

## ПОЛУЧЕНИЕ СПЕЧЕННОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TiAl

### Часть 2. Исследование процессов формования и спекания

© 2016 г. А.А. Зайцев, Ю.Ю. Капланский, Ж.А. Сентюрин, Е.А. Левашов, А.В. Касимцев,  
Ю.С. Погожев, С.Н. Юдин, Т.А. Свиридова, А.В. Маляров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ООО «Метсинтез», г. Тула

Тульский государственный университет (ТулГУ)

Статья поступила в редакцию 09.10.15 г., доработана 10.01.16 г., подписана в печать 12.01.16 г.

Предложена комплексная технология производства электродов из порошкового сплава на основе алюминид титана TiAl, включающая следующие стадии: получение порошкового сплава методом гидридно-кальциевого восстановления, обработка порошка в шаровой твердосплавной мельнице с добавлением  $Y_2O_3$  в качестве модификатора структуры, гидростатическое формование и спекание заготовки. На экспериментальных образцах изучены процессы формования и спекания, исследована микроструктура сплава на всех этапах технологической цепочки. По данной технологии получен электрод для плазменного центробежного распыления гранул.

**Ключевые слова:** алюминид титана, модифицирование, структура, электрод, формование, спекание, примеси, пористость.

**Зайцев А.А.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

**Капланский Ю.Ю.** – лаборант НУЦ СВС. E-mail: ykaplansky@mail.ru.

**Сентюрин Ж.А.** – инженер НУЦ СВС, аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС. E-mail: sentyurina\_misis@mail.ru.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Касимцев А.В.** – докт. техн. наук, директор ООО «Метсинтез» (300041, г. Тула, ул. Фрунзе, 9), профессор кафедры физики металлов и материаловедения ТулГУ (300012, г. Тула, пр-т Ленина, 92). Тел.: (4872) 36-88-75. E-mail: metsintez@yandex.ru.

**Погожев Ю.С.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС. Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

**Юдин С.Н.** – инженер, аспирант кафедры физики металлов и материаловедения ТулГУ. E-mail: Sergey-USN@mail.ru.

**Свиридова Т.А.** – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. Центра композиционных материалов МИСиС. Тел.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.

**Маляров А.В.** – инженер ООО «Метсинтез». E-mail: vascko.andr@yandex.ru.

**Для цитирования:** Зайцев А.А., Капланский Ю.Ю., Сентюрин Ж.А., Левашов Е.А., Касимцев А.В., Погожев Ю.С., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Маляров А.В. Получение спеченного сплава на основе интерметаллида TiAl. Часть 2. Исследование процессов формования и спекания // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 1. С. 50–62.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-50-62.

*Zaitsev A.A., Kaplansky Yu.Yu., Sentyurina J.A., Levashov E.A., Kasimtsev A.V., Pogozhev Yu.S., Yudin S.N., Sviridova T.A., Malyarov A.V. Sintered TiAl intermetallic alloy production. Part 2. Study of molding and sintering processes*

An integrated process for producing electrodes of TiAl-based powder alloy is proposed with the following stages: powder alloy production by hydride-calcium recovery, powder treatment in a carbide ball mill with  $Y_2O_3$  added as a structure modifier, workpiece hydrostatic molding and sintering. Experimental samples were used to study molding and sintering processes and examine alloy microstructure at all stages of the processing chain. An electrode for plasma centrifugal disintegration of granules was produced using this technology.

**Key words:** titanium aluminide, modification, structure, electrode, molding, sintering, impurities, porosity.

**Zaitsev A.A.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). Tel.: (499) 236-32-91. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

**Kaplansky Yu.Yu.** – laboratory assistant of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. E-mail: ykaplansky@mail.ru.

**Sentyurina J.A.** – engineer of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN, postgraduate student of Department of powder metallurgy and functional coatings (PMFC) of MISIS. E-mail: sentyurina\_misis@mail.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of RANS, head of Department of PMFC of MISIS, head of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Kasimtsev A.V.** — Dr. Sci. (Tech.), head of LLC «Metsintez» (300041, Russia, Tula, Frunze str., 9), prof., Department of physics of metals and metallography, Tula State University (300012, Russia, Tula, Prospect Lenina, 92). Tel.: (4872) 36-88-75.

E-mail: metsintez@yandex.ru.

**Pogozhev Yu.S.** — Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (499) 236-32-91.

E-mail: pogozhev@rambler.ru.

**Yudin S.N.** — engineer, postgraduate student of Department of physics of metals and metallography, Tula State University.

E-mail: Sergey-USN@mail.ru.

**Sviridova T.A.** — Cand. Sci. (Phys.-Math.), research assistant of Centre of composite materials of MISIS.

Tel.: (495) 955-01-63. E-mail: tim-17@yandex.ru.

**Malyarov A.V.** — engineer of LLC «Metsintez». E-mail: vascko.andr@yandex.ru.

**Citation:** Zaitsev A.A., Kaplansky Yu.Yu., Sentyurina J.A., Levashov E.A., Kasimtsev A.V., Pogozhev Yu.S., Yudin S.N., Sviridova T.A., Malyarov A.V. Poluchenie spechennogo splava na osnove intermetallida TiAl. Chast' 2. Issledovanie protsessov formovaniya i spekaniya. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 1. P. 50–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-50-62.

## Введение

Аддитивные технологии (АТ) получения металлических изделий относятся к наиболее перспективным и активно развивающимся направлениям производства ответственных сложнопрофильных изделий, в том числе деталей газотурбинного двигателя (ГТД) [1, 2]. Так, австралийские исследователи продемонстрировали уникальные возможности АТ, напечатав на промышленном 3D-принтере два работающих реактивных двигателя [3]. Один из двигателей был показан на авиашоу в Авалоне, второй можно увидеть в Тулузе в компании «Microturbo» (Франция).

Использование АТ в двигателестроении позволяет сократить время производства детали, уменьшить количество технологических операций и отходов, увеличить точность изделия, а также повысить надежность и эксплуатационные характеристики получаемых изделий за счет полного исключения объемной ливкации и структурных дефектов [2, 4].

В качестве исходных материалов в АТ применяются порошки металлов и сплавов заданного химического и гранулометрического состава, которые должны удовлетворять предъявляемым к ним требованиям по высокой степени сферичности частиц порошка и отсутствию дефектов в виде газовой пористости, сателлитов и объемной ливкации [5–8]. Поэтому основная материаловедческая задача, позволяющая реализовать процесс изготовления сложнопрофильных деталей ГТД с использованием АТ, сводится в первую очередь к разработке технологии получения качественных исходных материалов в виде сферических гранул из перспективных жаропрочных и жаростойких сплавов, в том числе на интерметаллидной основе.

На сегодняшний день более 90 % всех порошков, применяемых в АТ, получают методами дис-

пергирования расплава, которые условно можно разделить на три группы [9, 10]: газовое распыление [11, 12], вакуумное [13] и центробежное [12, 13]. В работах [14–17] показано, что использование в качестве прекурсора для АТ порошков, полученных по технологии центробежного распыления, обеспечивает более качественную микроструктуру и высокие свойства конечного изделия, чем применение материалов, полученных по технологии газовой атомизации, что связано с большой степенью дефектности газораспыленных порошков.

Технологии центробежного распыления весьма разнообразны, но в России наиболее перспективно плазменное центробежное распыление с торца прутковой заготовки [18]. Главным достоинством этого метода является полное исключение контакта расплава с тиглем или разливочными устройствами, что позволяет получать порошки реакционноспособных и тугоплавких металлов, представляющих наибольший интерес для современного двигателестроения. Благодаря данной технологии изготавливают качественные сферические гранулы современных жаропрочных никелевых и титановых сплавов, в том числе интерметаллидных, путем плазменного распыления торца цилиндрической заготовки (электрода) заданного состава, вращающейся со скоростью от 15 до 20 тыс. об./мин. Процесс ведется в камере с защитной атмосферой, что исключает окисление порошка в процессе распыления.

Свойства и структура получаемых гранул значительно зависят от качества распыляемых цилиндрических заготовок, поэтому необходимо разработать технологию изготовления, обеспечивающую отсутствие объемной ливкации. Поскольку в процессе центробежного распыления электрод испытывает существенные циклические

нагрузки, его прочность должна быть достаточно высока, что возможно только при относительной плотности, близкой к единице.

Основной сложностью [19] получения сплавов на основе систем Ti—Al и Ni—Al, легированных тяжелыми элементами, по традиционной литейной технологии, включающей в себя многократные переплавы исходных дорогостоящих материалов в вакуумной индукционной печи с последующим горячим изостатическим обжатием отлитой цилиндрической заготовки, необходимым для удаления остаточной газовой пористости, является предотвращение объемной ликвации по высоте выплавляемого электрода, возникающей в процессе кристаллизации расплава.

Применение порошковых технологий при изготовлении распыляемых заготовок из  $\gamma$ -TiAl-сплава позволит полностью избежать объемной ликвации и получить порошковую распыляемую заготовку с относительной плотностью, близкой к единице, не нуждающуюся в дополнительной механической обработке и обладающую гомогенной структурой.

В первой части [20] настоящей статьи была описана технология получения высокочистого порошка сплава Ti—47Al—2Nb—2Cr (ат.%) (относится к группе сплавов 1-го поколения [21]), предназначенного для изготовления распыляемых цилиндрических заготовок, методом гидридно-кальциевого восстановления.

Несмотря на то, что в настоящее время получают  $\gamma$ -TiAl-сплавы 2-го и 3-го поколений [21—23], в данной работе в качестве объекта исследования был выбран наиболее изученный сплав 1-го поколения, что дает возможность качественного сравнения свойств литых, порошковых и полученных по АТ образцов сплава. Кроме того, данный сплав имеет достаточно простой химический состав и высокие эксплуатационные свойства, достигаемые за счет формирования lamellarной микроструктуры  $\alpha_2$ (Ti<sub>3</sub>Al) +  $\gamma$ (TiAl). Ниобий и хром в качестве легирующих элементов выполняют функцию повышения жаростойкости и жаропрочности сплава [21—23]. Эти элементы увеличивают активность алюминия и поэтому поддерживают формирование плотного защитного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тем самым предотвращая диффузию кислорода к титану через так называемый эффект допинга. Эффект допинга состоит в замене ионов Ti<sup>4+</sup> в решетке TiO<sub>2</sub> ионами с более высокой валентностью — такими, как Nb<sup>5+</sup>, которые приводят к уменьшению числа кислородных вакансий, ответственных за диффу-

зию кислорода в глубь материала. Кроме того, легирование  $\gamma$ -TiAl-сплавов ниобием приводит к повышению низкотемпературной пластичности и высокотемпературного предела ползучести за счет сильного замедления диффузионных процессов на границах зерен, что обеспечивает возрастание рабочей температуры. В литом состоянии предел прочности на растяжение этого сплава находится в пределах 400—500 МПа, а температура хрупковязкого перехода составляет 750—800 °С [24].

В работе [20] показано влияние температуры, времени и количества избытка восстановителя на концентрацию кислорода в готовом порошке и полноту протекания реакций для процесса гидридно-кальциевого восстановления. Изучены морфология готового порошка и его фазовый состав, измерены насыпная плотность, плотность утряски, текучесть и уплотняемость. Результаты [20] свидетельствуют об эффективности применения гидридно-кальциевого метода восстановления для получения интерметаллидных порошков на основе алюминидов титана.

Предлагаемая технология получения гранул из  $\gamma$ -TiAl-сплава состоит из следующих основных этапов:

- получение порошка сплава на основе TiAl гидридно-кальциевым методом восстановления из доступного оксидного сырья (TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с добавлением легирующих элементов, что позволит снизить себестоимость готовой продукции;
- приготовление смеси полученного интерметаллидного порошка Ti—47Al—2Nb—2Cr (ат.%) с модифицирующей добавкой в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ);
- гидростатическое формование заготовки электрода длиной 600 мм и диаметром 60 мм;
- спекание заготовки в вакуумной печи при температуре, равной 0,9—0,95 от температуры плавления, или в печи с защитной атмосферой (Ar + 5 % H<sub>2</sub>) в течение времени, обеспечивающего относительную плотность 0,985—1,00;
- центробежное плазменное распыление спеченного электрода на гранулы фракции 20—100 мкм;
- классификация гранул.

Особенность предложенной технологии заключается во введении в состав электрода модифицирующей добавки оксида иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и переносе ее в распыленные гранулы для повышения жаропрочности, низкотемпературной пластичности и замедления диффузионных процессов на границах зерен при рабочей температуре будущего изделия.

Целью настоящей работы является получение спеченного электрода с пористостью менее 2 % из сплава 4822 на основе  $\gamma$ -TiAl с модифицирующей добавкой субмикронного порошка  $Y_2O_3$ , а также изучение микроструктуры сплава на всех этапах технологической цепочки.

## Методика эксперимента

В качестве объекта исследования использован порошок интерметаллидного сплава 4822 состава Ti–47Al–2Nb–2Cr (ат.%), полученный гидридно-кальциевым восстановлением, со средним размером частиц 90 мкм. Фазовый состав матрицы: 91,7 TiAl — 5,7 Ti<sub>3</sub>Al — 2,6  $\beta$ (Ti–Cr) (мас.%) [15], пикнометрическая плотность — 3,985 г/см<sup>3</sup>.

Роль модификатора структуры выполняет оксид иттрия  $Y_2O_3$  с размером частиц менее 5 мкм и пикнометрической плотностью 5,046 г/см<sup>3</sup>. Морфология исходных материалов представлена на микроснимках (рис. 1).

Экспериментальные образцы для исследования спекания получали прессованием порошковой смеси, состоящей из сплава 4822 и добавки  $Y_2O_3$  в количестве 1 и 1,5 об. %, в стальной пресс-форме  $\varnothing 12$  мм по двухсторонней схеме приложения нагрузки [20], обеспечивающей равномерность формовок. Процесс уплотнения изучали в интервале

осевого давления прессования от 100 до 1600 МПа. Для уменьшения внешнего трения стенки пресс-формы смазывали стеаратом цинка, который полностью испаряется при  $t = 500$  °С. Изостатическое прессование крупногабаритных заготовок (электродов) осуществляли в гидростате марки КП690 (Россия) при давлении 180 МПа и выдержке под давлением 30 с. Эластичная оболочка была изготовлена из латекса; жидкостью, передающей давление, служила вода.

Спекание проводили в вакуумной печи типа ВСЛ-16-22-У производства фирмы «ВакЭТО» (г. Москва) при остаточном давлении  $10^{-5}$  Па и температурах 1200, 1300 и 1470 °С в течение 2 ч.

Смешивание порошка 4822 с модифицирующей добавкой  $Y_2O_3$  выполняли в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) марки «WiseMix BML-2» (производство компании «Ball mills», Китай) в течение 12 ч и в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки МПП-1 (фирма «Техника и технология дезинтеграции», г. Санкт-Петербург) в течение 3 мин с добавлением изопропилового спирта в количестве 10 мас.% от обрабатываемого материала. Режимы обработки представлены в табл. 1.

Концентрации кислорода и азота определяли методом восстановительного плавления на установке ТС-436 (фирма «Лесо», США).

Микроструктурные исследования проводили

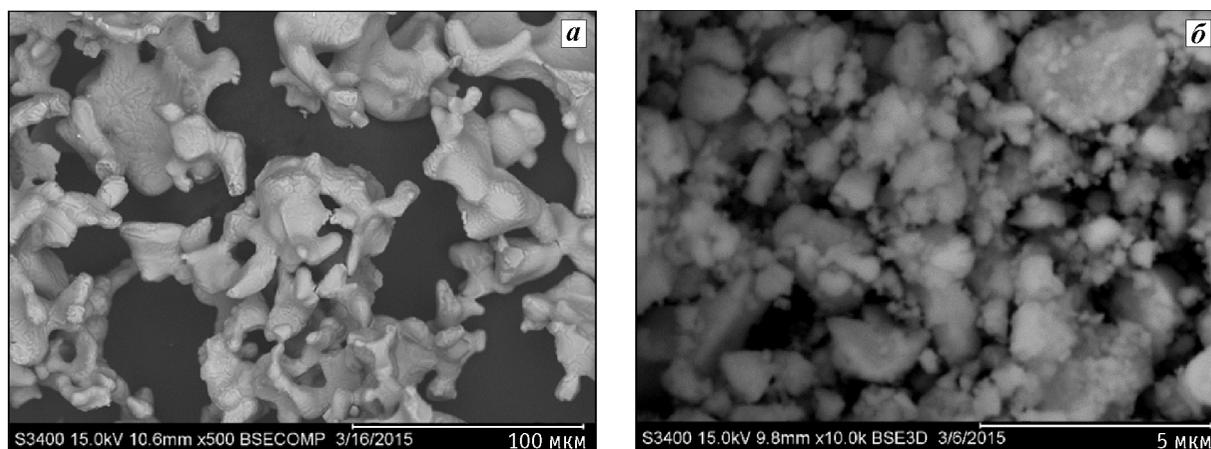


Рис. 1. Морфология исходных порошков — сплава 4822 (а) и оксида  $Y_2O_3$  (б)

Таблица 1

Используемые режимы обработки матричного порошка сплава 4822

Смесительное устройство	Режим обработки	Коэффициент заполнения барабана ( $\varphi$ )	Отношение масс размольных тел и материала
ПЦМ	Гравитационный коэффициент $K = 90 g$	0,55	15 : 1
ШВМ	Режим перекачивания при $n = 0,65 n_{кр}$	0,45	6 : 1

на растровом электронном микроскопе S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Формование приготовленных по оптимизированной технологии смесей порошка сплава 4822 +  $xY_2O_3$  с добавлением стеарата цинка осуществляли в стальной цилиндрической пресс-форме  $\varnothing 12$  мм по двухсторонней схеме приложения нагрузки в интервале давлений 100–1600 МПа на гидравлическом прессе марки «Lab Econ 600» («Fontijne Grottes B.V.», Нидерланды). Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AD-1653 (фирма AND, Япония) с точностью 0,0001 г по ГОСТ 15139-69.

## Результаты и их обсуждение

### Выбор режимов обработки базового порошка сплава 4822

Введение модифицирующей добавки оксида иттрия осуществляли с использованием ПЦМ или ШВМ. Недостатком этих способов является протекание окислительных процессов в обрабатываемом порошке, обладающем высоким сродством к кислороду [20]. Поэтому в ходе исследований определяли прирост концентраций кислорода и азота в процессе приготовления смеси порошка сплава 4822 и модифицирующей добавки  $Y_2O_3$  в зависимости от режима обработки и типа оборудования. Для исключения влияния связанного кислорода, содержащегося в добавке  $Y_2O_3$ , на показания газового анализатора ТС-436 был проведен химический анализ порошка сплава 4822 до и после обработки в ШВМ или ПЦМ по режимам, приведенным в табл. 1, — полученные результаты представлены в табл. 2.

Из результатов газового анализа порошка 4822 видно, что обработка в ПЦМ приводит к увеличению концентрации кислорода на 0,2 мас.%, что недопустимо, в то время как использование ШВМ в течение 12 ч вносит менее 0,03 мас.% O. Содержание азота, независимо от режимов обработки,

Таблица 2

### Содержание газовых примесей в порошке сплава 4822 до и после обработки

Состояние образца 4822	O, мас.%	N, мас.%
Исходное	0,16	0,085
После ПЦМ ( $\tau = 3$ мин)	0,37	0,086
После ШВМ ( $\tau = 12$ ч)	0,19	0,086

остается неизменным. Различие прироста концентрации кислорода в базовом порошке, обработанном в ШВМ и ПЦМ, связано с тем, что кинетическая энергия размоленных тел, расходуемая на деформацию и нагрев материала при соударении размоленных тел с частицами материала и стенками барабана, значительно выше в ПЦМ, где процесс окисления протекает интенсивнее.

Вследствие недопустимого прироста концентрации кислорода в процессе обработки базового порошка в ПЦМ данный режим был исключен, и в дальнейшем для ввода добавки  $Y_2O_3$  использовали ШВМ.

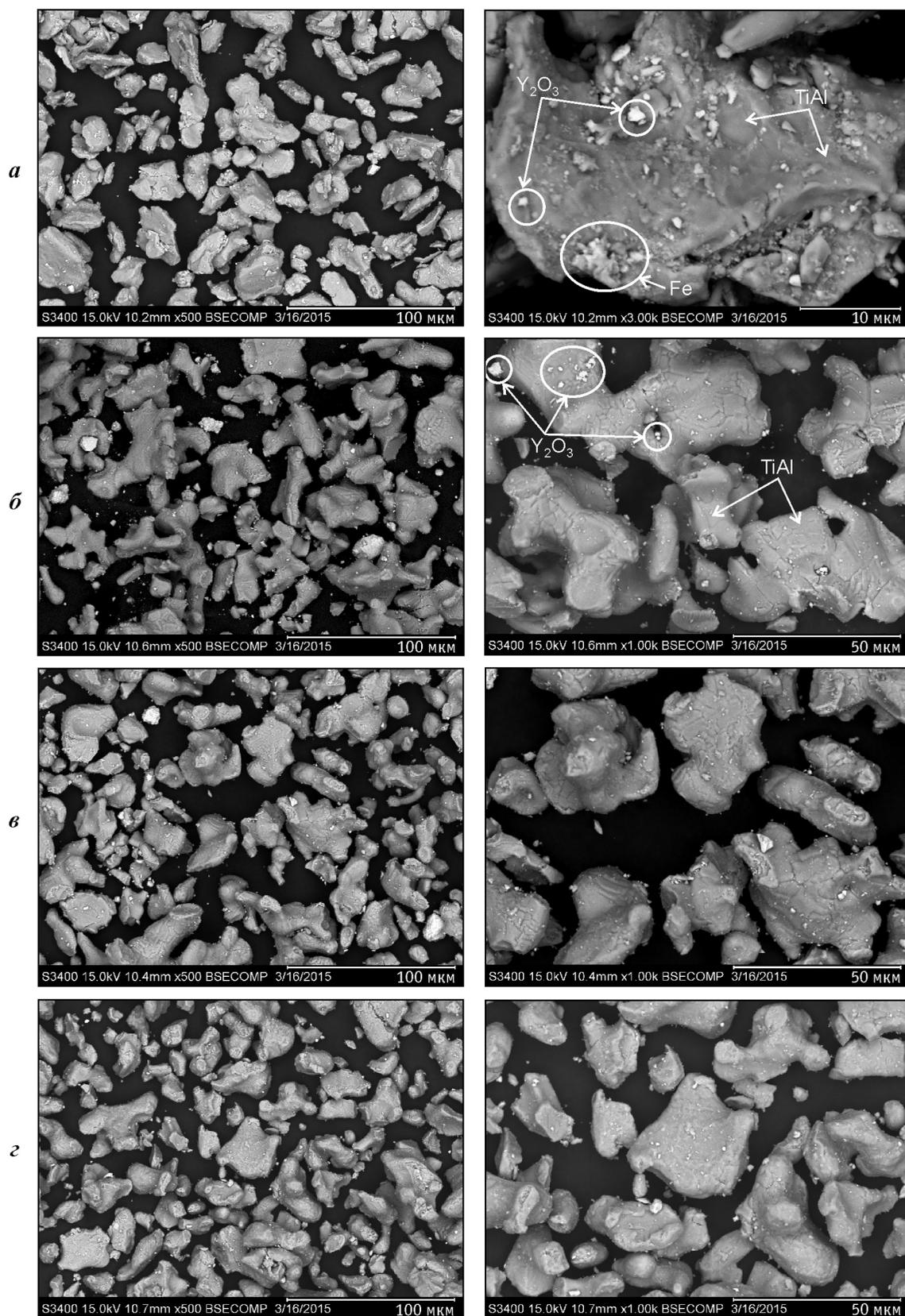
### Анализ морфологии частиц базового порошка и распределение в нем добавки $Y_2O_3$ после смешивания

Важной задачей при создании композитных материалов [21] является достижение равномерности распределения упрочняющих частиц по объему изделия, так как от этого зависят однородность структуры и механические свойства готового изделия.

Обработка порошковых смесей в ШВМ при различных режимах может приводить к сильному наклепу материала [20], а также к натиранию железа. Наклеп порошка TiAl-сплава затруднит или сделает невозможным процесс компактирования смеси без добавления пластификатора, а примесь железа будет образовывать нежелательные интерметаллидные соединения, ухудшающие эксплуатационные свойства жаропрочного материала. Поэтому необходимо определить оптимальный режим обработки порошковой смеси сплава 4822 с добавкой оксида иттрия в количестве 0; 1,0 и 1,5 об.%, позволяющий максимально равномерно распределить частицы  $Y_2O_3$ , а также исключить сильный наклеп материала и натирание примеси железа. Для этого был проведен микроструктурный и энергодисперсионный (ЭД) анализ нескольких смесей, содержащих 1 об.%  $Y_2O_3$ , приготовленных по режимам, указанным в табл. 1.

В табл. 3 представлены результаты полуколичественного ЭД-анализа смеси, на основании которых построена карта распределения химических элементов (рис. 2), позволяющая судить о равномерности распределения.

Исходя из массового соотношения алюминия и титана, полученного с помощью ЭД-анализа (см. табл. 2), а также диаграммы состояния Al—Ti, можно утверждать, что частицы сплава 4822 со-



**Рис. 2.** Морфология и распределение элементов в порошке сплава 4822 после смешивания с 1 об.%  $Y_2O_3$   
**а** – ПЦМ (3 мин); **б–г** – ШВМ  
 τ, ч: 4 (**б**), 8 (**в**) и 12 (**г**)

Таблица 3  
Результаты, мас.%, полуколичественного ЭД-анализа смеси 4822 + 1%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Режим обработки	Al-K	Ti-K	Cr-K	Fe-K	Y-L	Nb-L
ПЦМ, 3 мин	29,2	61,2	2,5	0,8	1,6	4,7
ШВМ, 4 ч	31,2	60,3	2,4	–	1,5	4,6
ШВМ, 8 ч	31,4	59,8	2,2	–	1,8	4,8
ШВМ, 12 ч	30,8	61,3	2,2	–	1,4	4,3

стоят из двух фаз: TiAl + Ti<sub>3</sub>Al, в них также содержится ниобий, расширяющий область существования твердого раствора β-Ti, что приводит к увеличению доли фазы Ti<sub>3</sub>Al.

Микроструктурный анализ показал, что в процессе приготовления смеси поверхность частиц базового порошка, изначально имеющая сильно разветвленную форму, сглаживается, независимо от используемых режимов обработки. Смесь, приготовленная в ПЦМ (см. рис. 2), содержит примесь железа. Обработка смеси в ШВМ в течение 4 и 8 ч приводит к повышению равномерности распределения упрочняющих частиц. При более длительной обработке заметных изменений не наблюдается. Поэтому на основании ЭД- и газового анализов в качестве оптимального режима, позволяющего получить гомогенную смесь, исключив натирание железа и увеличение концентрации кислорода в смеси, принят режим обработки в ШВМ в течение 8 ч. Приготовление смесей с содержанием модифицирующей добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве от 0 до 1,5 об.% проводили по выбранному режиму.

### Исследование уплотняемости интерметаллидных порошков

Интерметаллидные порошки обладают высокой твердостью (400–600 HV) и низкой пластичностью, в связи с чем их уплотнение чрезвычайно затруднено. Поэтому одной из задач являлось определение режима прессования, позволяющего достичь достаточной механической прочности порошковых брикетов и максимально возможной относительной плотности, при которой будет обеспечиваться отвод адсорбированных на поверхности порошка газов при спекании [20].

Кривые уплотняемости представлены на рис. 3 в виде графиков зависимости относительной плотности от давления прессования.

В ходе изучения процессов формования было установлено, что в интервале давлений от 100 до

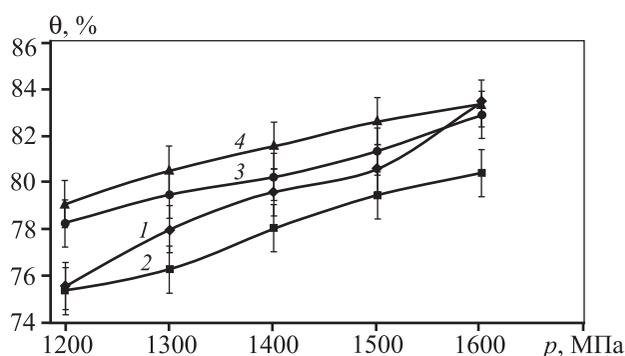


Рис. 3. Зависимость относительной плотности от давления прессования порошковой смеси 4822 + xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 1 – без обработки; 2–4 – после обработки в ШВМ (τ = 8 ч). 1, 2 – базовый порошок сплава 4822; 3 – 4822 + 0,1 об.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – 4822 + 1,5 об.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1100 МПа смесь не формируется либо формовки не транспортабельны и имеют радиальные трещины. При P = 1200÷1600 МПа формовки обладают достаточными прочностью и плотностью и не имеют радиальных трещин, что связано с превышением предела текучести частиц данного порошка, находящегося на уровне 900–1000 МПа.

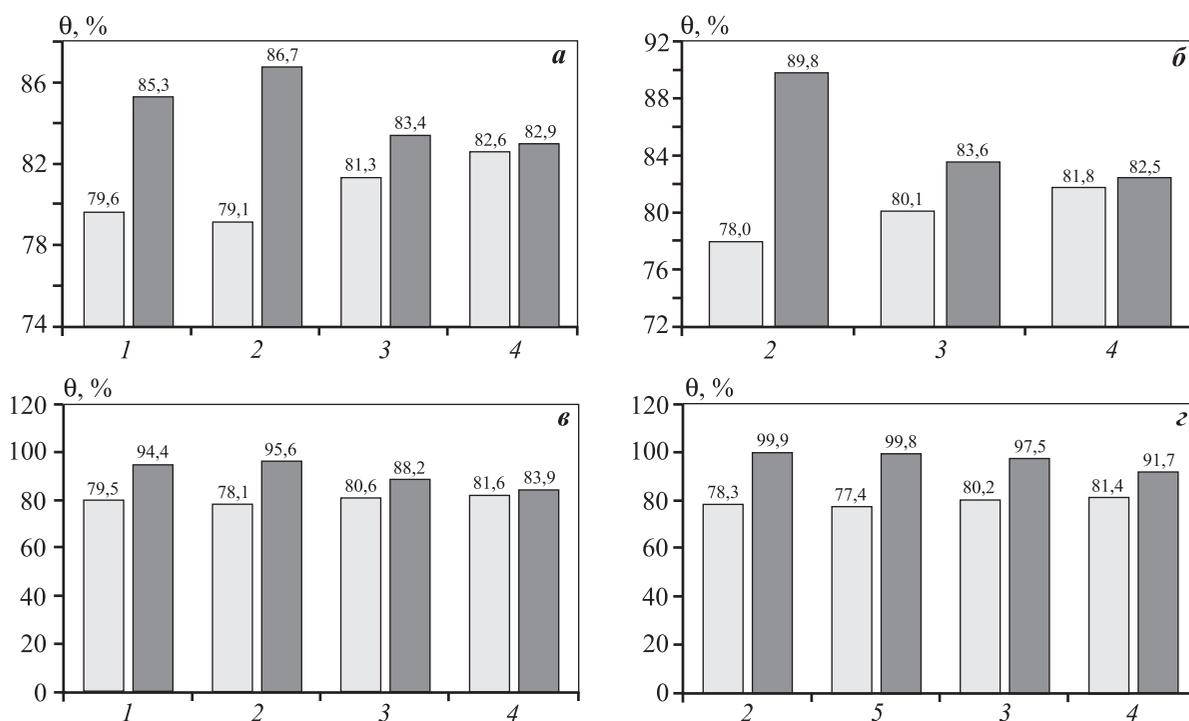
Из представленной зависимости видно (см. рис. 3), что обработка базового порошка в ШВМ в течение 8 ч приводит к ухудшению его уплотняемости, но с увеличением содержания оксида иттрия от 0 до 1,5 об.% уплотняемость смесей повышается. Данный эффект связан с тем, что добавка Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выступает в роли твердой смазки, приводящей к уменьшению внешнего и межчастичного трения и, как следствие, к равноплотности порошковых брикетов. Зависимость относительной плотности от давления прессования данных смесей носит линейный характер. Максимальная плотность достигается на образцах, содержащих 1,5 об.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при осевом давлении 1600 МПа.

### Оптимизация режимов спекания

Эксплуатационные характеристики порошковых сплавов на основе TiAl напрямую зависят от остаточной пористости, с увеличением которой они резко понижаются, а также от микроструктуры спеченного материала. Поэтому стремятся получать изделия с остаточной пористостью, близкой к нулю, обладающие мелкозернистой lamellarной микроструктурой.

Зависимости относительной плотности спеченных брикетов от содержания оксида иттрия представлены на рис. 4.

Из диаграмм относительной плотности видно

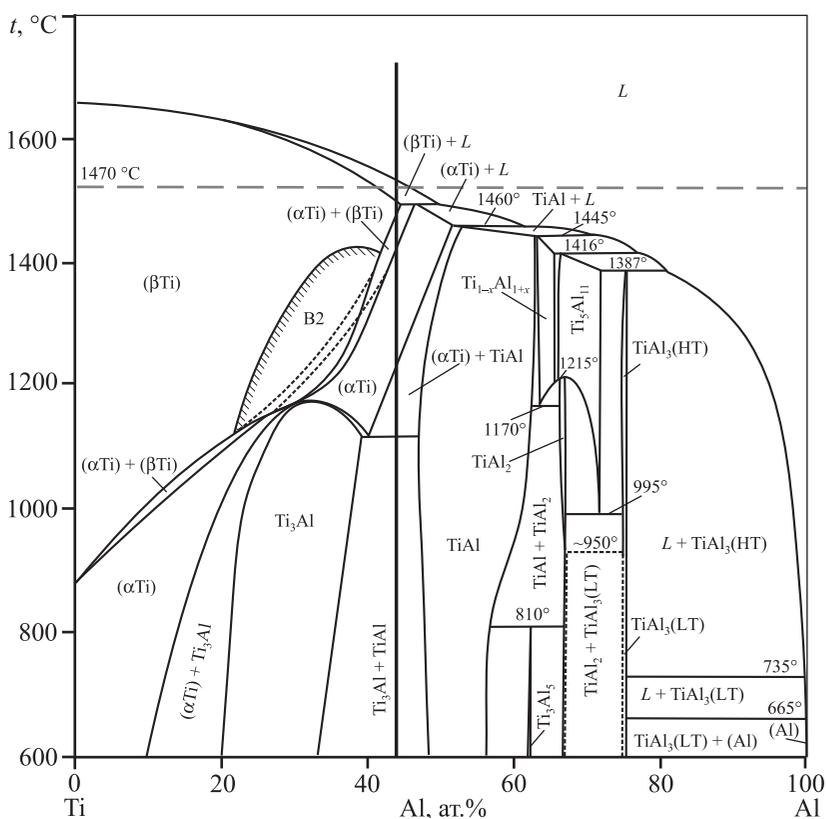


**Рис. 4.** Зависимость относительной плотности спеченных брикетов из сплава 4822 от содержания добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Слева (светло-серые) – после прессования, справа (темно-серые) – после спекания. Режим спекания: *а* – 1200 °С, 2 ч; *б* – 1300 °С, 2 ч; *в* – 1470 °С, 0,5 ч; *г* – 1470 °С, 2 ч. 1 – без обработки; 2–4 – после обработки в ШВМ (τ = 8 ч); 5 – после обработки в ПЦМ (τ = 3 мин). 1, 2 – базовый порошок сплава 4822; 3, 5 – 4822 + 1,0об.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – 4822 + 1,5об.%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(см. рис. 4), что с ростом содержания добавки оксида иттрия до 1,5 об.% плотность спеченных образцов уменьшается, что связано с замедлением диффузионных процессов на контактных участках частиц интерметаллидного сплава 4822.

Плотность брикетов, спрессованных из порошка, обработанного в ШВМ в течение 8 ч, при всех режимах спекания (см. рис. 4, *а–в*) выше (примерно на 1,5%), чем у брикетов из базового материала. Это обусловлено тем, что в процессе обработки в ШВМ происходит наклеп частиц базового порошка, увеличиваются плотность дислокаций и число избыточных вакансий, что приводит к повышению коэффициента диффузии и снижению энергии активации процесса спекания.

Данные рис. 4, *г* показывают, что относительная плотность спе-



**Рис. 5.** Диаграмма состояния Ti–Al [25]

ченных (1470 °С, 2 ч) брикетов с 1 об.% модифицирующей добавки выше у образцов, обработанных в ПЦМ в течение 3 мин, чем у образцов того же состава, но обработанных в ШВМ в течение 8 ч. Это связано с тем, что высокоэнергетическая обработка в ПЦМ приводит к резкому возрастанию плотности дислокаций и активации спекания. Максимальной плотностью обладают образцы, спеченные при 1470 °С, когда реализуется жидкофазное спекание. Согласно диаграмме состояния Ti—Al (рис. 5) [25], при охлаждении сплава от температуры спекания 1470 °С до комнатной температуры протекают превращения, которые можно проиллюстрировать схемой  $(\beta\text{Ti}) + \text{L} \rightarrow (\beta\text{Ti}) \rightarrow (\alpha\text{Ti}) + (\beta\text{Ti}) \rightarrow (\alpha\text{Ti}) \rightarrow (\alpha\text{Ti}) + (\gamma\text{TiAl}) \rightarrow (\alpha_2\text{Ti}_3\text{Al}) + (\gamma\text{TiAl})$ .

Легирующая добавка ниобия расширяет область гомогенности  $\beta(\text{Ti})$ , что приводит к протеканию фазовых превращений сплава 4822 через его область существования. Выдержка при 1200 и 1100 °С проводится для полноты протекания фазовых превращений и образования lamellarной  $\alpha_2(\text{Ti}_3\text{Al}) + \gamma(\text{TiAl})$  структуры зерен. Данная [23] структура является оптимальной, так как более пластичная фаза (пластинка)  $\alpha_2\text{—Ti}_3\text{Al}$  препятст-

вует распространению трещин, возникающих в более твердой  $\gamma\text{—TiAl}$ -фазе (пластинки  $\alpha_2$ -фазы окружают пластинки  $\gamma$ -фазы). Таким образом,  $\alpha_2$  в эвтектоиде повышает низкотемпературную пластичность и трещиностойкость, а  $\gamma$ -фаза обеспечивает высокую жаропрочность при высоких температурах от 750—900 °С.

### Анализ микроструктуры спеченных образцов

Механические свойства связаны не только с фазовым составом сплава, но и с размером зерен основной фазы. Свойства порошкового материала также зависят от наличия в нем пор, а время спекания — от скорости диффузии на межчастичных контактах. Результаты микроструктурных исследований спеченных при 1200, 1300 и 1470 °С образцов с оценкой влияния добавки оксида иттрия можно проследить из рис. 6—9.

Диффузионные процессы в спекаемых при температурах 1200 и 1300 °С образцах протекают слишком медленно, и 2-часового времени недостаточно для получения беспористых брикетов. Усадки практически не происходит, что подтверждают представленные на рис. 6 и 7 микроструктуры. Спе-

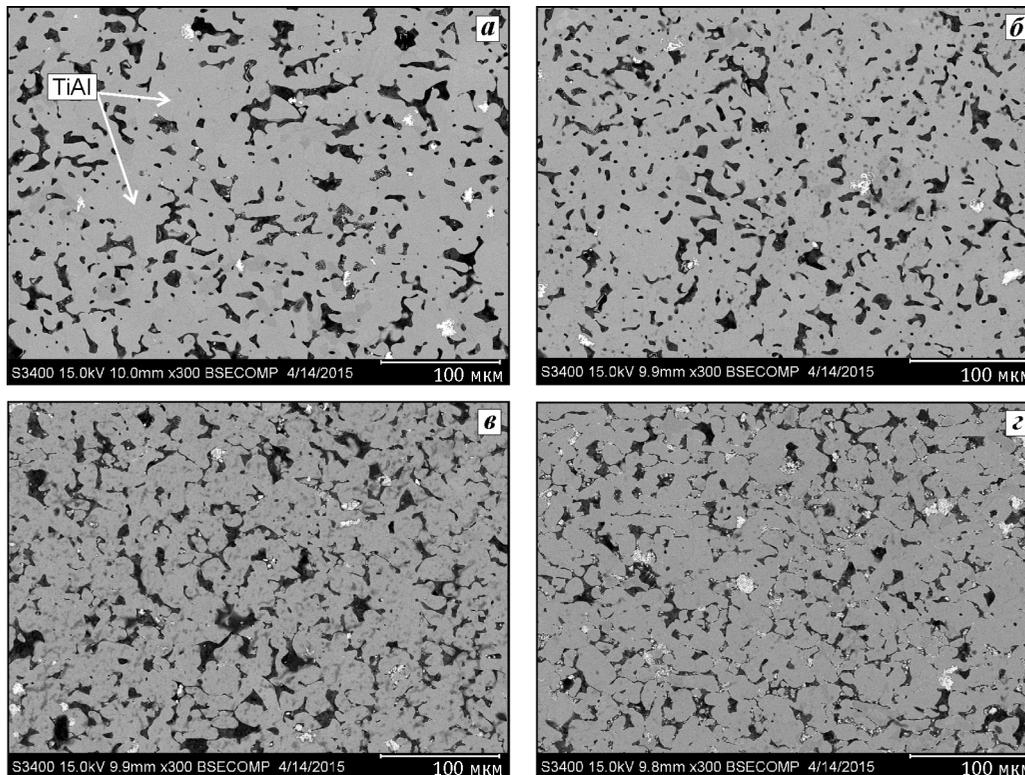
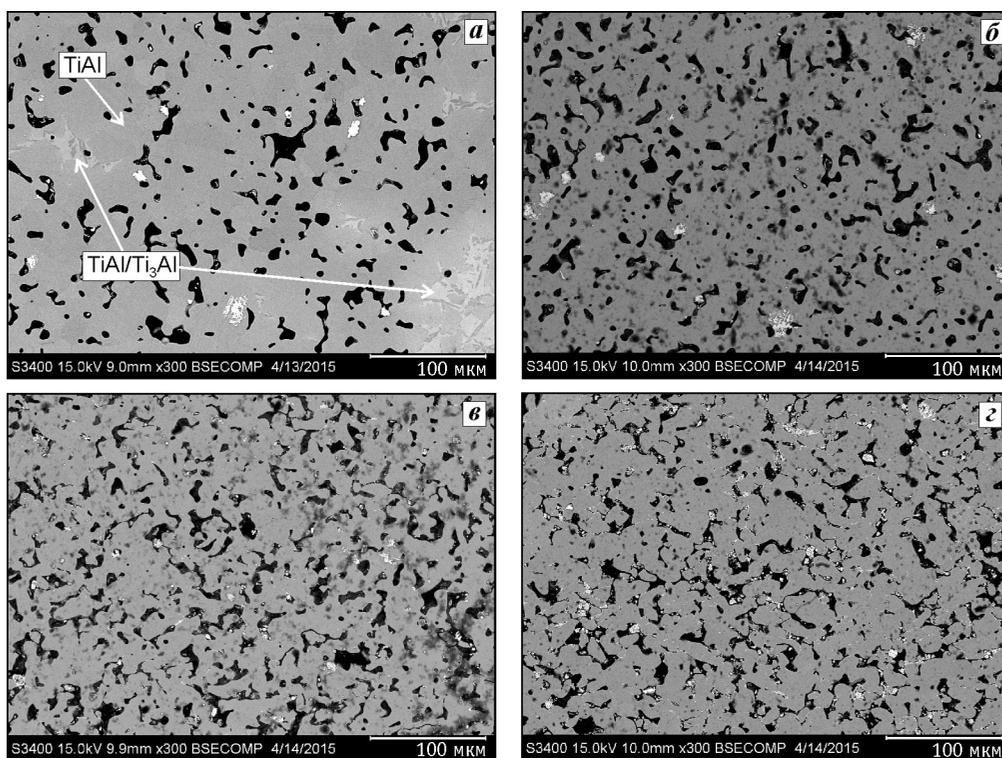
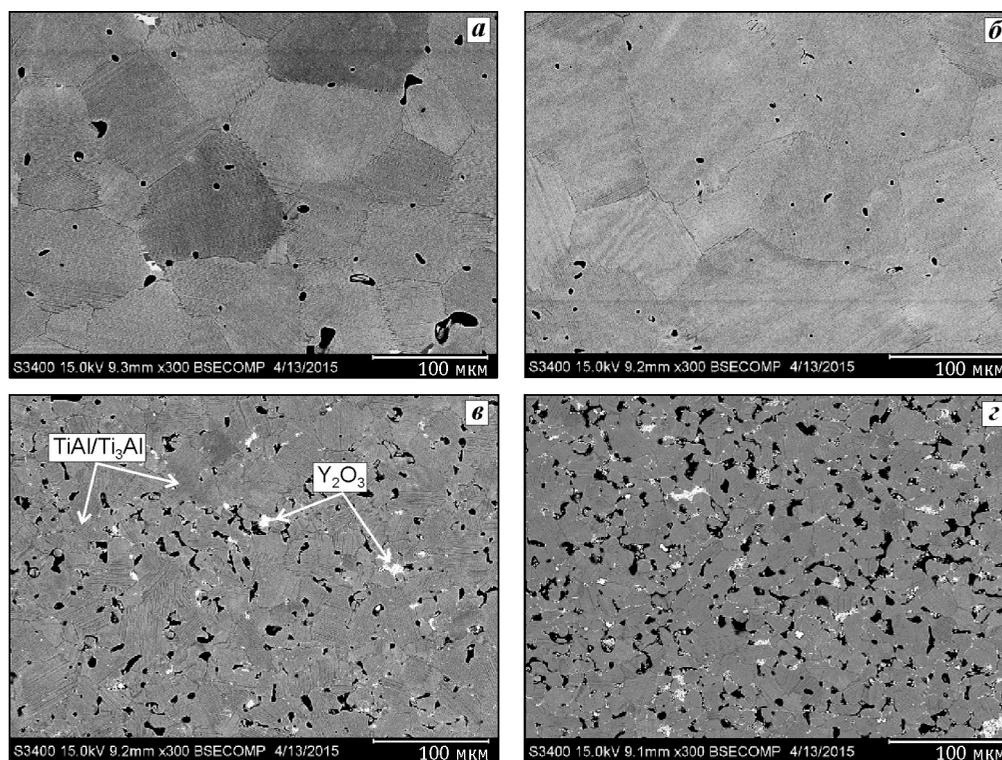


Рис. 6. Микроструктура спеченных при 1200 °С ( $\tau = 2$  ч) образцов

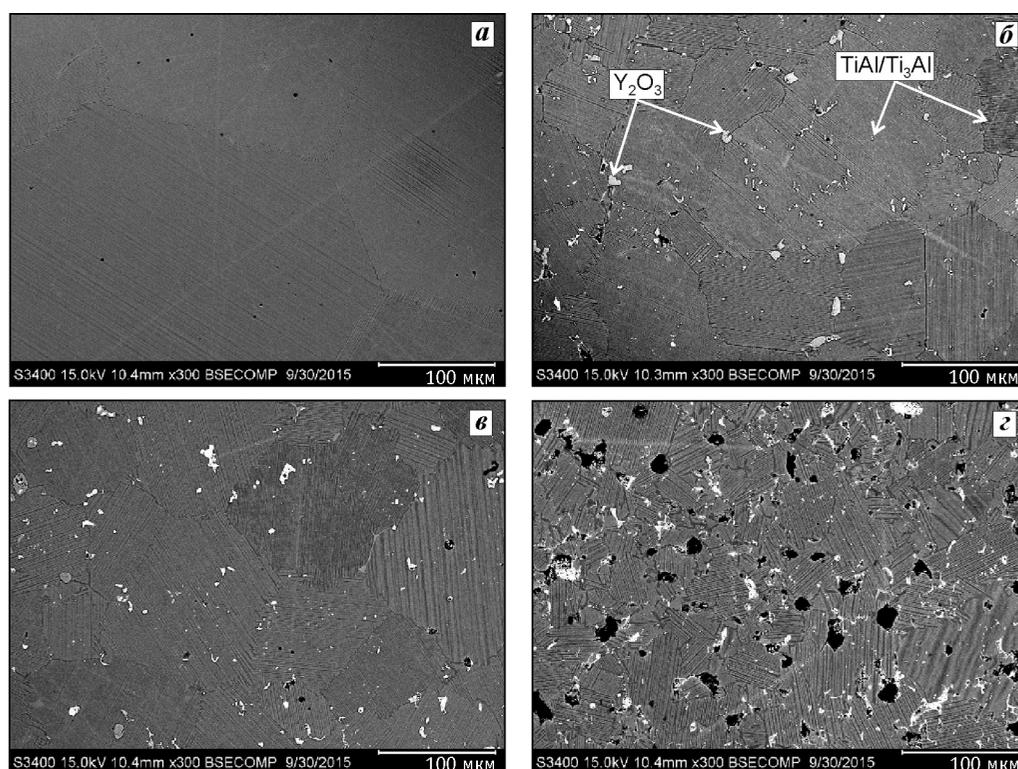
*а* — без обработки в ШВМ, *б—г* — с обработкой в ШВМ ( $\tau = 8$  ч)  
*а, б* — базовый сплав 4822; *в* — 4822 + 1,0об.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , *г* — 4822 + 1,5об.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$



**Рис. 7.** Микроструктура спеченных при 1300 °С ( $\tau = 2$  ч) образцов  
*a* – без обработки в ШВМ, *б–г* – с обработкой в ШВМ ( $\tau = 8$  ч)  
*a, б* – базовый сплав 4822; *в* – 4822 + 1,0об.%  $Y_2O_3$ , *г* – 4822 + 1,5об.%  $Y_2O_3$



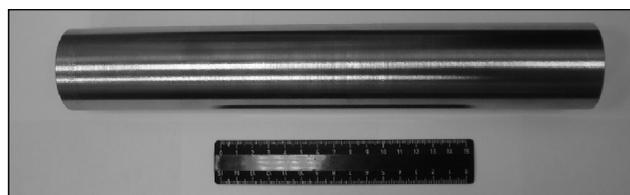
**Рис. 8.** Микроструктура спеченных при 1470 °С ( $\tau = 30$  мин) образцов  
*a* – без обработки в ШВМ, *б–г* – с обработкой в ШВМ ( $\tau = 8$  ч)  
*a, б* – базовый сплав 4822; *в* – 4822 + 1,0об.%  $Y_2O_3$ , *г* – 4822 + 1,5об.%  $Y_2O_3$



**Рис. 9.** Микроструктура спеченных при 1470 °С ( $\tau = 2$  ч) образцов  
*а, в, г* – обработка в ШВМ ( $\tau = 8$  ч), *б* – обработка в ПЦМ ( $\tau = 3$  мин)  
*а* – базовый сплав 4822; *б, в* – 4822 + 1,0об.% $Y_2O_3$ , *г* – 4822 + 1,5об.% $Y_2O_3$

ченные при 1470 °С образцы (см. рис. 8, 9) обладают lamellarной структурой, а по мере увеличения содержания добавки оксида иттрия до 1,5 об.% структура заметно измельчается, но при этом повышается пористость. Это связано с замедлением диффузионных процессов на границах зерен. Добавка  $Y_2O_3$  достаточно равномерно распределена по объему, хотя присутствуют отдельные скопления. С ростом времени выдержки от 30 мин до 2 ч пористость образцов значительно уменьшается. Максимальная относительная плотность (99,7–99,9) достигается на образцах без добавки и с введением 1 об.%  $Y_2O_3$ , спеченных при 1470 °С в течение 2 ч.

По оптимизированной технологии спекания,работанной на экспериментальных образцах, был



**Рис. 10.** Спеченный электрод из порошкового гидридно-кальциевого сплава 4822, полученный гидростатическим прессованием и вакуумным спеканием при 1470 °С

получен спеченный электрод длиной 600 мм и диаметром 60 мм (рис. 10) с пористостью менее 2 %, предназначенный для распыления на гранулы.

## Выводы

1. Найден оптимальный режим смешивания интерметаллидного гидридно-кальциевого порошка сплава 4822 с модифицирующей добавкой  $Y_2O_3$ , позволяющий получить равномерную смесь без существенного роста содержания газовых примесей.

2. Показано, что при давлении прессования ниже 1200 МПа брикеты из смеси с добавкой оксида иттрия 0–1,5 об.% имеют низкую механическую прочность и радиальные трещины. В интервале давлений 1200–1600 МПа относительная плотность линейно увеличивается и прессовки обладают достаточной прочностью для дальнейшей операции спекания.

3. С ростом содержания модифицирующей добавки  $Y_2O_3$  уплотняемость порошковой смеси 4822 +  $xY_2O_3$  в исследованном интервале давлений повышается.

4. Установлено, что добавка  $Y_2O_3$  приводит к модификации структуры спеченного сплава 4822 и

ухудшению уплотняемости при спекании, в связи с чем данную добавку необходимо вводить в количестве, не превышающем 1 об. %.

5. Изучена кинетика спекания порошковых смесей сплава 4822, модифицированных  $Y_2O_3$ . Показано, что спекание при температуре 1470 °С в течение 120 мин позволяет получить компактные образцы с остаточной пористостью на уровне 2 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.578.21.0040, проект RFMEFI57814X0040) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».*

## Литература

1. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла // Библиотечка литейщика. 2014. No. 9. С. 14–71.
2. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. N.Y.: Springer, Science & Business Media, 2009.
3. CompMechLab® Hi-Tech News. URL: <http://fea.ru/news/6109> (дата обращения 29.10.2015).
4. Логачева А.И., Сентюрин Ж.А., Логачев И.А. Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор) // Перспект. материалы. 2015. No. 4. С. 5–16.
5. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms // Int. Mater. Rev. 2012. Vol. 57 (3). P. 133–164.
6. Song B., Dong S., Zhang B., Liao H., Coddet C. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V // Mater. Design. 2012. Vol. 35. P. 120–125.
7. Song B., Dong S., Coddet P., Liao H., Coddet C. Fabrication and microstructure characterization of selective laser melted FeAl intermetallic parts // Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 206. P. 4704–4709.
8. Wang Z., Guana K., Gao M. The microstructure and mechanical properties of deposited-IN718 by selective laser melting // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 513. P. 518–523.
9. Angelo P.C., Subramanian R. Powder metallurgy / Science, Technology and Applications. New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd, 2008.
10. Donachie M.J., Donachie S.J. Superalloys: A Technical guide. Cleveland, OH: American Society for Metals, 2002.
11. Behúlová M., Mesárošová J., Grgač P. Analysis of the influence of the gas velocity, particle size and nucleation temperature on the thermal history and microstructure development in the tool steel during atomization // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 615. P. 217–223.
12. Yolton C.F., Froes F.H. Titanium powder metallurgy / Science, Technology and Applications. Oxford: Elsevier, 2015.
13. Neikov O., Naboychenko S., Mourachova I., Gopienko V., Frishberg I., Lotsko D. Handbook of non-ferrous metal powders / Technologies and Applications. Oxford: Elsevier, 2009.
14. Ahsan M.N., Pinkerton A.J., Moat R.J., Shackleton J. A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti–6Al–4V powders // Mater. Sci. Eng. 2011. Vol. 528. P. 7648–7657.
15. Ahsan M.N., Pinkerton A.J., Laiq A. A comparison of laser additive manufacturing using gas and plasma-atomized Ti–6Al–4V powders / Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping. London: Taylor & Francis Group, 2012.
16. Zhao X., Chen J., Lin X., Huang W. Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming Inconel 718 // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 478. P. 119–124.
17. Qi H., Azer M., Ritter A. Studies of standard heat treatment effects on microstructure and mechanical properties of laser net shape manufactured Inconel 718 // Metall. Mater. Trans. A. 2009. Vol. 40. P. 2410–2422.
18. Москвичев Ю.Л., Панин В.И., Агеев С.В. Гранульные композиты и эффективность их применения // Акт. Conf. 2011. No. 1 (70). С. 44–48.
19. Liu X., Gong K., Zhang Z., Tang L.Z. NiAl–Cr(Mo) biphasic eutectic crystal intermetallic compound modified by Ta: Пат. 100497700 (CN). 2007.
20. Касимцев А.В., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Маляров А.В., Зайцев А.А., Сентюрин Ж.А., Капланский Ю.Ю., Погоржев Ю.С., Левашов Е.А. Получение спеченного сплава на основе интерметаллида TiAl. Ч. 1. Гидридно-кальциевая технология получения и свойства порошкового сплава Ti–47Al–2Nb–2Cr // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 4. С. 63–68.
21. Liu C.T., Schneibel J.H., Maziasz P.J., Wright J.L., Easton D.S. Tensile properties and fracture toughness of TiAl alloys with controlled microstructures // Intermetallics. 1996. Vol. 4. P. 429–440.
22. Appel F., Oehring M., Wagner R. Novel design concepts for gamma-base titanium aluminate alloys // Intermetallics. 2000. No. 8. P. 1283–1312.
23. 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 // Adv. Eng. Mater. 2008. No. 10. P. 707–713.
24. Имаев В.М., Имаев Р.М., Оленева Т.И. Современное состояние исследований и перспективы развития технологий интерметаллидных  $\gamma$ -TiAl сплавов // Письма о материалах. 2011. Т. 1. No. 1. С. 25–31.
25. Деменок А.О., Ганеев А.А. Физико-химические методы выбора легирующих элементов для системы Al–Ti // Ползуновский альманах. 2011. No. 4. С. 10–13.

## References

1. *Dovbysh V.M., Zbednov P.V., Zlenko M.A.* Additivnye tekhnologii i izdeliya iz metalla [Additive technology and metal products]. *Bibliotekha liteishchika*. 2014. No. 9. P. 14–71.
2. *Gibson I., Rosen D.W., Stucker B.* Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. Science & Business Media. New York: Springer, 2009.
3. CompMechLab® Hi-Tech News. URL: <http://fea.ru/news/6109> (accessed: 29.10.2015).
4. *Logacheva A.I., Sentyurina Zh.A., Logachev I.A.* Additivnye tekhnologii proizvodstva otvetstvennykh izdelii iz metallov i spлавov (obzor) [Additive manufacturing technology of responsible products from metals and alloys (a review)]. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 4. P. 5–16.
5. *Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R.* Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms. *Int. Mater. Rev.* 2012. Vol. 57 (3). P. 133–164.
6. *Song B., Dong S., Zhang B., Liao H., Coddet C.* Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V. *Mater. Design*. 2012. Vol. 35. P. 120–125.
7. *Song B., Dong S., Coddet P., Liao H., Coddet C.* Fabrication and microstructure characterization of selective laser melted FeAl intermetallic parts. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 206. P. 4704–4709.
8. *Wang Z., Guana K., Gao M.* The microstructure and mechanical properties of deposited-IN718 by selective laser melting. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 513. P. 518–523.
9. *Angelo P.C., Subramanian R.* Powder metallurgy. Science, Technology and Applications. New Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd, 2008.
10. *Donachie M.J., Donachie S.J.* Superalloys: A Technical guide. Cleaveland, OH: American Society for Metals, 2002.
11. *Behúlová M., Mesárošová J., Grgáč P.* Analysis of the influence of the gas velocity, particle size and nucleation temperature on the thermal history and microstructure development in the tool steel during atomization. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 615. P. 217–223.
12. *Yolton C.F., Froes F.H.* Titanium powder metallurgy. Science, Technology and Applications. Oxford: Elsevier, 2015.
13. *Neikov O., Naboychenko S., Mourachova I., Gopienko V., Frishberg I., Lotsko D.* Handbook of non-ferrous metal powders. Technologies and Applications. Oxford: Elsevier, 2009.
14. *Ahsan M.N., Pinkerton A.J., Moat R.J., Shackleton J.* A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti–6Al–4V powders. *Mater. Sci. Eng.* 2011. Vol. 528. P. 7648–7657.
15. *Ahsan M.N., Pinkerton A.J., Laiq A.* A comparison of laser additive manufacturing using gas and plasma-atomized Ti–6Al–4V powders. *Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping*. London: Taylor & Francis Group, 2012.
16. *Zhao X., Chen J., Lin X., Huang W.* Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming Inconel 718. *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. Vol. 478. P. 119–124.
17. *Qi H., Azer M., Ritter A.* Studies of standard heat treatment effects on microstructure and mechanical properties of laser net shape manufactured Inconel 718. *Metall. Mater. Trans. A*. 2009. Vol. 40. P. 2410–2422.
18. *Moskvichev Yu.L., Panin V.I., Ageev S.V.* Granul'nye kompozity i effektivnost' ikh primeneniya [Granules composites and effectiveness of their performance]. *Actual Conference*. 2011. No. 1 (70). P. 44–48.
19. *Liu X., Gong K., Zhang Z., Tang L.Z.* NiAl–Cr(Mo) biphasic eutectic crystal intermetallic compound modified by Ta: Pat. 100497700 (CN). 2007.
20. *Kasimtsev A.V., Yudin S.N., Sviridova T.A., Malyarov A.V., Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Kaplanskii Yu.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A.* Poluchenie spechennogo splava na osnove intermetallida TiAl. Chast' 1. Gidridno-kal'tsiyevaya tekhnologiya polucheniya i svoystva poroshkovogo splava Ti–47Al–2Nb–2Cr [Producing a sintered alloy based on intermetallic compounds TiAl. Part 1: Calcium-hydride technology of obtaining and properties of powder alloy Ti–47Al–2Nb–2Cr]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 4. P. 63–68.
21. *Liu C.T., Schneibel J.H., Maziasz P.J., Wright J.L., Easton D.S.* Tensile properties and fracture toughness of TiAl alloys with controlled microstructures. *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. P. 429–440.
22. *Appel F., Oehring M., Wagner R.* Novel design concepts for gamma-base titanium aluminide alloys. *Intermetallics*. 2000. No. 8. P. 1283–1312.
23. *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. *Adv. Eng. Mater.* 2008. No. 10. P. 707–713.
24. *Imaev V.M., Imaev R.M., Oleneva T.I.* Sovremennoe sostoyanie issledovaniy i perspektivy razvitiya tekhnologii intermetallidnykh  $\gamma$ -TiAl spлавov [The current state of research and prospects for the development of technologies intermetallic  $\gamma$ -TiAl alloys]. *Pis'ma o materialakh*. 2011. Vol. 1. No. 1. P. 25–31.
25. *Demenov A.O., Ganeev A.A.* Fiziko-himicheskie metody vybora legiruyushchih elementov dlya sistemy Al–Ti [Physical and chemical methods of choice of the alloying elements for Al–Ti system]. *Polzunovskij al'manah*. 2011. No. 4. P. 10–13.