

УДК 669.017:536.421

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО ПОРОШКА ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ti, ПОЛУЧЕННОГО PREP МЕТОДОМ

© 2024 г. А. В. Шульга*

Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: avshulga@mephi.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024 г.

После доработки 17.07.2024 г.

Принята к публикации 19.07.2024 г.

Проведено многоуровневое исследование структуры сферических частиц (гранул) быстро закаленного порошка жаропрочного ($\alpha + \beta$) сплава на основе титана, полученного PREP методом, который использовался в дальнейшем для изготовления изделий по PM HIP технологии. Методы металлографии, SEM, EDX, OIM использовались для изучения структуры гранул различного размера. Выявлено влияние размера гранул и вакуумной термообработки при температурах в областях ($\alpha + \beta$)- и β -фазы на закономерности формирования микроструктуры гранул. Дендритная микроструктура зерен метастабильной β -фазы обнаружена в частицах (гранулах) исходного быстро закаленного PREP-порошка. Дендритная сегрегация легирующих элементов выявлена отчетливо в более крупных частицах, в частности для Mo. В более мелких частицах наблюдалось образование более высокодисперсной структуры. Определено влияние уменьшения размера гранул на снижение размерного параметра дендритной структуры (SDAS). Построена схематическая ТТТ диаграмма фазовых превращений в исследованном сплаве, включая кристаллизацию, мартенситное превращение и $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$ -нормальное диффузионное превращение.

Ключевые слова: жаропрочный $\alpha + \beta$ сплав на основе титана, быстро закаленный PREP-порошок, PM HIP-технология, дендритная структура, сегрегация легирующих элементов, размерный параметр дендритной структуры (SDAS)

DOI: 10.56304/S2079562924060381

1. ВВЕДЕНИЕ

Технология PM HIP жаропрочных сплавов на основе титана, использующая HIP консолидацию сферических быстро закаленных PREP порошков, приводит к высокой степени однородности состава и высокодисперсной структуре, что обеспечивает преимущества механических свойств и возможность изготовления практически точной формы и размеров, особенно эффективного для изделий сложной формы, по сравнению с традиционной технологией выплавки слитков и последующей обработки. Жаропрочные ($\alpha + \beta$) сплавы на основе титана являются многокомпонентными сплавами с набором легирующих элементов и представляют собой сложные сплавы, разработанные современным материаловедением [1–8].

Жаропрочный титановый сплав VT25U является сложнотитановым сплавом на основе Ti, который согласно классификации титановых сплавов по структуре, относится к двухфазным $\alpha + \beta$ сплавам. Сплавы на основе титана этой группы широко используются в аэрокосмической области, а

наиболее известным и распространенным $\alpha + \beta$ сплавом является сплав Ti–6Al–4V.

Механизм упрочнения двухфазных титановых сплавов согласно современному материаловедению определяется составом (легированием α и β фаз), дисперсностью и морфологией α , β фаз и соотношением их количества. Температура полиморфного превращения Ti, характеризующая превращение кристаллической решетки металла $\alpha \leftrightarrow \beta$ (низкотемпературная α НСР фаза и β ВСС высокотемпературная фаза) составляет 882°C. Легирование титановых сплавов осуществляется с учетом влияния легирующих элементов на температуру полиморфного превращения и таким образом определяет класс (группу) сплавов на основе титана. Существует эмпирическое соотношение для приблизительной оценки температуры полиморфного превращения от состава многокомпонентных α -, псевдо- α - и $\alpha + \beta$ -титановых сплавов.

Для сплава VT25U, согласно бинарным диаграммам состояния систем Ti–Me (binary phase diagrams), повышают температуру полиморфного

превращения, расширяют область существования α -фазы Al, C, O, N и, следовательно, они относятся к α -стабилизаторам; Mo-, изоморфный β -стабилизатор, понижает температуру полиморфного превращения и расширяет температурную область существования β -фазы. Эвтектоидообразующими β -стабилизаторами являются Fe, W, Si, H. Обычно β -стабилизаторы повышают прочность, жаропрочность и термическую стабильность, несколько понижая пластичность титановых сплавов. Дополнительное упрочнение обеих фаз обеспечивают так называемые “нейтральные упрочнители” (олово, цирконий). Микролегирование элементами внедрения (кислород, азот, углерод) целесообразно для повышения жаропрочности, однако, повышенное их содержание приводит к хладноломкости сплавов [1, 9].

Применение сложного многокомпонентного легирования обеспечивает формирование двухфазной $\alpha + \beta$ структуры в сплавах этой группы до высоких температур. Для сплава VT25U согласно экспериментальным результатам температура полиморфного превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$ составляет $\sim 1010^\circ\text{C}$.

Практика термической обработки, согласно основам физического материаловедения и теории термической обработки, основана на использовании ТТТ (CCT) диаграмм по кинетике фазовых превращений в сплаве.

Замечание: аббревиатура ТТТ правильно определяется как Transformation—Temperature—Time, а не Time—Temperature—Transformation (см. [10]), поскольку первоначально рассматривается превращение, представляющее практический интерес, затем выбирается температура, и далее по диаграмме определяется необходимое время для получения заданной равновесной или неравновесной (метастабильной) структуры.

Особо важным параметром ТТТ диаграммы является критическая скорость охлаждения, при которой подавляется протекание нормального диффузионного фазового превращения при термообработке сплава и, которая определяется, как касательная к “носу” С-кривой фазового превращения.

При термообработке с нагревом выше температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения, т.е. в β области возможно образование метастабильных фаз, в частности мартенситных α' , α'' фаз [11–13], которые при последующем старении распадаются с образованием стабильных α - и β -фаз, количество и дисперсность которых определяют получаемые механические свойства.

В данной работе на основе выявления закономерностей формирования структуры быстрозакаленного порошка жаропрочного сплава на основе Ti, полученного PREP методом, построена полная схематическая ТТТ диаграмма с учетом протекания выявленных фазовых превращений. В отличие от ТТТ диаграмм, применяемых в тради-

ционной термической обработке в твердом состоянии, при атомизации расплава PREP методом реализуется быстрая закалка расплава при более высоких температурах нагрева и существенно более высоких скоростях охлаждения при получении быстрозакаленных PREP порошков.

Быстрозакаленные порошки, используемые для PM HIP и аддитивных технологий получения изделий из сплавов на основе Ti, благодаря высоким скоростям охлаждения расплава в процессе атомизации, могут, очевидно, обеспечить улучшение структуры и механических свойств жаропрочных сплавов на основе Ti [1, 3]. Технология PREP изготовления быстрозакаленных порошков жаропрочных сплавов на основе Ti рассматривается также как метод получения сферических порошков для аддитивных технологий, поскольку, в частности, имеет преимущества перед методом атомизации инертным газом по сферичности и фракционному составу порошка. Для изучения совершенства кристаллической структуры частиц порошка, размеров зерен, субзерен, разориентации от точки к точке в качестве параметра искажения микроструктуры используется метод ОИМ.

Закономерности формирования микроструктуры быстрозакаленных частиц PREP порошка (гранул) жаропрочного сплава на основе Ti важны для оптимизации технологии PM HIP, в частности, производства дисков компрессора, а также для аддитивных технологий [14, 15]. Они особенно важны для лучшего понимания основ физического материаловедения сплавов на основе Ti, полученных методом PREP, который в настоящее время рассматриваются как основной метод получения сферических частиц быстрозакаленных порошков металлов и сплавов в Российской Федерации и определил, по сути, развитие отечественной металлургии гранул.

Особенности микроструктуры и распределения легирующих элементов в быстрозакаленных гранулах и после вакуумной термообработки при температурах в $(\alpha + \beta)$ - и β -фазовых областях позволили построить схематическую ТТТ диаграмму фазовых превращений в сплаве VT25U, которую можно использовать также для оптимизации режимов консолидации по технологии PM HIP и для аддитивных технологий жаропрочных сплавов на основе Ti.

Целью данной работы является выявление закономерностей формирования структуры сферических быстрозакаленных частиц порошка жаропрочного сплава на основе Ti VT25U, полученного PREP методом.

Таблица 1. Химический состав исследованного жаропрочного сплава на основе Ti типа VT25U (мас. %)

Material	Ti	Al	Mo	Zr	Sn	W	Si	Fe	C	O ₂	N ₂	H ₂
VT25U	Bal.	6.5	3.8	3.8	2.0	0.9	0.3	0.1	0.02	0.08	0.01	0.005

Таблица 2. Химический состав исследованного жаропрочного сплава на основе Ti VT25U (ат. %)

Material	Ti	Al	Zr	Mo	Sn	Si	W	Fe	C	O ₂	H ₂	N ₂
VT25U	82.35	11.52	1.99	1.89	0.81	0.51	0.23	0.09	0.08	0.24	0.24	0.03

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

Состав исследованного жаропрочного сплава на основе Ti типа VT25U приведен в табл. 1, 2.

Быстрозакаленный порошок сферической формы исследованного жаропрочного сплава на основе Ti получен методом центробежного распыления оплавленного плазменным нагревом вращающегося электрода (Plasma Rotating Electrode Process – PREP) с использованием слитка-электрода. Методы металлографии LM, SEM, EDX, OIM (Микроскопия ориентационного изображения), использовались для изучения структуры и распределения легирующих элементов. Вакуумную термообработку PREP-порошка исследованного сплава Ti проводили, в частности, при температуре 920°С в течение 8, 12, 24 ч и 1000, 1020°С в течение 4 ч, т.е. в (α + β) и β фазовых областях, соответственно. Образцы для исследования частиц порошка (гранул) готовились стандартными методами шлифования, полирования и травления частиц порошка, консолидированных эпоксидной смолой.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исходный быстрозакаленный PREP порошок исследованного жаропрочного (α + β) сплава на основе Ti VT25U

Быстрозакаленные сферические частицы PREP порошка (гранулы жаропрочного сплава на основе Ti VT25U) с размерами в диапазоне ~50–400 мкм, исследовались сочетанием методов световой металлографии (LM-BF), сканирующей электронной микроскопии (SEM), EDX, OIM.

На рис. 1 приведена схема PREP метода получения быстрозакаленного сферического порошка жаропрочного (α + β) сплава на основе титана и микроструктура (SEM) и (OIM) крупной быстро закаленной частицы диаметром ~400 мкм (№ 4), выявляющие формирование дендритной структуры с размером дендритных зерен порядка 100 мкм и высокоугловыми границами между зернами. Размерный параметр дендритной структуры, определяющий корреляцию с величиной скорости охлаждения при быстрой за-
калке расплава при получении PREP порошка

(Secondary Dendrite Arm Spacing – SDAS or DAS, namely for secondary arms), составляет ~12 мкм, что соответствует скорости охлаждения расплав при быстрой закалке $R_{C-ps} \sim 10^3 \text{ Кс}^{-1}$.

Наложение микроснимков SEM и IPF-, IQ- с профилем разориентации отчетливо характеризует особенности кристаллической структуры частицы быстрозакаленного PREP порошка. Обнаружено, что сферические частицы жаропрочного сплава на основе Ti VT25U большого размера имеют дисперсную дендритную структуру со средним размером дендритных зерен 100–150 мкм. Зарождение дендритных кристаллов происходит на поверхности частицы.

Увеличение искажений кристаллической структуры и микропористость, которые выявленные с помощью OIM и SEM в центральной области частиц, является результатом роста кристаллов от периферии к центру частицы. В структуре крупных сферических быстрозакаленных частиц PREP порошка диаметром ~400 мкм обнаружено четко наблюдаемое образование вторичных дендритных ветвей размерным параметром дендритной структуры (SDAS) ~12 мкм (см. рис. 1, 2).

Значения концентрационного параметра дендритной структуры – коэффициента сегрегации легирующих элементов, измеренных как отношение ($C_{interaxis}/C_{axis}$) для основных легирующих элементов в Ti, которое, как следует из его определения, обратно пропорционально значению коэффициента распределения равному C_S/C_L , приведены в табл. 3.

Для анализа концентрационного параметра дендритной структуры в крупной грануле (частица № 4) быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного (α + β) сплава на основе Ti VT25U в табл. 3 приведены значения коэффициента распределения (partitional ratio) $k_0 = C_S/C_L$ рассчитанные по бинарным фазовым диаграммам и по литературным данным по бинарным фазовым диаграммам, в сопоставлении с экспериментально определенными значениями как коэффициент сегрегации легирующих элементов ($C_{interaxis}/C_{axis}$ по EDX анализу в заданных точках), которое, как следует из определения, обратно пропорциональ-

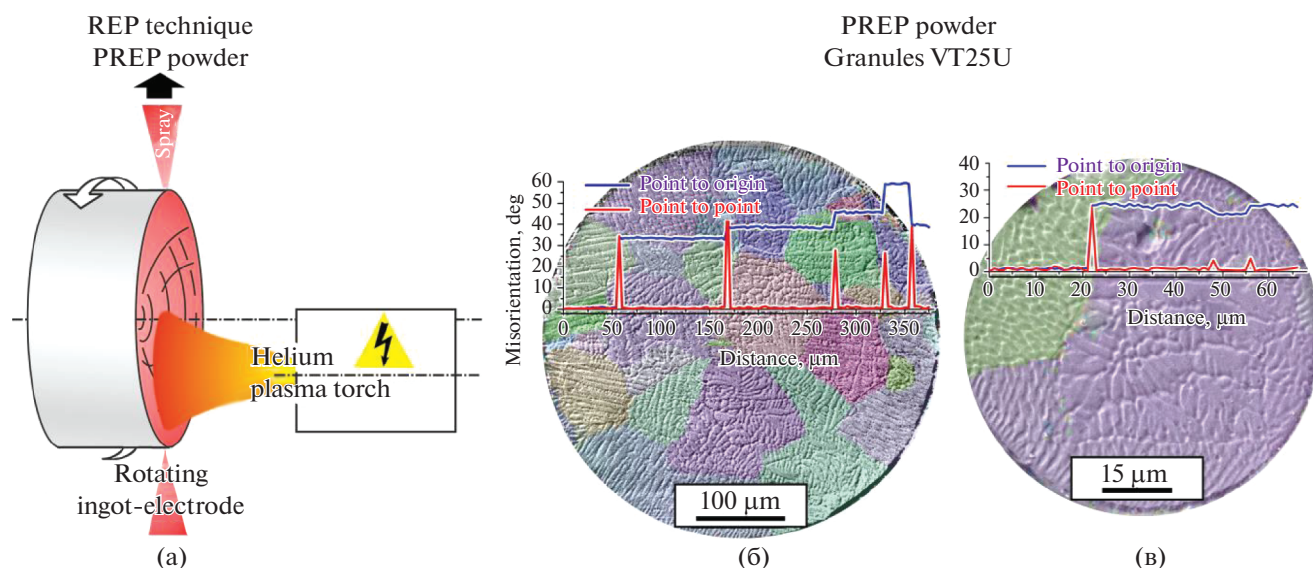


Рис. 1. Схема PREP метода получения быстрозакаленного сферического порошка жаропрочного ($\alpha + \beta$) сплава на основе титана VT25U (a) и микроструктура (LM-BF) быстрозакаленных сферических частиц (гранул) PREP порошка сплава на основе титана—крупной частицы (гранулы) (б) и мелкой частицы (гранулы) (в); наложение IPF-карт и профилей разориентации (misorientation) (б), (в) позволяет отчетливо выделить дендритные зерна в исследованных частицах (гранулах).

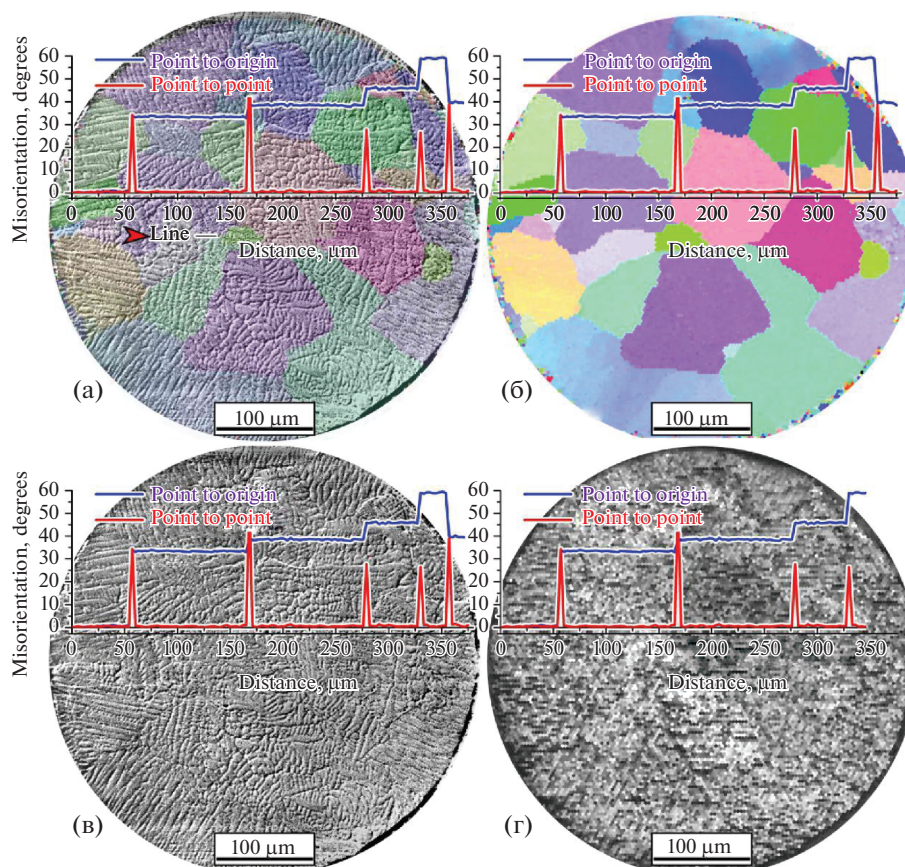


Рис. 2. Микроструктура SEM и OIM (Orientation Image Microscopy) частицы № 4 ($\sim \varnothing 400$ мкм) быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti, выявляющая особенности дендритной кристаллизации метастабильной β фазы в крупной грануле ($R_c \sim 10^5$ Кс $^{-1}$): (a) суперпозиция микроснимка SEM + IPF-карта + профиль разориентации (misorientation) β фазы; (б) IPF-карта + профиль разориентации (misorientation); (в) суперпозиция SEM и профиль разориентации (misorientation); (г) IQ-карта. Красная стрелка на рис. 2а показывает линию анализа EDX (см. рис. 3).

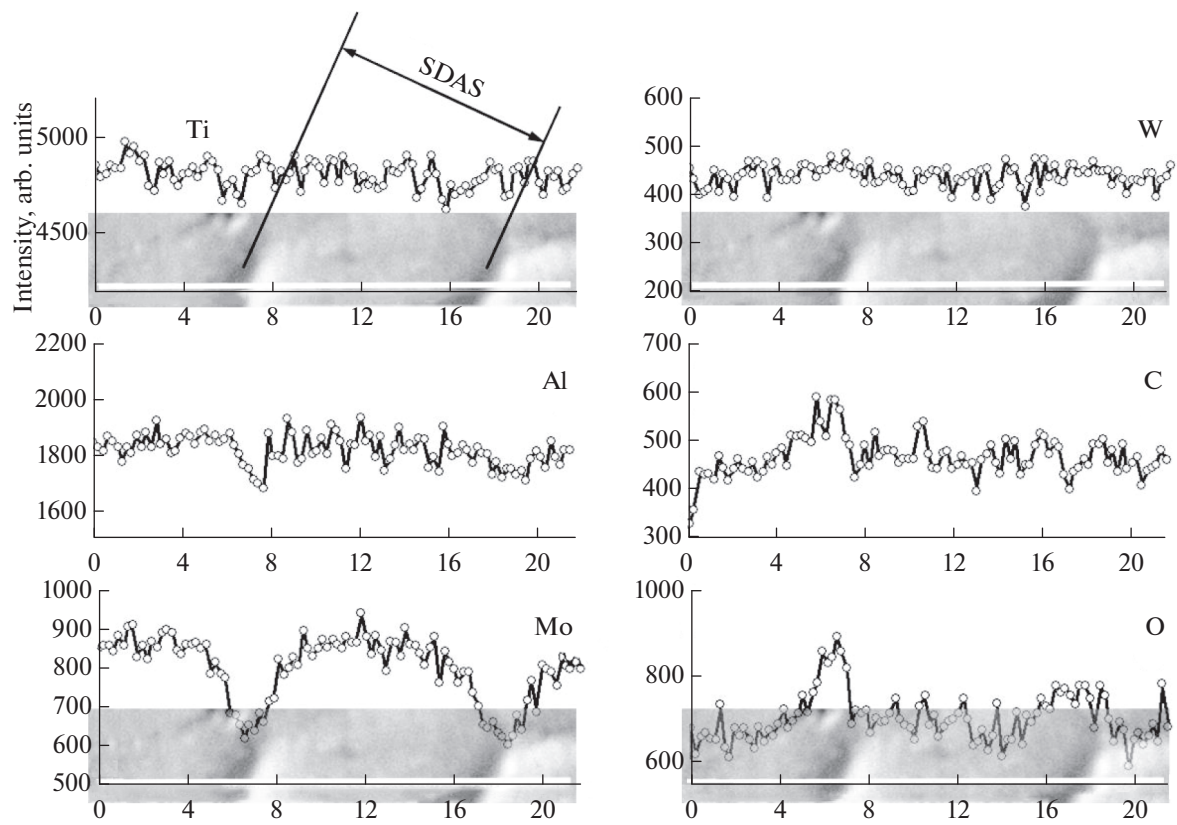


Рис. 3. Профили концентрации (EDX) распределения легирующих элементов в быстрозакаленной частице № 4 (~400 мкм) PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti, выявляющие размерный параметр дендритной структуры (SDAS) и концентрационный параметр дендритной структуры ($C_{\text{interaxis}}/C_{\text{axis}} = 1/k_0$). Линия EDX скана показана красной стрелкой на рис. 2а.

но коэффициенту распределения (partitional ratio) $k_0 = C_S/C_L$ для основных легирующих элементов жаропрочного ($\alpha + \beta$) сплава на основе Ti VT25U. Полученные экспериментальные значения коэффициента распределения (partitional ratio) $k_0 = C_S/C_L$ легирующих элементов замещения в грануле быстрозакаленного PREP порошка коррелируют с расчетными значениями, полученными по равновесным бинарным фазовым диаграммам.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют и о высокой скорости диффузионной

миграции основных легирующих элементов в расплаве и отсутствии сильного взаимодействия при дендритной кристаллизации гранул быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного ($\alpha + \beta$) сплава на основе Ti VT25U.

Основной причиной образования дендритной структуры является концентрационное переохлаждение (constitutional supercooling), которое в условиях положительного градиента температур при обычной кристаллизации слитков приводит к локальному переохлаждению расплава вследствие

Таблица 3. Коэффициент распределения (partitional ratio) $k_0 = C_S/C_L$, рассчитанный по бинарным диаграммам и по литературным данным и экспериментально определенный как концентрационный параметр дендритной структуры – коэффициент сегрегации легирующих элементов ($C_{\text{interaxis}}/C_{\text{axis}}$), который, как следует из его определения, обратно пропорционален коэффициенту распределения для основных легирующих элементов крупной гранулы (частица № 4) исследованного жаропрочного ($\alpha + \beta$) сплава на основе Ti VT25U

Коэффициент распределения	Al	Mo	Zr	Sn	W	Si	Fe	C	O	N	H
$k_0 = C_S/C_L$ рассчит. по бинарным диагр.	1.05	1.40	0.77	0.81	2.66	0.30	0.56	0.43	1.81	1.46	0.53
k_0 [16]	1.05	1.50	0.90	0.92	—	—	0.60	0.50	1.60	1.58	—
k_0 (частица № 4)	1.14	1.16	0.72	0.89	1.13	0.33	—	—	—	—	—

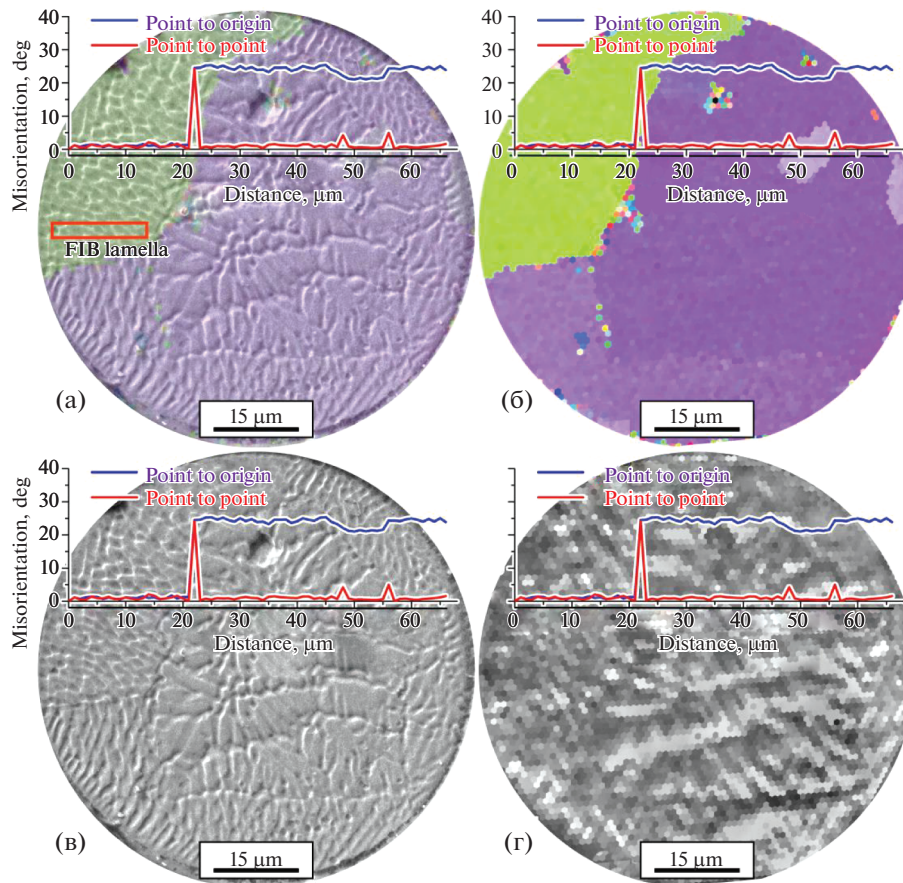


Рис. 4. Микроструктура SEM и OIM частицы №2 (~ 70 мкм) быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti, выявляющая особенности дендритной кристаллизации метастабильной β фазы в мелкой грануле ($R_c \sim 10^4$ Кс $^{-1}$): (a) суперпозиция микроснимка SEM + IPF + профиль разориентации (misorientation); (b) карта IPF, (c) суперпозиция SEM и профиля разориентации (misorientation); (d) IQ-карта: красный прямоугольник указывает положение FIB-ламели, вырезанной из частицы № 2 (см. рис. 5).

обогащения примесными элементами, снижающими температуру плавления (ликвидус). Величина и протяженность области концентрационного переохлаждения зависят от коэффициента распределения (partitional ratio) k_0 и скорости охлаждения, которая определяется размером гранул.

Уменьшение размера сферических частиц быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti приводит в основном к уменьшению размерного параметра дендритной структуры ($SDAS \sim 2$ мкм для размера частиц 70 мкм), образованию дисперсной ячеистой структуры и сглаживанию сегрегации легирующих элементов. Для выявления особенностей тонкой структуры в поперечном сечении частицы использовался FIB метод (рис. 5).

Согласно EDX, IPF- и IQ-картам дисперсная дендритная структура декорирована сглаженной сегрегацией в основном Mo и в меньшей степени Fe, C, Si (рис. 5).

Следует отметить, что уменьшение концентрации Mo и некоторое возрастание концентрации C, Si, Fe по границам ячеек соответствует увеличению искажений решетки в согласии с IQ-картой и профилем разориентации. Поэтому в этих областях проявлялся более существенный эффект травления. Распределение легирующих элементов на рис. 5 соответствует коэффициенту сегрегации, измеренному как отношение ($C_{intercore}/C_{core}$) и коэффициенту распределения (k_0) легирующих элементов в Ti, определенному как (C_S/C_L) согласно бинарным фазовым диаграммам ($k_0 > 1$ для Mo и $k_0 < 1$ для Fe, C, Si).

3.2. Быстрозакаленный PREP порошок исследованного жаропрочного ($\alpha + \beta$) сплава на основе Ti VT25U после термообработки

Термическая обработка в ($\alpha + \beta$)-области при 920 °C в течение 8 ч (рис. 6а) приводит к образованию микроструктуры с дисперсными α -пласт-

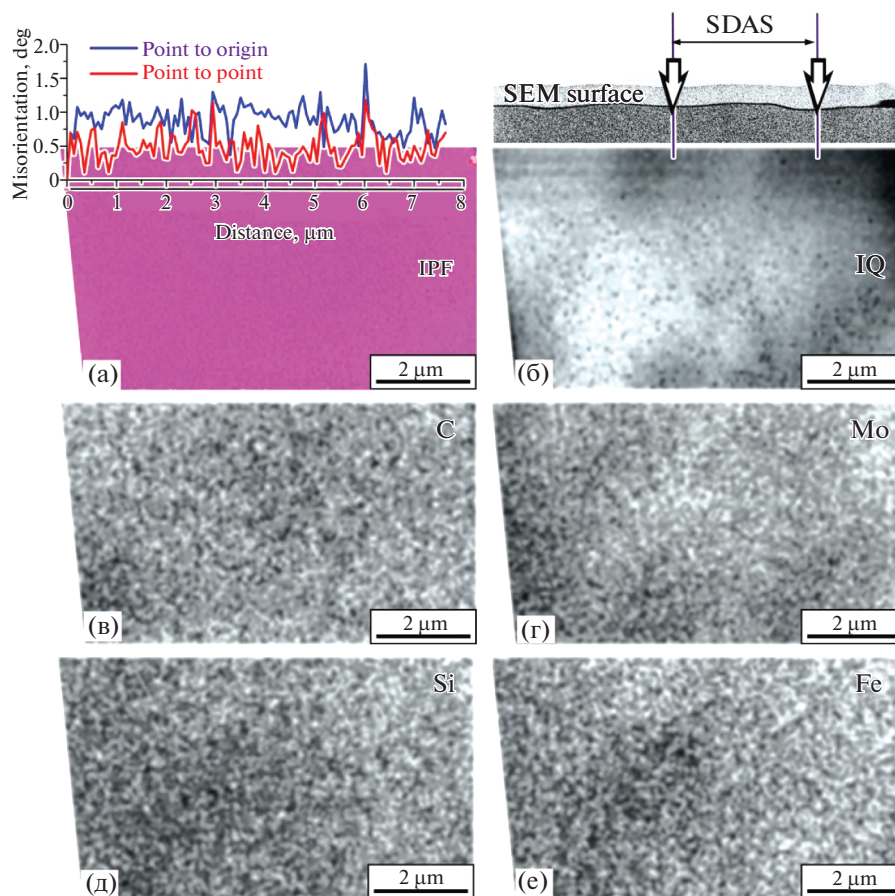


Рис. 5. Микроструктура ОИМ ламели, вырезанной FIB методом из частицы № 2 (~Ø70 мкм, см. рис. 4а) быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti, выявляющая особенности дендритной кристаллизации метастабильной β -фазы в мелкой грануле ($R_c \sim 10^4 \text{ Kc}^{-1}$): (а) суперпозиция IPF-карта + профиль разориентации (misorientation); (б) IQ-карта FIB ламели; (с–f) EDX карты распределением некоторых легирующих элементов. Большие стрелки показывают SEM профиль поверхности с вытравленными углубленными участками между ветвями дендрита и SDAS.

ками и прослойками β -фазы, окружающими их. Термическая обработка при 920°C в течение 24 ч приводит к образованию бимодальной (дуплексной) микроструктуры, состоящей из глобулярных α -зерен и $\alpha + \beta$ -ламелловых колоний (рис. 6в, 7).

На рис. 8 показано значительное перераспределение легирующих элементов между глобулярной α -фазой и дисперсных $\alpha + \beta$ ламельных колоний в частицах порошка, подвергнутых термообработке при 920°C в течение 24 ч. Значительное перераспределение легирующих элементов между α - и β -фазами зависит от коэффициентов распределения легирующих элементов между α - и β -фазами $k_d = C_\alpha/C_\beta$. Измеренные значения этих коэффициентов хорошо соответствуют значениям, определенным по бинарным фазовым диаграммам ($k_d < 1$ для Mo, W, Zr, Si, H, Fe, Sn и $k_d > 1$ для Al, C, O, N) и подтвердили особенности распределения легирующих элементов по EDX концентрационным профилям на рис. 5.

Состав α -фазы при термообработке 920°C в течение 8 ч, по результатам EDX-анализа, отличается от значений после термической обработки при 920°C в течение 24 ч (для Mo – 0.77 против 0.43 мас. %, Zr – 3.55 против 2.92 мас. %). Этот результат хорошо коррелирует с более высокой метастабильностью α -фазы при более коротком времени термообработки исходного быстрозакаленного порошка с β -фазной структурой. Термическая обработка в β -области при 1020°C в течение 4 ч (рис. 6д) приводит к образованию α -мартенситной дисперсной структуры и детектируемым с помощью EDX-анализа перераспределением легирующих элементов, главным образом, следующих элементов: Mo, Al, W, Si.

Таким образом, распределение легирующих элементов в частицах исходного быстрозакаленного PREP порошка и, следовательно, степень однородности состава зависят от коэффициента распределения (k_0) легирующих элементов между твердой и жидкой фазами. В то время как неодно-

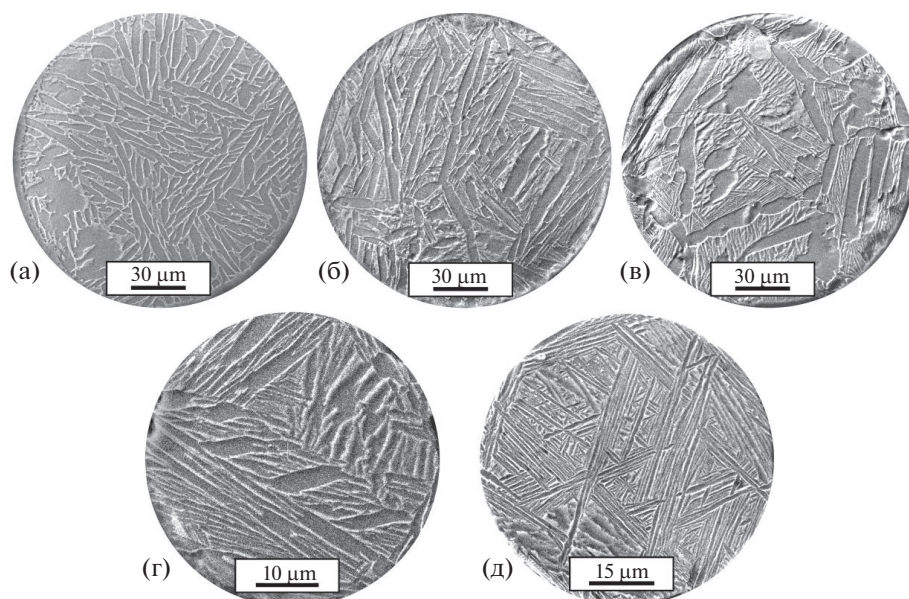


Рис. 6. Микроструктура (LM-BF) быстрозакаленных сферических частиц (гранул) PREP порошка жаропрочного ($\alpha + \beta$) сплава на основе титана после термообработки по режимам: 920°C, 8 ч (а); 920°C, 12 ч (б); 920°C, 24 ч (в); 1000°C, 4 ч (г); 1020°C, 4 ч (д).

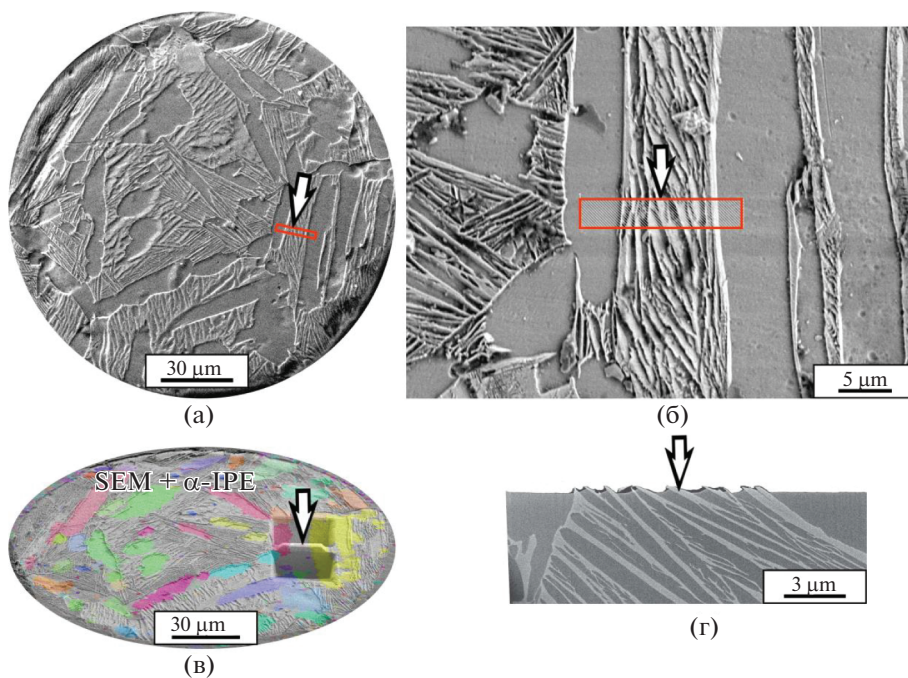


Рис. 7. Особенности бимодальной (дуплексной) ($\alpha + \beta$) микроструктуры сферической частицы (гранулы) № 1 ($\varnothing 150$ мкм) быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti VT25U после термообработки по режиму 920°C, 24 ч: (а) микроструктура (SEM) гранулы; (б) увеличенный фрагмент ROI микроструктуры (SEM) гранулы; (в) суперпозиция SEM и IPF-карты гексагональной α -Ti-фазы с большой стрелкой, указывающей положение ламели, вырезанной FIB, из частицы № 1 (см. рис. 7а).

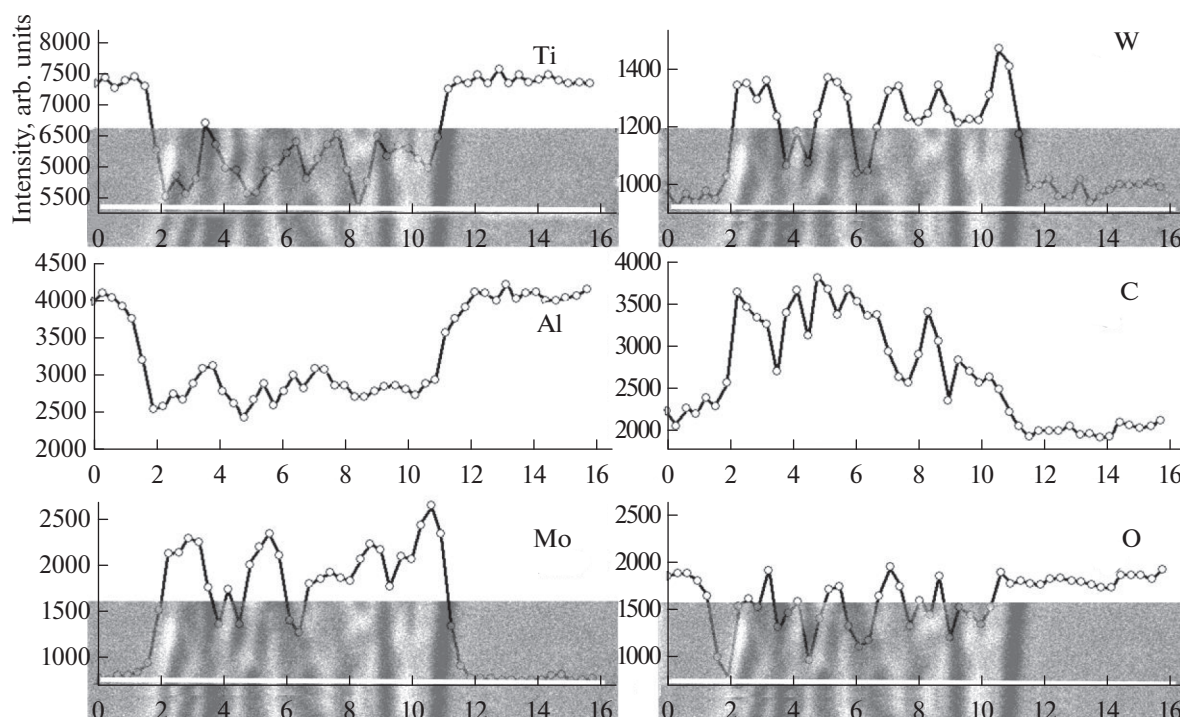


Рис. 8. Профили концентрации (EDX) распределения легирующих элементов в частице № 1 (~150 мкм) быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti VT25U, подвергнутого термообработке при 920°C в течение 24 ч. Линия EDX соответствует ориентации FIB ламели, показанной большой стрелкой на рис. 7а.

родность состава после термической обработки, которая может быть обусловлена тепловым эффектом при консолидации частиц быстрозакаленного порошка, зависит от коэффициента распределения (k_d) легирующих элементов между фазами α и β , который также можно оценить по бинарным фазовым диаграммам.

Согласно основам физического материаловедения и теории термической обработки, практика термической обработки основана на использовании ТТТ (ССТ) диаграмм по кинетике фазовых превращений в сплаве. Критическая скорость охлаждения, при которой подавляется протекание нормального диффузионного фазового превращения при термообработке сплава является важным практическим параметром ТТТ диаграммы.

В работе на основе изучения структурно-фазового состояния исходного быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti и после его термообработки выявлены закономерности формирования структуры быстрозакаленного порошка жаропрочного сплава на основе Ti, полученного PREP методом и построена полная схематическая ТТТ диаграмма с учетом протекания выявленных фазовых превращений (рис. 9). При атомизации расплава PREP методом реализуется быстрая закалка расплава при более высоких температурах нагрева и существенно более

высоких скоростях охлаждения в отличие от ТТТ диаграмм, применяемых в традиционной термической обработке в твердом состоянии.

В исходном быстрозакаленном состоянии выявлено формирование метастабильной β -фазы. При термообработке с нагревом выше температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения, т. е. в β области установлено образование метастабильных фаз, в частности α'' -мартенситной фазы [11–13].

Схематические ТТТ диаграммы (С-кривые) кинетики фазовых превращений в жаропрочном $\alpha + \beta$ сплаве на основе титана VT25U построены по результатам исследования структурно-фазового состояния быстрозакаленного PREP порошка (гранул) в исходном состоянии и после термической обработки на основании термодинамического подхода к рассмотрению кинетики фазовых превращений [10, 17].

Мартенситные превращения традиционно разделяют с точки зрения кинетики на две группы: атермические и изотермические. Мартенситные превращения по своей сути изотермичны, а атермическое превращение является частным случаем изотермических превращений [10, 17]. Бездиффузионные или мартенситные превращения переохлажденных твердых растворов, состоят в изменении кристаллической решетки твердого раствора без изменения концентрации легирующих

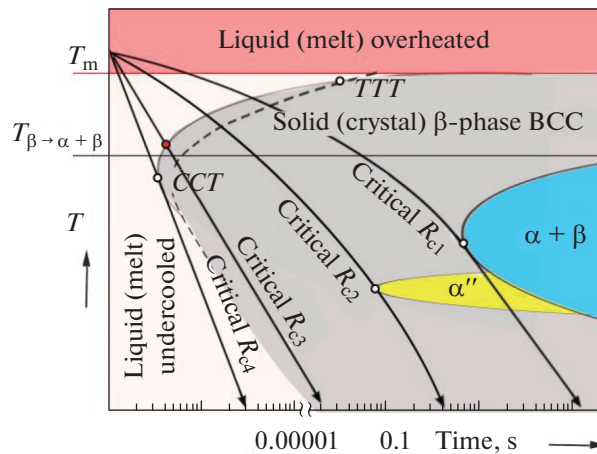


Рис. 9. Схематические TTT диаграммы (C-кривые) кинетики фазовых превращений в жаропрочном $\alpha + \beta$ сплаве на основе титана VT25U по результатам исследования структурно-фазового состояния быстрозакаленного PREP порошка (гранул) в исходном состоянии и после термической обработки. R_{C1} , R_{C2} , R_{C3} , R_{C4} — демонстрируют увеличение критической скорости охлаждения, которые, согласно определению по теории термообработки, подавляют соответствующие фазовые превращения. R_{C1} определяет подавление нормального диффузионного превращения в твердом состоянии, реализуемого при фазовом переходе $\beta \rightarrow \alpha$ и образование метастабильной α'' мартенситной структуры. R_{C2} определяет подавление мартенситного $\beta \rightarrow \alpha''$ превращения и образования метастабильной дендритной β структуры. R_{C3} определяет подавление метастабильной дендритной β структуры и образование субмикроструктуры или аномально-пересыщенного твердого раствора. Положение линии R_{C3} определяется красной точкой на TTT (C-кривой) кристаллизации при переохлаждении расплава, соответствующему бездиффузионной кристаллизации. R_{C4} определяет подавление кристаллизации и образование метастабильной аморфной структуры (metglass).

элементов. Механизм мартенситных превращений заключается в закономерной перестройке кристаллической решетки, при которой относительные перемещения соседних атомов не превышают межатомных расстояний. В связи с этим энергия активации при мартенситных превращениях мала и этим обуславливается большая скорость превращения.

Особенность применения законов термодинамики согласно [17] обуславливается тем, что скорость мартенситных превращений много больше скорости перехода сплава в более устойчивое состояние — смесь двух фаз разных концентраций.

Таким образом, представления о кинетике фазовых превращений, развитые для кристаллизации расплавов согласно [17] применимы в случае бездиффузионных (мартенситных) превращений в том числе включая понятие критической скорости охлаждения.

С предложенными схемами TTT диаграмм на рис. 9 согласуются результаты исследования структуры литых титановых сплавов, приведенных в работах [18–22] и выводами по типичной литой структуре $\alpha + \beta$ сплава — Ti–6Al–4V. Размер β зерна растет во время охлаждения через поле β фазы, при этом медленные скорости охлаждения при-

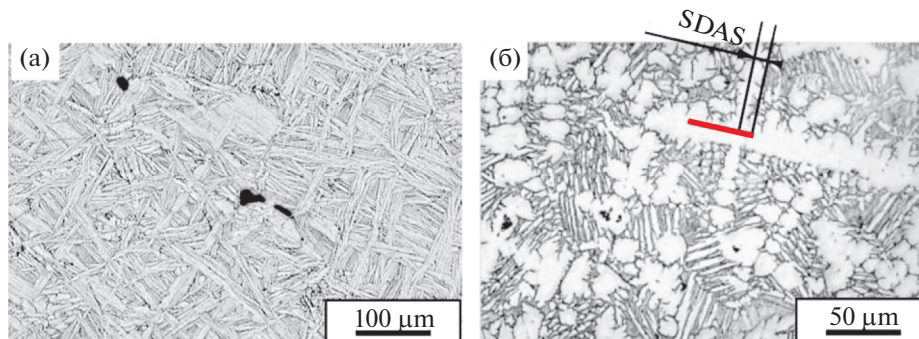


Рис. 10. Микроструктура (LM) $\alpha + \beta$ сплава Ti–6Al–4V — медленное охлаждение — корзинчатая структура Видманштеттеновых α пластин в β матрице (а); микроструктура слитка Ti–6Al–4V, полученная дуговой плавкой (б) [18]. Красный отрезок вдоль дендритной оси дублирует масштабный отрезок и позволяет оценить размерный параметр дендритной структуры — SDAS (~ 17 мкм).

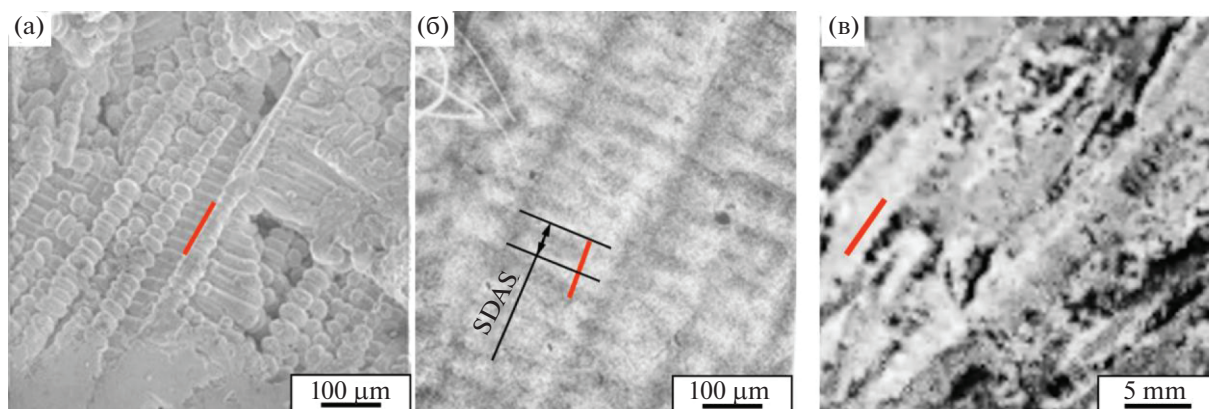


Рис. 11. Типичные дендритные структуры слитков титановых сплавов: (а) Ti 6/4; (б, в) Ti 10–2–3; (а, б) в сопоставлении при одном увеличении и (в) слиток диаметром 900 мм [16, 19].

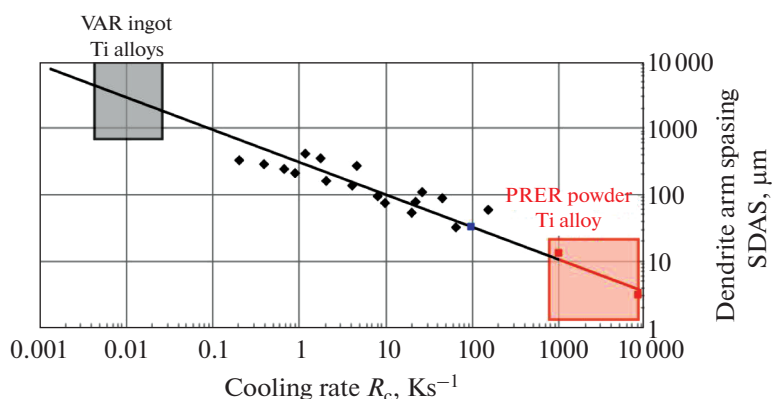


Рис. 12. Зависимость размерного параметра дендритной структуры SDAS от скорости охлаждения при кристаллизации слитков титановых сплавов по отношению к системам легированных сталей [19]. Красным цветом выделены результаты данной работы по исследованию дендритной структуры гранул быстрозакаленного PREP порошка сплава VT25U.

водят к образованию более крупных β зерен ВСС фазы титана. Пластины α фазы формируются по границам β зерен при охлаждении через двух фазную область $\alpha + \beta$ -фаз. Наконец, колонии пластинок α фазы образуются внутри β зерен при охлаждении ниже температуры $T_{\beta \rightarrow \alpha + \beta}$. При медленном охлаждении пластинки располагаются в колонии или пакеты, имеющие общую кристаллографическую ориентацию. Как правило, более медленное охлаждение в области двухфазной области $\alpha + \beta$ фаз приводит к образованию более крупных колоний и более толстых α пластинок.

В медленно затвердевающих более толстых сечениях отливки наблюдаются более крупные β зерна, более толстые α пластины и более крупные колонии α пластин.

Медленно охлажденный из области β -фазы Ti–6Al–4V сплав образует в β матрице “корзинчатую” $\alpha + \beta$ структуру из Видманштеттеновых α пластинок, как показано на рис. 10а.

В более быстро охлажденных образцах в микроструктуре Ti–6Al–4V сплава присутствуют первичные дендриты β фазы, как показано на рис. 10б. Важно отметить, что в условиях одновременного присутствия в структуре слитка метастабильного β дендрита и двухфазной $\alpha + \beta$ структуры не обнаружено формирование метастабильной структуры α'' мартенсита (см. схематические ТТТ диаграммы).

В работе [16] экспериментально определены коэффициенты дендритной сегрегации некоторых элементов в промышленных слитках титановых сплавов. Образцы из слитков лабораторной дуговой

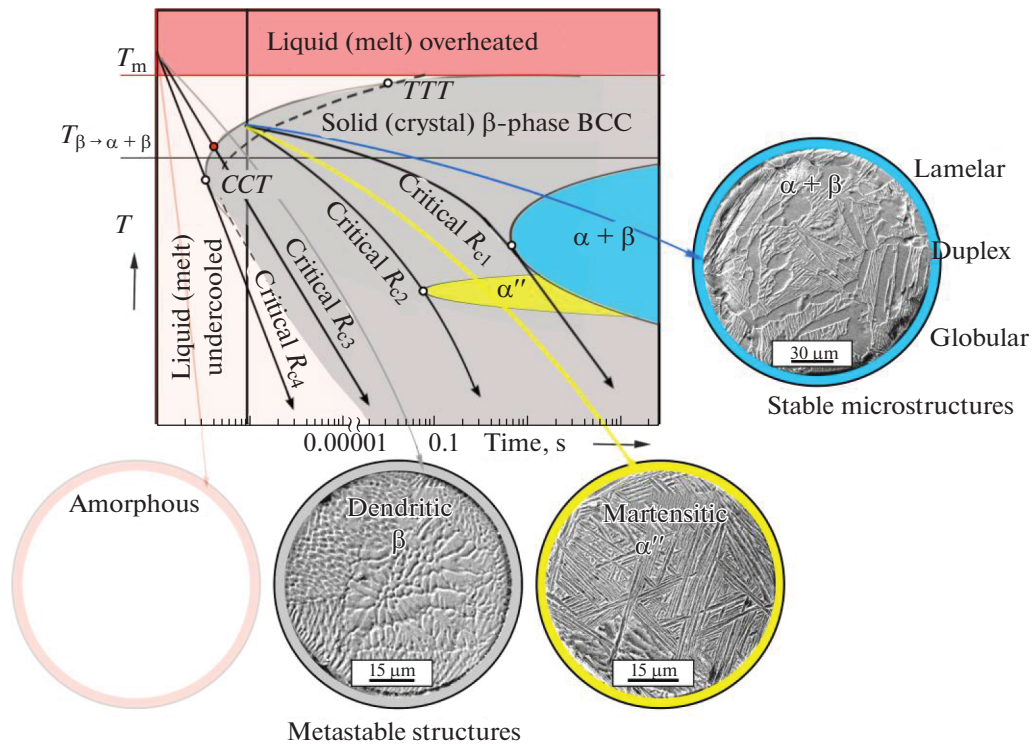


Рис. 13. Актуальный вариант схематических ТТТ диаграмм (С-кривых) кинетики фазовых превращений в жаропрочных $\alpha + \beta$ сплавах на основе титана по результатам исследования структурно-фазового состояния быстрозакаленного PREP порошка (гранул) в исходном состоянии и после термической обработки с учетом необходимости разделения фазовых превращений, реализуемых при закалке в твердом состоянии (критические скорости охлаждения R_{C1} и R_{C2}) и непосредственно с превращениями при быстрой закалке расплава (R_{C3} и R_{C4}). R_{C1} , R_{C2} — демонстрируют увеличение критической скорости охлаждения, которые, согласно определению по теории термообработки в твердом состоянии, подавляют соответствующие фазовые превращения. R_{C3} , R_{C4} — демонстрируют увеличение критической скорости охлаждения при быстрой закалке расплава, которые, согласно определению по теории термообработки, подавляют формирование дендритной структуры, приводя к бездиффузионной кристаллизации (R_{C3}) и кристаллизацию с образованием аморфной структуры (R_{C4}). Вставки представляют структуру гранул, соответствующую указанным температурно-временным условиям их получения и обработки (указывают стрелки соответствующих цветов). Аморфное состояние условно представлено белым цветом, поскольку вследствие высокой степени однородности состава травление полированного металлографического шлифа в этом случае не дает результата.

плавки, а также слитков вакуумно-дугового переплава обычных промышленных размеров. Выявлено в работе [16], что определенные значения коэффициентов сегрегации значительно отличаются от значений, полученных на основе бинарных фазовых диаграмм, из-за сильных межэлементных взаимодействий в этих системах.

Установлено, что результаты по определению SDAS для промышленных слитков титановых сплавов диаметром до 900 мм ($SDAS \sim 1000$ мкм при $R_C \sim 10^{-2}$ Кс $^{-1}$) (рис. 11, 12) [16], коррелируют с зависимостями SDAS от скорости охлаждения для коррозионно-стойких сталей и никелевых суперсплавов, определенных в интервале скорости охлаждения $R_C \sim 10^{-3} - 10^3$ Кс $^{-1}$ (рис. 12). Результаты по определению SDAS для быстрозакаленного PREP порошка (гранул) дополнены крас-

ным цветом на зависимости SDAS от скорости охлаждения (рис. 12).

Таким образом, формирование дендритной структуры в столь широком интервале скоростей охлаждения свидетельствует о доминирующем влиянии концентрационного переохлаждения на формирование структуры слитков вышеупомянутых сплавов. Для типичного $\alpha + \beta$ сплава Ti-6Al-4V приведенные выше сведения о формировании $\alpha + \beta$ структуры из Видманштеттеновых α -пластин, в тоже время, не выявляют мартенситной структуры.

В связи с этим предложено практически актуальное применение схематических ТТТ диаграмм (С-кривых) кинетики фазовых превращений в жаропрочном $\alpha + \beta$ -сплаве на основе титана VT25U по результатам исследования структурно-фазового

состояния быстрозакаленного PREP порошка (гранул) в исходном состоянии и после термической обработки (рис. 13).

Важной особенностью ее является учет необходимости разделения фазовых превращений, реализуемых при закалке в твердом состоянии (критические скорости охлаждения R_{C1} и R_{C2}) и, непосредственно, превращений при быстрой закалке расплава (R_{C3} и R_{C4}) на основании существенного различия энергии активации, а также сходства механизмов мартенситного превращения и нормального диффузионного $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения в $\alpha + \beta$ сплавах титана.

4. ВЫВОДЫ

Выявлены закономерности формирования структуры сферических частиц (гранул) быстрозакаленного порошка жаропрочного ($\alpha + \beta$) сплава на основе Ti типа VT25U, полученного PREP методом. Сферические быстрозакаленные частицы PREP порошка размером от 70 до 400 мкм исследованы методами металлографии, SEM, EDX, OIM.

Основные результаты исследования определены следующим образом:

1. Сферические частицы исследованного жаропрочного сплава на основе титана характеризуются дисперсной дендритной структурой метастабильной β фазы (BCC) со средним размером дендритных зерен $\sim 100\text{--}150$ мкм практически не зависящим от размера гранул. Зарождение дендритных кристаллов происходит на поверхности крупных частиц.

2. Наличие микропор в некоторых крупных гранулах, обнаружено в основном в центре частиц, что является результатом кристаллизации от периферии к центру частицы. Частицы порошка размером 70 мкм в основном содержат два или три монокристаллических дендритных зерна со слоем на периферии частиц более высокодисперсной структуры.

3. Детальный OIM анализ подтвердил формирование в быстрозакаленных частицах (гранулах) PREP порошка метастабильной β фазы (BCC) с размером зерна $\sim 100\text{--}150$ мкм и высокоугловыми межзеренными границами.

4. Установлено наличие дендритной сегрегации с обогащением дендритных осей молибденом, который (3.8 мас. % в сплаве) характеризуется коэффициентом распределения $k_0 = 1.40$. Следует отметить, что для W (0.9 мас. % в сплаве), который в соответствии с бинарной фазовой диаграммой Ti–W характеризуется коэффициентом

распределения $k_0 = 2.66$, однако, вследствие его более низкого содержания в сплаве, дендритная сегрегация не обнаружена.

5. Алюминий, вследствие близкой к единице величины коэффициента распределения k_0 , характеризуется незначительным обогащением дендритных осей. C, O, N, которые согласно бинарным фазовым диаграммам характеризуются коэффициентами распределения $k_0 = 1.90$ для C, $k_0 = 2.42$ для O, $k_0 = 2.86$ для N соответственно, обогащают межосные участки в последовательности увеличения от углерода к азоту, для которого (азота) обогащение межосных участков максимально. Очевидно, это связано с повышенным влиянием дефектности кристаллической решетки в межосных участках на сегрегацию примесей внедрения – C, O, N.

6. Установлена зависимость размерного параметра дендритной структуры (SDAS), который используется для оценки скорости охлаждения при дендритной кристаллизации от размера гранул. Уменьшение размера частиц жаропрочного сплава на основе Ti приводит к уменьшению расстояния между дендритными ветвями (SDAS составляет 12 и 4 мкм для размера частиц 400 и 70 мкм соответственно) и сглаживанию сегрегации легирующих элементов. Результаты по определению SDAS для быстрозакаленного PREP порошка (гранул) дополнены на зависимости SDAS от скорости охлаждения для VAR слитков [19] при меньших скоростях охлаждения.

7. Дендритная сегрегация легирующих элементов в быстрозакаленном PREP порошке жаропрочного сплава на основе Ti, выявленная с помощью EDX, отчетливо наблюдалась в основном в крупных частицах. В мелких частицах была обнаружена дендритная или ячеистая сегрегация, заметная в основном для Mo с обогащением осей дендритов и ячеек. Междендритные и межячеистые области обогащены O, N, и немного C, W. Некоторое увеличение искажения кристаллической решетки в этих областях, обнаруженное с помощью IQ-карт и кривых разориентации, хорошо соответствует усилению травления указанных областей и свидетельствует о повышенной дефектности структуры. Эти результаты хорошо коррелируют с максимальным значением коэффициента распределения легирующего элемента Mo между твердой и жидкой фазами при затвердевании титановых сплавов согласно соответствующим фазовым диаграммам.

8. Влияние термообработки в вакууме при температурах в областях ($\alpha + \beta$) и β -фаз на закономерности формирования микроструктуры гранул, выявленные в работе, заключается в высоко

интенсивном перераспределении легирующих элементов между α и β -фазами во время термообработки. Формирование бимодальной (дуплексной) структуры, состоящей из α зерен и колоний $\alpha + \beta$ дисперсных пластин в результате превращения исходной метастабильной β -фазы и α'' -мартенситной пластинчатой структуры наблюдалось после вакуумной термообработки при температурах в областях ($\alpha + \beta$) и β -фазы соответственно.

9. Выявлены закономерности формирования структуры быстрозакаленного порошка жаропрочного сплава на основе Ti, полученного PREP методом на основе изучения структурно-фазового состояния исходного быстрозакаленного PREP порошка жаропрочного сплава на основе Ti и после его термообработки и построена полная схематическая ТТТ диаграмма с учетом протекания выявленных фазовых превращений.

10. Предложен практически актуальный вариант схематических ТТТ диаграмм (С-кривых) кинетики фазовых превращений в жаропрочных $\alpha + \beta$ сплавах на основе титана с учетом данных по исследованию структуры слитков $\alpha + \beta$ титановых сплавов в широком интервале скоростей охлаждения и необходимости разделения фазовых превращений, реализуемых при закалке в твердом состоянии (критические скорости охлаждения R_{C1} и R_{C2}) и непосредственно с превращениями при быстрой закалке расплава (R_{C3} и R_{C4}).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. *Leyens Ch., Peters M. (Eds.)* Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. 2003. Weinheim: Wiley-Vch Verlag.
<https://doi.org/10.1002/3527602119>
2. *Guo R.P., Xu L., Wu J., Yang R., Zong B.Y.* // Sci. Eng. A. 2015. V. 639. P. 327.
<https://doi.org/10.1007/s11837-019-03612-7>
3. *Shulga A.V.* An Investigation of the Microstructure and Mechanical Properties of the PM HIP Compacts of the High Temperature Ti-Based Alloy Fabricated Using the Rapidly Quenched Powder Produced by PREP-Technique. Proc. Euro PM 2020: European Conference on Powder Metallurgy. 2020.
4. *Zhang K., Mei J., Wain N., Wu X.* // Metall. Mater. Trans. A. 2020. V. 41. P. 1033.
<https://doi.org/10.1007/s11661-009-0149-y>
5. *Hidalgo A.A., Frykholm H.R., Ebel T., Pyczak F.* // Adv. Eng. Mater. 2017. V. 19 (6). P. 1600743.
<https://doi.org/10.1002/adem.201600743>
6. *Paramore J.D., Fang Z.Z., Sun P., Koopman M., Chandran K.S.R., Dunstan M.* // Scr. Mater. 2015. V. 107. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.05.032>
7. *Liu L.H., Yang C., Kang L.M., Long Y., Xiao Z.Y., Li P.J., Zhang L.C.* // Mater. Sci. Engin. A. 2016. V. 650. P. 171.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.048>
8. *Carroll B.E., Palmer T.A., Beese A.M.* // Acta Mater. 2015. V. 87. P. 309.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.054>
9. *Zhang S.Z., Xu H.Z., Li G.P., Liu Y.Y., Yang R.* // Mater. Sci. Engin. A. 2005. V. 408. P. 290.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.057>
10. *Fukuda T., Kawamura T., Kakeshita T.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 683. P. 481.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.120>
11. *Davidson W., Chen H., Nomoto K., Wang H., Babu S., Primig S., Liao X., Breen A., Ringer S.* // Acta Mater. 2021. V. 215. P. 117131.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117131>
12. *Demakov S., Kylosova I., Stepanov S., Bönisch M.* // Acta Cryst. B. 2021. V. 77. P. 749.
<https://doi.org/10.1107/S2052520621007976>
13. *Barriobero-Vila P., Oliveira V.B., Schwarz S., Buslaps T., Requena G.* // Acta Mater. 2017. V. 135. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.018>
14. *Guo R.-P., Xu L., Zong B.Y., Yang R.* // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.). 2017. V. 30. P. 735.
<https://doi.org/10.1007/s40195-017-0540-4>
15. *Sun P., Fang Z., Zhang Y., Xia Y.* // J. Minerals Met. Mater. Soc. 2017. V. 69. P. 1853.
<https://doi.org/10.1007/s11837-017-2513-5>
16. *Mitchell A., Kawakami A., Cockcroft S.L.* // High Temp. Mater. Proces. 2007. V. 26 (1). P. 59.
<https://doi.org/10.1515/HTMP.2007.26.1.59>
17. *Kurdiumov G.V.* // Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1948. V. 60. P. 1543.
18. *Stefanescu D.M., Ruxanda R.* Solidification Structures of Titanium Alloys. Metallography and Microstructures. 2004. V. 9. P. 116–126.
<https://doi.org/10.31399/asm.hb.v09.a0003728>
19. *Kelkar K., Mitchell A.* // MATEC Web Conf. 2020. V. 321. P. 10001.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/202032110001>
20. *Elshaer R.N., Ibrahim K.M.* // J. Mater. Engin. Perf. 2023. V. 32 (17). P. 7831.
<https://doi.org/10.1007/s11665-022-07654-y>
21. *Ibrahim K., Hussien A., Abdelkawy M.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. V. 23. P. 1863.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62671-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62671-0)
22. *Elshaer R.N., El-Deeb M.S., Mohamed S.S., Ibrahim K.M.* // Int. J. Metalcast. 2022. V. 16 (2). P. 723.
<https://doi.org/10.1007/s40962-021-00622-7>

Regularities of the Structure Formation of Rapidly Quenched Powder of the Heat-Resistant Ti-Based Alloy Produced by PREP-Method

A. V. Shulga*

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

**e-mail: avshulga@mephi.ru*

Received July 15, 2024; revised July 17, 2024; accepted July 19, 2024

Abstract—A multiscale study of the structure of spherical particles (granules) of rapidly quenched powder of a heat-resistant ($\alpha + \beta$) titanium-based alloy obtained by the PREP method, which has been subsequently used for the manufacture of products using PM HIP technology, has been carried out. Metallography LM, SEM, EDX, OIM methods are used to study the structure of granules of different sizes. The influence of the granule size and vacuum heat treatment at temperatures in the fields of ($\alpha + \beta$) and β phases on the regularities of the formation of the microstructure of granules has been revealed. The dendrite microstructure of grains of the metastable β phase has been found in the particles (granules) of the original rapidly quenched PREP powder. Dendrite segregation of alloying elements is clearly revealed in larger particles, for example, for Mo. In smaller particles, the formation of a more highly dispersed structure has been observed. The controlling effect of granule size decreasing on the reduction of dendrite structure size parameter (SDAS) has been determined. Schematic TTT diagrams of phase transformations in the studied alloy, including crystallization, martensitic transformation, and normal diffusion transformation $\beta \rightarrow (\alpha + \beta)$, have been constructed.

Keywords: heat-resistant $\alpha + \beta$ titanium-based alloy, rapidly quenched PREP powder, PM HIP technology, dendritic structure, segregation of alloying elements, dimensional parameter of dendritic structure (SDAS)