидов  $Ti_5Si_3$  (-484,8 кДж/моль) и  $Ti_3Si$  (-329,7 кДж/моль). Однако протекание этих реакций затруднено наличием углеродной оболочки, разделяющей  $SiC_f$  и матрицу на основе TiAl. В связи с этим первичной наиболее вероятной реакцией является образование  $TiC_x$ . МАХ-фазы  $Ti_2AlC$  и  $Ti_3AlC_2$ , обнаруженные в областях, примыкающих к промежуточному слою  $TiC_x$ , образуются вероятнее всего по известному механизму взаимодействия карбида титана с интерметаллидами матрицы на основе TiAl.

Реакционная диффузия атомов углерода из углеродной оболочки и встречная диффузия атомов титана к дискрету приводят к нарушению соотношения между атомами Ti:Al:Nb в фазе TiAl. Доля атомов Nb в данной фазе увеличивается, что сопровождается перестройкой кристаллической решетки и формированием фазы O- $Ti_2AlNb$ . Обоеднение алюминием при этом может быть вызвано снижением скорости диффузии атомов Al через барьерный слой из  $Ti_3Al$  [150]. Схематическое изображение процессов фазообразования на границе раздела SiC<sub>f</sub>/C/TiAl показано на Рисунке 6.6.

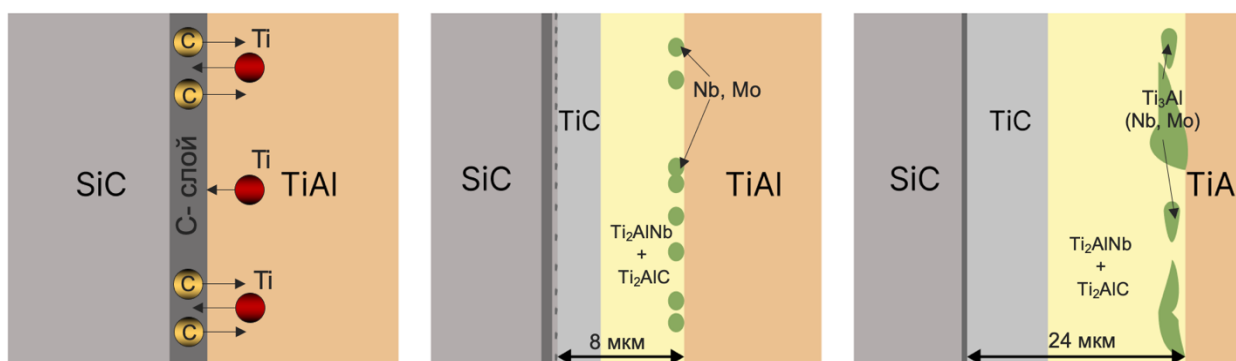


Рисунок 6.6 – Схема диффузионной зоны на границе раздела «дискрет-матрица»

На основании этих данных возникла необходимость построения уравнений диффузии и определение параметров диффузионного взаимодействия. В качестве сплава сравнения был выбран ВТ6, для которого были проведены аналогичные эксперименты по



пункту 6.2. Температура выдержки составила 1150 °C, так как данная температура позволяет прореагировать материалу матриц из ВТ6 и TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с поверхностью дискрета, а также обеспечить частичное сохранение углеродного покрытия.

Рост реакционного слоя можно описать (9) по параболическому закону:

$$l=kt^{1/2}+b_0 \quad (9)$$

где  $l$  — толщина межфазного реакционного слоя,  $k$  — константа скорости, связанная с коэффициентом диффузии компонентов и термодинамическими свойствами межфазных реакционных слоев,  $t$  — время,  $b_0$  — первоначальная толщина реакционного слоя.

Точки данных для каждой температуры обработки аппроксимируются прямой линией для оценки обобщенной константы скорости реакции. Константа скорости  $k$  в уравнении (10) описывается уравнением Аррениуса:

$$k=k_0 \exp[-Q^k/(2RT)] \quad (10)$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель, также связанный с коэффициентом диффузии и термодинамическими свойствами,  $Q^k$  — энергия активации,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура.

Расчет энергии активации на границе раздела SiC<sub>f</sub> - TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводился графически с использованием уравнения Аррениуса и показан на Рисунке 6.7

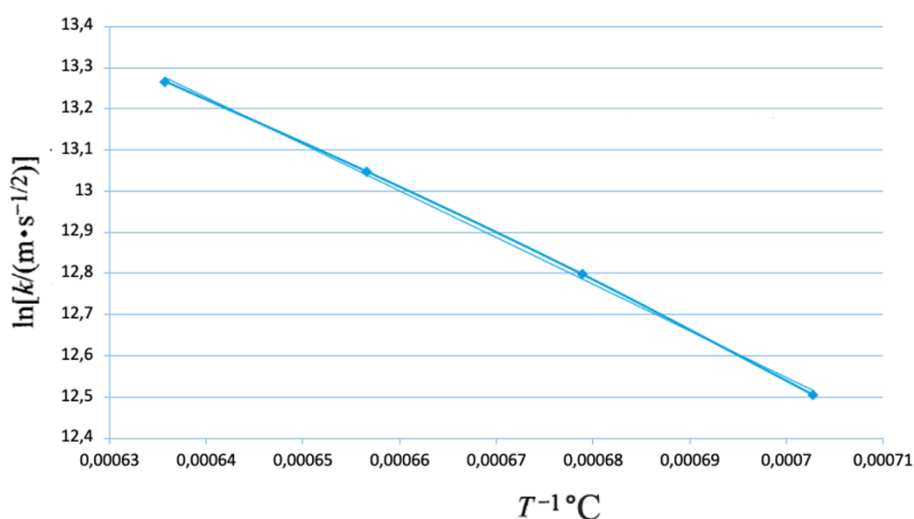


Рисунок 6.7 – график Аррениуса на границе раздела SiC<sub>f</sub> - TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Параметры расчета коэффициента диффузии для ВТ6 и TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлены в Таблице 6.2. Зависимость между толщиной реакционного слоя и квадратным корнем времени реакции при T=1150 °C представлена на Рисунке 6.8.

Таблица 6.2 – Параметры взаимодействия сплавов TNM-B1 и ВТ6 с дискретом SiC<sub>f</sub>

Параметры	ВТ6	TNM-B1+Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Q, кДж/моль	149,3	236,5
D <sub>0</sub>	0,15 · 10 <sup>6</sup>	0,178 · 10 <sup>6</sup>

Расчетное значение энергии активации для матрицы TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (236,5 кДж/моль) примерно в 1,5 раза больше энергии активации для сплава ВТ6 (149,3 кДж/моль). Из этого можно сделать вывод, что диффузия замедляется из-за образования слоя, обогащенного МАХ-фазами и интерметаллидами. Данное различие подтверждает, что матричный сплав TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выдерживает большие температуры по сравнению с ВТ6 на протяжении длительного времени и требует приложения более высокой энергии для разрушения.

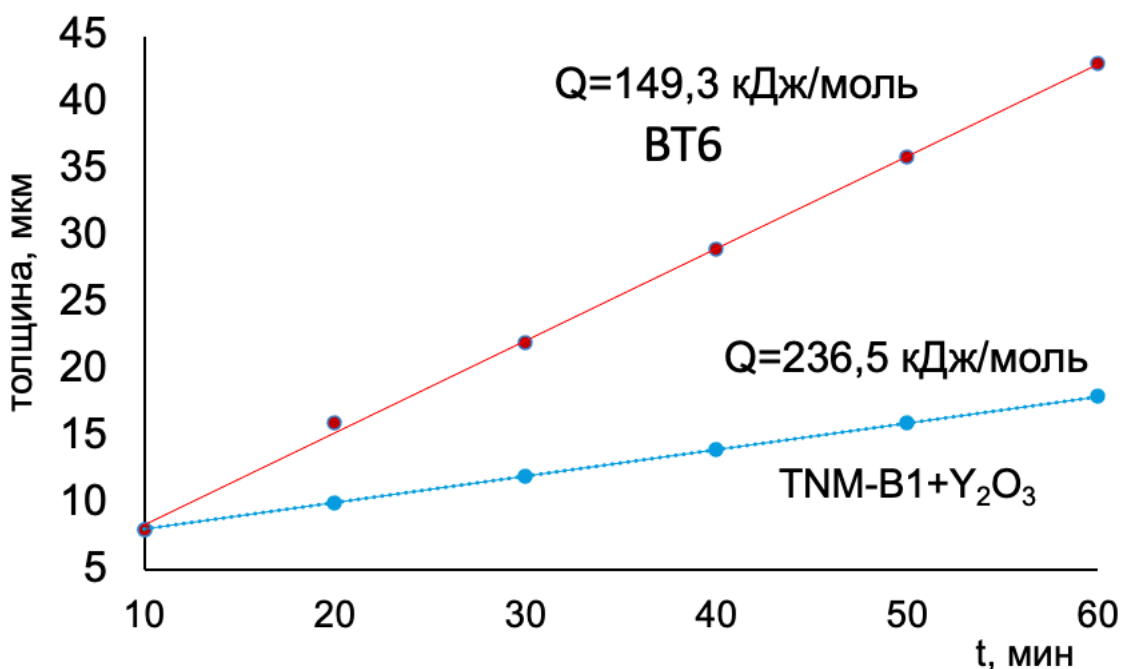


Рисунок 6.8 - Зависимость между толщиной реакционного слоя и времени реакции для матричных сплавов ВТ6 (а) и TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) при T=1150 °C

Построение уравнений диффузии позволило определить параметры диффузионного взаимодействия между матричными сплавами и SiC<sub>f</sub>.

С учетом указанных выше модельных исследований была изготовлена экспериментальная партия кольцевых мишеней-катодов (Рисунок 6.9) из сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Акт № 1-340/2023). Кольцевые мишени прошли испытания в АО «Композит» в технологии магнетронного распыления сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на дискрет SiC<sub>f</sub> производства ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» (Акт испытаний № 15/03-24). Катоды-мишени из разработанного сплава пригодны к использованию и рекомендованы к применению.



Рисунок 6.9 – Кольцевая мишень-катод из сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения нового модифицированного сплава типа TNM-B1 из элементных порошков, включающая ВЭМО и СВС в режиме объемного горения. Комбинирование данных методов обеспечивает получение сплава с равномерным распределением компонентов, однородной структурой и повышенными механическими свойствами.

2. Оптимизированы режимы смешивания и изучено их влияние на однородность состава и микроструктуры продуктов синтеза. Анализ содержания примесных газов позволил выявить, что зашихтовка по схеме 1 (Ti-Al-Nb-Mo-B) и схеме 2 (Al-Nb-Mo-B в ПЦМ с добавлением Ti и Al в ШВМ) оказались непригодны несмотря на удовлетворительное распределение всех компонентов. Длительная обработка способствовала измельчению структуры до нанокристаллического состояния, а содержание кислорода увеличилось до 0,92%. Оптимальной стратегией является схема 3 - Ti-Nb-Mo-B в ПЦМ с добавлением Al в ШВМ.

3. Исследованы механические свойства при комнатной температуре и проведен анализ микроструктуры ГИП-образцов, полученных из реакционных смесей сплава TNM-B1. Предварительное время ВЭМО в течение 10 и 30 мин не показало существенной разницы на свойства ГИП-образцов. Оптимальным режимом является обработка ВЭМО в течение 10 мин, так как позволяет избежать нежелательного роста концентрации кислорода.

4. Частичное замещение титана его гидридом в порошковой смеси Ti/TiH<sub>2</sub>-Nb-Mo-B позволяет уменьшить содержание примесного кислорода после ВЭМО и СВС с 0,65 % до 0,45 %, что объясняется созданием локальной восстановительной атмосферы при СВС порошковых брикетов. Введение концентраций TiH<sub>2</sub> выше оптимальной, равной 10 %, приводит к увеличенному газовыделению при СВС и формированию мелкозернистой структуры, что приводит к интенсификации адсорбции кислорода.

5. По результатам исследований механических свойств компактных образцов установлено положительное влияние добавок иттрия, углерода и кремния на характеристики сплава. Оптимальное соотношение механических свойств при нормальной температуре и приемлемой пластичности ( $\epsilon = 10 \pm 1\%$ ) было достигнуто в образцах с 1,0% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти образцы продемонстрировали более высокую прочность на разрыв ( $\sigma_b = 1587 \pm 41$  МПа) по сравнению с образцами, содержащими добавки углерода ( $\sigma_b = 1397 \pm 33$  МПа) и кремния ( $\sigma_b = 1453 \pm 37$  МПа), где разница составила примерно 95-190 МПа в пользу сплава с добавкой Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

6. Сравнительные испытания на жаростойкость позволили определить оптимальную модифицирующую добавку –  $Y_2O_3$ . В ходе окислительного отжига при  $T=1100\text{ }^{\circ}C$  наночастицы  $Y_2O_3$  взаимодействуют с оксидом титана  $TiO_2$  с образованием тройного оксида  $Y_2Ti_2O_7$ . Наночастицы  $Y_2O_3$  способствуют образованию плотного промежуточного слоя на основе  $Al_2O_3/Y_2Ti_2O_7$  с высоким сопротивлением образованию трещин, который препятствует диффузии кислорода по границам зерен  $Al_2O_3$  внутрь сплава.

7. В условиях ГИП формируется глобулярная структура, а термическая обработка трансформирует её в частично слоистую, что повышает сопротивление высокотемпературной деформации. Исследование деформационных механизмов в сплаве TNM-B1 с различными типами структуры после ГИП и ТО позволило определить, что во всем диапазоне температур сплав с ламеллярной структурой превосходит по значениям предела прочности при сжатии  $\sigma_b$  сплав с глобулярной структурой, разница увеличивается с ростом температуры испытаний. В условиях высоких температур более дисперсная ламеллярная структура сплава обеспечивает снижение подвижности дислокаций за счет уменьшения средней длины свободного пробега, что приводит к повышению прочности.

8. В ходе испытаний на высокотемпературную ползучесть установлено, что энергия активации ползучести сплавов составляет 653 и 632 кДж/моль соответственно, что существенно превышает энергию активации самодиффузии титана и алюминия в сплавах на основе  $\gamma$ -TiAl и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Рассчитанные значения мощности напряжения  $n$  показывают, что деформация ползучести сплава с глобулярной структурой определяется переползанием дислокаций при  $T = 800\text{--}900\text{ }^{\circ}C$  и скольжением дислокаций при  $T = 1000\text{--}1100\text{ }^{\circ}C$ , а у сплава с ламеллярной структурой контролируется переползанием дислокаций во всем температурном диапазоне.

9. Получены узкофракционные сферические порошки из модифицированного сплава TNM-B1 посредством измельчения синтезированных спеков, последующей классификации и обработки в потоке термической плазмы. Использование водородосодержащей термической плазмы приводит к увеличению степени сфероидизации продукта до 99%. Обработка порошка в водородосодержащей термической плазме приводит к уменьшению концентрации примесного кислорода от 0,45 до 0,27 масс.%.

10. Была проведена оптимизация режимов СЛС и исследовано влияние термической обработки на термомеханические характеристики. Определены режимы, позволяющие строить заготовки с практически бездефектной и беспористой структурой. Лучшие образцы были получены при объемной плотности энергии лазера 40-50 Дж/мм<sup>3</sup>

(мощность лазера около 60 Вт) и скорости сканирования выше 900 мм/с. По результатам термомеханических испытаний в диапазоне температур от 800 °С до 1100 °С установлено, что сплав с ламеллярной структурой в состоянии СЛС+ГИП+ТО имеет повышенные на 80-100 МПа значения прочности. Лучшие образцы обладали следующими свойствами при 800 °С:  $E=115,2$  ГПа,  $\sigma_{0,2}=528$  МПа,  $\sigma_B=1148$  МПа, а при 1100 °С:  $E=48,2$  ГПа,  $\sigma_{0,2}=98$  МПа,  $\sigma_B=149$  МПа.

11. Исследования диффузионного взаимодействия материала матрицы разработанного сплава с дискретом позволило установить, что реакционная зона состоит из нескольких слоев: прослойки  $TiC_x$ , МАХ-фаз, смешанной зоны с  $Ti_2AlNb$  и МАХ-фазами  $Ti_2AlC$ . Установлены температурно-временные режимы горячего прессования (выдержка 30-40 минут при  $T=1300$  °С), приводящие к полному реагированию углеродного слоя на поверхности SiC. Дальнейшая выдержка приводит к взаимодействию SiC с материалом матрицы и деградации дискрета. Рассчитанная энергия активации сплава TNM-B1+ $Y_2O_3$  оказалась в  $\sim 1,5$  раза выше энергии активации ВТ6. Дискрет сохраняется дольше, так как из-за образования слоя, обогащенного МАХ-фазами и интерметаллидами, диффузия замедляется, что подтвердило перспективность получения металломатричных композитов на основе разработанного сплава.

12. Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 03-732-2024 ОИС от 27.03.2024 ноу-хау «Состав жаропрочного сплава на основе алюминидов титана и способ получения узкофракционного порошка сочетанием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из элементов и плазменной сфероидизации».

13. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на процесс изготовления узкофракционных сферических СВС-порошков из сплавов на основе алюминидов титана (ТИ 61-11301236-2023).

14. Изготовлена опытно-промышленная партия сферического порошка из модифицированного сплава TNM-B1+  $Y_2O_3$ .

15. Изготовлены экспериментальные и модельные изделия из сферического порошка сплава TNM-B1+  $Y_2O_3$  методом селективного лазерного сплавления.

16. Изготовлена (Акт № 1-340/2023) экспериментальная партия мишеней-катодов для осаждения покрытий методом магнетронного распыления.

17. Проведены (Акт испытаний № 15/03-24) испытания кольцевых мишеней-катодов из сплава TNM-B1+ $Y_2O_3$  для осаждения покрытий методом магнетронного распыления.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солонина О. П., Глазунов С. Г. Жаропрочные титановые сплавы. – Металлургия, 1976. – 447 с : ил. - (Титановые сплавы). - Библиогр.: с.439-444 . - Предм. указ.: с. 445
2. Картавых А. В., Калошкин С.Д., Чердынцев В.В.. Применение микроструктурированных интерметаллидов в турбостроении. Часть 2: Проблемы разработки жаропрочных сплавов на основе TiAl //Материаловедение. – 2012. – №. 6. – С. 3-13.
3. Leyens C., Peters M. (ed.). Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. – Wiley-vch, 2003.
4. Имаев В. М., Имаев Р. М., Оленева Т. И. Современное состояние исследований и перспективы развития технологий интерметаллидных  $\gamma$ -TiAl сплавов //Письма о материалах. – 2009. – Т. 1. – №. 1. – С. 25-31.
5. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. – 2012. – Т. 5. – С. 24-30.
6. Bewlay B. P., Nag, S., Suzuki, A., Weimer, M. J. TiAl alloys in commercial aircraft engines //Materials at High Temperatures. – 2016. – Т. 33. – №. 4-5. – С. 549-559.
7. Burtcher M., Klein, T., Lindemann, J., Lehmann, O., Fellmann, H., Güther, V., Mayer, S. An advanced TiAl alloy for high-performance racing applications //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 21. – С. 4720.
8. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M., Gamma Titanium Aluminide Alloys. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
9. Gupta R. K., Pant B. Titanium aluminides //Intermetallic Matrix Composites. – Woodhead Publishing, 2018. – С. 71-93.
10. Глазунов С. Г. Моисеев В. Н. Конструкционные титановые сплавы. //Металлургия. – 1974. – С. 368.
11. Semiatin S. L., Chesnutt J.C., Austin C., Seetharaman. Processing of intermetallic alloys //Structural intermetallics. – 1997. – С. 263-276.
12. Ильин А.А., Мамонов А.М. Фазовые равновесия в водородсодержащих многокомпонентных системах на основе титана // Титан. – 1993. – №3. – С. 25-33.
13. Bondarev B. I. Elagin D.V., Molotkov A.V. and Notkin A.B. Metal science and engineering aspects of TiAl-based binary alloys investigations. – Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA (United States), 1995. – С. 803-810



14. Appel F., Oehring M., Wagner R. Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys //Intermetallics. – 2000. – Т. 8. – №. 9-11. – С. 1283-1312.
15. Loretto M. H., Godfrey A.B., Hu D., Blenkinsop P.A., Jones I.P., Cheng T.T. The influence of composition and processing on the structure and properties of TiAl-based alloys //Intermetallics. – 1998. – Т. 6. – №. 7-8. – С. 663-666.
16. Saari H., Beddoes, J., Seo, D. Y., Zhao, L. Development of directionally solidified  $\gamma$ -TiAl structures //Intermetallics. – 2005. – Т. 13. – №. 9. – С. 937-943.
17. Mayer S., Erdely, P., Fischer, F. D., Holec, D., Kastenhuber, M., Klein, T., & Clemens, H. Intermetallic  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl based alloys– from fundamental research to application //Advanced Engineering Materials. – 2017. – Т. 19. – №. 4. – С. 1600735.
18. Kothari K., Radhakrishnan R., Wereley N. M. Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques //Progress in Aerospace Sciences. – 2012. – Т. 55. – С. 1-16.
19. Clemens H., Wallgram, W., Kremmer, S., Güther, V., Otto, A., & Bartels, A. Design of novel  $\beta$ -solidifying TiAl alloys with adjustable  $\beta$ /B2-phase fraction and excellent hot-workability //Advanced engineering materials. – 2008. – Т. 10. – №. 8. – С. 707-713.
20. Полькин И. С., Гребенюк О. Н., Саленков В. С. Интерметаллиды на основе титана //Технология легких сплавов. – 2010. – №. 2. – С. 5-15.
21. Welsch G., Boyer R., Collings E. W. (ed.). Materials properties handbook: titanium alloys. – ASM international, 1993.
22. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства //Справочник.—М.: ВИЛС-МАТИ.—2009.
23. Анташев В. Г., Ночовная, Н. А., Павлова, Т. В., Иванов, В. И. Жаропрочные титановые сплавы //Все материалы. Энциклопедический справочник,(3). – 2007. – Т. 7.
24. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ //В. – 1996. – Т. 3. – С. 992.
25. Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys //Advanced engineering materials. – 2013. – Т. 15. – №. 4. – С. 191-215.
26. Genc O., Unal R. Development of gamma titanium aluminide ( $\gamma$ -TiAl) alloys: A review //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Т. 929. – С. 167262.
27. Appel F., Wagner R. Microstructure and deformation of two-phase  $\gamma$ -titanium aluminides //Materials science and engineering: r: reports. – 1998. – Т. 22. – №. 5. – С. 187-268.
28. Rhodes C. G. Microscopy and titanium alloy development //Applied Metallography. – Boston, MA : Springer US, 1986. – С. 237-249.

29. Blackburn M. J. SOME ASPECTS OF PHASE TRANSFORMATIONS IN TITANIUM ALLOYS. – Boeing Scientific Research Labs., Seattle, 1970.
30. Oehring M., Stark, A., Paul, J. D. H., Lippmann, T., & Pyczak, F. Microstructural refinement of boron-containing  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -titanium aluminide alloys through heat treatments in the  $\beta$  phase field //Intermetallics. – 2013. – T. 32. – C. 12-20.
31. Imayev V. M., Ganeev A. A., Nazarova T. I., Imayev R. M. Effect of hot forging in the ordered phase field on microstructure and mechanical properties of  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl alloys //Letters on Materials. – 2019. – T. 9. – №. 4s. – C. 528-533.
32. Tian J., Zhang, D., Chen, Y., Zhang, G., Sun, J. Effect of nano Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on microstructure and room temperature tensile properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy //Vacuum. – 2019. – T. 170. – C. 108779.
33. Chen W., Li Z. Additive manufacturing of titanium aluminides //Additive manufacturing for the aerospace industry. – Elsevier. – 2019. – C. 235-263.
34. Song L., Wang, L., Oehring, M., Hu, X., Appel, F., Lorenz, U., Zhang, T. Evidence for deformation twinning of the D019- $\alpha$ 2 phase in a high Nb containing TiAl alloy //Intermetallics. – 2019. – T. 109. – C. 91-96.
35. Raji S. A., Popoola A. P. I., Pityana S. L., Popoola O. M. Characteristic effects of alloying elements on  $\beta$  solidifying titanium aluminides: A review //Heliyon. – 2020. – T. 6. – №. 7.
36. Huber D., Werner, R., Clemens, H., Stockinger, M. Influence of process parameter variation during thermo-mechanical processing of an intermetallic  $\beta$ -stabilized  $\gamma$ -TiAl based alloy //Materials Characterization. – 2015. – T. 109. – C. 116-121.
37. Bresler J., Neumeier, S., Ziener, M., Pyczak, F., & Göken, M. The influence of niobium, tantalum and zirconium on the microstructure and creep strength of fully lamellar  $\gamma/\alpha$ 2 titanium aluminides //Materials Science and Engineering: A. – 2019. – T. 744. – C. 46-53.
38. Novoselova T., Celotto, S., Morgan, R., Fox, P., O'Neill, W. Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits //Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – T. 436. – №. 1-2. – C. 69-77.
39. Kim Y. W. Ordered intermetallic alloys, part III: gamma titanium aluminides //Jom. – 1994. – T. 46. – C. 30-39.
40. Reith M., Franke, M., Schloffer, M., & Körner, C. Processing 4th generation titanium aluminides via electron beam based additive manufacturing—characterization of microstructure and mechanical properties //Materialia. – 2020. – T. 14. – C. 100902.

41. Wimler D., Lindemann J., Reith M., Kirchner A., Allen M., Vargas W. G., Mayer S. Designing advanced intermetallic titanium aluminide alloys for additive manufacturing //Intermetallics. – 2021. – T. 131. – C. 107109.
42. Klein T., Usategui L., Rashkova B., Nó M. L., San Juan J., Clemens H., Mayer S. Mechanical behavior and related microstructural aspects of a nano-lamellar TiAl alloy at elevated temperatures //Acta materialia. – 2017. – T. 128. – C. 440-450.
43. Liu X., Lin, Q., Zhang, W., Horne, C. V., & Cha, L. Microstructure design and its effect on mechanical properties in gamma titanium aluminides //Metals. – 2021. – T. 11. – №. 10. – C. 1644.
44. Kim Y. W., Kim S. L. Advances in gammalloy materials—processes—application technology: successes, dilemmas, and future //Jom. – 2018. – T. 70. – №. 4. – C. 553-560.
45. Bewlay B. P., Weimer, M., Kelly, T., Suzuki, A., & Subramanian, P. R. The science, technology, and implementation of TiAl alloys in commercial aircraft engines //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2013. – T. 1516. – C. 49-58.
46. Distl B., Hauschildt, K., Pyczak, F., Stein, F. Phase Equilibria in the Ti-Rich Part of the Ti-Al-Nb System—Part II: High-Temperature Phase Equilibria Between 1000 and 1300 C //Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2022. – T. 43. – №. 5. – C. 554-575.
47. Jiang B., Wang, Q., Dong, C., & Liaw, P. K. Exploration of phase structure evolution induced by alloying elements in Ti alloys via a chemical-short-range-order cluster model //Scientific Reports. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 3404.
48. Bibhanshu N., Bhattacharjee A., Suwas S. Hot deformation response of titanium aluminides Ti-45Al-(5, 10) Nb-0.2 B-0.2 C with pre-conditioned microstructures //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – T. 832. – C. 154584.
49. Cobbinah P. V., Matizamhuka, W., Machaka, R., Shongwe, M. B., Yamabe-Mitarai, Y. The effect of Ta additions on the oxidation resistance of SPS-produced TiAl alloys //The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2020. – T. 106. – C. 3203-3215.
50. Mathabathe M. N., Govender, S., Bolokang, A. S., Mostert, R. J., & Siyasiya, C. W. Phase transformation and microstructural control of the  $\alpha$ -solidifying  $\gamma$ -Ti-45Al-2Nb-0.7 Cr-0.3 Si intermetallic alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – T. 757. – C. 8-15.
51. Holec D., Legut, D., Isaeva, L., Souvatzis, P., Clemens, H., Mayer, S. Interplay between effect of Mo and chemical disorder on the stability of  $\beta/\beta_0$ -TiAl phase //Intermetallics. – 2015. – T. 61. – C. 85-90.

52. Klein T., Holec, D., Clemens, H., Mayer, S. Pathways of phase transformation in  $\beta$ -phase-stabilized  $\sigma/\gamma$ -TiAl alloys subjected to two-step heat treatments //Scripta materialia. – 2018. – Т. 149. – С. 70-74.
53. Bazhenov V. E., Kuprienko, V. S., Fadeev, A. V., Bazlov, A. I., Belov, V. D., Titov, A. Y., Kolygin A. V., Komissarov A.A., Plisetskaya I.V., Logachev, I. A. Influence of Y and Zr on TiAl<sub>43</sub>Nb<sub>4</sub>Mo<sub>1</sub>B<sub>0</sub>. 1 titanium aluminide microstructure and properties //Materials Science and Technology. – 2020. – Т. 36. – №. 5. – С. 548-555.
54. Cui N., Wu, Q., Bi, K., Xu, T., Kong, F. Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a novel  $\beta$ -solidifying TiAl alloy //Materials. – 2019. – Т. 12. – №. 10. – С. 1672.
55. Singh V., Mondal, C., Kumar, A., Bhattacharjee, P. P., Ghosal, P. High temperature compressive flow behavior and associated microstructural development in a  $\beta$ -stabilized high Nb-containing  $\gamma$ -TiAl based alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Т. 788. – С. 573-585.
56. Мочалова О. Н., Саленков В. С. Ортосплавы в семействе жаропрочных титановых сплавов //Технология легких сплавов. – 2013. – №. 4. – С. 77-83.
57. Han J., Liu, Z., Jia, Y., Wang, T., Zhao, L., Guo, J., Chen, Y. Effect of TiB<sub>2</sub> addition on microstructure and fluidity of cast TiAl alloy //Vacuum. – 2020. – Т. 174. – С. 109210.
58. Liu J., Zhang, F., Nan, H., Feng, X., Ding, X. Effect of C Addition on as-cast microstructures of high Nb containing TiAl alloys //Metals. – 2019. – Т. 9. – №. 11. – С. 1201.
59. Cabibbo M. Carbon content driven high temperature  $\gamma$ - $\alpha$ 2 interface modifications and stability in Ti-46Al-4Nb intermetallic alloy //Intermetallics. – 2020. – Т. 119. – С. 106718.
60. Du X. W., Wang J. N., Zhu J. The influence of Si alloying on the crept microstructure and property of a TiAl alloy prepared by powder metallurgy //Intermetallics. – 2001. – Т. 9. – №. 9. – С. 745-753.
61. Sun F. S., Froes F. H. S. Precipitation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase in TiAl alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2002. – Т. 328. – №. 1-2. – С. 113-121.
62. Du X. W., Wang J. N., Zhu J. The influence of Si alloying on the crept microstructure and property of a TiAl alloy prepared by powder metallurgy //Intermetallics. – 2001. – Т. 9. – №. 9. – С. 745-753.
63. Скупов А. А., Свиридов А. В., Ходакова Е. А., Афанасьев-Ходыкин, А. Н. Создание неразъемных соединений из интерметаллидных титановых сплавов (обзор) //Труды ВИАМ. – 2021. – №. 7 (101). – С. 31-38.
64. Шарова Н. А., Тихомирова Е.А., Барабаш А.Л., Живушкин А.А., Брауэр В.Э. К вопросу о выборе новых жаропрочных никелевых сплавов для перспективных авиационных ГТД //Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета

им. академика СП Королёва (национального исследовательского университета). – 2009. – №. 3. – С. 249-255.

65. Steffens K., Wilhelm H. Next Engine Generation: Materials, Surface Technology, Manufacturing Processes. What comes after 2000 // MTU Aero Engines. – 2000. – С. 16.

66. Пермские авиационные двигатели. Информационно-технический бюллетень № 25, Апрель 2012 г. С. 32-36.

67. Tetsui T., Kobayashi, T., Ueno, T., & Harada, H. Consideration of the influence of contamination from oxide crucibles on TiAl cast material, and the possibility of achieving low-purity TiAl precision cast turbine wheels //Intermetallics. – 2012. – T. 31. – С. 274-281.

68. Chen W., Li Z. Additive manufacturing of titanium aluminides //Additive manufacturing for the aerospace industry. – Elsevier. – 2019. – С. 235-263.

69. Froes F.H., Suryanarayana C., Eliezer D. Production, characteristics, and commercialization of titanium aluminides //ISIJ International. – 1991. – T. 31. – №. 10. – С. 1235-1248.

70. Guthier V. Equipment and technologies for manufacturing of details (castings) out of modern intermetallic titanium-based alloys ( $\gamma$ -TiAl). Workshop December 1, 2010. Moscow.

71. Guthier V. et al. In Proceedings of Gamma Titanium Aluminides, eds. Kim Y.W., Clemens H., Rosenberger A.H., Minerals Metals and Materials Society. – 2003. – С.241-247.

72. Aguilar J., Schievenbusch A., Kättilitz O. Investment casting technology for production of TiAl low pressure turbine blades–Process engineering and parameter analysis //Intermetallics. – 2011. – T. 19. – №. 6. – С. 757-761.

73. Gélébart L., Bornert, M., Bretheau, T., Caldemaison, D., Crépin, J., & Zaoui, A. Lamellar grains distribution and plastic strain heterogeneities in TiAl cast samples. Experiments and modelling //Matériaux & Techniques. – 2004. – T. 92. – №. 1-2. – С. 69-76.

74. Appel F., Oehring M.  $\gamma$ -Titanium Aluminide Alloys: Alloy Design and Properties //Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. – 2003. – С. 89-152.

75. Wu X. Review of alloy and process development of TiAl alloys //Intermetallics. – 2006. – T. 14. – №. 10-11. – С. 1114-1122.

76. Loginov P. A., Kaplanskii, Y. Y., Markov, G. M., Patsera, E. I., Vorotilo, K. V., Korotitskiy, A. V., Levashov, E. A. Structural and mechanical properties of Ti–Al–Nb–Mo–B alloy produced from the SHS powder subjected to high-energy ball milling //Materials Science and Engineering: A. – 2021. – T. 814. – С. 141153.

77. FANG W., LI, X. W., SUN, H. F., DING, Y. F. Characterization of Ti-50% Al composite powder synthesized by high energy ball milling //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – T. 21. – С. s333-s337.

78. Lagos M. A., Agote I. SPS synthesis and consolidation of TiAl alloys from elemental powders: Microstructure evolution //Intermetallics. – 2013. – Т. 36. – С. 51-56.
79. Rosa R., Veronesi, P., Leonelli, C., Poli, G., Casagrande, A. Single step combustion synthesis of  $\beta$ -NiAl-coated  $\gamma$ -TiAl by microwave ignition and subsequent annealing //Surface and Coatings Technology. – 2013. – Т. 232. – С. 666-673.
80. Кванин В. Л., Балихина Н.Т., Вадченко С.Г., С. Г., Боровинская, И. П., Сычев, А. Е. Получение интерметаллида  $\gamma$ - TiAl методом СВС-прессования //Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – №. 11. – С. 1327-1331.
81. Osipov E.E., Levashov E.A., Chernyshov V.N., Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Prospects for simultaneous use of vacuum-performed SHS process and various hot rolling techniques for production of semifinished and finished items of ceramometallic or intermetallic composites // International journal of SHS. – 1992. – Т. 1. – № 2. – С. 314-317.
82. Chernyshov V.N., Osipov E.E., Levashov E.A., Merzhanov A.G., Biyachi L. Formation of materials with controllable porosity by SHS vacuum rolling // International journal of SHS. – 1993. – Т. 2. – № 3. – С. 315-321.
83. Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I. Cast Alloy Production on the Basis of Titanium Aluminide with Centrifugal SHS Method // Inorganic Materials. – 2009. – Т. 45. – № 8. – С. 867–872.
84. Левашов Е. А., Рогачев, А. С., Курбаткина, В. В., Максимов, Ю. М., Юхвид, В. И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза //М.: Изд. дом МИСиС. – 2011. – С. 378.
85. Середа Б.П., Жеребцов А.А. Исследование структурообразования алюминидов титана при их получении методом СВС // Строительство, материаловедение, машиностроение. Сборник научных трудов. – Днепропетровск: – 2008. – В.45, Ч. 1, – С.91.
86. Zhang X. D., Brice, C., Mahaffey, D. W., Zhang, H., Schwendner, K., Evans, D. J., & Fraser, H. L. Characterization of laser-deposited TiAl alloys //Scripta materialia. – 2001. – Т. 44. – №. 10. – С. 2419-2424.
87. Srivastava D., Chang I. T. H., Loretto M. H. The optimisation of processing parameters and characterisation of microstructure of direct laser fabricated TiAl alloy components //Materials & Design. – 2000. – Т. 21. – №. 4. – С. 425-433.
88. Liu Y. C., Guo, Z. Q., Wang, T., Xu, D. S., Song, G. S., Yang, G. C., Zhou, Y. H. Directional growth of metastable phase  $\gamma$  in laser-remelted Ti–Al //Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Т. 108. – №. 3. – С. 394-397.
89. Thomas M., Malot T., Aubry P. Laser metal deposition of the intermetallic TiAl alloy //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2017. – Т. 48. – С. 3143-3158.

90. DebRoy T., Wei H. L., Zuback J. S., Mukherjee T., Elmer J. W., Milewski J. O., Allison Michelle Beese, A. Wilson- Heid, A. De, W. Zhang. Additive manufacturing of metallic components—process, structure and properties //Progress in materials science. – 2018. – Т. 92. – С. 112-224.
91. Чумаков Д.М. Перспективы использования аддитивных технологий при создании авиационной и ракетно-космической техники // Труды ВИАМ. – 2014. – №78. – С. 1-22.
92. DebRoy T., Wei, H. L., Zuback, J. S., Mukherjee, T., Elmer, J. W., Milewski, J. O., Zhang, W. Additive manufacturing of metallic components—process, structure and properties // Progress in materials science. – 2018. – Т. 92. – С. 112-224.
93. Туричин Г. А., Земляков Е. В., Климова О. Г., Бабкин К. Д., Шамрай Ф. А., Колодяжный Д. Ю. Прямое лазерное выращивание-перспективная аддитивная технология для авиадвигателестроения //Сварка и диагностика. – 2015. – №. 3. – С. 54-57.
94. Хакимов А. М., Жаткин С. С., Щедрин Е. Ю. Исследование структуры и свойств деталей из жаропрочных и нержавеющей сплавов, полученных технологией прямого лазерного выращивания //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2020. – Т. 22. – №. 2. – С. 59-66.
95. Thomas M. Progress in the understanding of the microstructure evolution of direct laser fabricated TiAl //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2017. – Т. 879. – С. 1939-1944.
96. Lin B., Chen W. Mechanical properties of TiAl fabricated by electron beam melting—A review //China Foundry. – 2021. – Т. 18. – №. 4. – С. 307-316.
97. Kim D. K., Kim, Y. I., Lee, H., Kim, Y. D., Lee, D., Lee, B., & Kim, T. S Gas atomization parametric study on the Viga-CC based synthesis of titanium powder //Archives of Metallurgy and Materials. – 2020. – Т. 65. – №. 3. – С. 997-1000.
98. Narayana P. L., Kim, J. H., Yun, D. W., Kim, S. E., Reddy, N. S., Yeom, J. T., Hong, J. K. High temperature isothermal oxidation behavior of electron beam melted multi-phase  $\gamma$ -TiAl alloy //Intermetallics. – 2022. – Т. 141. – С. 107424.
99. Engelo H. C., Subramanian R. Powder Metalurge: Science, technology and application //New Dehli. – 2009. – Т. 190.
100. Волков А. М., Шестакова А. А., Бакрадзе М. М. Сравнение гранул, полученных методами газовой атомизации и центробежного распыления литых заготовок, с точки зрения применения их для изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов //Труды ВИАМ. – 2018. – №. 11 (71). – С. 12-19.



101. Wei W. H., Wang, L. Z., Chen, T., Duan, X. M., Li, W. Study on the flow properties of Ti-6Al-4V powders prepared by radio-frequency plasma spheroidization //Advanced Powder Technology. – 2017. – T. 28. – №. 9. – C. 2431-2437.
102. Tong J. B., Lu, X., Liu, C. C., Wang, L. N., Qu, X. H. Fabrication of micro-fine spherical high Nb containing TiAl alloy powder based on reaction synthesis and RF plasma spheroidization //Powder Technology. – 2015. – T. 283. – C. 9-15.
103. Klassen A., Forster, V. E., Juechter, V., Körner, C. Numerical simulation of multi-component evaporation during selective electron beam melting of TiAl //Journal of Materials Processing Technology. – 2017. – T. 247. – C. 280-288.
104. Murr L. E., Gaytan, S. M., Ceylan, A., Martinez, E., Martinez, J. L., Hernandez, D. H., Wicker, R. B. Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting //Acta materialia. – 2010. – T. 58. – №. 5. – C. 1887-1894.
105. Todai M., Nakano, T., Liu, T., Yasuda, H. Y., Hagihara, K., Cho, K., Takeyama, M. Effect of building direction on the microstructure and tensile properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy additively manufactured by electron beam melting //Additive Manufacturing. – 2017. – T. 13. – C. 61-70.
106. Mohammad A., Alahmari, A. M., Mohammed, M. K., Renganayagalu, R. K., & Moiduddin, K. Effect of energy input on microstructure and mechanical properties of titanium aluminide alloy fabricated by the additive manufacturing process of electron beam melting //Materials. – 2017. – T. 10. – №. 2. – C. 211.
107. Turner M., Biamino, S., Epicoco, P., Penna, A., Hedin, O., Sabbadini, S., Badini, C. Electron beam melting of high niobium containing TiAl alloy: feasibility investigation //steel research international. – 2012. – T. 83. – №. 10. – C. 943-949.
108. Baudana G., Biamino, S., Klöden, B., Kirchner, A., Weißgärber, T., Kieback, B., Badini, C. Electron beam melting of Ti-48Al-2Nb-0.7 Cr-0.3 Si: feasibility investigation //Intermetallics. – 2016. – T. 73. – C. 43-49.
109. Inui H., Oh, M. H., Nakamura, A., & Yamaguchi, M. Room-temperature tensile deformation of polysynthetically twinned (PST) crystals of TiAl //Acta metallurgica et materialia. – 1992. – T. 40. – №. 11. – C. 3095-3104.
110. Wang M. S., Liu, E. W., Du, Y. L., Liu, T. T., Liao, W. H. Cracking mechanism and a novel strategy to eliminate cracks in TiAl alloy additively manufactured by selective laser melting //Scripta Materialia. – 2021. – T. 204. – C. 114151.

111. Aguilar J., Schievenbusch A., Kätzlitz O. Investment casting technology for production of TiAl low pressure turbine blades–Process engineering and parameter analysis //Intermetallics. – 2011. – T. 19. – №. 6. – C. 757-761.
112. Löber L., Petters, R., Kühn, U., Eckert, J. Selective laser melting of titaniumaluminides //4th International Workshop on Titanium Aluminides. – 2011.
113. Löber L., Schimansky, F. P., Kühn, U., Pyczak, F., Eckert, J. Selective laser melting of a beta-solidifying TNM-B1 titanium aluminide alloy //Journal of Materials Processing Technology. – 2014. – T. 214. – №. 9. – C. 1852-1860.
114. Gussone J., Hagedorn, Y. C., Gherekhloo, H., Kasperovich, G., Merzouk, T., Hausmann, J. Microstructure of  $\gamma$ -titanium aluminide processed by selective laser melting at elevated temperatures //Intermetallics. – 2015. – T. 66. – C. 133-140.
115. Gussone J., Garcés, G., Haubrich, J., Stark, A., Hagedorn, Y. C., Schell, N., Requena, G. Microstructure stability of  $\gamma$ -TiAl produced by selective laser melting //Scripta Materialia. – 2017. – T. 130. – C. 110-113.
116. Li W., Liu, J., Zhou, Y., Wen, S., Wei, Q., Yan, C., Shi, Y. Effect of substrate preheating on the texture, phase and nanohardness of a Ti-45Al-2Cr-5Nb alloy processed by selective laser melting //Scripta Materialia. – 2016. – T. 118. – C. 13-18.
117. Li W., Liu, J., Zhou, Y., Li, S., Wen, S., Wei, Q., Shi, Y. Effect of laser scanning speed on a Ti-45Al-2Cr-5Nb alloy processed by selective laser melting: Microstructure, phase and mechanical properties //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – T. 688. – C. 626-636.
118. Atkinson H. V., Davies S. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview //Metallurgical and materials transactions A. – 2000. – T. 31. – C. 2981-3000.
119. Yu W., Zhou, J., Yin, Y., Feng, X., Nan, H., Lin, J., Duan, W. Effects of hot isostatic pressing and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of cast TiAl alloy //Metals. – 2021. – T. 11. – №. 8. – C. 1156.
120. Polozov I., Kantyukov, A., Popovich, A., Popovich, V. Tailoring Microstructure of Selective Laser Melted TiAl-Alloy with In-Situ Heat Treatment via Multiple Laser Exposure //TMS 2021 150th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. – Springer International Publishing. – 2021. – C. 197-204.
121. Song X., Cui H., Han Y., Hou N., Wei N., Ding L., Song Q. Effect of carbon reactant on microstructures and mechanical properties of TiAl/Ti<sub>2</sub>AlC composites //Materials Science and Engineering: A. – 2017. – T. 684. – C. 406-412.
122. W. Lu, C.L. Chen, L.L. He, F.H. Wang, J.P. Lin, G.L. Chen. (S)TEM study of different stages of Ti-45Al-8Nb-0.2W-0.2B-0.02Y alloy oxidation at 900 C. Corrosion Science. – 2008. – 50. – C. 978-988.

123. J.P. Lin, L.L. Zhao, G.Y. Li, L.Q. Zhang, X.P. Song, F. Ye, G.L. Chen. Effect of Nb on oxidation behavior of high Nb containing TiAl alloys. *Intermetallics*. – 2011. – 19 (2), – C.131-136
124. V. Maurice, G. Despert, S. Zanna, P. Josso, M.-P. Bacos, P. Marcus. XPS study of the initial stages of oxidation of  $\alpha$ 2-Ti3Al and  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloys // *Acta Materialia*. – 2001. – 55(10). – C. 3315-3325.
125. M. Tanaka, T. Matsudaira, E. Kawai, N. Kawashima, U. Matsumoto, T. Ogawa, M. Takeuchi, S. Kitaoka. Effect of chemical composition on mass transfer in Y2Ti2O7 under oxygen potential gradient at high temperatures. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2021. – 129(1). – C. 22-31.
126. T.Liu, L. Wang, C. Wang, H. Shen. Effect of Al content on the oxidation behavior of Y2Ti2O7-dispersed Fe-14Cr ferritic alloys. *Corrosion Science*. – 2016. – 104. C. 17-25.
127. S. T. Nguyen, T. Nakayama, H. Suematsu, T. Suzuki, M. Takeda, K. Niihara. Low thermal conductivity Y2Ti2O7 as a candidate material for thermal/environmental barrier coatings. *Ceramics International*. – 2016. – 42(9). – C. 11314-11323.
128. M. Tanaka, S. Kitaoka, M. Yoshida, O. Sakurada, M. Hasegawa, K. Nishioka, Y. Kagawa. Structural stabilization of EBC with thermal energy reflection at high temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – 37(13). C. 4155-4161.
129. Y.J. Su, R.W. Trice, K.T. Faber, H. Wang, W.D. Porter. Thermal Conductivity, Phase Stability, and Oxidation Resistance of Y3Al5O12 (YAG)/Y2O3–ZrO2 (YSZ) Thermal-Barrier Coatings. *Oxidation of Metals*. – 61. – C. 253-271.
130. Zhu L. et al. Dynamic recrystallization and phase transformation behavior of a wrought  $\beta$ - $\gamma$ TiAl alloy during hot compression // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – T. 30. – №. 4. – C. 517-525.
131. Singh V. et al. High temperature compressive flow behavior and associated microstructural development in a  $\beta$ -stabilized high Nb-containing  $\gamma$ -TiAl based alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – T. 788. – C. 573-585.
132. Ken M. G., Kempf M., Nix W. D. Hardness and modulus of the lamellar microstructure in PST-TiAl studied by nanoindentation and AFM // *Acta Mater*. – 2001. – T. 49. – C. 903-911.
133. Adachi K., Waki H. Elastic constants and internal friction of forged  $\beta$ -solidifying TiAl alloys at room temperature and high temperature // *Intermetallics*. – 2022. – T. 142. – C. 107456

134. Zhu L. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of diffusion bonding high Nb containing TiAl alloy to Ti<sub>2</sub>AlNb alloy // *Vacuum*. – 2019. – Т. 164. – С. 140-148.
135. A. V. Kasimtsev, S. N. Yudin, T. A. Sviridova, A. V. Malyarov, A. A. Zaitsev, Zh. A. Sentyurina, Yu. Yu. Kaplanskii, Yu. S. Pogozhev & E. A. Levashov. Production of a sintered alloy based on the TiAl intermetallic compound. Part 1: Calcium-hydride fabrication technology of the Ti-47Al-2Nb-2Cr powder alloy and its properties. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* volume 56, pages 548–554 (2015).
136. Gao Q. et al. Joining of  $\beta$ - $\gamma$ TiAl alloys containing high content of niobium by pulse current diffusion bonding // *Intermetallics*. – 2021. – Т. 133. – С. 107184.
137. Mishin Y., Herzig C. Diffusion in the Ti–Al system // *Acta materialia*. – 2000. – Т. 48. – №. 3. – С. 589-623.
138. Rüsing J., Herzig C. Concentration, and temperature dependence of titanium self-diffusion and interdiffusion in the intermetallic phase Ti<sub>3</sub>Al // *Intermetallics*. – 1996. – Т. 4. – №. 8. – С. 647-657.
139. Sprengel W., Nakajima H., Oikawa H. Single-phase interdiffusion in TiAl and Ti<sub>3</sub>Al intermetallic compounds // *Materials Science and Engineering: A*. – 1996. – Т. 213. – №. 1-2. – С. 45-50.
140. Herzig C., Przeorski T., Mishin Y. Self-diffusion in  $\gamma$ -TiAl: an experimental study and atomistic calculations // *Intermetallics*. – 1999. – Т. 7. – №. 3-4. – С. 389-404.
141. Zheng G. et al. Evading the strength-ductility trade-off at room temperature and achieving ultrahigh plasticity at 800°C in a TiAl alloy // *Acta Materialia*. – 2022. – Т. 225. – №. 117585.
142. Liu S. et al. High-density deformation nanotwin induced significant improvement in the plasticity of polycrystalline  $\gamma$ -TiAl-based intermetallic alloys // *Nanoscale*. – 2018. – Т. 10. – №. 24. – С. 11365-11374.
143. Guo Y. et al. Creep deformation and rupture behavior of a high Nb containing TiAl alloy reinforced with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles // *Materials Characterization*. – 2021. – Vol. 179. – №. 111355.
144. Cheng L. et al. Quantitative evaluation of the lamellar kinking & rotation on the flow softening of  $\gamma$ -TiAl-based alloys at elevated temperatures // *Materials Letters*. – 2021. – Т. 290. – №. 129458.
145. Самохин А.В., Фадеев А.А., Кирпичев Д.Е., Алексеев Н.В., Берестенко В.И., Асташов А.Г., Завертяев И.Д. Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы. Патент № RU2756327C1 (РФ). 2021.

146. Марков Г.М., Фадеев А.А., Скиричникова А.А., Логинов П.А., Хомутов М.Г., Самохин А.В., Левашов Е.А. Особенности структуры и механические свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного селективным лазерным сплавлением из сфероидизированного в термической плазме СВС-порошка. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2024. – 18(4). – С. 69-82.
147. Бусурина М.Л., Умаров Л.М., Ковалев И.Д., Сачкова Н.В., Бусурин С.М., Вадченко С.Г., Сычев А.Е. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ti-Al-Nb в режиме теплового взрыва. Физика горения и взрыва. – 2016. – 52(6). – С. 44-50.
148. P.A. Loginov, G.M. Markov, A.V. Korotitskiy, E.A. Levashov. Compressive creep behavior of powder metallurgy manufactured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reinforced TNM-B1 TiAl alloy with equiaxed and lamellar microstructure // Materials Characterization. – 2023. – Vol. 205. – № 113367.
149. Chen Y. et al. First-principles study on the structural, phonon, and thermodynamic properties of the ternary carbides in Ti–Al–C system //physica status solidi (a). – 2011. – 208(8) – С. 1879-1884.
150. Ochiai S., Yagihashi M., Osamura K. Influence of interfacial reaction on tensile strength of SiC fiber embedded in a  $\gamma$ -titanium-aluminide alloy // Intermetallics. – 1994. – 2(1). – С. 1-7.
151. ГОСТ 20899-98 Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла)
152. ГОСТ 19440-94 Порошки металлические. Определение насыпной плотности.
153. Loginov P.A., Markov G.M., Shvyndina N.V., Smirnov G.V., Levashov E.A. Oxidation Resistance of  $\gamma$ -TiAl Based Alloys Modified by C, Si and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microdopants // Ceramics. – 2022. – Vol. 5(3). – P. 389-403
154. Loginov P.A., Markov G.M., Korotitskiy A.V., Levashov E.A. Compressive creep behavior of powder metallurgy manufactured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reinforced TNM-B1 TiAl alloy with equiaxed and lamellar microstructure // Materials Characterization. – 2023. – Vol. 205. – № 113367.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



### СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Государственного задания по проекту № 0718-2020-0034 от 01.01.2020:

***Состав жаропрочного сплава на основе алюминидов  
титана и способ получения узкофракционного порошка  
сочетанием методов самораспространяющегося  
высокотемпературного синтеза из элементов и  
плазменной сфероидизации***

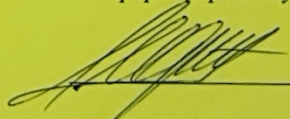
Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: **Марков Георгий Михайлович,  
Логинов Павел Александрович,  
Левашов Евгений Александрович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС  
№ 03-732-2024 ОИС от “ 27” марта 2024г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Общество с ограниченной ответственностью  
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор НИТУ МИСИС  
по науке и инновациям



М.Р. Филонов  
2023 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель генерального директора  
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е. Кудряшов  
2023 г.

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс изготовления узкофракционных сферических СВС-порошков  
из сплавов на основе алюминидов титана

ТИ 61-11301236-2023

Инов. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл.	Подп. и дата



## ПРИЛОЖЕНИЕ В

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям  
НИТУ МИСИС

М.Р. Филонов

2024 г.

### АКТ

об изготовлении опытно-промышленной партии сферического порошка из сплава  
TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г

г. Москва

Комиссия в составе:

председателя заведующий каф. ПМиФП,

Е.А. Левашов

директор НУЦ СВС, д-р. техн. наук, проф.

вед. науч. сотр. НУЦ СВС, доцент каф. ПМиФП, канд.  
техн. наук.

Ю.С. Погожев

мл. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика  
структурных превращений» НУЦ СВС,  
канд. техн. наук.

М.И. Агеев

мл. науч. сотр. «In situ диагностика структурных  
превращений» НУЦ СВС

Г.М. Марков

составила настоящий акт о том, что в период с 01 февраля по 08 апреля 2024 г. была изготовлена опытно-промышленная партия сферического порошка из сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> массой 8 кг (партия № 001.2024). Порошок получали, согласно ТИ 61-11301236-2023, которая включала высокоэнергетическую механическую обработку, СВС в режиме объемного горения, измельчение продуктов синтеза, классификацию, плазменную сфероидизацию, ультразвуковую отмывку.

Сплав TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и технология разработаны в рамках проекта № 0718-2020-0034 государственного задания Минобрнауки России.

Технические характеристики порошка соответствуют требованиям технологической инструкции ТИ 61-11301236-2023 (таблица 1).

Таблица 1 – Технические характеристики порошка из сплава TNM-B1+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Наименование параметра	Единицы измерения	Требования к параметру	Измеренные значения
Текучесть	с	не более 40	28 ± 0,5
Насыпная плотность	г/см <sup>3</sup>	2,5 ± 1	2,5 ± 0,1
Степень сфероидизации	%	не менее 92	96 ± 0,5

**Вывод:** изготовленный сферический порошок пригоден к применению в технологии селективного лазерного сплавления.

Председатель комиссии

Е. А. Левашов

Члены комиссии

Ю.С. Погожев

М.И. Агеев

Г.М. Марков

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям  
НИТУ МИСИС

М.Р. Филонов

2024 г.

### АКТ

об изготовлении экспериментальных и модельных изделий из сферического порошка  
сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$  методом селективного лазерного сплавления

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г

г. Москва

Комиссия в составе:

председателя	заведующий каф. ПМиФП, директор НУЦ СВС, д-р. техн. наук, проф.	Е.А. Левашов
и членов комиссии:	вед. науч. сотр. НУЦ СВС, доцент каф. ПМиФП, канд. техн. наук.	Ю.С. Погожев
	мл. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС, канд. техн. Наук	М.И. Агеев
	мл. науч. сотр. «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС	Г.М. Марков

составила настоящий акт о том, что в период с 15 по 18 апреля 2024 г. методом селективного лазерного сплавления были изготовлены экспериментальные образцы и модельные изделия типа «крыльчатка турбины» с использованием опытно-промышленной партии сферического порошка из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$  (партия № 001.2024).

Работа выполнялась в рамках проекта № 0718-2020-0034 государственного задания Минобрнауки России.

Экспериментальные образцы и модельные изделия «крыльчатка турбины» получали на установке «SLM-260» производства SLM Solutions (Германия) при мощности лазерного луча – 70 Вт, скорости сканирования – 900 мм/с, толщине слоя – 0,08 мм.

Предел прочности материала на сжатие ( $\sigma_s$ ) при комнатной температуре составил  $1580 \pm 62$  МПа, дефекты в виде трещин не обнаружены, остаточная пористость составила  $0,87 \pm 0,05\%$ .

Полученные методом селективного лазерного сплавления изделия обладали плотной литой структурой и точным геометрическим соответствием цифровой модели. Отклонение геометрических размеров рабочей зоны составило не более 0,1 мм.

Председатель комиссии

Е.А. Левашов

Члены комиссии

Ю.С. Погожев

М.И. Агеев

Г.М. Марков



## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям  
НИТУ МИСИС

М.Р. Филонов

2023 г.

**АКТ № 1-340/2023**

об изготовлении экспериментальной партии мишеней-катодов для осаждения покрытий  
методом магнетронного распыления

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г

г. Москва

Комиссия в составе:

председателя	Заместитель заведующего каф. ПМиФП по науке, ведущий эксперт научного проекта НУЦ СВС	С.И. Рупасов
и членов комиссии:	вед. науч. сотр. НУЦ СВС, доцент каф. ПМиФП, канд. техн. наук.	Ю.С. Погожев
	науч. сотр. НУЦ СВС, канд. техн. наук	К.И. Купцов

составила настоящий акт о том, что на научно-производственной базе НИТУ МИСИС в период с 08 сентября 2023 г. по 10 октября 2023 г. была изготовлена экспериментальная партия мишеней-катодов из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$  для магнетронного осаждения покрытий на поверхность карбидокремниевых армирующих компонентов в количестве 4 шт. (№ 1 – № 4).

Мишени-катоды изготовлены в форме дисков диаметром и  $47 \pm 3$  мм и высотой  $24 \pm 4$  мм из СВС-порошков, полученных по ТИ 61-11301236-2023. Технические характеристики изготовленных мишеней-катодов в составе экспериментальной партии представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики мишеней-катодов из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$

Наименование параметра	Единицы измерения	Требования к параметру	Измеренные значения			
			№ мишени-катода			
			1	2	3	4
Остаточная пористость	%	не более 3	2,8	2,6	2,7	2,6
Плоскостность	мм	не более 0,03 в пределах радиуса 25 мм	0,02	0,02	0,03	0,03
Диаметр	мм	$47 \pm 3$	49,0	47,4	48,5	47,8
Толщина	мм	$24 \pm 4$	27,3	26,8	27,0	26,5

Изготовленная НИТУ МИСИС экспериментальная партия мишеней-катодов из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$  передана АО «Композит» для проведения испытаний в условиях магнетронного распыления при осаждении покрытий на поверхность карбидокремниевых армирующих компонентов.

Председатель комиссии  С.И. Рупасов

Члены комиссии  Ю.С. Погожев

 К.А. Купцов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е



УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель генерального  
директора АО «Композит»

М.С. Гусаков  
« 15 » 03 2024 г.

### АКТ ИСПЫТАНИЙ

кольцевых мишеней-катодов из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$  для осаждения покрытий методом магнетронного распыления

«    » 2024 г.

г. Королев

**1. Объект испытаний:** Кольцевые мишени-катоды из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$  для магнетронного осаждения покрытий с внешним диаметром  $47 \pm 0,03$  мм, внутренним диаметром  $37 \pm 0,1$  мм и высотой  $24 \pm 0,13$  мм, изготовленные в НИТУ МИСИС из СВС-порошка марки ПТАС-1 по ТИ 61-11301236-2023, согласно акту об изготовлении от «16» октября 2023 г. № 1-340/2023.

**2. Цель испытаний:** Проверка пригодности изготовленных кольцевых мишеней-катодов из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$  в технологии магнетронного осаждения покрытий.

**3. Место проведения испытаний:** АО «Композит», Отделение металлических композиционных материалов и спецпокрытий, Моск. обл., г. Королев, ул. Пионерская, д. 4

**4. Даты начала и окончания проведения испытаний:** 15.12.2023 – 18.01.2024.

**5. Испытательное оборудование:** установка магнетронного распыления МРМ-1.

**6. Режим испытаний:** атмосфера / давление (Р) – аргон / 0,4 Па; напряжение на мишени-катоде ( $U_k$ ) – 270-290 В; ток на мишени-катоде ( $I_k$ ) – 1,5 А; напряжение смещения на армирующем компоненте ( $U_n$ ) – 0-200 В; ток на армирующем компоненте ( $I_n$ ) – 0-0,22 А; продолжительность (t) – 180 мин.

#### 7. Выводы по результатам испытаний:

7.1 Кольцевые мишени-катоды из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$ , изготовленные из СВС-порошка марки ПТАС-1 по ТИ 61-11301236-2023 соответствуют заданным требованиям по химическому составу и геометрическим размерам.

7.2 Кольцевые мишени-катоды из сплава  $TNM-B1+Y_2O_3$ , изготовленные из СВС-порошка марки ПТАС-1 по ТИ 61-11301236-2023, пригодны для использования в технологии магнетронного осаждения покрытий и рекомендованы к практическому применению в технологическом процессе получения металломатричных материалов в АО «Композит».

Начальник отделения металлических  
композиционных материалов  
и спецпокрытий АО «Композит»

А.С. Ленковец

Испытания проводили:

Ведущий инженер

Н.А. Иванов

Инженер

Ю.С. Костин