

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Марков Георгий Михайлович

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

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доцент, к.т.н.
П.А. Логинов

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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 вызывают повышенный интерес ученых-металловедов, так как обладают уникальным сочетанием физических свойств, при реализации которых на практике возможно решить самые сложные задачи в области газо- и турбиностроения. Они могут быть литейными, деформируемыми и порошковыми в зависимости от технологии изготовления. На сегодняшний день сплавы широко используются в производстве авиационных и реактивных двигателей, а также для нужд газовой и химической промышленности.

В начале 60-х годов XX века начались активные исследования интерметаллидов в системе Ti-Al, в частности TiAl и Ti₃Al. Тогда было установлено, что эти материалы обладают высокой жаростойкостью и удельной жаропрочностью, а также высокой технологичностью для литейных применений. Тем не менее, основной проблемой прикладного применения этих интерметаллидов оставалась повышенная хрупкость при комнатной температуре. 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: α₂- и супер-α₂- сплавы на основе α₂-Ti₃Al (600-650 °C), орто-сплавы на основе O-Ti₂AlNb (600-650 °C) и γ- и (γ+α₂)- сплавы на основе γ-TiAl (700-900 °C). В рамках данной диссертационной работы подробно рассмотрена последняя группа сплавов.

Современные исследователи рассматривают сплавы на основе интерметаллидов TiAl/Ti₃Al с рабочей температурой выше 700 °C как потенциальную замену более тяжелым никелевым суперсплавам для применения в промышленном производстве изделий ответственного назначения для 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. Достижение таких показателей невозможно без разработки и применения новых материалов, способных работать в диапазоне температур 700 – 900 °С.

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

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/Ti₃Al 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. Применение 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/TiH₂-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 TiH₂; введение концентраций TiH₂ 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 Y₂O₃ в процессы фазообразования при окислении сплава TNM-B1, заключающийся в формировании в оксидном слое защитного двойного оксида Y₂Ti₂O₇, препятствующего зернограничной диффузии кислорода в объем сплава, и подавлении роста нежелательного слоя на основе рутила TiO₂.

3. Установлено, что наночастицы Y₂O₃ 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+Y₂O₃ 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 «Ноу-хау».

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность работы, сформулированы основные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы. Первый подраздел литературного обзора посвящен общей информации о сплавах на основе TiAl/Ti₃Al. Описаны ключевые физические и механические характеристики, структурные составляющие, а также описано применение сплавов на основе TiAl/Ti₃Al в сфере турбиностроения. Сформулированы основные принципы легирования и проведен анализ влияния на деформационное поведение сплавов основных легирующих элементов,

включая нерастворимые дисперсные добавки. Рассмотрены известные способы производства жаропрочных сплавов на основе TiAl/Ti₃Al, к которым относятся и методы порошковой металлургии. ВЭМО позволяет добиться гетерогенности частиц порошка с увеличенной реакционной поверхностью, а последующее применение СВС из элементов позволяет получить порошковые материалы необходимого состава. Сочетание данных технологий было выбрано в качестве метода получения порошков-прекурсоров.

Второй подраздел литературного обзора посвящен методам производства изделий из сплавов на основе TiAl/Ti₃Al, в том числе аддитивным технологиям (АТ). Проанализированы основные методы производства порошков, применимых в АТ. Метод плазменной сфероидизации, за счет придания порошковым частицам сферической формы в результате обработки в потоке термической плазмы, позволяет использовать в качестве исходных материалов порошки-прекурсоры произвольной формы.

Рассмотрены основные виды АТ, применяемые для получения изделий из сплавов на основе TiAl/Ti₃Al. Выявлены основные преимущества и недостатки технологий селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС) и СЛС. Технология СЭЛС перспективна для получения крупногабаритных сложнопрофильных деталей, не требующих дополнительной обработки, в то время как СЛС подходит для малообъемных деталей со сложной конфигурацией, но позволяет избавиться от возникших дефектов структуры после проведения дополнительных операций ГИП и ТО. Для процесса СЛС определены основные виды дефектов, а также изучены параметры процесса синтеза, влияющих на свойства и структуру получаемых изделий.

Третий подраздел литературного обзора посвящен постобработке изделий, полученных по АТ. Определена ключевая роль ГИП и ТО в устранении дефектов, таких как микротрещины и газовая пористость. Обработка ГИП способствует повышению плотности, гомогенизации структуры, снятию термических напряжений и является эффективным способом повышения надежности изделий, полученных по технологии СЛС.

На основании проведенного литературного обзора были сформулированы ключевые научно-технические задачи в рамках диссертационной работы. Для дальнейших исследований был выбран базовый жаропрочный сплав на основе алюминидов титана типа TNM-B1, рабочая температура которого превышает 700 °С.

Во второй главе приведены основные исходные материалы, технологическое и аналитическое оборудование, а также методики исследований.

Для получения сплава по комбинированной технологии ВЭМО и СВС из элементов использовали порошки Ti, TiH₂, Al, Nb, Mo, W в качестве основных компонентов (ОК) и

порошки С, Si и Y_2O_3 , в качестве модифицирующих добавок (МД).

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.

Процесс ВЭМО реакционных смесей проводили в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) модели Активатор-4М («Активатор», Россия) в герметичных барабанах из нержавеющей стали объемом 1 литр в среде аргона. 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.

Синтез сформованных заготовок осуществляли методом СВС в режиме объемного горения с использованием проходной трубчатой печи диаметром 50 мм и длиной рабочей зоны 300 мм. Для предотвращения химического взаимодействия брикетов с атмосферными газами в печь подавали аргон с расходом 1 л/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.

После зачистки СВС-спеки измельчали в щековой дробилке VEB LKS5 (Schwermaschinenbau, Германия) до крупнозернистой фракции с размером частиц менее 1 мм, которую далее подвергали размолу в ПЦМ «Активатор-4М». Для выделения целевой фракции СВС-порошка осуществляли его классификацию с использованием воздушного классификатора марки «Гольф-3» (GeFest, г. Санкт-Петербург). Оптимизацию режимов обработки в термической плазме электродугового разряда проводили на установке плазменной сфероидизации производства ИМЕТ РАН. Очистку готового сферического порошка от некондиционной нанофракции проводили с помощью ультразвукового диспергатора UP50H.

СЛС проводили на установке SLM 280HL (SLM Solution, Германия). 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.

С целью получения компактных образцов использовали установку горячего прессования DSP-515 SA (Fritch GmbH, Германия) и газостат HIRP-70/150-200-1300 (ABRA AG, Швейцария). Термическую обработку осуществляли в вакуумной печи ВСл-16-22-У («ВакЭТО», Россия) при температуре 1380 °С.

Испытания на жаростойкость проводили в муфельной печи МИМП-17П (ООО «МИУС», Россия) в воздушной атмосфере и изотермических условиях при температурах 900 °С и 1100 °С в течение 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.

Механические испытания осуществляли на универсальной установке LF-100KN (PTM walter+bai AG, Швейцария) с последующим контролем процесса испытаний и обработкой результатов в ПО Digiwin 2000-EDC120. Термомеханические испытания по методу одноосного сжатия осуществляли на комплексе Gleeble System 3800 (Dynamic Systems Inc., USA).

В третьей главе представлены результаты работ по оптимизации технологии получения новых модифицированных сплавов типа TNM-B1 и исследовано влияние различных схем зашихтовки на однородность химсостава и микроструктуры продуктов синтеза.

В работе были рассмотрены 3 схемы зашихтовки элементных порошков. По схеме 1 подразумевалось получение порошковой смеси Ti-Al-Nb-Mo-V с гомогенизированной структурой за минимальное время и за 1 операцию. По 2-ой схеме предполагалось смешивание Ti-Al-Nb-Mo-V с целью получения однородного распределения ниобия и молибдена путем синтеза в ПЦМ интерметаллидных соединений на их основе с последующей дошихтовкой Ti и Al в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ).

Схема 3 подразумевает смешивание в высокоэнергетическом режиме в ПЦМ Ti-Nb-Mo-V с дошихтовкой алюминия с помощью дополнительной обработки в ШВМ с целью минимизации его удельной поверхности и уменьшения образующегося Al₂O₃. Применение схемы 4 подразумевало возможность частичного замещения титана в смеси Ti-Al-Nb-Mo-V на его гидрид TiH₂ по одной из вышеперечисленных схем (1, 2 или 3).

По результатам экспериментов были изучены основные закономерности фазо- и структурообразования при ВЭМО порошковых смесей с образованием композиционных гранул. Были определены временные интервалы обработки, позволяющие получить гранулы с тонкой слоистой структурой, желательной для последующего СВС, и полностью гомогенной микроструктурой.

По схеме 1 были получены порошковые гранулы с равномерным распределением всех компонентов с присутствием твердых растворов Ti и Al, их интерметаллидов, а также обособленных зерен фаз на основе Nb, Mo. По 2-ой схеме зашихтовки были получены порошковые смеси Al-Nb-Mo-V в том же режиме. Частицы обладали осколочной формой и характеризовались композиционной слоистой структурой, средним размером 4-5 мкм и толщиной внутренних прослоек не более 1 мкм. Установлено, что с увеличением продолжительности обработки до 30 и 60 минут образуются интерметаллиды Nb₂Al и Al₆NbMo.

Несмотря на удовлетворительное распределение всех компонентов, анализ содержания примесных газов позволил выявить непригодность 1-ой и 2-ой схем зашихтовки (Ti-Al-Nb-Mo-V в ПЦМ с добавлением Ti и Al в ШВМ) ввиду увеличения содержания кислорода до 0,87 и 1,12 % соответственно. Применение схемы 3 позволило одновременно достичь равномерного распределения легирующих компонентов и добиться высокой удельной поверхности контакта между частицами Ti-Nb-Mo-V и алюминия при минимальном загрязнении последнего кислородом – 0,65 %.

В результате серии исследований определена оптимальная схема зашихтовки: ВЭМО смеси Ti-Nb-Mo-V в ПЦМ с добавлением Al в ШВМ. Варьирование продолжительности ВЭМО реакционной смеси в широком диапазоне (10, 30 и 60 мин) позволило определить оптимальное время обработки, которое составило 10 мин. Механические свойства консолидированных ГИП-образов при 20 °С из СВС-порошков после разной продолжительности ВЭМО находились на одном уровне и составили $\sigma_B = 1380 \pm 37$ МПа; $\sigma_{0,2} = 1132 \pm 25$ МПа.

Исследовано влияние соотношения Ti/TiH₂ в реакционной смеси на микроструктуру и механические свойства сплава TNM-V1, полученного с использованием методов ВЭМО, СВС и ГИП.

После СВС в режиме объемного горения наблюдается полное отсутствие непрореагировавших частиц титана и алюминия. Увеличение концентрации TiH₂ в исходной смеси способствует уменьшению размера зерен (Рисунок 1). 10%-ое замещение титана его гидридом в реакционных смесях позволило уменьшить содержание кислорода в СВС-продуктах с 0,65 до 0,45 %, что связано с возникновением в волне горения восстановительной атмосферы при разложении TiH₂.

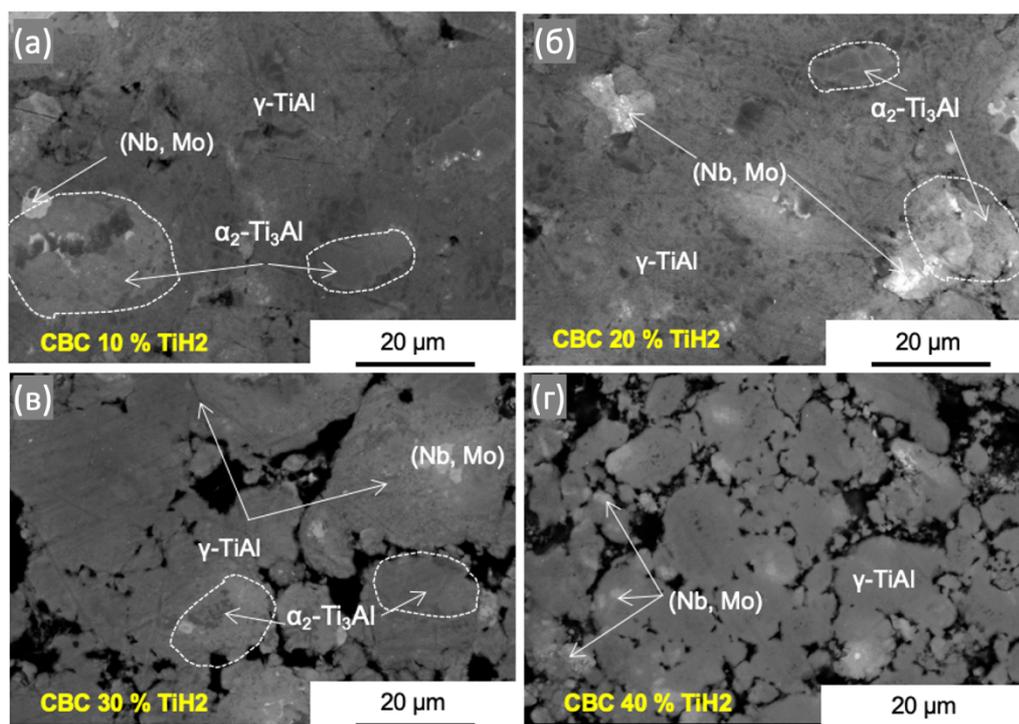


Рисунок 1 – Структура гранул Ti/TiH₂-Al-Nb-Mo-B с 10 (а), 20 (б), 30 (в) и 40 (г) %TiH₂ после CBC

В четвертой главе представлены результаты исследований структуры и механические свойства модифицированных сплавов TNM-B1, полученных комбинированием методов ВЭМО и CBC.

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 ($\epsilon = 10 \pm 1\%$) было достигнуто в образцах с 1,0% Y₂O₃. Эти образцы продемонстрировали более высокую прочность на сжатие ($\sigma_{\text{в}} = 1587 \pm 41$ МПа) по сравнению с образцами, содержащими добавки углерода ($\sigma_{\text{в}} = 1397 \pm 33$ МПа) и кремния ($\sigma_{\text{в}} = 1453 \pm 37$ МПа), где разница составила примерно 95-190 МПа в пользу сплава с добавкой Y₂O₃.

Проведены испытания на жаростойкость сплава TNM-B1, легированного малыми концентрациями модифицирующих добавок углерода, кремния и оксида иттрия, в условиях окислительного отжига в атмосфере воздуха при температурах 800 и 1100 °С.

При температуре 800 °С все сплавы показали высокую стойкость к окислению. Кинетика процесса окисления описывается степенным законом с показателем степени 5,461 – 5,580, а на поверхности образцов каждого состава образуется стойкое покрытие на основе рутила TiO₂, толщиной около 2 мкм.

При температуре 1100 °С большой вклад в жаростойкость сплавов вносят легирующие компоненты Nb и Mo. Во всех исследованных сплавах с добавками 0.2C, 1.5Si и 1.5Y₂O₃ на границе раздела с оксидным покрытием находился промежуточный слой с повышенной концентрацией Nb и Mo (Рисунок 2 а-г).

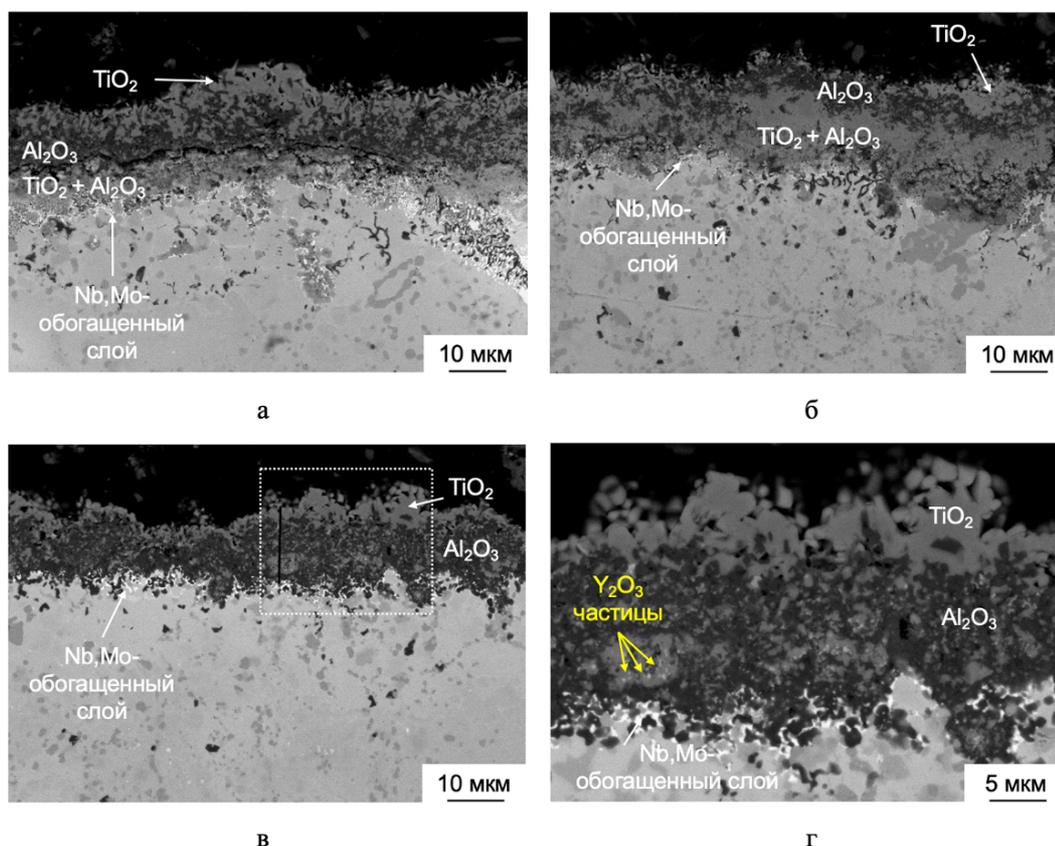


Рисунок 2 – Изображение окисленного слоя на поперечных шлифах сплавов с добавками 0.2C (а), 1.5Si (б) и 1.5Y₂O₃ (в) после изотермического отжига при 1100 °С и увеличенное изображение области, выделенной белой пунктирной линией (г)

Оба компонента являлись составляющими твердых растворов на основе γ -TiAl и α -Ti₃Al. 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 γ -TiAl и α -Ti₃Al и формированию твердого раствора (Nb), обладающего защитной функцией.

Окисление исходного сплава и с добавками 0.2C и 1.5Si при 1100 °С характеризуется формированием трехслойных пористых покрытий TiO₂/Al₂O₃/(TiO₂+Al₂O₃) с увеличенным количеством трещин (Рисунок 3). Самой высокой стойкостью к окислению при 1100 °С обладает сплав с добавкой 1.5Y₂O₃,

которая оказывает существенное влияние на жаростойкость сплава TNM-B1. Для объяснения подавления окислительных процессов, была исследована тонкая структура ламели, вырезанной из оксидного слоя (Рисунок 3).

Основными фазами, присутствующими в покрытии в области, прилегающей к матрице, являются Al_2O_3 и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, что было установлено при анализе дифракций и карт распределения соответствующих элементов.

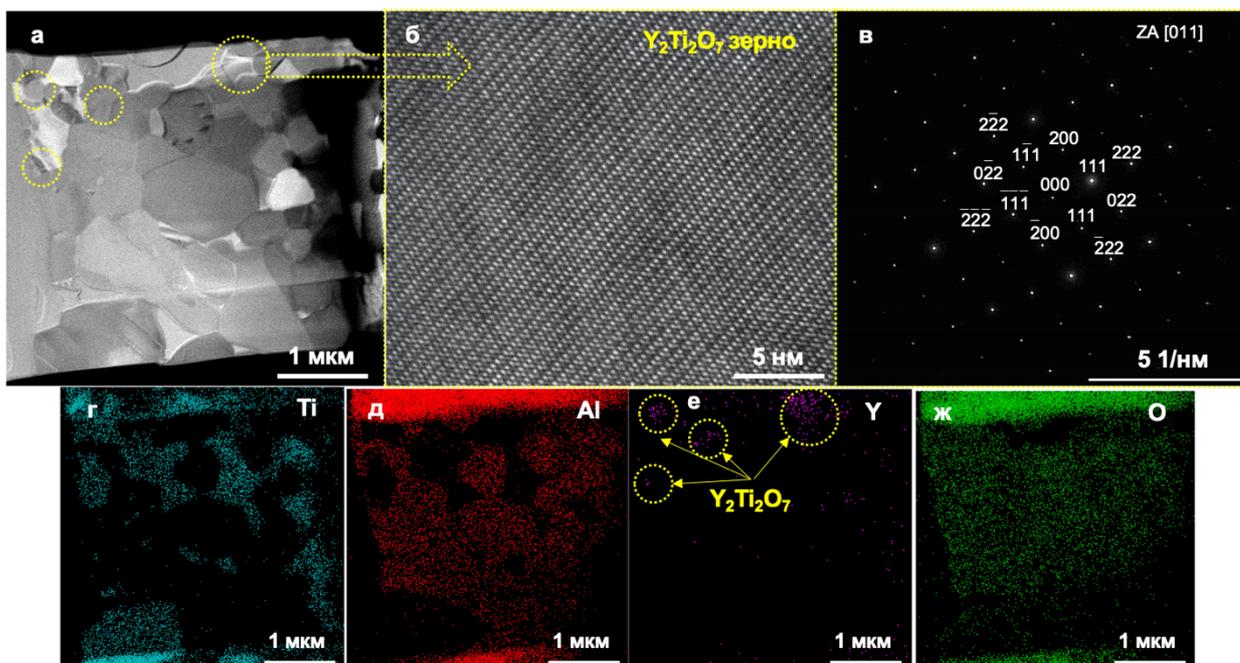


Рисунок 3 – ПЭМ-изображение ламели, вырезанной из оксидного слоя образца $1.5\text{Y}_2\text{O}_3$ (а), HRTEM-изображение частицы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б) и электронная дифракция с данного зерна (в), а также карты распределения титана (г), алюминия (д), иттрия (е) и кислорода (ж)

Таким образом, показано, что в процессе окислительного отжига при $T=1100\text{ }^\circ\text{C}$ наночастицы Y_2O_3 взаимодействуют с оксидом титана 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. Был сделан вывод, что наночастицы $1.5\text{Y}_2\text{O}_3$ способствуют образованию плотного промежуточного слоя на основе Al_2O_3 с высоким сопротивлением образованию трещин, который препятствует диффузии кислорода внутрь сплава. Кроме того, добавка Y_2O_3 уменьшает долю нежелательного рыхлого оксида TiO_2 , связывая его в составе двойного оксида. По результатам комплекса исследований механических свойств и жаростойкости определена оптимальная модифицирующая добавка – Y_2O_3 . Дальнейшие исследования проводили на сплаве TNM-B1, модифицированном Y_2O_3 .

Исследовано влияние термической обработки на структуру и свойства сплава. Отмечено, что термическая обработка способствовала трансформации глобулярной структуры в частично ламеллярную (Рисунок 4).

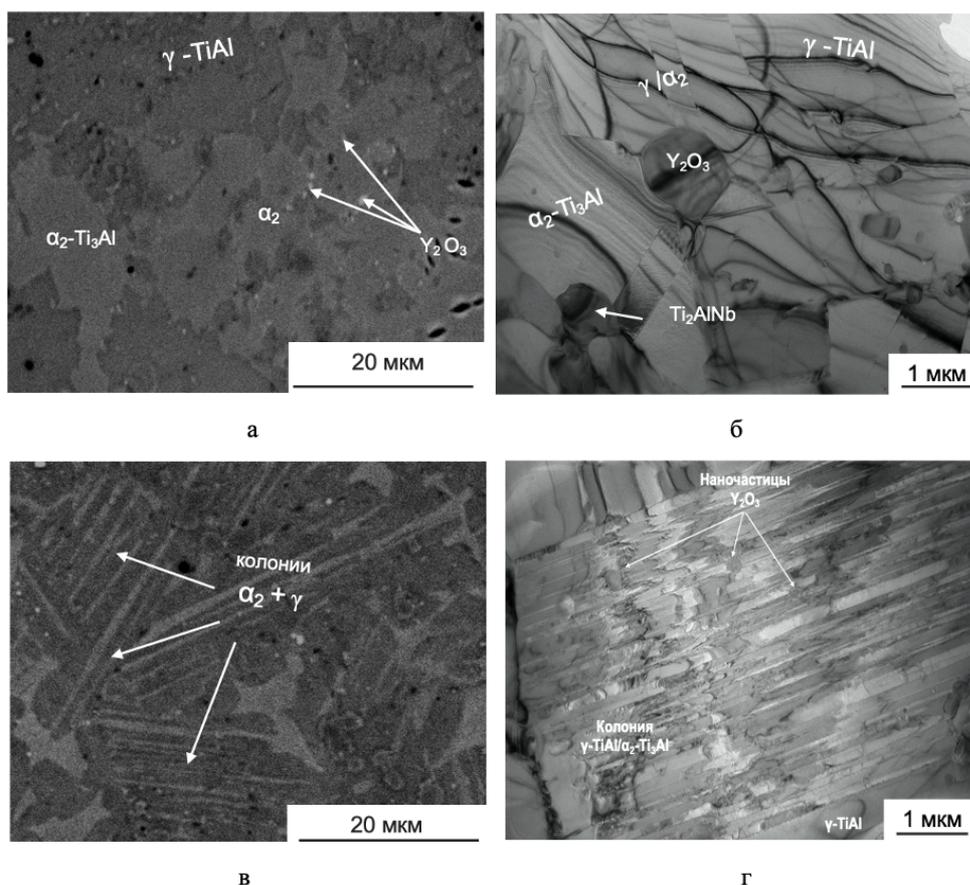


Рисунок 4 – Микроструктуры сплавов после ГИП (а,б) и ГИП+ТО (в,г), полученные методами СЭМ и ПЭМ

Детальное исследование микроструктуры сплава после ГИП+ТО показало наличие колоний тонких ламелей γ -TiAl и α -Ti₃Al толщиной около 100 нм. Наночастицы Y₂O₃ располагаются по границам ламелей γ -TiAl и α -Ti₃Al, что позволяет замедлить рекристаллизационные процессы и сформировать сплав с более дисперсной микроструктурой.

Механические свойства модифицированных Y₂O₃ сплавов TNM-B1 после ГИП и ГИП+ТО были определены с использованием диаграмм деформации (Рисунок 5, Таблица 1) в диапазоне температур 800-1100 °С.

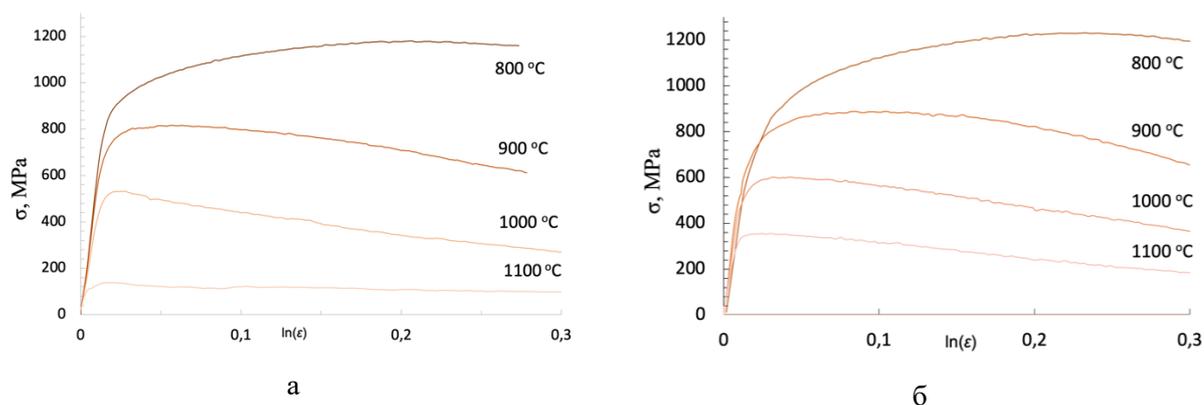


Рисунок 5 – Диаграммы деформации сплавов после ГИП (а) и ГИП+ТО (б) при температурах 800-1100 °С и скорости деформации 0,001 с⁻¹

Во всем диапазоне температур сплав после ГИП+ТО превосходит по значениям предела прочности при сжатии σ_b сплав после ГИП. Причем эта разница увеличивается с ростом температуры испытаний. В условиях высоких температур более дисперсная ламеллярная структура обеспечивает снижение подвижности дислокаций за счет уменьшения средней длины свободного пробега, что приводит к повышению прочности.

Для определения температурно-силовых пределов эксплуатации сплавов после ГИП и ГИП+ТО были проведены испытания на ползучесть при 800–1100 °С в широком диапазоне сжимающих напряжений. Энергия активации ползучести составила 653 и 632 кДж/моль соответственно, что существенно превышает энергию активации самодиффузии титана и алюминия в сплавах. Рассчитанные значения показателя напряжения n показывают, что деформация ползучести сплава после ГИП контролируется переползанием дислокаций при $T = 800\text{--}900$ °С и скольжением дислокаций при $T = 1000\text{--}1100$ °С, тогда как у сплава после ГИП+ТО сплав контролируется переползанием дислокаций во всем диапазоне температур испытаний.

Исследования микроструктуры с помощью ПЭМ показали, что в сплавах после ГИП преобладающий вклад в ползучесть вносят дислокационные механизмы. Для сплава после ГИП+ТО характерно сочетание двойникования, дислокационных механизмов, динамического восстановления и рекристаллизации (Рисунок 6). В обоих типах сплавов наночастицы Y_2O_3 успешно выполняют свою функцию при 800 °С, но склонны к разрушению и способствуют зарождению микротрещин на границе раздела с матрицей при 1100 °С.

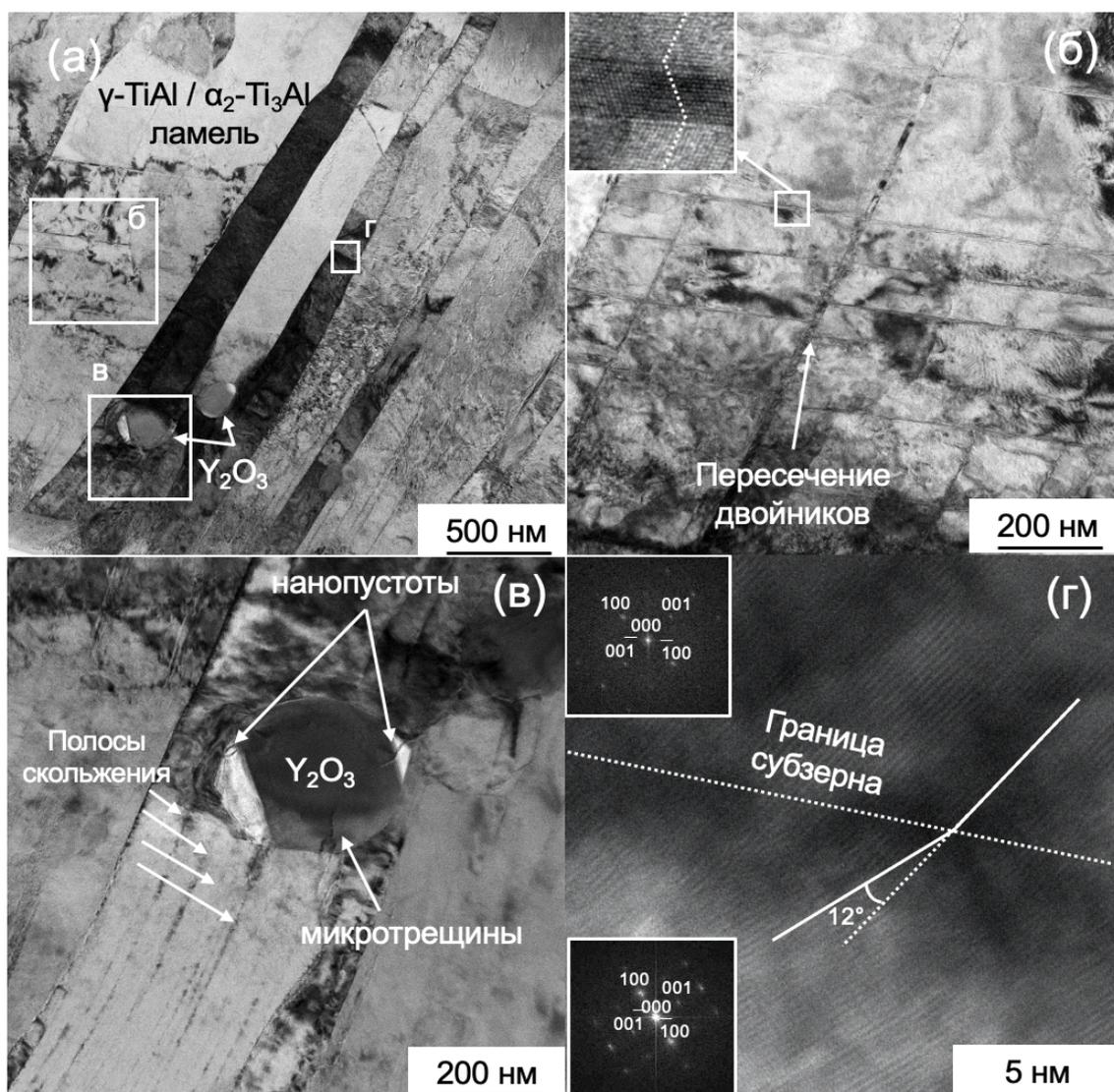


Рисунок 6 – Изображение структуры сплава после ГИП+ТО после проведения испытаний на ползучесть при 1100 °С (а), формирование двойников в различных направлениях (б), деформация ламелей в областях, прилегающих к наночастицам Y_2O_3 (в), формирование субзерен в ламелях γ -TiAl в результате скопления поперечных полос скольжения и дислокаций (г)

В пятой главе описаны результаты оптимизации процесса получения сферических порошков из модифицированного Y_2O_3 сплава TNM-B1 и применение их в технологиях ГИП и СЛС.

По результатам работ из СВС-порошков сплава TNM-B1+ Y_2O_3 были получены порошки фракции 10-65 мкм с высокой степенью сферичности частиц (до 99%). Изучено влияние параметров обработки частиц в термической плазме, генерируемой электродуговым плазматроном постоянного тока. Плазменная обработка приводит к значительному изменению морфологии частиц и получению продукта с высокой

степенью сфероидизации в диапазоне от 88 до 97% в зависимости от значений энтальпии потока плазмы, состава плазмообразующего газа, значений расхода обрабатываемого материала. Отмечено частичное испарение прекурсора, приводящего к образованию до 7 мас.% нанодисперсии.

Установлено, что использование водородсодержащей термической плазмы приводит к увеличению степени сфероидизации продукта до 99%. В то же время увеличение расхода прекурсора в диапазоне от 0,6 кг/ч до 2,4 кг/ч приводит к снижению степени сфероидизации с 97 до 88%. Обработка порошка в водородсодержащей термической плазме приводит к уменьшению концентрации примесного кислорода от 0,45 до 0,27 масс.%, двукратному снижению примесей азота и уменьшению концентрации водорода на порядок.

Обработка режимов СЛС с использованием сферического порошка $TiNi-V_1+Y_2O_3$ велась при построении одиночных треков и оценке глубины проплавления и наличия дефектов. По результатам лазерной обработки одиночных треков выявлен ряд закономерностей (Рисунок 7).

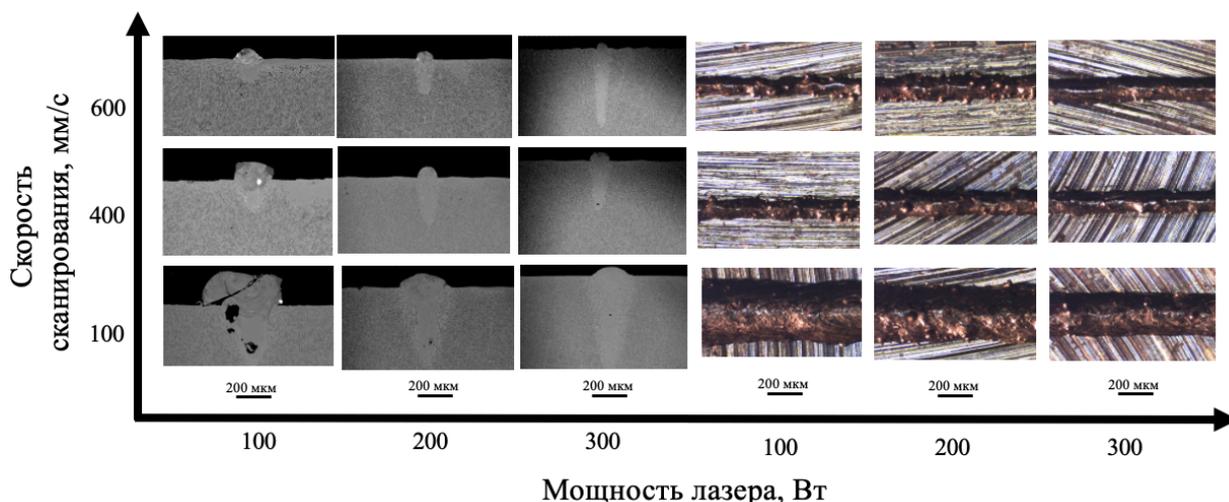


Рисунок 7 – СЭМ-изображения поперечных сечений треков и снимки поверхности треков, полученные методом оптической микроскопии

Низкие скорости сканирования (менее 200 мм/с) приводят к сильному увеличению глубины проплавления одиночных треков (до 500 мкм) независимо от подаваемой мощности и 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.

Дальнейшую оптимизацию режимов СЛС проводили на объемных образцах (Рисунок 8). Ширина одиночных треков составила 110-160 мкм. Установлено, что рост скорости

сканирования с 200 мм/с до 600 мм/с способствует количественному снижению непроплавленных частиц на поверхности треков. Гладкую и однородную поверхность с низким количеством дефектов 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/мм³.

Построение в условиях низкой мощности лазера (70 Вт) обеспечило полное построение образцов с формированием плотной микроструктуры (Рисунок 8а). Было исследовано влияние постобработки (ГИП и ТО) на структуру, фазовый состав и механические свойства СЛС-образцов из сплава TNM-B1+Y₂O₃. Газостатическая обработка позволила получить образцы с пористостью, близкой к нулю, при полном залечивании дефектов структуры. Дополнительная термическая обработка обеспечила трансформацию равноосной структуры сплава в ламеллярную.

Проведение ГИП позволило привести СЛС-сплав TNM-B1+Y₂O₃ к равновесному состоянию за счет трансформации метастабильного α_2 -Ti₃Al в γ -TiAl, что видно по увеличению интенсивности соответствующих пиков на рентгенограммах (Рисунок 8б).

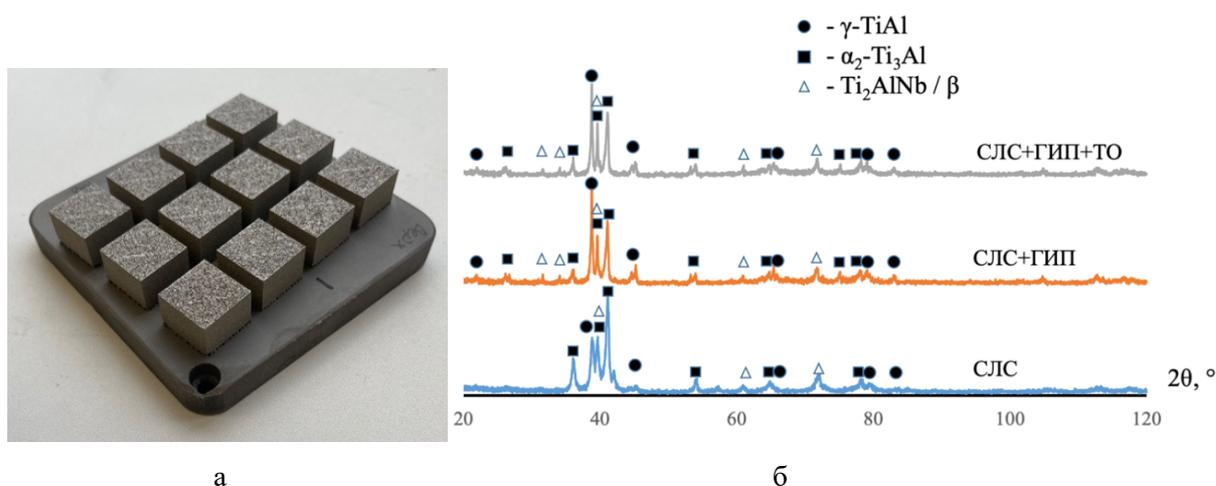


Рисунок 8 – Объемные образцы из сплава TNM-B1+Y₂O₃, полученные методом СЛС (а); рентгенограммы сплава TNM-B1+Y₂O₃ после СЛС, СЛС+ГИП и СЛС+ГИП+ТО (б)

Соотношение γ -TiAl / α_2 -Ti₃Al в данных образцах составило 75:20. Следует отметить, что в сплавах как после СЛС, так и после ГИП, содержалось 5-7 % β -Ti. Фаза β -Ti не наблюдалась ранее в данном сплаве, полученном по технологии методом ГИП из СВС-порошков. Применение метода СЛС для консолидации предполагает воздействие более высоких температур и перевод материала в жидкую фазу, кристаллизация которой начинается с формирования первичных кристаллов β -Ti. Сформированные таким образом

зерна фазы β -Ti сохраняются в сплаве после СЛС+ГИП (Рисунок 9). Проведение термообработки (ТО) не привело к существенному изменению фазового состава. На данной операции был осуществлен нагрев выше температуры эвтектоидного превращения $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$. В результате охлаждения с низкой скоростью равноосные зерна α -фазы распались на колонии ламелей γ -TiAl / α_2 -Ti₃Al.

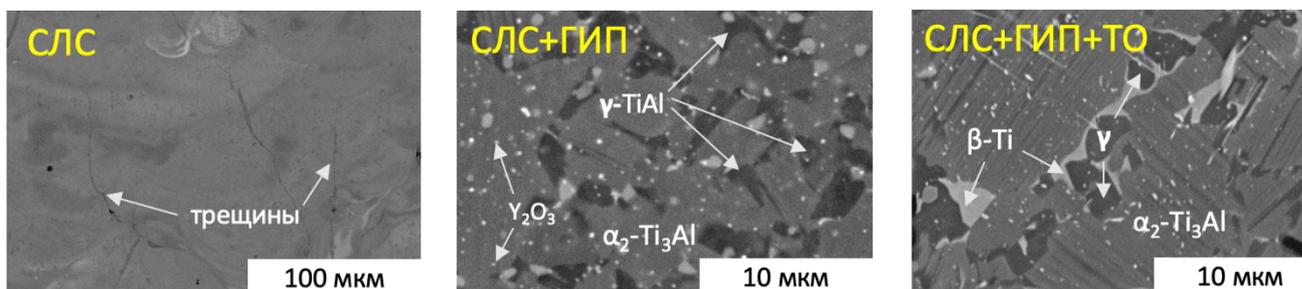
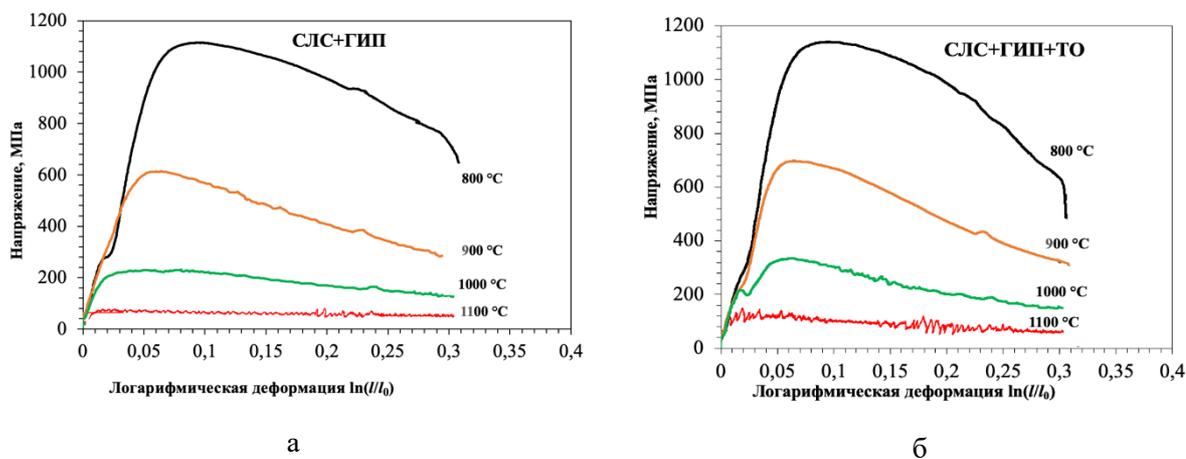


Рисунок 9 – Микроструктуры сплава TNM-B1+Y₂O₃ после СЛС, СЛС+ГИП и СЛС+ГИП+ТО

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 (Рисунок 10, Таблица 1).



а – СЛС+ГИП; б - СЛС+ГИП+ТО

Рисунок 10 – Диаграммы деформации для СЛС образцов из сплава TNM-B1+Y₂O₃, полученных по оптимальному режиму

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. Эффект упрочнения более заметен при высоких температурах испытаний (от 900 °С до 1100 °С).

Таблица 1 – Механические свойства сплава TNM-B1+Y₂O₃ после СЛС и дополнительной обработки

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

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/мм³ (мощность лазера около 60 Вт) и скорости сканирования выше 900 мм/с. По данному режиму удалось построить уменьшенные модельные образцы крыльчаток ГТД (Рисунок 11).



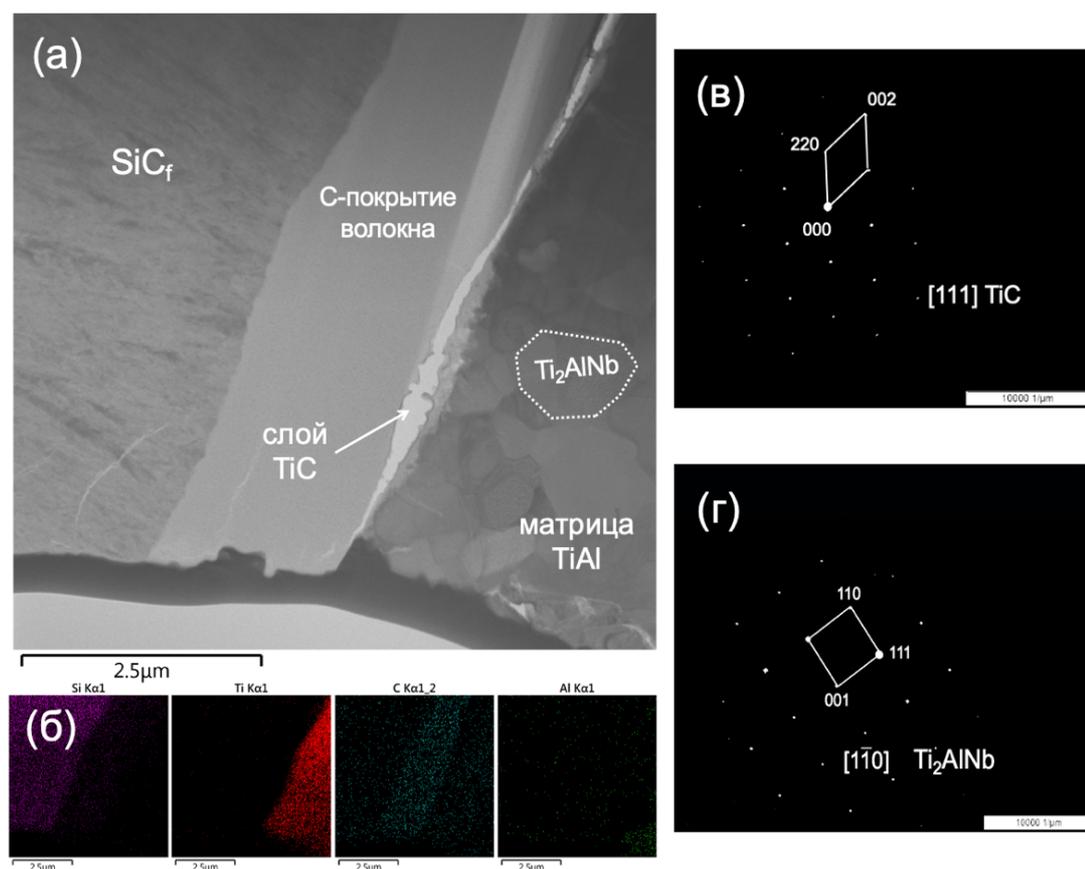
Рисунок 11 – Модельные образцы, полученные по технологии СЛС из сфероидизированного порошка сплава TNM-B1+Y₂O₃

В шестой главе представлены исследования физико-химических основ взаимодействия сплавов TNM-B1 и BT6 с карбидом кремния и углеродом.

Были получены модельные компактные образцов с использованием дискретов

SiC_f с углеродным покрытием в качестве упрочняющей фазы. Установлено, что реакционная зона состоит из нескольких слоев. Применение методов ЭДС и анализа электронных дифракций (Рисунок 12) позволило установить, что сначала формируется слой, соответствующий фазе TiC_x, следующий слой представляет собой смесь макс-фазы Ti₂AlC и фаз Гейслера /O-Ti₂AlNb. По мере удаления от границы раздела область, содержащая Ti₂AlC / O-Ti₂AlNb, сменялась фазами γ-TiAl/ α₂-Ti₃Al с растворенными в ней Nb и Mo.

Установлен механизм взаимодействия многокомпонентной матрицы с углеродной оболочкой дискрета в процессе горячего прессования. Показано, что на границе раздела происходит формирование слоев из субмикронного карбида титана TiC_x, а также слоев на основе фаз Ti₂AlC/Ti₂AlNb и α₂-Ti₃Al. Толщина слоя TiC зависит от температуры и продолжительности горячего прессования и составляют 8 мкм для образца, консолидированного при температуре 1200 °С и 16 мкм – при 1300 °С (Рисунок 13).



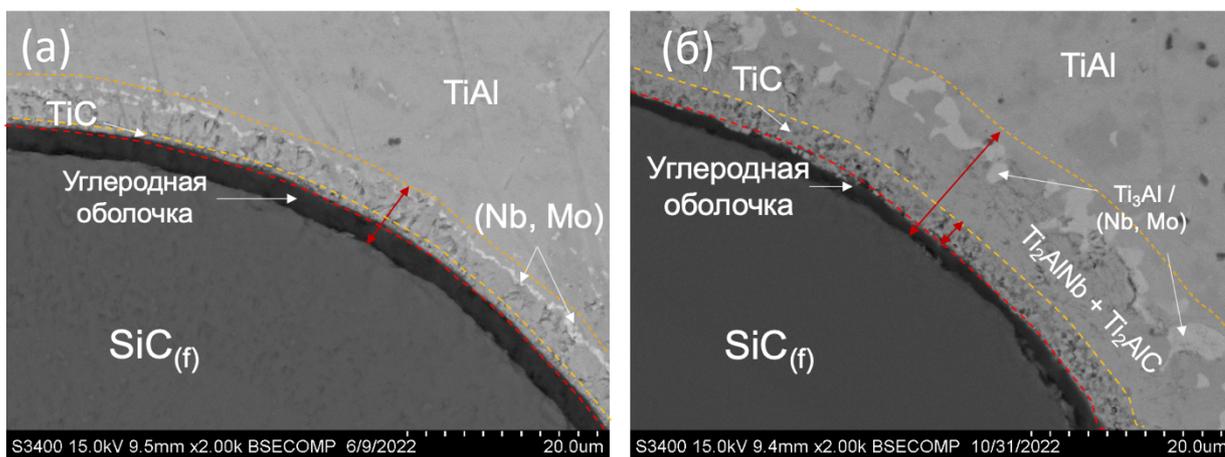
а – ПЭМ межфазной зоны; б – карты распределения элементов;

в – электронограмма, снятая с зерна зерна TiC;

г – электронограмма, снятая с зерна Ti₂AlNb;

Рисунок 12 – ПЭМ изображения ламели SiC/C/TNM-B1 на границе раздела

«дискрет-матрица»



а – 1200 °С; б – 1300 °С

Рисунок 13 – Микроструктуры границы раздела «дискрет-матрица» в образцах, полученных методом горячего прессования при времени выдержки 20 мин.

Установлены температурно-временные режимы горячего прессования (выдержка 30-40 минут при $T=1300\text{ °C}$), приводящие к полному реагированию углеродного слоя на поверхности SiC, Дальнейшая выдержка приводит к взаимодействию SiC с материалом матрицы, деградации дискрета и формированию на границе раздела нежелательного силицида Ti_5Si_3 .

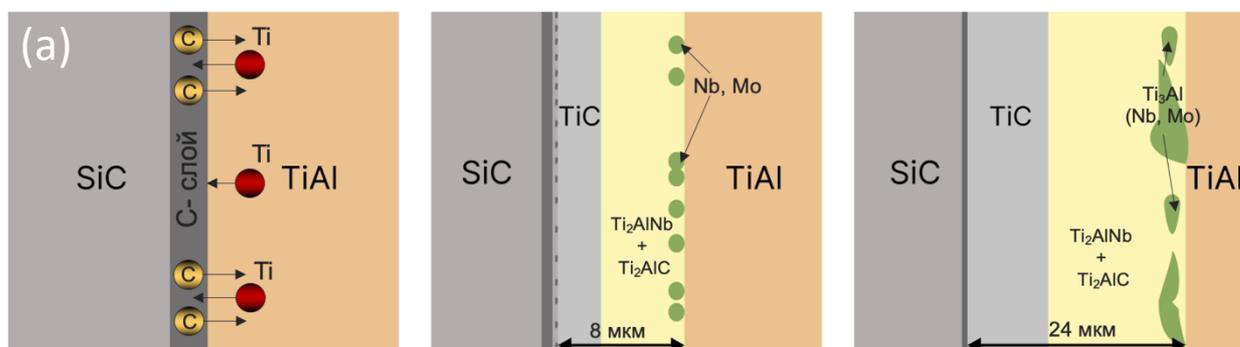


Рисунок 14 – Схема диффузионной зоны на границе раздела «дискрет-матрица»

Построение уравнений диффузии позволило определить параметры диффузионного взаимодействия между сплавами TNM-B1 и BT6 с карбидом кремния и углеродом. По результатам работ были проведены (Акт испытаний № 15/03-24) испытания кольцевых мишеней-катодов из сплава $TNM-B1+Y_2O_3$ для осаждения покрытий методом магнетронного распыления.

Основные выводы и результаты работы

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/TiH₂-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 TiH₂ 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% Y₂O₃. 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 Y₂O₃.

6. Сравнительные испытания на жаростойкость позволили определить оптимальную модифицирующую добавку – Y_2O_3 . В ходе окислительного отжига при $T=1100$ °С 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 σ_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 γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al. Рассчитанные значения мощности напряжения n показывают, что деформация ползучести сплава с глобулярной структурой определяется переползанием дислокаций при $T = 800-900$ °С и скольжением дислокаций при $T = 1000-1100$ °С, 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/мм³

(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 разработанного сплава с дискретом позволило установить, что реакционная зона состоит из нескольких слоев: прослойки TiC, МАХ-фаз, смешанной зоны с Ti_2AlNb и МАХ-фазой 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.

**Статьи по теме диссертации, опубликованные в журналах, рекомендованных
ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:**

1. P.A. Loginov, Yu.Yu. Kaplanskii, G.M. Markov, E.I. Patsera, K.V. Vorotilo, A.V. Korotitskiy, N.V. Shvyndina, E.A. Levashov. 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.

2. P.A. Loginov, G.M. Markov, N.V. Shvyndina, G.V. Smirnov, E.A. Levashov. Oxidation Resistance of γ -TiAl Based Alloys Modified by C, Si and Y_2O_3 Microdopants // *Ceramics*. – 2022. – Vol. 5(3). – Pp. 389-403.

3. P.A. Loginov, G.M. Markov, A.V. Korotitskiy, E.A. Levashov. 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.

4. Г.М. Марков, П.А. Логинов, Н.В. Швындина, Ф.А. Басков, Е.А. Левашов. 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.

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.