МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА / PHYSICAL METALLURGY AND HEAT TREATMENT

УДК 669.295:669.018.9 https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-54-65 Hаучная статья Research article



Влияние частичного замещения титана его гидридом на структуру и свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного методом горячего изостатического прессования CBC-порошка

Г.М. Марков¹, П.А. Логинов¹, Н.В. Швындина¹, Ф.А. Басков^{1,2}, Е.А. Левашов¹

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

² АО «Композит»

Россия, 141074, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4

Георгий Михайлович Марков (markov.sci@gmail.com)

Аннотация: В работе исследовано влияние частичного замещения титана его гидридом на микроструктуру и механические свойства сплава TNM-B1, полученного по технологии порошковой металлургии. Рассмотрено влияние соотношения Ti:TiH₂ в реакционной смеси и режимов термообработки на микроструктуру и механические свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃, полученного с использованием методов высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО), самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) и горячего изостатического прессования (ГИП). Установлено, что 10 %-ное замещение титана его гидридом в реакционных смесях позволяет уменьшить содержание кислорода в CBC-продуктах с 1 до 0,8 % благодаря созданию восстановительной атмосферы при разложении TiH₂ в волне горения. При соотношении Ti : TiH₂ = 90:10 достигнуты максимальные механические свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃; прочность при сжатии $\sigma_{0,2} = 1030\pm25$ МПа. Рост доли TiH₂ увеличивает содержание примесного кислорода, приводящего к образованию Al₂O₃, который снижает прочность и пластичность материала. За счет дополнительной термообработки сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ глобулярная структура преобразуется в частично ламеллярную, что приводит к увеличению $\sigma_{\rm B}$ на 50–300 МПа в зависимости от содержания TiH₂. Получаемый эффект обусловлен уменьшением среднего размера зерен и снижением подвижности дислокаций при деформации.

Ключевые слова: титановые сплавы, гидрид титана, порошковая металлургия, высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), горячее изостатическое прессование (ГИП), механические свойства.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект 0718-2020-0034).

Для цитирования: Марков Г.М., Логинов П.А., Швындина Н.В., Басков Ф.А., Левашов Е.А. Влияние частичного замещения титана его гидридом на структуру и свойства жаропрочного сплава TNM-B1, полученного методом горячего изостатического прессования CBC-порошка. Известия вузов. Цветная металлургия. 2023;29(6):54–65. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-54-65

Influence of partial titanium substitution by its hydride on structure and mechanical properties of TNM-B1 heat-resistant alloy, obtained by SHS powder hot isostatic pressing

G.M. Markov¹, P.A. Loginov¹, N.V. Shvyndina¹, F.A. Baskov^{1,2}, E.A. Levashov¹

¹ National University of Science and Technology "MISIS" 4 build. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

² JSC "Composite"

4 Pionerskaya Str., Moscow region, Korolev 141074, Russia

Georgy M. Markov (markov.sci@gmail.com)

Abstract: This paper investigates the influence of partial substitution of titanium by its hydride on the microstructure and mechanical properties of TNM-B1 alloy obtained by powder metallurgy technology. The impact of the Ti:TiH₂ ratio in the reaction mixture and heat treatment modes on the microstructure and mechanical properties of TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy, obtained using high-energy ball milling (HEBM), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), and hot isostatic pressing (HIP) methods, has been examined. It was observed that a 10 % substitution of titanium with its hydride in the reaction mixtures reduces the oxygen content in SHS products from 1 % to 0.8 % due to the generation of a reducing atmosphere during the decomposition of TiH₂ in the combustion wave. When the Ti : TiH₂ ratio is 90 : 10, highest mechanical properties of TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy were achieved: a compressive strength (σ_u) of 1200±15 MPa and a yield strength (YS) of 1030±25 MPa. An increase in the proportion of TiH₂ results in a higher content of oxygen impurity, leading to the formation of Al₂O₃, which reduces the strength and ductility of the material. With additional heat treatment of TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy, the globular structure transforms into a partially lamellar one, leading to an increase in σ_u by 50–300 MPa, depending on the TiH₂ content. This attributed to a decrease in the average grain size and a reduction in dislocation mobility during deformation.

Keywords: titanium alloys, titanium hydride, powder metallurgy, high energy machining (HEBM), self-propagating high temperature synthesis (SHS), hot isostatic pressing (HIP), mechanical properties.

Acknowledgments: This work received support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 0718-2020-0034).

For citation: Markov G.M., Loginov P.A., Shvyndina N.V., Baskov F.A., Levashov E.A. Influence of partial titanium substitution by its hydride on structure and mechanical properties of TNM-B1 heat-resistant alloy, obtained by SHS powder hot isostatic pressing. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy.* 2023;29(6):54–65. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-54-65

Введение

Жаропрочные сплавы на основе интерметаллидов TiAl/Ti₃Al представляют самостоятельный класс материалов, главной особенностью которых являются высокая прочность при повышенных температурах и жаростойкость. Такие сплавы используются в двигателестроении, где требуются материалы, способные длительное время выдерживать нагрузки в условиях высоких температур [1]. Благодаря низкой плотности (3,9—4,2 г/см³) они обладают более высокой удельной прочностью по сравнению с никелевыми суперсплавами. В совокупности с высоким сопротивлением ползучести это делает их перспективными для использования в качестве материала лопаток турбин низкого давления [2; 3]. Большинство промышленных сплавов на основе TiAl/Ti₃Al содержат от 43 до 48 ат.% алюминия. Оптимальная его концентрация зависит от содержания легирующих добавок, смещающих положение фазовых областей γ и α + γ на диаграмме Ti—Al. На текущий момент разработано несколько поколений сплавов на основе алюминидов титана [4]. К 1-му поколению относятся сплав Ti— 48Al—2Cr—2Nb, известный как GE4822, а также низколегированные аналоги Ti—47Al—2Cr—2Nb и Ti—48Al—2Cr—2Mn [4; 5]. Усложнение системы легирования при использовании V, Zr, W, Ta, Mn и других элементов привело к созданию сплавов 2-го поколения [6]. Сплавы 3-го поколения на данный момент являются самыми совершенными в семействе материалов на основе TiAl. Их особенностью является высокое содержание ниобия и молибдена, а также наличие бора, а основной структурной составляющей — эвтектоидные колонии $\alpha_2 + \gamma$ [7; 8].

Традиционными способами получения интерметаллидных сплавов на основе TiAl считаются литейные технологии, например вакуумное индукционное плавление [9]. Конкуренцию им составляют методы порошковой металлургии [10], к которым относятся аддитивные технологии, позволяющие изготавливать из порошка изделия со сложной геометрией [11], а также комбинация методов высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) элементных порошковых смесей, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего изостатического прессования (ГИП) [12-14]. Основными преимуществами последнего подхода являются получение материалов с гомогенной мелкозернистой структурой и подавление образования β-фазы, свойственной для высокониобиевых сплавов, которая при неоднородном распределении снижает сопротивление ползучести и высокотемпературную прочность [15].

В многокомпонентных сплавах характер распределения элементов может быть неравномерным из-за их слабой растворимости. Применение ВЭМО может решить данную проблему благодаря повышению однородности распределения элементов в реакционной смеси, а также увеличению реакционной способности шихты, что благоприятно влияет на степень превращения при СВС [14].

Процесс CBC может быть реализован в режиме послойного горения в результате локального теплового инициирования [16; 17] либо в режиме объемного горения (теплового взрыва) [6]. Этот метод широко применяется для получения интерметаллидных материалов, в том числе алюминидов титана [13; 18].

Особенностями процессов получения интерметаллидных сплавов методами порошковой металлургии являются повышенное содержание примесного кислорода и микроструктурная неоднородность. Это приводит к снижению высокотемпературных прочностных характеристик [19; 20]. Одним из решений данной проблемы может быть частичная замена металлического титана в порошковой реакционной смеси на его гидрид (TiH₂). Он легко измельчается в планетарной центробежной мельнице из-за высокой хрупкости [19], равномерно распределяется в виде отдельных нерастворимых в матрице частиц [20] и разлагается до металлического титана при относительно низких температурах (400-750 °C) [21]. Сплавы на основе TiAl с TiH₂ не получают по традиционной технологии литья, поскольку гидрид титана способствует активному порообразованию в ходе разложения и сопутствующему выделению газов. Однако в порошковой технологии, благодаря стадийности и гибкости режимов консолидации, применение TiH₂ представляет интерес. При этом важно определить оптимальное соотношение Ti : TiH₂ в реакционной смеси с точки зрения состава примесного кислорода, микроструктуры и механических свойств консолидированных и термообработанных образцов.

Целью данной работы являлось изучение влияния частичного замещения титана его гидридом на микроструктуру и механические свойства порошкового сплава TNM-B1.

Материалы и методы

Исходные материалы

В работе использовали следующие порошковые материалы отечественного производства:

- титан марки ПТОМ-1 (АО «Полема», размер частиц *d* = 40 мкм);
- порошок TiH₂, полученный гидрированием губчатого титана (ЗАО «Плазмотерм», *d* ~ 12 мкм);
- алюминий ПА-4 (АО «Полема», *d* ~ 10 мкм);
- ниобий НбП-3а (ООО «ГК «СММ», *d* < 40 мкм);
- молибден ПМ-99.95 (АО «Полема», *d* = 5 мкм);
- бор марки В-99А (ООО «НПК «ЕРМАКХИМ», *d* ~ 0,2 мкм);
- нанопорошок оксида иттрия (ЗАО «Плазмотерм», *d* ~ 20÷100 нм).

Данные компоненты зашихтовывали в соотношении, необходимом для получения известного сплава TNM-B1 3-го поколения на основе TiAl [13, 14] (далее в тексте он будет упоминаться как TNM-B1+1%Y₂O₃). Соотношение Ti : TiH₂ в смеси варьировали следующим образом (мас.%): 90 : 10; 80 : 20; 70 : 30 и 60 : 40.

Высокоэнергетическая механическая обработка

Порошковые смеси готовили в 2 этапа. На первом — порошки Ті, Ті H_2 , Nb, Mo, B и Y_2O_3 смешивали в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) Активатор-4М (ООО «Машиностроитель-

ный завод «Активатор», Россия) при частоте вращения барабанов 694 об/мин и продолжительности 10 мин. Соотношение масс материала и шаров составляло 1:15. Барабаны заполняли аргоном для защиты смеси от окисления. Далее в полученную после ВЭМО лигатуру Ti/TiH₂—Nb—Mo—B— Y_2O_3 добавляли алюминий и смешивали с помощью шаровой вращающейся мельницы в течение 2 ч, при этом соотношение масс компонентов смеси и размольных тел составило 1:10. Использование этого смесителя на втором этапе обусловлено необходимостью предотвращения окисления и налипания пластичного алюминия на стенки барабанов и размольные тела.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Брикетированные порошковые смеси после ВЭМО помещали в трубчатую печь путем проталкивания лодочки с брикетами в горячую зону, разогретую до 900 °С, для инициирования процесса СВС в режиме теплового взрыва в атмосфере аргона. После СВС проводили отжиг в печи продолжительностью 30 мин при той же температуре для гомогенизации химического состава продуктов синтеза. После спекания СВС-заготовки измельчали с помощью щековой дробилки и ПЦМ для получения порошка с размером частиц менее 100 мкм. Целевую фракцию выделяли с применением ситовой классификации.

Горячее изостатическое прессование

Полученный порошок консолидировали методом ГИП с использованием газостатического экструдера HIRP10/26—200 (ABRA AG, Швейцария). Предварительно формообразующие заготовки — цилиндрические титановые капсулы — отжигали в вакууме при t = 1030 °C в течение 1 ч для удаления газовых примесей. Процесс ГИП проводили при температуре 1250 °C и давлении 160 МПа с использованием аргона в качестве среды, передающей давление. Термообработку (TO) образцов, консолидированных методом ГИП, осуществляли в течение 2 ч при t = 1380 °C в вакуумной печи Термионик T1 (ООО «Термионика», Россия).

Методики исследований структуры и механических свойств

Порошковые материалы и компактные образцы исследовали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D2 PHASER («Bruker AXS GmbH», Германия) при Cu K_{α} -излучении в диапазоне углов дифракции 2 θ = 20°÷100° с экспозицией 0,6 с.

Микроструктуру порошковых и консолидированных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400 N («Hitachi», Япония), оснащенного приставкой NORAN для энергодисперсионного анализа. Содержание кислорода в смесях после каждой технологической операции измеряли методом сжигания материала в инертной атмосфере на приборе TC-600 («Leco», США) в соответствии с ASTM E1019-18. Механические испытания проводили по схеме одноосного сжатия на цилиндрических образцах (\emptyset 6 × 9,0 мм) со скоростью деформации ~0,001 с⁻¹ на универсальной испытательной машине LF-100 кН («Walter + Bai AG», Швейцария).

Результаты и их обсуждение

Высокоэнергетическая механическая обработка

На рис. 1 представлены микроструктуры порошков с различным соотношением Ti : TiH₂, полученных методом ВЭМО. Основу порошковых агломератов, сформированных в процессе обработки за счет протекания процессов интенсивной пластической деформации, составляют титан и его гидрид. Основные компоненты располагаются в виде чередующихся слоев толщиной до 3 мкм (рис. 1, ∂). С ростом содержания TiH₂ увеличивается степень их агломерации в крупные частицы. Легирующие компоненты Nb и Mo равномерно распределены внутри частиц в виде тонких прослоек, что позволит увеличить скорость их растворения в матрице на основе γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al в процессе CBC [13].

На рентгенограммах, снятых с лигатуры сразу после ВЭМО, присутствуют только пики фаз, соответствующие исходным порошковым материалам α -Ti, TiH₂, Nb и Mo (рис. 2). Интенсивность пиков TiH₂ увеличивается пропорционально доле гидрида в лигатуре, что указывает на его сохранение в процессе ВЭМО и отсутствие разложения на металлический титан и водород. Ниобий и молибден, имеющие ОЦК-тип решетки с пространственной группой *Im3m*, представлены в гранулах в виде самостоятельных фаз, что можно объяснить слабой растворимостью этих компонентов в титане (ГПУ-решетка) из-за различий в кристаллическом строении, а также высокой твердости и низкой пластичности.

Известия вузов. Цветная металлургия • 2023 • Т. 29 • № 6 • С. 54-65

Марков Г.М., Логинов П.А., Швындина Н.В. и др. Влияние частичного замещения титана его гидридом на структуру и свойства...



Рис. 1. Структура порошковых частиц Ті/ТіН₂–Nb–Mo–B–Y₂O₃ после ВЭМО ТіН₂, мас.%: 10 (*a*), 20 (*б*), 30 (*в*), 40 (*е*, *д*)

Fig. 1. Structure of Ti/TiH₂-Nb-Mo-B-Y₂O₃ powder particles after HEBM TiH₂, wt.%: 10 (*a*), 20 (δ), 30 (*b*), 40 (ϵ , ∂)



Рис. 2. Рентгенограммы лигатур Ті/ТіН₂–Nb–Mo–B–Y₂O₃ после ВЭМО (на основе материалов, опубликованных в работе [13])

Fig. 2. *X*-ray diffraction patterns of $Ti/TiH_2-Nb-Mo-B-Y_2O_3$ powders after HEBM (0%TiH₂ XRD pattern based on the data published in [13])

Исследование продуктов синтеза и их консолидация методом горячего изостатического прессования

После дошихтовки лигатур Ti/TiH₂—Nb—Mo— В—Y₂O₃ алюминием и проведения синтезов в режиме теплового взрыва были получены CBC-спеки и исследованы их микроструктура и фазовый состав. Выявлено, что образцы после CBC обладают однородной микроструктурой с локальными участками, обогащенными легирующими компонентами Nb и Mo, как показано на рис. 3. Непрореагировавших частиц Ti и Al не обнаружено. С увеличением концентрации TiH₂ в исходной смеси наблюдается уменьшение размера зерен в продуктах синтеза, что вызвано интенсивным выделением водорода и, как следствие, нарушением целостности брикетов и большей пористостью CBC-спека.

Согласно данным РФА (рис. 4) полученный СВС-порошок состоит из 78 % γ -TiAl (*P*4/*mmm*), 19 % α_2 -Ti₃Al (*P*63/*mmc*) и 3 % твердого раствора (Nb) (*Im*-3*m*). Отсутствие пиков TiH₂ свидетельствует о том, что в процессе CBC данная фаза

полностью разложилась, а сформировавшийся металлический титан прореагировал с алюминием. Образование фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al протекает по механизму реакционной диффузии. На начальном этапе происходит плавление алюминия, который расплавляется и растекается по поверхности титана, что сопровождается формированием фазы TiAl₃. По мере исчезновения жидкой фазы и активации диффузионного взаимодействия между



Рис. 3. Структура СВС-спеков, полученных из реакционных смесей с добавлением TiH₂ TiH₂, мас.%: 10 (*a*), 20 (*b*), 30 (*b*), 40 (*c*)

Fig. 3. SHS-sintered samples' structure after the addition of TiH₂ to the reaction mixtures TiH₂, wt.%: 10 (*a*), 20 (*b*), 30 (*b*), 40 (*c*)



Рис. 4. Рентгенограммы сплава с различным содержанием TiH_2 после CBC, ГИП и ГИП + TO **Fig. 4.** *X*-ray diffraction patterns of alloy with varying TiH_2 content after SHS, HIP and HIP + HT

Марков Г.М., Логинов П.А., Швындина Н.В. и др. Влияние частичного замещения титана его гидридом на структуру и свойства...



Рис. 5. Структура сплава TNM-B1+1% Y_2O_3 с 10 % TiH₂ после ГИП (*a*) и ГИП + TO (δ) Fig. 5. Structure of the TNM-B1+1% Y_2O_3 alloy with 10% TiH₂ after HIP (*a*) and HIP + HT (δ)

Ті и ТіAl₃ образуются интерметаллиды по схеме TiAl₂ \rightarrow TiAl \rightarrow Ti₃Al [24—26]. Полученные методом CBC порошковые частицы обладают микроградиентной структурой на основе фаз α_2 -Ti₃Al и γ -TiAl (см. рис. 3).

Компактные образцы сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ были получены методом ГИП. Для формирования ламеллярной микроструктуры сплавы после ГИП дополнительно подвергали ТО. Полученные микроструктуры сплава приведены на рис. 5. Для образца после ГИП характерна мелкозернистая глобулярная структура, унаследованная из CBC-порошков, с основными структурными составляющими в виде фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al. На СЭМ-изображениях можно также обнаружить мелкие частицы оксида алюминия, однако их концентрация в сплаве с 10 % TiH₂ незначительна. На рентгенограммах видно, что интенсивность пиков, соответствующих фазе Al₂O₃, растет в образцах с добавлением 20 % TiH₂ и выше.

Термообработка сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ позволила трансформировать его структуру из глобулярной в частично ламеллярную. В процессе нагрева до 1380 °С сплав переходит из двухфазной области ($\alpha + \gamma$) фазовой диаграммы в однофазную (α -Ti), где фаза γ -TiAl растворяется и насыщается алюминием. При охлаждении сплава ниже температуры эвтектоидного превращения α -фаза распадается на чередующиеся дисперсные ламели γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al, объединенные в колонии, между которыми остается небольшая часть равноосных зерен фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al.

Структура и механические свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП и ГИП + ТО

Микроструктуры образцов сплава TNM-B1+ +1%Y₂O₃ после ГИП и ГИП + ТО, отличающихся содержанием TiH₂ в исходных порошках, приведены на рис. 6. Сплавы характеризуются наличием фаз γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al с равноосным и ламеллярным строениями соответственно, а также небольшим количеством дисперсных частиц твердого раствора (Nb, Mo). С увеличением количества TiH₂ в исходных порошковых смесях наблюдается тенденция к появлению и росту содержания Al₂O₃, представленного в виде дисперсных частиц, располагающихся по границам крупных зерен γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al.

Для установления причин образования Al_2O_3 в составах с высокой концентрацией TiH_2 в качестве прекурсора были проанализированы содержания кислорода и азота после каждой технологической операции (ВЭМО, СВС и ГИП). В качестве контрольных образцов в данном эксперименте использовались порошковые смеси, СВС-продукты и консолидированные образцы, при получении которых в качестве исходного материала применяли только металлический титан.

Установлено, что концентрация кислорода после ВЭМО слабо зависит от содержания TiH₂ и составляет 0,67, 0,57, 0,59, 0,68 и 0,65 %, а концентрация азота — 0,049, 0,039, 0,043, 0,046 и 0,052 % для составов с 0, 10, 20, 30 и 40 % TiH₂ соответственно. Наибольший прирост примесного кислорода зафиксирован на стадии CBC — от 0,8 до 2,8 % (рис. 7). Далее после ГИП количество газовых примесей практически не изменилось.

С точки зрения химической чистоты сплавов оптимальным соотношением $Ti:TiH_2$ является 90:10 (рис. 7). Экстремальный характер зависимости содержания примесного кислорода от количества TiH_2 в исходной шихте может объясняться двумя конкурирующими факторами. С одной стороны, наличие в шихте TiH_2 обеспечивает локальное создание восстановительной атмосферы благодаря выделению водорода в процессе

Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 2023 • Vol. 29 • No. 6 • P. 54-65

Markov G.M., Loginov P.A., Shvyndina N.V. et al. Influence of partial titanium substitution by its hydride on structure and mechanical...



Рис. 6. Структура сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП (*a*) и ГИП + TO (*б*) **Fig. 6.** Structure of the TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy after HIP (*a*) and HIP + HT (*б*)

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

Влияние содержания TiH₂ в реакционных смесях на механические свойства сплавов после ГИП и ГИП + ТО оценивали по диаграммам де-

формации «истинное напряжение сжатия — логарифмическая деформация» (рис. 8). Результаты испытаний (см. таблицу) показали, что максимальным уровнем прочностных свойств обладал сплав, при изготовлении которого соотношение Ti: TiH₂ составляло 90: 10: $\sigma_{\rm B} = 1200\pm15$ МПа и $\sigma_{0,2} = 1030\pm25$ МПа. Снижение прочности и хрупкий характер разрушения образцов с более высоким



Рис. 7. Содержание примесного кислорода в сплаве TNM-B1+1% Y_2O_3 с различным соотношением Ti : TiH₂ после ВЭМО, СВС и ГИП

Fig. 7. Content of oxygen impurity in the TNM-B1+1%Y₂O₃ alloy with Ti : TiH₂ varying ratios after HEBM, SHS, and HIP



Рис. 8. Диаграммы логарифмической деформации при сжатии для полученного из CBC-порошков сплава TNM-BI+1%Y₂O₃ после ГИП (*a*) и ГИП + ТО (*б*)

Fig. 8. Stress-strain diagrams for the TNM-B1+1% Y_2O_3 alloy obtained from SHS powders after HIP (*a*) and HIP + HT (δ)

Mechanical properties of the TNM-B1+1% Y_2O_3 alloy compact samples following HIP and HIP + HT

Обработка	Содержание ТіН ₂ , мас.%	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	ε, %
гип	10	1200±15	1030±25	0,010
	20	1053 ± 50	953±20	0,009
	30	830±45	_	0,007
	40	742±32	_	0,006
ГИП + ТО	10	1253±15	1090±30	0,010
	20	1122±55	988±25	0,009
	30	1165±58	995±15	0,010
	40	630±25	_	0,005

содержанием TiH_2 вызван разупрочняющим действием частиц Al_2O_3 .

В сплавах TNM-B1+1%Y₂O₃ после ГИП + ТО наблюдается рост прочности и сопротивления пластической деформации. Это обусловлено особенностями микроструктуры. Благодаря частично ламеллярному характеру строения средний размер зерен и ламелей внутри колоний уменьшается с 2,5 до 0,3 мкм, что приводит к уменьшению средней длины свободного пробега дислокаций при деформации. В этом случае самой высокой прочностью также характеризовался сплав, в котором титан на 10 % был замещен его гидридом: $\sigma_{\rm B} = 1253 \pm 15$ МПа и $\sigma_{0,2} = 1090 \pm 30$ МПа.

Исследованные сплавы TNM-B1+1%Y₂O₃ с глобулярной и частично ламеллярной микроструктурами по уровню прочности превосходили как классический сплав 4822 [2], так и более сложнолегированные аналоги Ti—46A1—4Nb—1Mo и Ti—45A1—8,5Nb—0,2W—0,2B [27; 28].

Выводы

1. Исследовано влияние соотношения Ti : TiH₂ в реакционной смеси, а также термообработки на микроструктуру и механические свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃, полученного с использованием методов ВЭМО, CBC и ГИП. 10 %-ное замещение титана его гидридом в реакционных смесях позволило уменьшить содержание кислорода в CBC-продуктах с 1,0 до 0,8 %, что объясняется созданием восстановительной атмосферы при разложении TiH₂ в волне горения.

2. При соотношении Ti : TiH₂ = 90 : 10 достигаются максимальные прочностные свойства сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ при сжатии: $\sigma_{\rm B}$ = 1200±15 МПа и $\sigma_{0,2}$ = 1030±25 МПа. Однако с ростом доли TiH₂ растет содержание примесного кислорода, что приводит к образованию Al₂O₃, снижающего прочность и пластичность материала.

3. Термообработка ГИП-образцов из сплава TNM-B1+1%Y₂O₃ преобразует глобулярную структуру сплава в частично ламеллярную, что увеличило $\sigma_{\rm B}$ на 50—300 МПа в зависимости от содержания TiH₂. Данный эффект обусловлен уменьшением среднего размера зерен и снижением подвижности дислокаций при деформации.

Список литературы/References

- Burtscher M., Klein T., Lindemann J., Lehmann O., Fellmann H., Güther V., Clemens H., Mayer S. An advanced TiAl alloy for high-performance racing applications. *Materials*. 2020;13(21):4720. https://doi.org/10.3390/ma13214720
- Зайцев А.А., Капланский Ю.Ю., Сентюрина 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 ТіАІ. Ч. 2. Исследование процессов формования и спекания. Известия вузов. Цветная металлургия. 2016;(1):50-62.

https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-1-50-62

Zaitsev A.A., Kaplanskii Y.Y., Sentyurina Z.A., Levashov E.A., Kasimtsev A.V., Pogozhev Y.S., Yudin S.N., Sviridova T.A., Malyarov A.V. Production of a sintered alloy based on the TiAl intermetallic compound: Pt. 2. Investigation into forming and sintering processes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2016;57:113–123. https://doi.org/10.3103/S1067821216020139

Касимцев А.В., Юдин С.Н., Свиридова Т.А., Маляров А.В., Зайцев А.А., Сентюрина Ж.А., Капланский Ю.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А. Получение спеченного сплава на основе интерметаллида TiAl. Ч. 1. Гидридно-кальциевая технология получения порошкового сплава Ti—47A1—2Nb—2Cr и его свойства. Известия вузов. Цветная металлургия. 2015;(4):63—68.

https://doi.org /10.17073/0021-3438-2015-4-63-68

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. Production of a sintered alloy based on the TiAl intermetallic compound. Pt. 1: Calcium-hydride fabrication technology of the Ti-47Al-2Nb-2Cr powder alloy and its properties. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*. 2015;56:548-554. https://doi.org/10.3103/S1067821215050065

4. Bewlay B.P., Nag S., Suzuki A., Weimer M.J. TiAl alloys in commercial aircraft engines. *Materials at High Temper-atures*. 2016;33(4-5):549–559.

https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1183068

 Rittinghaus S.K., Zielinski J. Influence of process conditions on the local solidification and microstructure during laser metal deposition of an intermetallic TiAl alloy (GE4822). *Metallurgical and Materials Transactions: A*. 2021;52:1106–1116.

https://doi.org/10.1007/s11661-021-06139-2

- Ostrovskaya O., Badini C., Deambrosis S.M., Miorin E., Biamino S., Padovano E. Protection from oxidation of second and third generation TiAl intermetallic alloys by magnetron sputtering deposition of a TiAl/TiAlN coating. *Materials & Design*. 2021;208:109905. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109905
- Abdoshahi N., Dehghani M., Hatzenbichler L., Spoerk-Erdely P., Ruban A.V., Musi M., Mayer S., Spitaler J., Holec D. Structural stability and mechanical properties of TiAl + Mo alloys: A comprehensive ab initio study. *Acta Materialia*. 2021; 221:117427.

https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117427

 Полькин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана. *Технология легких* сплавов. 2010;2:5—15. https://cyberleninka.ru/article/n/ intermetallidy-na-osnove-titana-1 (дата обращения 28.09.2023)

Pol'kin I.S., Grebenyuk O.N., Salenkov V.S. Intermetallic compounds based on titanium. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 2010;2:5–15. (In Russ.).

 Kamyshnykova K., Lapin J. Vacuum induction melting and solidification of TiAl-based alloy in graphite crucibles. *Vacuum*. 2018;154:218–226.
 https://doi.org/10.1016/j.angurga.2018.05.017

https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.05.017

- Siheng G., Xianjuan D., Xuan X., Yong X. Effect of ball milling speed and sintering temperature on microstructure and properties of TiAl alloy prepared by powder metallurgy. *Procedia Manufacturing*. 2020;50:355–361. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.08.066
- Knörlein J., Franke M.M., Schloffer M., Berger T., Körner C. Microstructure and mechanical properties of additively manufactured γ-TiAl with dual microstructure. *Intermetallics*. 2023;161:107978. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107978

Wu X. Review of alloy and process development of TiAl alloys. *Intermetallics*. 2006;14(10-11):1114–1122.

https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.10.019
13. Loginov P.A., Kaplanskii Y.Y., Markov G.M., Patsera E.I., Vorotilo K.V., Korotitskiy A.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Structural and mechanical properties of Ti—Al—Nb—Mo—B alloy produced from the SHS powder subjected to high-energy ball milling. *Materials Science and Engineering: A.* 2021;814:141153. https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141153

- Taguchi K., Ayada M., Ishihara K.N., Shingu P.H. Nearnet shape processing of TiAl intermetallic compounds via pseudoHIP-SHS route. *Intermetallics*. 1995;3(2):91–98. https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)92673-N
- Aguilar J., Schievenbusch A., Kättlitz O. Investment casting technology for production of TiAl low pressure turbine blades—Process engineering and parameter analysis. *Intermetallics*. 2011;19(6):757–761. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.014
- Lagos M.A., Agote I. SPS synthesis and consolidation of TiAl alloys from elemental powders: Microstructure evolution. *Intermetallics*. 2013;36:51–56.

https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.01.006

 Бусурина М.Л., Умаров Л.М., Ковалев И.Д., Сачкова Н.В., Бусурин С.М., Вадченко С.Г., Сычев А.Е. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ті—Al—Nb в режиме теплового взрыва. Физика горения и взрыва. 2016;52(6):44—50.

https://doi.org/10.1134/S0010508216060058

Busurina M.L., Umarov L.M., Kovalev I.D., Sachkova N.V., Busurin S.M., Vadchenko S.G., Sychev A.E. Features of structure and phase formation in the Ti—A1—Nb system in the thermal explosion mode. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2016;52(6): 659—664. https://doi.org/10.15372/FGV20160605

 Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Combustion behavior of nanocomposite energetic materials. *Energetic Nanomaterials*. 2016;163–192.

https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802710-3.00008-8

Rak Z.S., Walter J. Porous titanium foil by tape casting technique. *Journal of materials processing technology*. 2006;175(1-3):358–363.
 https://doi.org/10.1016/j.imatprotec.2005.04.066

https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.04.066

 Bidaux J.E., García-Gómez J., Hamdan H., Zufferey D., Rodríguez-Arbaizar M., Girard H., Carreno-Morelli E. Tape casting of porous titanium thin sheets from titanium hydride. In: *Proceedings of the Euro PM2011 Congress* & *Exhibition*. (Barcelona, Spain. 9–12 October 2011). 2011. P. 2.

- Samal S., Cho S., Park D.W., Kim H. Thermal characterization of titanium hydride in thermal oxidation process. *Thermochimica Acta*. 2012;542:46—51. https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.02.010
- Peillon N., Fruhauf J.B., Gourdet S., Feraille J., Saunier S., Desrayaud C. Effect of TiH₂ in the preparation of MMC Ti based with TiC reinforcement. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015; 619:157–164. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.014
- Azevedo C.R.F., Rodrigues D., Neto F.B. Ti—Al—V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation-dehydrogenation (HDH) process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2003;353(1-2):217–227.

https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01297-5

- Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Бодян А.Г., Левашов Е.А. Получение субмикронного порошка на основе TiAlврежиме теплового взрыва. Цветные металлы. 2017;2:68—73. https://doi.org/10.17580/tsm.2017.02.11 Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Bodyan A.G., Levashov E.A. Preparation of submicron TiAl-based powder in thermal explosion mode. *Tsvetnye metally*. 2017;2:68—73. (In Russ.). https://doi.org/10.17580/tsm.2017.02.11
- 25. Xu W.C., Huang K., Wu S.F., Zong Y.Y., Shan D.B. Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of β-containing TiAl alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017;27(4):820–828. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60094-3
- 26. Pan Y., Lu X., Liu C., Hui T., Zhang C., Qu X. Sintering densification, microstructure and mechanical properties of Sn-doped high Nb-containing TiAl alloys fabricated by pressureless sintering. *Intermetallics*. 2020;125:106891. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106891
- 27. Li Z., Luo L., Su Y., Wang B., Wang L., Liu T., Yao M., Liu C., Guo J., Fu H. A high-withdrawing-rate method to control the orientation of $(\gamma + \alpha_2)$ lamellar structure in a β -solidifying γ -TiAl-based alloy. *Materials Science and Engineering: A.* 2020;857:144078.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144078

 Qiang F., Kou H., Tang B., Song L., Li J. Effect of cooling rate on microstructure evolution of Ti-45Al-8.5-Nb0.2-W0.2-B0.02-Y alloy during multi-step heat treatment. *Materials Characterization*. 2018;145:210-217. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.031

Информация об авторах

Георгий Михайлович Марков — мл. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» научно-учебного центра (НУЦ) СВС, МИСИС– ИСМАН, Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС». https://orcid.org/0000-0001-7285-7888 E-mail: markov.sci@gmail.com

Павел Александрович Логинов – к.т.н., ст. науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН. https://orcid.org/0000-0003-2505-2918 E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Наталия Владимировна Швындина – вед. инженер НУЦ СВС, МИСИС-ИСМАН. https://orcid.org/0000-0002-4662-544X E-mail: natali19-03@list.ru

Федор Алексеевич Басков – к.т.н., науч. сотрудник лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН, начальник сектора АО «Композит».

https://orcid.org/0000-0001-6238-4378 E-mail: baskov_fa@mail.ru

Евгений Александрович Левашов – д.т.н., проф., академик РАЕН, академик Всемирной академии керамики, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСИС», директор НУЦ СВС, МИСИС–ИСМАН.

https://orcid.org/0000-0002-0623-0013 E-mail: levashov@shs.misis.ru

Information about the authors

Georgy M. Markov – Junior Research Scientist of the "In situ Diagnostics of Structural Transformations" Laboratory of Scientific Educational Center of Self Propagating High-Temperature Synthesis (SEC SHS), MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology (NUST) "MISIS".

https://orcid.org/0000-0001-7285-7888 E-mail: markov.sci@gmail.com

Pavel A. Loginov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Research Scientist of the "In situ Diagnostics of Structural Transformations" Laboratory of SEC SHS, MISIS–ISMAN. https://orcid.org/0000-0003-2505-2918 E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru

Nataliya V. Shvyndina – Leading Engineer of SEC SHS, MISIS–ISMAN. https://orcid.org/0000-0002-4662-544X

E-mail: natali19-03@list.ru

Fedor A. Baskov – Cand. Sci. (Eng.), Research Scientist of the "In situ Diagnostics of Structural Transformations" Laboratory of SEC SHS, MISIS–ISMAN, Head of Sector, JSC "Composit".

https://orcid.org/0000-0001-6238-4378 E-mail: baskov fa@mail.ru

Evgeny A. Levashov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Full Member of Russian Academy of Natural Science, Head of Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, NUST "MISIS", Head of SEC SHS, MISIS–ISMAN. https://orcid.org/0000-0002-0623-0013 E-mail: levashov@shs.misis.ru

Вклад авторов

Г.М. Марков — определение цели работы, подготовка исходных материалов, проведение экспериментов, написание текста статьи.

П.А. Логинов – определение цели работы, участие в обсуждении результатов, проведение обзора и редактирование статьи.

Н.В. Швындина – проведение микроскопических исследований, участие в обсуждении результатов.

Ф.А. Басков – проведение компактирования образцов, участие в обсуждении результатов.

Е.А. Левашов – концептуализация и проверка статьи, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

Georgy M. Markov – formulated the research purpose, prepared initial materials, conducted experiments, and wrote the manuscript.

Pavel A. Loginov– formulated the research purpose, participated in result discussions, and reviewed and edited the article.

Natalia V. Shvyndina – conducted microscopy examinations and participated in result discussions.

Fedor A. Baskov – carried out sample compaction and participated in result discussions.

Evgeniy A. Levashov – contributed to the conceptualization and supervised the article, participated in result discussions.

Статья поступила в редакцию 28.09.2023, доработана 11.10.2023, подписана в печать 13.10.2023 The article was submitted 28.09.2023, revised 11.10.2023, accepted for publication 13.10.2023