

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

На правах рукописи

Агеев Максим Игоревич

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, профессор
Е.А. Левашов

Москва 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС).....	13
1.1.1 Свойства и применение ЖНС	14
1.1.1 Методы получения сферических порошков ЖНС	21
1.2 Аддитивные технологии производства изделий из ЖНС	30
1.3 Жаропрочные никелевые сплавы системы Ni-Al.....	35
1.3.1 Свойства сплавов.....	36
1.3.2 Легирование сплавов на основе NiAl	39
1.3.3 Методы получения интерметаллидных сплавов	41
1.3.4 Способы производства порошков из сплавов на основе NiAl	43
1.3.4.1 Распыление расплавов (газовая атомизация).....	43
1.3.4.2 Плазменное центробежное распыление	44
1.3.4.3 Плазменная сфероидизация порошков.....	46
1.3.5 СВС как эффективный метод получения порошков и слитков	48
1.4 Выводы по литературному обзору и постановка задач диссертационной работы ..	52
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	55
2.1 Исходные материалы	55
2.2 Газовое распыление порошков	56
2.3 Механическая постобработка распыленного порошка.....	57
2.4 Прямое лазерное выращивание.....	57
2.5 Центробежное СВС-литье	58
2.6 Механическое активирование компонентов реакционной смеси и смешивание компонентов.....	60
2.7 Формование реакционной смеси	61
2.8 СВС из элементов.....	61
2.9 Измельчение слитков и спеков	63
2.10 Воздушная классификация порошков	64
2.11 Плазменная сфероидизация порошка.....	65
2.12 Горячее изостатическое прессование (ГИП)	66
2.13 Селективное лазерное сплавление (СЛС)	66
2.14 Измерение текучести, насыпной плотности и плотности после утряски	68
2.15 Измерение гранулометрического состава порошка.....	68
2.16 Масс-спектрометрия порошков	69

2.17	Определение содержания примесей кислорода и азота	69
2.18	Растровая электронная микроскопия	70
2.19	Просвечивающая электронная микроскопия.....	71
2.20	Изготовление тонких фольг	72
2.21	Рентгеноструктурный фазовый анализ	72
2.22	Определение пористости	72
2.23	Измерительное индентирование	73
2.24	Исследование кинетики окисления	75
2.25	Механические испытания.....	75
2.26	Термомеханические испытания	76
2.27	Определение формы частиц порошка	77
ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ САТЕЛЛИТОВ И ОВАЛИЗАЦИИ РАСПЫЛЕННЫХ ПОРОШКОВ МАРОК ЭП648 И ВЖ159		
3.1	Исследование распыленного порошка марки ЭП648	78
3.2	Оптимизация параметров механической обработки распыленного порошка марки ЭП648 в шаровой мельнице для устранения сателлитов и овализации.....	79
3.2.1	Первый этап оптимизации режимов механической обработки	79
3.2.2	Исследование влияния применения шаров меньшего диаметра и изменения соотношения массы шихты к шарам	81
3.2.3	Применение комбинированной обработки шарами разного диаметра.....	86
3.2.4	Исследование влияния соотношения масс «шихта : шары» на эффективность механической обработки порошка	95
3.2.5	Исследование влияния режимов перемещения шаров на свойства и структуру порошка	97
3.3	Исследование распыленного порошка марки ВЖ159	104
3.5	Применение порошка с улучшенной морфологией в технологии ПЛВ	110
3.6	Выводы по главе 3	112
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ ЖНС НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ПО ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО СВС-ЛИТЬЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ГИП И СЛС		
4.1	Исследование структуры и механических свойств сплавов, полученных методом центробежного СВС-литья	113
4.2	Влияние термической обработки на структуру и свойства сплавов, легированных Mo и Re	128
4.3	Исследование кинетики высокотемпературного окисления литых СВС-сплавов	132
4.4	Наработка порошка из слитков и оптимизация режимов их плазменной сфероидизации.....	144

4.5 Получение компактных образцов методом горячего изостатического прессования сферических порошков	148
4.6 Оптимизация режимов СЛС и исследование свойств	151
4.7 Выводы по главе 4	161
ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ ЖНС НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ СВС ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ГИП И СЛС.....	162
5.1 Механическое активирование и синтез реакционной смеси.....	162
5.2 Исследование структуры и свойств сплавов, полученных методом ГИП.....	165
5.3 Исследование кинетики и механизма окисления	172
5.4 Оптимизация режимов плазменной сфероидизации порошков	176
5.5 Получение образцов методом горячего изостатического прессования сферических порошков	181
5.6 Оптимизация режимов СЛС и исследование свойств образцов.....	184
5.7 Получение модельных деталей методом СЛС	196
5.8 Выводы по главе 5	199
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	201
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	203
ПРИЛОЖЕНИЕ А	217
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	218
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	219

ВВЕДЕНИЕ

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) применяются в двигателестроении для производства деталей горячего тракта за счет высоких эксплуатационных характеристик при температурах до 800 – 1000 °С. ЖНС характеризуются высокой жаропрочностью, усталостной прочностью, жаростойкостью, износостойкостью, кратковременной и длительной прочностью. Разработка новых жаропрочных сплавов и совершенствование существующих, а также развитие технологий получения изделий из этих материалов, тесно связана с разработкой новых газотурбинных двигателей (ГТД).

При производстве сложнопрофильных изделий из никелевых сплавов возникают проблемы, связанные с химической и структурной неоднородностью слитков из-за ликвации, низкой пластичностью при ковке, что вызывает отклонение в параметрах производства. Если учесть сложности при обработке резанием и низкий коэффициент использования материалов, то большими перспективами обладают технологии производства конечных изделий, обеспечивающих высокую структурную и химическую однородность и максимальную приближенность к конечной геометрии изделий. К таким технологиям относятся горячее изостатическое прессование, селективное лазерное сплавление (СЛС) и прямое лазерное выращивание (ПЛВ).

Порошок для аддитивных технологий должен иметь сферическую форму, хорошую текучесть и узкую фракцию. Основными методами получения порошков являются газовая атомизация (ГА) и плазменное центробежное распыление (ПЦР) порошков. Технология ПЦР позволяет получать более качественные порошки сферической формы узкой фракции, но является более затратным, за счет дополнительной подготовки распыляемых электродов, и менее производительным. При производстве порошков методом ГА невозможно получить порошки без сателлитов. Из-за разности скоростей кристаллизации порошковые частицы меньшего размера приобретают большую начальную скорость в процессе распыления и, мгновенно кристаллизуясь, бомбардируют крупные частицы.

Перспективным направлением является применение технологии механической обработки распыленных порошков жаропрочных свариваемых никелевых сплавов для удаления сателлитов и овализации порошков, и их дальнейшее применение в технологии ПЛВ.

В качестве альтернативы никелевым сплавам являются легкие интерметаллидные сплавы на основе моноалюминиды никеля, обладающими низкой плотностью, высокой теплопроводностью, термостабильностью, стойкостью к окислению до 1000 °С. Однако их промышленное применение ограничено низкой пластичностью и трещиностойкостью, что

затрудняет механическую обработку резанием данных сплавов. Перспективной является интегральная технология получения сферических порошков на основе моноалюминид никеля для применения в технологии СЛС, которая включает в себя переделы по получению литых полуфабрикатов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), измельчение, классификацию и плазменную сфероидизацию.

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

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

– Проект Российского научного фонда № 19-79-10226: «Разработка нового класса жаропрочных интерметаллидных сплавов и технологий получения узкофракционных порошков для аддитивных технологий производства ответственных деталей газотурбинных двигателей» (тема 8164307), 2019-2023.

– Хозяйственный договор № 83-04/0445/19 от 08.08.2019: «Научно-технологическое сопровождение процесса изготовления продукции ПАО "Русполимет" (тема 1340019), 2019-2023.

Целью работы является разработка эффективных методов получения сферических и овализованных порошков жаропрочных никелевых сплавов и их апробация в технологиях прямого лазерного выращивания (ПЛВ) и селективного лазерного сплавления (СЛС).

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

1. Оптимизация параметров механической обработки в шаровой вращающейся мельнице порошков жаропрочных никелевых сплавов марок ЭП648 и ВЖ159, полученных методом распыления расплавов (газовая атомизация).

2. Сравнительные испытания овализованного порошка в технологии прямого лазерного выращивания (ПЛВ), получение образцов для измерения прочности и модельных турбинных лопаток 5-й ступени.

3. Исследования влияния легирующих добавок на структуру и свойства β -сплавов, полученных по технологиям центробежной СВС-металлургии и синтеза из элементов.

4. Получение порошков путем измельчения слитков/спеков, классификации и сфероидизации в потоке термической плазмы. Исследование физических и технологических свойств.

5. Применение узкофракционных сферических порошков β -сплавов в технологиях горячего изостатического прессования (ГИП) и селективного лазерного сплавления (СЛС).

Оптимизация параметров процесса СЛС и исследование влияния термической обработки (ТО) на структуру и термомеханические свойства сплавов.

6. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции электронов механизмов зародышеобразования и роста упрочняющих фаз.

7. Получение методом СЛС модельных образцов теплонагруженных деталей.

Научная новизна

1. Механическая обработка распыленных порошков свариваемых жаропрочных никелевых сплавов в шаровой вращающейся мельнице при водопадном режиме перемещения шаров позволяет устранить дефекты типа «сателлиты», обеспечив овализацию частиц по механизму галтовки, что обеспечивает рост насыпной плотности на 13-15%, плотности утряски на 8-10%, улучшению текучести на 25-30%.

2. Литые СВС-сплавы на основе моноалюминиды никеля с цирконием имеют повышенную жаростойкость при скорости окисления на воздухе при $T = 1150$ °С не более $0,7$ г/(м²·час), что обусловлено допированием оксида алюминия наноразмерными выделениями фазы $Zr_5Al_3O_{0,5}$, снижающими каталитическую активность, блокирующими внешнюю диффузию кислорода и азота.

3. За счет дисперсных выделений фазы Cr(Mo) размером 150-400 нм на границе зерен β -фазы и размером 20 нм в теле дендритных ячеек сплава с 15% молибдена, термическая обработка при 1250 °С увеличивает предел прочности при сжатии на 150 МПа, а в результате формирования когерентных межфазных границ зерен $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xV_y$ и Cr_3Mo_3C прочность сплава в состоянии СЛС+ГИП+ТО достигла значения 2318 МПа.

4. В режиме *in situ* методом push-to-pull в колонне ПЭМ установлено, что в β -сплаве с 1% Nb и 0,9% Hf упрочняющие фазы Лавеса Co_2Nb и Cr_2Nb , Гейслера Ni_2AlHf и карбидов $(Hf_xNb_y)C$ повышают временное сопротивление деформации при растяжении с 1360 МПа до 1870 МПа, а конгломераты этих фаз являются концентраторами напряжений и приводят к преждевременному разрушению сплава вследствие локализации напряжений на границе раздела зерен.

Практическая значимость

1. Применение овализованного порошка в технологии ПЛВ позволило получать изделия с литой бездефектной структурой и остаточной пористостью менее 0,5 %. Из овализованных распыленных порошков никелевого сплава ВЖ159 в АО «Русполимет» построены модельные образцы турбинной лопатки 5-й ступени с точным геометрическим соответствием цифровой модели. Разработанный способ обработки распыленных порошков

в шаровой вращающейся мельнице рекомендован к применению на предприятиях АО «Русполимет».

2. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на процесс изготовления узкофракционных сферических СВС-порошков из сплавов на основе моноалюминиды никеля (ТИ 59-11301236-2023).

3. В депозитарии НИТУ «МИСИС» зарегистрировано ноу-хау № 10-732-2021 ОИС от 02 июля 2021 г «Состав иерархически-структурированного жаропрочного сплава на основе моноалюминиды никеля и способ получения узкофракционного порошка сочетанием методов центробежного СВС-литья и плазменной сфероидизации.

4. В оптимальных технологических режимах процесса СЛС при использовании узкофракционного сфероидизированного порошка β -сплава изготовлены модельные образцы рабочей лопатки турбины и сопла жидкостного ракетного двигателя (ЖРД).

Достоверность полученных результатов

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

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 12-й Международный симпозиум «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, сварка» (Беларусь, Минск, 7-9 апреля 2021); XLVII Международная молодежная конференция «Гагаринские чтения – 2021» (Россия, Москва, 20-23 апреля 2021); Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии» (Россия, Санкт-Петербург, 21-23 сентября 2021); Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Россия, Москва, 22-26 ноября 2021, НИТУ «МИСиС»); 15-я Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: Порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Беларусь, Минск, 14-16 сентября 2022).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Технологические режимы механической обработки в шаровой вращающейся мельнице распыленных порошков жаропрочных никелевых сплавов марок ЭП648 и ВЖ159, позволяющие устранить дефекты типа «сателлиты», обеспечить овализацию частиц, увеличить насыпную плотность, плотность утряски, текучесть порошков, обеспечив тем самым возможность прямого лазерного выращивания изделий сложной формы с литой бездефектной структурой и точным геометрическим соответствием цифровой модели.

2. Закономерности влияния легирующих добавок на фазовый состав, структуру, физико-механические свойства и окислительную стойкость сплавов на основе моноалюминидов никеля, полученных по технологиям центробежной СВС-металлургии и синтеза из элементов.

3. Технологические режимы измельчения, классификации порошков, полученных с помощью центробежной СВС-металлургии и СВС из элементов, плазменной сфероидизации, СЛС и горячего изостатического прессования.

4. Закономерности влияния термической обработки на структурные превращения и термомеханическое поведение β -сплавов, полученных из СВС-порошков методами селективного лазерного сплавления и горячего изостатического прессования.

Публикации

По материалам диссертации имеется 17 публикаций, в том числе 6 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 10 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций и 1 «Ноу-хау».

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

1. Sanin, V.V.; Kaplansky, Y.Y.; **Aheiev, M.I.**; Levashov, E.A.; Petrzhik, M.I.; Bychkova, M.Y.; Samokhin, A.V.; Fadeev, A.A.; Sanin, V.N. Structure and Properties of Heat-Resistant Alloys and Fabrication of Powders for Additive Manufacturing // Materials, 2021, Vol. 14, 3144. <https://doi.org/10.3390/ma14123144>.

2. Санин В.В., **Агеев М.И.**, Капланский Ю.Ю., Петржик М.И. Влияние легирующих добавок молибдена и рения на структуру и свойства литого сплава NiAl-Cr-Co // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2021, Т. 15, №3, С. 43-61. DOI 10.17073/1997-308X-2021-3-43-61.

Sanin, V.V.; **Aheiev, M.I.**; Kaplansky, Y.Y.; Petrzhik, M.I. Influence of Molybdenum and Rhenium Dopants on the Structure and Properties of NiAl-Cr-Co Cast Alloy // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2021, Vol. 62(6), p. 740-755. <https://doi.org/10.3103/S1067821221060171>.

3. **Агеев М.И.**, Санин В.В., Швындина Н.В., Капланский Ю.Ю., Левашов Е.А. Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2022, Т. 16, №3, С. 4-24. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-4-23>.

4. Sanin, V.V.; **Aheiev, M.I.**; Kaplanskii, Y.Y.; Loginov, P.A.; Bychkova, M.Y.; Levashov, E.A. The Effect of Dopants on Structure Formation and Properties of Cast SHS Alloys Based on Nickel Monoaluminide // Materials, 2023, Vol. 16, 3299. <https://doi.org/10.3390/ma16093299>.

5. Капланский Ю.Ю., **Агеев М.И.**, Бычкова М.Я., Фадеев А.А., Левашов Е.А. Влияние размера пятна лазера на структуру и свойства жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3, полученного селективным лазерным сплавлением // Известия вузов. Черная металлургия, 2023, №66(2), С. 184–190. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-2-184-190>.

6. Yu. Yu. Kaplanskii, **M.I. Aheiev**, M.Ya. Bychkova, E.A. Levashov. Thermomechanical properties and the deformation mechanism of nickel monoaluminide-based alloys produced by LPBF in combination with gasostatic treatment and aging // Materials Science & Engineering A, 2023, Vol. 882, 145460. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145460>.

Результаты интеллектуальной деятельности:

«Ноу-хау»: Левашов Е.А., Санин В.В., Капланский Ю.Ю., **Агеев М.И.**, Петржик М.И., Бычкова М.Я. Ноу-хау: Состав иерархически-структурированного жаропрочного сплава на основе моноалюминида никеля и способ получения узкофракционного порошка сочетанием методов центробежного СВС-литья и плазменной сфероидизации. Зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСИС» № 10-732-2021 ОИС от 02 июля 2021 г.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

1. **Агеев М.И.**, Демченко А.И., Снижко О.А., Руденко Д.О., Андрейко А.И., Санин В.В., Левашов Е.А. Опыт производства порошков жаропрочных никелевых сплавов методом газовой атомизации и компактных заготовок из них в условиях ООО «Гранком» - ПАО «Русполимет». В сборнике: Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, сварка. Сборник докладов 12-го Международного симпозиума. Минск, 2021. С. 120-125, ISBN: 978-985-08-2702-9.

2. Санин В.В., **Агеев М.И.**, Капланский Ю.Ю., Санин В.Н., Самохин А.В. Левашов Е.А. Получение узкофракционных порошков перспективных жаропрочных сплавов на

основе моноалюминиды никеля и их применение в технологиях ГИП и СЛС. В сборнике: Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, сварка. Сборник докладов 12-го Международного симпозиума. Минск, 2021. С. 113-118, ISBN: 978-985-08-2702-9.

3. Демченко А.И., Явтушенко П.М., Снижко О.А., Руденко Д.О., Андрейко А.И., **Агеев М.И.** Производство инструментальных заготовок из металлического порошка в условиях ООО «Гранком» - ПАО «Русполимет». В сборнике: Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, сварка. Сборник докладов 12-го Международного симпозиума. Минск, 2021. С. 168-177, ISBN: 978-985-08-2702-9.

4. **Агеев М.И.** Исследование режимов синтеза методом СВС-металлургии и последующей сфероидизации узкофракционного порошка интерметаллидного сплава. Сборник тезисов работ международной молодежной научной конференции XLVII Гагаринские чтения 2021. – М.: Издательство «Перо», 2021. – Мб. [Электронное издание]. С. 926, ISBN: 978-5-00189-126-0.

5. **Агеев М.И.**, Демченко А.И., Руденко Д.О., Андрейко А.И., Левашов Е.А. Опыт производства порошков жаропрочного никелевого сплава ВЖ159 методом газовой атомизации и компактных заготовок из них в условиях ООО «Гранком» - ПАО «Русполимет». Тезисы докладов Международной научной конференции «Современные материалы и передовые производственные технологии», Санкт-Петербург, Россия, 21-23 сентября 2021, с. 26-27, ISBN: 978-5-7422-7586-2.

6. Санин В.В., **Агеев М.И.**, Левашов Е.А. Механизм окисления сплавов на основе NiAl, полученных методом центробежной СВС-металлургии. Сборник тезисов Девятой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, НИТУ «МИСиС», 22-26.11.2021, с. 151, ISBN 978-5-907227-96-5.

7. Левашов Е.А., Капланский Ю.Ю., **Агеев М.И.**, Санин В.В., Башкиров Е.А. Структура и свойства жаропрочных никелевых сплавов на основе моноалюминиды никеля и их применение в аддитивных технологиях. Сборник тезисов Девятой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, НИТУ «МИСиС», 22-26.11.2021, с. 111, ISBN 978-5-907227-96-5.

8. **Агеев М.И.**, Пацера Е.И., Левашов Е.А. Применение методов механической обработки порошков для овализации и уменьшения доли сателлитов // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 15-й Международной научно-технической конференции, посвященной,

Минск, 14–16 сентября 2022 года. – Минск: Беларуская навука, 2022. – С. 142-144, ISBN: 978-985-08-2851-4.

9. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Астапов А.Н., Капланский Ю.Ю., Санин В.В., **Агеев М.И.** Перспективные материалы для высокотемпературных областей применения (обзор) // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 15-й Международной научно-технической конференции, посвященной, Минск, 14–16 сентября 2022 года. – Минск: Беларуская навука, 2022. – С. 43-45, ISBN: 978-985-08-2851-4.

10. Санин В.В., **Агеев М.И.**, Левашов Е.А. Кинетика и механизм окисления жаропрочных никелевых сплавов // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 15-й Международной научно-технической конференции, посвященной, Минск, 14–16 сентября 2022 года. – Минск: Беларуская навука, 2022. – С. 311-315, ISBN: 978-985-08-2851-4.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 220 страницах, содержит 40 таблицы, 147 рисунков. Список использованной литературы содержит 149 источника.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС)

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) – это класс металлических материалов с исключительным сочетанием прочности при высоких температурах, ударной вязкости и стойкости к разрушению в агрессивных и окислительных средах. Эти материалы широко используются в авиастроении, энергетических турбинах, ракетных газотурбинных двигателях, атомной энергетике и на заводах химической промышленности [1-3]. В двигателестроении ЖНС применяются в качестве материалов лопаток и дисков горячего тракта за счет высоких эксплуатационных характеристик при температурах 800 - 1100 °С, и составляют 40 -50 % от общего веса авиационного двигателя [4, 5]. Поэтому разработка новых жаропрочных сплавов и совершенствование существующих, совместно с развитием технологий получения изделий, тесно связана с разработкой новых газотурбинных двигателей (ГТД). Также важную роль играет повышение тактико-технических характеристик серийных ГТД. Тенденцией развития является повышение рабочей температуры и эксплуатационных нагрузок деталей ротора турбины. Рост эффективности ГТД обеспечивается комплексом свойств материалов, используемых в их конструкциях [6-11].

История возникновения жаропрочных сплавов тесно связана с авиастроением. Идея создания ГТД появилась еще в конце XIX века, над которыми работали англичанин Ф. Уиттл, инженер из Норвегии Э. Эллинг, а также профессор из МВТУ В.В. Уваров. Будущий академик А.М. Люлька предложил идею двухконтурного ГТД. Однако отсутствовал материал, из которого можно было сделать диск турбины и лопатку, из-за необходимой температуры газа перед турбиной не менее 1000 °С для достижения эффективного КПД. В 1941 году У. Гриффитсом в ходе исследования никель-хромовых сплавов для производства нагревателя электрических печей были обнаружены образцы, случайно легированные небольшим содержанием титана и алюминия. Проанализировав их, он обнаружил высокие жаропрочные свойства. Данный эффект использовался при создании сплава Nimonic-80, и он оказался первым подходящим сплавом для создания ГТД.

В Советском Союзе выдающаяся заслуга организации производства жаропрочных сплавов на основе никеля принадлежит академику С.Т. Кишкину. Он, совместно с профессором Н.Ф. Лашко, показал, что основной упрочняющей фазой, которая обеспечивает длительную работу никелевого сплава при таких высоких температурах,

является когерентно связанная с γ -матрицей сплава γ' -фаза, которая состоит из интерметаллидного соединения никеля с титаном и алюминием – $\text{Ni}_3(\text{TiAl})$ [12, 13].

Последующие направления разработок жаропрочных сплавов были направлены на повышение рабочей температуры лопаток газотурбинных двигателей, расширением номенклатуры легирующих элементов и усовершенствованием технологии производства.

1.1.1 Свойства и применение ЖНС

Никелевые сплавы должны сохранять работоспособность в условиях длительного воздействия высоких температур и нагрузок. Это обеспечивается за счет химического и фазового состава сплава, его структуры, которые могут меняться в течении технологического процесса производства. Необходимо не только тщательно подбирать легирующие элементы, чтобы получить высокое значение комплекса физико-механических свойств, но и сформировать стабильное структурно-фазовое состояние сплава на всем интервале рабочих температур [14, 15].

Главное значение в упрочнении жаропрочных никелевых сплавов принадлежит γ' -фазе на основе соединения Ni_3Al . Это один из определяющих факторов наличия высоких жаропрочных свойств никелевых сплавов. Частицы γ' -фазы равномерно расположены в γ -матрице. Ее дисперсные частицы различного размера и морфологии препятствуют движению дислокаций, способствуют торможению пластической деформации в процессе высокотемпературной эксплуатации деталей из жаропрочных никелевых сплавов.

γ' -фаза является полиинтерметаллидом и представляет собой дискретные образования с множеством элементарных ячеек: $[(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Mo}\dots)]_n$. Другие элементы могут изоморфно замещать Ni и Al без изменения высокой степени порядка фазы. Все элементы ячейки γ' -фазы дают одинаковую дифракционную картину, короткая представляется острыми линиями на рентгенограммах. Главной особенностью полиинтерметаллида является высокая стабильность и способность к противодействию больших деформаций при высоких температурах, в отличие от моноинтерметаллида Ni_3Al . Эта способность определяется характером межатомных взаимодействий и высокой степенью свободы выбора элементов из окружающей γ -матрицы. Данные свойства γ' -фазы создали большую перспективу в качестве основы для создания жаропрочных конструкционных материалов для авиационных двигателей. Открытие γ' -фазы легло в основу гетерофазной теории упрочнения и способствовало созданию отечественных литейных жаропрочных сплавов для деталей ГТД [2, 6, 16-19].

Одним из важных факторов влияния на свойства сплава имеет размер и морфология γ' -фазы, на которую, в свою очередь, влияют режимы термической обработки. Одним из ключевых параметров термической обработки является закалка. Наличие γ' -фазы препятствует росту зерен. Поэтому для сплавов, максимальная рабочая температура которых более высокая, требования к жаропрочности выше и размер зерен, соответственно, крупнее, применяется закалка из однофазной области. Это означает, что температура закалки будет выше температуры полного растворения γ' -фазы ($T_{п.р.\gamma'}$). Сплавы с более низкой температурой эксплуатации являются высокопрочными и обеспечивают приемлемую жаропрочность. Закалка проводится из двухфазной области, при температуре на 10-50 °С ниже $T_{п.р.\gamma'}$.

В жаропрочных никелевых сплавах выделяют три типа γ' -фазы различного размера: первичные, вторичные и третичные. Нет правил, какого размера должны быть размеры вторичных и третичных частиц γ' -фазы, это зависит от сплава и проведенной термической обработки. Основным критерий распределения γ' -фазы по типам является стадия термической и термомеханической обработки, в процессе которых она образуется. К первичным частицам относят крупные частицы, размер которых составляет более 1 мкм, выделяющиеся во время закалки, и коагулирующие при температуре первого старения. Вторичные частицы, имеющие размер меньше первичной γ' -фазы, могут выделяться из пересыщенного твердого раствора, как и при следующих стадиях охлаждения с температуры закалки, так и при температуре первого старения. Зависит от температуры закалки, выше она $T_{п.р.\gamma'}$, и ниже. При более низкой температуре второго старения выделяются очень мелкие частицы γ' -фазы, а вторичные частицы коагулируют между собой. Частицы вторичной γ' -фазы обеспечивают основной упрочняющий эффект в жаропрочных никелевых сплавах [15, 20].

Существенную роль в упрочнении никелевых сплавов играют карбиды. Их особая ценность заключается в том, что они являются более термостабильными и обеспечивают прочностные свойства сплавов в диапазоне температур, при котором γ' -фаза уже растворена. К числу карбидообразующих элементов относятся Cr, Mo, W, V, Nb, Ta и Hf. Морфология и размер зависят от условий кристаллизации и легирования, а количество от содержания углерода в составе [21, 22]. В современных ЖНС для деформируемых сплавов содержание углерода составляет 0,03 - 0,08 %, для литейных – 0,12 - 0,17 % [1]. При низкой скорости кристаллизации размер карбидов увеличивается и определяется более грубое ветвление карбидов [23].

Роль карбидов на упрочнение ЖНС неоднозначна. Карбиды на границах зерен и внутри их являются модификаторами, препятствуют рекристаллизации, измельчают зерна,

тем самым увеличивая рабочую температуру сплавов. Выделяясь на дислокациях, затормаживают их процессы передвижения и повышают термостабильность сплавов. С другой стороны, выделяясь в неблагоприятной дендритной форме или шрифтовой типа «иероглифы», они являются концентраторами напряжений и источниками зарождения трещин, снижая сопротивляемость разрушению [21, 23, 24]. Гафний в ЖНС способствует к изменению морфологии карбидных выделений MeC от шрифтового типа «иероглифы» к полиэдрической.

В ЖНС образуются карбиды типа MeC, Me₂₃C, Me₆C [21, 23, 25]. Карбиды MeC образуются при температурах несколько ниже температуры затвердевания сплава. Они являются наиболее прочными и достаточно устойчивыми фазами. Они располагаются по границам зерен и внутри них, часто в междендритных пространствах. Карбиды могут представлять собой твердые растворы, т.е. атомы различных металлов в них могут замещать друг друга. Ниобий и тантал способствуют стабилизации карбидов MeC.

Карбиды Me₂₃C₆ образуются в сплавах с умеренным или высоким содержанием хрома во время низкотемпературной обработки и в процессе эксплуатации при 760 – 980 °С вследствие распада карбидов MC и из остаточного углерода растворенной в матрице. Они располагаются по границам зерен, иногда вдоль линий двойников, на дефектах упаковки и концах двойников. Карбиды типа Me₂₃C₆ вследствие неблагоприятного расположения на границах зерен оказывают отрицательное влияние на предел длительной прочности. Разрушение начинается или с разрыва самих зернограницных частиц Me₂₃C₆ (что говорит об их недостаточной прочности), или с на границе раздела фаз Me₂₃C₆ – γ-фаза.

Карбиды Me₆C образуются при температурах 815 – 980 °С в сплавах с более высоким содержанием тугоплавких элементов вольфрама и молибдена. Они выделяются по границам зерен. Эти карбиды по сравнению с карбидом Me₂₃C₆ стабильны при более высоких температурах.

Легирующие элементы в жаропрочных никелевых сплавах делятся на несколько групп, в зависимости их влияния [2, 26-29]:

- Co, Cr, Mo, W, Ta, Re – упрочнение твердого раствора;
- Al, Ti, Nb, Ta, Hf – дисперсионное упрочнение интерметаллическими фазами γ' на основе Ni₃Al;
- Ta, Ti, Nb, Hf, W, V – дисперсионное упрочнение при формировании карбидов;
- Al, Cr, Hf, La, Y – сопротивление газовой коррозии;
- Cr, Ti – сопротивление сульфидной коррозии;
- Al, Ti, Hf, Ta, W, Mo, Re – повышение температуры растворения γ'-фазы и повышение температуры солидус.

В соответствии с предназначением никелевых сплавов и их комплексом физико-химических и механических свойств определяется система легирования, технология получения и термическая обработка сплавов. Для легирования ЖНС применяют Cr, Co, Al, W, Mo, V, Ti, Ta, Re, Ru, Nb, Hf и другие элементы. В таблице 1 представлены обобщенные данные влияния легирующих элементов на строение и свойства никелевых сплавов [30].

Таблица 1 – Влияние легирующих элементов на ЖНС

Элемент	Влияние
Кобальт	Образует широкую область неограниченных твердых растворов. Ослабляет ликвацию, сужает температурный интервал кристаллизации, улучшает литейные свойства, повышает однородность сплава, жаропрочность, пластичность и вязкость, улучшает горячую обработку давлением, практически не растворяется в карбидных фазах.
Углерод	Специально не вводят в сплавы, находится в виде примеси и улучшает литейные свойства. Образует карбиды MeC, Me ₆ C, Me ₂₃ C. Является эффективным раскислителем. Препятствует рекристаллизации, измельчает зерна, повышает термостабильность сплавов
Хром	Повышает жаростойкость, жаропрочность, свариваемость, снижает температуру плавления, образует карбиды. Высокое содержание стабилизирует пластинчатые σ - и μ -фазы, охрупчивающие сплавы.
Алюминий	Основной элемент, формирующий γ' -фазу. Значительно повышает жаропрочность за счет увеличения объемной доли γ' -фазы.
Титан	Основной элемент, формирующий γ' -фазу. Уменьшает скорость сублимации и диффузии элементов. Увеличение содержания титана повышает количество и стабильность γ' -фазы, длительную прочность, снижает жаростойкость и пластичность. Образует карбид TiC.
Ниобий и тантал	Стабилизируют γ' -фазу, увеличивают объемную долю упрочняющей γ' -фазы, образуют с никелем металлические соединения Ni ₃ Ta и Ni ₃ Nb, входят в карбиды MeC и твердый раствор, повышают жаропрочность.
Цирконий и гафний	Вводятся в небольших количествах. Входят в состав карбидов MeC, частично растворяются в γ - и γ' -фазах, повышают жаропрочность сплавов. Рафинируют сплавы при выплавке, очищают границы зерен от вредных примесей.

Продолжение таблицы 1

<p>Вольфрам, молибден и ванадий</p>	<p>Повышают жаропрочность и $T_{пл}$ сплавов. Сходят в состав твердого раствора, γ'-фазы и карбидов. Повышают температуру растворения γ'-фазы при нагреве. Увеличение содержания вольфрама (до 16%) приводит к протеканию карбидных реакций в процессе эксплуатации деталей под нагрузкой и образованию двойных карбидов Me_6C. Молибден и ванадий добавляют в небольших количествах (до 5 и 1,2 %, соответственно) из-за снижения жаростойкости. Ванадий улучшает литейные свойства и технологичность сплавов.</p>
<p>Рений</p>	<p>Эффективный упрочнитель твердого раствора. Уменьшает размер частиц γ'-фазы. Обладает низкой диффузионной подвижностью и замедляет процесс образования выделений γ'-фазы при старении и повышает стабильность γ'-фазы при нагреве деталей в эксплуатации.</p>
<p>Микролегирующие элементы: бор, церий, лантан, иттрий</p>	<p>Рафинирующие добавки. Распределены около границ зерен и на поверхности раздела фаз, оказывают модифицирующее воздействие – измельчают зерно, уменьшают размер дендритной ячейки в направленных и монокристаллических сплавах, изменяют морфологию и распределение неметаллических включений.</p>
<p>Редкоземельные металлы (РЗМ)</p>	<p>Рафинируют границы зерен и фаз от примесей, задерживают процессы разупрочнения литейных никелевых сплавов, повышают структурную стабильность, жаростойкость, защитные свойства оксидных пленок на поверхности сплавов.</p>
<p>Бор</p>	<p>Вводят в количестве не более 0,015 %. Образует дисперсные бориды типа Ni_3B или карбоборидные эвтектические включения на границах зерен, уменьшающие скорости диффузии атомов, перемещения дислокаций, коагуляции γ'-фазы при высоких температурах. Улучшают структурную стабильность и жаропрочность сплавов.</p>

Сплавы на никелевой основе используют в газовых турбинах двигателей самолетов, кораблей, энергетических установок, при изготовлении деталей ракетно-космической техники, в нефтехимическом оборудовании. В авиационном газотурбинном двигателе значительную массу составляют жаропрочные сплавы на никелевой и железоникелевой основах – это диски, сопловые и рабочие лопатки турбин, камеры сгорания и т. п [29]. На рисунке 1 представлена схема современного газотурбинного двигателя ПС-90А «Авиадвигатель».

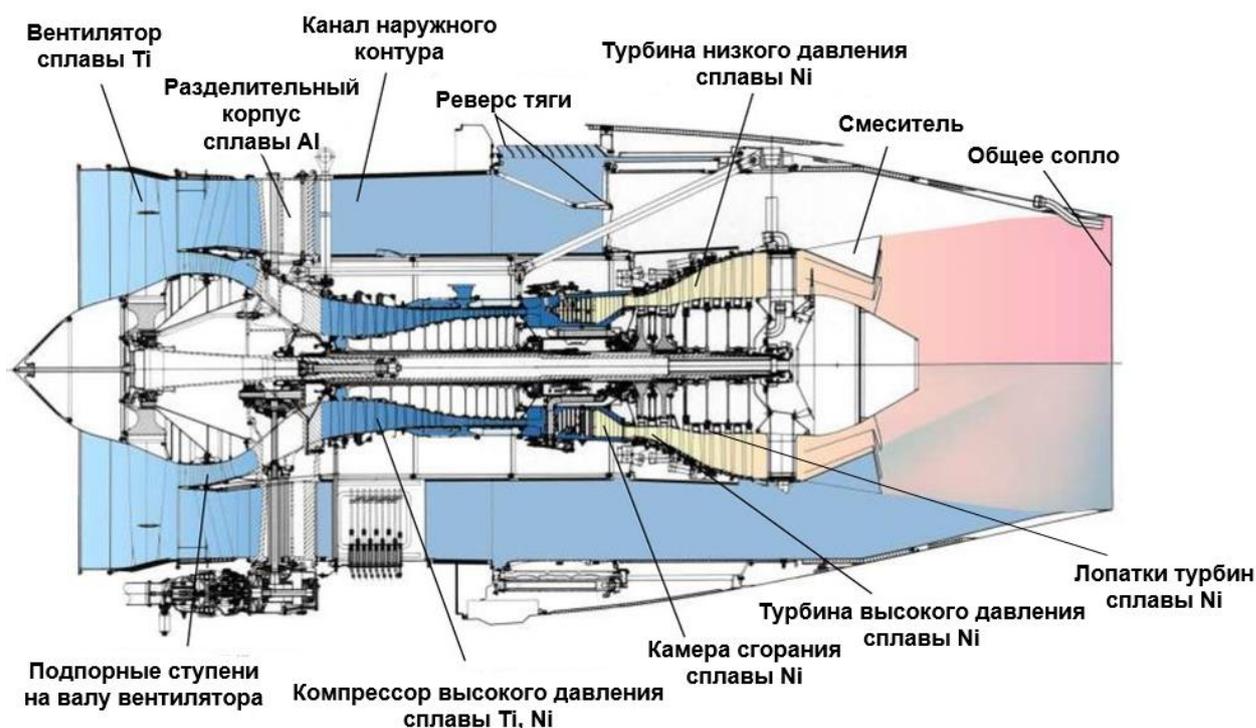


Рисунок 1 – Схема газотурбинного двигателя ПС-90А «Авиадвигатель»

В камере сгорания находится сосредоточие самых высоких температур [2]. Камера сгорания представляет собой кольцевой узел с внутренним и внешним кожухом в пространстве которого смешивается воздух из компрессора с топливом. Смесь поджигается и топливо направляется через форсунки в конце камеры к турбине высокого давления. В утолщенных сечениях имеются охлаждающие полости, сквозь которые продувается нагнетаемый компрессором воздух. Образованный тонкий слой холодного воздуха защищает материал камеры сгорания от нагрева горячим газом. Влияние теплового излучения пламени на материал камеры сгорания снижается за счет теплозащитного покрытия на внутренней поверхности камеры, образующего теплоизолирующий и отражающий слой. Разница температур металла и пламени превышает 850 °С.

В процессе эксплуатации горение может вызывать периодическое колебание давления, что приводит к проблемам с малоцикловой усталостью. Повышение жесткости и напряженности узлов камеры сгорания подавляют собственные низкочастотные вибрации в процессе сгорания. Камера сгорания должна выдерживать температурные перепады, возникающие при пуске и остановки турбины. Механические напряжения и особенности охлаждения сдерживают свободное тепловое расширение в узлах камеры сгорания, в результате чего возникают термические напряжения и процесс малоцикловой усталости. При конструировании необходимо соблюдать баланс между подавлением многоцикловой усталости и свободой термического расширения [2].

Давление воздуха вне камеры сгорания выше чем внутри. Площадь поверхности камеры сгорания и связанной с ней сетью газопроводов большая, и перепад давления способен вызвать ползучесть в тонких сечениях металла. Материал для камеры сгорания и переходных газопроводов должен обладать деформируемостью, свариваемостью, пластичностью, обеспечивать стойкость против усталости и сопротивление ползучести при температурах от 780 °С до 1000 °С, иметь низкий коэффициент термического расширения и достаточную износостойкостью [2].

Стационарные *направляющие (сопловые) лопатки* первой ступени турбины расположены у выхода камеры сгорания и предназначены для ускорения горячего рабочего потока и его направления в роторную часть под необходимым углом. Через направляющие лопатки первой ступени газы проходят с максимальной скоростью, а температура газа снижается за счет смешения с воздухом. Для лопаток первой ступени необходимо принудительное охлаждение. В результате из-за температурных градиентов возникают термические напряжения, вызывающие малоцикловую усталость и усталостное растрескивание [2].

Аэродинамические нагрузки в сочетании с давлением охлаждающего воздуха могут провоцировать ползучесть и деформировать металл при высоких рабочих температурах. Материал сопловых лопаток должен обладать свойствами, которые подавляют малоцикловую усталость, обеспечивают низкое тепловое расширение, высокую пластичность и теплопроводность, а также хорошее сопротивление ползучести, свариваемость и возможность обработки резанием. В отношении лопаток последующих ступеней материал, помимо требований к лопаткам первой ступени, должен обладать хорошим сопротивлением ползучести [2].

Рабочие лопатки турбин служат для генерации кинетической энергии газов на рабочий вал, которая используется для привода компрессора и силовых устройств. Лопатки состоят из лопасти, располагающейся в газовом потоке, и доветалевого замка, закрепляющегося на турбинном диске. Градиент температур между газовым потоком и рабочими лопатками ниже, чем в системе сопловых лопаток, что связано со скоростью смещения лопаток относительно рабочих газов и добавлением в их поток более холодного воздуха. При вращении лопатки испытывают действие напряжений от центробежных нагрузок. Сочетание повышенных температур и напряжений приводит к ползучести рабочих лопаток, поэтому материал для лопаток должен обладать высоким сопротивлением ползучести [2].

Вместе с вращающимся турбинным диском рабочие лопатки перемещаются в пространстве, где расположены направляющие лопатки, камера сгорания, система опор. В

таких условиях суммарные усилия, приложенные к лопаткам, колеблются, что приводит к многоцикловой усталости, которые возможно избежать, придав лопаткам форму исключаящую резонанс этих колебаний с собственными колебаниями лопаток [2].

Материал для рабочих лопаток турбин должен надежно сопротивляться коррозии и окислению, должен иметь высокое сопротивление усталости и ползучести, предела прочности и вязкости [2].

На турбинные диски действуют радиальные центробежные растягивающие усилия. В результате вращения диска они возникают в его теле и от лопаток. Дополнительные напряжения создаются из-за колебаний температуры диска. Температурный режим диска определяется действием охлаждающего воздуха и воздуха, движущегося в потоке рабочих газов. Температура диска близка к температуре на выходе компрессора. Поэтому используемые материалы должны способны работать при температурах до 670 °С [2].

Множественный разрыв диска приводит к выбросу его кусков из турбины с высокими скоростями. Подобное разрушение возникает, когда скорость вращения ротора превышает критический предел и средние окружные напряжения приближаются к пределу прочности. Во многих случаях разрушение турбинных дисков оказывается хрупким. Следовательно, материал дисков должен иметь высокую вязкость разрушения, малую скорость роста трещин. Чтобы свести к минимуму совокупные термические напряжения, желательно добиваться низкого коэффициента термического расширения [2].

1.1.1 Методы получения сферических порошков ЖНС

Порошковая металлургия жаропрочных сплавов исторически связана с авиационной промышленностью. Развитие производства порошковых материалов из жаропрочных никелевых сплавов началось с потребности разработки способов охлаждения турбинных лопаток [31]. Со временем легирование жаропрочных никелевых сплавов усложнилось. Изготовление заготовок методом пластической деформации стало практически невозможным. Новой движущей силой производства заготовок из порошков жаропрочных сплавов стало создания оборудования для горячего изостатического прессования учеными ОАО «Всероссийского института легких сплавов» и ВНИИМЕТМАШ. Благодаря этому были созданы важные принципы и технологии изготовления заготовок из порошков жаропрочных сплавов [32]. Современное развитие производства порошков жаропрочных сплавов тесно связано с аддитивными технологиями и ракетостроением, направлено на максимальное приближение к конечным геометрическим параметрам детали [33].

Для получения качественных продуктов и деталей, в процессе получения которых сокращается количество расходного материала и снижается себестоимость, необходимо получить качественные, специализированные порошковые материалы со сферической формой частиц и определенного химического состава. Распыление расплава является наиболее популярным в мире методом получения порошков сферической формы. Процесс диспергирования характеризуется технологичностью, малыми энергозатратами и высокой производительностью [34, 35].

Основными методами производства жаропрочных никелевых порошковых материалов являются:

- Индукционная газовая атомизация (IGA);
- Вакуумно-индукционная газовая атомизация (VIGA);
- Индукционная газовая атомизация электрода (EIGA);
- Вакуумная атомизация;
- Центробежная атомизация: технологии REP (Rotating Electrode Process) и PREP (Plasma Rotating Electrode Process).

Процесс IGA (Рисунок 2) заключается в предварительном получении расплава в индукционной печи, после которого она поступает в промежуточный ковш с электрошлаковым подогревом. После достижения необходимой температуры расплава начинается процесс распыления. Под действием инертного газа, преимущественно азота, который подается через форсунки, струя разрушается. Таким образом, частицы приобретают сферическую форму, под действием сил поверхностного натяжения. Недостатком данного метода можно считать окисление поверхности порошков некоторых сплавов.



Рисунок 2 – Схема установки IGA

Процесс VIGA (рисунок 3) отличается только тем, что процесс расплавления происходит в вакуумной индукционной печи. И весь процесс, от расплавления до попадания порошка в бункер проходит в закрытой системе. Это обеспечивает защиту порошковых частиц от атмосферы воздуха [36]. Процесс распыления металла имеет три фазы – начальную, рабочую и заключительную [37]. В начальной фазе, которая длится несколько секунд, система выходит на рабочий режим: расплав подается в промежуточный металлоприемник, открывается клапан для слива металла и включается подача инертного газа. Далее начинается рабочая фаза, при которой процесс распыления стабилизируется и оптимизируется соотношение скорости подачи металла к расходу распыляемого газа. В заключительной фазе, которая длится несколько секунд, снижается скорость подачи металла из металлоприемника, параметры потока изменяются, и нарушается баланс между соотношением скоростью подачи металла и расходом газа. В первой и заключительной фазах порошок получается некондиционным [38].



Рисунок 3 – Схема установка VIGA

Узел атомизации – там, где происходит собственно процесс распыливания металла, это весьма сложное устройство, которое по конструктивному и технологическому соображению, не может быть выполненным с размерами, меньше определенных. Для качественного распыления должно быть выдержано определенное соотношение между расходом металла и расходом газа. Минимальный расход металла составляет примерно 8 кг/мин или около 1,0 л/мин (по стали). Поэтому, если атомайзер имеет тигель объемом 1,0-3,0 л, использовать его для коммерческого получения порошков нецелесообразно. Весь процесс будет слишком кратковременным для стабилизации распыливания в рабочей фазе, и выход кондиционного порошка будет невелик. Для производства порошков технически рациональной нижней границей объема тигля считается 5,0 л (около 40 кг по стали) [39, 40]. В этом случае время распыления составит примерно 5 мин, и длительность рабочей фазы составит около 4,5 мин. Фракционный состав порошка может быть расширен путем увеличения расхода металла через сливной канал.

Данный метод производства порошков ЖНС в основном получил распространение в иностранных компаниях, и имеет высокую производительность [41]. Порошок имеет широкий разброс по фракционному составу. Согласно работе [42], при производстве порошков методом газовой атомизации, характерно присутствие большого количества дефектов налипания – сателлитов. Данный вид дефектов неизбежен. Поскольку энергия

газового потока передается частицам в соответствии с их массой, то мелкие частицы приобретают большую начальную скорость и мгновенно кристаллизуясь бомбардируют крупные частицы, которые не полностью закристаллизовались. Количество дефектных частиц увеличивается с ростом размера частиц. Однако количество дефектных частиц слишком высоко в сравнении с результатами [43].

На рисунке 4 представлены результаты исследования порошка из сплава ВЖ159 коллективом авторов из ФГУП «ВИАМ» [43]. На частицах имеются поры, сателлиты и панцирь.

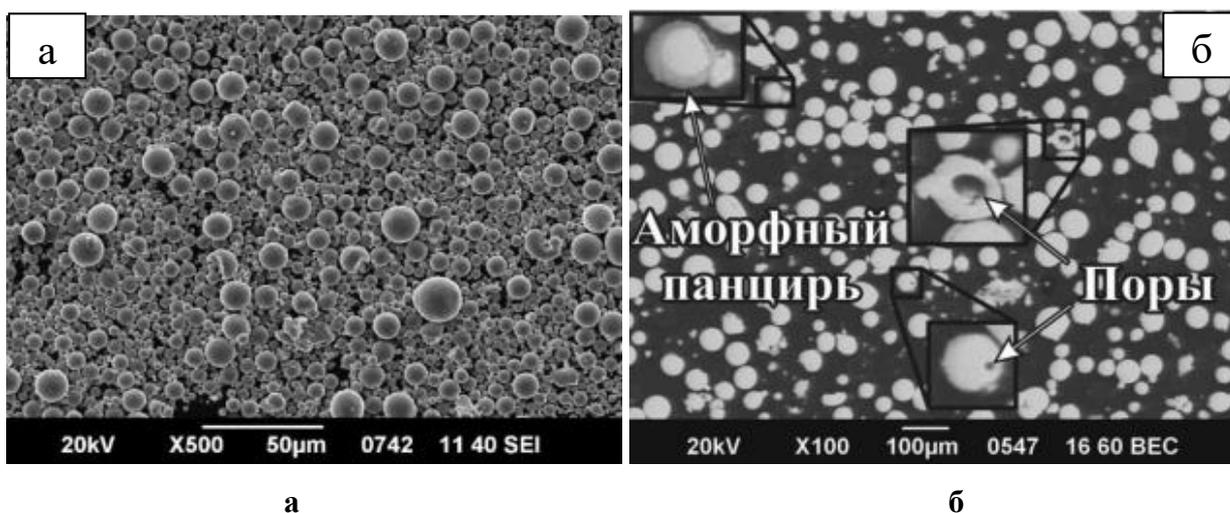


Рисунок 4 – Морфология частиц порошка сплава ВЖ159 фракций [43]: 10-45 мкм (а) и 45-63 мкм (б)

Одним из способов решения данной проблемы может быть увеличение температуры распыляемого газа. В этом случае скорость газового потока из форсунки выше, и диаметр образующегося факела распыляемого жидкого металла также должен быть выше. Это снизит вероятность соударения гранул во время кристаллизации.

Технология EIGA – индукционная плавка электрода с распылением газом является одним из видов газовой атомизации. Данная технология разработана для получения порошков реактивных металлов – Ti, Zr, Hf, V, Pt, Ir, Nb, Mo и т.д., поскольку плавка этих металлов в керамических тиглях затруднена даже в условиях вакуума, и проводится в струе аргона. Согласно технологии (Рисунок 5), предварительно выплавленные в форме электродов прутки подвергаются индукционной плавке [44]. В камере плавления заготовка расположена вертикально. После включения индуктора заготовка начинает вращаться вокруг своей оси. Верхние слои заготовки, находящиеся в поле индуктора, начинают плавиться, пленка расплава стекает вниз под действием силы тяжести и попадает в поток газа, создаваемый кольцевой форсункой, где распыляется на мелкие частицы. Частицы

расплавленного металла сфероидизируются за счет сил поверхностного натяжения. Машины EIGA имеют невысокую скорость распыливания – около 0,5 кг/с, однако позволяют распылять достаточно большой объем материала в течение одной плавки [45].

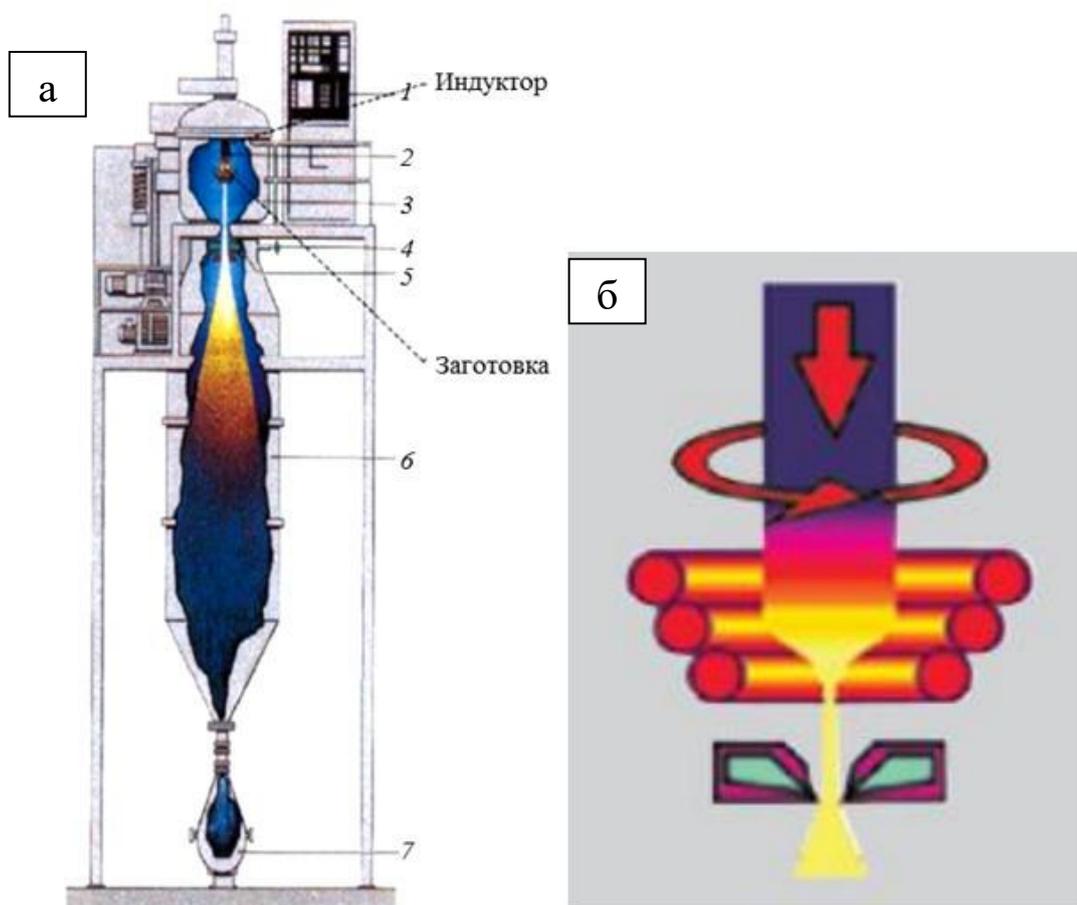


Рисунок 5 - Схема получения порошковых композиций методом индукционной газовой атомизации [37, 45]:

1 – контрольный центр; 2 – электрод; 3 – камера плавления заготовки; 4 – линия подачи инертного газа; 5 – огнеупорное сопло; 6 – распылительная колонна; 7 – приемный бункер

Процесс вакуумной атомизации (Рисунок 6) заключается в расплавлении металла в плавильной камере, и одновременном создании избыточного давления газа в расплаве [37]. В процессе атомизации, расплавленный металл поступает вверх под действием давления в камере плавления, и затем, через специальное сопло попадает в распылительную камеру, в которой наводится атмосфера вакуума. За счет перепада давления в камерах, газ, растворенный в металле, выходит на поверхность расплава, капли взрываются, частицам придается сферическая форма и они имеют мелкодисперсную структуру.

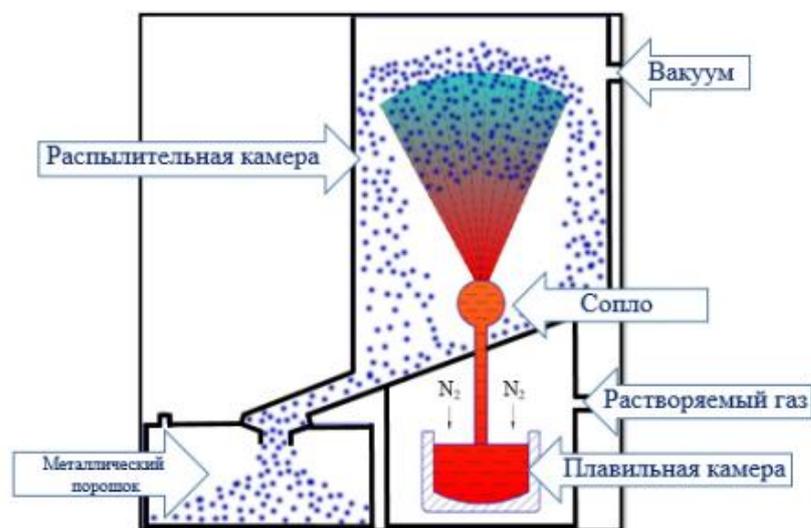


Рисунок 6 – Схема процесса вакуумной атомизации

Процесс центробежной атомизации заключается в оплавлении поверхности вращающегося расходуемого электрода электрической дугой (REP). Технология позволяет получать порошки реактивных и тугоплавких металлов, являющихся наиболее ценными для аддитивных технологий. Расплавление сплава на торце электрода происходит за счет создаваемой электрической дуги между прутком (обычно Ø15-75 мм) материала и вольфрамовым электродом (Рисунок 7). Главным достоинством технологии является полное исключение контакта расплава с тиглем и разливочными устройствами, как в технологии VIGA или при центробежном распылении на вращающемся диске.

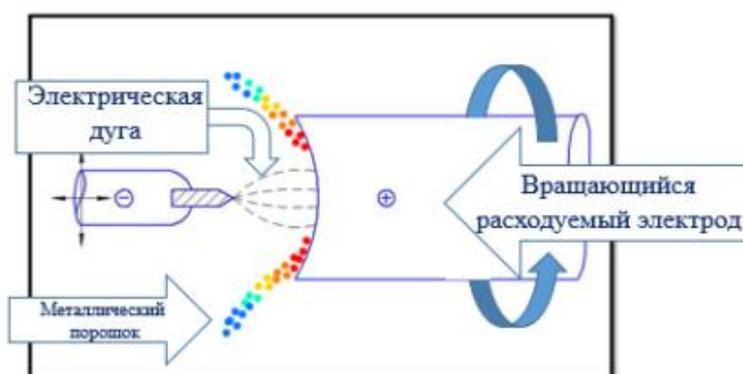


Рисунок 7 – Схема процесса центробежной атомизации (REP)

Вариантом этой технологии является процесс PREP – Plasma Rotating Electrode Process [46, 47], в соответствии с которым плавление металлического прутка производят высокоскоростным потоком ионизированного инертного газа. Схема производства гранул методом PREP представлена на рисунке 8. Этот метод представляет собой распыление литой

заготовки 1 диаметром d , которая вращается вокруг своей оси с определенной угловой скоростью. К ее торцу 2 подается поток тепловой энергии плазмотроном 3, установленным обычно с эксцентриситетом h , с заданной мощностью. Плазменный факел 4 расплавляет торец заготовки, на котором образуется поверхностная пленка расплава 5. Под действием центробежных сил расплав в пленке движется от центра к периферии торца, где скапливается на кромке, образуя «венец» 6. От него и отлетают капли расплава 7, которые в полете кристаллизуются в сферические порошки. Весь процесс проходит в среде инертных газов (аргон, гелий) [48, 49].

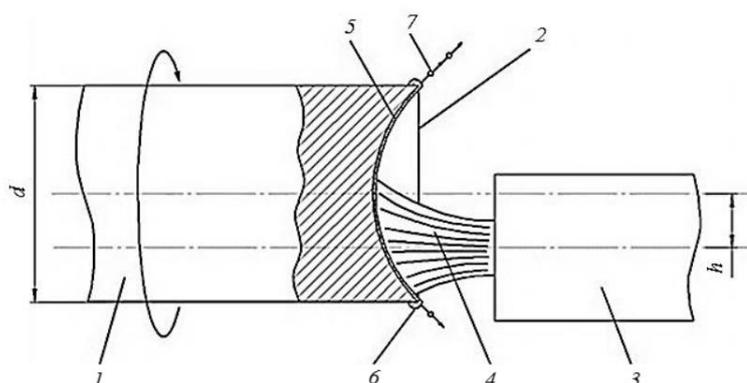


Рисунок 8 – Схема производства порошков методом PREP:
 1 – литая заготовка (d – диаметр); 2 – торец заготовки; 3 – плазмотрон (h – эксцентриситет); 4 – поток тепловой энергии (плазма); 5 – пленка расплава; 6 – тороидальный «венец» из расплава металла; 7 – капли расплава

Технологии REP и PREP применяют для получения особо чистых мелкодисперсных порошков сферической формы. Сравнение структуры порошков жаропрочных никелевых сплавов системы Ni-Co-Cr-W-Al-Mo-Nb-Ti-Ta-Hf-C (Рисунок 9), полученных методами атомизации инертным газом и центробежной плазменной атомизацией (PREP) [41], показало, что частицы порошка, полученного методом PREP, отличаются правильной сферической формой и отсутствием сателлитов и аморфного панциря, представляющий собой корку толщиной несколько микрон, наплавленную на более крупный порошок.

Технология PREP является наиболее распространенной в России по производству порошков, и является одним из самых перспективных для получения сферических порошков с применением в АТ, из-за высокого качества получаемых порошков. Однако метод достаточно затратный, так как для центробежного распыления прутков должен быть отшлифован с высокой точностью и не иметь центральной осевой пористости.

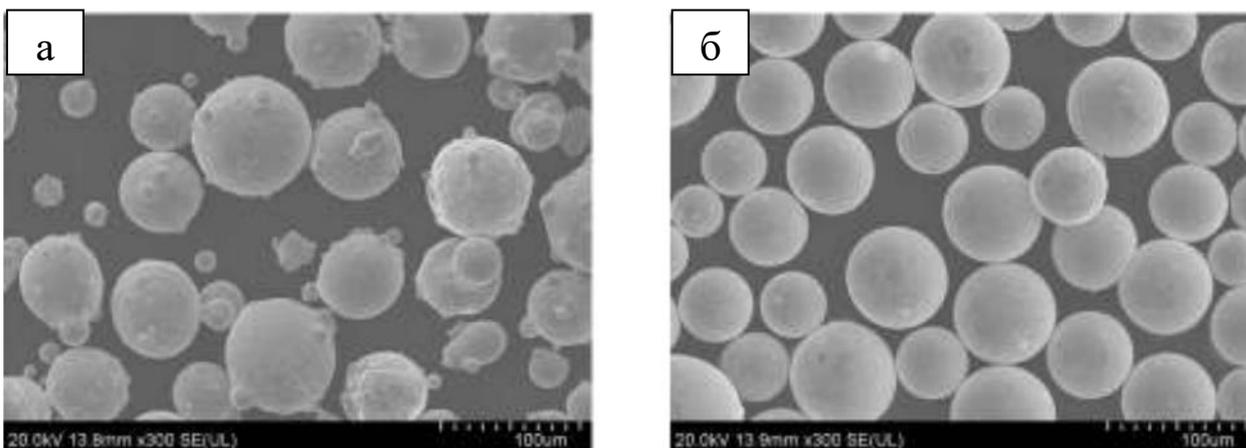


Рисунок 9 – Морфология порошков, полученных методом [40]: а – газовой атомизации; б – центробежного распыления

Еще одним методом для получения металлических порошков для применения в аддитивных технологиях является обработка в шаровых мельницах. Одной из предпосылок обработки металлов в шаровых мельницах для получения порошка, который может использоваться для аддитивных технологий, является разработка эффективной и экологичной технологии вторичной переработки отходов металлообрабатывающего производства. В ходе механической обработки изделий образуется стружка, которую в дальнейшем используют как лом для дальнейшего переplava с большими потерями в ходе окисления. Существуют также методы прямой переработки отходов, такие как ковка или экструзия. Однако не все материалы могут легко обрабатываться с сохранением экологической и экономической составляющих. В обзорной работе [50] рассмотрены различные аспекты переработки металлических материалов, и как альтернативный метод предложена обработка в шаровых мельницах с получением порошка для АТ. Показано, что таким способом в процессе переработки возможно снизить потери металла до 5 - 7%, получить порошки с морфологией близкой к сферической и обеспечить его текучесть.

В работе [51] авторы продемонстрировали технологию получения порошка алюминия из стружки методом механического измельчения в планетарной шаровой мельнице. В результате был получен порошок со средним размером частиц 75 мкм после 5 часов обработки и 35 мкм после 10 часов обработки. Выход годного составил практически 100 %. Однако в этой работе не ставилась цель получить порошок сферической формы.

Для получения порошков из нержавеющей стали с формой, приближенной к сферической, авторами [52] предложен метод двухстадийного измельчения (с различным размером шаров) стружки в планетарной шаровой мельнице. В результате проведенного моделирования выявлено, что шары малых размеров способствуют получению более сферической морфологии. Были получены порошки размером 38 - 150 мкм (Рисунок 10).

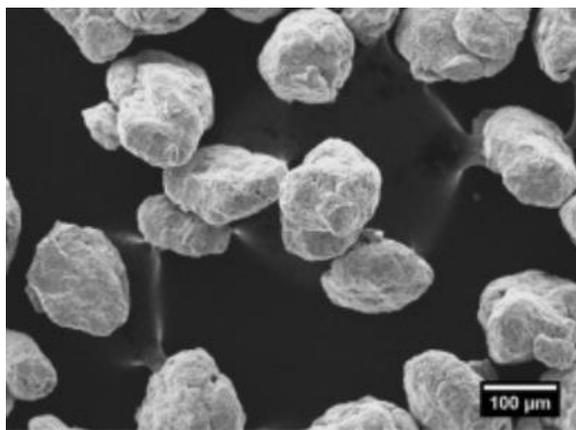


Рисунок 10 – Результат обработки стружки (5-20 мм) стали 304L в планетарной шаровой мельнице в течении 60 часов при двухстадийной обработки [52]: 24 часа – диаметр шаров 20 мм, 36 часов – диаметр шаров 6 мм

1.2 Аддитивные технологии производства изделий из ЖНС

Аддитивное производство — это широкий термин, который применяется к станкам, использующим различные технологии, включая лазеры, нагрев или ультрафиолетовое излучение, для изготовления изделий из любого количества материалов. Добавление материалов слой за слоем позволяет производить новые и более сложные продукты, которые легче и используют меньше материала, чем продукты, изготовленные с помощью форм или других традиционных методов производства. Поскольку компьютерное программное обеспечение и цифровые данные контролируют конструкцию, на одном и том же станке можно также изготовить несколько различных продуктов или компонентов. Сейчас наибольший спрос на аддитивные технологии (АТ) предъявляют высокотехнологичные отрасли российской промышленности: атомная промышленность, аэрокосмическая промышленность, энергетическая промышленность, металлургия, авиастроение, судостроение, автомобилестроение, двигателестроение, производство высокотехнологичных медицинских изделий [53].

Рынок АТ в России на данный момент развивается быстрыми темпами, однако отстает от темпов роста мирового рынка. По числу патентов в области АТ Россия занимает 9 место в мире и отстает от таких лидеров в данной области как Китай, Япония и США, согласно данным исследования NeoAnalytics 2023 г. По данным Минпромторга РФ за 2019 год, по производству и внедрению АТ Россия находится на 11 месте в мире, а ее доля составляет 2 %, однако за последние годы доля отечественного оборудования на российском рынке выросла до 42 % (Рисунок 11) [54, 55].

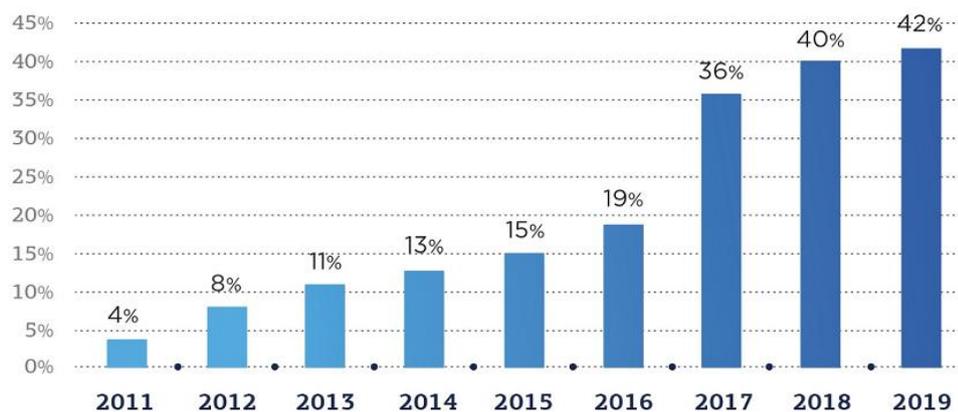


Рисунок 11 – Доля российского оборудования для аддитивного производства [55]

Основной отраслью АТ в России, по данным Минпромторга РФ в 2020 году, является авиакосмическая отрасль, на которую приходится порядка 30 % от всего производства. Также большой процент приходится и на машиностроительную отрасль (Рисунок 12) [55].



Рисунок 12 – Сегментация рынка аддитивных технологий в России [55]

По данным обзора доходов аддитивного производства в мире за 2023 год от Wohlers Associates, мировой доход от произведённых продуктов аддитивного производства оценивается в 7,3 млрд долларов, доход от проданных 3D-принтеров оценивается в 3,8 млрд долларов, а объем услуг аддитивного производства в 2022 году вырос до 10,7 млрд долларов. Согласно их прогнозам, к 2032 году мировой доход в отрасли АТ превысит отметку в 100 млрд долларов (Рисунок 13) [56].



Рисунок 13 – Фактические данные и прогноз рынка аддитивных технологий [56]

Среди трудностей развития отрасли в РФ эксперты отмечают отсутствие сырья и комплектующих для производства материалов и 3D-принтеров. Среди основных тенденций развития российского производства — расширение номенклатуры изготавливаемых изделий, возможность к экономически обоснованному переходу от массового к мелкосерийному производству, экономия площадей, непрерывная печать, экономия труда, сокращение производственного цикла, экономия электроэнергии [55]. Появление новых гибридных материалов позволит получать изделия уникальные по конструкции и специфичные для конкретного применения, а свойства материала, такие как пластичность или прочность на разрыв, могут быть изменены параметрами печати. Аддитивное производство увеличивает свою долю в промышленности, появляется все больше российских производителей оборудования и материалов. Преимущества аддитивного производства, которые ранее реализовывались небольшими производителями, применяются в более крупных промышленных масштабах. Ключевым направлением является обучение и повышение квалификации работников в области АТ [51, 53-54].

На данный момент, для производства негабаритных деталей сложной геометрической формы в авио- и ракетостроении, а также аэрокосмической области, наиболее интересным является технология селективного лазерного сплавления SLM (Selective Laser Melting) (рисунок 14). Принцип работы установок SLM заключается в послойном нанесении металлических гранул определенного размера на платформу построения и выборочном сплавлении лазером металлического порошка. При воздействии

лазерного излучения порошок нагревается, плавится и образует жидкую ванную. Затем жидкая ванна затвердевает и образует фрагмент детали. Предварительно разрабатывается и разбивается на слои CAD-модель. После окончания лазерного спекания одного слоя, платформа построения опускается на расстояние 1-го слоя и засыпается новый слой порошка. Процесс повторяется циклически, пока деталь не будет полностью окончена. Для предотвращения окисления порошка процесс проходит в герметичной камере, в среде инертного газа (аргон или азот).

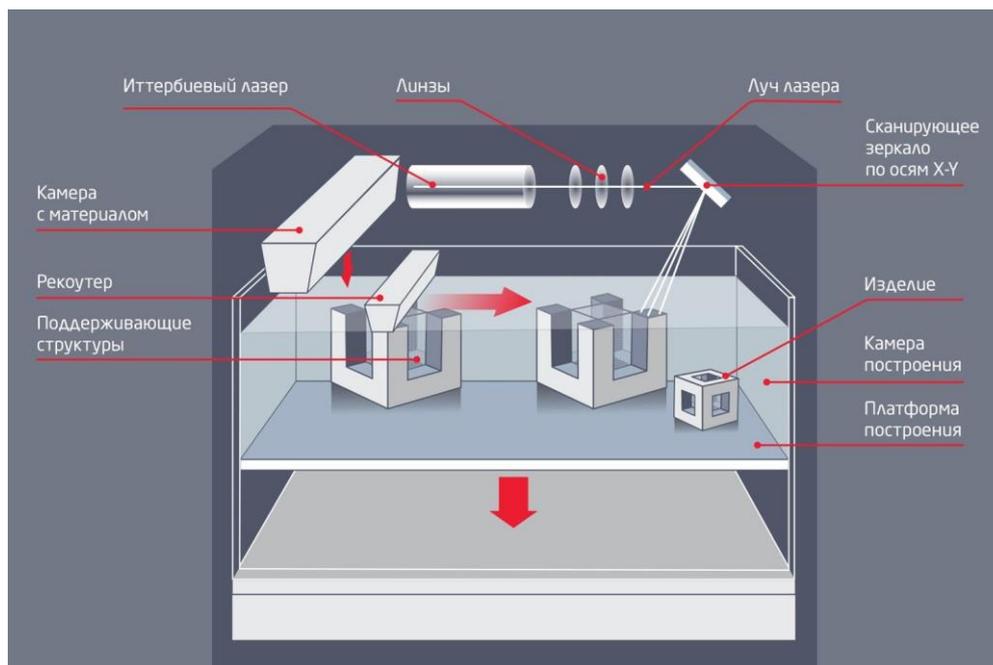


Рисунок 14 – Схема производства деталей в установке SLM [37].

Детали, полученные технологией селективного лазерного сплавления, имеют высокие механические характеристики, высокую плотность, низкий уровень остаточных напряжений, а также высокую точность размеров и расположения поверхностей. Механическая обработка готовых изделий практически не требуется. Производство является практически безотходным, что существенно повышает коэффициент использования материалов.

Другим инновационным подходом создания AM-технологий является метод прямого лазерного спекания металла (DMLS), разработанный компанией EOS. Объект в установке формируется из порошкового металла путем его плавления под действием лазерного излучения. Данный процесс имеет сходство с технологией SLM. Во время протекания процесса неспеченный порошок остается в камере. Поэтому особенностью является отсутствие необходимости построения опор для нависающих элементов конструкции.

Каждый последующий слой имеет опорную конструкцию. DLMS технология является практически безотходной, так как неизрасходованный материал может быть собран из рабочей камеры, и использован повторно [59-61].

Для внедрения аддитивного производства крупногабаритных металлических изделий во многие отрасли промышленности технология прямого лазерного выращивания (ПЛВ) (Direct Laser Deposition) является наиболее перспективной технологией [62-64]. Данная технология позволяет создавать детали сложной формы и конструкции за один технологический этап без использования дополнительного оборудования. Для сплавов на основе никеля производительность составляет порядка 1,5-2,0 кг/час. Типичный коэффициент использования материала для крупногабаритных деталей составляет 0,7-0,9. Полная автоматизация позволяет повысить эффективность процесса в 10 раз и снижает стоимость изготовления деталей в 3-5 раз. Однако для получения качественных изделий стоит предельно аккуратно выбирать параметры процесса и последующую обработку.

В процессе прямого лазерного выращивания изделие формируется из металлического порошка, подаваемого сжатой струей газа (преимущественно аргон) непосредственно в зону воздействия лазерного излучения (Рисунок 15). При этом лазерный луч оплавляет участок изделия, создавая ванну жидкого расплава в которую и подается порошковый материал [65, 66]. При этом рабочий инструмент перемещается по траектории, повторяющей контуры слоя изделия в поперечном сечении. Эта технология позволяет создавать детали сложной формы по САД файлам, экспортированным в САМ систему. При этом, используя порошки различных составов, становится возможным получение деталей с градиентными свойствами [67, 68]. В работе [69] рассмотрены несколько типов сопловых головок, и как наиболее технологически совершенная выбрана головка с четырехструйным соплом (Рисунок 16).

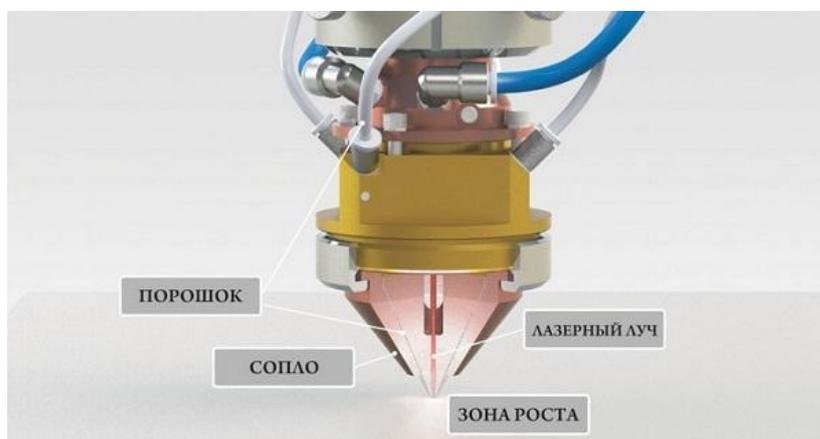


Рисунок 15 – Схема процесса ПЛВ [65]

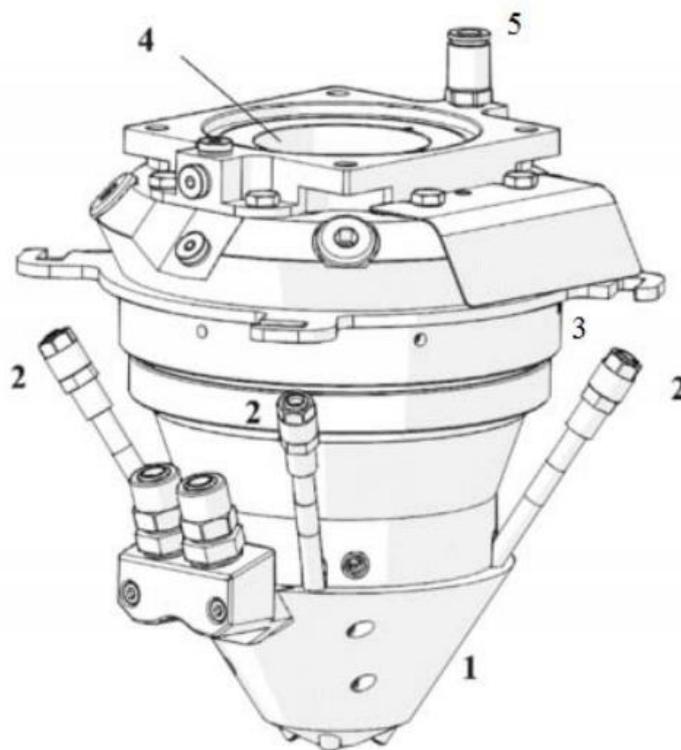


Рисунок 16 – Внешний вид сопловой лазерной головки UC52 Precitek [69]:
 1 – водоохлаждаемое сопло; 2 – трубки; 3 – корпус; 4 – осевое отверстие; 5 – штуцер

Сопло состоит из медной водоохлаждаемого сопла 1, формирующей поток защитного газа и служащей направляющей для четырех трубок, формирующих газопорошковый поток и расположенных под углом 64° . Трубки фиксируются в направляющих отверстиях сопла при помощи стопорных винтов. Изменяя глубину погружения трубок в сопло, можно перемещать в небольших пределах положение фокальной точки пересечения газопорошковых потоков. В охлаждаемое сопло вода подается через штуцеры. Сопло крепится к корпусу, имеющему продольное осевое отверстие 4, через которое распространяется лазерное излучение и поток защитного газа, поступающий через штуцер. В зависимости от решаемых задач диаметр трубок может меняться от 1 до 3 мм. Использование многоструйной головки расширяет возможности производства так как в зависимости от её конструкции возможны биметаллическая наплавка путем настраивания разных каналов под разные порошковогазовые смеси, наплавление материала большой площадью.

1.3 Жаропрочные никелевые сплавы системы Ni-Al

В настоящее время активно проводятся работы по повышению эффективности работы материалов различного назначения [70]. В первую очередь при разработке

материалов нового поколения существует необходимость в увеличении времени эксплуатации деталей и конструкционных элементов при максимально высоких температурах, а также в снижении плотности материалов. Эти требования приводят к необходимости использования новых суперсплавов. К первым разработанным суперсплавами можно отнести различные легированные нержавеющей стали. Позднее, в технике стали использовать сплавы на основе интерметаллидных соединений Fe-Ni, Fe-Cr, Cr-Ni и др., а также на основе алюминидов хрома, никеля и титана. Для повышения прочностных характеристик и формирования разнообразных свойств суперсплавы обычно легируют различными компонентами, число которых может достигать 20. Получение таких многокомпонентных материалов связано с определёнными технологическими трудностями. Ввиду чрезвычайно малой доли легирующих компонентов (некоторые элементы могут вводить в количестве менее 0,1 масс. %) очень сложно добиться их равномерного распределения по всему объёму выплавляемого сплава, что в свою очередь создаёт проблемы с однородностью и постоянством физико-механических свойств.

Среди большого количества суперсплавов интерметаллидные соединения на основе NiAl считаются наиболее пригодными для длительной эксплуатации при высоких рабочих температурах благодаря комбинации физико-механических свойств.

1.3.1 Свойства сплавов

В системе Ni-Al возможно образование пяти стабильных бинарных соединений (Таблица 2) [71]: NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl, Ni₅Al₃ и Ni₃Al. Интерметаллид NiAl является однофазным соединением и относится к бертоллидам, поскольку содержание Ni, согласно фазовой диаграмме (Рисунок 17) в нём варьируется от ~ 42 ат. % до ~ 70 ат. % при высоких температурах [72]. Интерметаллид Ni₃Al имеет намного меньший разброс по составу при высоких температурах и составляет примерно 73-77 ат. % Ni. При температурах, близких к комнатным, области гомогенности этих интерметаллидов существенно сужаются.

Известно также о существовании метастабильной фазы Ni₂Al₉ [73], которая образуется при кристаллизации обогащённых алюминием сплавов с дальнейшим образованием фазы NiAl₃.

Благодаря своей низкой плотности (5,87 г/см³), высокой температуре плавления (1638 °C), высокой теплопроводности и сопротивлению окислению интерметаллиды NiAl чрезвычайно привлекательны при изготовлении вращающихся деталей. Например, замена суперсплавов на NiAl-сплавы в лопатках турбин высокого давления (Рисунок 18) может привести, как минимум, к 40%-му снижению веса ротора турбины [74].

Другое чрезвычайно важное преимущество NiAl связано с его высокой теплопроводностью, которая значительно выше теплопроводности суперсплавов. Применение NiAl-сплавов для изготовления высокотемпературных компонентов двигателей приводит к их равномерному прогреву [74]. NiAl также обладает высоким сопротивлением к окислению по сравнению с другими высокотемпературными сплавами и материалами используемых для защитных покрытий. В течение многих лет NiAl используется, как основной материал для защитных покрытий на деталях турбин из суперсплавов [75].

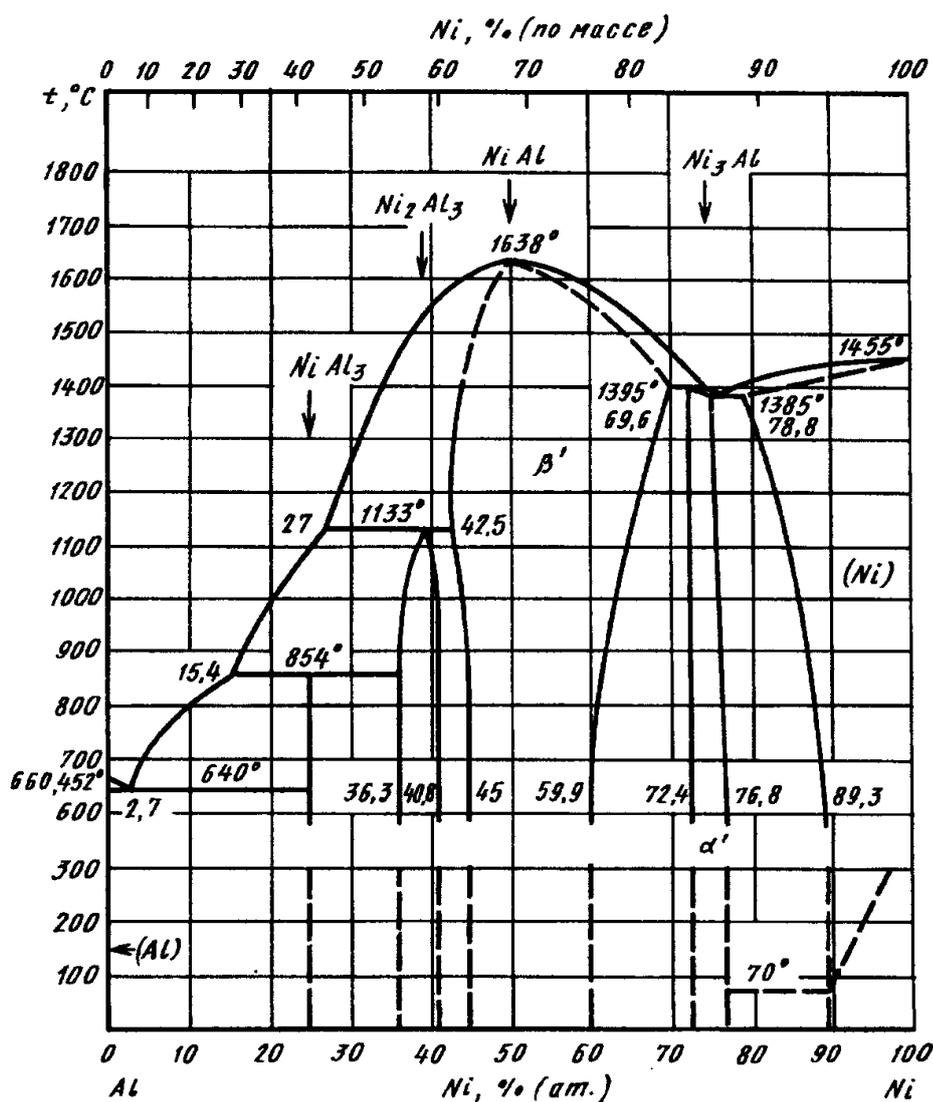


Рисунок 17 - Фазовая диаграмма системы Ni-Al [71]

Таблица 2 - Некоторые свойства интерметаллидов системы Ni-Al

Интерметаллид	NiAl ₃ (ϵ)	Ni ₂ Al ₃ (δ)	NiAl (β)	Ni ₅ Al ₃	Ni ₃ Al (γ')
Символ Пирсона, прототип кристаллической решётки	<i>oP16</i> , NiAl ₃	<i>hP5</i> , Ni ₂ Al ₃	<i>cP2</i> , CsCl	<i>oC16</i> , <i>Pt5Ga3</i>	<i>cP4</i> , AuCu ₃
Плотность, г/см ³	3,96	4,77	5,87	-	7,29
Температура плавления, К (°C)	1127 (854)	1406 (1133)	1911 (1638)	-	1658 (1385)
Теплота образования (<i>H</i> ₀₂₉₈), Дж/моль	159	285	142	-	157,3
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	-	-	15,1	-	8,5
Микротвердость, МПа	6100 - 7700	8200 - 11200	5600 - 6200	-	4600 - 5600



Рисунок 18 – Лопатки турбин высокого давления

Интерметаллид NiAl в отличие от большинства других интерметаллидов обладает превосходной стойкостью к воздействию окружающей среды при всех температурах и является соединением с чрезвычайно высоким сопротивлением окислению благодаря большому содержанию алюминия. Сплавы на основе NiAl рассматриваются как потенциальные соединения для высокотемпературной защиты от окисления [76]. При окислении этого соединения происходит образование медленно растущей плёнки из Al₂O₃,

после длительного отжига образуются оксид NiO и шпинель NiAl₂O₄. В работе [77] исследовано тройное равновесие Ni-Al-O при температуре 1000 °С и изучено образование различных оксидов, в результате показано, что шпинель NiAl₂O₄ может существовать в термодинамическом равновесии с NiO, Al₂O₃ и Ni, но не с NiAl. Добавки переходных элементов, таких как Y, Hf, Zr и др., и кислород-активных компонентов благотворно влияют на сопротивление окислению сплавов на основе NiAl. Таким образом, NiAl является одним из самых многообещающих интерметаллидов, который может служить основой для современных конструкционных материалов.

1.3.2 Легирование сплавов на основе NiAl

Интерметаллиды системы Ni-Al обладают высокотемпературной прочностью, термостойкостью, теплопроводностью и коррозионной стойкостью, но при этом известны своей низкой пластичностью и склонностью к хрупкому разрушению, поэтому для увеличения прочностных характеристик в их состав вводят легирующие добавки [78]. Легирующие элементы, применяемые в сплавах на основе NiAl, условно разделяют на три основные группы:

- элементы VIII группы (Fe, Co и др.), обладающие высокой растворимостью в NiAl-матрице, существенно повышают ее прочность и пластичность;
- Cr, Mo, W, Re и V имеют относительно низкую растворимость в NiAl-матрице и образуют псевдобинарные эвтектические системы;
- элементы IIIВ (Y и др.), IVВ (Hf и др.) и VB (Nb и др.) подгрупп имеют ограниченную растворимость в NiAl и образуют интерметаллические упрочняющие фазы типа Ni₂AlX (Гейслера) и NiAlX (Лавеса), где X – Hf, Nb, Ti и др., которые повышают высокотемпературные механические свойства.

Для улучшения характеристик ползучести материалов обычно применяют такие приемы, как:

1. внедрение твёрдых растворов;
2. дисперсное упрочнение;
3. упрочнение с помощью монокристаллических эвтектик;
4. композитное упрочнение.

Так, например, для повышения физико-механических характеристик никелевых суперсплавов, применяемых для изготовления деталей, работающих при высоких температурах, в Ni матрицу вводят различные легирующие элементы [70]. Лантан в малых количествах 0,2-0,3 % обеспечивает одновременный рост прочности и пластичности [79].

Молибден способствует росту прочности и термической стабильности интерметаллидных сплавов [80, 81]. При содержании Мо менее 3 % отмечается увеличение сопротивления ползучести и стойкости к сульфидной коррозии [81, 82].

Легирование хромом и молибденом требуется для повышения пластичности и сопротивления высокотемпературной ползучести сплавов путем формирования гетерофазной иерархической структуры. Для этого содержание хрома в сплаве должно превышать его предел растворимости (~5,5 ат. %) в β -фазе. При концентрациях более 9 ат. % может происходить сегрегация хрома с образованием микронных некогерентных выделений α -Cr, снижающих сопротивление деформациям вследствие уменьшения полей упругих напряжений на межфазной границе. Молибден и хром образуют непрерывные ряды твердых растворов, температурная стабильность которых возрастает с увеличением концентрации молибдена.

Цирконий способствует уменьшению размера структурных составляющих сплава, что увеличивает его жаропрочность, а в результате образования на поверхности защитной пленки ZrO_2 росту жаростойкости [83, 84]. При концентрации Zr менее 0,9 вес.% повышается пластичность и снижается доля усталостных трещин. Однако при наличии в сплаве повышенного содержания примесного кислорода с ростом концентрации Zr происходит охрупчивание из-за выделения по границам зерен оксидной фазы ZrO_2 .

Микролегирование сплавов гафнием и ниобием применяется для выделения дисперсных наноразмерных частиц интерметаллических фаз Лавеса и Гейслера вдоль границ зерен, улучшающих сопротивление высокотемпературной ползучести. Добавка 1 ат.% Nb достаточна для образования наноразмерных зерен фазы Лавеса состава Cr_2Nb . Дальнейшее повышение содержания ниобия нецелесообразно, так как увеличение доли интерметаллических фаз приводит к снижению пластичности при комнатной температуре. В жаропрочных сплавах при $x \leq 0,2$ ат.% выделяются частицы (Hf), тогда как фаза Гейслера состава Ni_2AlHf образуется при $Hf \geq 0,2$ ат.%. Легирование гафнием выше некоторой оптимальной концентрации, как и в случае с ниобием, резко снижает технологические свойства сплавов.

Тантал, наряду с лантаном и цирконием, представляет собой один из важных легирующих элементов для NiAl. При введении нескольких процентов Ta отмечается рост сопротивления ползучести и сопротивления роста усталостных трещин [85]. Тантал обладает более сильным упрочняющим эффектом по сравнению с цирконием, но при содержаниях выше 4 вес.% ведет к охрупчиванию и снижению пластичности.

Рений положительно влияет на механические свойства сплавов на основе моноалюминидов никеля, но в связи с дефицитом в земной коре и высокой стоимостью он

вводится в количествах не более 1,5 вес.% для увеличения сопротивления высокотемпературной ползучести [83-87].

1.3.3 Методы получения интерметаллидных сплавов

Интерметаллиды могут получать различными методами такими как выплавка в печах, алюминотермический метод восстановления, электролиз кристаллов из расплавов, гидридно-кальциевое восстановление и другие способы, указанные в таблице 3 [88].

Сплавы на основе NiAl обычно получают в виде монокристаллов, поликристаллов или в виде композитов. Несмотря на то, что получить NiAl сравнительно просто, гораздо сложнее добиться воспроизведения свойств. Механические свойства NiAl-сплавов чрезвычайно чувствительны к стехиометрии, наличию примесей, дефектам кристаллической решётки и концентрации растворённых веществ. Наличие примесей и небольшие отклонения в стехиометрии иногда могут повлиять на механические свойства сплавов сильнее, чем целенаправленное изменение параметров металлургических процессов. Из-за этого могут быть сделаны ошибочные выводы о влиянии условий получения сплавов на их механические свойства.

Поликристаллический NiAl можно получать экструзией порошка или литых прекурсоров. Использование методов порошковой металлургии обычно приводит к тому, что в материалах присутствует больше примесей и механических напряжений, чем в материалах, изготовленных литьём и экструзией. При контроле размеров частиц, экструзия порошка позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты [89]. Использование небольших переплавленных слитков для экструзии значительно уменьшает количество примесей по сравнению с экструзией порошка, что повышает воспроизводимость механических характеристик.

Наиболее простым и широко используемым методом является синтез из чистых исходных металлов сплавлением или спеканием. Для спекания исходные компоненты берут в виде смеси порошков, которые подвергают нагреванию. При этом происходит химическая реакция синтеза соединения, которая может приводить как к уплотнению материала, так и к увеличению объёма реакционной смеси. Поскольку образование интерметаллидов является экзотермическим процессом, то в ходе спекания происходит сильный разогрев реагирующей шихты. Поэтому процесс обычно проводят при низких температурах в твёрдой фазе в режиме реакционного спекания. Сплавление металлов проводят в индукционных и дуговых печах с быстрым водяным охлаждением и в инертной среде, благодаря чему сильно уменьшается возможность загрязнения конечных продуктов. Но

большой перепад температур так же приводит к неравновесным условиям и появлению высоких тепломеханических напряжений, что влечёт за собой необходимость многократной переплавки для гомогенизации слитка [90]. Дальнейшая термическая обработка позволяет также позволяет гомогенизировать сплавы, однако крупнозернистая структура все-таки негативно влияет на механические свойства сплавов.

Таблица 3 – Методы получения интерметаллидов [91]

№	Методы получения	Достоинства	Недостатки
1	Спекание	Получение массивных образцов, отлаженность технологии, расплавы могут отливаться как в слитки, так и в формы.	При вторичном использовании интерметаллидов могут происходить необратимые изменения их структуры и свойств. Большая энергоёмкость процесса, низкая экологичность, высокая себестоимость.
2	Сплавление	Расплавы могут быть закристаллизованы в слитки.	Для получения гомогенного слитка заготовку обычно переплавляют несколько раз.
3	Алюмотермия	Для равновесных интерметаллидных соединений.	Способ применим только для получения металлов, теплота образования окислов которых меньше теплоты образования окиси алюминия.
4	Гидритно-кальциевое восстановление	Для равновесных интерметаллидных соединений.	Сложный многостадийный процесс, большие затраты электроэнергии, недостаточная чистота продукта, низкая производительность.
5	Механохимический	Для синтеза равновесных и метастабильных фаз, пересыщенных твердых растворов и аморфных фаз.	Многочасовая механическая активация, большая энергоёмкость процесса, низкая экологичность, высокая себестоимость
6	СВС	Для равновесных интерметаллидных соединений.	Большая энергоёмкость процесса, низкая экологичность, высокая себестоимость.
7	Деформационные методы	Для материалов со средним размером зерен <100 нм. Для получения массивных образцов с практически беспористой структурой материала. Не требует дополнительной механической обработки.	Большая энергоёмкость, низкая экологичность, высокая себестоимость, низкий временной показатель, низкая производительность.
8	Кристаллизация аморфных сплавов	Получение тонких пленок различных сплавов.	Локальность применения, высокая себестоимость, большая энергоёмкость процесса, низкая производительность.
9	Аддитивная технология	Улучшенные свойства, большая экономия сырья и мобильность.	Высокая себестоимость.

В работе [92] исследована структура и жаростойкость сплавов систем Ni-Al-Cr и Ni-Al-Cr-Co, полученных по технологии вакуумной индукционной плавки из чистых шихтовых материалов, и с применением однонаправленной кристаллизации со скоростью роста кристаллов 4-5 мм/мин. Полученные сплавы имели ориентированную дендритную фрагментированную структуру и состояли из фаз NiAl (темная фаза) и Ni₃Al (светлая фаза) (Рисунок19).

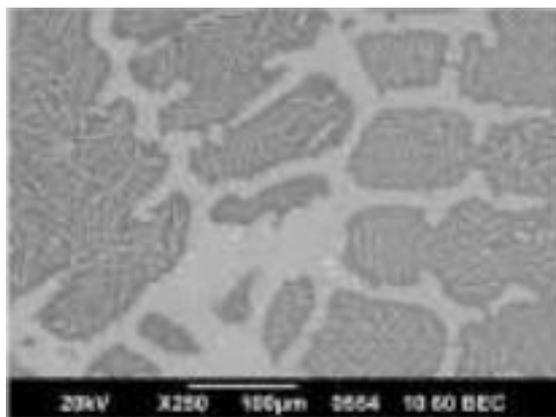


Рисунок 19 – Микроструктура сплава системы Ni-Al-Cr-Co после направленной кристаллизации [92]

Направленная кристаллизация обеспечила рост предела прочности сплавов до 700 МПа и пластичности до 3-4 %, степень окисления на воздухе при 1200 °С составила 3,4-6,0 г/см² за 100 ч. Для промышленного сплава ВКНА этот показатель составляет 20 г/см². Положительный вклад в окислительную стойкость внесло улучшение пластичности окалины, что предотвращает разрыхление защитного слоя.

1.3.4 Способы производства порошков из сплавов на основе NiAl

1.3.4.1 Распыление расплавов (газовая атомизация)

В индустриально-развитых странах для производства гранул никельсодержащих сплавов применяются методы газовой атомизации. В данной технологии струя расплавленного металла распыляется потоком высокотемпературного инертного газа, в основном аргона. При этом возможно образование частиц разных форм и размеров, кроме того, при отделении металла от основного потока может сформироваться плоская капля, которая под действием сил поверхностного натяжения схлопывается, захватывая часть инертного газа в центральной области гранулы. В работе [93] проведен анализ получения сплава системы NiAl-Cr-Co-Hf-V методом газовой атомизации. Для получения сплава заданного состава применяли метод СВС-металлургии, после чего полученный сплав переплавляли в индукционной печи, и распыляли на установке HERMIGA 10/199 VI. Было установлено, что в процессе газовой атомизации гранулы характеризуются большим количеством сателлитов (Рисунок 20). В результате разных скоростей охлаждения гранул и сателлитов образуются частицы с вкраплениями разных структур. Также появляется значительное количество дефектов в виде пористых сферических порошинок, которые,

например, при дальнейшем горячем изостатическом прессовании создают концентраторы напряжений в теле изделия.

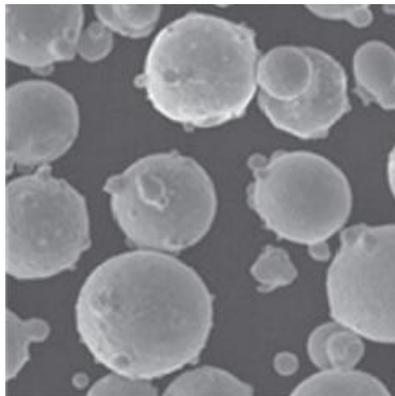


Рисунок 20 – Внешний вид частиц порошка сплава системы NiAl–Cr–Co–Hf–В, полученных методом газовой атомизации [93]

Распыление расплава аргоном для получения порошков NiAl было проведено в работе [94]. В результате полученный порошок представлял микрослитки, имеющим полиэдрическую структуру (Рисунок 21). Полученные порошки являются однофазными и представляют собой β -NiAl.

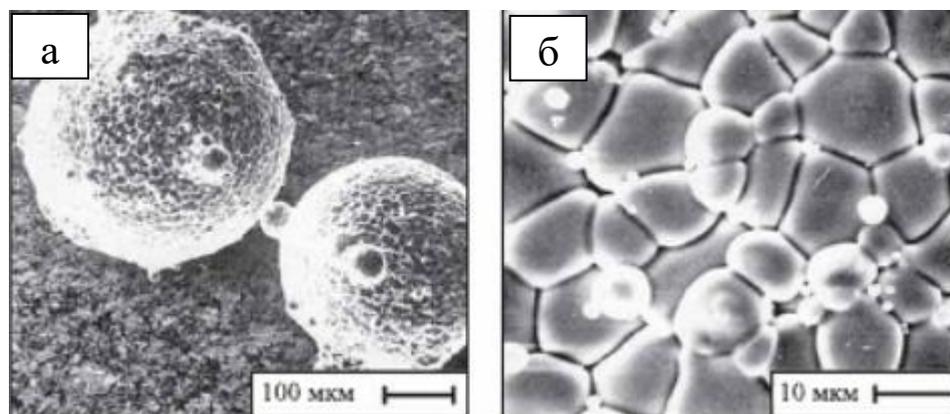


Рисунок 21 – Порошок NiAl, полученный распылением аргона [94]: а – округлые гранулы-микрослитки; б – поверхность гранул

1.3.4.2 Плазменное центробежное распыление

Метод центробежного распыления оплавленного электрода позволяет получать сферические частицы порошка с минимальным количеством дефектов. В работе [38] также исследовали метод получения сферического порошка системы NiAl–Cr–Co–Hf–В методом центробежного распыления вращающегося электрода. Технология включала в себя получение полуфабриката требуемого состава методом СВС-металлургии, зачистку

полуфабриката для удаления остатков шлака, индукционный переплав с целью получения объемного слитка, термическую обработку слитка для снятия остаточных напряжений, механическую обработку слитка, включая боковую поверхность, и получение электрода диаметром 50-60 мм, распыление на установке УЦР-4. В результате получен сферический порошок, в котором число образованных сателлитов и пор, по сравнению с газовой атомизацией, значительно меньше. На рисунке 22 представлен внешний вид порошка. В процессе проведения исследований было установлено, что управление формой и размерами сферических частиц порошка алюминида никеля NiAl методом плазменного центробежного распыления возможно только посредством изменения частоты вращения оплаваемой расходуемой заготовки. При этом при увеличении частоты вращения происходит смещение диаметра основной массы получаемых сферических частиц порошка в сторону уменьшения.

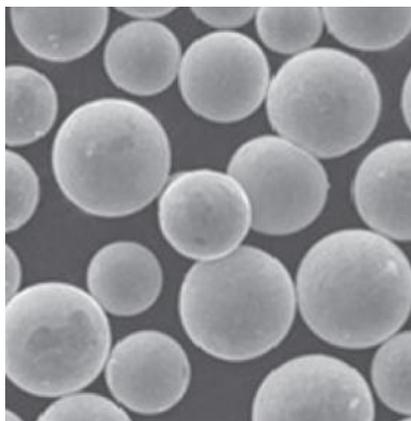


Рисунок 20 – Внешний вид частиц порошка сплава системы NiAl–Cr–Co–Hf–B, полученных методом плазменного центробежного распыления [93]

Сферические порошки Ni-11Mo-8Al-3Ta-2Cr-1Re размером <150 мкм были получены методом высокоскоростного плазменного центробежного распыления (supreme speed PREP) в работе [95]. Исходный электрод получали методом вакуумной индукционной плавки с дальнейшей механической обработкой до диаметра 75 мм и длиной 700 мм. Мощность плазматрона в исследовании составляла 70 кВт, скорость вращения электрода 22000 об/мин и 16000 об/мин. В результате получены сферические порошки высокого качества с небольшим количеством примесей, микроструктура которых представляла собой дендриты, образованные в результате высокой скорости кристаллизации (Рисунок 21).

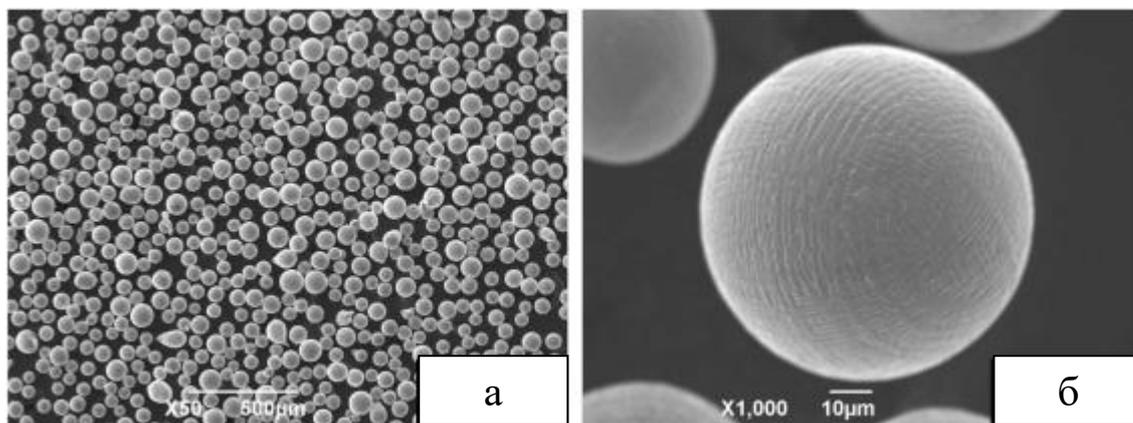


Рисунок 21 – Морфология порошков Ni-11Mo-8Al-3Ta-2Cr-1Re при увеличении [95]: а – х50; б – х1000

1.3.4.3 Плазменная сфероидизация порошков

Технология плазменной сфероидизации порошков неправильной формы является одним из наиболее универсальных методов получения сферических порошки из различных материалов: тугоплавких материалов и их соединений, алюминиевых, титановых, никелевых сплавов и других. Получение сферических порошков из материалов различных составов возможно за счет контроля таких параметров процесса сфероидизации как скорость подачи порошка, траектории движения порошков, расхода и состава плазмообразующего газа, мощности плазменного потока. В работе [96] проведена плазменная сфероидизация порошка Nb-16Si, полученного механическим легированием в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 4, на плазменной установке ИМЕТ РАН имени А.А. Байкова на базе электродугового генератора термической плазмы с вихревой стабилизацией разряда при следующих параметрах сфероидизации: расход газа 2 м³/ч, расход порошка 3 г/мин и мощность плазматрона 18 кВт. Исходный порошок представлял собой микронные и субмикронные агломераты осколочной морфологии (Рисунок 22 а). В процессе сфероидизации идет оплавление или переплав частиц, в зависимости от их размера и энтальпии плазмы. Из-за широкого распределения по фракционному составу порошка-прекурсора в процессе плазменной сфероидизации возможно испарение мелких частиц и их конденсация на поверхности сфероидизированного порошка (Рисунок 22 б). Для удаления нанодисперсии с поверхности порошков применяют очистку в ультразвуковой ванне с последующей сушкой в вакуумном шкафу. Морфология частиц после удаления нанодисперсии представлена на рисунке 22 в. Исследование гранулометрического состава показало, что при сфероидизации, за счет уплотнения агломератов и испарения материала с поверхности частиц, происходит уменьшение размера порошка. Порошок находился в диапазоне 1-100 мкм, с модой 50 мкм.

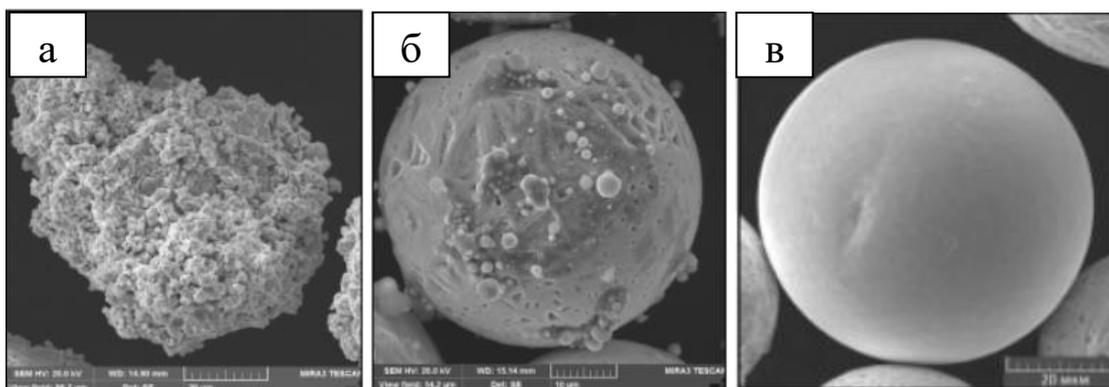


Рисунок 22 – Морфология порошка Nb-16Si [96]: а – после механического легирования; б – после плазменной сфероидизации; в – после ультразвуковой очистки

Похожие исследования были проведены в работе [97] для сплавов с памятью формы состава 37Co-36Ni-27Al (ат.%). Порошки-прекурсоры также были получены механическим легированием (МЛ) в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 4 (Рисунок 23). Плазменную сфероидизацию проводили на установке Текна ТЕК-15 (Текна, Канада). В качестве плазмообразующего газа использовали Ar-H₂, расход порошка составил 16 г/мин, а мощность плазматрона 15кВт. В результате сфероидизации был получен сферический порошок фракцией 10-40 мкм, пригодный для дальнейшего применения на установке SLM 280 HL. Морфология порошка после ультразвуковой очистки представлена на рисунке 24.

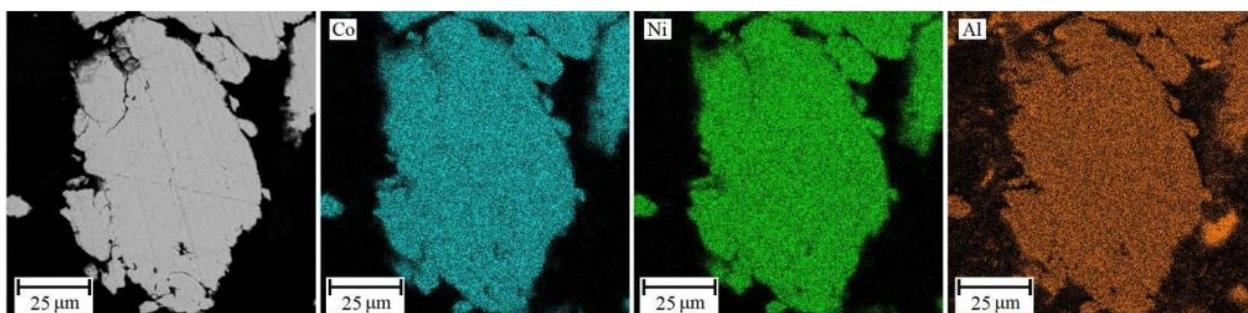


Рисунок 23 – Микроструктура порошка 37Co-36Ni-27Al после МЛ [97]

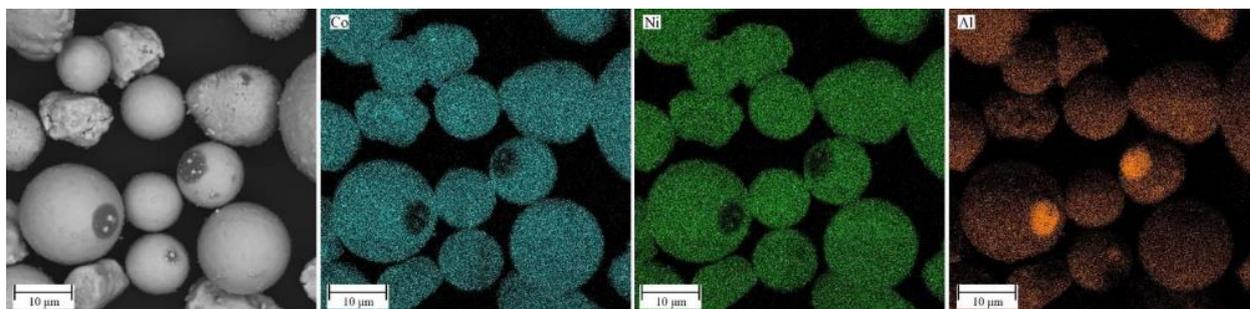


Рисунок 24 – Морфология сфероидизированного порошка 37Co-36Ni-27Al после ультразвуковой очистки [97]

В работе были оптимизированы параметр СЛС и выращены образцы для механических испытаний на растяжение. Наивысшей плотности удалось достигнуть при мощности лазера 225 Вт, скорости сканирования 250 мм/с, интервале сканирования 0,12 мм и толщине слоя 0,05 мм. В образце наблюдается дендритная структура, с большим количеством нерастворенного Со в междендритном пространстве (Рисунок 25). Предел прочности на растяжение составил 510 МПа, а микротвердость находилась в диапазоне от 396 HV до 447 HV.

Авторы данных работ показали возможность получения сферических порошков методом плазменной сфероидизации для дальнейшего применения в аддитивных технологиях.

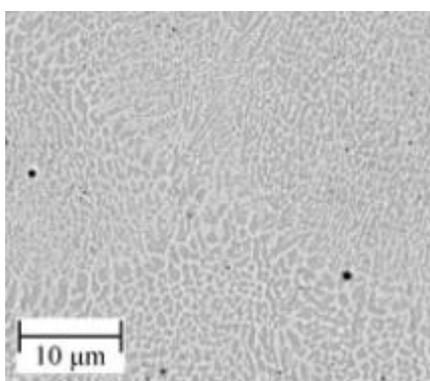


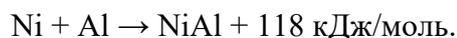
Рисунок 25 – Микроструктура сплава 37Co-36Ni-27Al полученного методом СЛС [97]

1.3.5 СВС как эффективный метод получения порошков и слитков

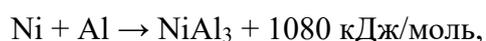
Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме горения или теплового взрыва является более экономичным чем печные методы, которые требуют разогрева реакционной смеси до высоких температур, и приводят к существенным энергозатратам из-за нагревателей [88]. СВС осуществляют на смесях порошков в виде прессованной заготовки, либо в насыпном виде. Подготовленную таким образом шихту обычно поджигают вольфрамовой спиралью, нагретой электрическим током. После такого локального инициирования, реакция самопроизвольно перемещается по шихте, что приводит к полному сгоранию образца с образованием продукта реакции. При этом предварительный нагрев исходной шихты либо не требуется вовсе, либо шихту подогревают до сравнительно небольших температур, примерно в диапазоне 100-600 °С, что позволяет увеличить время существования жидкой фазы, которая образуется за счёт плавления легкоплавкого компонента или при образовании эвтектики. Наличие расплава

сильно ускоряет процесс взаимной диффузии компонентов реакции и увеличивает площадь контакта из-за капиллярного растекания жидкости по твёрдым частицам шихты [98].

Первые работы по получению интерметаллида NiAl методом СВС осуществлены в 1970-х годах. В общем виде схема реакции образования NiAl из элементов имеет вид:



Адиабатическая температура горения эквимольной системы Ni-Al соответствует температуре плавления интерметаллида NiAl $T_{\text{ад}} = T_{\text{пл}} = 1638 \text{ }^\circ\text{C}$. Эта температура выше температуры плавления Al $T_{\text{пл}} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$ и Ni $T_{\text{пл}} = 1455 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура инициирования СВС-реакции около $500 \text{ }^\circ\text{C}$, при этой температуре в реакционной смеси начинаются экзотермические реакции образования интерметаллидов [88]. Согласно на начальном этапе в местах контакта частиц Ni и Al происходит эвтектическая реакция с образованием интерметаллида NiAl₃. При дальнейшем повышении температуры происходит плавление частиц Al и капиллярное растекание жидкой фазы по частицам Ni с образованием на их поверхности плёнки из интерметаллида Ni₂Al₃ [99]. Дальнейший саморазогрев до температуры плавления фазы NiAl₃ $T_{\text{пл}} = 854 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к её плавлению и, следовательно, к уменьшению диффузионного барьера между расплавом Al и твёрдыми частицами Ni. Аналогично, при достижении температуры плавления фазы Ni₂Al₃ $T_{\text{пл}} = 1133 \text{ }^\circ\text{C}$ устраняется твердофазный диффузионный барьер между первичными компонентами Al и Ni. Частицы Ni постепенно растворяются в жидкой фазе. Выше температуры $1133 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование фазы NiAl и дальнейшее повышение температуры до $1455 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к плавлению частиц Ni и слияние капель в крупные глобулы [99]. В [100] предложена следующая последовательность реакций стадийного процесса реагирования в системе Ni-Al:



Однако, исследования процесса горения в системе Ni-Al с использованием динамического времяразрешающего рентгенофазового анализа и синхротронного излучения с временным разрешением до 1 мс показали, что образование фазы NiAl происходит за фронтом горения, при этом образования фаз Ni₂Al₃ и NiAl₃ не наблюдалось. Было показано, что после прохождения волны происходит формирование неоднородных областей с зародышами фазы NiAl с различными параметрами кристаллической решётки, и затем происходит её упорядочение. Из порошков Ni и Al, используемых для проведения СВС-процесса, при нагревании выделяются примесные и адсорбированные газы: CO, CO₂ и H₂O [88]. Газовыделение в процессе получения интерметаллидных материалов на основе

интерметаллида NiAl приводит к самоочистке продукта от газообразных примесей и образованию пор в конечном продукте. Пористость при необходимости может быть устранена приложением внешней нагрузки на сжигаемый образец.

Скорость горения системы Ni-Al сильно зависит от марки используемых порошков, в частности, от размера частиц. В общем случае, чем меньше размер частиц, тем выше скорость горения. При горении смесей, состав которых находится в пределах области гомогенности NiAl, образуются однофазные продукты соответствующего состава. При разбавлении системы Ni-Al конечным продуктом максимальная температура горения $T_{ад}$ и скорость горения снижаются, стационарный режим горения сменяется на автоколебательный. При этом вплоть до разбавления конечным продуктом до 30 масс. % система остаётся реакционноспособной. При большей степени разбавления после протекания СВС-реакции остаётся недореагировавший Ni [88].

Отдельно стоит отметить метод СВС-металлургии, который позволяет получать литые слитки алюминидов никеля путем восстановления исходных оксидов металлов. В работе [101] были получены четыре сплава системы NiAl-xCr-yCo-0,25Hf ($x = 6-14$; $y = 4-12$ при неизменном суммарном содержании $x + y = 18$ % ат. %) по технологии центробежного СВС-литья из оксидного сырья. Синтез проводили при центробежном ускорении $a = 50 \pm 5g$. Все сплавы в системе Ni-Al-Cr-Co-Hf имеют крупнозернистую дендритную структуру с характерным размером зерен 1-3 мм. Центральные зоны дендритов в образцах всех исследованных сплавов представлены интерметаллическим соединением NiAl с растворенными примесями атомов кобальта и хрома. Выделения Hf, размером 1-3 мкм, распределены по объему сплава преимущественно в междендритном пространстве.

В таблице 4 приведены значения предела прочности на сжатие исследуемых сплавов до и после термообработки. Термообработка включала в себя вакуумный отжиг при 860 °C в течение 3 часов. Среди всех СВС-образцов сплав с соотношением Cr/Co = 2 имеет самые высокие значения предела прочности на сжатие ($\sigma_b = 2260 \pm 210$ МПа). Термообработка значительно повысила прочность образцов с соотношением 0,5, 1, 3,5 (300-1000 МПа), но не оказала существенного влияния на прочность сплава NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf. Однако данный сплав, по мнению авторов является самым перспективным.

Работа [102] продолжает исследование сплава CompoNiAl-M5-3 (NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf), и посвящена получению литых электродов для плазменного центробежного распыления. Полуфабрикатом выступал сплав, полученный методом СВС-металлургии, который переплавляли в вакуумной индукционной печи ВИПИ-5-18 (ВакЭТО, Россия). В результате получен электрод длиной 550 мм и массой 12 кг.

Таблица 4 – Предел прочности на сжатие образцов сплавов до и после отжига [101]

Сплав	Без отжига	С отжигом
	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа
NiAl-6Cr-12Co-0,25Hf	1420±160	1700±150
NiAl-9Cr-9Co-0,25Hf	1520±210	2100±170
NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf	2260±210	2280±260
NiAl-14Cr-4Co-0,25Hf	1380±130	2360±150

Сплав после ВИП имеет трехуровневую иерархическую структуру, как и СВС-литой образец, но из-за более низкой скорости охлаждения имеет более крупный размер зерен. ВИП-образцы показали более низкий уровень механических свойств чем СВС-литые образцы, на что также повлиял размер структурных составляющих. Предел прочности на сжатие после вакуумного отжига составил $\sigma_{\text{в}} = 1720 \pm 100$ МПа. Отжиг значительно увеличивает область пластической деформации, которая составила 8,5 %. При 800 °С предел текучести составил 415 МПа и 180 МПа при 1000 °С, что на 10-20 % выше, чем у СВС-литого сплава. Это объясняется увеличением объемной доли дисперсионно-упрочняющих выделений α -Cr фазы при распаде пересыщенного твердого раствора Cr в NiAl.

Следующим этапом по изучению сплава CompoNiAl-M5-3 являлось получение сферических порошков с размером частиц 40-160 мкм методом ПЦР и их применение в технологиях ГИП и СЛС, что описано в работе [103]. Было определено, что сферические порошки и СЛС-образцы имеют трехуровневую иерархическую структуру: 1-й уровень образован дендритными зернами β -NiAl размером 1-5 мкм в сферических порошках и менее 3 мкм в СЛС-образцах. 2-й уровень характеризует структуру внутри дендрита. Центральная часть дендритов состоит из β -NiAl. Структура на периферии дендрита представляет собой вырожденную эвтектику Cr(Co)e толщиной 150-500 нм, которая кристаллизовалась в междендритном пространстве и содержит дисперсные включения Hf размером менее 100 нм. Третий уровень образуется после термообработки при 850 °С и содержит сферические включения α -Cr диаметром 15-45 нм и призматические нанокристаллические частицы размером 20-50 нм в продольном направлении, которые расположены в виде дендритного тела внутри фазы β -NiAl.

ГИП-образцы из сферических порошков CompoNiAl-M5-3, имеют однородную мелкозернистую структуру с размером зерен 15-40 мкм и состоят из трех фаз: матрицы β -NiAl, включений α -Cr и Hf. ГИП-образцы при комнатной температуре имеют высокие

механические свойства: $\sigma_b = 2750 \pm 96$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1252 \pm 25$ МПа, $\varepsilon = 12 \pm 0,5$ %. Также были изучены термомеханические свойства ГИП-образцов. По сравнению с ВИП-образцами механические свойства при 750 °С выше, и составляют $\sigma_b = 780$ МПа, $\sigma_{0,2} = 663$ МПа, $\varepsilon = 7$ %.

В работе [104] были получены сферические порошки сплава CoCrNiAl-M5-3 , размером 10-45 мкм, на установке плазменной сфероидизации, разработанной в Институте металлургии и материаловедения им. Байкова Российской академии наук. Порошок-прекурсор был получен в результате механического измельчения синтезированных СВС-спеков. Были консолидированы ГИП-образцы из сферического порошка, которые имели мелкозернистую структуру с размером зерен 8-25 мкм и состояли из четырех фаз: матрицы $\beta\text{-NiAl}$, включений $\alpha\text{-Cr}$ и упрочняющих наночастиц Ni_2AlHf и Hf . Сплав характеризуется высокими прочностными свойствами при комнатной температуре: модуль Юнга – 180,5 ГПа; условный предел упругости (0,05%) – 1001 МПа; предел пропорциональности – 929 МПа; условный предел абсолютной упругости – 528 МПа; предел прочности при растяжении – 2870 МПа; пластическая деформация – 16,82%.

Из сфероидизированного порошка сплава CoCrNiAl-M5-3 методом СЛС были построены лопатки ротора турбины и проведена оценка влияния термической обработки, старения и ГИП, на их свойства в работе [105]. Были определены оптимальные параметры построения, которые позволили получить изделия с остаточной пористостью $0,94 \pm 0,3$ %. Последующая обработка лопаток методом ГИП позволила снизить значение пористости до $0,25 \pm 0,08$ %. После обработки ГИП была устранена анизотропия структуры и прочности изделий, образовалась однородная структура, состоящей из матрицы NiAl (200-450 мкм), включений $\alpha\text{-Cr}$ и наночастиц Hf и Ni_2AlHf . В диапазоне рабочих температур 600-1000 °С ГИП обработка СЛС-изделий повышает максимальную рабочую на 80-85 °С в сравнении с термической обработкой старением. Авторы рекомендуют к применению обработку методом ГИП для термически нагруженных деталей турбин, изготовленных методом СЛС.

Подробно изученный сплав CoCrNiAl-M5-3 выбран для дальнейшего исследования, путем усовершенствования состава и применения в аддитивных технологиях, промаркированный в дальнейшем как «*base*».

1.4 Выводы по литературному обзору и постановка задач диссертационной работы

По результатам анализа научно-технической литературы установлено, что разработка новых жаропрочных сплавов и совершенствование существующих, а также развитие технологий получения изделий из этих материалов, тесно связана с разработкой

новых газотурбинных двигателей (ГТД), а масса ЖНС составляет 40 -50 % от общего веса авиационного двигателя. Также важную роль играет повышение тактико-технических характеристик серийных ГТД. Тенденцией развития является повышение рабочей температуры и эксплуатационных нагрузок деталей ротора турбины.

Никелевые сплавы должны сохранять работоспособность в условиях длительного воздействия высоких температур и нагрузок. Ключевую роль в упрочнении жаропрочных никелевых сплавов играет γ' -фаза на основе соединения Ni_3Al . Ее дисперсные частицы различного размера и морфологии препятствуют движению дислокаций, способствуют торможению пластической деформации в процессе высокотемпературной эксплуатации деталей из жаропрочных никелевых сплавов. Модифицирующие карбиды, в свою очередь, образуются на границах и внутри зерен, что препятствуют рекристаллизации, измельчают зерна, тем самым происходит рост рабочей температуры сплава.

Рассмотрены основные методы получения сферических порошков жаропрочных никелевых сплавов, и определено, что технология плазменного центробежного распыления наиболее распространена в России и позволяет получать наиболее качественный порошок для аддитивных технологий. Однако метод газовой атомизации является более производительным, и выбран для дальнейшего исследования и применения технологии механической обработки, для улучшения морфологии и физико-технологических свойств порошка, с дальнейшим применением в технологии ПЛВ.

При анализе аддитивного производства определено, что оно увеличивает свою долю в промышленности, появляется все больше российских производителей оборудования и материалов. Преимущества аддитивного производства, которые ранее реализовывались небольшими производителями, применяются в более крупных промышленных масштабах. Для деталей сложной конфигурации и небольшого объема наиболее интересным является технология селективного лазерного сплавления, а технология прямого лазерного выращивания является перспективной технологией при производстве крупногабаритных металлических изделий сложной формы и конструкции за один технологический этап без использования дополнительного оборудования.

Моноалюминид никеля $NiAl$ представляет промышленный интерес для создания нового класса легких жаропрочных сплавов для различных технических применений, в частности, для теплонагруженных деталей паровых и газовых турбин с целью повышения их тепловой эффективности. Проведен анализ методов получения порошков сплавов на основе моноалюминида никеля. Особый интерес представляет метод сфероидизации порошков с неправильной формой частиц путем их оплавления в потоке термической плазмы. Предложена интегральная технологическая цепочка получения сферических

порошков интерметаллидов, включающая в себя получение сплавов методом СВС, механическое измельчение и последующая плазменная сфероидизация.

В качестве базового сплава на основе моноалюминиды никеля для исследований в работе выбран отечественный аналог CompoNiAl-M5-3 (*base*), обладающий иерархической трехуровневой структурой и рабочей температурой до 900 °С.

Таким образом, для получения сферических порошков жаропрочных никелевых сплавов и их апробации в аддитивных технологиях были поставлены следующие научно-технические задачи:

- отработать параметры механической обработки распыленного порошка сплава марки ЭП648 для овализации частиц и удаления дефектов типа «сателлиты»;
- применить лучшие режимы механической обработки на сплаве ВЖ159;
- применить обработанный порошок в технологии ПЛВ, сравнить прочностные свойства с образцами из исходного порошка и построить модельные турбинные лопатки;
- исследовать структуру и свойства сплавов на основе моноалюминиды никеля в зависимости от системы легирования и технологии производства (центробежная СВС-металлургия и синтез из элементов);
- получить сферические порошки ЖНС на основе моноалюминиды никеля путем измельчения, классификации и сфероидизации в потоке термической плазмы, и исследовать их свойства;
- применить узкофракционный сферический порошок в технологиях ГИП и СЛС и изучить особенности формирования структуры;
- изготовить модельные образцы теплонагруженных деталей методом СЛС.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В качестве исходных материалов для механической постобработки порошков использовали порошки жаропрочных никелевых сплавов ЭП648 и ВЖ159, полученные методом газового распыления. Химический состав сплавов ЭП648 и ВЖ159 представлены в таблицах 5 и 6, соответственно.

Таблица 5 – Химический состав сплава ЭП648

Ni	Cr	W	Nb	Mo	Ti	Al	Ce
Основа	32,0-35,0	4,3-5,3	0,50-1,10	2,30-3,30	0,50-1,10	0,50-1,10	≤0,03
	Mn	C	Si	P	B	S	Fe
	≤0,50	≤0,10	≤0,40	≤0,015	≤0,008	≤0,011	≤4,0

Таблица 6 - Химический состав сплава ВЖ159

Ni	C	S	P	Mn	Cr	Si	Fe
Основа	0,04-0,08	≤0,013	≤0,013	≤0,5	26,0-28,0	≤0,8	≤0,3
	Al	B	Mo	Nb	Mg	Y	La
	1,25-1,55	≤0,005	7,0-7,8	2,7-3,4	≤0,03	≤0,03	≤0,03

Для получения сплавов методами центробежного СВС-литья и СВС из элементов в качестве исходного сырья использовались высокочистые металлические порошки или их оксиды, в зависимости от применяемой технологии, характеристики которых приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристика исходных компонентов

Оксид/ Элемент	Марка	ГОСТ / ТУ	Размер частиц, мкм	Химический состав, %
Основные компоненты (ОК)				
NiO	осч	ТУ 6-09-02439-87	<40	99,00
Cr ₂ O ₃	ч	ТУ 6-09-4272-84	<20	99,00
Co ₃ O ₄	осч	ГОСТ 18671-73	<30	99,00
Al	ПА-4	ГОСТ 6058-73	<140	98,00
Al	АСД-1	ТУ 48-5-226-87	<50	99,70

Продолжение таблицы 7

Ni	ПНЭ-1	ТУ 1793-001-07622839-2002	<20	99,90
Cr	ПХ-ЭРХ-0	ТУ 14-22-164-2002	50-160	99,99
Co	ПК-1у	ГОСТ 9721-79	1,2-1,5	99,99
Легирующие добавки (ЛД)				
MoO ₃	чда	ТУ 6-09-4471-77	<50	99,00
Zr	Э635	ТУ 95,166-83	≤600	99,80
Ta	ТаПМ	ТУ 95,250-74	<36	98,00
Re	Ре-0	ТУ 48-4-195-87	<150	99,99
La	ЛаМ-1	ТУ 48-4-218-72	≤600	99,85
B	Бор	ТУ 113-12-11,106-88	≤90	98,60
Mo	МПЧ	ТУ 48-19-69-80	<5	99,97
Nb	НБП-3а	ГОСТ 26252-84	10-40	99,97
Hf	ГФМ-2	ТУ 48-4-176-85	<30	99,99

Интервалы варьирования состава сплавов представлены в таблице 8.

Таблица 8 –Содержание элементов в исследуемых СВС-сплавах

Концентрация, ат. %									
NiAl	Cr	Co	Mo	Re	Ta	Zr	La	Nb	Hf
Основа	8,0-12,0	6,0-6,5	0-8,0	0-1,5	0-1,5	0-0,5	0-1,5	0-1,0	0-1,5

2.2 Газовое распыление порошков

Порошки жаропрочных никелевых сплавов были получены на установке VIGA (INTECO, Австрия), на площадях компании ООО «Гранком». Внешний вид установки представлен на рисунке 26. Сплав выплавляли в вакуумной индукционной печи емкостью 300 кг и после доведения расплава до необходимого химического состава и температуры выливали в промежуточный ковш. После чего струя расплава поступала в камеру распыления, где под действием аргона, который подается через форсунки, струя разрушается, а капли расплава под действием сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму. Распыление проводили при температурах расплава 1540-1640 °С, в зависимости от сплава, и при давлении аргона 4,05 МПа.



Рисунок 26 – Внешний вид установки VIGA

2.3 Механическая постобработка распыленного порошка

Для применения порошков в аддитивных технологиях они должны обладать высокими технологическими и физическими свойствами, а также иметь сферическую форму. При производстве порошков методом газового распыления из-за высокой скорости кристаллизации часто образуются дефекты типа сателлитов. С целью удаления данных дефектов и овализации порошка предложен способ механической постобработки порошков. Постобработку распыленного порошка проводили в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) производства «Техно-центр» (г. Рыбинск). В работе исследовано влияние режимов обработки на морфологию и свойства порошков. Было апробировано 44 режимов обработки при варьировании размера и соотношения шаров, времени обработки, соотношения масс шаров и шихты, частоты вращения барабанов.

2.4 Прямое лазерное выращивание

Заготовки и модельные образцы турбинной лопатки 5-й ступени изготавливали на установке «ИЛИСТ-L» производства Российского института лазерных и сварочных

технологий (г. Санкт-Петербург) (Рисунок 27) по технологии прямого лазерного выращивания (ПЛВ).



Рисунок 27 – Внешний вид установки прямого лазерного выращивания «ИЛИСТ-L»

Данная технология обладает рядом преимуществ, среди которых увеличение производительности при сохранении требуемого качества изделия, что также позволяет увеличить габариты изготавливаемых изделий. За счет системы подачи порошка, в которой питатель оснащен двумя колбами, возможно создавать изделия с градиентными свойствами. При использовании данного метода порошок подается в составе газопорошковой смеси в зону выращивания, в которой сфокусированный лазерный луч обеспечивает не только частичное расплавление порошка, но и подогрев подложки [106].

Построение проводили при оптимальных режимах мощности лазерного луча, расходе порошка, расходе газа, диаметре пятна лазера, толщине слоя, давлении аргона и содержании остаточного кислорода.

2.5 Центробежное СВС-литье

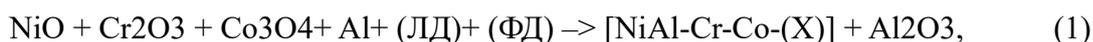
Синтез заготовок на основе моноалюминид никеля методом центробежного СВС-литья осуществляли на радиальной центробежной установке при воздействии высокой

гравитации производства ИСМАН (Рисунок 28), при оптимальной перегрузке $150 \pm 5g$. Конструкция установки позволяет контролируемо задавать количество оборотов ротора центрифуги для обеспечения нужного уровня перегрузки. Отличительной особенностью технологии является использование более дешёвого оксидного сырья и достижение высокой температуры горения ($2100 - 3500 \text{ }^\circ\text{C}$) [107].



Рисунок 28 – Внешний вид центробежной СВС-установки для синтеза СВС-литых сплавов

Химическая схема процесса для базового состава сплава может быть представлена в следующем виде:



где ЛД (легирующая добавка) – MoO_3 , Re, Ta, Zr, La, В, Ru, Ti;

ФД (функциональные добавки) – CaF_2 , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ и др.

Схема приготовления экзотермической смеси включает сушку компонентов в сушильном шкафу типа СНОЛ при температуре $90 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 - 1,5 часа, дозировку реагентов, смешивание, размещение смеси в графитовых формах. Смешивание проводится в ШВМ в течение 2 – 4 часов, с объемом барабана 1 литр, при соотношении масс шаров и шихты 1:5. Экзотермическая смесь помещается в графитовый тигель с внутренним диаметром 80 мм, который на роторе центробежной СВС-установки. Затем к верхней поверхности смеси подводится иницирующая процесс горения спираль. После размещения приготовленной смеси ротор раскручивали, и при установившемся вращении ротора смесь инициировалась. Для инициирования процесса горения на вольфрамовую спираль подается электрический импульс мощностью не менее 0,63 кВт. Скорость горения

фиксируется мобильной камерой. Температура горения смеси превышает температуру плавления конечных продуктов синтеза, что обеспечивает возможность фазоразделения за счет гравитационной сепарации металлического расплава и шлака. Легирование бором проводят в незначительном количестве (0,01 - 0,02 вес.%) с целью образования боридов на границах зерен (фаз) и как следствие снижение скорости роста усталостных трещин.

После завершения процесса СВС продукт охлаждали в течение не менее 1 часа, и извлекали из формы. Синтезированные литые продукты легко разделяются на два слоя: металлический и оксидный [107]. На рисунке 29 представлена схема процесса центробежного СВС-литья. Зачистку поверхности синтезированных заготовок от окалины и удаление неметаллических включений производят вручную механическим образом с использованием точильно-шлифовального станка марки ТШ-332А, для недопущения попадания примесей в порошковую массу на следующих переделах.

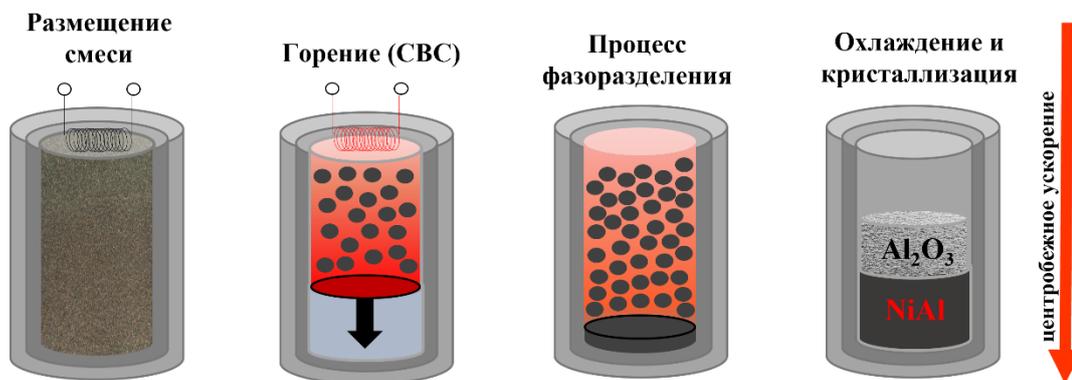


Рисунок 29 – Схема процесса синтеза на центробежной СВС-установке

2.6 Механическое активирование компонентов реакционной смеси и смешивание компонентов

В технологии СВС из элементов (ЭС) легирующая добавка (ЛД), которая представляет собой смесь порошков легирующих элементов (хром, кобальт, гафний, молибден, ниобий), подвергается механическому активированию (МА) в планетарной центробежной мельнице Активатор – 4М» («Активатор», Россия) [108]. Предварительное приготовление ЛД с применением МА смеси порошков направлено на выполнение двух задач: на равномерное распределение легирующих компонентов в объеме смеси и увеличение реакционной способности за счет измельчения частиц исходных компонентов, увеличения суммарной площади контактов между частицами и существенному

возрастанию плотности дефектов кристаллической решетки в частицах исходных компонентов.

Величину центробежных сил определяет скорость вращения барабанов вокруг оси диска, увеличение которой приводит к интенсивному размолу и возможному сплавлению смешиваемых порошков. Причиной этого являются достигаемые ускорения, значительно превышающие гравитационное.

Обработка в ПЦМ проводилась при коэффициенте заполнения барабана равной 0,55 в течение 12 минут, при ускорении планетарного диска 90 g. Масса порошков ЛД в каждом барабане составляла 200 г, а соотношение шаров к шихте составило 10:1. Процесс МА порошков проводили в среде аргона, предварительно откачав из барабанов воздух, с целью предотвращения окисления порошковой смеси.

Приготовление реакционной смеси осуществляли путем смешивания порошков основных компонентов (ОК) (никель и алюминий) и ЛД после МА в ШВМ. Данная операция позволяет обеспечить равномерность распределения компонентов в реакционной смеси. Масса максимальной загрузки одного барабана составляла 700 г. Соотношение массы реакционной смеси к массе размольных тел составляла 1:6. Смешивание проводили в среде аргона в течение 8 часов с частотой вращения 100 об/мин.

2.7 Формование реакционной смеси

Формование брикетов из реакционной смеси для СВС-процесса проводили на гидравлическом прессе марки ДА-1532Б (ПО «Гидропресс», г. Оренбург) в стальной пресс-форме с внутренним диаметром 78 мм. Давление прессования, для получения брикетов с пористостью 40 %, составило 65 МПа, а время выдержки составило 30 с. Данные параметры позволяют получить брикет с достаточной прочностью и проницаемостью для отвода газов, образовавшихся в результате реакции горения.

2.8 СВС из элементов

Синтез сплавов на основе моноалюминиды никеля методом самораспространяющегося элементного синтеза проводили на промышленном СВС-реакторе марки СВС-30 (ИСМАН, Россия), объем рабочей реакционной камеры которой составляет 30 литров (Рисунок 30). Для проведения синтеза полученные брикеты из реакционной смеси в количестве 5 шт массой 720 г каждый устанавливают внутри графитового тигля с внутренним диаметром 90 мм друг на друга вертикально. Брикет

внутри тигля должны располагаться соосно. Для обеспечения сплошного фронта горения с равномерным распределением теплоты сверху брикета устанавливают экзотермическую смесь, которая является инициатором горения. Для исключения протекания реакции между экзотермической смесью и брикетами из реакционной смеси между ними прокладывают графитовую бумагу толщиной 0,4 мм, которая не взаимодействует с шихтой.



Рисунок 30 – Промышленный реактор SVC-30

Графитовый тигель с размещенными в нем брикетами устанавливается в рабочую камеру SVC-реактора. Затем к верхней поверхности поджигающей таблетки подводится иницирующая процесс горения спираль, таким образом, чтобы она касалась поверхности иницирующего брикета. После установки системы поджига рабочую камеру герметизируют и производят вакуумирование до остаточного давления 10^{-3} Па, а затем её заполняют аргоном до избыточного давления 3×10^5 Па. Для иницирования процесса горения на вольфрамовую спираль подается электрический импульс мощностью не менее 0,63 кВт. Окончание процесса горения контролируется по показаниям манометра, регистрирующего стабилизацию давления в реакционной камере после резкого повышения при горении. По окончании синтеза в систему водяного охлаждения реакционной камеры SVC-реактора подается вода. Охлаждение синтезированного образца (пористой заготовки) осуществляется в герметичной водоохлаждаемой камере SVC-реактора в течение 1-1,5 часа после окончания синтеза. Затем рабочую камеру SVC-реактора заполняют воздухом до атмосферного давления, открывают и извлекают тигель с синтезированной пористой

заготовкой. Перед измельчением поверхность спеков зачищают от графитовой бумаги и шлака на точильно-шлифовальном станке марки ТШ-332А.

2.9 Измельчение слитков и спеков

Зачищенные слитки и спеки подвергались поэтапному размолу в щековой дробилке VEB LKS5 (Schwermaschinenbau, Германия). Всего проводилось по 15 проходов на каждый сплав, постепенно уменьшая зазор между щеками дробилки, для достижения размера фрагментов ≤ 3 мм. На рисунке 31 представлен внешний вид измельченных слитков.



Рисунок 31 – Внешний вид размолотых на щековой дробилке слитков

Дальнейший размол в более мелкую фракцию проводили в ПЦМ «Активатор-4М». Соотношение массы измельчаемого материала к массе размольных тел составляет 1:6. Режим измельчения – ударно-сдвиговый при максимальном центробежном ускорении 150g. В каждый барабан загружали по 400 г измельченного сплава и 70 г гексана. Частота вращения составляла от 40 до 30 Гц в зависимости от размера загружаемого материала. Чем меньше размер, тем меньше скорость вращения, чтобы исключить размол до «тонких» фракций и уменьшить потери при следующем переделе. Время размолы составляло 40 секунд. Всего производили по 17 этапов вращений. После размолы порошки высушивались в вакуумном сушильном шкафу в течение 2 часов при температуре 70 °С. После каждого размолы измельченный материал пропускали через вибросито для выделения годной фракции (≤ 50 мкм). Выход годной фракции после каждого размолы составляет ~ 20-30 %.

Внешний вид размолотых слитков перед воздушной классификацией, представлен на рисунке 32.



Рисунок 32– Общий вид размолотых в ПЦМ слитков

2.10 Воздушная классификация порошков

Классификацию отсеянной на этапе размола фракции (≤ 50 мкм) проводили на лабораторном центробежном воздушном классификаторе «Гольф-2» производства фирмы GeFest (г. Санкт-Петербург), предназначенном для разделения сухих порошковых материалов по размерам. Внешний вид установки представлен на рисунке 33.

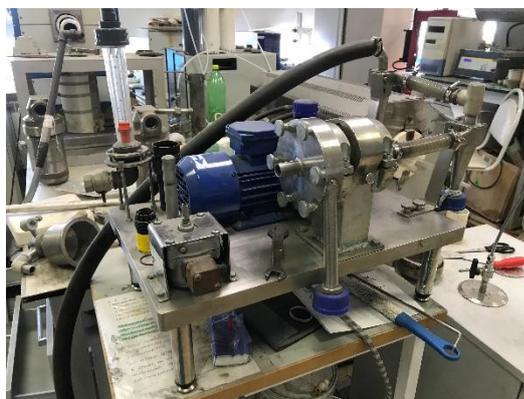


Рисунок 33 – Внешний вид классификатора Гольф-2

Производительность установки составляет от $500 \text{ см}^3/\text{час}$.

В классификаторе Гольф-2 имеются три емкости для сбора разных фракций. Работы проводятся в два этапа:

1) При установленной на преобразователе частоты вращения двигателя – 20 Гц проводится классификация в три емкости. Таким образом, из первой (№1) емкости (ближайшей к центробежному диску) осуществляется отбор фракции (≥ 10 мкм). Остаточное количество порошка ссыпают в емкость для последующего использования. Данную операцию повторяют три раза с целью исключения «слипания» частиц.

2) Устанавливают частоту вращения двигателя – 10 Гц и проводят классификацию с отбором из №2 и №3 емкостей. Таким образом удастся отделить частицы, размером более 50 мкм в емкости №1.

Для увеличения выхода годной фракции (10 – 50 мкм) отсеянный порошок размером ≤ 10 мкм и ≥ 50 мкм механически смешивают, подвергают прессованию и последующему спеканию с целью измельчения и проведения повторной классификации. Для этого проводят прессование порошка на гидравлическом прессе марки ДА-1532Б в цилиндрических пресс-формах с внутренним диаметром 78 мм. Масса навески порошка 300 г. Манометрическое давление прессования – 200 МПа. Время выдержки под давлением – 30 с, затем проводится вакуумное спекание прессовок в вакуумной печи сопротивления с вольфрамовыми нагревателями марки Термионик Т1-2000-160. Перед началом спекания прессовки помещают в цилиндрические корундовые тигли и устанавливают в камеру печи, которую затем вакуумируют до остаточного давления 10^{-5} - 10^{-6} мм. рт. ст. Температура спекания – 1400 °С, скорость нагрева – 25 °С/мин, время изотермической выдержки – 4 часа. Спеченные прессовки подвергают повторному измельчению и классификации при режимах технологического процесса.

Целевой продукт – порошок дисперсностью 10-50 мкм подвергают дополнительной термовакуумной обработке в печи марки Термионик Т1-2000-160 при остаточном давлении в камере 10^{-5} - 10^{-6} мм рт. ст. Для этого навеску порошка массой 300 г засыпают в тигель из нержавеющей стали с внутренним диаметром не менее 80 мм. Температура процесса – 850 °С, скорость нагрева – 25 °С/мин, время изотермической выдержки – 3 часа. После охлаждения камеру печи заполняют воздухом и производят выгрузку порошка.

2.11 Плазменная сфероидизация порошка

Сфероидизацию порошка проводили на установке Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН в термической плазме электродугового разряда на основе аргона. При этом исследовали влияние на степень сфероидизации энтальпии

плазменной струи, содержания термической плазмы, расхода порошка-прекурсора. Сфероидизацию порошков проводили при оптимальных конструктивно-технологических параметрах. После плазменной сфероидизации на поверхности порошков образуются конденсированные наночастицы. В связи с этим образцы направляются на ультразвуковую обработку.

Сфероидизированный порошок подвергают очистке от конденсированных наночастиц путем ультразвуковой кавитационной обработки с использованием ультразвукового гомогенизатора UP50H. Порошок массой 50 г погружается в стеклянный стакан, после чего заполняется дистиллированной водой объемом 250 мл. Стакан помещается в ультразвуковую установку. Обработка порошка проходит при частоте 20 Гц в течение одной мин. После чего взвешенной массе необходимо отстояться в течение двух минут и водный слой сливается. Оставшийся порошок повторно четыре раза подвергается ультразвуковой обработке. Полученный порошок просушивают в сушильном шкафу типа СНОЛ при температуре $90\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1–1,5 часа. После плазменной сфероидизации годная фракция составляет 40 ± 10 мкм.

2.12 Горячее изостатическое прессование (ГИП)

Компактные образцы из порошков сплавов на основе моноалюминиды никеля были получены на газостате марки HIRP-70/150-200-1300 (ABRA AG, Швейцария). Порошки предварительно засыпали в цилиндрические капсулы из стали марки Ст20 и отжигали в вакууме в течение 2 часов. Затем горловину капсулы заваривали с помощью электронного луча. Использовали стандартный режим ГИП при температуре изотермической выдержки – 1250-1350 °С. Заготовки под структурные исследования и механические испытания вырезали из центральной зоны образцов методом электроэрозионной резки металлов на установке GX-320L (CHMER EDM, Тайвань).

2.13 Селективное лазерное сплавление (СЛС)

Оптимизацию процесса СЛС при использовании сферических порошков сплавов на основе моноалюминиды никеля проводили на аддитивной установке SLM 280HL (SLM Solution, Германия), оснащенной одним YLR-волоконным лазером номинальной мощностью 400 Вт (Рисунок 34).



Рисунок 34 – Внешний вид установки SLM 280HL

Параметры процесса СЛС оптимизировали на примере послойного синтеза исследовательских образцов размером 10x10x10 мм. В ходе экспериментов применяли стратегию двунаправленного сканирования – 90° шахматная доска с поворотом на 20°. В ходе исследований варьировали скорость ($v = 400-700$ мм/сек) и интервал ($h = 0,07-0,12$ мм) сканирования. Постоянные параметры: мощность лазера $P = 268$ Вт, толщина порошкового слоя $t = 0,05$ мм, диаметр пятна лазерного луча $d = 0,08$ мм. Совокупность влияния технологических параметров процесса лазерного синтеза на свойства компактного материала оценивали через подводимую энергию лазера, VED , которую можно рассчитать следующим образом:

$$VED = \frac{P}{v \cdot h \cdot t}, \frac{\text{Дж}}{\text{мм}^3} \quad (2)$$

где P – мощность лазера [Вт], v – скорость сканирования [мм/с], h – интервал сканирования, [мм], t – толщина порошкового слоя [мм].

СЛС исследовательские образцы подвергали отжигу перед их снятием с платформы построения, что являлось необходимым для релаксации остаточных напряжений и предотвращения коробления. Термообработку проводили в вакуумной печи сопротивления с вольфрамовыми нагревателями Термионик Т1-2000-160 (ООО «Термионика», Россия) при остаточном давлении $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па, температуре 1150 °С и времени выдержки 1,5 часа.

2.14 Измерение текучести, насыпной плотности и плотности после утряски

Текучесть определяли по ГОСТ 20899-98 на пробе массой не менее 200 г (порции по 50 г) с использованием прибора Холла (калиброванной воронки) [109].

Насыпную плотность определяли по ГОСТ 19440-94 с использованием валюмометра Скотта и стандартного цилиндра объемом 25 см³ [110].

Плотность после утряски определяли по ГОСТ 25279-93 (ИСО 3953-85) с использованием цилиндра объемом 25 см³ и ручной утряской, посредством удара цилиндра по жесткой резиновой пластине до момента пока не прекратится уменьшение объема [111].

2.15 Измерение гранулометрического состава порошка

Определение гранулометрического состава металлических порошков проводили методом дифракции лазерного луча в жидкости по ASTM B822 - 17, с использованием лазерного дифрактометра «ANALYSETTE 22 MicroTec plus» (Fritch GmbH, Германия). Внешний вид установки представлен на рисунке 35.



Рисунок 35– Внешний вид лазерного дифракционного анализатора размера частиц «ANALYSETTE 22 MicroTec plus»

Диапазон измерений данной установки составляет 0,08 – 2000 мкм. Диапазон измерений может варьироваться в 3-х вариантах: 0,08 – 45 мкм, 15 – 2000 мкм и 0,08 – 2000 мкм. Установка характеризуется мощной ультразвуковой ванной. Даже очень устойчивые агломераты подвергаются быстрому и эффективному разрушению [112].

2.16 Масс-спектрометрия порошков

Химический состав определяли методом спектрометрии с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Thermo Fisher Scientific iCAP RQ, предназначенного для измерения содержания элементов и их отдельных изотопов в растворах, продуктах питания, почвах, металлах и их сплавах, биологических образцах и т.д. методом количественного масс-спектрального анализа в соответствии с аттестованными и стандартизованными методами (методиками) измерений.

Принцип действия основан на определении положительно заряженных ионов, образовавшихся в процессе ионизации изотопов элементов в аргоновой индуктивно связанной плазме, возбуждаемой высокочастотным электромагнитным полем. Масс-спектрометры состоят из источника ионов (блока индуктивно связанной плазмы), системы ионных линз, вакуумной системы, реакционно-столкновительной ячейки для подавления спектральных наложений, квадрупольного масс-фильтра и детектора ионов. Источник ионов масс-спектрометров состоит из радиочастотного генератора с базовой частотой 27 МГц, узла ввода образца, который включает в себя горелку, распылительную камеру, распылитель и перистальтический насос. Исследуемый образец с помощью перистальтического насоса подается в распылитель, превращается в аэрозоль и транспортируется потоком аргона в плазму. Под действием высокой температуры вещества, содержащиеся в образце, испаряются, распадаются на атомы и ионизируются. Далее ионный пучок проходит через интерфейс в систему ионной оптики, где ионы отделяются от нейтральных частиц путем отклонения от первоначального направления на 90 градусов линзой-дефлектором и попадают в реакционно-столкновительную ячейку, в которой происходит разделение ионов-аналитов и ионов-интерферентов, после чего ионы попадают в квадрупольный масс-фильтр. В масс-фильтре осуществляется разделение ионов в соответствии с отношением массы к заряду. Регистрация ионов осуществляется с помощью вторичного электронного умножителя [113, 114].

2.17 Определение содержания примесей кислорода и азота

Содержание газовых примесей определяли методом восстановительного плавления с использованием анализатора газов Leco TC-136. Метод восстановительного плавления основан на воздействии на образец, помещенного в графитовый тигель, высокой температуры в условиях вакуума или потока газа-носителя для снижения значения парциального давления выделенных газов, которые непрерывно удаляются из металла, до

очень низких значений. При этом газы полностью удаляются из образца. В качестве газоносителя используют аргон, гелий, азот.

Анализатор ТС-136 позволяет одновременно определять из одной навески кислород и азот. Диапазон измерения массовой доли кислорода 0,0007 – 0,2 %, и азота 0,002 – 0,8 % при навеске 1 г. В случае необходимости диапазон расширяется изменением массы навески [115].

2.18 Растровая электронная микроскопия

Структурные исследования выполняли на растровом электронном микроскопе модели S-3400N (Hitachi High-Technology Corp., Япония), оснащенный приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) элементного состава «NORAN X-ray System 7» (Thermo Scientific, США). Данный микроскоп по своим техническим возможностям сочетает в себе качества как светового, так и просвечивающего электронного микроскопов, но является более функциональным. В основе РЭМ лежит сканирование поверхности образца электронным зондом и детектирование (распознавание) возникающего при этом широкого спектра излучений. Сигналами для получения изображения в РЭМ служат вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Принцип действия РЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы.

Детектор вторичных электронов (SE) характеризуется предоставлением информации о поверхности с высокой разрешающей способностью, высоким контрастом границ, детектор чувствителен к заряду образца, детектор не пригоден для работы с низкими степенями разрежения. Детектор выгоден для морфологических исследований поверхности образцов.

Детектор обратно рассеянных электронов (BSE) характеризуется предоставлением композиционной информации с высокой чувствительностью, детектор менее чувствителен к заряду образца, имеет более малый контраст границ, дает возможность работы с низкими степенями разрежения. Детектор выгоден для исследований проводящих поверхностей, не требующих контрастного показа границ, предоставляет композиционную информацию, в нем снижено влияние имеющихся на образце поверхностных зарядов.

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) представляет собой метод химического анализа небольшой области твердотельного образца, в которой рентгеновское

излучение возбуждается сфокусированным пучком электронов. Рентгеновский спектр содержит линии, которые характеризуют присутствие данного элемента в пробе, поэтому качественный анализ легко проводится после идентификации линий по длинам волн (или по энергиям фотонов).

МРСА позволяет определить элементный состав локального участка исследуемого вещества. Обнаружение практически всех элементов периодической системы возможно в объеме 0,1 – 2 мкм³. Погрешность определений достигает 1 % (относительная доля), а предел обнаружения достигает 50 ppm (массовая доля 0,005 %), хотя в отдельных случаях можно достичь и более низких значений. Из-за рассеяния электронного зонда в исследуемом образце присутствует ограничение пространственного разрешения в 1 мкм. С его помощью можно проводить количественный химический анализ шлифов и аншлифов из сплавов, минералов, шлаков, органических и неорганических соединений на все элементы без разрушения исходного образца [116].

2.19 Просвечивающая электронная микроскопия

Кристаллическую структуру фазовых составляющих жаропрочных никелевых сплавов на основе моноалюминиды никеля изучали на атомном уровне методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и дифракции электронного луча [117, 118] на электронном микроскопе JEM-2100 компании Jeol, Япония. Изображения тонкой структуры получали в светлопольном режиме. Проекция кристаллической структуры образца, сформированная прошедшим через образец и провзаимодействовавшим с ним пучком электронов, регистрируется на флуоресцентном экране. Съемку изображений структуры осуществляли с помощью торцевой CCD камеры Quemesa компании Olympus Soft Imaging Solutions GmbH (Германия) с разрешением 11 МП. Микроскоп оснащен кремний-дрейфовым SDD детектором X-Max80 T компании Oxford Instruments (Великобритания) для энергодисперсионного микроанализа.

Измерение элементного состава структурно-фазовых составляющих и изучение тонкой структуры сплавов при нормальных условиях проводили в держателе фольг Gatan 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder (Gatan, Inc., USA).

In situ механические испытания и исследования тонкой структуры проводили непосредственно в колонне ПЭМ ВР с использованием держателя Double-tilt Beryllium Holder (Jeol, Япония) и устройства Push-to-Pull для растяжения ультратонких ламелей.

2.20 Изготовление тонких фольг

Тонкие фольги для ПЭМ изготавливали методом ионного травления на прецизионной установке двухлучевого ионного травления PIPS II System компании Gatan, Inc. (USA). Фольги травили одновременно с двух сторон под углами $\pm 4^\circ$ при ускоряющем напряжении 5,5 кВ и скорости вращения образца 6 об/мин. Давление рабочего газа (аргон) составляло 0,2 МПа, расход газа регулируется автоматически в зависимости от задаваемого значения энергии ионного пучка и при 5,5 кВ составлял около $0,1 \text{ см}^3/\text{ч}$. Рабочее давление в камере – $8 \cdot 10^{-5}$ Па. Заготовка под фольгу представляет собой диск диаметром 3 мм и толщиной 50 мкм.

Образцы (ламели) для *in situ* испытаний на растяжение изготавливали из предварительно подготовленной фольги с использованием метода сфокусированного ионного луча (FIB) на приборе Quanta 200 3D FIB (FEI Company, США).

2.21 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Идентификацию фаз, информацию о их кристаллической структуре и процентном соотношении в образцах исследуемых жаропрочных сплавов определяли методом порошковой дифракции рентгеновских лучей по аналогии с ASTM C1365 - 18 на порошковом дифрактометре D2 PHASER компании Bruker AXS GmbH, (Германия). Съемку рентгенограмм проводили с использованием рентгеновской трубки оснащенной медной мишенью с длиной волны монохроматического излучения $\text{CuK} = 1,5418 \text{ \AA}$ в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 20 - 140^\circ$ с шагом 0,1; времени съемки – 1,5 ч при времени измерения интенсивности излучения на точку – 0,6 с.

2.22 Определение пористости

Пористость и плотность образцов из исследуемых жаропрочных сплавов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах фирмы AND (Япония) модель AD-1653 с точностью – 0,0001 грамм, по ГОСТ 25281-82. Сущность метода заключается в измерении массы образцов вначале на воздухе и после закрытия пор олеофобным веществом (вазелином) на воздухе и в воде. Плотность образца, не пропитанного маслом, вычисляют как:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_{\text{в}}}{m_{\text{а}} - m_{\text{в}}}, \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \quad (3)$$

где m – начальная масса образца для испытания, не пропитанного маслом, г;

$m_{\text{а}}$ – масса образца с закрытыми порами на воздухе, г;

$m_{\text{в}}$ – масса образца с закрытыми порами в воде, г;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды при температуре взвешивания, г/см³.

Пористость образцов вычисляли по формуле:

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{к}}}\right), \% \quad (4)$$

где $\rho_{\text{к}}$ – теоретическая плотность исследуемого сплава, г/см³.

В качестве теоретической плотности сплава при расчете пористости использовали пикнометрическую плотность.

2.23 Измерительное индентирование

Твердость и модуль упругости СВС-литых сплавов определяли методом измерительного индентирования по ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) с использованием нанотвердометра Nano-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария). Исследования проведены в Испытательной лаборатории функциональных поверхностей. Внешний вид прибора представлен на рисунке 36.



Рисунок 36 – Внешний вид нанотвердометра Nano-Hardness Tester

Данный прибор позволяет выбирать область, с использованием оптического микроскопа, в которой будет проводиться индентирование, причем точность позиционирования составляет менее 1 мкм.

Метод измерительного индентирования заключается в том, что индентор под действием нагрузки F вдавливаются в поверхность образца с постоянной скоростью. При достижении максимальной испытательной нагрузки останавливается движение индентора, и материал выдерживают под нагрузкой определенное время. Затем выдержка оканчивается, и индентор отводится. Во время проведения испытания фиксируются значения нагрузки и глубины вдавливания, по результатам которой строится результирующая зависимость, которая представляется кривой нагрузка-глубина внедрения.

При использовании малых нагрузок, которые составляют несколько мН, метод получил название наноиндентирования. В таком случае измерение твердости будет корректным, если толщина образца (покрытия) в 10 раз больше глубины внедрения. При измерениях использовался наконечник Берковича.

Твердость индентирования H_{IT} является характеристикой сопротивления постоянной деформации или разрушения образца, и определяется по формуле:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p}, \quad (5)$$

где F_{max} – максимальная приложенная нагрузка;

A_p – площадь поперечного сечения контактной поверхности между наконечником и испытуемым образцом.

Для широкого спектра материалов твердость H_{IT} можно коррелировать с твердостью по Виккерсу HV . Но вычисленное значение нельзя считать точной заменой HV .

Для наконечника Берковича определить твердость по Виккерсу можно через следующие соотношения:

$$\frac{A_p}{A_s} = \frac{23,97}{26,43} = 0,9069 \quad (6)$$

$$HV = \frac{H_{IT} A_p}{g A_s} = 0,0925 H_{IT} \quad (7)$$

Значение модуля упругости E_{IT} близко к значению модуля Юнга материала (модуль продольной упругости), и вычисляется по формуле:

$$E_{IT} = \frac{1-(\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-(\nu_i)^2}{E_i}}, \quad (8)$$

где ν_s – коэффициент Пуассона материала испытываемого материала;

ν_i – коэффициент Пуассона материала наконечника;

E_i – модуль упругости наконечника;

$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}}$ – приведенный модуль упругости в области индентирования;

C – податливость в месте контакта [119, 120, 121].

2.24 Исследование кинетики окисления

Окислительные отжиги сплавов на основе моноалюминид никеля проводили на воздухе в изотермических условиях термомассометрическим методом с периодической фиксацией массы образцов в течение 30 часов при температуре 1150 °С в шахтной лабораторной электропечи СШОЛ 1.1,6/12-М3. Образцы помещались в муфельную печь, проводилась стабилизация температуры (1150 °С) и выдержка по времени. После выгружали образцы, охлаждали на воздухе и проводили замер и фиксацию массы.

Жаростойкость материалов определяли скоростью окисления. Характеристикой для оценки было выбрано отношение увеличения массы на площадь поверхности образцов за определенный промежуток времени. На основании экспериментальных данных были построены сравнительные кинетические кривые окисления и получены аппроксимирующие уравнения.

2.25 Механические испытания

Механические испытания проводили на универсальной машине для механических испытаний LF-100KN (Walter+Bai AG, Швейцария) (Рисунок 37). Данная установка предназначена для проведения механических испытаний на растяжение, сжатие и изгиб образцов. Максимальная нагрузка 100 кН. Обработка результатов, а также и процесс испытаний осуществляется цифровой системой управления Digiwin 2000-EDC120 с базовым модулем DION-Basic.

Испытания на сжатие проводили согласно ГОСТ 25.503-97 [122], который устанавливает методы статистических испытаний на сжатие. Температура испытаний составляет (20^{+15}_{-10}) °С.

Испытания на растяжение проводили согласно ГОСТ 1497-84 [123], который устанавливает методы статических испытаний на растяжение металлов. Минимальный диаметр или размер в поперечном сечении составляет 3 мм. Характеристики механических свойств определяются при температуре (20^{+15}_{-10}) °С.



Рисунок 37 – Внешний вид универсальной машины для механических испытаний LF-100KN

2.26 Термомеханические испытания

Термомеханические испытания по схеме одноосного сжатия проводили в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па на испытательном комплексе Gleeble System 3800 (Dynamic Systems Inc., USA). Физико-механические свойства ГИП-образцов исследуемых сплавов определяли в интервале температур 500 – 1100 °С по диаграммам «истинное напряжение (σ) – логарифмическая деформация ($\ln \frac{l}{l_0}$)» в пределах упругопластической зоны деформации. Цилиндрические образцы диаметром 5 мм и высотой 10 мм изготавливали методом электроэрозионной обработки на установке GX-320L (CHMER EDM, Китай). Испытания на глубокую осадку до разрушения образцов проводили при 900 °С и скорости деформации $\sim 0,01$ с⁻¹. Оцениваемые значения основных показателей механических свойств сплавов соответствовали среднему арифметическому значению результатов трех испытаний.

2.27 Определение формы частиц порошка

Определение формы частиц порошков проводили в соответствии с ГОСТ 25849 [124] на не менее чем 100 частицах порошка. Для определения фактора формы использовалось программное обеспечение ImageScore M.

ГЛАВА 3. ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ ДЛЯ УСТРАНЕНИЯ САТЕЛЛИТОВ И ОВАЛИЗАЦИИ РАСПЫЛЕННЫХ ПОРОШКОВ МАРОК ЭП648 И ВЖ159

Для оптимизации режимов механической обработки исследовано 44 режимов. Механическую обработку проводили при варьировании следующих параметров: размер шаров, время обработки, соотношение масс шаров и шихты, скорость вращения барабанов.

3.1 Исследование распыленного порошка марки ЭП648

Распыленный порошок сплава ЭП648 характеризуется большим количеством сателлитов и частиц несферической формы. Размер сателлитных частиц варьируется от 1 до 30 мкм. На рисунке 38 представлена морфология исходного порошка.

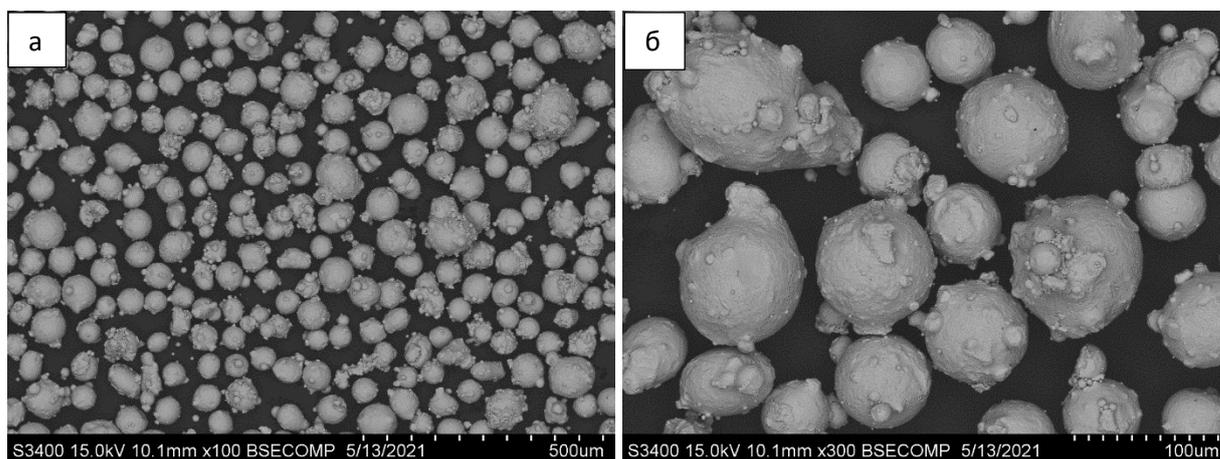


Рисунок 38 – Морфология порошковых частиц сплава ЭП648 перед механической постобработкой при различных увеличениях: x100 (а) и x300 (б)

При исследовании гранулометрического состава исходного порошка определено, что порошок характеризуется унимодальным распределением частиц, с размером 20-110 мкм и модой равной 85 мкм (Рисунок 39). Средний размер частиц составил $D_{cp} = 86$ мкм. Квантили распределения составили: $D_{10} = 52,4$ мкм, $D_{50} = 83,1$ мкм, $D_{90} = 125,4$ мкм.

Измерения физических и технологических свойств распыленного порошка ЭП648 представлены в таблице 9.

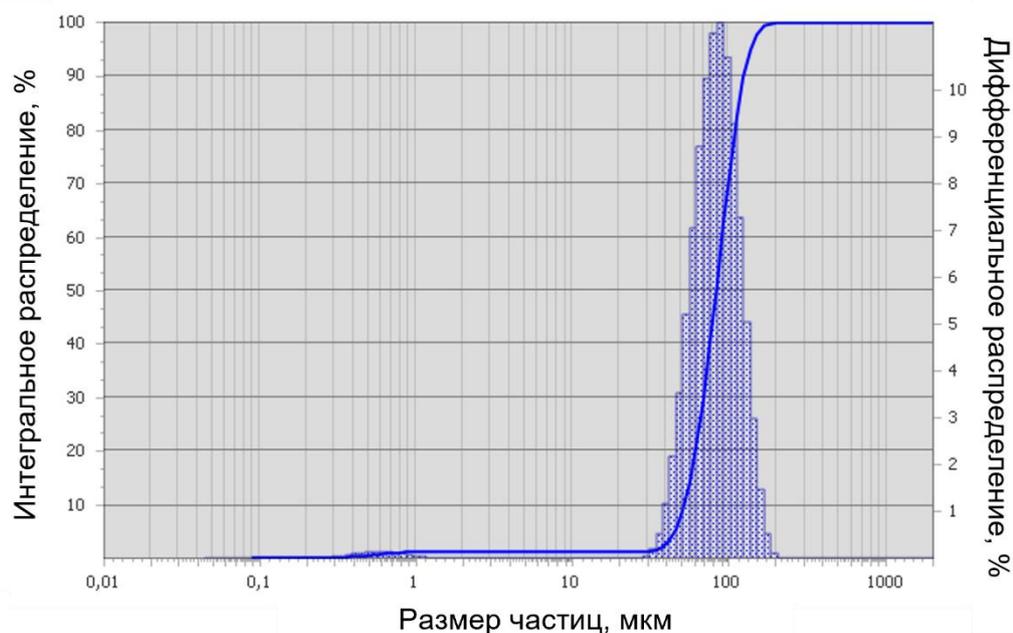


Рисунок 39 – Интегральное и дифференциальное распределение частиц исходного порошка ЭП648

Таблица 9 - Физические и технологические свойства распыленного порошка ЭП648

Текучность, с	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³
20,5	4,26	4,93

Для повышения физических и технологических свойств распыленного порошка, и улучшения морфологии, применен метод механической постобработки, при котором свойства улучшаются за счет овализации частиц, галтовки или скалывания сателлитов.

3.2 Оптимизация параметров механической обработки распыленного порошка марки ЭП648 в шаровой мельнице для устранения сателлитов и овализации

3.2.1 Первый этап оптимизации режимов механической обработки

Для первого этапа обработки были выбраны параметры, влияющие на эффективность обработки порошковых частиц: диаметр обрабатывающих шаров, время обработки, соотношение массы порошка к массе шаров, частота вращения барабана. Выбраны первые 8 режимов обработки в шаровой мельнице.

Было принято решение оставить 2 параметра неизменными для дальнейшей оптимизации процесса обработки. Частота вращения барабана поддерживалась смежного

режима скольжения и перекачивания шаров в барабане, а также соотношение масс шаров к шихте.

При использовании шаров меньшего диаметра при максимальном времени обработки на режиме 4 был получен порошок с обработанной поверхностью, и большим количеством частиц сферической и округлой формы (Рисунок 40 а). Сателлиты со слабой связью были сбиты и деформированы в частицы пластинчатой формы. Данные частицы находятся как в свободной насыпке, так и, в результате деформационного наклепа, на поверхности крупных частиц.

При увеличении диаметра обрабатываемых тел на режиме 6 отмечается снижение эффективности удаления сателлитов, однако интенсифицируется процесс наклепа, и проявляется процесс овализации дефектных угловатых частиц (Рисунок 40 б).

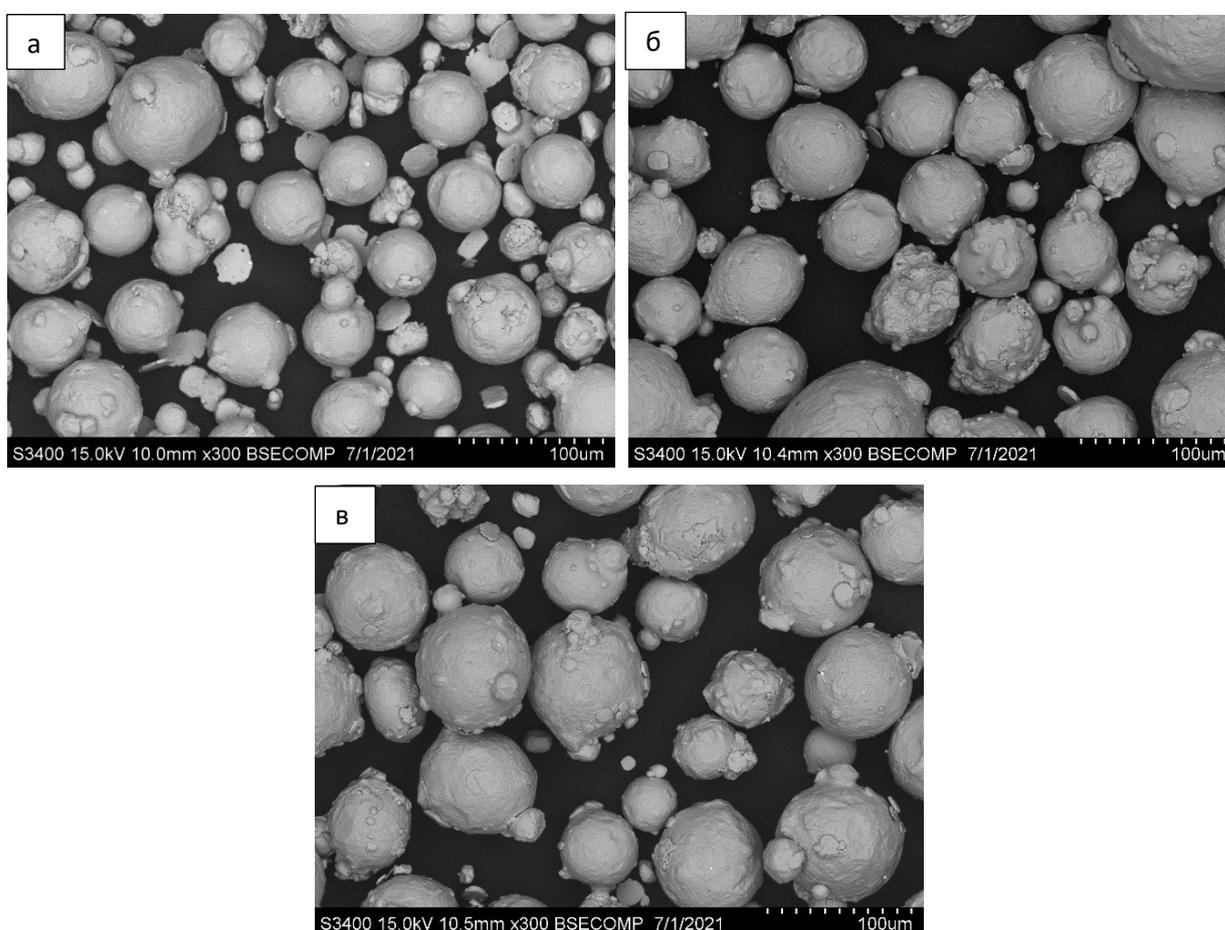


Рисунок 40 – Морфология частиц после обработки на режимах: а – 4; б – 6; в – 8.

На режиме 8 использовались шары различного диаметра в количественном соотношении 1:1. Результатом обработки является большое количество сбитых сателлитов, и деформация в пластинчатые частицы некоторых из них (Рисунок 40 в). Цель обработки не

была достигнута полностью, поскольку на большем количестве частиц остались дефекты в виде сателлитов.

В ходе проведения обработки порошка производились измерения физических и технологических параметров: текучесть, насыпная плотность и плотность утряски. Перед измерениями предварительно отсеивали фракцию порошка менее 29 мкм. Полученные результаты измерений представлены в таблице 10. На первом этапе проведены измерения только для режимов 4, 6 и 8.

Таблица 10 – Физические и технологические свойства обработанного порошка ЭП648

Режим обработки	Технологические свойства		
	Текучесть, сек	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³
Без обработки	20,5	4,26	4,93
Режим 4	19,0	4,83	5,20
Режим 6	16,0	4,86	5,29
Режим 8	16,5	4,80	5,41

На первом этапе обработки порошка установлено, что уменьшение диаметра обрабатываемых шаров лучше способствует избавлению от сателлитных частиц и приданию крупным частицам сферической и округлой формы.

3.2.2 Исследование влияния применения шаров меньшего диаметра и изменения соотношения массы шихты к шарам

Для следующего этапа проведения механической постобработки были выбраны шары меньшего диаметра и изменено соотношение массы порошка к массе шаров. Результаты измерения физических и технологических свойств представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Физические и технологические свойства обработанного порошка ЭП648

Режим обработки	Технологические свойства		
	Текучесть, сек	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность после утряски, г/см ³
Без обработки	20,5	4,26	4,93
Режим 9	19,5	4,72	5,18
Режим 10	18,5	4,86	5,23
Режим 11	20,5	4,77	5,25

Продолжение таблицы 11

Режим 12	18,0	4,99	5,34
Режим 13	17,0	4,61	5,26
Режим 14	16,0	4,70	5,21
Режим 15	16,5	4,68	5,30
Режим 16	16,0	4,77	5,38
Режим 17	17,0	4,56	5,14
Режим 18	16,5	4,59	5,15
Режим 19	19,0	4,50	5,10
Режим 20	19,5	4,55	5,06

На рисунке 41 представлены зависимости физических и технологических свойств обработанного порошка при использовании шаров среднего диаметра в зависимости от уменьшения массы обрабатываемого порошка. На рисунке 42 представлены зависимости физических и технологических свойств обработанного порошка при использовании шаров меньшим диаметром, чем в предыдущих исследованиях, в зависимости от времени его постобработки.

После анализа полученных результатов определены перспективные режимы постобработки порошка. Проведены исследования морфологии частиц после режимов обработки: 10, 12, 14, 15 и 16. Проведены исследования морфологии частиц после обработки на режиме 18 для определения механического влияния шаров минимального используемого диаметра на распыленный порошок.

При обработке на режиме 10 практически все частицы имеют сферическую или округлую форму (Рисунок 43 а). Присутствуют частицы угловатой формы, имеющие обработанную овализованную поверхность. Сателлиты деформируются и слабо влияют на сферичность. Порошки имеют обработанную в результате галтовки поверхность. Происходит процесс холодной сварки пластинчатых частиц с округлыми и сферическими частицами.

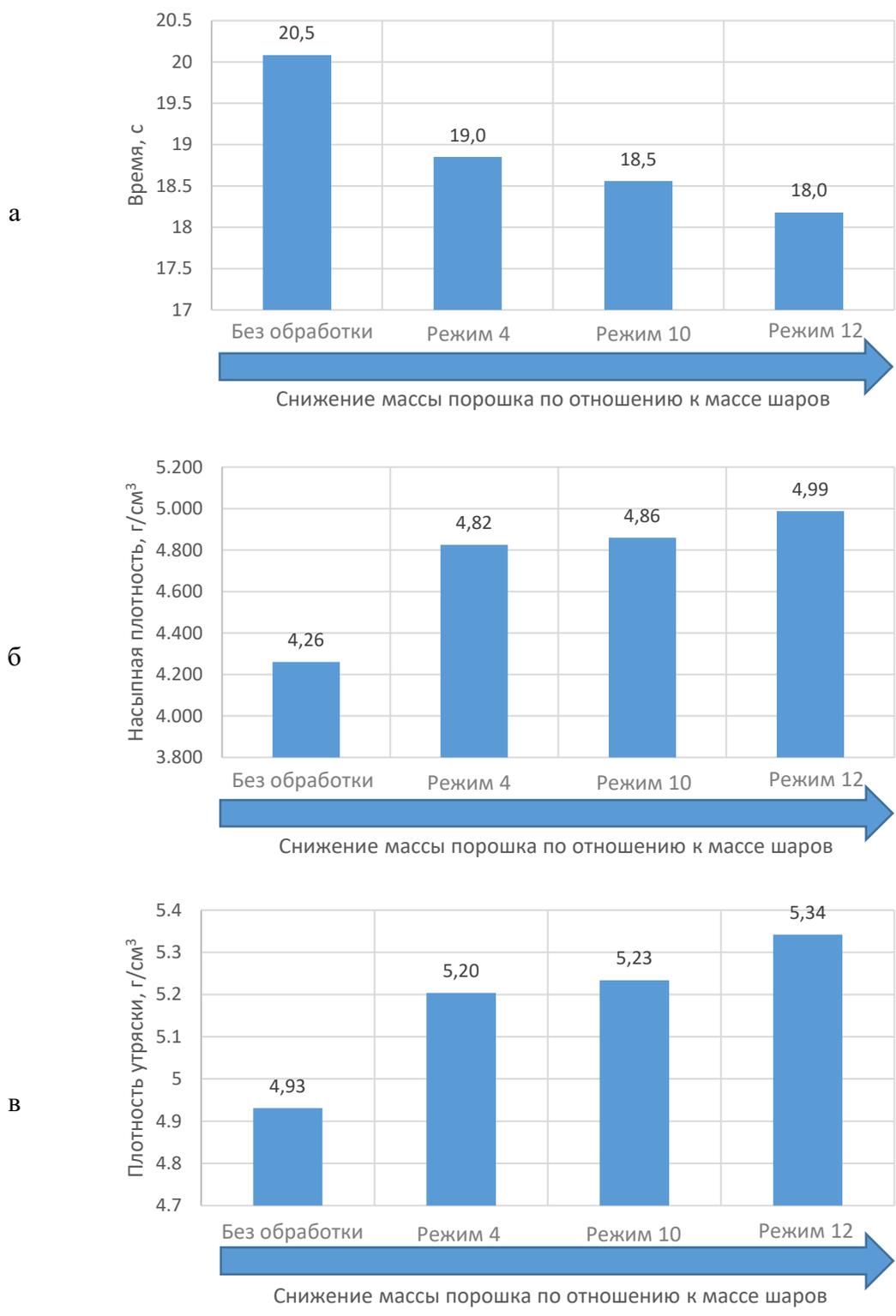


Рисунок 41 – Зависимость физических и технологических свойств порошков от соотношения массы порошка к массе шаров при неизменных остальных параметрах: текучесть (а), насыпная плотность (б) и плотность утряски (в)

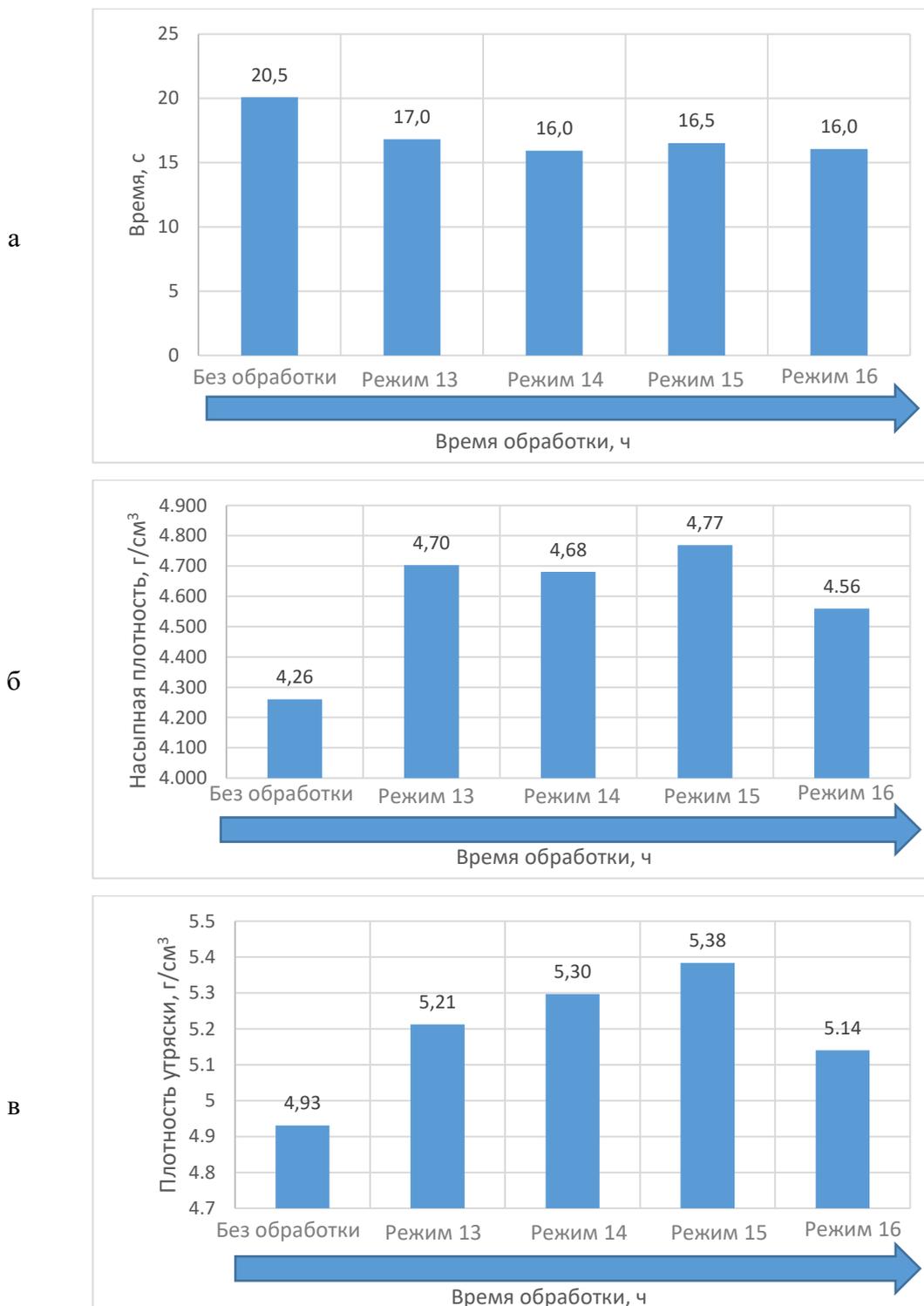


Рисунок 42 – Зависимость физических и технологических свойств от времени постобработки, при неизменных остальных параметрах: текучесть (а), насыпная плотность (б) и плотность после утряски (в)

При обработке на режиме 12 частицы также имеют обработанную поверхность, а деформированные сателлиты менее выражены чем на 10 режиме обработки (Рисунок 43 б). Частицы угловатой формы подверглись деформации и овализации. Мелкие деформированные частицы пластинчатой формы заполняют свободное пространство в

частицах угловатой формы и в местах соприкосновения сателлитных частиц с более крупными, что можно объяснить меньшим количеством обрабатываемого порошка по отношению к шарам, и большим числом мелких сателлитов с непрочной связью, которые сбиваются с поверхности и деформируются. В результате происходит либо наклеп на более крупные частицы, либо они стремятся заполнить пустое пространство во время обработки.

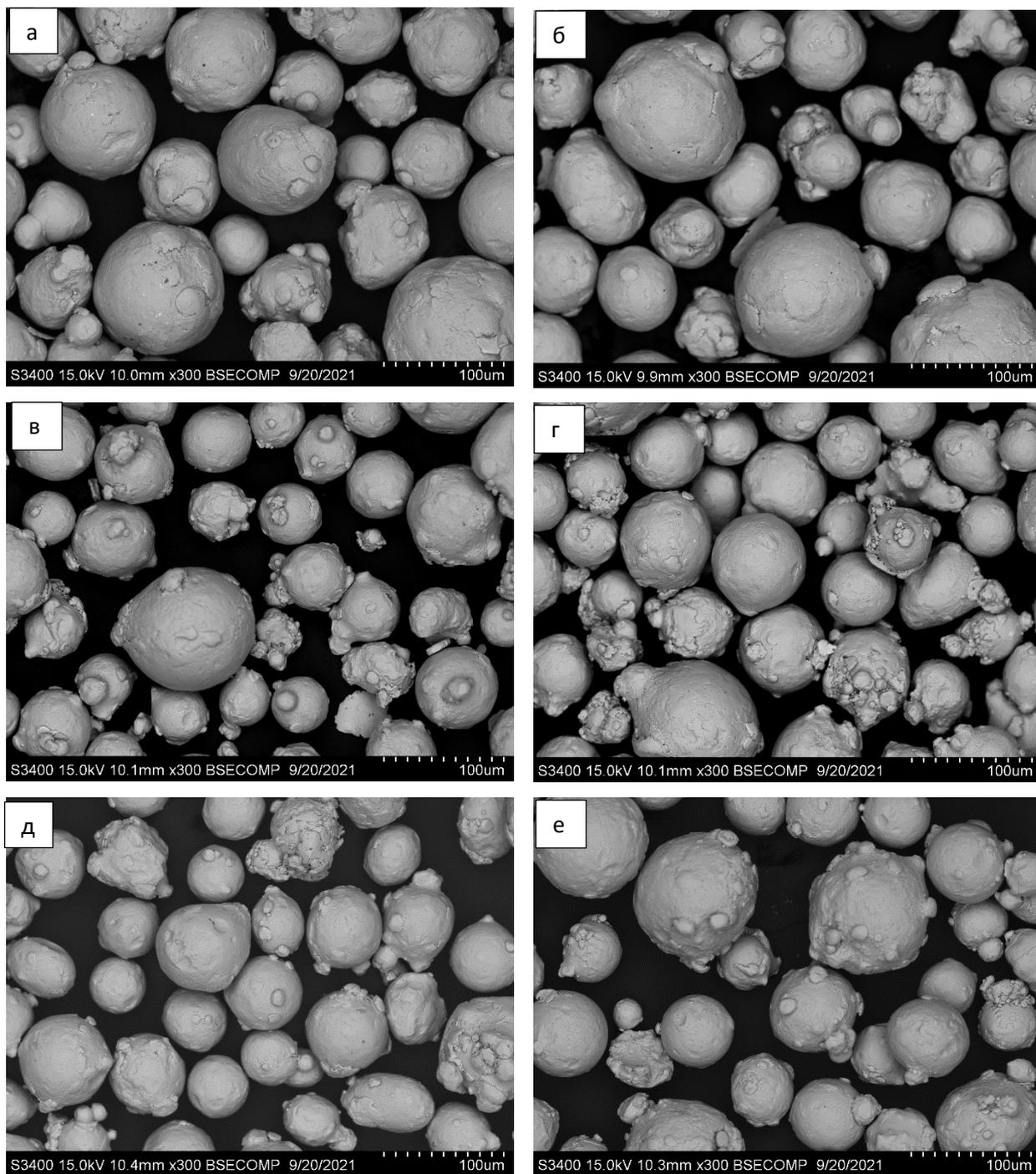


Рисунок 43 – Морфология частиц после обработки на режимах: а – 10; б – 12; в – 14; г – 15; д – 16; е – 18.

Обработка на режиме 14 не привела к оваллизации частиц угловатой формы. Часть сателлитов была сбита и деформирована, а часть подверглась ковке под воздействием шаров (Рисунок 43 в).

На рисунке 43 г представлена морфология обработанных частиц на режиме 15. С ростом времени увеличивается эффективность обработки поверхности порошка и оваллизации частиц. Фиксируется наклеп деформированных пластинчатых частиц на поверхность порошков.

Порошок имеет обработанную поверхность при максимальном времени на режиме 16. На сателлитах присутствуют следы деформационного воздействия. Большинство частиц размером 50 мкм имеют сферическую форму (Рисунок 43 д).

При обработке с минимальным диаметром обрабатывающих шаров на режиме 18 выявлено, что из-за маленькой массы, шарам не хватает ударной силы для эффективного удаления сателлитов. Шары такого диаметра необходимо использовать в комбинации с шарами большего диаметра для увеличения эффективности обработки поверхности сферических частиц и частиц угловатой формы (Рисунок 43 е).

3.2.3 Применение комбинированной обработки шарами разного диаметра

Проанализировав полученные результаты на предыдущих этапах, определено, что шары различного диаметра в разной степени влияют на технологические свойства. Поэтому следующим этапом оптимизации режимов механической обработки выбрана комбинированная обработка, при которой используются шары разного диаметра при различном соотношении. В ходе проведения обработки распыленного порошка марки ЭП648 проводились измерения физических и технологических свойств. Фракция менее 29 мкм предварительно отсеивалась. Полученные результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Влияние режимов механической обработки порошка ЭП648 на его свойства

Режим обработки	Свойство порошка		
	Теку-честь, сек	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³
Без обработки	20,5	4,26	4,93
Режим 21 (1:1:2)	17,0	4,60	5,21
Режим 22 (1:1:2)	16,5	4,66	5,32
Режим 23 (1:1:2)	16,5	4,71	5,31
Режим 24 (1:1:2)	17,0	4,77	5,29

Продолжение таблицы 12

Режим 25 (1:1:2)	19,0	4,76	5,12
Режим 26 (1:1:2)	19,5	4,73	5,12
Режим 27 (1:10:24)	17,0	4,55	5,34
Режим 28 (1:10:24)	17,5	4,61	5,22
Режим 29 (1:10:24)	19,5	4,54	5,25
Режим 30 (1:5:16)	16,5	4,62	5,38
Режим 31 (1:5:16)	16,5	4,65	5,37
Режим 32 (1:5:16)	16,5	4,72	5,45

Для комбинированной обработки выбирались шары из следующих результатов: в случае крупных шаров увеличилась насыпная плотность и плотность утряски; при использовании шаров среднего диаметра увеличилась текучесть порошка; шары самого малого диаметра увеличили эффективность обработки поверхности порошка. Таким образом, было выбрано следующее массовое соотношение шаров от крупного к малым 73:18:9 %, что соответствует количественному соотношению 1:1:2. На рисунке 44 показано влияние времени механической обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в) при фиксированной частоте вращения барабана и соотношении масс порошка и шаров.

При заданных параметрах увеличение длительности обработки для снижения времени истекания порошка оказалась неэффективной, но привело к росту насыпной плотности порошка и незначительному снижению плотности утряски.

С целью увеличения контакта обрабатываемого порошка с шарами было изменено соотношение масс «шихта : шары» с уменьшением количества порошка. На рисунке 45 показано влияние времени обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в).

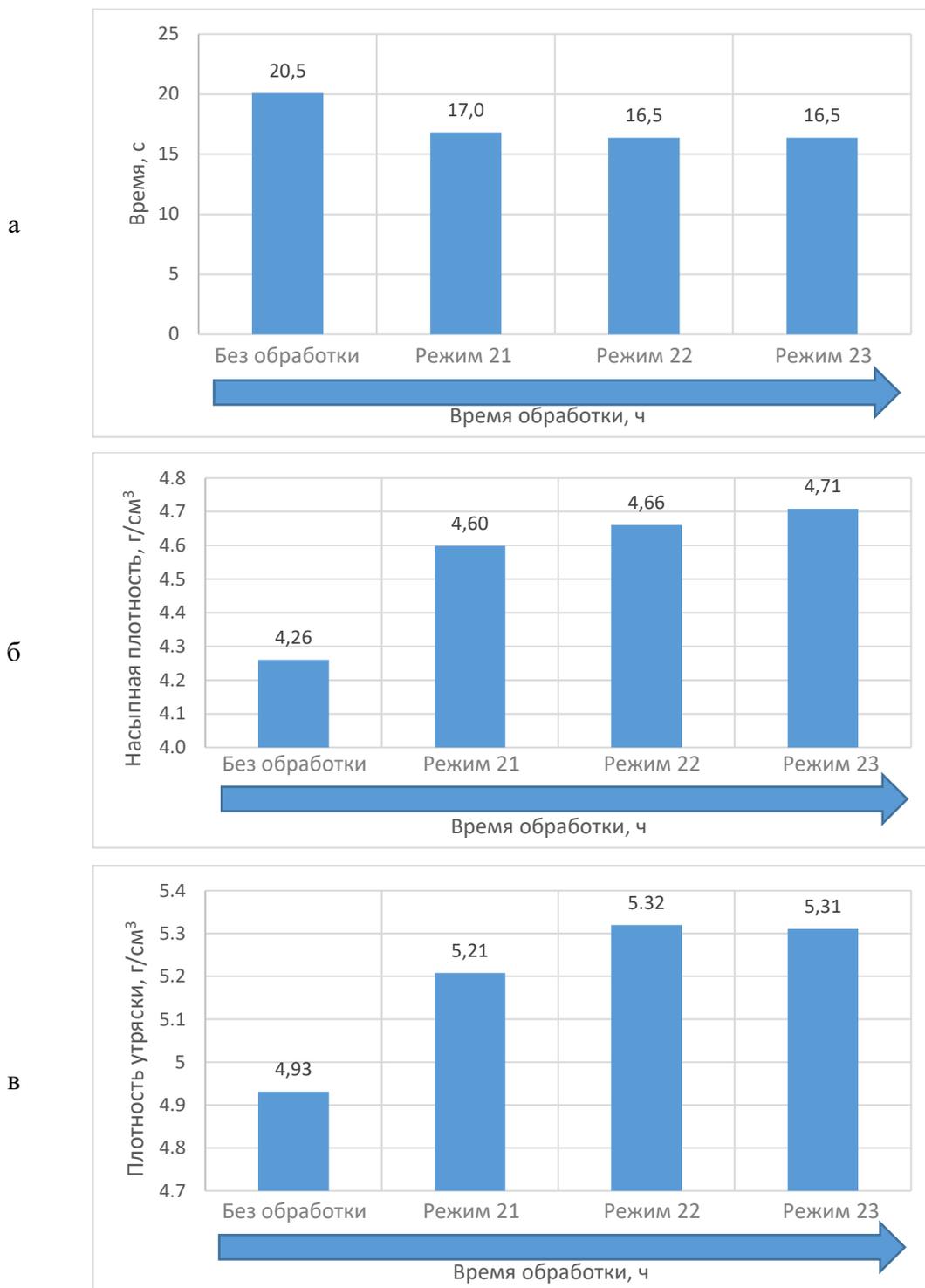


Рисунок 44 – Влияние времени обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в)

Из рисунка 45 видно, что наиболее эффективным является низкое время обработки. При более длительной обработке уровень свойств порошка снижаются.

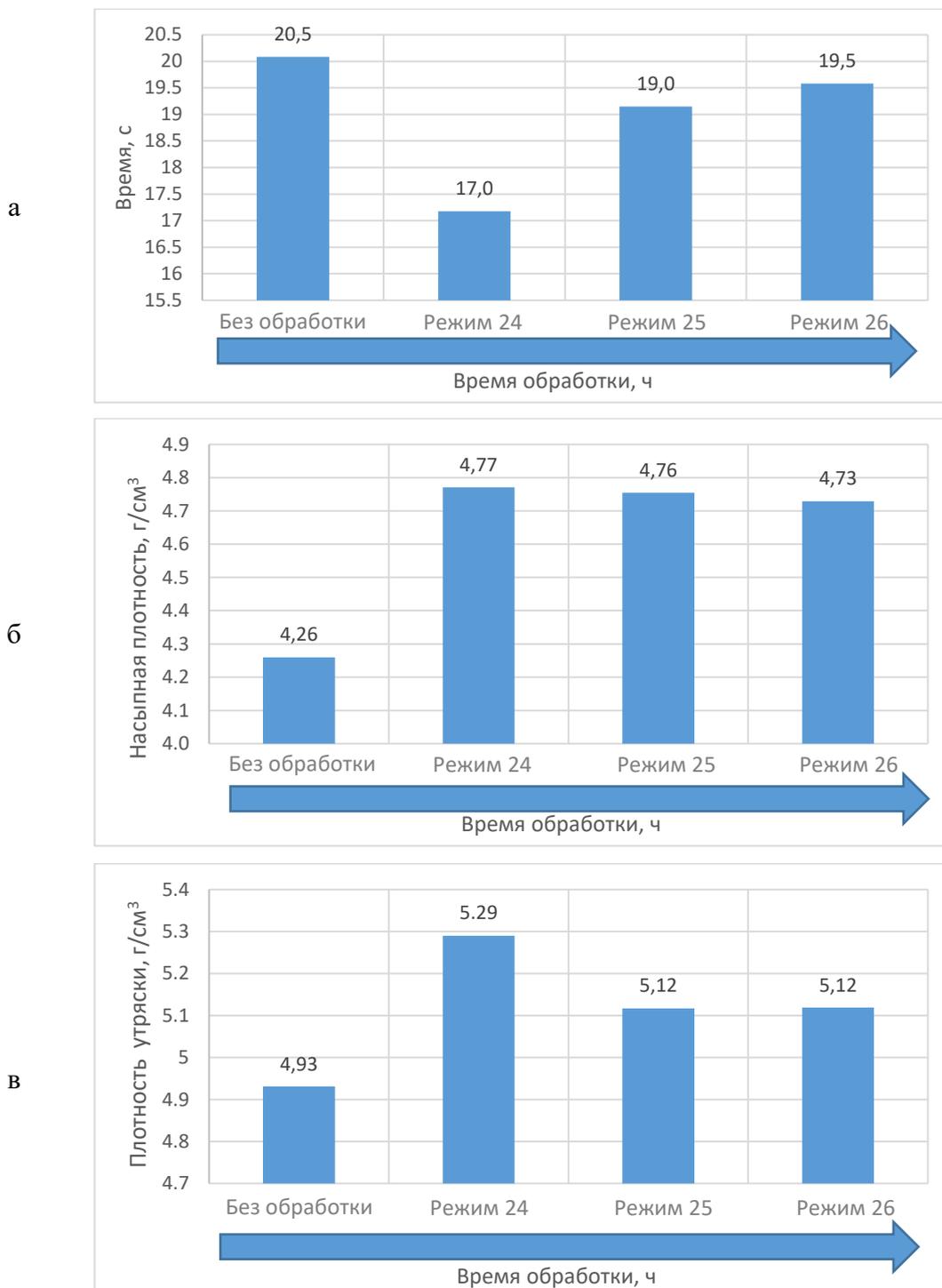


Рисунок 45 – Влияние времени обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в)

По результатам измерения свойств обработанного порошка проведены микроструктурные исследования частиц после обработки на режимах 22, 23, 24, 26 с целью определения влияния времени обработки на морфологию частиц (Рисунок 46).

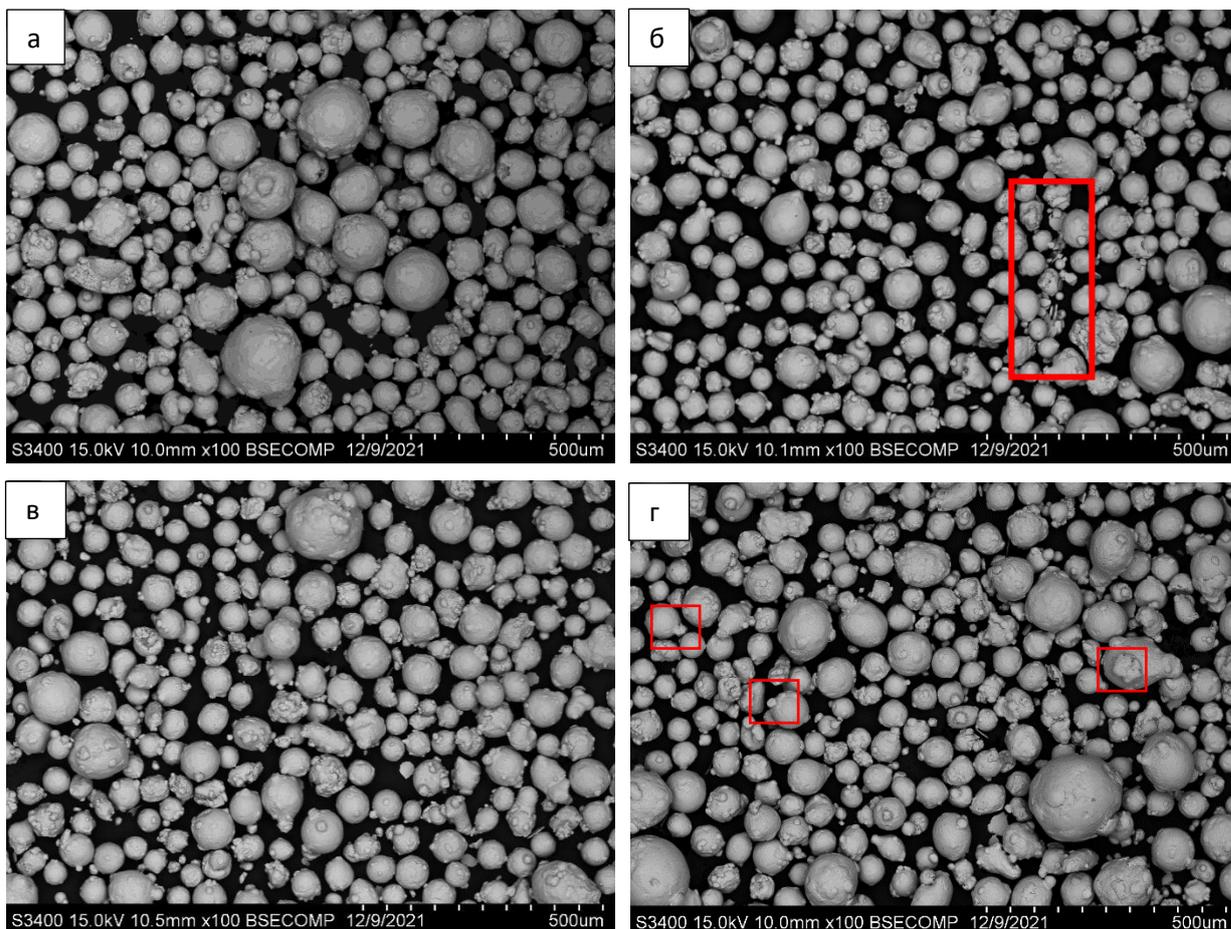


Рисунок 46 – Морфология частиц после обработки на режимах: а – 22; б – 23; в – 24; г – 26.

Эффективность обработки на режиме 22 низкая, т.к. определяются частицы угловатой формы без следов обработки и с сателлитами. Определены частицы пластинчатой формы, предположительно сбитые мелкие сателлиты (Рисунок 46 а). При переходе на режим обработки 23 следует отметить, увеличение времени обработки не вносит заметных положительных изменений в морфологию частиц, поскольку сохраняется большое количество сателлитов и добавляются частицы пластинчатой формы (Рисунок 46 б). Наблюдается, что при механическом воздействии на сателлиты происходит их пластическая деформация и наклеп на поверхности порошка. Кроме того, происходит заполнение мелкими деформированными пластинчатыми частицами областей контакта сателлитных частиц и порошка. Предположительно, этот процесс способствует увеличению насыпной плотности с ростом времени обработки за счет увеличения количества мелких частиц.

На режиме 24 отмечается низкая эффективность удаления сателлитов, практически на всех частицах присутствуют следы механической деформации (Рисунок 46 в). Также происходит заполнение пластинчатыми частицами области контакта сателлитов и порошка, что заметно влияет на рост насыпной плотности.

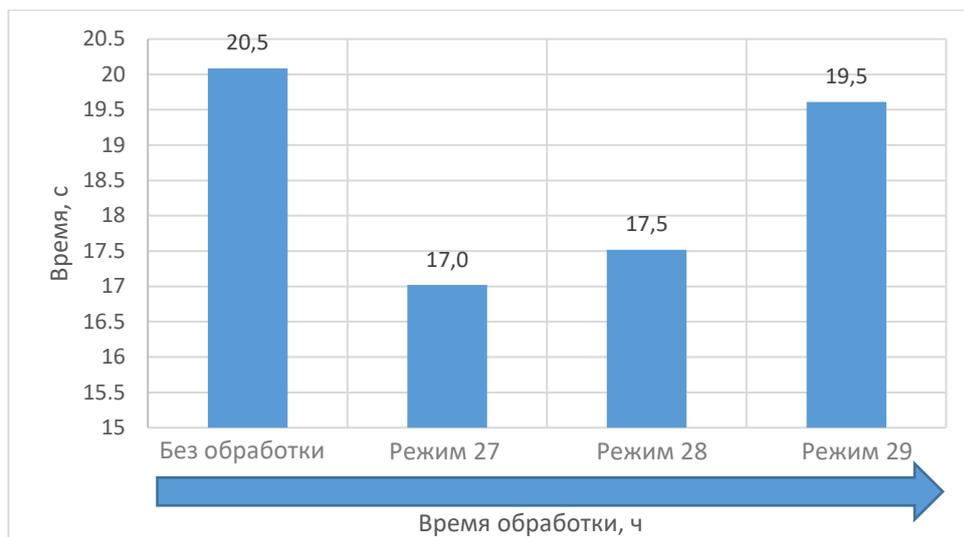
При обработке на режиме 26 наблюдается снижение свойств порошка с ростом времени обработки. Это обусловлено интенсивным взаимодействием порошка с шарами. Частицы размером менее 10 мкм привариваются к более крупным частицам, тем самым создавая дефектные участки и ухудшая морфологию порошка (Рисунок 46 г).

Для дальнейших режимов обработки было изменено соотношение диаметров шаров. Массовое соотношение шаров составляло 20:50:30 %. На рисунке 47 показано влияние времени обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в) при фиксированной частоте вращения барабана и соотношении масс порошка и шаров. Показано, что увеличение количества шаров малого диаметра снижает эффективность механической обработки.

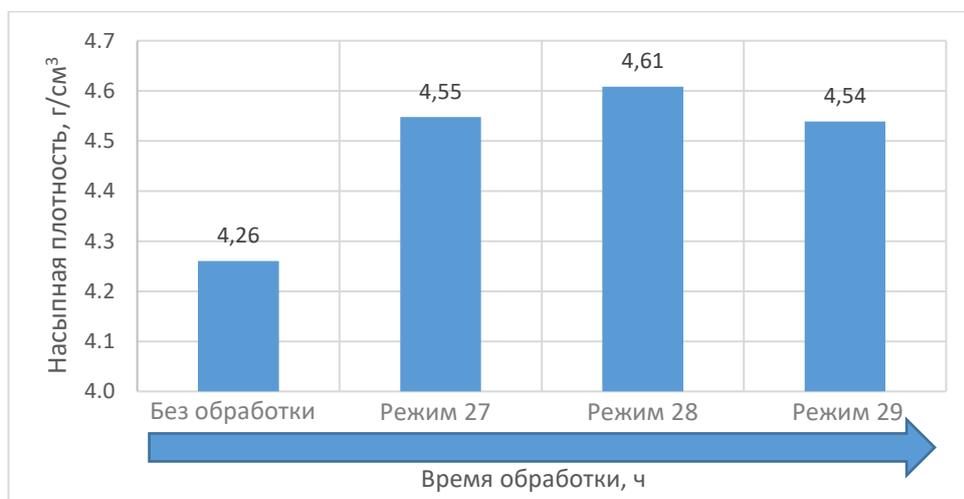
С целью дальнейшего поиска оптимальных режимов обработки было решено увеличить долю крупных шаров и уменьшить долю шаров меньшего диаметра. Было выбрано массовое соотношение шаров – 30:45:25%, и количественное соотношение – 1:5:16. На рисунке 48 показано влияние времени механической обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в) при новом соотношении шаров. Установлено, что время обработки не повлияло на текучесть порошка, но привело к росту насыпной плотности и плотности утряски. Характер влияния комбинированной обработки при данном соотношении диаметров шаров исследовали из анализа морфологии частиц.

После обработки на режиме 30 на частицах присутствует большое количество дефектов налипания типа сателлитов, отмечено удаление мелких сателлитов и образование частиц пластинчатой формы (Рисунок 49 а). На поверхности крупных частиц видны следы наклепа деформированных частиц и механической обработки сателлитов размером менее 20 мкм с прочной связью. Увеличение времени обработки на режиме 31 не повлияло на количество крупных сателлитов (Рисунок 49 б), хотя отмечено начало процесса заполнения деформированными чешуйчатыми частицами пространства между сателлитами. Отсутствует овализация частиц угловатой формы.

а



б



в

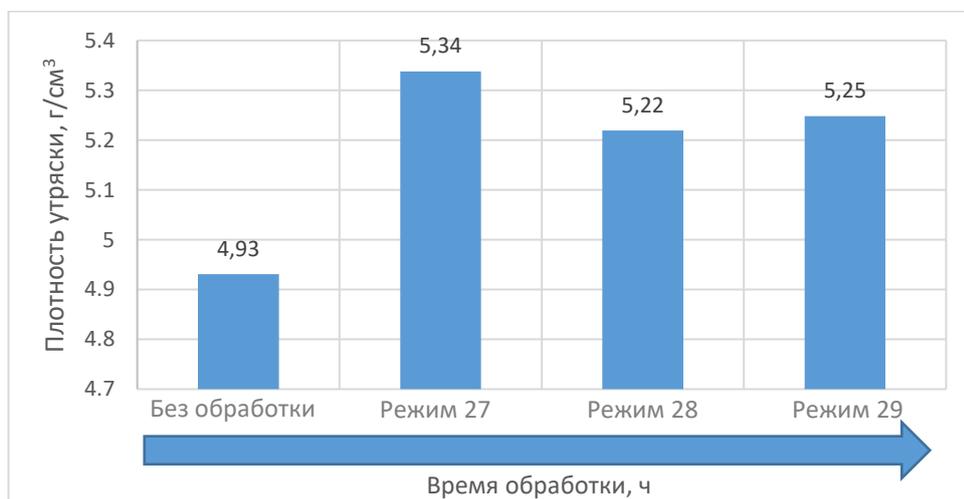


Рисунок 47 – Влияние времени обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в)

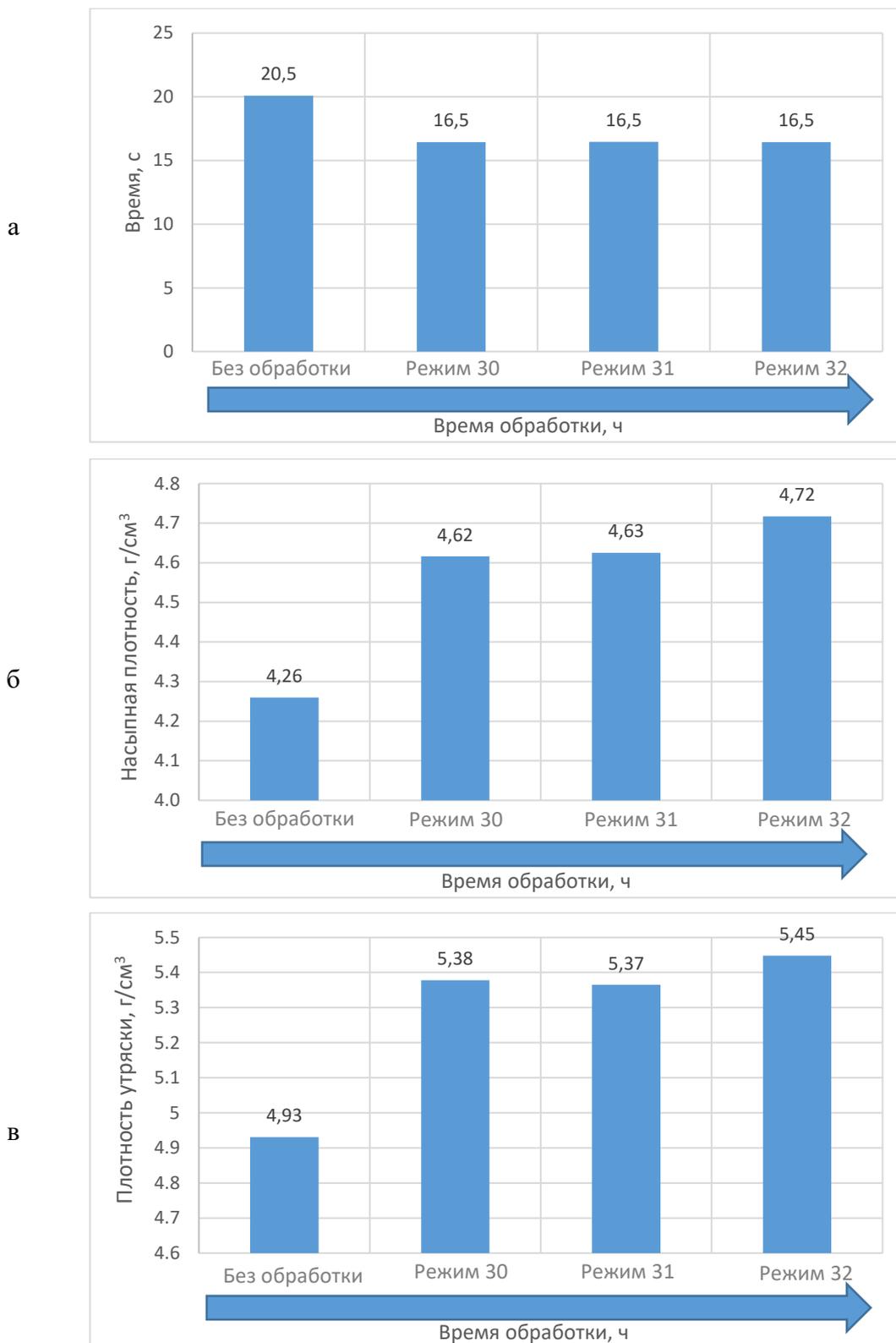


Рисунок 48 – Влияние времени обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в)

Порошок, обработанный на режиме 32 (Рисунок 49 в) характеризуется следующими особенностями:

- увеличение времени обработки не способствовало удалению крупных сателлитов;

- количество частиц пластинчатой формы увеличилось, в том числе и в пространстве между сателлитом и порошком;
- овализация частиц угловатой формы не наблюдается;
- наблюдается процесс агломерации мелких деформированных частиц;
- некоторые частицы подверглись галтовке.

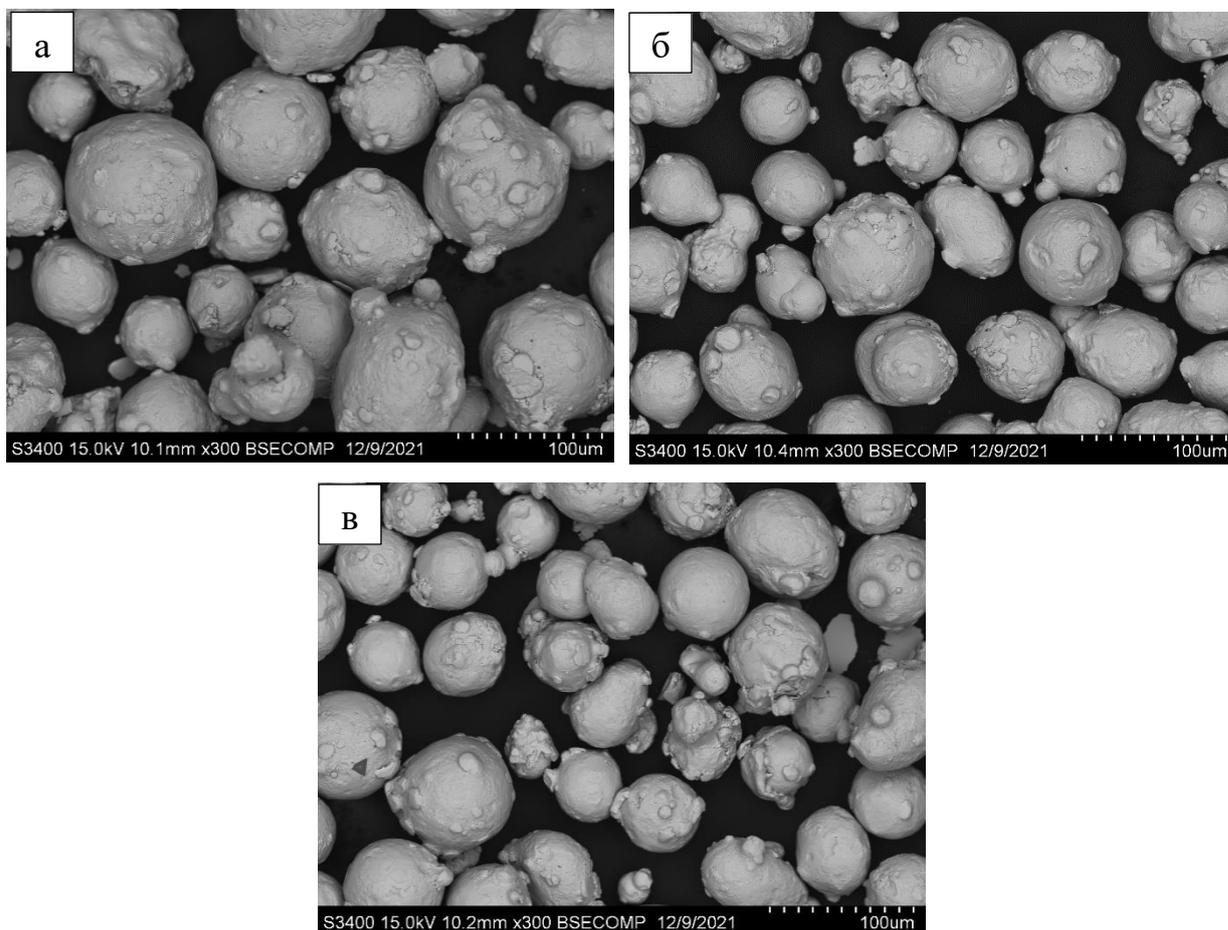


Рисунок 49 – Морфология частиц после обработки на режимах: а – 30; б – 31; в – 32.

Таким образом, можно заключить, что использование шаров различного диаметра и различного соотношения малоэффективно для порошка, в котором присутствует большое количество сателлитов. Применение механической обработки на режимах 22-24 и 30-32 может оказаться эффективной на порошках, менее подверженных дефектам налипания.

3.2.4 Исследование влияния соотношения масс «шихта : шары» на эффективность механической обработки порошка

Для исследования влияния соотношения масс «шихта : шары» в качестве исходных выбраны режимы 14 и 16, которые показали наилучшие результаты в повышении свойств порошка. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Влияние режимов механической обработки порошка ЭП648 на его свойства

Режим обработки	Свойство порошка		
	Текучесть, сек	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³
Без обработки	20,5	4,26	4,931
Режим 14	16,0	4,70	5,21
Режим 16	16,0	4,77	5,38
Режим 33	17,0	4,84	5,25
Режим 34	17,0	4,77	5,18
Режим 35	16,5	4,83	5,37
Режим 36	17,5	4,88	5,45

Проведена механическая обработка с увеличением соотношения масс порошка и шаров. На рисунке 50 показано влияние соотношения масс порошка и шаров на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в) при фиксированной частоте вращения барабана, смежным между режимом скольжения и перекатывания, и средним и максимальным временем обработки. При среднем времени обработки и максимальном количестве порошка наилучшая текучесть получена на режиме 14. При этом насыпная плотность и плотность утряски имели наибольшие значения при уменьшении количества порошка на режиме 33 и режиме 35, соответственно.

При максимальном времени обработки и максимальном количестве обрабатываемого порошка получен лучший результат в случае режима 16. Режим 36 с минимальным количеством порошка показал лучшие результаты по значениям насыпной плотности и плотности утряски, но худшие по текучести.

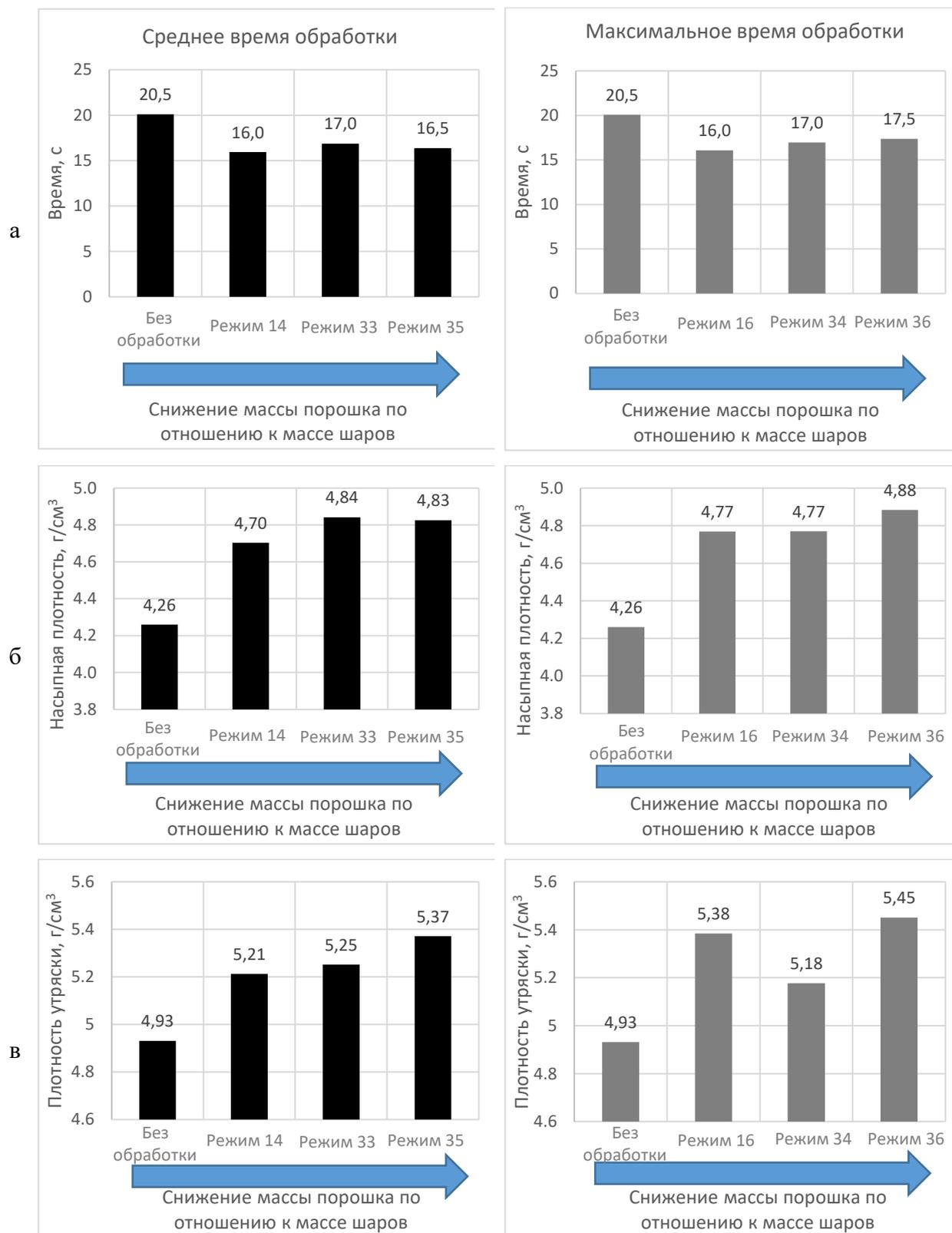


Рисунок 50 – Влияние соотношения масс порошка и шаров на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в)

3.2.5 Исследование влияния режимов перемещения шаров на свойства и структуру порошка

Один из наиболее важных параметров, влияющим на механизм и интенсивность обработки порошка в шаровой вращающейся мельнице, является скорость вращения барабана мельницы. При увеличении скорости вращения барабана растут центробежная сила и угол подъема обрабатываемых шаров, что увеличивает расстояние, с которого будут падать шары. Центробежная сила может достигнуть таких значений, при которых обрабатываемые шары будут вращаться вместе с барабаном. Такая скорость называется критической скоростью вращения:

$$n_{кр} = \sqrt{\frac{g}{2\pi^2}} \cdot \frac{60}{\sqrt{D}} = \frac{42,4}{\sqrt{D}}, \quad (9)$$

где g – ускорение силы тяжести, m/c^2 ;

D – внутренний диаметр барабана мельницы, м.

Существует несколько режимов перемещения шаров в барабане мельницы при различной скорости вращения n :

- $n \leq 0,2n_{кр}$ – режим скольжения (рисунок 51 а);
- $n = 0,4 \div 0,6n_{кр}$ – режим перекатывания (рисунок 51 б);
- $n = 0,75 \div 0,85n_{кр}$ – водопадный режим (рисунок 51 в).

При режиме скольжения обрабатываемые шары не циркулируют внутри барабана мельницы и практически не перемещаются относительно друг другу. При вращении шары скользят по внутренней поверхности барабана, и обработка происходит между стенкой и шарами.

Увеличивая скорость вращения барабана, меняется режим движения шаров, при котором они поднимаются вместе со стенкой барабана, а затем скатываются по наклонной поверхности, образованной объемом шаров. Данный режим называется режимом перекатывания. Обработка шаров происходит за счет ударного воздействия скатывающихся шаров и галтовки между циркулирующими шарами. Движение шаров разделяется на 4 зоны: зона подъема шаров с невысокой скоростью, зона скатывания с наибольшей скоростью, зона взаимодействия скатывающихся шаров со стенкой барабана и центральная зона, называемая застойной, и в которой практически не происходит перемещение шаров.

При увеличении скорости перемещение шаров в барабане мельницы переходит на водопадный режим. При данном режиме шары поднимаются до определенной высоты, и падают по параболической траектории водопадом вниз, после чего возвращаются на круговую траекторию. Преобладает обработка за счет ударного взаимодействия шаров и порошка, что позволяет эффективнее избавляться от сателлитных частиц. Однако существует риск механического разрушения частиц. Обработка галтовкой между циркулирующими шарами также воздействует на обрабатываемый порошок, улучшая структуру поверхности.

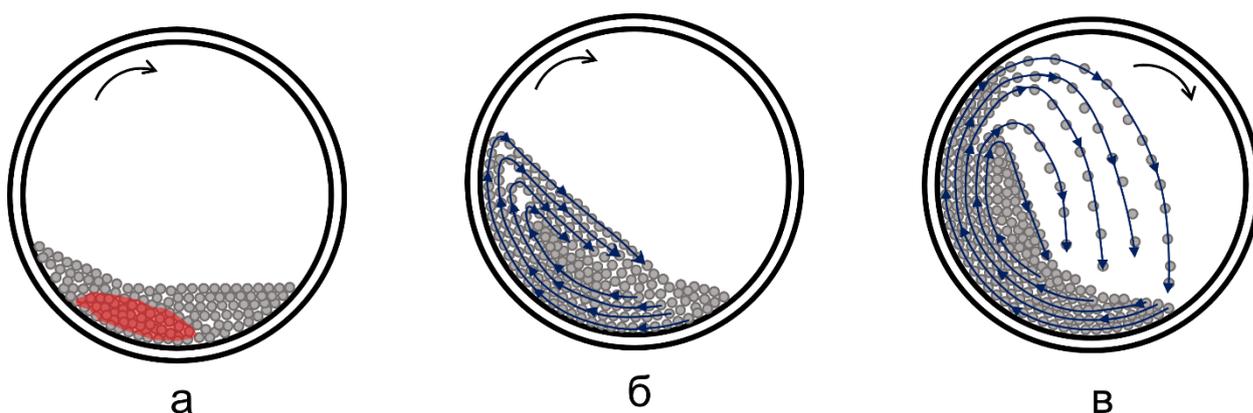


Рисунок 51 – Схема перемещения шаров в барабане мельницы при различной скорости вращения: а – режим скольжения; б – режим перекатывания; в – водопадный режим

В предыдущих исследованиях применялся промежуточный между скольжением и перекатыванием режим перемещения шаров. Целью последующего исследования являлось увеличение скорости вращения барабана мельницы для определения влияния режима перекатывания и водопадного режима движения шаров на свойства порошка.

Для обработки были выбраны шары диаметра, как и в предыдущем этапе, которые показали хорошие результаты в ходе проведенных исследований. Соотношение массы порошка к массе шаров было выбрано для максимального количества шихты. Выбраны режимы перекатывания шаров и водопадный режим. Результаты измерения свойств порошка после проведения механической обработки по новым режимам представлены в таблице 14. На рисунках 52 и 53 представлены зависимости исследуемых свойств порошка от времени обработки при разной частоте вращения барабана.

При водопадном режиме обработки эффективность увеличивается с увеличением времени обработки (Рисунок 52). В том числе, после обработки в течение максимального времени достигнута наилучшая плотность после утряски.

Таблица 14 – Влияние режимов механической обработки порошка ЭП648 на его свойства

Режим обработки	Свойство порошка		
	Текучесть, сек	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³
Без обработки	20,5	4,26	4,93
Режим 37	17,0	4,60	5,28
Режим 38	19,0	4,62	5,21
Режим 39	16,5	4,76	5,38
Режим 40	16,0	4,84	5,55
Режим 41	16,5	4,62	5,39
Режим 42	16,0	4,72	5,28
Режим 43	16,0	4,68	5,47
Режим 44	16,0	4,71	5,43

Из всей серии экспериментов наилучший показатель текучести показал режим 42. Режим 43 показал второй результат из всей серии по плотности утряски. Согласно результатам измерения свойств порошка, проведены исследования морфологии порошков после обработки на режимах 39-44.

Обработка порошков при водопадном режиме 39 характеризуется интенсивной галтовкой поверхности порошков. Большое количество пластинчатых частиц указывает на эффективность сбивания сателлитов и их деформацию (Рисунок 54 а). Однако при ударном воздействии шаров на порошок возникает процесс, при котором образуются новые сателлиты. Частицы размером 20 мкм под воздействием шаров пластически деформируются, укрупняются по механизму сухой сварки, достигая более крупных размеров. Процесс наклепа пластинчатых частиц выглядит незавершенным, наблюдаются несплошности в области взаимодействия (Рисунок 54 б). В порошке присутствует большое количество частиц сферической формы с обработанной поверхностью в результате галтовки. Также в порошке присутствуют и частицы угловатой формы. Поверхность этих частиц подверглась обработке, в ходе которой наблюдается процесс овализации. Мелкие частицы пластинчатой формы заполняют свободное пространство в частицах угловатой формы, а также пространство между сателлитом и порошком.

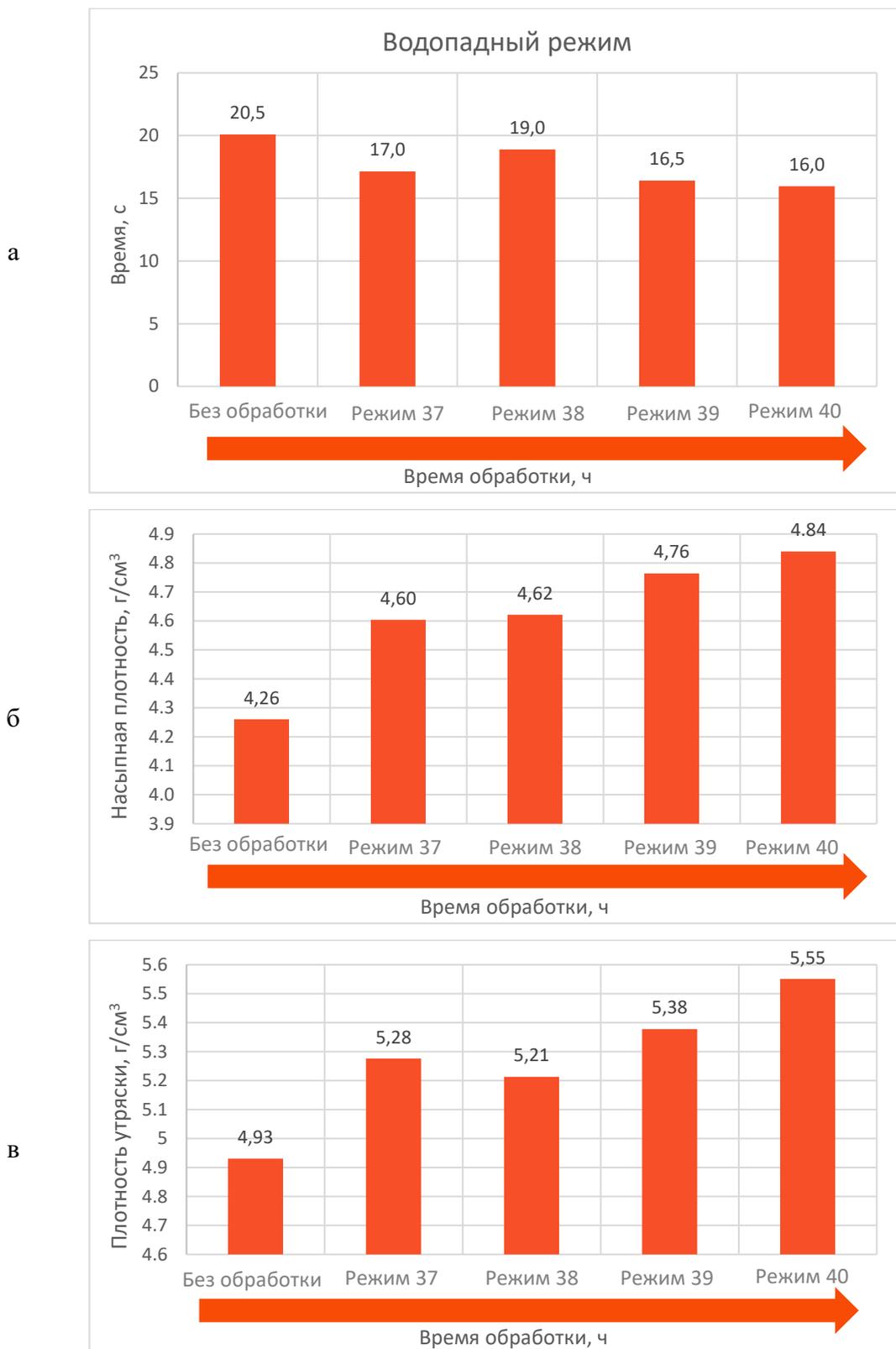


Рисунок 52 – Влияние времени обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в)

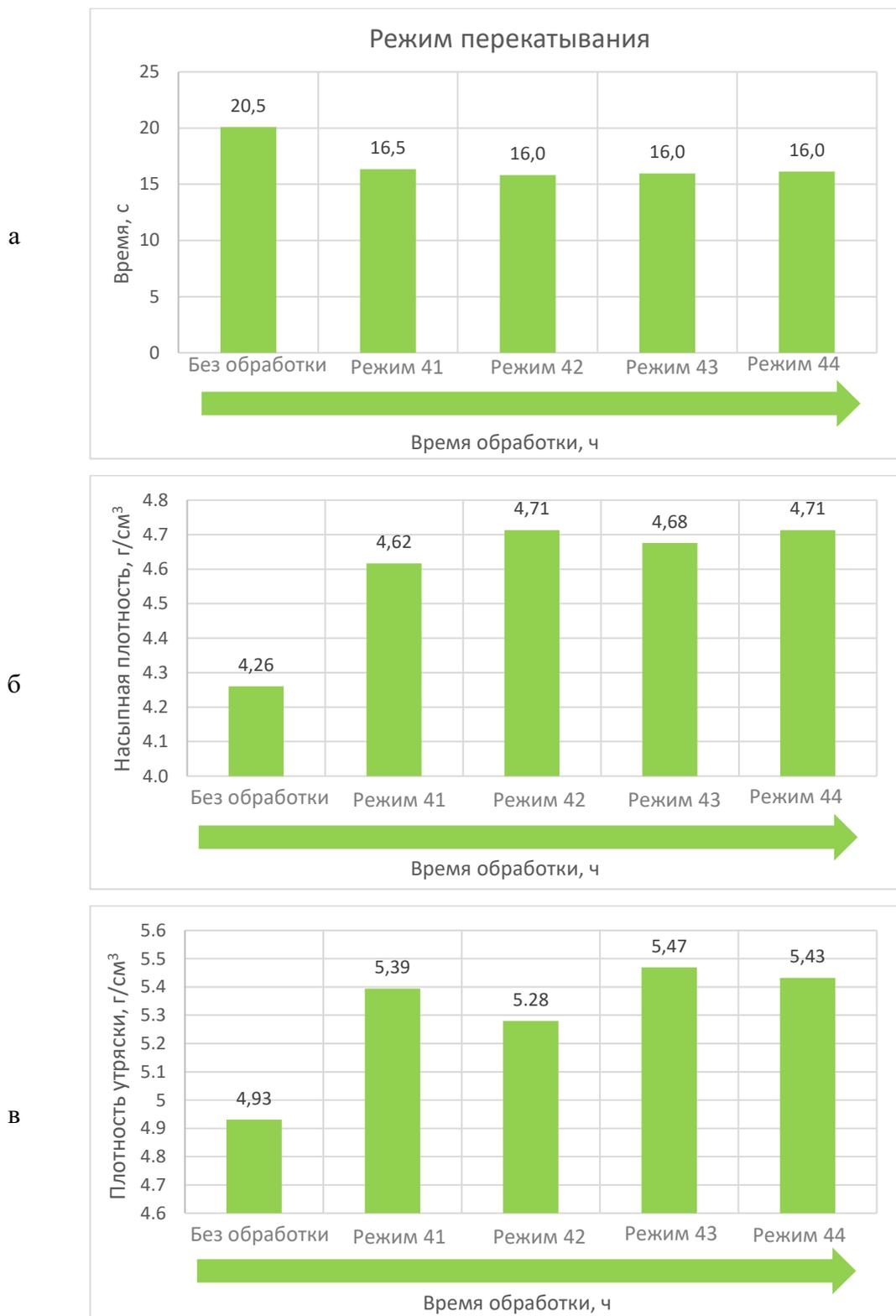


Рисунок 53 – Влияние времени обработки на текучесть (а), насыпную плотность (б) и плотность утряски (в)

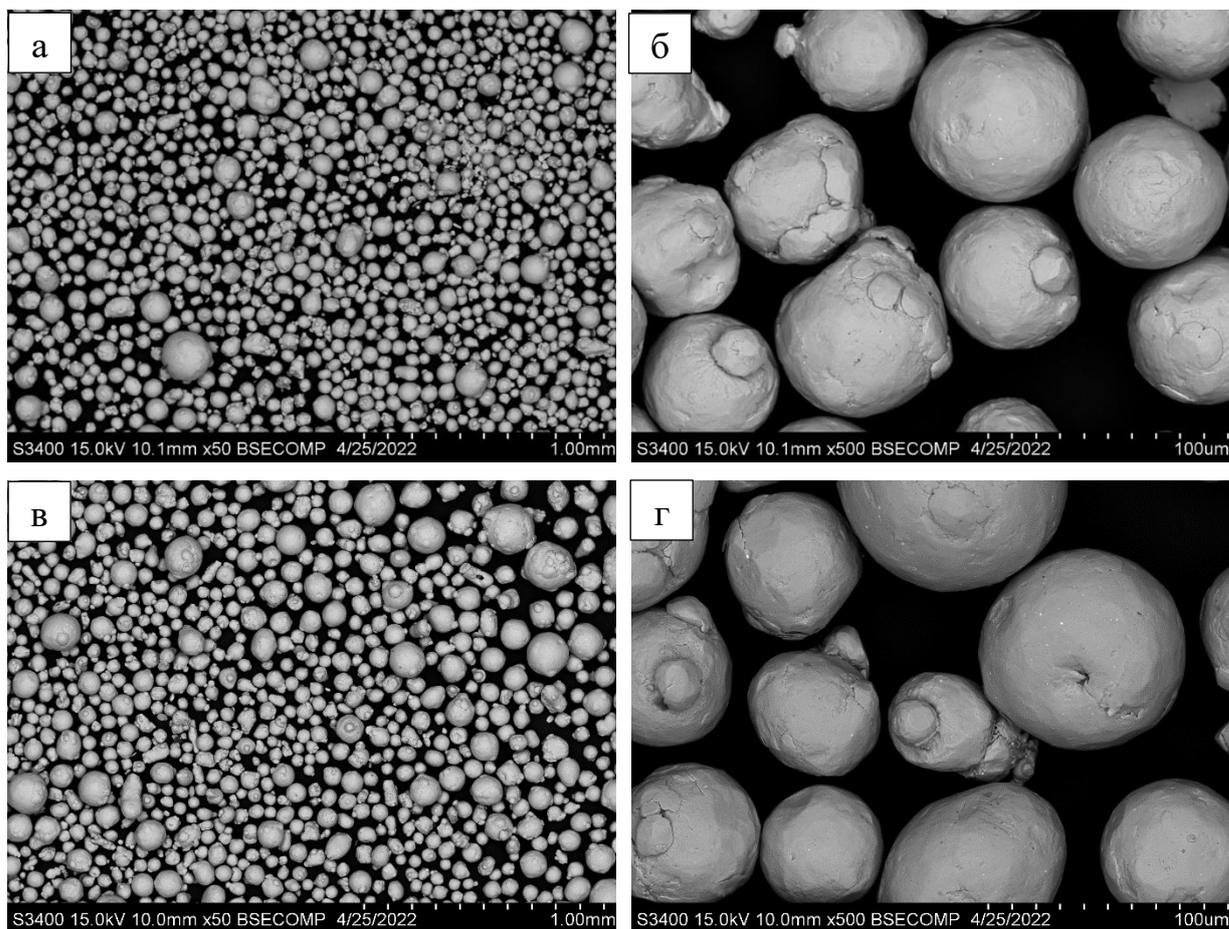


Рисунок 54 – Морфология частиц после обработки на режимах: а, б – 39; в, г – 40.

При увеличении времени обработки на режиме 40 происходит эффективная обработка поверхности частиц (Рисунок 54 в). Присутствуют частицы угловатой формы, но с обработанной поверхностью и овализованные. В объеме порошка практически отсутствуют деформированные частицы пластинчатой формы. Они либо заполнили свободное пространство в порошках с сателлитами, либо были наклепаны на поверхность порошков. Увеличилось количество частиц с налипшими и деформированными сателлитами (Рисунок 54 г). Как и в предыдущем режиме обработки, присутствует большое количество частиц сферической формы с обработанной поверхностью.

Обработка порошка на режиме 41 при перекачивании шаров в мельнице привела к первоначальному удалению с поверхности порошков сателлитных частиц со слабой связью. На рисунке 55 а видно скопление деформированных малых частиц пластинчатой формы и сбитые округлые частицы размером менее 10 мкм. Сателлиты с прочной связью и размером 10-20 мкм имеют следы обработки. На поверхности порошков присутствуют следы от сателлитов, поверхность слабо подвергнута обработке.

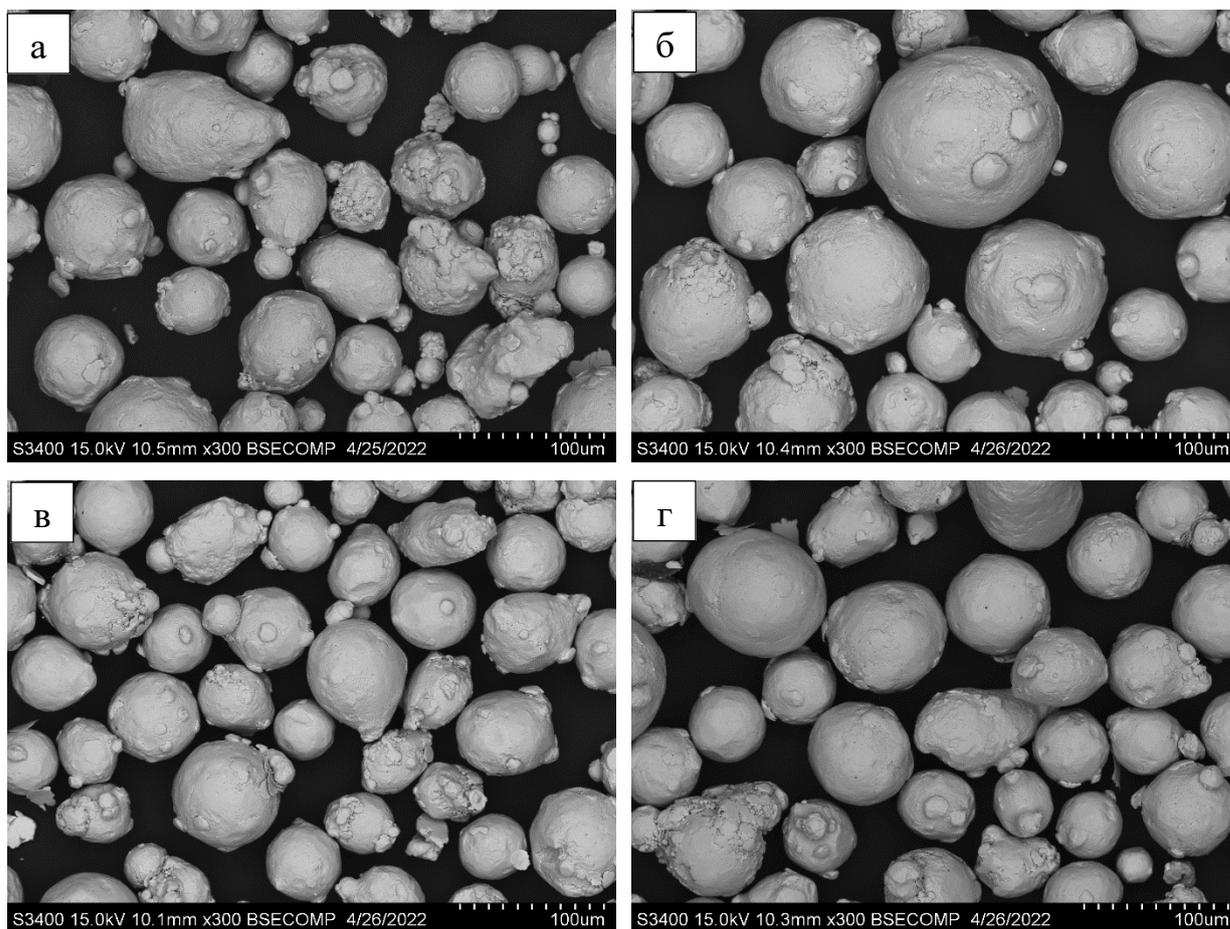


Рисунок 55 – Морфология частиц после обработки на режимах: а – 41; б – 42; в – 43; г – 44.

При использовании режима 42 с ростом времени обработки увеличивается эффективность удаления сателлитных частиц (Рисунок 55 б). Практически отсутствуют частицы пластинчатой формы, но встречаются в пространстве между порошком и сателлитом. Структура поверхности имеет явные следы механической обработки. Присутствуют области наклепа мелких частиц.

Увеличение времени обработки порошка на режиме 43 не повлияло на морфологию частиц. На поверхности имеются дефекты типа сателлитов. Пластинчатые частицы заполняют свободное пространство между порошком и сателлитом (Рисунок 55 в).

Максимальное увеличение времени на режиме 44 обеспечило более эффективную обработку поверхности частиц (Рисунок 55 г), а частицы угловатой формы овализовались.

К недостаткам данного режима относится разрушение частиц в ходе обработки и образование агломератов, что приводит к небольшому снижению свойств (Рисунок 56).

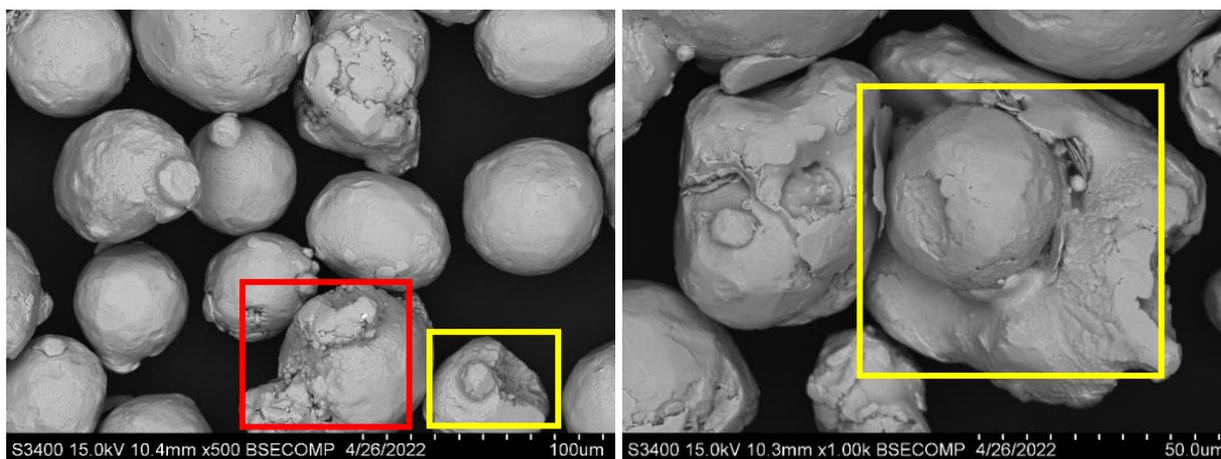


Рисунок 56 – Области с разрушенной частицей (желтый) и образованием агломератов (красный)

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы. При водопадном режиме сателлиты со слабой связью удаляются, а с прочной связью пластически деформируются. Высокая скорость вращения барабана приводит к образованию новых дефектов типа сателлитов. При режиме перекачивания поверхность порошков обрабатывается менее интенсивно, однако процесс наклепа пластинчатых частиц более эффективный. Следует отметить, что обработка при данных режимах в течение максимального времени приводит к образованию новых агломератов.

По результатам проведенной серии экспериментов найдены наилучшие показатели свойств и морфологии порошка. Самого высокого показателя по текучести достиг порошок после обработки на режиме 42. Удалось снизить время истекания порошка на 4,5 с. Максимально увеличить показатель насыпной плотности удалось в результате обработки на режиме 12. Величина прироста составила $0,73 \text{ г/см}^3$. Плотность утряски в наибольшей степени возросла после обработки на режиме 40. Параметр увеличился на $0,62 \text{ г/см}^3$.

Согласно исследованию морфологии, наиболее обработанную структуру с удалением сателлитов и овализацией порошков показали режимы 12, 39, 40, 44, которые характеризуются высоким временем обработки.

3.3 Исследование распыленного порошка марки ВЖ159

Для дальнейшего проведения работ по механической обработке распыленного порошка жаропрочных никелевых сплавов данный метод был апробирован на сплаве марки ВЖ159. На рисунке 57 представлена морфология исходного порошка марки ВЖ159. Порошок характеризуется большим количеством сателлитных частиц, размер которых варьируется от 1 до 50 мкм. Присутствует большое количество частиц неправильной формы

и дефектных частиц. Целью работы является снижение количества сателлитов и овализация частиц неправильной формы.

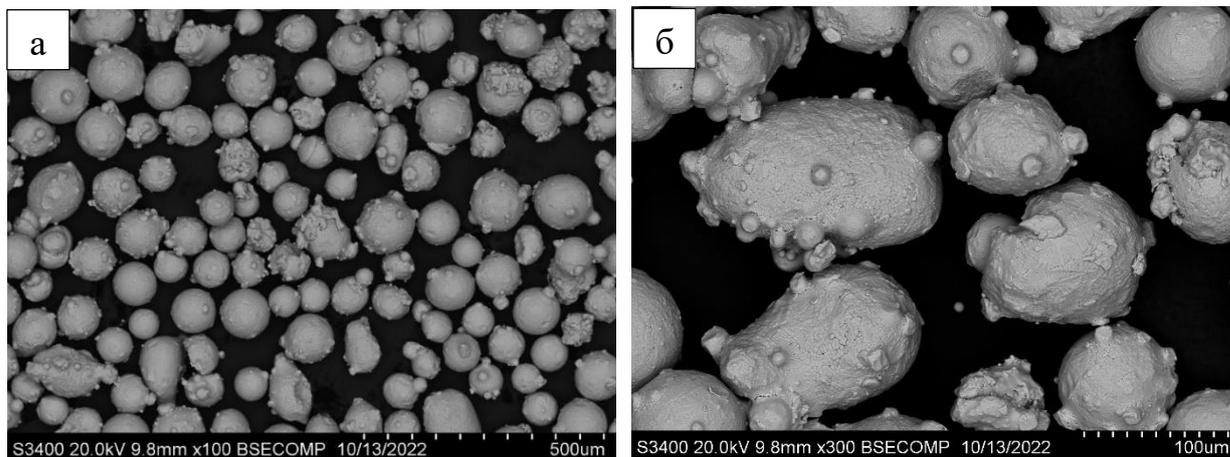


Рисунок 57 - Морфология порошковых частиц сплава ВЖ159 перед механической обработкой при увеличении: а – х100; б – х300.

Исследование шлифов исходного распыленного порошка показало наличие большого количества дефектов в виде закрытых газовых пор (Рисунок 58).

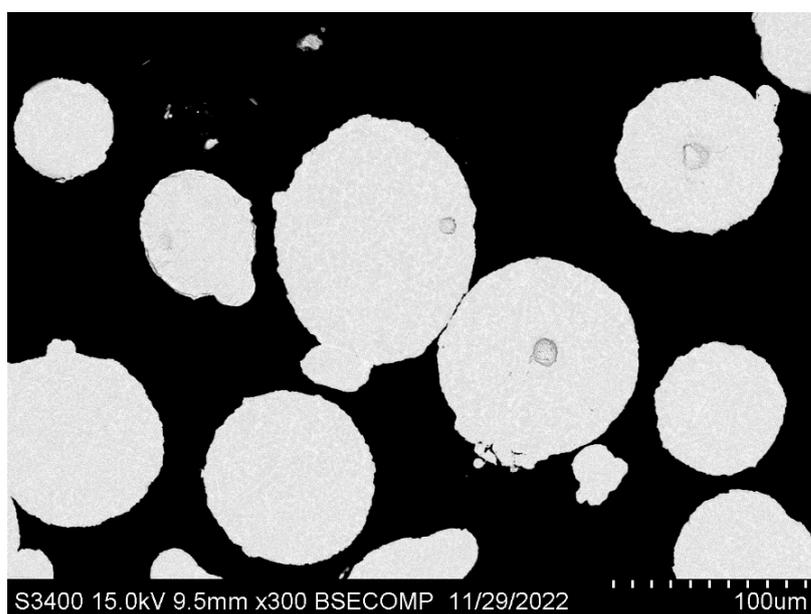


Рисунок 58 – Микроструктура исходного порошка ВЖ159 с газовыми порами

При исследовании гранулометрического состава исходного порошка определено, что порошок характеризуется бимодальным распределением частиц, с размером 10-150 мкм и модой в первом пике равной 22 мкм, а во втором – 110 мкм (Рисунок 59). Средний размер

частиц составил $D_{cp} = 86,9$ мкм. Квантили распределения составили: $D_{10} = 17,6$ мкм, $D_{50} = 100,7$ мкм, $D_{90} = 144,5$ мкм.

Измерения физических и технологических свойств распыленного порошка ВЖ159 представлены в таблице 15.

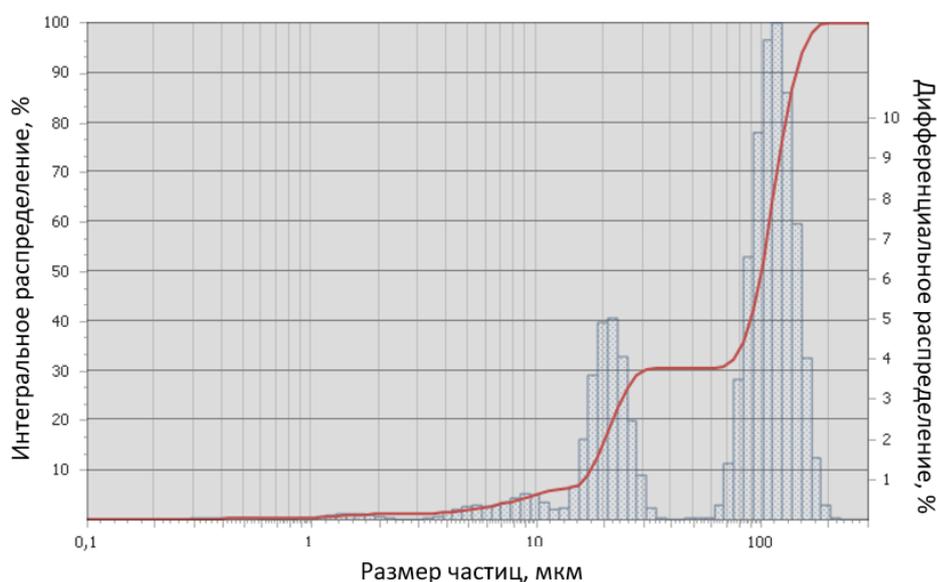


Рисунок 59 – Интегральное и дифференциальное распределение частиц исходного порошка ВЖ159

Таблица 15 - Физические и технологические свойства распыленного порошка ВЖ159

Текучесть, с	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³
20,0	4,32	5,07

3.4 Апробация режимов механической обработки распыленного порошка марки ВЖ159 в шаровой мельнице для устранения сателлитов и овализации

Для апробации режимов механической обработки порошка ВЖ159 были выбраны 3 режима обработки, которые показали лучшие результаты при обработке порошка сплава марки ЭП648. Исследованные физические и технологические свойства порошка представлены в таблице 16.

При обработке порошка на режиме 12, на поверхности порошков остается большое количество сателлитов, имеющих обработанный вид, что можно объяснить низкой скоростью вращения барабана, и использованием шаров более крупного диаметра (Рисунок 60 а, б). Частицы угловатой формы не подвергаются овализации.

Таблица 16 – Физические и технологические свойства порошка марки ВЖ159

Режим обработки	Свойства порошка		
	Текучесть, сек	Насыпная плотность, г/см ³	Плотность утряски, г/см ³
Без обработки	20,0	4,32	5,07
Режим 12	17,0	5,08	5,44
Режим 40	16,0	4,91	5,48
Режим 42	16,0	4,78	5,40

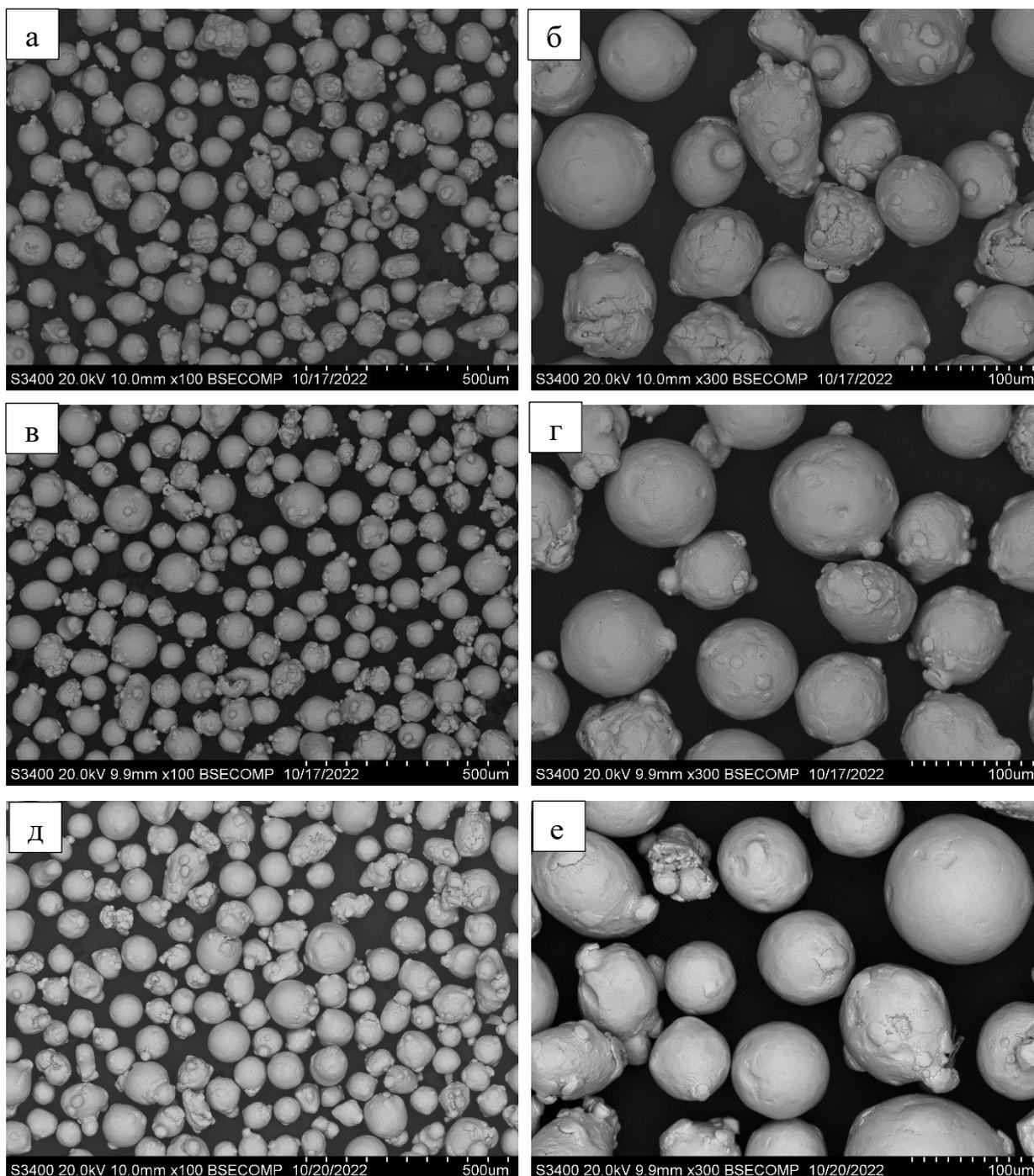


Рисунок 60 – Морфология порошка ВЖ159 после обработки на режиме: а, б – 12; в, г – 42; д, е – 40.

Обработка на режиме 42, в котором применяли шары меньшего диаметра, режим перекачивания шаров и увеличили количество порошка, с уменьшением времени обработки, характеризуется более эффективной обработкой сателлитов (Рисунок 60 в, г). Сателлиты имеют более обработанную поверхность, а также присутствует процесс наклепа пластинчатых частиц на поверхность порошков, что подтверждает эффективность избавления от сателлитов. Овализации частиц угловатой формы практически не происходит.

При обработке на режиме 40 увеличена скорость вращения барабана до водопадного режима перемещения шаров и увеличено время обработки. Порошок характеризуется обработанной поверхностью с пониженным содержанием сателлитов на поверхности частиц. Увеличение времени и скорости привели к эффективному удалению сателлитов (Рисунок 60 д, е). На данном режиме получено большое количество сферических частиц с обработанной структурой. На поверхности присутствуют следы от сбитых сателлитов. В свою очередь на частицах с оставшимися сателлитами область соединения заполняется частицами пластинчатой формы. Частицы угловатой формы подвергаются галтовке.

В результате апробации применения технологии механической обработки на распыленном порошке марки ВЖ159 была определена эффективность данного метода. Для дальнейшей наработки порошка для применения в технологии ПЛВ был выбран режим обработки 40, при котором скорость истечения порошка снизилась на 4,0 с, насыпная плотность увеличилась на 0,59 г/см³, плотность утряски – на 0,41 г/см³, а морфология порошковых частиц максимально обработана и овализирована. Также при визуальной оценке шлифа порошка после обработки на режиме 40, количество частиц с закрытыми газовыми полостями было снижено (Рисунок 61), за счет пластической деформации, в результате которой газовые поры становятся открытыми.

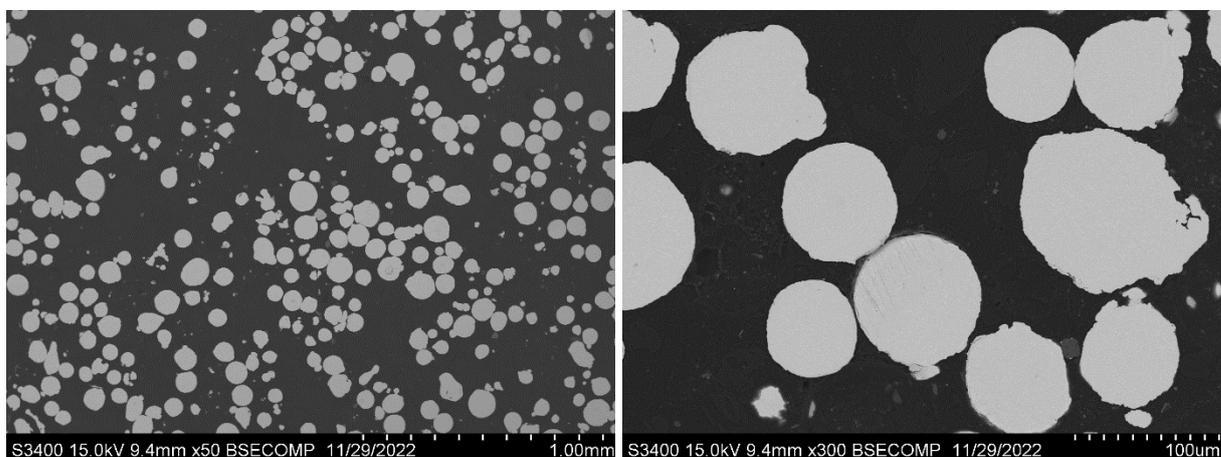


Рисунок 61 – Шлиф порошка ВЖ159 после обработки на режиме 40

В работе исследовано влияние механической обработки на фактор формы распыленного и обработанного порошка ВЖ159 на не менее чем 100 частицах порошка. Результаты измерения фактора формы исходного порошка и после механической обработки на режиме 40 представлены в таблице 17 (в таблице приведены данные для 15 измерений). Видно, что распыленный порошок имеет округлую формы с содержанием таких частиц 54 %. Количество сферических частиц составило 44 %, и около 2 % - частиц угловатой формы. После механической обработки количество сферических частиц увеличилось до 51 %, а частиц угловатой формы не было определено.

Таблица 17 – Результаты определения фактора формы I_{\max}/I_{\min} при определении формы частиц обработанного и исходного порошка сплава ВЖ159

№ измерения	I_{\max} , мкм	I_{\min} , мкм	I_{\max}/I_{\min}	Типовая форма частиц
Исходный				
1	86,4	75,1	1,15	Сферическая
2	120,0	115,0	1,04	Сферическая
3	52,5	39,6	1,33	Округлая
4	94,1	81,1	1,16	Сферическая
5	86,8	73,3	1,18	Сферическая
6	74,6	59,3	1,26	Округлая
7	36,7	34,6	1,06	Сферическая
8	93,0	65,2	1,43	Округлая
9	89,8	68,5	1,31	Округлая
10	34,3	25,0	1,37	Округлая
11	60,4	47,5	1,27	Округлая
12	103,0	68,2	1,51	Округлая
13	87,2	56,2	1,55	Округлая
14	97,5	91,2	1,07	Округлая
15	150,0	72,3	2,08	Угловатая
Обработанный				
1	72,3	67,2	1,08	Сферическая
2	42,0	34,6	1,21	Округлая
3	68,3	55,4	1,23	Округлая
4	91,6	79,4	1,15	Сферическая
5	66,1	63,0	1,05	Сферическая
6	88,3	76,0	1,16	Сферическая
7	78,3	72,7	1,08	Сферическая
8	86,8	50,6	1,72	Округлая
9	74,6	71,4	1,05	Сферическая
10	70,8	61,6	1,15	Сферическая
11	85,3	48,5	1,76	Округлая
12	64,7	44,3	1,46	Округлая
13	78,9	73,2	1,08	Сферическая
14	110,0	86,9	1,27	Округлая
15	42,5	29,7	1,43	Округлая

3.5 Применение порошка с улучшенной морфологией в технологии ПЛВ

Для обработанного порошка сплава ВЖ159 был проведен анализ на газовые примеси в сравнении с исходным порошком. Результаты анализа представлены в таблице 18. Содержание кислорода было повышено незначительно, и не может повлиять на процесс прямого лазерного выращивания.

Таблица 18 – Содержание газовых примесей в порошке ВЖ159

Порошок	Содержание, %	
	O ₂	N ₂
Исходный	0,005	0,018
Обработанный	0,010	0,019

Для определения механических свойств сплава ВЖ159 из исходного и обработанного порошка были построены заготовки, из которых были изготовлены стандартные образцы для испытаний на растяжение диаметром 5 мм и длиной $l_0=5d_0$ по ГОСТ 1497-84. Внешний вид заготовок представлен на рисунке 61.

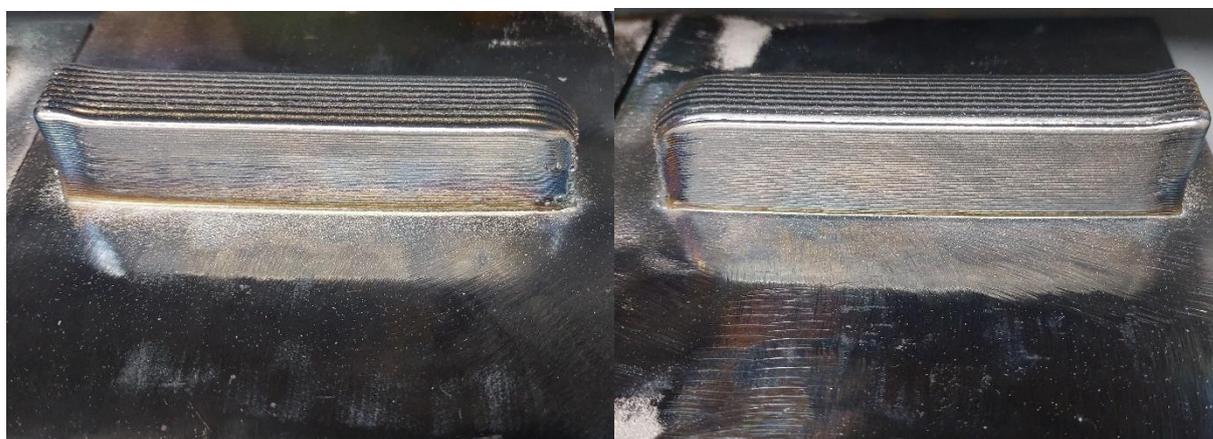


Рисунок 61 – Внешний вид ПЛВ-заготовок из сплава ВЖ159

Перед проведением испытаний механических свойств на растяжение сплавы были термически обработаны по режиму двухкратного старения.

Результаты механических испытаний на растяжение образцов из распыленного и овализованного порошков находятся в области доверительных интервалов, но среднее значение результатов для образцов из обработанного порошка выше. Механические свойства представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Механические свойства ПЛВ-образцов из сплава ВЖ159

Образец	Механические свойства			
	Предел прочности на растяжение σ_B , МПа	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение образца δ , %	Относительное сужение образца ψ , %
Распыленный	873±50	785±35	2,8±0,3	11,5±0,7
Овализованный	941±55	843±45	3,7±0,8	10,0±0,4

На рисунке 62 представлена микроструктура ПЛВ-образцов из распыленного порошка (а, в) и овализованного порошка (б, г). Образцы из исходного порошка имели неоднородную структуру с дефектами в виде пор. Сплав из овализованного порошка имел равномерную мелкозернистую структуру с меньшим количеством пор на границе зерен.

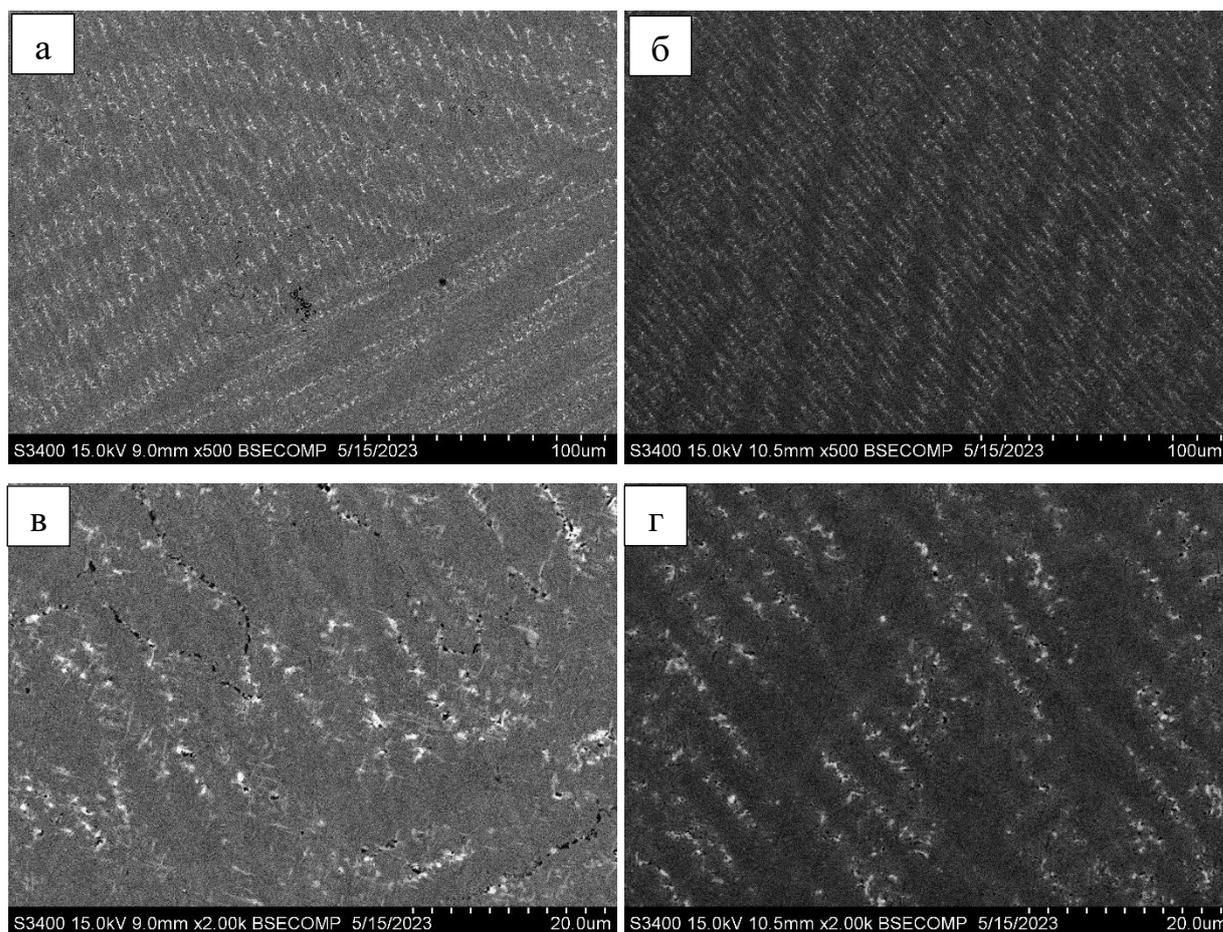


Рисунок 62 – Микроструктура ПЛВ-образцов из: а – исходного порошка при увеличении x500; б – овализованного порошка при увеличении x500; в – исходного порошка при увеличении x2000; г – овализованного порошка при увеличении x2000

По результатам проведения испытаний на растяжение из овализованного порошка была построена модельные образцы турбинных лопаток 5-й ступени (Рисунок 63). Модельные образцы обладали плотной литой бездефектной структурой с точным геометрическим соответствием цифровой модели. Применение овализованного порошка обеспечило высокое качество построения сложнопрофильного изделия за счет снижения внутренней газовой пористости и отсутствия сателлитов.



Рисунок 63 – Модельный образец турбинной лопатки 5-й ступени, построенный методом ПЛВ из овализованного порошка ВЖ159

3.6 Выводы по главе 3

1) Установлено, что при водопадном режиме обработки в шаровой вращающейся мельнице распыленных порошков никелевых жаропрочных сплавов марки ЭП648 и ВЖ159 происходит удаление и пластическая деформация сателлитов, что способствует овализации частиц, росту насыпной плотности на $0,73 \text{ г/см}^3$, плотности утряски на $0,62 \text{ г/см}^3$ и текучести на 4,5 с. На опытной партии порошка ВЖ159 проведена апробация способа механической обработки, в результате которой насыпная плотность увеличилась с $4,32$ до $4,91 \text{ г/см}^3$, плотность утряски – с $5,07$ до $5,48 \text{ г/см}^3$, текучесть – с 20 до 16 с;

2) В АО «Русполимет» на установке «ИЛИСТ-L» методом ПЛВ построены модельные образцы турбинной лопатки 5-й ступени с плотной литой бездефектной структурой и точным геометрическим соответствием цифровой модели. Разработанный способ механической обработки распыленных порошков был рекомендован к применению на предприятиях Холдинга.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ ЖНС НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ПО ИНТЕГРАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО СВС-ЛИТЬЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ГИП И СЛС

Целью работы являлось получение по технологии центробежного СВС-литья сплавов $\text{base}+X$, анализ их структуры и свойств, оптимизация режимов плазменной сфероидизации порошка, а также апробирование наиболее перспективного сплава в технологии СЛС.

4.1 Исследование структуры и механических свойств сплавов, полученных методом центробежного СВС-литья

Для получения литых сплавов использовали технологию центробежного СВС-литья. На данном этапе были получены сплавы $\text{base}+X$ с легирующими элементами $X = \text{La}, \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Re}$.

Термодинамический анализ адиабатической температуры горения (T_g), выполненной с помощью программного комплекса «ТЕРМО» [125], показал, что для всех исследуемых составов T_g составляет 2300 – 2400 °С и заметно превышает температуру плавления продуктов. Видео регистрация процесса горения и визуальный контроль образцов показали, что целевой продукт представляет из себя литой сплав (слиток).

Известно [126], что при синтезе литых металлических материалов по технологии центробежного СВС-литья одним из ключевых инструментов воздействия на формирование структуры и состава является воздействие массовых сил, создаваемых в центробежных установках. Визуальный анализ образцов, синтезированных при различных значениях перегрузки показал, что в отсутствие перегрузки продукты синтеза имеют высокую пористость, значительное количество оксидных включений (Al_2O_3) и газовых пор размером 0,2 – 1,5 мм (Рисунок 64). С ростом перегрузки, создаваемой на вращающемся роторе центробежной СВС-установки [126], отмечается увеличение степени фазоразделения и снижение объёмной доли включений. Однако при перегрузках ниже 50 g в объёме образца сохраняются включения, а в верхней части слитка присутствует крупная усадочная раковина. Слитки, полученные в интервале перегрузок 150 – 300 g, имели литой вид без заметных включений и остаточной пористости. Извлеченные из формы образцы легко разделялись на два слоя: нижний слой – целевой сплав, верхний – корунд (Al_2O_3).



1 g 20 g 50 g 150 g 300 g

Рисунок 64 – Внешний вид слитков base+2,5%Mo, полученных при различных значениях перегрузки (g)

На рисунке 65 представлены зависимости скорости горения U_2 исследуемых составов от величины перегрузки для исследуемых составов смесей. Представленные значения являются средними из трех экспериментальных данных.

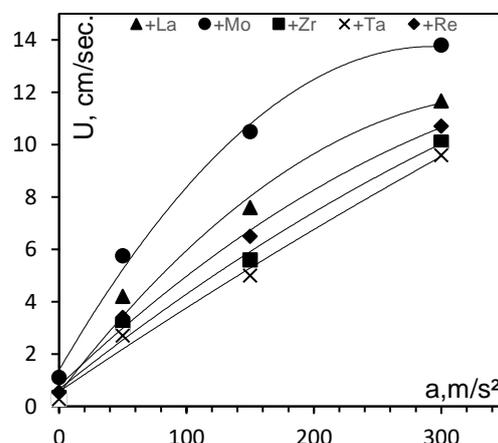


Рисунок 65 – Влияния перегрузки (a) и вводимых модификаторов (X) на скорость горения (U_2) смесей при синтезе литых сплавов base+ X , где $X = \text{La}, 2,5\% \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Ta}, \text{Re}$

Из каждого состава было синтезировано не менее 3-х слитков диаметром 80 мм и высотой 25-30 мм, что позволило вырезать образцы для последующих испытаний. Анализ кривых (Рисунок 65) и исследование слитков, полученных при различных значениях перегрузки, методами оптической спектроскопии позволили сделать заключение о том, что оптимальной перегрузкой является $150 \pm 5 \text{g}$. При этом анализ оптических изображений на поперечных и продольных шлифах образцов не выявил остаточных неметаллических включений Al_2O_3 . При более низких значениях a наблюдались мелкие включения Al_2O_3 , что является результатом неполного фазоразделения. Увеличение перегрузки выше $150 \pm 5 \text{g}$ не приводило к заметным структурным изменениям.

В таблице 20 представлено расчетное содержание и целевой состав основных легирующих элементов в продуктах синтеза сплавов base+ X , а в таблице 21 – содержание

примесей. Анализ данных показал, что концентрации легирующих добавок близки к расчетным значениям. Исключением является лантан, содержание которого в целевом продукте существенно ниже расчетных значений. Заметное отклонение от расчетных значений можно объяснить тем, что вследствие высокого сродства к кислороду большая часть La участвовала в реакции восстановления оксидов, составляя конкуренцию основному восстановителю (Al). Шлаковая фаза на основе Al_2O_3 содержала 0,3 вес.% La. Таким образом, при получении сплава по технологии центробежного СВС-литья легирование лантаном оказалось малоэффективным.

При любом металлургическом процессе в слитке всегда содержатся примеси. СВС-металлургия не является исключением и даже при правильно выбранных режимах синтеза целевой продукт содержит примеси, что может привести к снижению механических свойств. Например, в слитках содержится до 0,1% примесного железа, что связано с присутствием 0,5 вес.% Fe в исходном порошке оксида никеля NiO.

Таблица 20 – Содержание легирующих добавок в сплавах base+X

№	(X)	Содержание легирующей добавки (X)	
		Расчетный, вес. %	Целевой, вес. % / ат. %
1	La	0,30	0,083 / 0,03
2	Mo	2,50	2,44 / 1,18
3	Zr	0,50	0,48 / 0,24
4	Ta	2,50	2,11 / 1,07
5	Re	1,50	1,48 / 0,75

Таблица 21– Содержание примесей в СВС- слитке

№	(X)	Концентрация, вес. %							
		W	C	Si	Fe	P	S	N	O
1	La	0,0273	0,011	0,053	0,094	0,0025	0,0128	0,00342	0,0210
2	Mo	0,0257	0,011	0,044	0,110	0,0029	0,0126	0,00368	0,0321
3	Zr	0,0257	0,013	0,079	0,102	0,0023	0,0126	0,00351	0,0216
4	Ta	0,0321	0,010	0,085	0,102	0,0024	0,0131	0,00296	0,0334
5	Re	0,0284	0,008	0,071	0,102	0,0024	0,0131	0,00305	0,0327

* Bi ≤ 0,0005; Sn ≤ 0,0001; Pb ≤ 0,0003 для всех исследуемых систем

Данные РФА продуктов синтеза и механические свойства отдельных фаз, определенные по методу избирательного индентирования представлены на рисунках 66, 67 и в таблице 22. Для всех синтезированных составов основной фазой является β - NiAl. В литом сплаве, легированном Ta, присутствует $Ni_3(Al, Ta)$, а при легировании Zr образуется фаза $ZrNi_5$.

Анализ кривых индентирования и результатов РФА, полученных при исследовании сплавов base+X, легированных Mo, Zr, Ta и Re, позволил установить типичные значения

механических свойств фаз NiAl, ZrNi₅, NiTa, Ni₃(Al,Ta), а также гипотетической фазы (Re,Ni)₃Al, которая не была обнаружена методом РФА, указанных в таблице 22.

При проведении анализа данных индентирования выделяли схожие кривые, объединяли в группы в соответствии с экспериментально определённым фазовым составом сплава и вычисляли усредненные значения твердости и модуля упругости для каждой фазы. При этом учитывали, что преобладающей фазой с долей более 85% являлся NiAl. Пример такого подхода показан на рисунке 67. Видно, что у легированного 0,5%Zr образца, наряду с кривыми, характерными для фазы NiAl, с глубиной отпечатка около 330 нм, присутствуют еще две кривые индентирования с глубиной отпечатка более 430 нм. Предположительно такой более пластичной фазой может являться богатый никелем интерметаллид ZrNi₅.

Таблица 22 – Фазовый состав и механические свойства литых β-сплавов и индивидуальных фаз

(X)	Фаза	Доля фазы, %	Параметр решетки, Å	Образец		Фаза	
				H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа
2,5%Mo	NiAl	100,0	2,879	8,2±1,3	187±20	8,2±1,3	187±20
0,5%Zr	NiAl	94,7	2,887	7,6±1,3	173±23	8,1±0,5	181±8
	ZrNi ₅	5,3	6,687			4,6±0,2	119±14
2,5%Ta	NiAl	85,9	2,894	10,6±4,9	207±40	9,2±0,6	191±7
	NiTa	9,2	3,584			10,6±0,4	208±9
	Ni ₃ (Al,Ta)	5,0	3,604			31,3	353
1,5%Re	NiAl	100,0	2,875	11,4±6,0	199±57	9,5±0,2	181±6
	(Re,Ni) ₃ Al	-	-			30,1	378

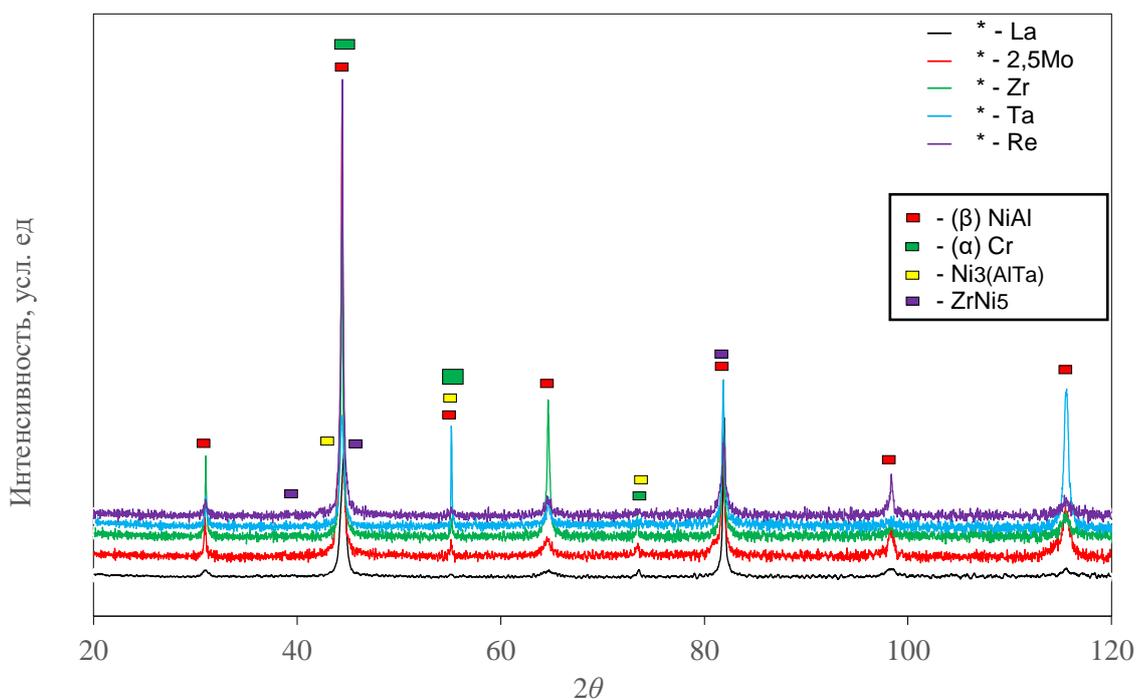


Рисунок 66 – Дифрактограммы сплава base+X, где X= La, 2,5%Mo, Zr, Ta, Re

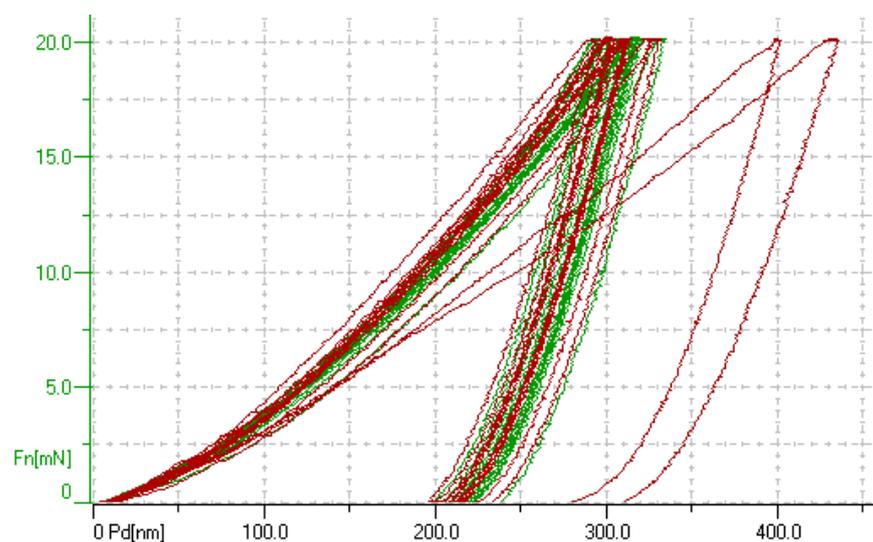


Рисунок 67 – Экспериментальные кривые индентирования однофазного сплава base+2,5%Mo (зеленые кривые) и двухфазного сплава base+0,5%Zr (красные кривые)

Характерные микроструктуры с картами распределения легирующих элементов представлены на рисунках 68–70. При изучении микроструктуры и карты распределения элементов в сплаве base+2,5%Mo (Рисунок 68) установлено образование между ветвей дендритов NiAl прослоек твердого раствора ($\text{Cr}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$). Более детальный анализ микроструктуры показал, что Mo находится в составе твердого раствора Cr в количестве 6–16 ат.%. Кроме того, Mo образует пластинчатые выделения состава $\text{Cr}_{0.5}(\text{Mo},\text{Ni},\text{Co})_{0.5}$ размером до 20 мкм в длину, и толщиной до 5 мкм (светлые области). Внутри междендритных прослоек ($\text{Cr}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$) обнаружены субмикронные выделения на основе NiAl (темные вкрапления), образованные в результате концентрационного расслоения исследуемой фазы переменного состава по никелю и алюминию.

Поскольку образование микротрещин в интерметаллидных материалах происходит преимущественно на межзеренных границах по более длинному пути, огибая включения, можно предположить, что сплав с выделениями молибдена будет иметь повышенную пластичность при комнатной температуре.

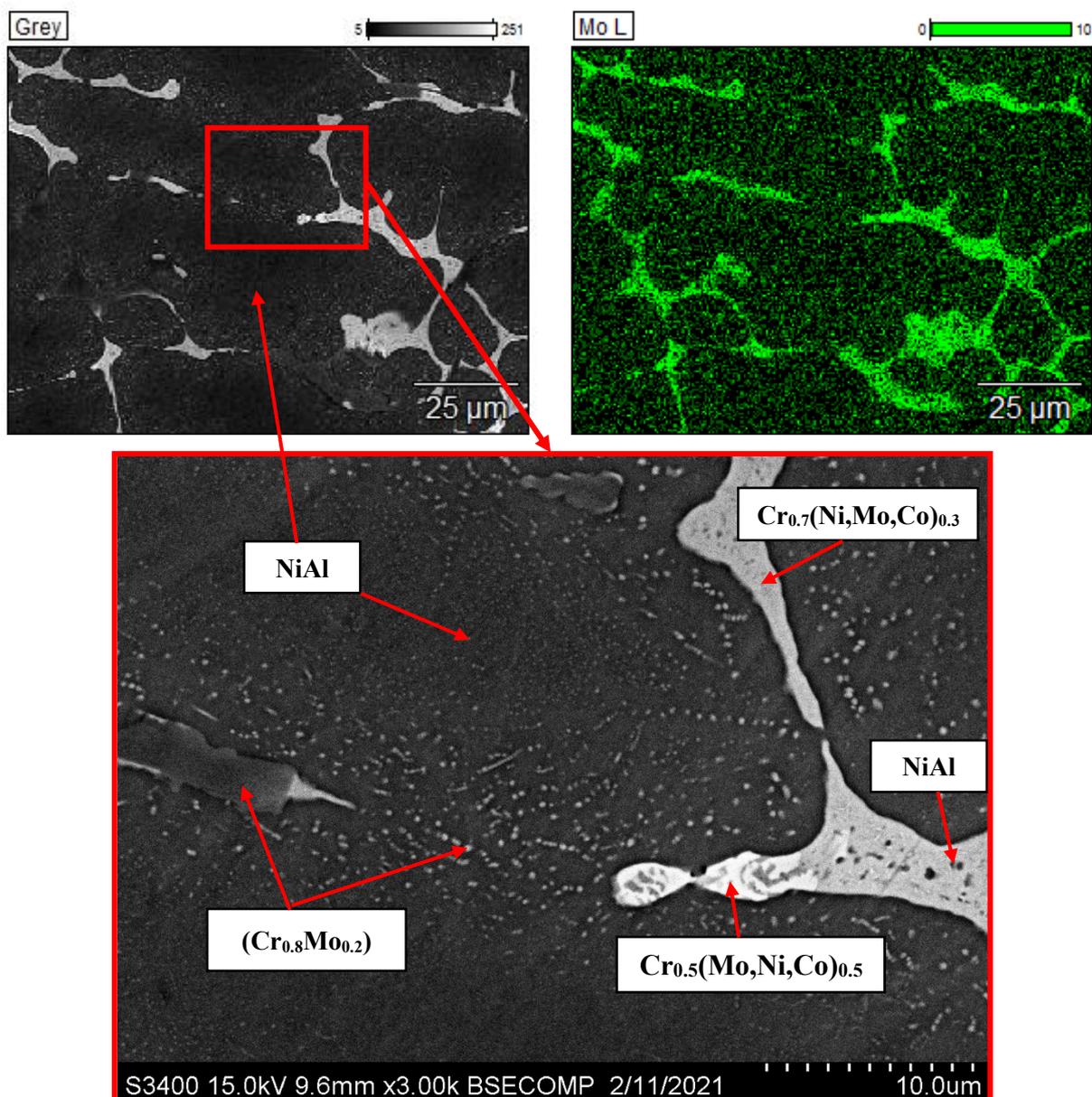


Рисунок 68 – Микроструктура сплава base+2,5%Mo и карта распределения легирующего элемента

В межзеренном пространстве сплава, легированном цирконием (Рисунок 69), наблюдались зональные ликвации Ni_5Zr . При этом характерные размеры структурных составляющих и принцип формирования микроструктуры схожи с разработанным ранее сплавом [101, 102], в котором легирующей добавкой является Hf. Можно предположить, что подобная микрогетерогенная структура не приведет к снижению механических свойств.

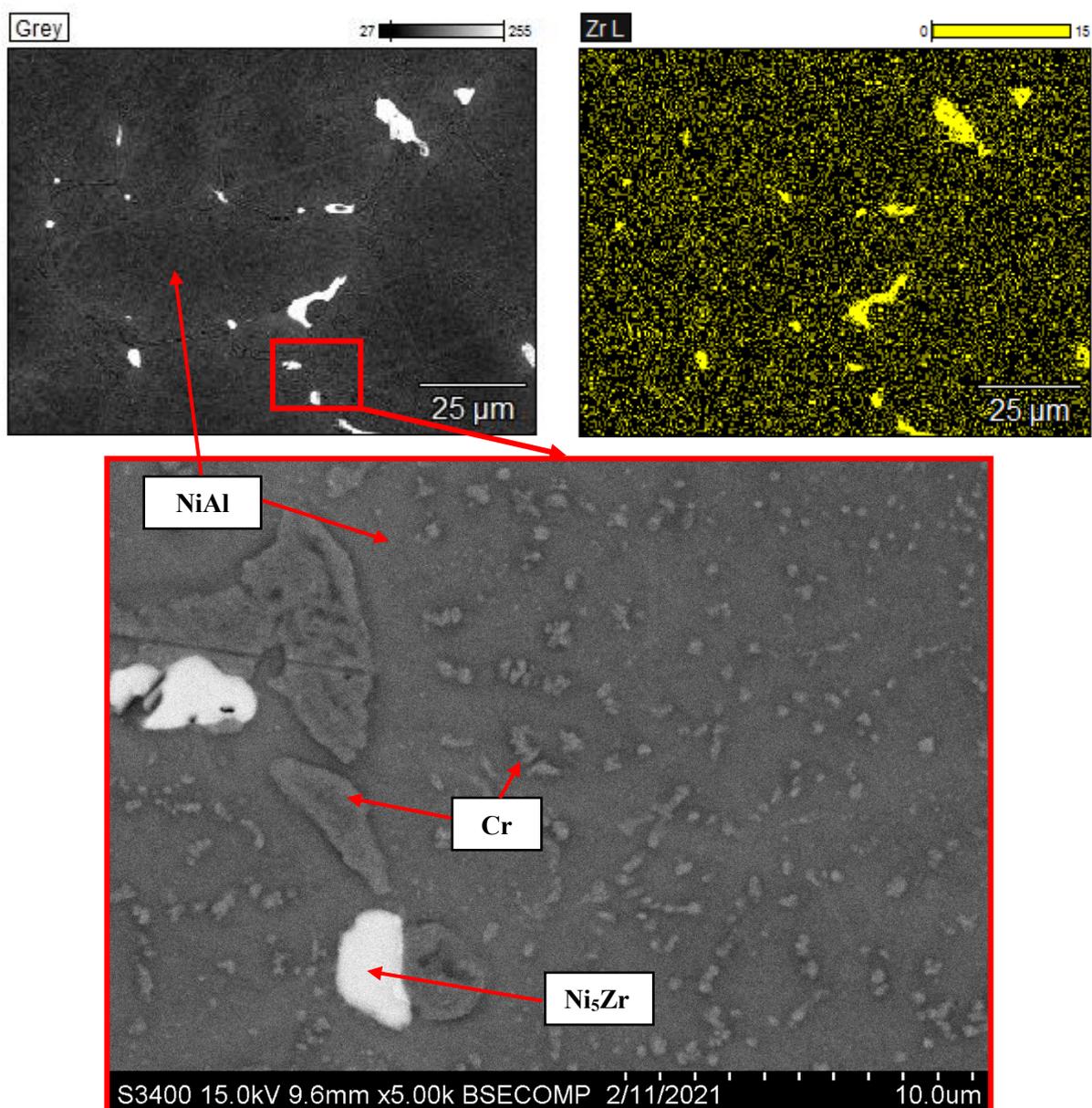


Рисунок 69 – Микроструктура сплава base+0,5%Zr и карта распределения легирующего элемента

Проводя анализ микроструктур сплава, легированного Re (Рисунок 70), в сравнении с другими сплавами можно отметить двукратное уменьшение размера всех структурных составляющих. Легирование рением жаропрочных сплавов в первую очередь отражается на стабильности структуры при высоких температурах, поведение материала при первичной ползучести и окислительных характеристиках. Элементный анализ показал, что закладываемое количество компонента полностью переходит в металлический слиток без потери в шлаковую фазу. Важно отметить, что Re равномерно распределяется в межзеренном пространстве твердого раствора на основе хрома. Содержание рения в твердом растворе составляет от 2 ат. % (темно-серые области) до 12 ат. % (светлые области) (Рисунок 70).

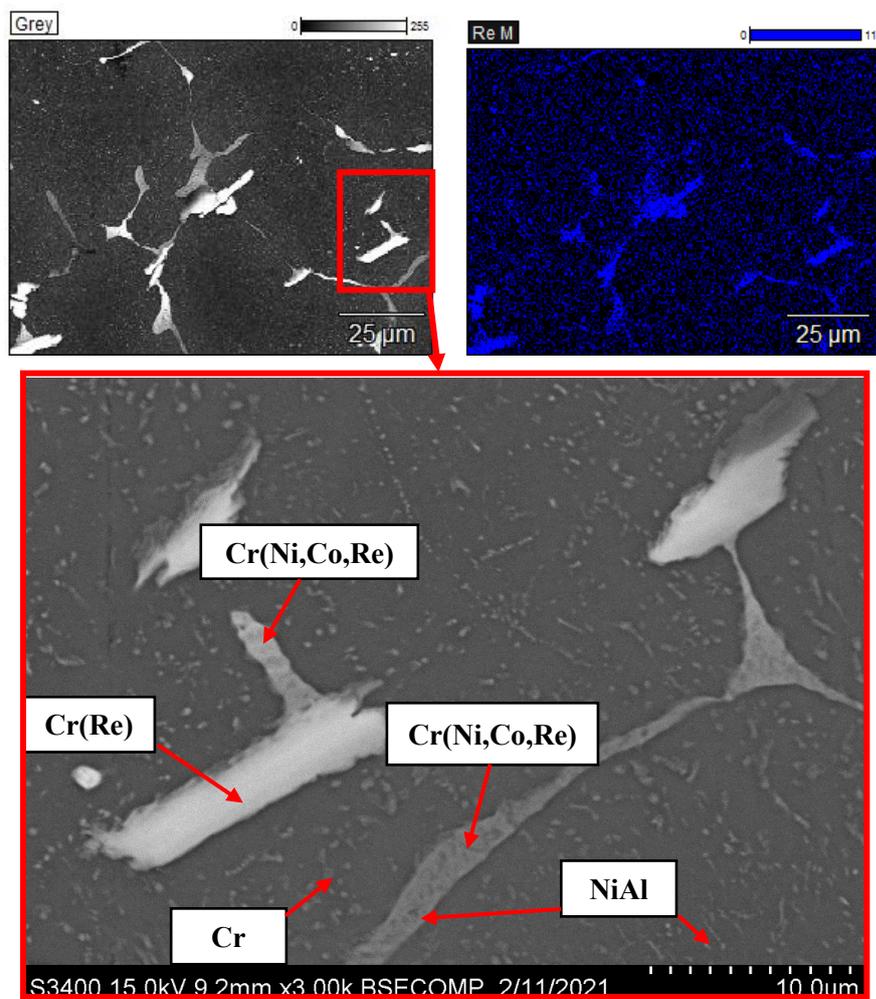


Рисунок 70 – Микроструктура сплава base+1,5%Re и карта распределения легирующего элемента

Учитывая особенность структурирования молибденсодержащих фаз, были проведены дополнительные синтезы с повышенной концентрацией Mo в сплаве base+X до 15% и одновременного введения молибдена и рения в количестве 15%Mo+1,5%Re (вес. %). В первом случае ставилась задача увеличения пластичности сплава при комнатной температуре за счет роста объемной доли пластичной (Cr, Mo) фазы. Дополнительное легирование рением проводилось для получения мелкозернистой структуры. В таблице 23 представлен примесный состав сплавов base+15%Mo и base+15%Mo-1,5%Re.

Таблица 23 – Содержание примесей в сплавах base+15%Mo и base+15%Mo-1,5%Re

(X)	Концентрация, вес. %							
	W	C	Si	Fe	P	S	N	O
- 15%Mo	0,0211	0,011	0,045	0,092	0,0025	0,0124	0,00359	0,0215
- 15%Mo-1,5%Re	0,0218	0,011	0,041	0,114	0,0029	0,0121	0,00317	0,0188

** Bi ≤ 0,0005; Sn ≤ 0,0001; Pb ≤ 0,0003 для всех исследуемых систем

РФА спектры продуктов синтеза представлены на рисунке 71. В обоих сплавах основными фазами являются β - NiAl, твердый раствор (Cr, Mo) и сопутствующие фазы, представленные в таблице 24. В образце с 15%Mo+1,5%Re (вес. %) наблюдается фаза Лавеса – MoRe₂.

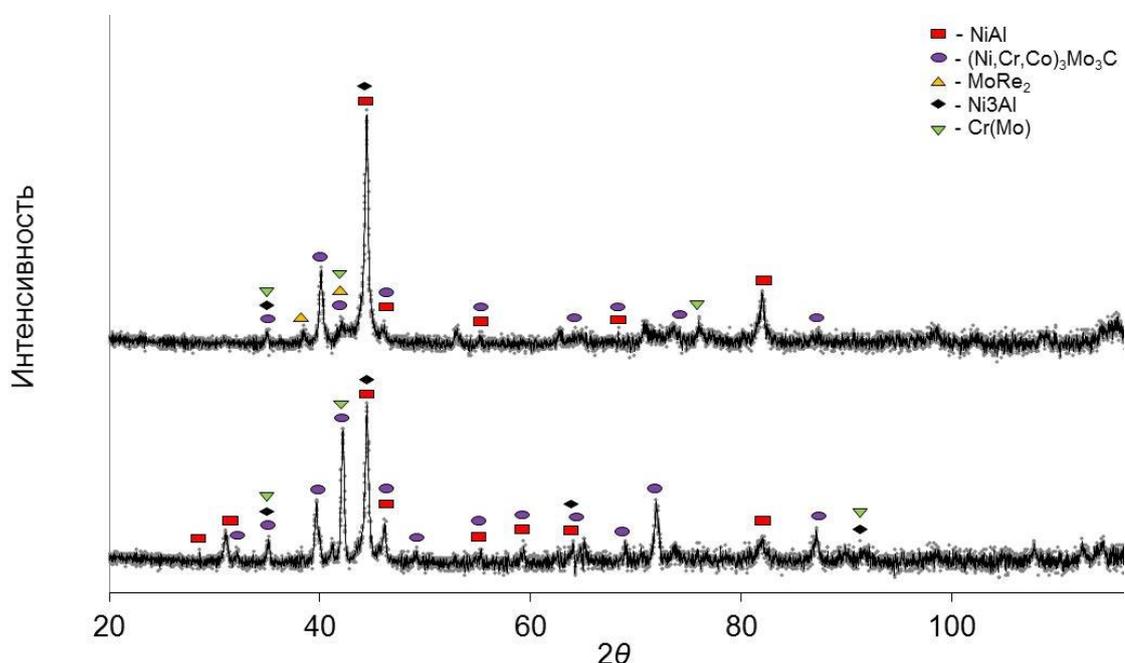


Рисунок 71 – Дифрактограммы сплавов base+X, где X= 15%Mo и 15%Mo+1,5%Re

Таблица 24 – Фазовый состав сплавов base+X

(X)	Фаза	Содержание фазы, %	Параметры кристаллической решетки, Å	
			a	c
15%Mo	NiAl	60,0	2,897	–
	(Ni,Cr,Co) ₃ Mo ₃ C	31,2	11,093	–
	Ni ₃ Al	5,1	3,756	3,276
	(Cr, Mo)	3,7	3,118	–
15%Mo-1,5%Re	NiAl	54,5	2,866	–
	(Ni,Cr,Co) ₃ Mo ₃ C	32,4	11,081	–
	Ni ₃ Al	6,6	3,765	3,270
	(Cr, Mo)	3,7	3,035	–
	MoRe ₂	2,8	9,579	4,974

Результаты микроструктурных исследований сплавов с повышенным содержанием Mo и Mo+Re представлены на рисунках 72 и 73, соответственно. Сплав base+15%Mo имеет ячеистую структуру (Рисунок 72) и состоит из следующих фаз: NiAl, твердый раствор на основе Cr, твердый раствор на основе Mo, а также фаза (Ni, Cr, Co)₃Mo₃C, которая была определена при более детальном исследовании.

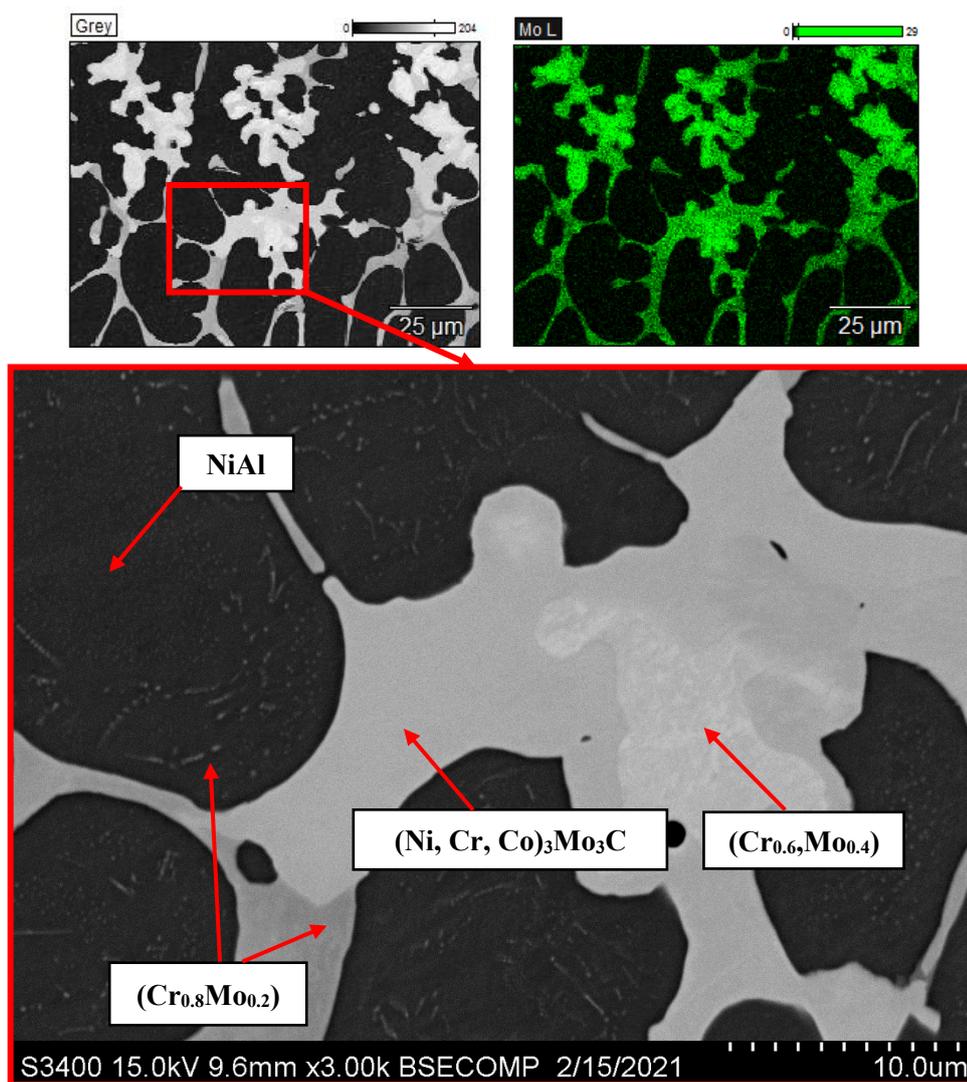


Рисунок 72 – Микроструктура сплава base+15%Mo и карта распределения легирующего элемента

В структуре сплава base+15Mo%-1,5Re% (Рисунок 73) дополнительно наблюдаются выделения фазы MoRe_2 . Ожидается, что дисперсные частицы $\text{Cr}(\text{Mo})$ и MoRe_2 будут оказывать положительное влияние на прочностные свойства сплава, в первую очередь на сопротивление вязкопластическому течению за счет торможения подвижных матричных дислокаций.

В таблице 25 приведены свойства СВС- слитков: предел прочности на сжатие σ_b , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, степень пластической деформации $\varepsilon_{\text{ПД}}$. Наибольшие значения прочности показали образцы из сплавов, легированных молибденом и рением (Рисунок 74). Так, предел прочности сплава base+2,5% Mo составил $\sigma_b = 1586$ МПа, base+15% Mo – $\sigma_b = 1728$ МПа, а при дополнительном легировании рением – 1800 МПа. Эти значения сопоставимы с прочностью ранее разработанного сплава base после вакуумного

индукционного переплава [103]. Также относительно высокие значения предела прочности отмечены у сплавов, легированных Re и Ta.

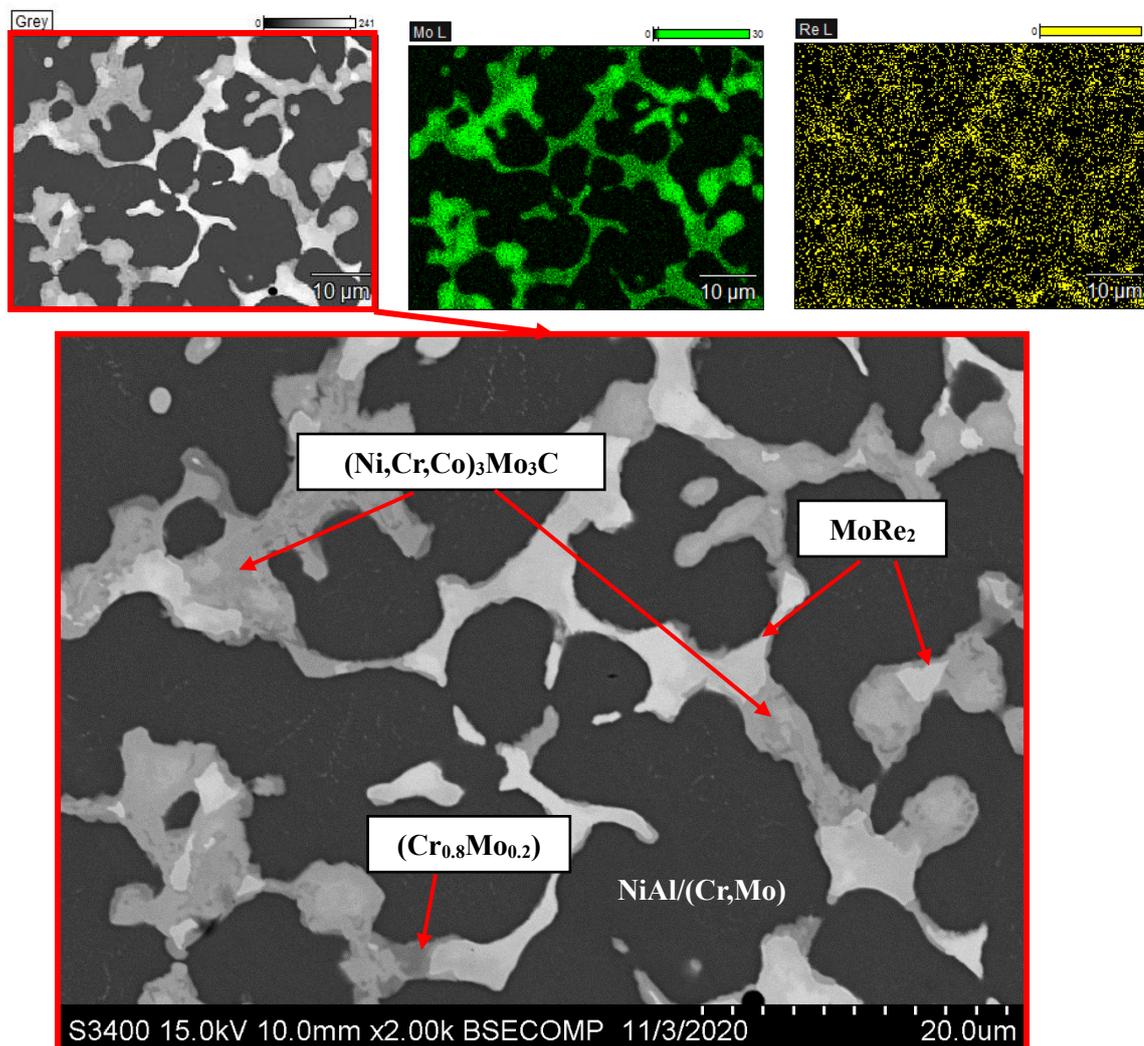


Рисунок 73 – Микроструктура сплава base+15%Mo-1,5%Re, и карта распределения легирующих элементов

Таблица 25 – Свойства литых CBC- сплавов base+X, где X= La, Mo, Zr, Ta, Re

№	X	$\sigma_{в.},$ МПа	$\sigma_{0,2},$ МПа	$\epsilon_{пд},$ %
1	0,3La	738	-	<1*
2	2,5Mo	1586	-	<1*
3	0,5Zr	1099	-	<1*
4	2,5Ta	1388	-	<1*
5	1,5Re	1378	-	<1*
6	15Mo	1728	1566	0,95
7	15Mo-1,5Re	1800	1618	1,10

* - образцы хрупко разрушились

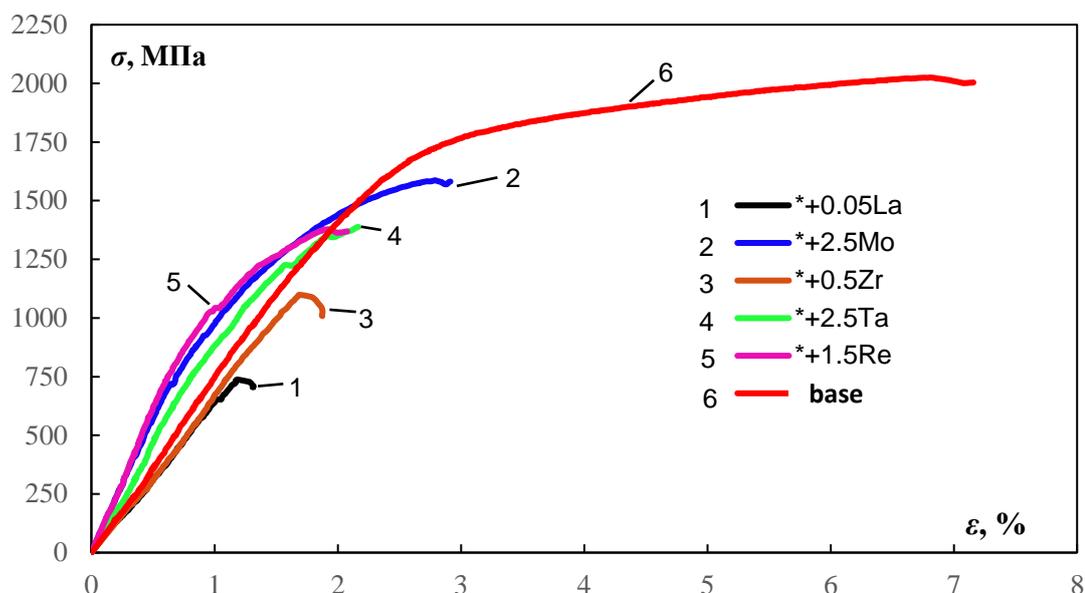


Рисунок 74 – Инженерная деформация сплавов base+X

Полученные экспериментальные данные показывают, что образование пластичной фазы в межзеренном пространстве положительно повлияло на механические свойства, оставляя возможность для дальнейшего увеличения характеристик на последующих технологических переделах, включая ГИП и СЛС, по аналогии с ранее разработанным сплавом base.

С целью изучения кристаллического строения структурных составляющих сплава base+15%Mo проводили исследования ультратонких фольг методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).

На рисунках 75 а, б представлены ПЭМ-изображения структуры β -сплава с 15%Mo вблизи межфазной границы дендритной ячейки. По данным энергодисперсионного спектрального анализа (ЭДС) дендриты представляют собой твердый раствор хрома и кобальта в β -NiAl (Рисунок 76, спектр 1). Особенностью полученного сплава является образование в междендритном пространстве вытянутых зерен Mo-содержащих фаз шириной 1–2 мкм (спектры 2–5) как результат влияния неравновесных условий кристаллизации расплава при избыточном содержании молибдена и хрома в процессе СВС-литья [101, 126]. Охлаждение слитков на воздухе способствовало дополнительному выделению в теле дендритов наноразмерных (< 100 нм) частиц избыточной (Cr, Mo)-фазы состава, ат.‰: Cr – 65,92, Mo – 25,39, Ni – 5,62 и Al – 2,07. Данные выделения способствуют росту сопротивления вязкопластической деформации в результате дисперсионного упрочнения NiAl-матрицы, как было показано в работах [105, 127, 128].

При более детальном анализе тонкой структуры дендритных ячеек были обнаружены когерентные выделения (Cr, Mo) размером 10–20 нм, что демонстрирует ПЭМВР-изображение β -фазы $[\bar{1}11]$ (Рисунок 75 в). Рассчитанный по электронограмме параметр ячейки NiAl составил $a = 2,952 \text{ \AA}$, что на 2,3 % больше его табличного значения $2,887 \text{ \AA}$. Увеличение параметра решетки матричной фазы, вероятно, произошло по причине растворения в ней атомов молибдена, хрома и кобальта, что подтверждают результаты ЭДС химического состава тела дендрита (Рисунок 76, спектр 1). Кристаллическая структура дендритных ячеек характеризовалась высокой численной плотностью дефектов в виде чередующихся линий с темным и светлым контрастом, ориентированных вдоль направления $\langle \bar{2}00 \rangle$ (Ni, Fe)Al. Данные дефекты являются результатом пластической деформации матрицы путем многочисленных сдвигов кристаллической решетки по плоскостям $\langle 110 \rangle$ под воздействием напряжений сжатия, что подтверждает наличие дополнительных рефлексов на электронограмме (Рисунок 75 в), имеющих характерное зеркальное смещение относительно наиболее интенсивных рефлексов. Обратное Фурье-преобразование кристаллической структуры $[001]$ ПЭМВР-изображение границы раздела NiAl/(Cr, Mo) в области А на рисунке 75 в показывает наличие $a/2\{110\}$ дислокации несоответствия (T), что свидетельствует о потере когерентности даже избыточными выделениями, размер которых не превышает 14 нм.

На рисунке 75 д представлено ПЭМ-изображение кристаллической структуры многокомпонентной фазы (Рисунок 76, спектры 2 и 3). Исходя из количественного соотношения основных компонентов в фазе выдвинута гипотеза об образовании непрерывного ряда твердых растворов с ОЦК-решеткой. Однако обнаруженная фаза на основе Мо имела ГЦК-решетку, ориентированную вдоль зоны оси $[\bar{1}14]$. Это подтверждено результатами измерений углов между основными векторами направлений на электронограмме (Рисунок 75 д), которые полностью соответствовали табличным значениям $63,9^\circ$ и $50,1^\circ$ [129].

Период решетки исследуемой Мо-фазы, рассчитанный по снятой электронограмме образца с учетом индексов Миллера, составил $a = 11,37 \text{ \AA}$. Основываясь на установленных параметрах кристаллической решетки, можно утверждать о кристаллизации в междендритном пространстве сложного карбида $(\text{Ni, Co, Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$. Примесный углерод взаимодействует с Cr и Mo с образованием карбидов, выполняя роль дисперсных выделений, фиксирующих границы зерен и блокирующих зернограничную диффузию [130]. Обратное Фурье-преобразование кристаллической структуры (Рисунок 75, обл. В) демонстрирует упорядоченное расположение атомов второй решетки между атомами

основной, что говорит о формировании сверхструктуры по механизму упорядочивания дефектов [127, 128].

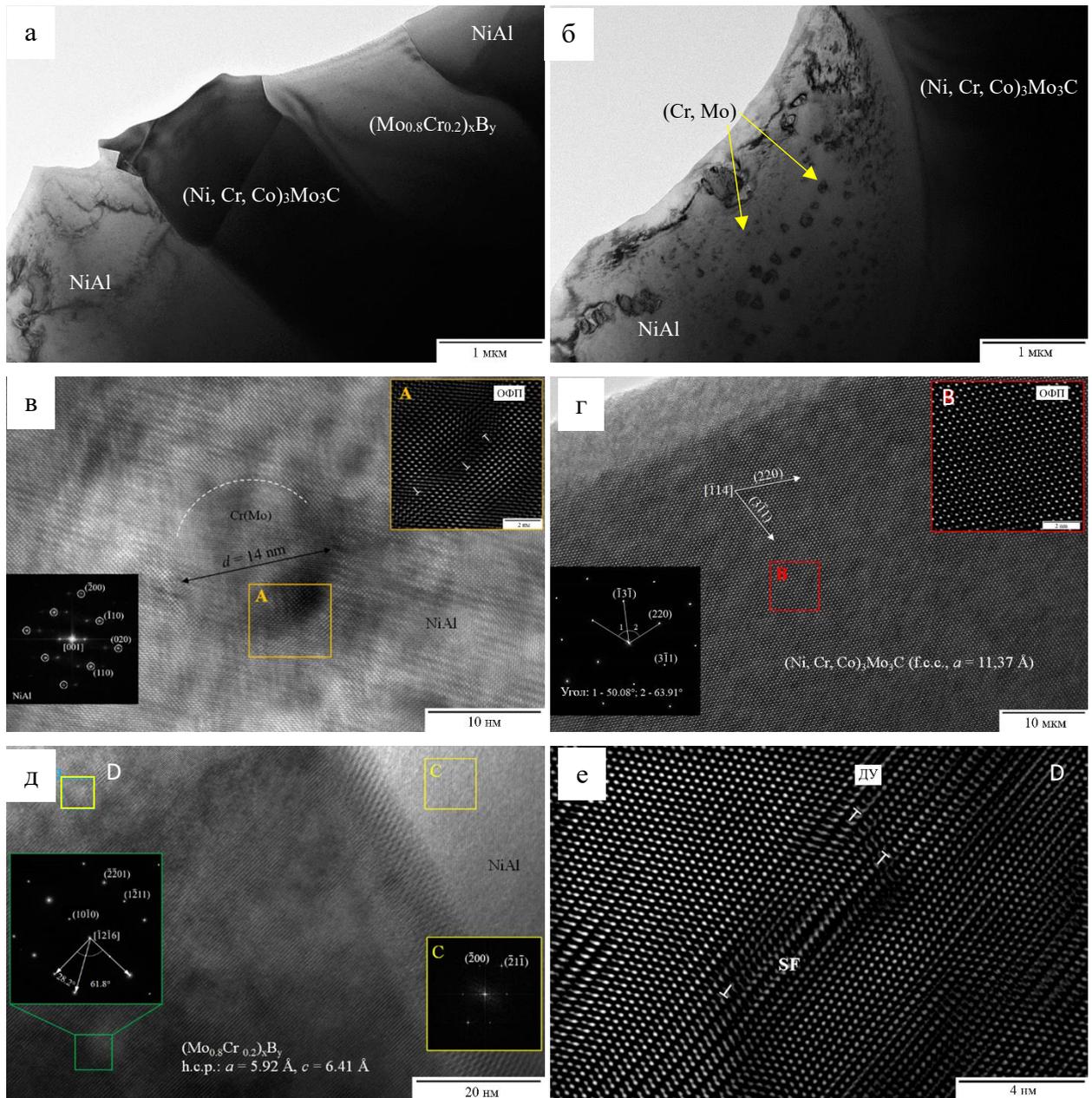
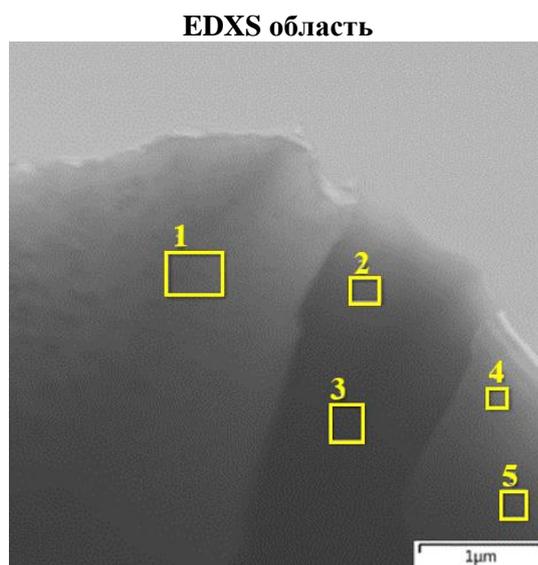


Рисунок 75 – Особенности тонкой структуры СВС–литого сплава base+15%Mo: а, б – ПЭМ-изображение структуры на границе раздела β -NiAl и Mo-содержащих фаз; в – кристаллическая структура дендритной ячейки β -NiAl с выделением Cr(Mo) вдоль оси зоны [001]; г – структура зерна (Ni, Co, Cr) $_3$ Mo $_3$ C вдоль оси зоны [114] (ПЭМ ВР); д – тонкая структура интерфейса NiAl/(Mo $_{0.8}$ Cr $_{0.2}$) $_x$ By вдоль оси зоны [1216]; е – обратное Фурье-преобразование дефектной зоны кристалла, обозначенной буквой D.

На рисунке 75 д показаны результаты анализа кристаллической структуры зерна следующего состава, ат. %: Mo – 78 \pm 2 и Cr – 22 \pm 2 (рисунок 76, спектры 4 и 5) вблизи межфазной границы раздела с дендритной ячейкой β -NiAl. На основании снятой электронограммы проведена идентификация типа и параметров решетки исследуемой

фазы. С учетом величины углов между основными кристаллографическими направлениями ($61,2^\circ \{2201\}$ и $28,2^\circ \{2020\}$) гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) и рассчитанными периодами ($a = 5,92 \text{ \AA}$ и $c = 6,41 \text{ \AA}$) вместо твердого раствора (Mo,Cr) образовался сложный борид $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{B}_y$. Бор не мог быть идентифицирован на стадии измерения состава фаз, так как в исследованиях использовали кремний-дрейфовый SDD детектор X-Max80 T («Oxford Instruments», Великобритания).



Спектр	Ni	Al	Cr	Co	Mo
$X=15\%Mo$					
1	50,77	35,75	6,37	6,38	0,74
2	18,87	–	22,86	7,48	50,78
3	20,66	–	22,41	7,60	49,33
4	–	–	23,31	–	76,69
5	–	–	20,56	–	79,44

Рисунок 76 – Состав структурных составляющих исследуемого сплава base+15%Mo, ат. %

Фурье-преобразование структуры кристалла β -NiAl (обл. C на рисунке 75 д) в сопоставлении со вставкой электронограммы вдоль оси зоны $[\bar{1}2\bar{1}6]$ показывает отсутствие на межфазной границе раздела с $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{B}_y$ когерентной связи решеток фаз (Рисунок 75 д), так как векторы основных кристаллографических направлений не совпадают. Тем не менее рассматриваемые фазы имеют близкую ориентировку, что предполагает возможность создания условий, когда выделения борида будут когерентны. Это приведет к дополнительному эффекту дисперсионного упрочнения материала, когда скольжению матричных дислокаций препятствуют поля упругих деформаций решеток двух фаз.

Обратное Фурье-преобразование $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}\bar{6}]$ изображения из области D на рисунке 75 д показывает высокую плотность дефектов упаковки (ДУ), ориентированных вдоль $\{2201\}$ атомных плоскостей (Рисунок 75 е). Обнаруженные ДУ с дополнительным идентичным слоем возможно получены в результате скопления межузельных атомов [127]. Таким образом, пластическая деформация фазы $(\text{Mo}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_x\text{V}_y$ под воздействием напряжения сжатия сопровождается диссоциацией полных дислокаций на частичные.

4.2 Влияние термической обработки на структуру и свойства сплавов, легированных Мо и Re

При получении сплавов по технологии центробежного СВС- литья достигаются скорости кристаллизации расплава 20 – 25 °С/сек [126]. При таких скоростях кристаллизации многокомпонентных расплавов образуются пересыщенные твердые растворы, фазы находятся в неравновесном состоянии, а образцы имеют остаточные напряжения. Поэтому вакуумный отжиг, как правило, оказывает положительное влияние на прочность и пластичность. Для состава в исследовании [101] термообработка при $T=850$ °С, 10^{-2} Па, 3 часа позволила увеличить одновременно прочность и пластичность в результате протекания концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора на основе хрома и выделения упрочняющих наночастиц $\alpha\text{-Cr}$ размером менее 45 нм и фазы Гейслера Ni_2AlHf (3-5 нм).

В настоящей работе отжиги проводились для сплавов base+15%Мо и base+15%Мо-1,5%Re, и было подтверждено положительное влияние на механические свойства. Как видно из рисунка 77 а, б с ростом температуры отжига от 850 до 1250 °С прослеживается заметный рост прочности и пластичности. При 1250 °С наблюдается участок пластической деформации, которому соответствует остаточная деформация $\varepsilon_{pd} = 2,01$ и 6,15 % для сплавов base+15% Мо и base+15%Мо-1,5%Re, соответственно. Важно отметить, что Re также увеличивает степень пластической деформации по причине измельчения зеренной структуры сплава при его равномерном распределении вдоль межзеренных границ преимущественно в составе твердых растворов на основе хрома и молибдена.

На рисунке 77 приведено сравнение с данными работы [101] для сплава base. График был перестроен с учетом жесткости машины для испытаний и графически определенным значением модуля упругости, который для β -сплавов составляет ~ 200 ГПа. Данный сплав имеет высокое значение предела прочности $\sigma_b = 2250$ МПа. Отжиги при температуре 1250 °С позволили сплаву base+15%Мо приблизиться к этому значению, а сплаву base+15%Мо-1,5%Re, достигнуть этих значений. Отожженный при 1250 °С сплав

base+15%Mo-1,5%Re имеет значение пластической деформации на 1,92 % выше, чем у базового сплава base, что обусловлено выделением вязкой (Cr,Mo) фазы в виде междендритных прослоек. В таблице 26 приведены свойства СВС- слитков.

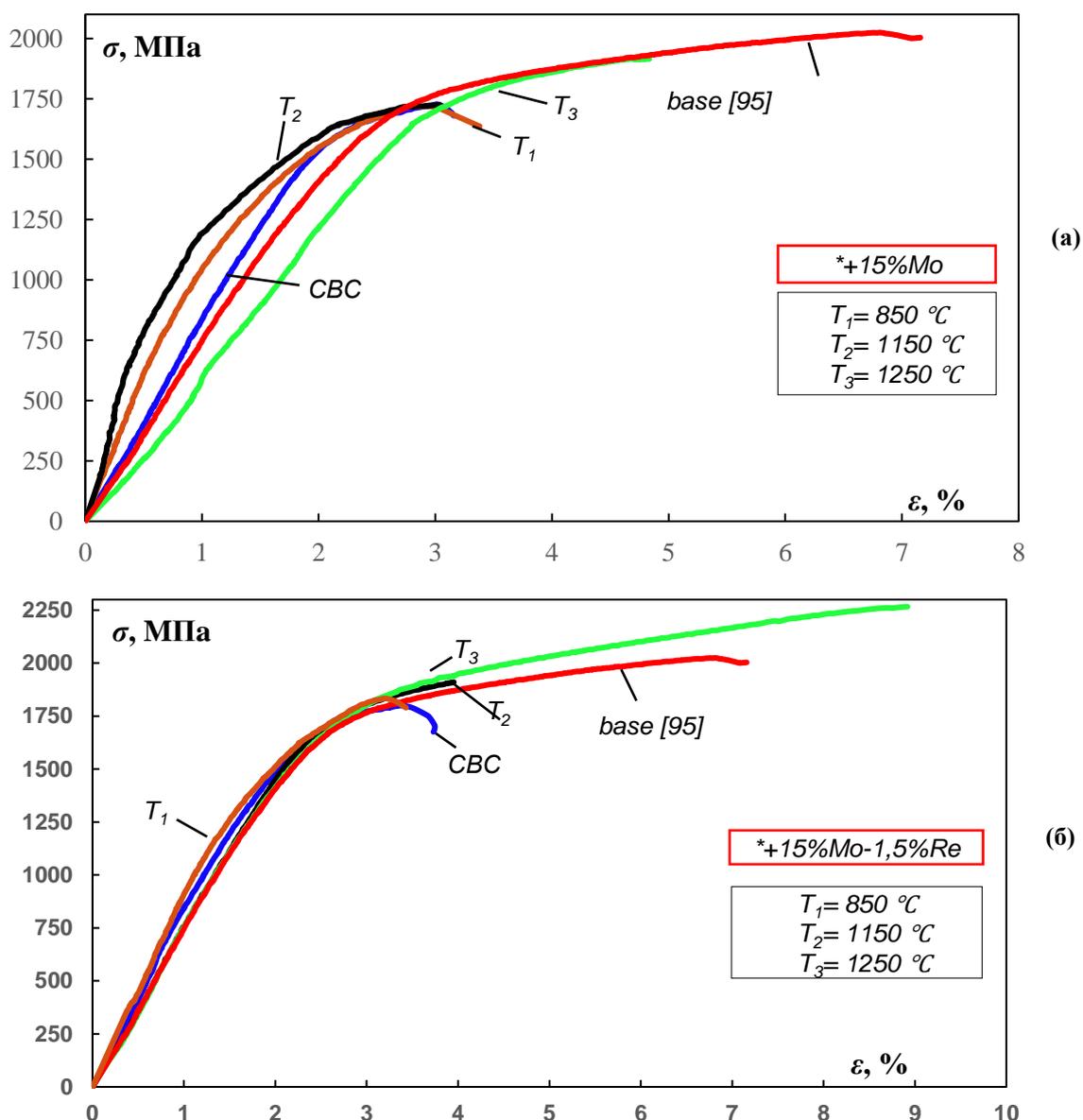


Рисунок 77 – Инженерная деформация сплавов base+X

Таблица 26 – Механические свойства на сжатие при $T = 20^\circ\text{C}$

№	X	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\epsilon_{\text{нд}}, \%$
1.1	15Mo	1728	1566	0,95
1.2	$T=850^\circ\text{C}, t=180\text{мин.}$	1721	1636	<1*
1.3	$T=1150^\circ\text{C}, t=180\text{мин.}$	1726	1642	<1*
1.4	$T=1250^\circ\text{C}, t=180\text{мин.}$	1916	1653	2,01
2.1	15Mo-1,5Re	1800	1618	1,10
2.2	$T=850^\circ\text{C}, t=180\text{мин.}$	1833	1628	1,98
2.3	$T=1150^\circ\text{C}, t=180\text{мин.}$	1910	1634	1,59
3.4	$T=1250^\circ\text{C}, t=180\text{мин.}$	2267	1740	6,15

* - образцы хрупко разрушились

С целью изучения кристаллического строения структурных составляющих сплава base+15%Mo после отжига при температуре 1250 °С проводили исследования ультратонких фольг методами ПЭМ ВР (Рисунок 78).

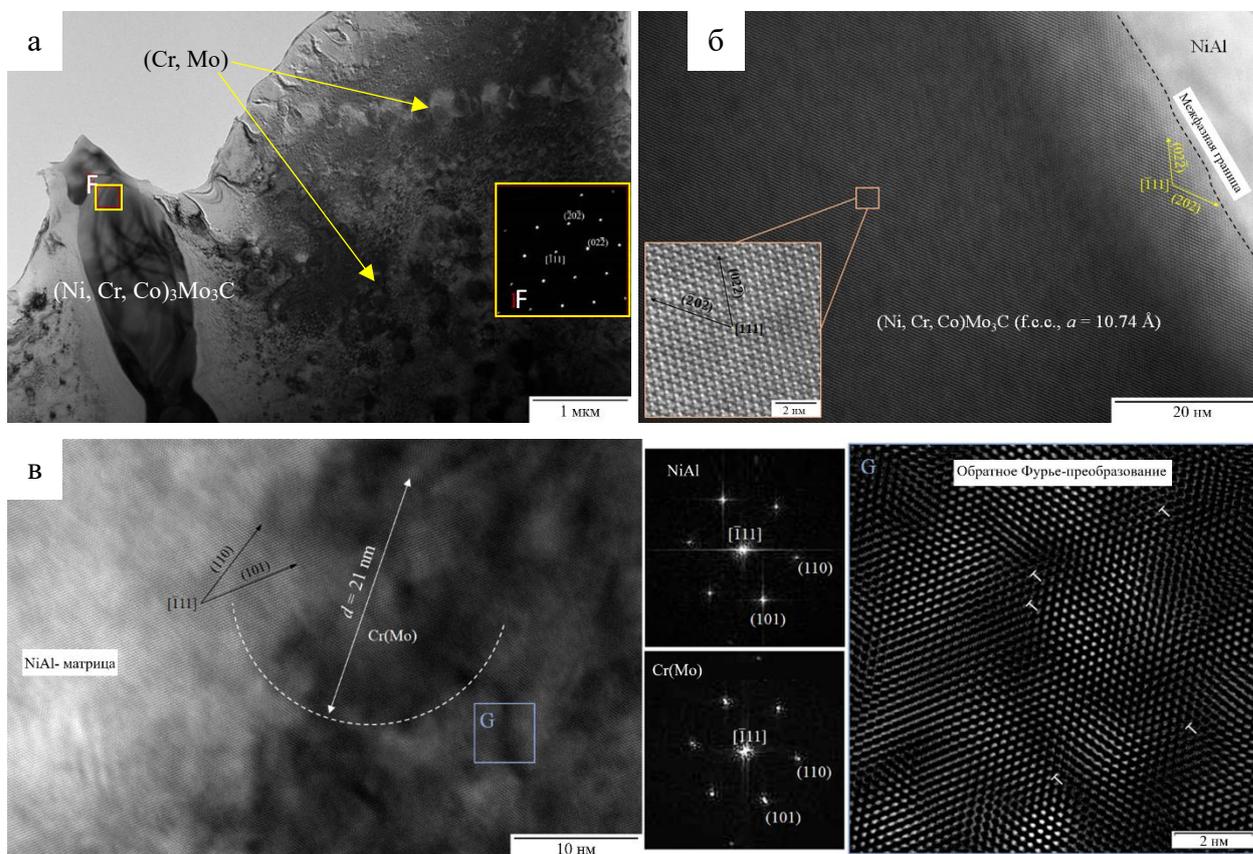
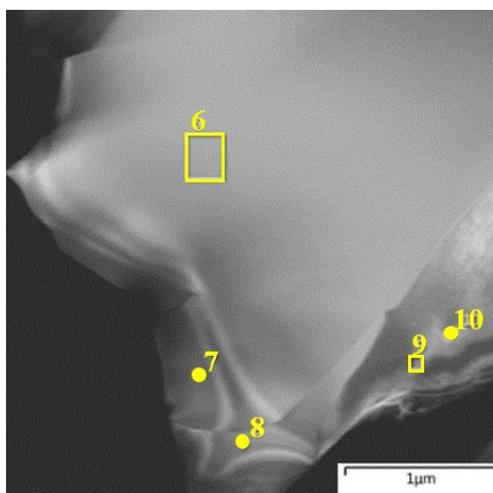


Рисунок 78 – Характерные особенности тонкой структуры СВС-литого сплава base+15%Mo после отжига при 1250 °С: а – ПЭМ-изображение структуры зерен со вставкой электронограммы от фазы $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$; б – кристаллическая структура фазы $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ вблизи границы раздела $\beta\text{-NiAl}$; в – структура $\text{Cr}(\text{Mo})$ вдоль зоны оси $[\bar{1}11]$ (ПЭМВР)

ПЭМ-изображение структуры отожженного сплава base+15%Mo, ориентированное вдоль зоны оси $[\bar{1}11]$ $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$, показано на рисунке 78 а. Отжиг привел к диффузионному росту упрочняющих нановыделений $\text{Cr}(\text{Mo})$ вдоль межзеренных границ до субмикронного размера 150–400 нм, а также к увеличению концентрации хрома и кобальта в фазе $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ (Рисунок 79, спектр б). Согласно данным [101, 105, 127, 131] выделение дисперсных частиц избыточной $\text{Cr}(\text{Mo})$ -фазы происходило на стадии охлаждения слитков в вакуумной камере электропечи, как результат концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора хрома и молибдена в интерметаллидной матрице. Изменение состава междендритных прослоек обусловлено ее диффузионным насыщением легирующими элементами при растворении в $\beta\text{-NiAl}$ дисперсных выделений (Cr, Mo) во время термической обработки сплава. Наличие фазы $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ (ГЦК-

решетки, $a = 10,74 \text{ \AA}$) со сверхструктурой подтверждено с помощью $[\bar{1}11]$ электронограммы области, обозначенной F на рисунке 78 а. Уменьшение параметра решетки Мо-содержащей фазы на 5,5 % для сплава в отожженном состоянии может быть обусловлено установленным в ней снижением концентрации молибдена.



Спектр	Ni	Al	Cr	Co	Mo
X=15%Mo + отжиг при 1250 °C					
6	21,13	–	24,81	9,62	44,44
7	23,95	–	22,02	9,18	44,85
8	20,53	–	35,70	13,72	30,05
9	–	–	84,66	–	15,34
10	50,38	39,71	4,67	5,24	–

Рисунок 79 – Состав структурных составляющих исследуемого сплава base+15%Mo, ат. %

Когерентного сопряжения атомных плоскостей кристаллических решеток между основными фазами $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ и $\beta\text{-NiAl}$ не выявлено, что показывает ось зоны $[\bar{1}11]$ ПЭМВР-изображение кристаллической структуры $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ на границе раздела с дендритной ячейкой матричной фазы (Рисунок 78 б). Несмотря на деформированное состояние сплава, линейные дефекты в исследуемой фазе не выявлены. Вставка на рисунке 78 б также демонстрирует сверхструктурное строение кристаллической решетки исследуемой фазы.

В теле дендритных ячеек установлено наличие высокодисперсных выделений (Cr, Mo) размером $\sim 21 \text{ нм}$ (Рисунок 78 в). Наблюдаемое сопряжение атомных плоскостей на ПЭМ-изображении $(\text{Cr}, \text{Mo})/\text{NiAl}$, взятое вдоль общей зоны оси $[\bar{1}11]$, а также суперпозиция дифракционных пятен на изображениях Фурье-преобразования с матрицы и выделений подтверждают их когерентность. Таким образом, матричная фаза $\beta\text{-NiAl}$ и выделения (Cr, Mo) имеют $[\bar{1}11]_{\beta} \parallel [\bar{1}11]_{\text{Cr}(\text{Mo})}$ и $\{110\}_{\beta} \parallel \{110\}_{\text{Cr}(\text{Mo})}$ ориентационную связь между

решетками. Развитие пластической деформации под действием сжимающих напряжений привело к скоплению $a/2[\bar{1}11]$ (011) краевых дислокаций, что демонстрирует обратное Фурье-преобразование из области G на рисунке 78 в. Это также объясняет природу наноразмерных зон в кристаллической структуре материала, имеющих темный контраст и преимущественно сосредоточенных вокруг когерентного выделения избыточной фазы, наличие которых обусловлено упругими деформации решетки вокруг дислокационных ядер.

4.3 Исследование кинетики высокотемпературного окисления литых СВС-сплавов

Для сплавов горячего тракта значимым параметром является окислительная стойкость при повышенных температурах, усталостных и термоциклических воздействиях, а уровень легирования и состояние поверхности определяют их жаростойкость [132]. Высокотемпературное окисление как разновидность химической коррозии, приводит к возникновению дополнительных концентраторов напряжений и снижению механических свойств из-за разупрочнения границ зерен [132–138].

Сопоставление термодинамических расчетов и экспериментальных данных процесса окисления крупнозернистого моноалюминид никеля, легированного хромом и молибденом, показали, что оксиды Cr_2O_3 и Al_2O_3 образуют на границах раздела фаз защитный слой, препятствующий диффузии кислорода, а молибден способствует форированию летучих субоксидов, которые, испаряясь, оставляют поры в образце [139]. Образование окисленных слоев вблизи поверхности носит избирательный характер, зависит от состава элементов внедрения в β -фазе, температуры и среды окисления [140].

Был проведен сравнительный анализ кинетики и механизма окисления при $t = 1150$ °C в течение 30 ч сплавов. Образцы для исследования диаметром 8 мм и высотой 4 мм вырезали на электроэрозионном станке GX-320L («CHMER EDM», Китай) и шлифовались до шероховатости $R_z = 5$.

Анализ кинетических кривых и состав продуктов окисления характеризуют влияние легирующих добавок на растворимость кислорода, протекание полиморфных превращений и образование летучих субоксидов. В отличие от простых металлов, границы раздела окисленных многокомпонентных сплавов являются более сложными. Это обусловлено различным химическим сродством к кислороду легирующих элементов, образованием множества оксидных фаз и твердых растворов, а также различной подвижностью атомов в оксидной фазе и сплаве.

На рисунке 80 приведены кривые окисления исследованных образцов, а в таблице 27 – соответствующие им уравнения аппроксимации. Характер кривых соответствует параболическому закону окисления для обр. 1–5, логарифмическому – для обр. 6, 7.

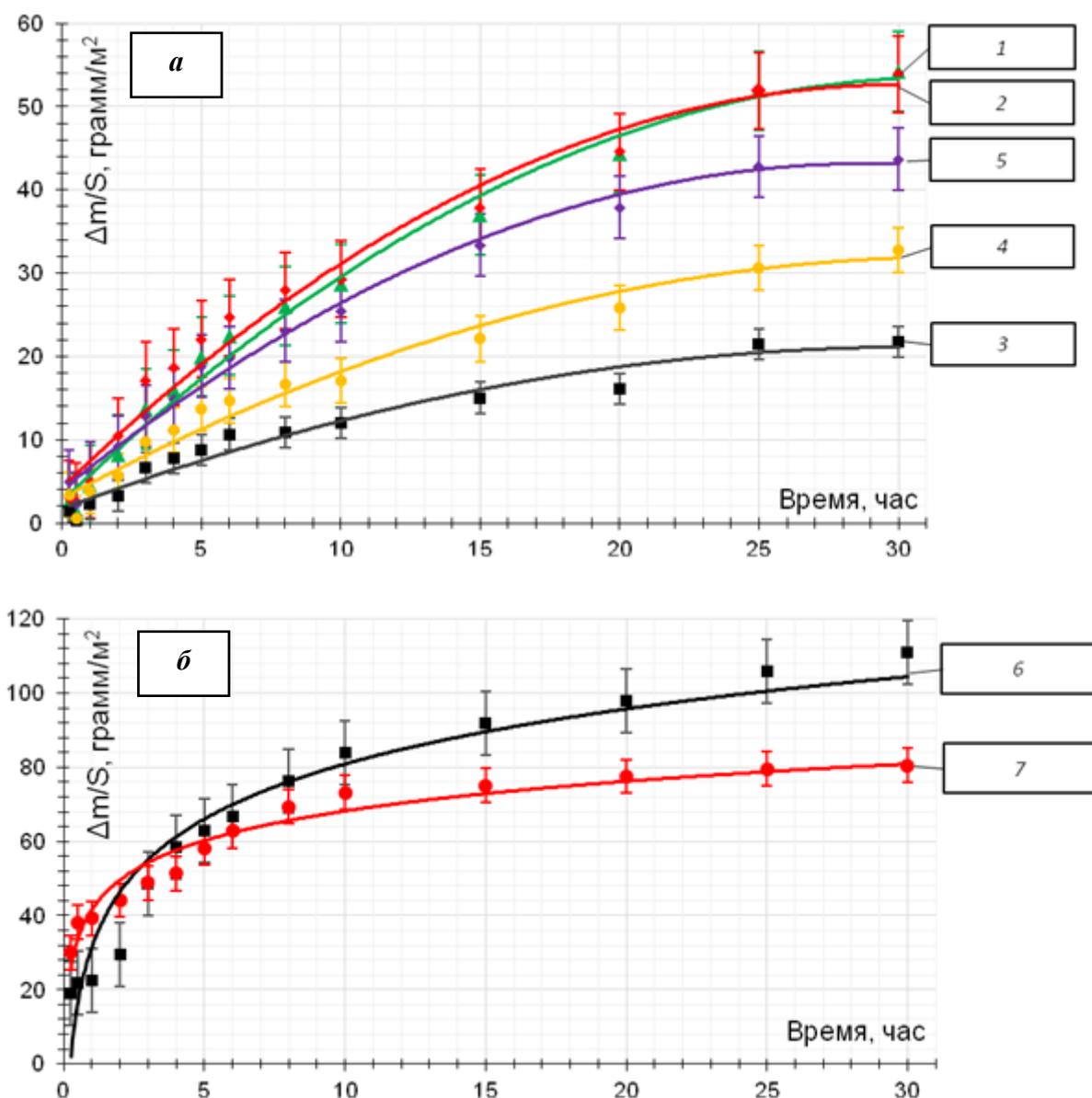


Рисунок 80 – Кинетика окисления сплавов base+X при температуре 1150 °С:
а – обр. 1–5; б – 6 и 7

Для обр. 1–5 наибольшая скорость окисления отмечается в первые 7–10 ч. После формирования защитного оксидного слоя ее значения уменьшаются и приближаются к нулю. Таким образом, контролирующим процессом окисления в данном случае является диффузия в твердой фазе.

Процесс окисления обр. 6 и 7 заметно отличается от остальных и характеризуется действием дополнительных факторов, предположительно связанных с разрушением

внешнего оксидного слоя из-за внутренних напряжений. Это подтверждается изменением их цвета и рыхлой поверхностью, что видно на рисунке 81. На поверхности окисленных образцов можно наблюдать слой с определенным рельефом и оттенком. Визуальный анализ обр. 1–7 свидетельствует об отсутствии физического разрушения.

Таблица 27 – Содержание легирующих элементов и уравнения аппроксимации функции окисления исследуемых сплавов base+X

№ обр.	Легирующий элемент (X)	X, % мас. / ат.		Уравнение окисления
		La	Mo	
1	La	La	0,0831 / 0,03	$y = -0,0502x^2 + 3,1978x + 2,6451$
2	Mo	Mo	2,44 / 1,18	$y = -0,0538x^2 + 3,2244x + 4,2907$
3	Zr	Zr	0,48 / 0,24	$y = -0,0204x^2 + 1,2605x + 1,7022$
4	Ta	Ta	2,11 / 1,07	$y = -0,028x^2 + 1,8015x + 2,9724$
5	Re	Re	1,48 / 0,75	$y = -0,0469x^2 + 2,7109x + 4,0148$
6	Mo	Mo	15,20 / 7,84	$y = 21,4\ln(x) + 31,7$
		Re	15,40 / 8,0	
7	Mo, Re	Re	1,40 / 0,40	$y = 11,5\ln(x) + 41,7$

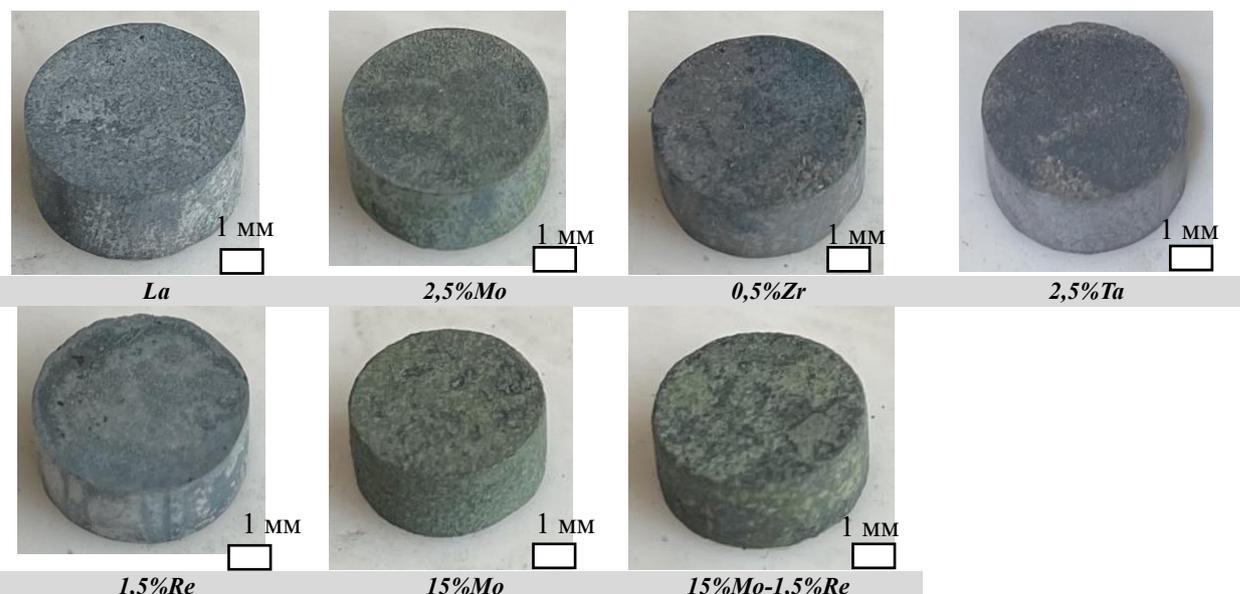


Рисунок 81 – Внешний вид образцов из сплавов base+X после испытаний на жаростойкость при $t = 1150\text{ °C}$ в течении 30 ч

Дифракционные спектры окисленной при $t = 1150\text{ °C}$ в течение 30 ч поверхности сплавов base+X представлены на рисунке 82. Основные пики соответствуют фазе моноалюминида никеля (NiAl), поскольку легирующие добавки переходят в твердый раствор. Основным продуктом окисления является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и некоторые сопутствующие оксиды.

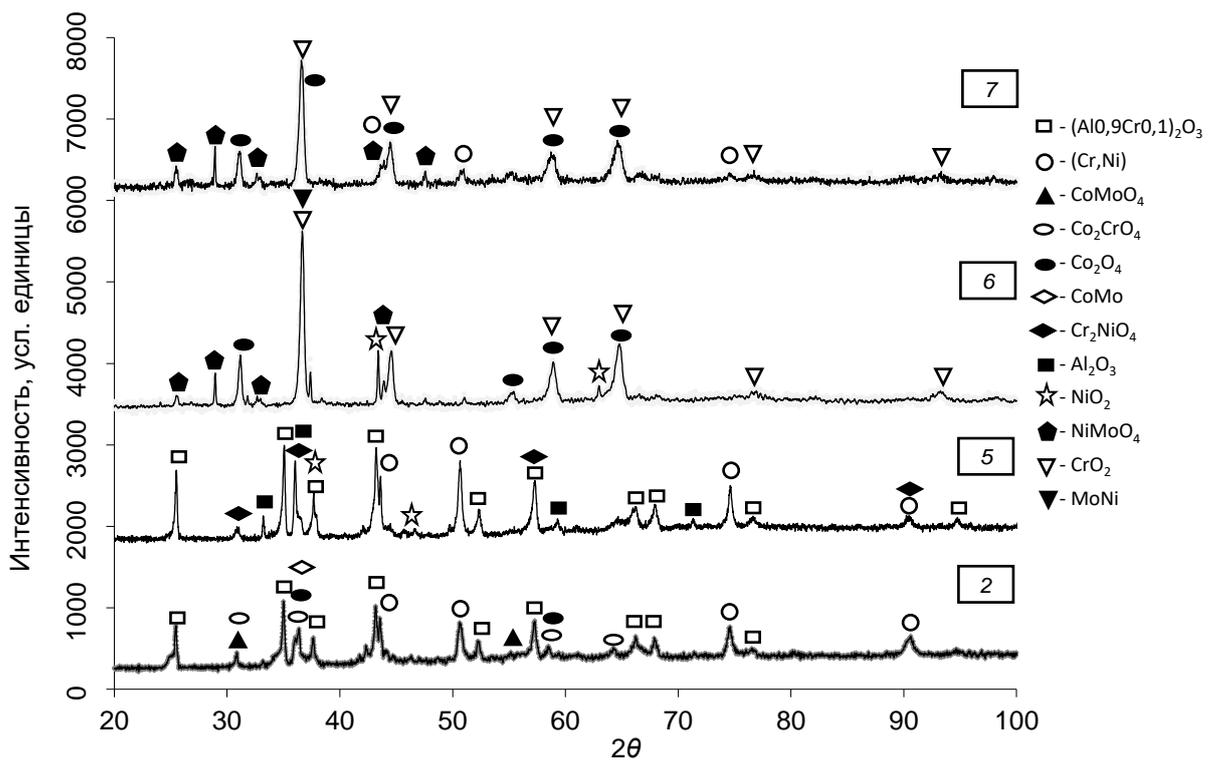
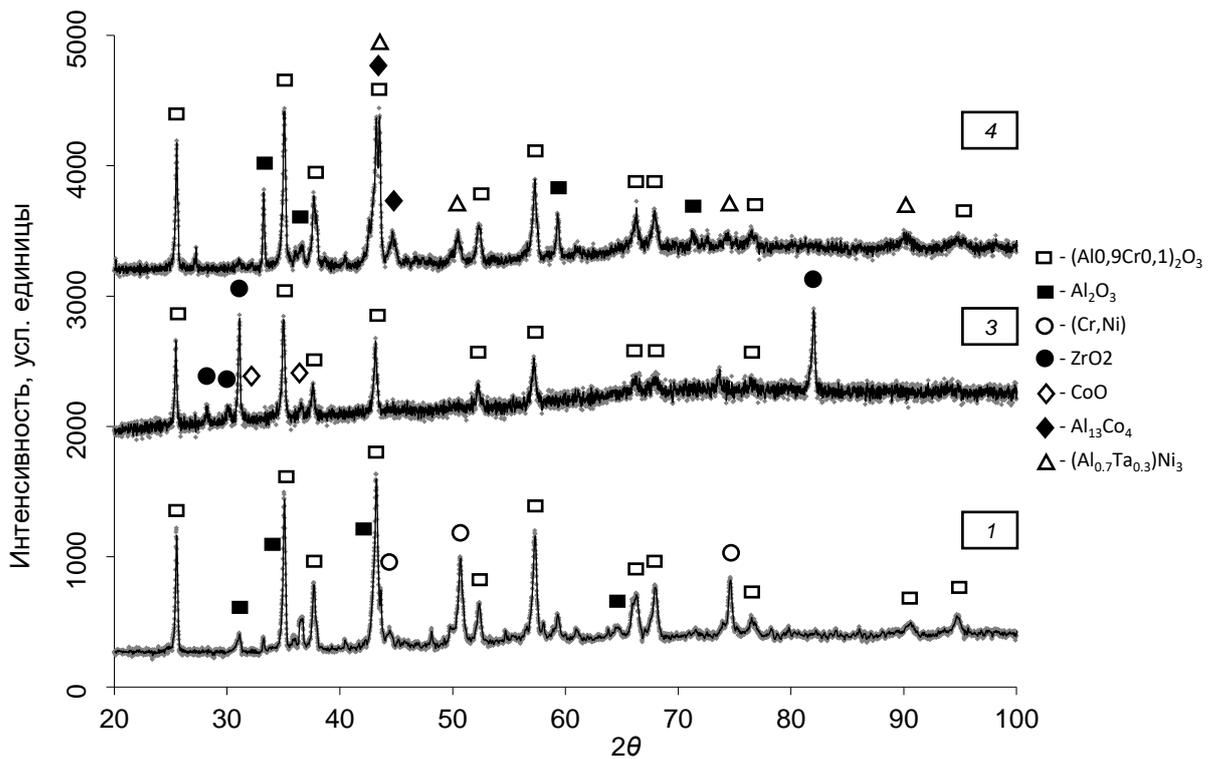


Рисунок 82 – Дифракционные спектры окисленной поверхности образцов сплавов base+X

На рисунке 83 представлены микроструктуры окисленных и переходных слоев исследуемых образцов с указанием характерных толщин. Особенностью изучаемых сплавов с различной системой легирования является образование на начальной стадии

окисления сплошной, плотно прилегающей оксидной пленки, которая тормозит диффузионное проникновение кислорода и азота к металлу. Анализ переходного слоя $MeO - Me$ свидетельствует о диффузии кислорода и азота. Представленные на рисунке 83 данные свидетельствуют о влиянии легирующих элементов на глубину окисления и толщину переходного $Me-MeO$ слоя.

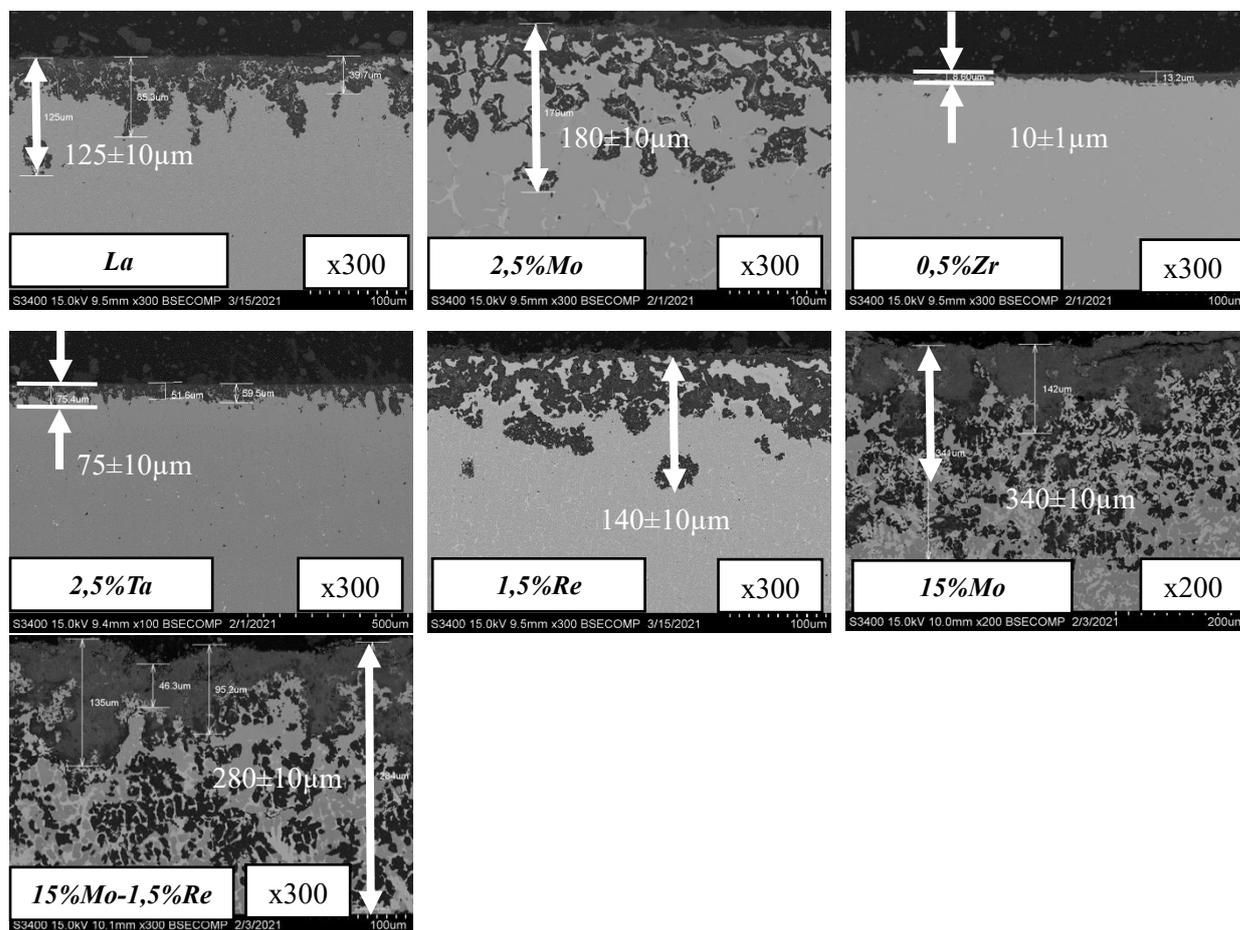


Рисунок 83 – Микроструктуры сплавов $base+X$ с указанием толщины окисленного слоя

На рисунке 84 показаны микроструктуры окисленного слоя сплава $base+2,5\%Mo$. Диффузия кислорода и азота происходит преимущественно по границам зерен и межзеренным прослойкам фаз, содержащих $Cr-Mo$. На межфазных границах $NiAl-MeO$ можно наблюдать фазу Ni_3Al как результат образования Al_2O_3 и обеднения по алюминию фазы $NiAl$.

Из анализа образцов после 30 ч испытаний можно наблюдать переходный слой $Me-MeO$. На начальном этапе происходит реакционная диффузия кислорода по границам зерен твердого раствора β -фазы с образованием сплошной пленки из Al_2O_3 и Cr_2O_3 . При этом азот также диффундирует вглубь образца, вступая в реакцию с алюминием до формирования AlN , обедняя $NiAl$ до Ni_3Al (светло-серые области). В сплаве $base+2,5\%Mo$ наблюдается максимальная толщина переходного слоя (Рисунок 83). Молибден при окислении образует

оксиды MoO_3 , Mo_3O_4 и CoMoO_4 , которые возгоняются, приводя к периодическому разрушению целостности защитного слоя, что способствует диффузии новых порций активных ионов азота и кислорода.

Таким образом, по данному циклическому механизму происходит движение фронта окисления вглубь образца, что подтверждается исследованиями сплава $\text{base}+15\%\text{Mo}$ с повышенным содержанием молибдена, результаты которых приведены на рисунках 83 и 85.

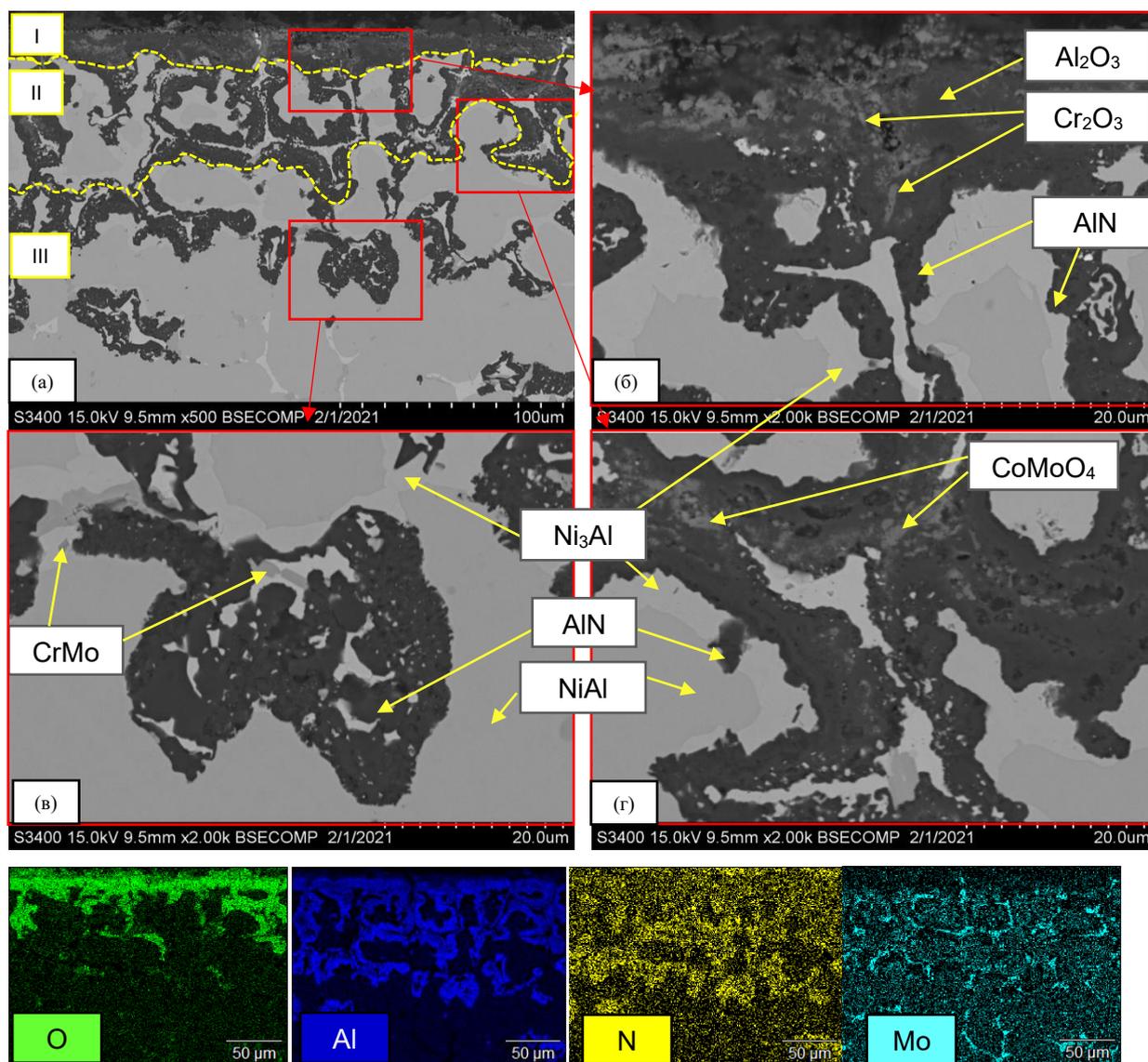


Рисунок 84 – Микроструктура (а), выделенные области анализа (б–д) и карта распределения элементов окисленного слоя сплава $\text{base}+2,5\%\text{Mo}$

Характерным отличием сплава $\text{base}+15\%\text{Mo}$ является проникновение кислорода и азота на глубину до 340 ± 10 мкм (Рисунок 83). На рисунке 85 можно идентифицировать появление большего количества областей оксидных и нитридных составляющих. Кроме того, выгорание молибдена в виде субоксидов влияет на толщину поверхностного оксидного слоя (I), который составляет 20 ± 5 мкм для сплава $\text{base}+2,5\%\text{Mo}$ и 130 ± 5 мкм для

сплава base+15%Mo. Отличительной особенностью кинетики окисления последнего является более интенсивное торможение роста пленки с течением времени по логарифмическому закону. Окисление начинается с высокой скоростью, но ее величина быстро уменьшается и далее контролируется процессом переноса электронов через оксидную пленку.

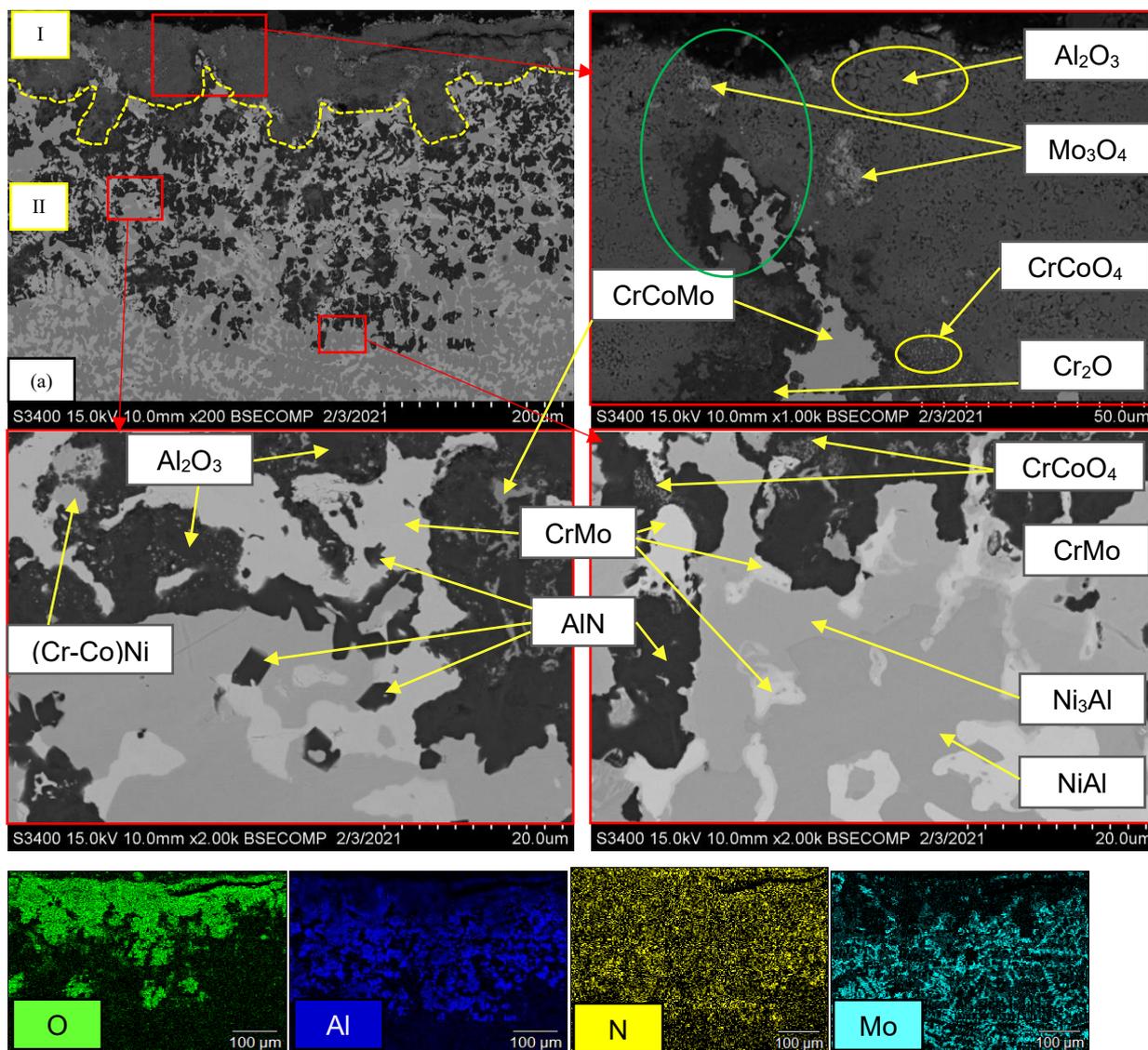


Рисунок 85 – Микроструктура (а), области анализа (б-г) и карта распределения элементов окисленного слоя сплава base+15%Mo

На рисунке 86 приведены характерные микроструктуры переходного слоя MeO–Me сплава base+2,5%Ta. В ходе анализа кинетических кривых высокотемпературного окисления установлено, что модифицирование танталом вносит положительный результат, замедляя скорость окисления.

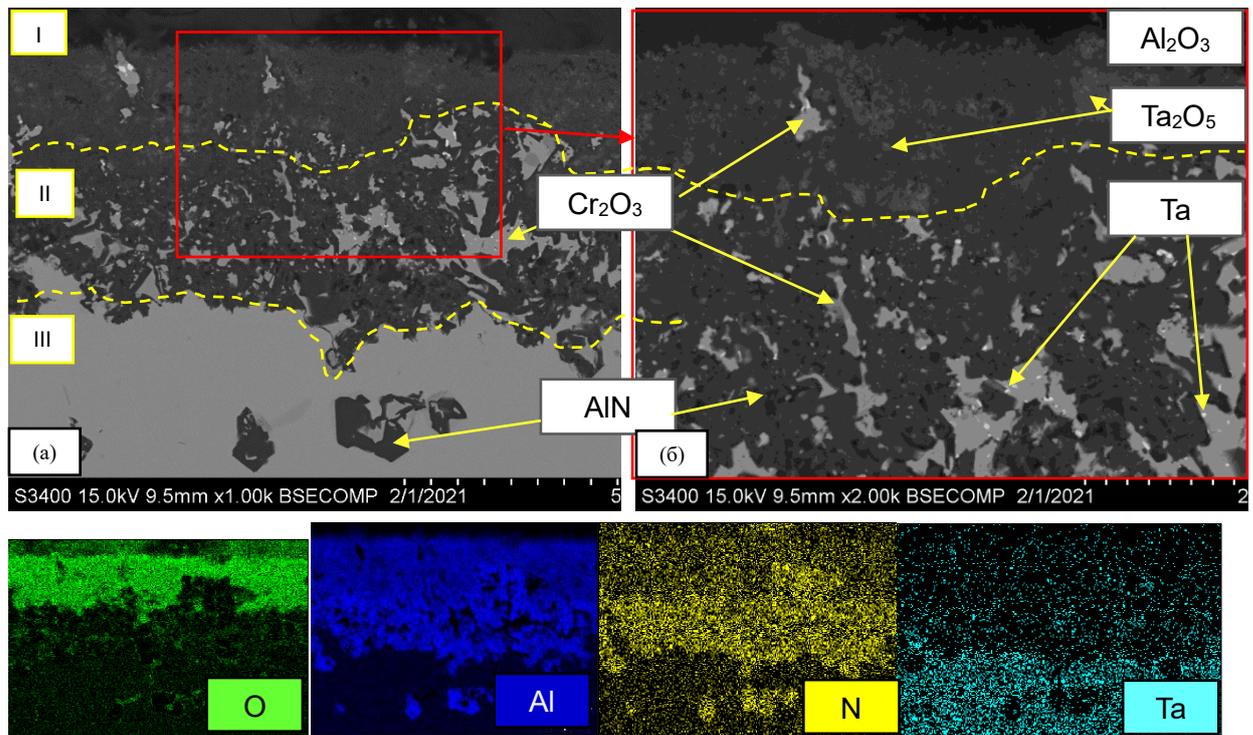


Рисунок 86 – Микроструктура (а), области анализа (б–г) и карта распределения элементов окисленного слоя сплава base+2,5%Ta

Распределение кислорода и азота в окисленном слое можно условно разделить на три подслоя: *I* – сплошная оксидная пленка из Al_2O_3 с включениями Ta_2O_5 , Cr_2O_3 и незначительного количества AlN ; *II* – оксиды с преимущественным содержанием AlN ; *III* – металлический слой с включениями нитрида и без оксидов.

Тантал, находящийся в межзеренном пространстве, окисляется до Ta_2O_5 . По сравнению с Mo-содержащей системой обеднения β -фазы до Ni_3Al не происходит. При детальном исследовании структуры Ta-содержащего сплава было установлено концентрационное смещение хрома, растворенного в твердом растворе β -фазы, к границам зерен. Таким образом, в первую очередь хром взаимодействует с кислородом, образуя летучий оксид. Именно за счет этих двух отличительных особенностей происходит снижение скорости окисления.

На рисунке 87 представлены микроструктуры окисленного слоя сплава base+0,5%Zr. Данная система легирования показала наилучший результат в серии экспериментов (Рисунок 80 а). РЭМ-изображения поперечного сечения окисленного сплава base+0,5%Zr представлены на рисунках 87 и 88. Толщина окисленного слоя составила 10 ± 5 мкм, что на порядок меньше, чем в остальных образцах. На рисунке 87 а можно идентифицировать характерный для всех образцов слой Al_2O_3 с включениями хромокобальтовых оксидных фаз. Белые светлые точки, распределенные по всему окисленному слою, соответствуют фазе

ZrO₂. В основном слое на основе Al₂O₃ присутствуют наноразмерные образования ZrO₂ (Рисунки 87 в и 88).

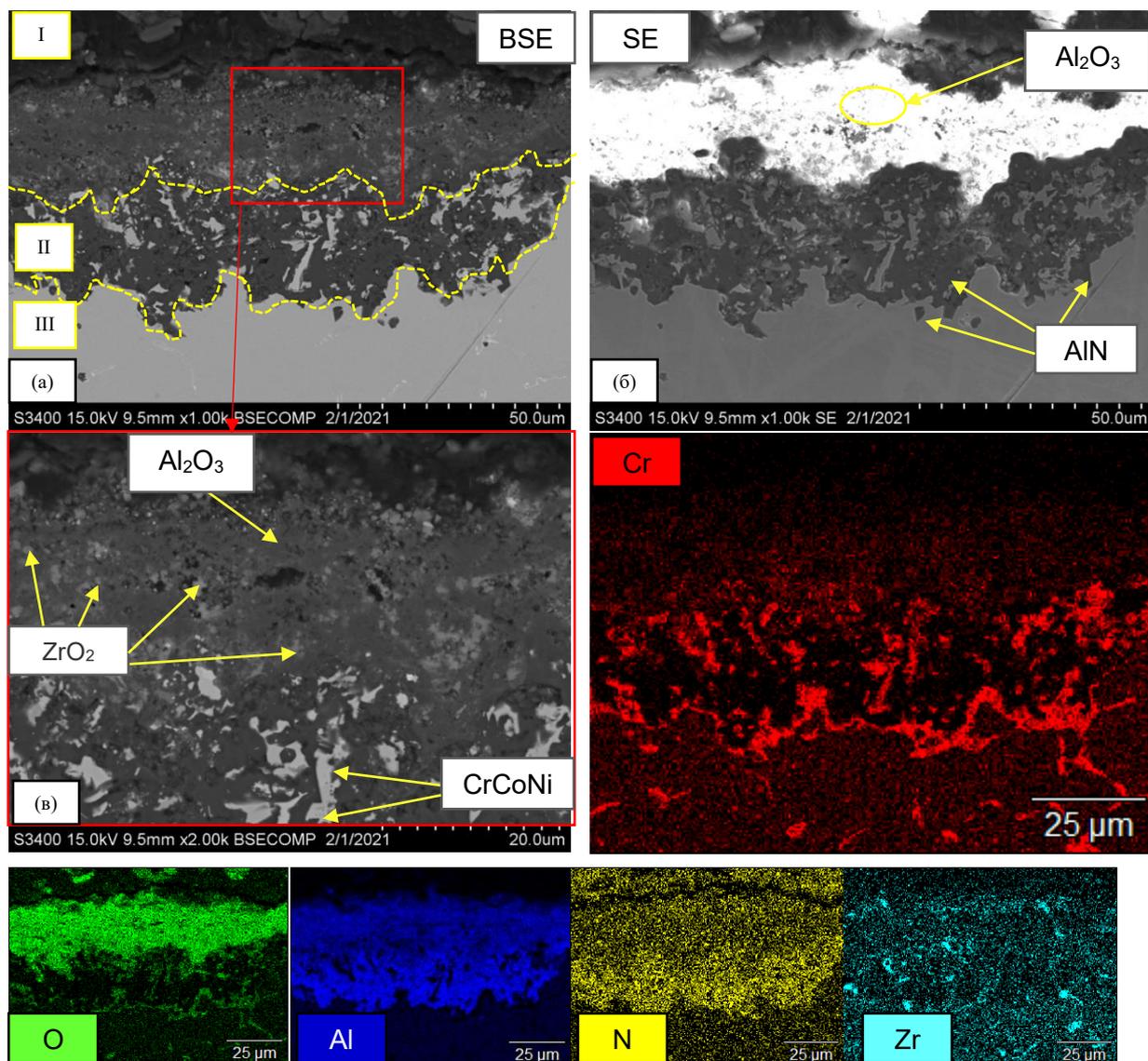


Рисунок 87 – Микроструктура (а), области анализа (б–д) и карта распределения элементов окисленного слоя сплава base+0,5%Zr

Из анализа рисунка 88 видно, что под слоем Al₂O₃ + ZrO₂ находится тонкая сплошная пленка Cr₂O₃, характерная для данной системы легирования. Предположительно верхний оксидный слой Al₂O₃ + ZrO₂ тормозит процесс внешней диффузии кислорода и азота, а также блокирует возгонку летучего оксида хрома Cr₂O₃. Таким образом он постепенно формирует плотный слой по всей переходной поверхности Me–MeO, образуя второй сплошной барьерный оксидный слой.

Оксидный слой сплава base+0,5%Zr после испытаний на жаростойкость выбрали для анализа методами ПЭМ ВР и дифракции электронного луча на микроскопе JEM-2100 («Jeol», Япония). На рисунке 89 представлено изображение структуры сплава и

образовавшегося оксидного слоя, а также карта распределения основных элементов в слое. Между матричным слоем NiAl и внешним оксидным слоем расположена прослойка фазы Ni₃Al с равномерно распределенными включениями Co, Cr и Cr₂O₃. Верхний оксидный слой состоит из Al₂O₃ с включениями ZrO₂ (темно-серые области), что подтверждает результаты ЭДС-анализа (Рисунок 90, спектры 1, 3, 4). Исходя из количественного соотношения основных компонентов в области спектра 2 (Рисунок 90) были проведены исследования фазы методом ПЭМ ВР и дифракции электронного луча. В результате установлена фаза сложного оксида Zr₅Al₃O_{0,5} (Рисунок 91).

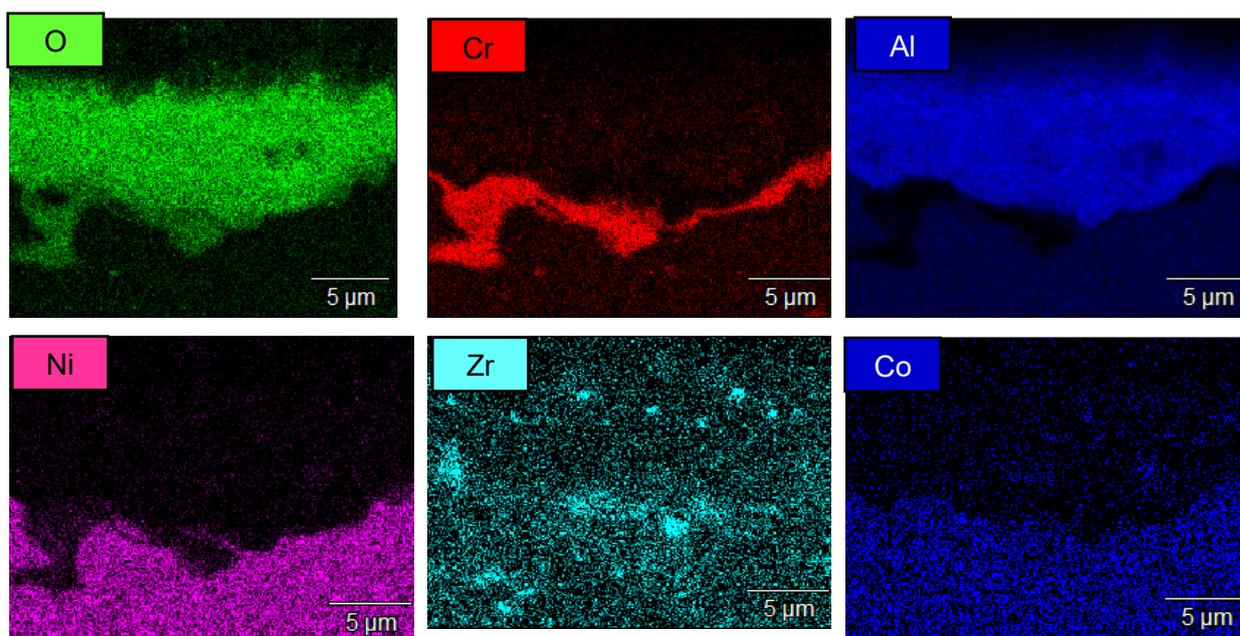
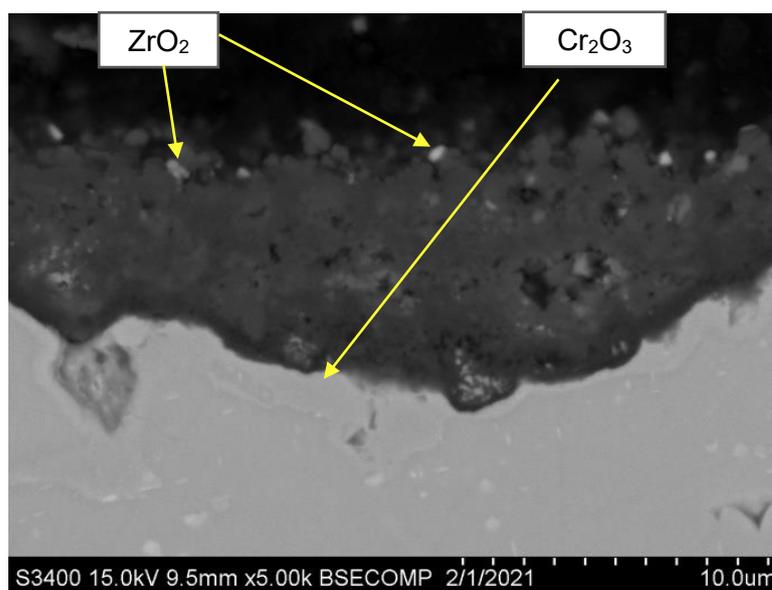


Рисунок 88 – Микроструктура и карта распределения элементов слоя MeO–Me сплава base+0,5%Zr

Фаза $Zr_5Al_3O_{0,5}$ имеет гексагональную кристаллическую решетку (пространственная группа $P6_3mc$). Рассчитанные по электронограмме с учетом индексов Миллера периоды решетки фазы $Zr_5Al_3O_{0,5}$ составляют $a = 14,153 \text{ \AA}$, $c = 5,671 \text{ \AA}$.

Таким образом, при высокотемпературном окислении образуется комплексный оксид в виде наноразмерных кристаллитов $Zr_5Al_3O_{0,5}$, импрегнированных в слой Al_2O_3 . Такое сочетание снижает каталитическую активность и положительно влияет на окислительную стойкость сплава при $t = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$.

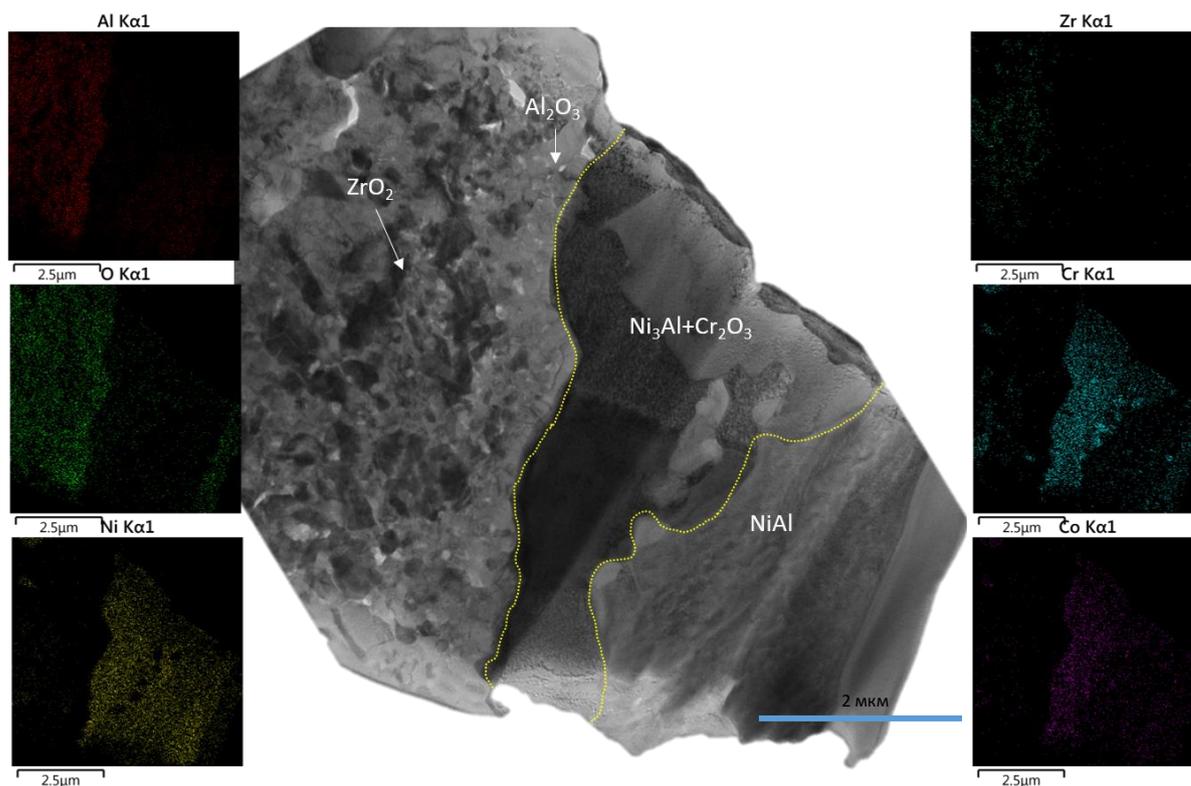
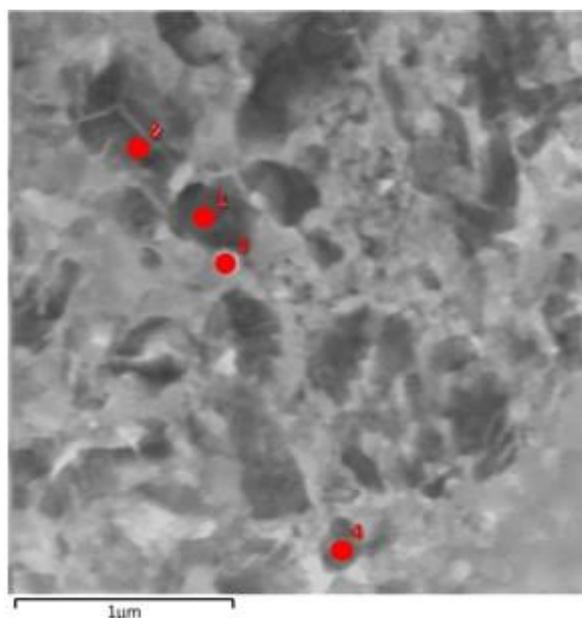


Рисунок 89 – ПЭМ-изображение структуры сплава base+0,5%Zr и образовавшегося оксидного слоя, а также карта распределения основных элементов



Спектр	O	Al	Cr	Co	Ni	Zr
1	54,65	3,93	–	–	–	41,42
2	45,28	23,69	–	–	–	31,04
3	56,35	37,55	3,91	0,46	0,78	0,95
4	58,27	3,22	–	–	–	38,51

Рисунок 90 – Химический состав (ат.%) областей пограничного оксидного слоя сплава base+0,5%Zr

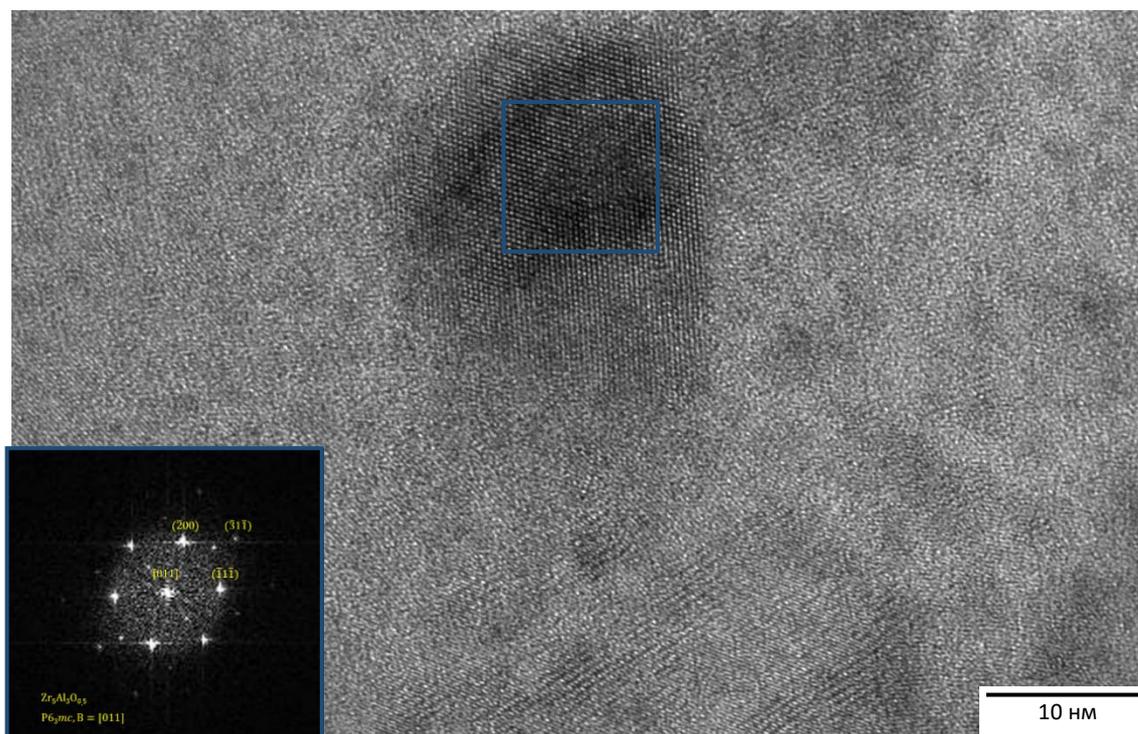


Рисунок 91 – ПЭМ-изображение фазы $Zr_5Al_3O_{0,5}$ с электронограммой вдоль оси зоны [011]

Таким образом в исследовании было определено, что легирующие элементы внедрения способствуют росту окислительной стойкости сплавов сплава base+X за счет образования дополнительных фаз. В образце, легированном танталом, в межзеренном пространстве образуется фаза Ta_2O_5 , которая снижает скорость и глубину окисления.

Образец, легированный цирконием, показал наилучший результат: степень окисления за 30 ч составила 21 г/м². Цирконийсодержащий верхний слой $Al_2O_3 + Zr_5Al_3O_{0,5}$ блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота, тем самым повышая жаростойкость.

А в сплавах с молибденом образуются летучие оксиды MoO_3 , Mo_3O_4 , $CoMoO_4$, которые разрушают целостность защитного слоя. С ростом концентрации молибдена увеличивается глубина проникновения кислорода и азота.

4.4 Нарботка порошка из слитков и оптимизация режимов их плазменной сфероидизации

В работе по наработке партии порошка из слитков сплава сплава base+15%Mo, выбор основывался на результатах исследований Раздела 4.1. Было принято решение отказаться от модифицирующей добавки Re и провести подробные исследования порошкового сплава base+15%Mo в части оптимизации свойств сферического порошка. Сферический порошок получали с применением метода плазменной сфероидизации. Подготовленный узкофракционный порошковый прекурсор обрабатывался потоком термической плазмы электродугового разряда. Исследовалось влияние трех основных параметров: мощности плазмотрона и энтальпии плазменной струи ($I = 100; 125; 150$ А); состава плазмообразующего газа; скорости подачи порошка (1,5; 3; 6; кг/ч).

По описанной в Разделах 2.9 и 2.10 технологической цепочке были получены узкофракционные порошки-прекурсоры с характерной осколочной морфологией (Рисунок 92 а). Основная доля частиц имела размер не более 30 мкм, в порошке также присутствовали относительно крупные частицы размером до 50 мкм. Важно отметить, что классифицированный порошок не содержал субмикронных частиц, резко ухудшающих технологические свойства порошка и оказывающих негативное влияние на стабильность процесса плазменной сфероидизации, приводя к избыточному испарению материала и его конденсации на поверхности крупных частиц.

На рисунке 92 б показано интегральное и дифференциальное распределение по размеру порошка base+15%Mo после механического измельчения в планетарной мельнице и последующей воздушной классификации. Размер частиц порошка-прекурсора варьировался в диапазоне 7-79 мкм. Средний диаметр частиц D_{cp} составлял 33,9 мкм. Полученный порошок имел бимодальный характер распределения частиц по размерам. Причем мода первого пика равна 17 мкм, а второго (большого) – 49 мкм. Квантили распределения D_{10} , D_{50} и D_{90} составили 12,3, 31,6 и 60,7 мкм. Доля фракции <20 мкм составляла 35 %, фракции >40 мкм – 38 %.

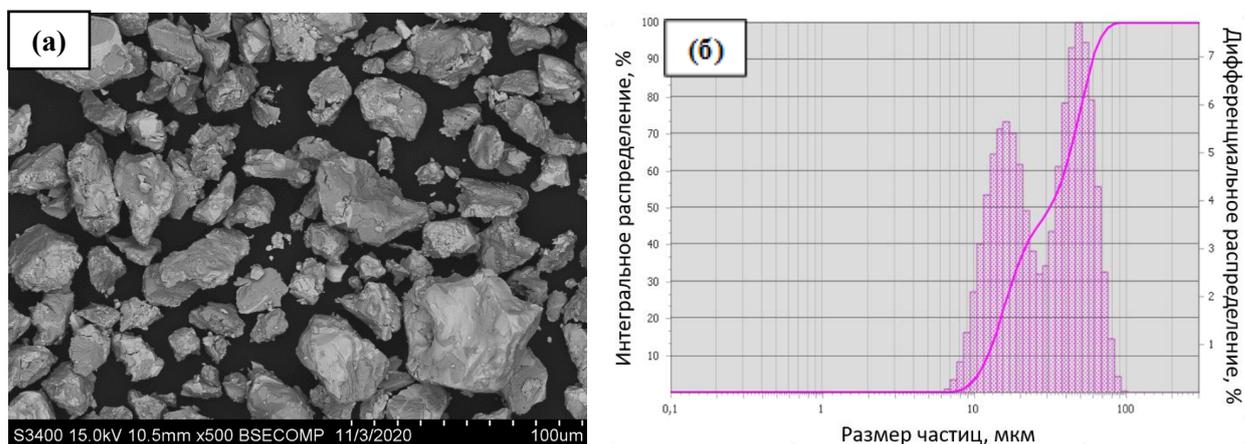


Рисунок 92 – Морфология измельченных частиц (а) и гранулометрический состав (б) сплава base+15% Мо

Сферический порошок для аддитивных СЛС машин получали по технологии с применением метода плазменной сфероидизации. В процессе плазменной обработки прекурсора происходило радикальное изменение морфологии частиц и был получен продукт с высокой степенью сфероидизации в диапазонах от 65 до 99% в зависимости от различных параметров.

Для подбора оптимального режима сфероидизации порошка была проведена серия экспериментов по оценке влияния энтальпии плазменной струи, состава плазмообразующего газа и расхода порошка-прекурсора на степень сфероидизации и интенсивность испарения порошка, с образованием конденсированных наночастиц. Исследование проводили при следующих конструктивно-технологических параметрах: мощность плазматрона $N_{пл} = 6,6 - 13,8$ кВт; плазмообразующий газ Ar и Ar+H₂; расход плазмообразующего газа составлял $V_{пг} = 2,7$ м³/ч; энтальпия потока плазмы $I_{пл} = 1,04 - 1,91$ кВтч/м³; расход порошка $V_{п} = 1,5 - 6,0$ кг/ч.

Показано, что с ростом энтальпии плазменной струи увеличивается степень сфероидизации продукта с 80 до 92 %. В зависимости от скорости расхода прекурсора возможно получение порошка со степенью сфероидизации от 65 до 99 %. При использовании водородсодержащей термической плазмы увеличивается теплопроводность в системе «газ-обрабатываемый материал». Это приводит к увеличению скорости нагрева обрабатываемых частиц и увеличению степени сфероидизации порошка до 99 %. В ходе экспериментов определена интенсивность испарения порошка в зависимости от различных параметров обработки. Количество образовавшейся в порошке нанодисперсии изменялось от 7,9 до 13,5 % масс.

При использовании аргоновой плазмы со скоростью подачи порошка 3 кг/ч и значением энтальпии потока плазмы $I_{пл} = 1,71$ кВтч/м³ был получен порошок со степенью

сфероидизации 92 % и содержанием наночастиц 10 % (Рисунок 93 а). Перед структурным анализом и измерением распределения частиц по размерам поверхность порошка была очищена от конденсированных наночастиц ультразвуковой обработкой в жидкости.

При данных параметрах процесса плазменной обработки не достигалась полная сфероидизация порошка (в диапазонах 10-20 мкм и 30-50 мкм присутствовали частицы неправильной формы). На поверхности большинства сферических частиц обнаружены включения Al_2O_3 , связанные с испарением материала, окислением алюминия и конденсации на поверхности. По данным лазерной дифракции (Рисунок 93 б) сфероидизированный порошок имел унимодальное распределение частиц в диапазоне 5 – 44 мкм. Характерные размеры составили: $D_{cp} = 18,0$ мкм; $D_{10} = 8,4$ мкм; $D_{50} = 16,4$ мкм; $D_{90} = 30,0$ мкм.

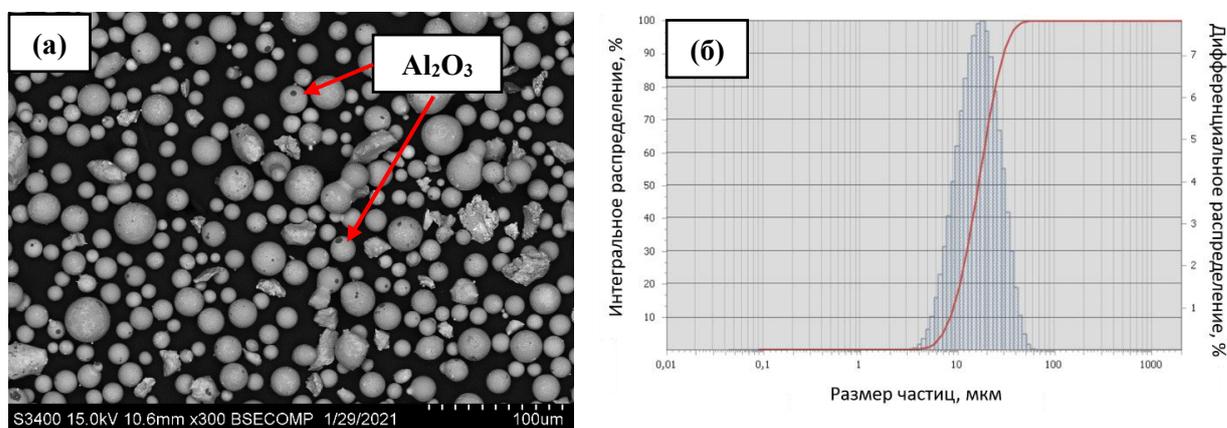


Рисунок 93 – Морфология (а) и гранулометрический состав (б) порошка сплава base+15% Мо при $I_{пл} = 1,71$ кВтч/м³, $V_{п} = 3$ кг/ч и использовании Ar в качестве плазмообразующего газа

Использование Ar- H_2 смеси в качестве плазмообразующего газа позволило повысить энтальпию потока плазмы до 1,9 кВтч/м³ и степень сфероидизации порошка до 98 % (Рисунок 94 а) в результате увеличения плотности энергии потока плазмы на единицу площади поверхности обрабатываемого материала. Однако содержание конденсированных частиц также увеличилось до 11,6 %. В результате исследования морфологии порошковых частиц было отмечено отсутствие частиц неправильной остроугольной формы и значительное уменьшение включений Al_2O_3 . Некоторые частицы характеризуются наличием сателлитов размерами от 1 мкм до 10 мкм. На рисунке 94 б показан гранулометрический состав сферических частиц при данных параметрах процесса. Рост энтальпии потока плазмы позволил сузить диапазон распределения частиц по размерам до 6 - 26 мкм. Порошок характеризуется одномодальным распределением частиц с

$D_{cp} = 13,53$ мкм. Квантили распределения составили: $D10 = 9,0$ мкм; $D50 = 13,2$ мкм и $D90 = 18,7$ мкм.

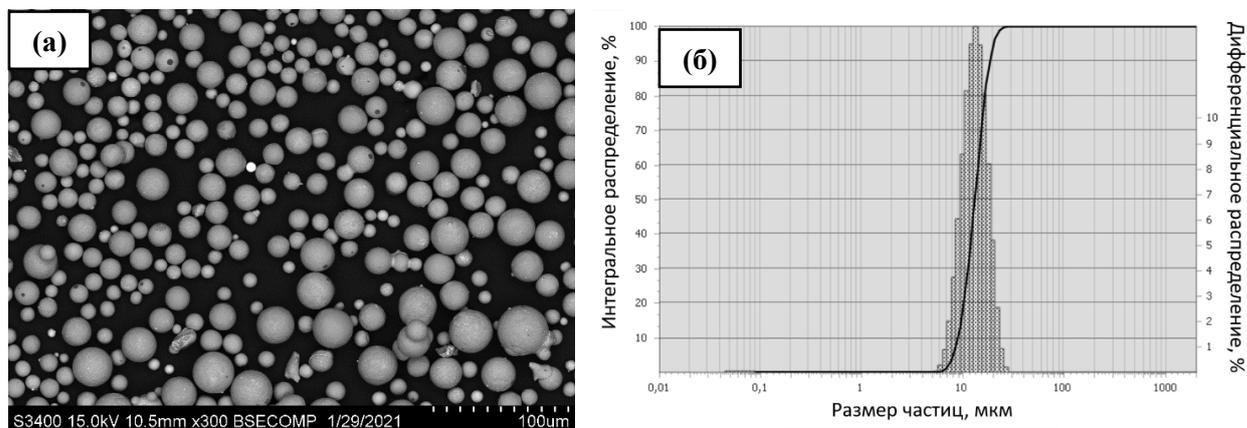


Рисунок 94 – Морфология (а) и гранулометрический состав (б) порошка сплава base+15% Мо при $I_{пл} = 1,9$ кВтч/м³, $V_{п} = 3$ кг/ч и использовании Ag+H₂ в качестве плазмообразующего газа

В результате исследований был определен наиболее эффективный режим сфероидизации порошка. Применяя оптимальные конструктивно-технологические параметры, была достигнута степень сфероидизации 95 % при содержании нанодисперсии 5%. Были определены технологические характеристики сферического порошка: текучесть – 20,5 с, насыпная плотность – 3,95 г/см³. На рисунке 95 а, б показана морфология полученного порошка сплава base+15%Мо. Частицы имеют правильную сферическую форму и практически отсутствуют включения Al₂O₃. На рисунке 95 в представлен гранулометрический состав полученного порошка. Характеристики порошка: $D_{cp} = 14,8$ мкм; $D10 = 10,5$ мкм; $D50 = 14,5$ мкм; $D90 = 19,7$ мкм. Распределение частиц унимодалное и находится в диапазоне 8 – 27 мкм.

Внешний вид, микроструктура поверхности и поперечного шлифа порошка сплава base+15% Мо после плазменной обработки показана на рисунке 96. Порошок имеет характерную дендритную структуру зерен с размером ячеек 0,2 – 3 мкм, представляющих собой пересыщенный твердый раствор легирующих элементов (Cr, Co, Mo) в NiAl матрице. В междендритном пространстве имеются непрерывные прослойки твердого раствора Cr(Mo, Co).

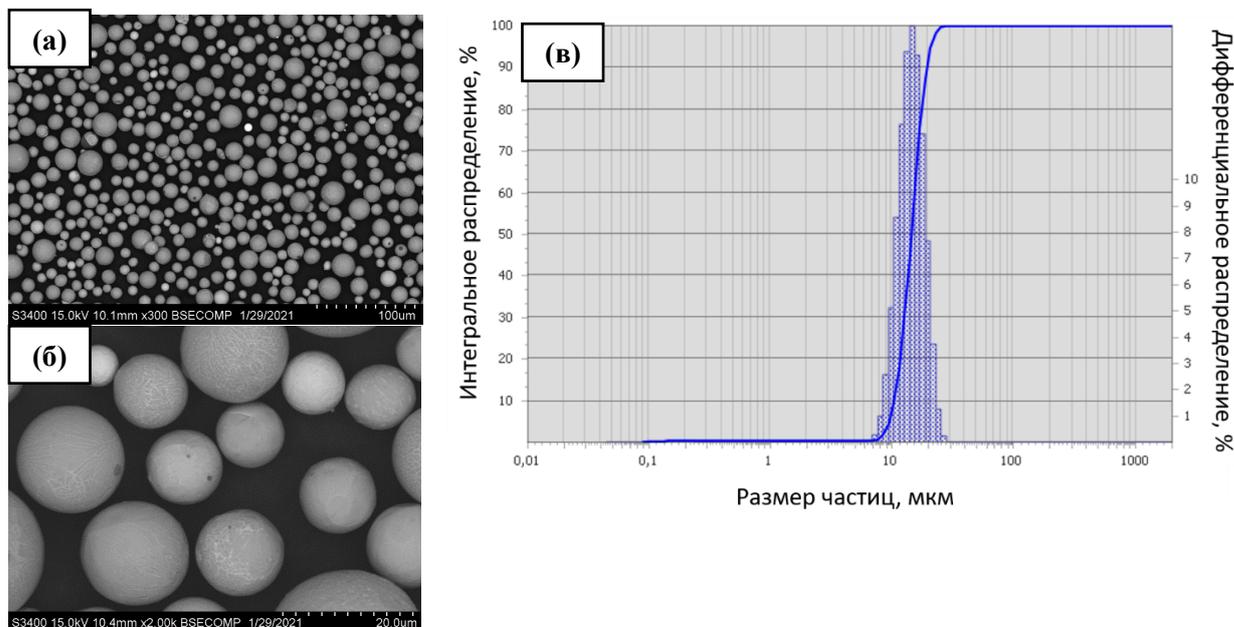
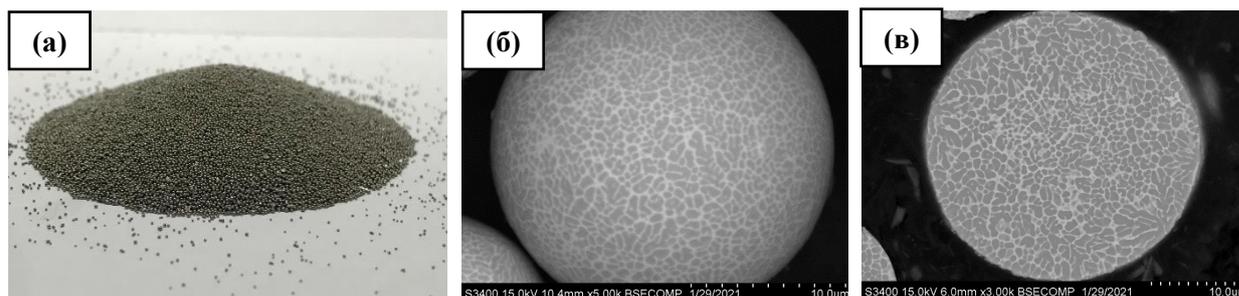


Рисунок 95 – Морфология (а, б), дифференциальное и интегральное распределение (в) сферического порошка сплава base+15% Мо полученного при эффективном режиме обработки



Рисунке 96 – Внешний вид (а), микроструктура поверхности (б) и поперечного шлифа (в) сферического порошка сплава base+15% Мо

4.5 Получение компактных образцов методом горячего изостатического прессования сферических порошков

Переход от литейных технологий изготовления аналогичных сплавов к гранульной металлургии способствует значительному росту эксплуатационных свойств за счет измельчения структуры, поэтому изучение эволюции структуры и свойств сплава base+15% Мо в состоянии ГИП являлось крайне важной задачей.

Исследование внутренней структуры ячеек NiAl методами ПЭМ позволило установить наличие выделений Cr(Mo) размером до 100 нм (рисунок 97). Эти выделения значительно более термостабильны по сравнению с (Fe, Ni) или α -Cr за счет высокого содержания в них молибдена, повышающего температуру их растворения в матричной фазе.

Поэтому выделения $\text{Cr}(\text{Mo})$ будут вносить существенный вклад в сопротивление ползучести при температурах испытаний до 900°C .

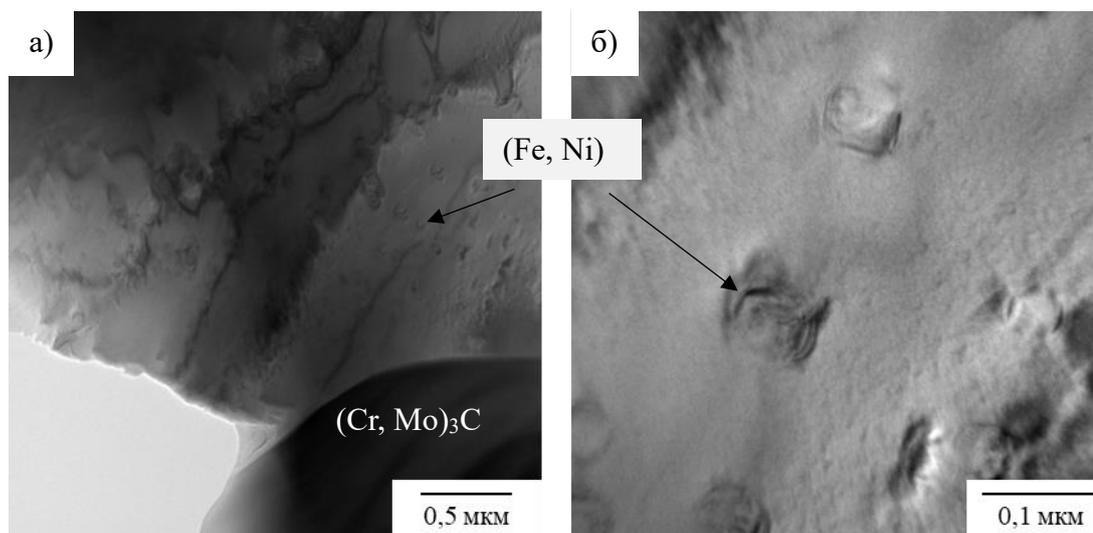


Рисунок 97 – ПЭМ микроструктуры вблизи границы интерметаллических ячейки в ГИП-образцах сплава $\text{base}+15\%\text{Mo}$

Диаграммы деформации ГИП- образцов сплава $\text{base}+15\%\text{Mo}$, из исходного и сфероидизированного в потоке термической плазмы порошков, полученные в результате испытаний на сжатие при 20, 800, 900 и 1000°C , приведены на рисунке 98 в сравнении со сплавом $\text{base}+1\%\text{Nb}+0,9\%\text{Hf}$, исследования которого приведены в Главе 5 настоящей работы. Механические свойства испытанных образцов (временное сопротивление ($\sigma_{\text{в}}$), условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$) и степень деформации(ε)) сведены в таблицу 28. Исследуемые сплавы при комнатной температуре испытаний разрушались хрупко при достижении предела временного сопротивления. Деформационное упрочнение образцов сплава $\text{base}+15\%\text{Mo}$ (Рисунок 98 а, кривые 2, 3) до напряжения разрушения не происходило. Кривые деформации сплава с 15% Mo не зависимо от морфологии порошка и имели вязкий характер разрушения, при этом механические свойства находились на одном уровне (таблица 28, образец 2, 3). Уровень механических свойствах исследуемых сплавов обусловлен высоким содержанием пластичных молибден- и хромсодержащих фаз вдоль границ ячеек, а также крупных ламелей карбидов – концентраторов напряжений, на межфазной границе которых наиболее вероятно зарождение микротрещины.

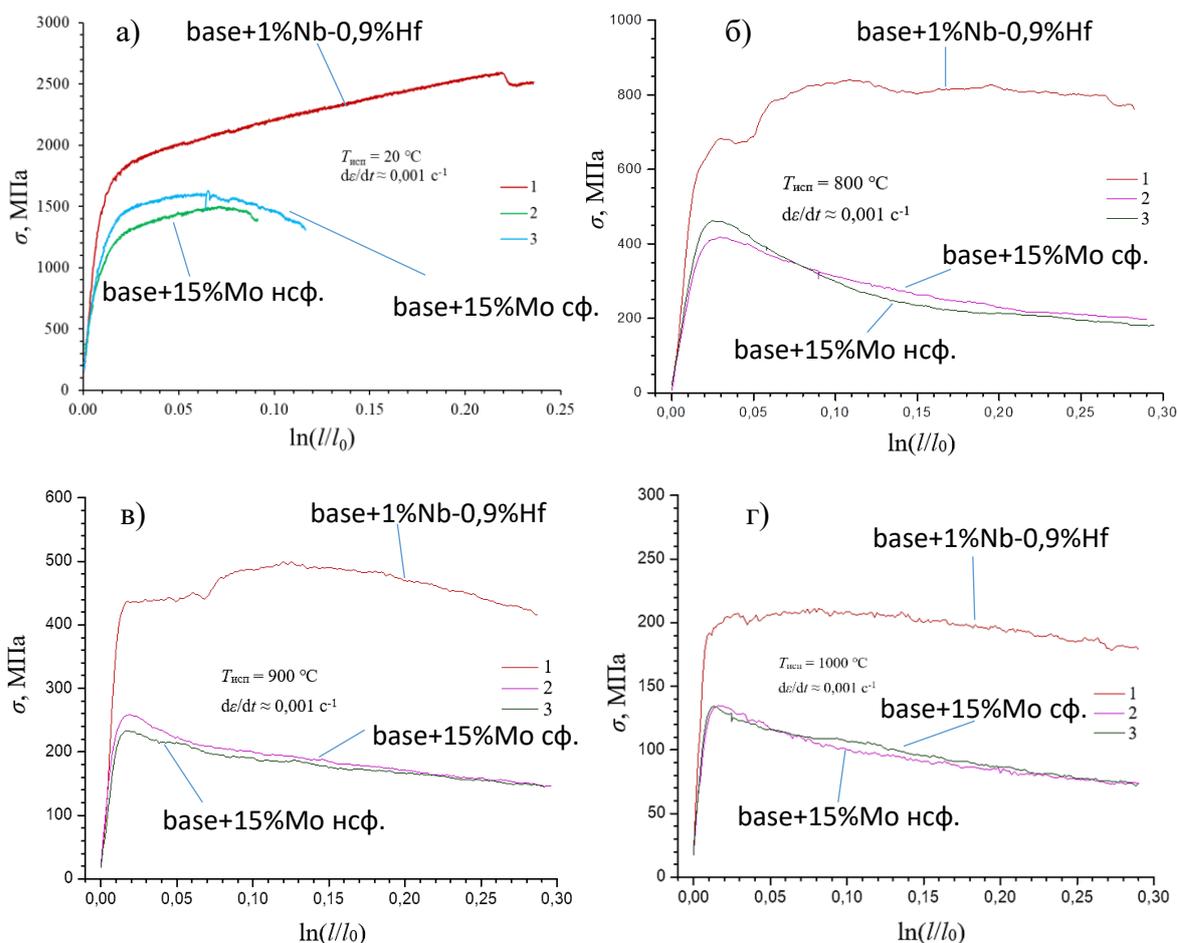


Рисунок 98 – Диаграммы сжатия ГИП- образцов из сплавов base+1%Nb-0,9%Hf и base+15%Mo при температурах: а – 20; б – 800; в – 900; г – 1000 °С

В диапазоне температур 800 - 1000 °С кривые деформации сплава с 15%Mo носят вязкий характер разрушения при достижении предела временного сопротивления (Рисунок 98 б-г, кривые 2, 3). Полученные результаты испытаний (Рисунок 98, таблица 28) показали, что по уровню термомеханических свойств на сжатие сплав base+15%Mo значительно уступает сплаву base+1%Nb+0,9%Hf ($\sigma_{0,2} = 240$ МПа при $T_{исп.} = 900^\circ\text{C}$ против 410 МПа), а морфология порошковых частиц не оказывает значительного влияния на свойства компактного материала. Это связано с отсутствием в структуре сплава base+15%Mo высокодисперсных фаз Лавеса и Гейслера, эффективно повышающих сопротивление вязкопластической деформации вследствие блокировки матричных дислокаций и замедления диффузионной ползучести Кобла на границах зерен. Поэтому для повышения свойств молибденсодержащего сплава целесообразно введение в состав микролегирующих добавок Ta, Hf и Nb, имеющих низкую растворимости в матричной фазе и выпадающих в виде упрочняющих частиц термостабильных интерметаллических фаз.

Таблица 28 – Механические свойства на сжатие сплавов base+1%Nb-0,9%Hf (образец 1) и base+15%Mo (образец 2, 3) после ГИП

Образец*	$T_{исп.}, ^\circ C$	$\sigma_B, МПа$	$\sigma_{0,2}, МПа$	$\epsilon, \%$
1	20	2590	1480	19,7
	800	847	576	21,3
	900	497	410	24,0
	1000	225	190	24,4
2	20	1489	903	6,9
	800	420	375	25,2
	900	260	240	25,2
	1000	136	123	24,8
3	20	1595	990	5,9
	800	460	446	24,4
	900	238	225	24,8
	1000	136	130	24,8

* 1, 2 – сфероидизированные порошки; 3 – исходный порошок

4.6 Оптимизация режимов СЛС и исследование свойств

Оптимизацию процесса СЛС при использовании полученных сферических порошков сплава base+15%Mo проводили в соответствии с методикой, описанной в Разделе 2.13.

Результаты исследований влияния подводимой к порошковому слою энергии ($VED = 63-189 \text{ Дж/мм}^3$) лазера на уровень остаточной пористости в компактных образцах base+15%Mo представлено на рисунке 99 в виде гистограммы. Скорость сканирования от режимов А к D изменяли в интервале 400-700 мм/с. Установлено, что характер изменения пористости от энергии лазера в данном случае носит нелинейный характер. Это обусловлено одновременным варьированием сразу двух основных параметров – скорости и интервала сканирования при постоянной мощности лазера. Кроме того, при превышении некоторого оптимального значения VED может происходить нарушение стабильности ванны расплава в результате закипания материала. Это приводит к захвату расплавом молекул аргона и увеличению пористости, а также к слишком высокому градиенту температур по оси z, деформации и/или растрескиванию компактного материала. Сокращение интервала сканирования в диапазоне от 0,12 до 0,09 мм, как правило, приводило к уменьшению пористости в образцах (режимы В6-В3) за счет перекрытия треков и более равномерного переплава порошкового слоя.

Компактные образцы с остаточной пористостью менее 0,3 % из сфероидизированных порошков base+15%Mo были получены по режиму СЛС В3 ($VED = 117 \text{ Дж/мм}^3$), соответственно. Использование мелкозернистого порошка позволяет сократить время

производства СЛС-деталей за счет увеличения скорости сканирования без ухудшения их конечных свойств.

Рисунок 100 показывает характерный 3D профиль поверхности СЛС- образца. Среднее значение Ra не превышало 17 ± 3 мкм. Твердость по Виккерсу сплава, легированного 15% Мо, в состоянии СЛС 476 ± 37 НВ. Значения твердости усреднены по структурно-фазовым составляющим сплавов.

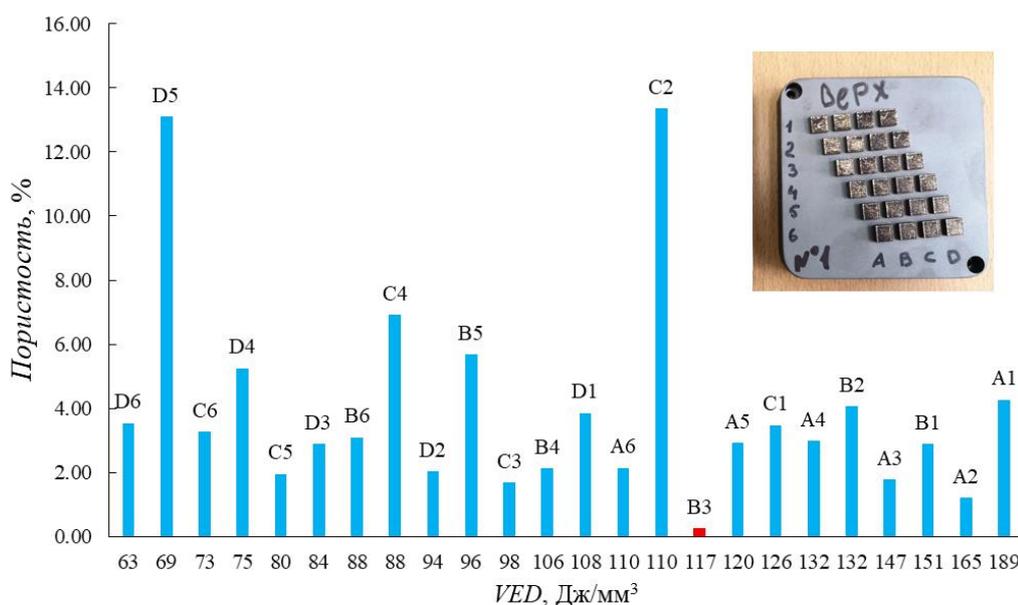


Рисунок 99 – Влияние подводимой энергии лазера при различных режимах СЛС на остаточную пористость образцов из сфероидизированного порошка

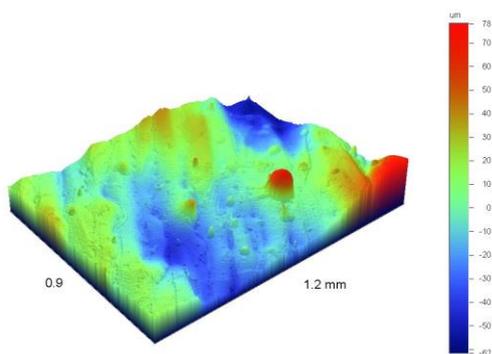


Рисунок 100 – 3D профиль поверхности СЛС-образца

Характерная микроструктура поперечного сечения СЛС- образца показана на рисунке 101. Компактные образцы обладали однородной мелкозернистой структурой. В объеме зерен NiAl выделялись дисперсные частицы (Cr, Mo) фазы, размер которых достигал нескольких микрон. В структуре исследуемых образцов были обнаружены микротрещины шириной не более 1 мкм, образованные по причине низкой пластичности сплавов на основе

моноалюминидов никеля и высоких остаточных растягивающих напряжений в направлении векторов сканирования (вдоль треков). Снизить количество дефектов структуры в виде микротрещин и пор, оптимизировать структуру и тем самым повысить уровень термомеханических свойств СЛС- деталей из исследуемых сплавов возможно путем применения газостатической постобработки.

В определенном режиме СЛС получена серия исследовательских образцов размером 18x18x13 мм, внешний вид которых показан на рисунке 102. Данные образцы предназначены для оценки влияния постобработки на структуру и термомеханическое поведение сплавов при испытаниях на глубокую осадку и ползучесть под воздействием сжимающих напряжений.

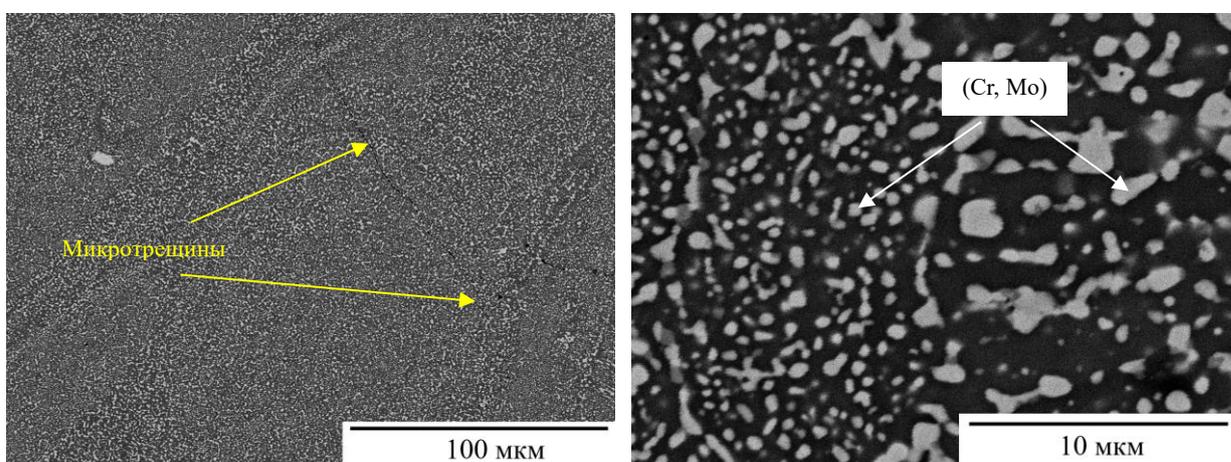


Рисунок 101 – Микроструктура СЛС-образца сплава base+15%Mo



Рисунок 102 – Внешний вид образцов размером 18x18x13 мм

Предотвратить образование поперечных микротрещин, наблюдаемых в структуре СЛС- образцов, путем оптимизации режимов синтеза не представлялось возможным по причине ограничения подогрева плиты построения аддитивной машины до 200°C, что

недостаточно для релаксации термических и усадочных напряжений до значений ниже предела прочности материала. Поэтому практическое применение таких материалов требует устранения микротрещин путем диффузионного залечивания. С этой целью СЛС-образцы подвергали постобработке методом ГИП. Выбор рабочей температуры обуславливался необходимостью повышения диффузионной подвижности всех элементов для залечивания микротрещин, а также образованием новых магистральных трещин под действием остаточных напряжений при более низкой температуре ГИП, вероятно, накапливаемых из-за разницы в теплофизических свойствах между зернами β -фазы и $(Cr, Mo)_3C$ и сохраняющихся по причине постепенного сброса давления и температуры.

Микроструктура сплава в состоянии СЛС+ГИП представлена на рисунке 103. Показано, что выбранный режим ГИП позволяет устранить поперечные микротрещины, образованные во время лазерного сплавления порошковых слоев на плите построения.

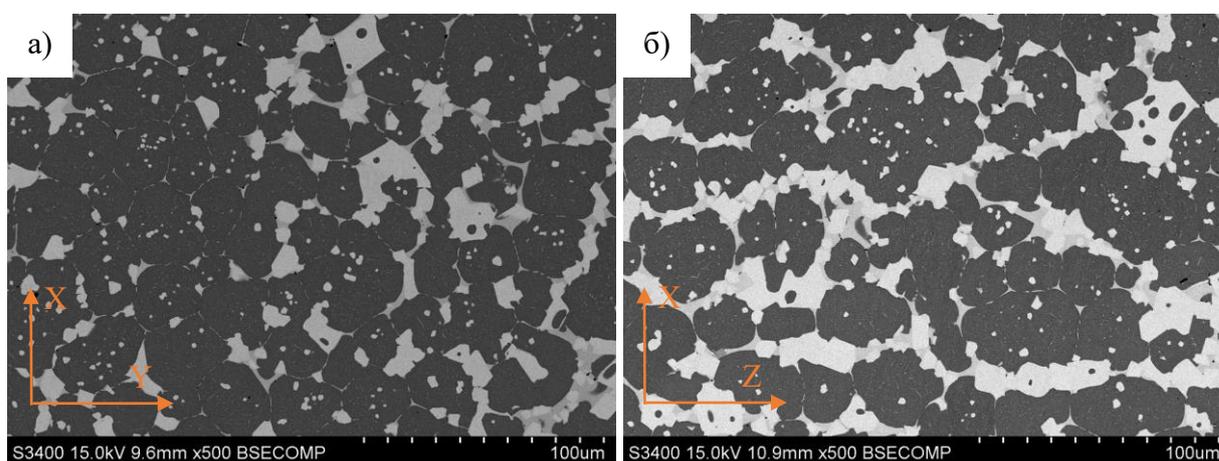


Рисунок 103 – Микроструктура СЛС- образцов сплава base+15%Mo в состоянии ГИП+ТО

Исследуемые образцы молибденсодержащего сплава имели ячеистую структуру с дискретными прослойками вырожденной эвтектики $Cr(Fe, Mo)$ вдоль границ и скоплений крупных карбидов $(Cr, Mo)_3C$ (Рисунок 103 а, б). Средний размер карбидов составлял около 20 мкм при размере ячеек матричной фазы 20-40 мкм. Укрупнение структуры синтезированного материала при газостатической постобработке произошло в результате собирательной рекристаллизации отдельных структурно-фазовых составляющих и преимущественным выделением карбидной сетки вдоль направления построения (ось Z), что показывает рисунок 103 б. Преимущественная ориентация карбидов может быть связана с их формированием в поперечных микротрещинах в результате растворения в наиболее легкоплавком компоненте – вырожденной эвтектике при 1350 °С с последующим заполнением микротрещин и выделением избыточных карбидов во время охлаждения садки.

Для изучения механизмов твердорастворных превращений сплава base+15%Mo в состоянии СЛС+ГИП и определения оптимальной температуры старения были проведены in-situ ПЭМ исследования эволюции структуры в интервале температур 20-900 °С. In-situ исследования механизмов зародышеобразования и роста упрочняющих выделений второй фазы методами ПЭМ ВР и дифракции электронов проводили в держателе фольг Gatan 652 Heating In-Situ Holder (Gatan, Inc., USA). Съемку структуры вели во время изотермических выдержек на температурах: 25, 400, 600, 700, 800 и 900 °С в течение 15-20 мин. Нагрев фольги осуществляли со скоростью 100 °С/мин.

In-situ исследование сплавов проводили в зернах NiAl, ориентированных вдоль оси зоны $[\bar{1}11]$. Результаты исследований (Рисунок 104) позволили установить основной механизм формирования упрочняющих выделений (Cr, Mo), а также оптимальную температуру старения разработанного сплава.

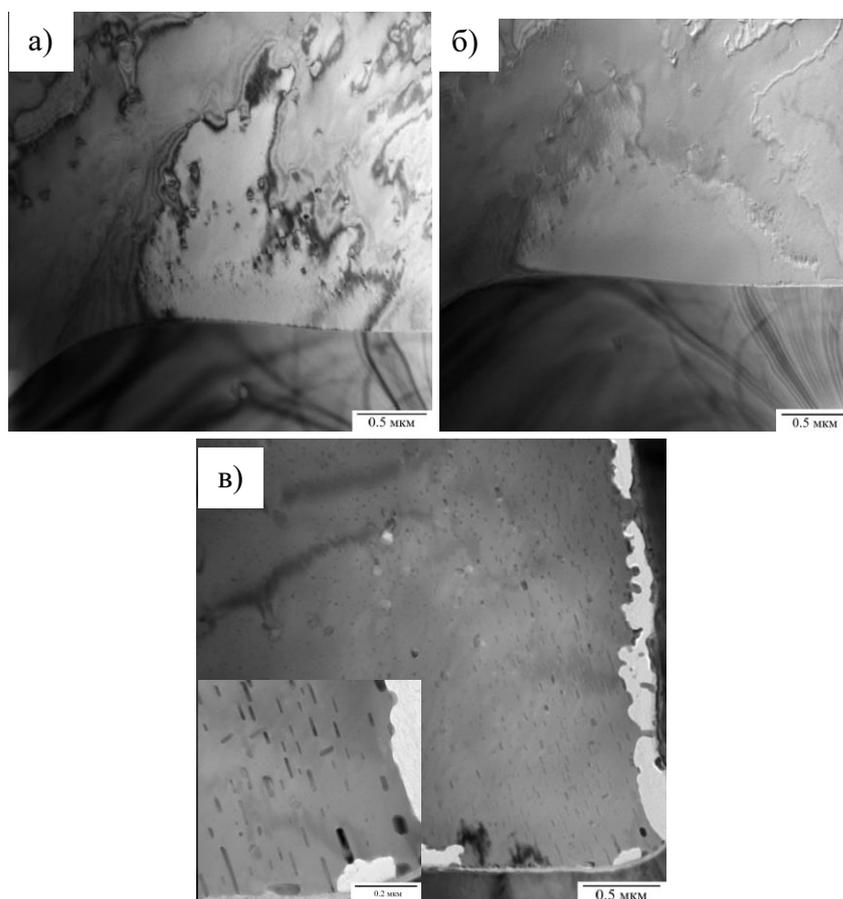


Рисунок 104 – In-situ твердорастворные превращения в структуре сплава base+15%Mo после СЛС+ГИП при нагреве в колонне ПЭМ ВР: а – 400 °С; б – 700 °С; в - 900 °С

Рисунок 104 показывает твердорастворные превращения, протекающие в молибденсодержащем сплаве при нагреве до 900 °С. Изменений структуры сплава в диапазоне температур нагрева фольг 25-600 °С не наблюдалось, поэтому на рисунке 104

приведены ПЭМ изображения структуры при промежуточной температуре – 400 °С. Отличительной особенностью исходной структуры ячеек NiAl в молибденсодержащем сплаве являлось наличие высокодисперсных выделений (Cr, Mo) размером около 80 нм (Рисунок 104 а). Характерный деформационный контраст Эш-Брауна в сечении наблюдаемых выделений указывает на их когерентность матричной фазе.

В интервале температур 600-700 °С образования предвыделений (Cr, Mo) в сплаве 15% Mo не наблюдалось, что объясняется малой диффузионной подвижностью атомов молибдена и преимущественным взаимодействием хрома и молибдена с образованием фазы типа $(Cr, Mo)_3C$ и $(Mo_{0.8}Cr_{0.2})_xBy$ (Рисунок 104 б).

При температуре нагрева фольги – 800 °С происходило зарождение предвыделений, которые при 900 °С преобразовались в вытянутые вдоль направления $\langle 110 \rangle$ NiAl частицы (Cr, Mo) размером до 200 нм в длину и 40 нм в ширину (Рисунок 104 в). Высокая численная плотность этих выделений обеспечит увеличение сопротивления пластической деформации синтезированного материала.

Результаты ПЭМ ВР исследований кристаллической структуры высокодисперсных (Cr, Mo) в зернах исследуемого сплава подтвердили их когерентность матричной фазе (Рисунке 105). Атомно-кристаллическую структуру выделений (Cr, Mo) внутри ячеек исследовали при ориентации фольги вдоль направления $[001]$ NiAl (Рисунок 105). Установлено полное сопряжение атомных плоскостей $\{200\}$ и $\{110\}$ на межфазной границе NiAl-(Cr, Mo), что подтверждает когерентность выделений. Упругие поля когерентных деформаций кристаллической решетки матрицы вокруг выделений (Cr, Mo) будут препятствовать скольжению матричных дислокаций, что обеспечит рост энергии активации ползучести и термомеханических свойств.

Из результатов in-situ исследований твердорастворных превращений следует, что старение целесообразно проводить при температуре изотермической выдержки – 900 °С, когда в объеме зерен формируются когерентные выделения избыточных фаз (Cr, Mo), повышающих механические свойства.

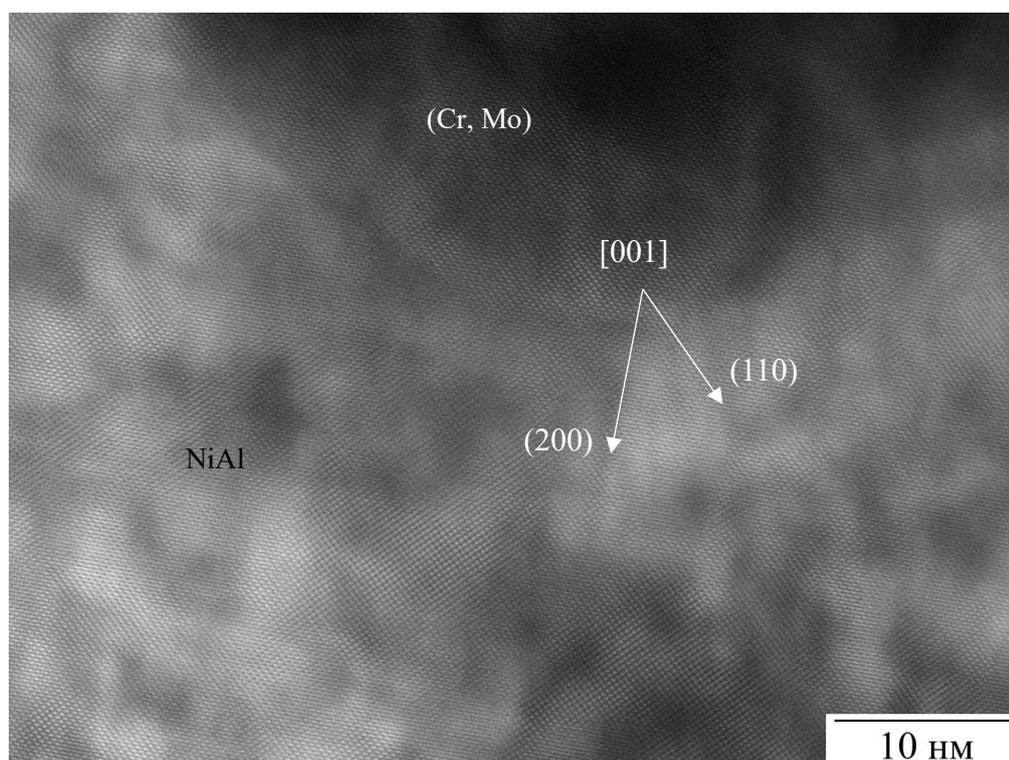


Рисунок 105 – ПЭМ изображение когерентных выделений после нагрева фольг до 900 °С

Для достижение наиболее высоких эксплуатационных свойств ответственных деталей рекомендована комплексная постобработка ГИП+ТО

Для изучения изменений структурных параметров фазового взаимодействия в сплаве base+15%Mo после СЛС+ГИП+ТО на атомно-кристаллическом уровне провели ПЭМ ВР исследования ультратонких фольг (Рисунок 106).

Рисунок 106 а, б показывает структуру сплава с 15% Мо вблизи межфазных границ NiAl / Cr₃Mo₃C и (Mo_{0.8} Cr_{0.2})_xV_y / Cr₃Mo₃C. Исследуемый материал имел аналогичную ГИП-образцам структуру. Термообработка сплава способствовала дисперсионному твердению за счет выделения внутри ячеек NiAl наноразмерных (<215 нм) частиц избыточной (Cr, Mo) фазы (Рисунок 106 в). Образование карбидов Cr₃Mo₃C в структуре синтезированного материала после комбинированной постобработки по схеме ГИП+ТО подтверждает ПЭМ ВР изображение их атомно-кристаллической структуры вдоль оси зоны [1̄12]. Расчетный период ГЦК решетки карбида составил $a = 11,48 \text{ \AA}$. Отличительной особенностью фазового взаимодействия в сплаве с 15% Мо в состоянии СЛС+ГИП+ТО являлось формирование когерентных межфазных границ между боридом (Mo_{0.8} Cr_{0.2})_xV_y и карбидом Cr₃Mo₃C (Рисунок 106 г). Наличие субмикронных частиц боридов (Mo_{0.8} Cr_{0.2})_xV_y с параметрами решетки $a = 6,05 \text{ \AA}$ и $c = 6,48 \text{ \AA}$ когерентных карбиду подтверждено полным сопряжением их атомных плоскостей на межфазной границе, что показывает ПЭМ ВР изображение атомно-кристаллической структуры в направлении [011̄] гексагональной фазы.

Когерентная связь кристаллических решеток рассматриваемых фаз, предположительно, окажет положительное влияние на механические свойства материала за-счет роста прочности межфазных границ.

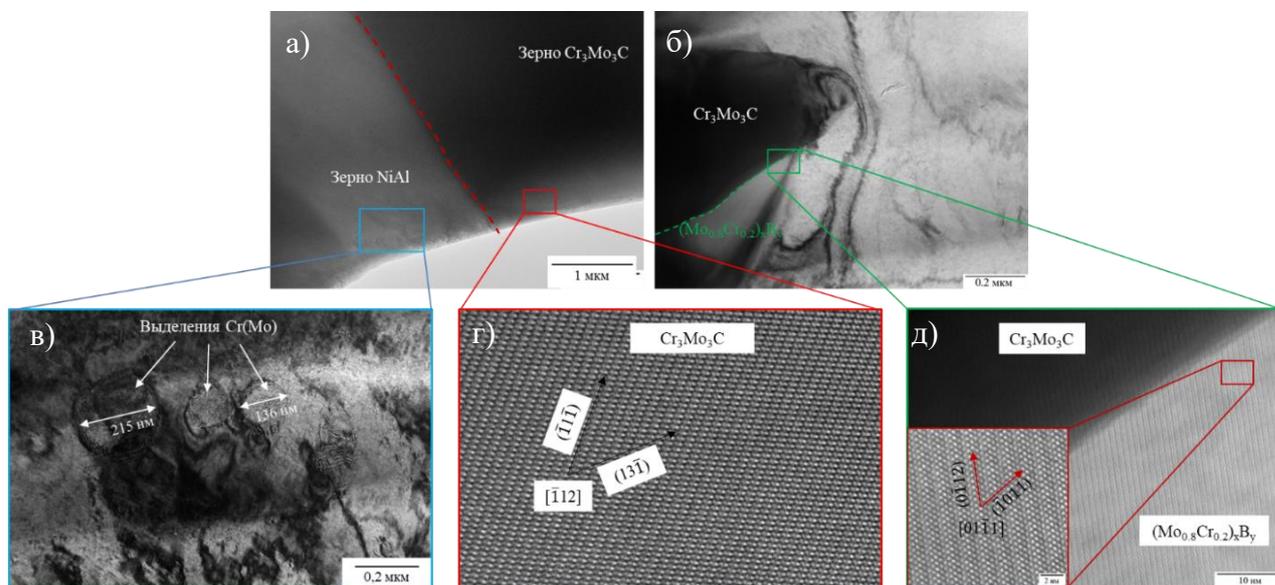


Рисунок 106 – Особенности структуры сплава base+15%Мо после СЛС+ГИП+ТО: а, б – ПЭМ границ раздела NiAl и Мо-содержащих фаз; в – ПЭМ внутренней структуры зерна NiAl; г – атомно-кристаллическая структура $\text{Cr}_3\text{Mo}_3\text{C}$ вдоль оси зоны $[\bar{1}12]$; д – атомно-кристаллическая структура $\text{Cr}_3\text{Mo}_3\text{C} / (\text{Mo}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_x\text{B}_y$ вдоль оси зоны $[01\bar{1}1]$

Учитывая сопоставимый размер и одинаковую долю структурно-фазовых составляющих в образцах сплава base+15%Мо после ГИП и СЛС+ГИП+ТО значимых изменений в свойствах материала при переходе к аддитивной технологии изготовления изделий не ожидается.

Механические свойства сплава с 15% Мо в состоянии СЛС+ГИП+ТО при температурах испытаний 20, 800, 900 и 1000 °С оценивали по диаграммам «истинное напряжение сжатия (σ) – логарифмическая деформация ($\ln(\epsilon)$)», представленным на рисунке 107. Нагружение образцов проводили со скоростью деформирования ($d\epsilon/dt$) $\sim 0,001 \text{ c}^{-1}$. Результаты испытаний сведены в таблицу 29. При комнатной температуре испытаний кривая сжатия исследуемого сплава имела характерный участок деформационного упрочнения вплоть до напряжения разрушения, соответствующего пределу временного сопротивления (Рисунок 107 а). СЛС-образцы после ГИП+ТО показали рост временного сопротивления на 55,6% (до 2318 МПа) и на 7,8 % (до 960 МПа) условного предела текучести относительно ГИП- образцов (Таблица 29). Изменение в механических свойствах стало следствием выделения когерентных высокодисперсных частиц избыточной (Cr, Mo) фазы, а

также формирование более прочных когерентных межфазных границ между карбидными зернами и боридами.

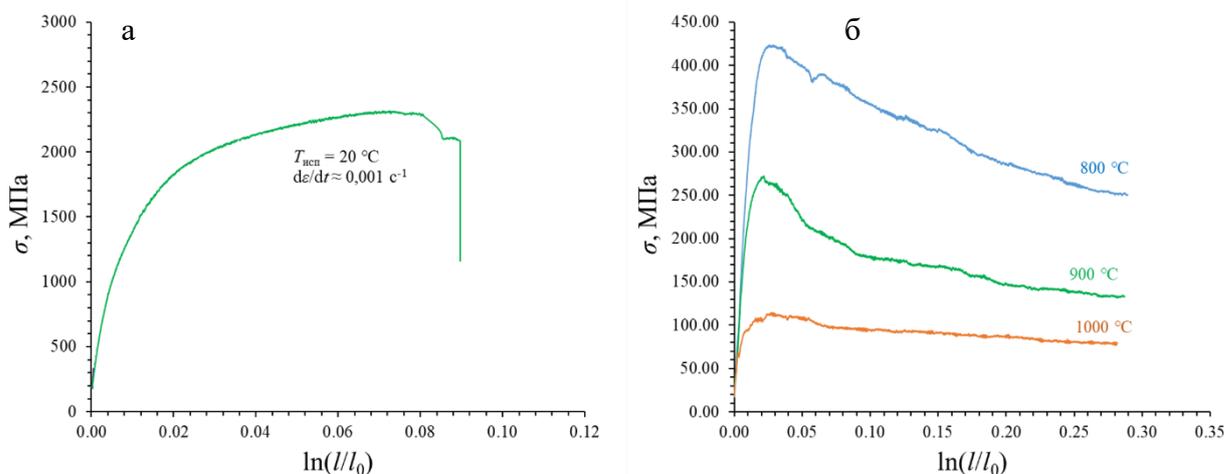


Рисунок 107 – Диаграммы сжатия сплава base+15%Mo в состоянии СЛС+ГИП+ТО при температуре испытания 20 °С (а) и при температурах испытаний 800, 900 и 1000 °С (б)

Исследуемый синтезированный сплав имел вязкий характер разрушения при достижении предела временного сопротивления в диапазоне температур испытаний 800-1000 °С (Рисунок 179 б) и уровень механических свойств (Таблица 32) аналогичный выше рассмотренным ГИП-образцам с учетом погрешности метода испытаний. Это объясняется результатами проведенных структурных исследований, которые показали, что молибденсодержащий сплав в состояниях СЛС+ГИП+ТО и ГИП имеет одинаковую структуру.

Таблица 29 – Механические свойства на сжатие сплава с 15% Мо в состоянии СЛС+ГИП+ТО

$T_{\text{исп.}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\sigma_{0.2}, \text{МПа}$	$\varepsilon, \%$
20	2318	970	7,0
800	424	380	28,0
900	272	250	28,0
1000	115	90	28,0

СЛС-образцы после комбинированной постобработки по схеме ГИП+ТО проведены ПЭМ исследования тонких фольг, изготовленных из деформированной (центральной) зоны образцов после испытаний на сжатие при 900 °С со скоростью деформирования 0,001 с⁻¹. Результаты структурных исследований горячедеформированного образца приведены на рисунке 108. Внутри зерен матричной фазы деформированных образцов наблюдалась высокая плотность краевых дислокаций, скопление которых блокировали поля упругих напряжений вокруг высокодисперсных выделений избыточных фаз (Cr, Mo) (Рисунок 108).

Субмикронные карбиды $\text{Cr}_3\text{Mo}_3\text{C}$ обнаруженные внутри ячеек сплава упрочняли сплав, о чем свидетельствует сетка дислокаций вдоль их межфазной границы (Рисунок 108 в). Однако вклад карбидов в упрочнение матрицы незначителен по причине их низкой численной плотности, а само образование карбидов субмикронного размера внутри ячеек NiAl нежелательно из-за скопления дислокаций на их границах, способствующих концентрации высоких внутренних напряжений в локальной зоне деформации и зарождению микротрещин.

Поток дислокаций внутри зерен NiAl при растяжении преимущественно наблюдался вдоль атомных плоскостей $\{110\}$, что показывает рисунок 108 г. Поля упругих напряжений кристаллической решетки на межфазной границе с когерентными выделениями (Cr, Mo) размером порядка 20 нм эффективно противодействовали полям упругих напряжений вокруг ядер дислокаций, препятствуя их скольжению, что при механических испытаниях объемных образцов выражается в деформационном упрочнении материала.

Атомно-кристаллическая структура матричной фазы NiAl в исследуемом сплаве характеризовалась высокой плотностью дефектов в виде чередующихся полос с темным и светлым контрастом, преимущественно ориентированных в направлении $\langle 110 \rangle$ NiAl, как показано на рисунке 108 г. Вязкопластическая деформация сплавов в состоянии СЛС+ГИП+ТО происходит по механизму скольжения дислокаций.

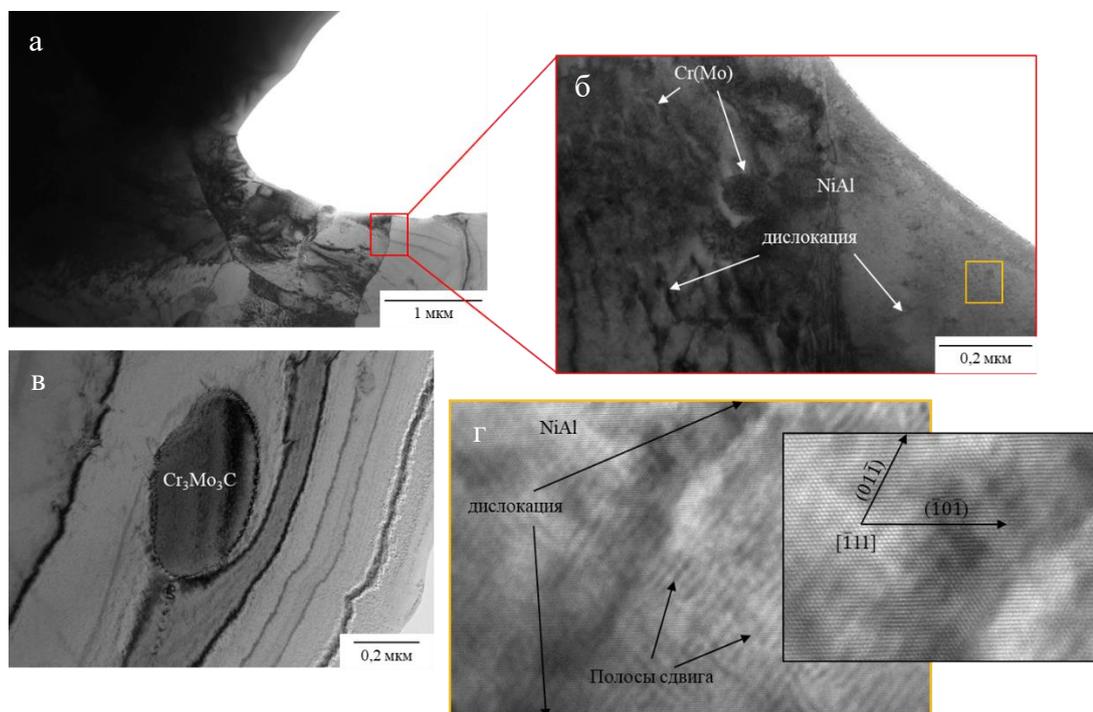


Рисунок 108 – Структура сплава base+15%Mo в состоянии СЛС+ГИП+ТО после испытаний на глубокую осадку при 900 °С

4.7 Выводы по главе 4

1) Исследовано влияние легирующих добавок (La, Mo, Zr, Ta, Re) на процесс горения и состав, структуру, свойства литых продуктов синтеза, полученных по технологии центробежной СВС-металлургии. В сплавах с молибденом и рением формируется ячеистая эвтектическая структура, а при концентрации молибдена 15% получена пластичная матрица с уровнем прочности: $\sigma_B = 1604 \pm 80$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1520 \pm 80$ МПа, $\varepsilon_{ПД} = 0,79\%$. Термическая обработка при $T = 1250$ °С, $t = 180$ мин увеличила характеристики прочности до значений: $\sigma_B = 1800 \pm 80$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1670 \pm 80$ МПа, $\varepsilon_{ПД} = 1,58\%$, что обусловлено выделениями фазы Cr(Mo) размером 150-400 нм на границах зерен β -фазы и размером 20 нм в теле дендритных ячеек.

2) Разработан сплав base+15%Mo, характеризующийся иерархической трехуровневой структурой: 1-й уровень образуют дендритные зерна β -NiAl с прослойками молибденсодержащих фаз $(Ni, Co, Cr)_3Mo_3C$ и $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xV_y$ и с размером ячеек до 50 мкм; 2-й – упрочняющие субмикронные выделения фазы (Cr,Mo), распределенные вдоль границ зерен; 3-й – когерентные нановыделения фазы (Cr,Mo) размером 10-40 нм в теле дендритов β -фазы. Наличие когерентных межфазных границ раздела зерен $(Mo_{0,8}Cr_{0,2})_xV_y$ и Cr_3Mo_3C обеспечило повышенный уровень прочности сплава в состоянии СЛС+ГИП+ТО: $\sigma_B = 2318$ МПа, $\sigma_{0,2} = 970$ МПа, $\varepsilon_{ПД} = 7\%$

3) Легирующие элементы внедрения способствовали увеличению окислительной стойкости литых сплавов base-X при $T = 1150$ °С за счет образования дополнительных фаз. В сплаве с танталом в межзеренном пространстве образуется фаза Ta_2O_5 , которая снижает скорость и глубину окисления. При легировании цирконием установлена наибольшая жаростойкость: степень окисления за 30 ч составила 21 г/м². Цирконий-содержащий верхний слой $Al_2O_3 + Zr_5Al_3O_{0,5}$ блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота. В сплавах с молибденом образуются летучие оксиды MoO_3 , Mo_3O_4 , $CoMoO_4$, которые разрушают целостность защитного слоя и снижают жаростойкость.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ ЖНС НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ СВС ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ ГИП И СЛС

5.1 Механическое активирование и синтез реакционной смеси

Механическое активирование (МА) реакционных смесей проводили для минимизации масштаба гетерогенности (образования однородных по составу композиционных частиц слоистой структуры) и повышения реакционной поверхности, что необходимо для синтеза химически однородных порошков новых жаропрочных сплавов. Содержание основных легирующих элементов в сплавах новых составов приведен в таблице 30.

Таблица 30 – Содержание легирующих добавок в base+X

№ сплава	Содержание легирующих элементов X, ат. %		
	Mo	Nb	Hf
Состав 1	2,0	1,0	0,3
Состав 2	2,0	1,0	0,9
Состав 3	2,0	1,0	1,5
Состав 4	-	1,0	0,9
Состав 5	4,0	1,0	0,9
Состав 6	6,0	1,0	0,9

МА смеси из легирующих компонентов (Cr, Co, Mo, Nb, Hf) проводили в планетарной центробежной мельнице в течение 10 мин, что позволило получить однородную по составу лигатуру. Поперечный размер чередующихся слоев в структуре реакционных гранул после 10 мин не превышал 2 мкм, а их длина была менее 30 мкм (Рисунок 109). Дальнейшее увеличение времени МА компонентов приводит к натиранию Fe до 1%. Полученные по оптимальному режиму МА лигатуры смешивались с основными реагентами (Ni и Al) в шаровой валковой мельнице в режиме перекачивания.

Особенностью процесса СВС является необходимость получения формовочной заготовки с определенной пористостью с целью обеспечения оптимальных параметров синтеза. Поэтому для наработки партии порошка была отработана технология синтеза пористых заготовок. Брикетты прессовались массой 700 г. В качестве пресс-формы использовалась цилиндрическая матрица диаметром 78 мм. Давление прессования составляло 65 МПа.

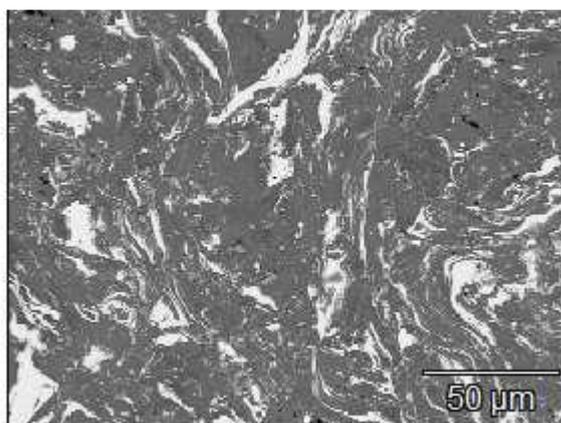


Рисунок 109 – Микроструктура МА-лигаруты

Синтез пористых спеков проводили в специализированном реакторе марки СВС-30 (ИСМАН, Россия) в среде аргона при давлении 0,2 Па. Для предотвращения окисления горячие продукты синтеза составов охлаждали в течение 40 минут в реакторе [141].

Спеки последовательно измельчали с использованием щековой дробилки (до крупности 1-3 мм) и ПЦМ до фракции менее 100 мкм. Целевую фракцию 20-45 мкм выделяли из общей массы порошка методом ситового анализа с последующей воздушной классификацией. Результаты измерения распределения частиц по размерам для синтезированного порошка состава 1 приведены на рисунке 110. Средний размер частиц составлял 35 мкм. Квантили распределения D10, D50 и D90 составляли 19,3; 31,7 и 52,8 мкм, соответственно. Для всех синтезированных узкофракционных порошков составов 1-6 получены данные о насыпной плотности и текучести (Таблица 31).

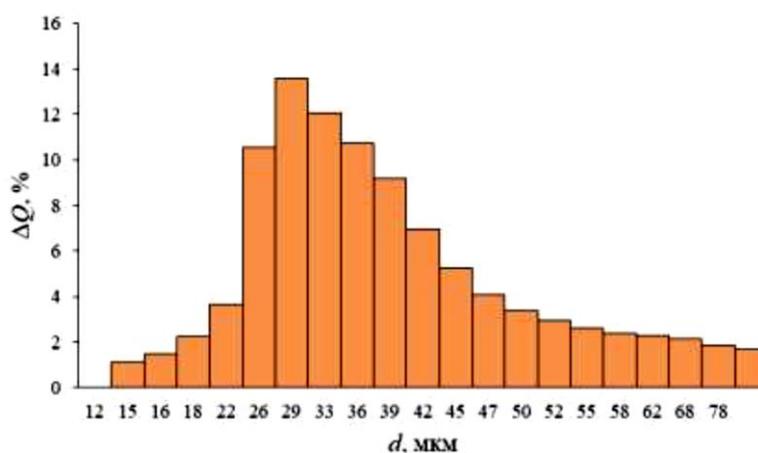


Рисунок 110 – Гранулометрический состав порошка состава 1

Из данных таблицы 31 видно, что с увеличением содержания Мо (составы 4–6) наблюдается рост насыпной плотности, а с возрастанием концентрации Hf (составы 1-3) уменьшается текучесть.

Таблица 31 – Свойства порошков разрабатываемых сплавов

№ состава	Насыпная плотность, г/см ³	Текучесть, с
1	2,90	33,0
2	3,00	38,0
3	3,00	42,5
4	2,90	42,5
5	3,00	30,0
6	3,10	30,5

Синтезированные порошки составов 1-6 были исследованы на содержание примесей (адсорбированные + растворенные) кислорода и азота. Результаты анализа приведены в таблице 32. С ростом концентрации Hf (состав 1-3) увеличивается содержание кислорода в сплаве. Это объясняется интенсивным окислением Hf при взаимодействии с растворенным и адсорбированным кислородом в реакционной смеси во время протекания реакции горения.

Таблица 32 – Содержание газовых примесей в порошках составов 1-6

№ состава	Содержание кислорода, масс. %	Содержание азота, масс. %
1	0,16	0,001
2	0,37	0,026
3	0,38	0,120
4	0,31	0,210
5	0,28	0,037
6	0,26	0,042

Микроструктура измельченных порошков сплавов состава 1-6 приведена на рисунке 111. Форма частиц у всех образцов оскольчатая, что обусловлено воздействием на порошок размольных тел при измельчении продуктов синтеза в планетарной мельнице. Для применения в аддитивных технологиях необходимы сферические частицы с высокой текучестью, которые могут быть получены в процессе последующей сфероидизации СВС-порошка. Для составов 1-3 характерны включения оксида гафния на границах зерен. Прослойки вязкой $\text{Cr}(\text{Mo})$ фазы способствуют повышению пластичности и трещиностойкости за счет препятствия транскристаллитному разрушению β -сплава при

комнатной температуре, а также повышают жаропрочность, замедляя зернограничную диффузию.

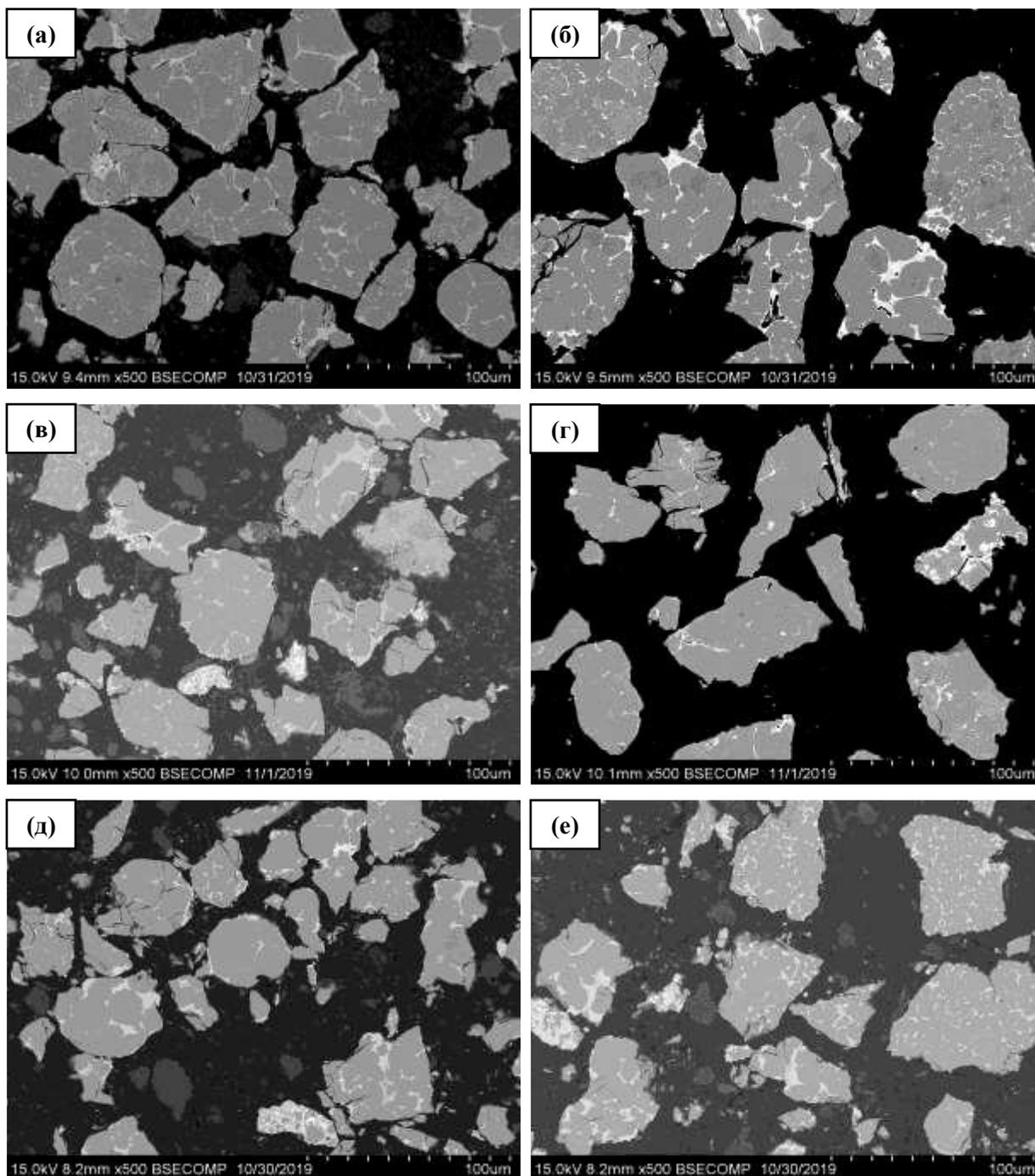


Рисунок 111 – РЭМ-изображения порошков разрабатываемых составов: а – 1; 2 – б, 3 – в; 4 – г; 5 – д; 6 – е

5.2 Исследование структуры и свойств сплавов, полученных методом ГИП

Влияние содержания Hf (0-1,5 %) и Mo (0-6 %) на фазовый состав и кристаллическую структуру сплавов было исследовано на ГИП- образцах. Результаты РФА

(Рисунок 113, таблица 34) образцов новых жаропрочных сплавов подтвердили образование В2-фазы с уточненным параметром ячейки $a \approx 2,885 \text{ \AA}$ в качестве матричной фазы. При содержании в сплавах 8 ат. % Cr ожидается образование дисперсионно-упрочняющих когерентных выделений α -Cr или $\text{Cr}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}$ в матричной фазе. Изменение содержание молибдена (2-6 ат. %) в сплавах приводит к повышению массовой доли ОЦК фазы (Cr, Mo) от 3 до 10 %. При этом наблюдается увеличение параметра ячейки a в пределах 2,984 – 3,051 \AA , что указывает на смещение состава (Cr, Mo) в сторону большей концентрации молибдена. Данный эффект должен оказать положительное влияние на стабильность упрочняющих выделений при повышенных ($>800 \text{ }^\circ\text{C}$) температурах, тем самым улучшив сопротивление вязкопластическому течению при деформационном воздействии.

Легирование ниобием привело к образованию упрочняющей фазы Лавеса состава Cr_2Nb , имеющей ГПУ решетку с измененными относительно табличных значений ($a = 4,980 \text{ \AA}$ и $c = 16,120 \text{ \AA}$) параметрами $a = 5,014 \text{ \AA}$ и $c = 15,353 \text{ \AA}$, что обусловлено растворением атомов молибдена в решетке Cr_2Nb . Значимого изменения массовой доли фазы Лавеса в зависимости от концентрации молибдена не наблюдалось.

В процессе высокотемпературного синтеза исследуемых сплавов происходит взаимодействие гафния с кислородом, растворенным в исходных порошках, в результате чего образуется моноклинная модификация HfO_2 с параметрами решетки: $a = 5,119 \text{ \AA}$, $b = 5,169 \text{ \AA}$ и $c = 5,058 \text{ \AA}$. При повышении содержания гафния (0,3-1,5 ат. %) отмечено увеличение массовой доли HfO_2 от 1,4 до 3,1 %. Таким образом, добавка гафния приводит к рафинированию матрицы В2-фазы по кислороду. Однако образование оксидов гафния вдоль границ зерен снижает пластичность и может привести к охрупчиванию. Поэтому важно определить концентрацию легирующей добавки гафния, при которой достигается оптимальное сочетание пластичности и прочности в интервале 600-1100 $^\circ\text{C}$.

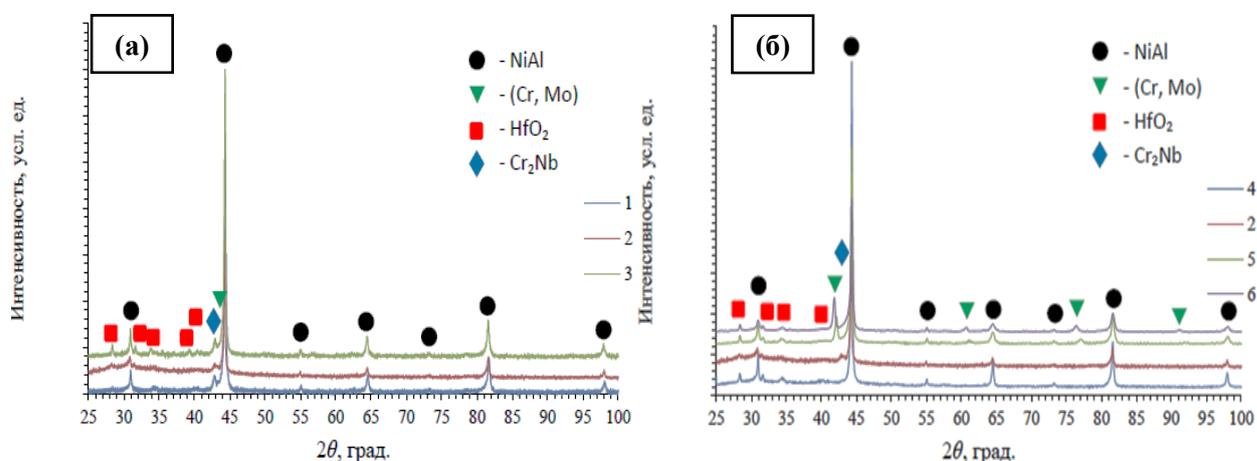


Рисунок 113 – Рентгенограммы образцов сплавов base+X составов:(а) 1 – 3 и (б) 2, 4 – 6

Таблица 34 – Результаты РФА консолидированных сплавов base+X [142]

Образец	Фаза	Доля, %	Параметр ячейки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Состав 1	NiAl	93,7	2,885	-	-
	HfO ₂	1,4	5,119	5,169	5,297
	(Cr, Mo)	3,3	2,984	-	-
	Cr ₂ Nb	1,6	5,014	-	15,353
Состав 2	NiAl	92,7	2,886	-	-
	HfO ₂	2,6	5,119	5,169	5,297
	(Cr, Mo)	3,3	2,988	-	-
	Cr ₂ Nb	1,4	5,014	-	15,353
Состав 3	NiAl	92,1	2,885	-	-
	HfO ₂	3,1	5,119	5,169	5,058
	(Cr, Mo)	3,3	2,987	-	-
	Cr ₂ Nb	1,5	5,013	-	15,354
Состав 4	NiAl	96,1	2,887	-	-
	HfO ₂	2,2	5,116	5,182	5,285
	Cr ₂ Nb	1,7	6,971	-	-
Состав 5	NiAl	91,0	2,885	-	-
	HfO ₂	2,1	5,119	5,169	5,297
	(Cr, Mo)	5,5	3,017	-	-
	Cr ₂ Nb	1,4	5,014	-	15,353
Состав 6	NiAl	86,7	2,885	-	-
	HfO ₂	2,2	5,119	5,169	5,297
	(Cr, Mo)	9,9	3,051	-	-
	Cr ₂ Nb	1,2	5,012	-	15,356

Структура синтезированного и консолидированного сплава base+1%Nb-0,9%Hf была исследована методами ПЭМ и МРСА. Характерная структура образца сплава base+1%Nb-0,9%Hf показана на рисунке 114 а. При исследовании было установлено [142], что исключение легирующей добавки молибдена приводит к увеличению доли упрочняющих наночастиц содержащих ниобий, которые выделяются по границам зерен. Как отмечалось ранее, структурные различия сплава 4 со сплавами 1-3 связаны с тем, что в молибденсодержащих сплавах Nb растворяется в твердом растворе хрома и молибдена, а в нелегированном – полностью расходуется на образование упрочняющих наноразмерных фаз. При этом образующиеся частицы сдерживают рост матричной фазы, что приводит к измельчению зеренной структуры с 5 мкм для сплава состава 2 (содержание Mo 2 ат. %) до 2 мкм в нелегированном молибденном сплаве. Также по границам зерен были обнаружены частицы наноразмерных фаз Лавеса, Гейслера, оксида гафния и твердых растворов на основе тугоплавких элементов (Рисунок 114 б). Размер данных выделений не превышал 500 нм.

При исследовании зерен β -фазы были обнаружены когерентные сферические частицы α -Cr размером до 30 нм (Рисунок 114 в), которые способствуют увеличению сопротивления пластической деформации матричной фазы под воздействием внешних напряжений за счет торможения подвижных дислокаций [142].

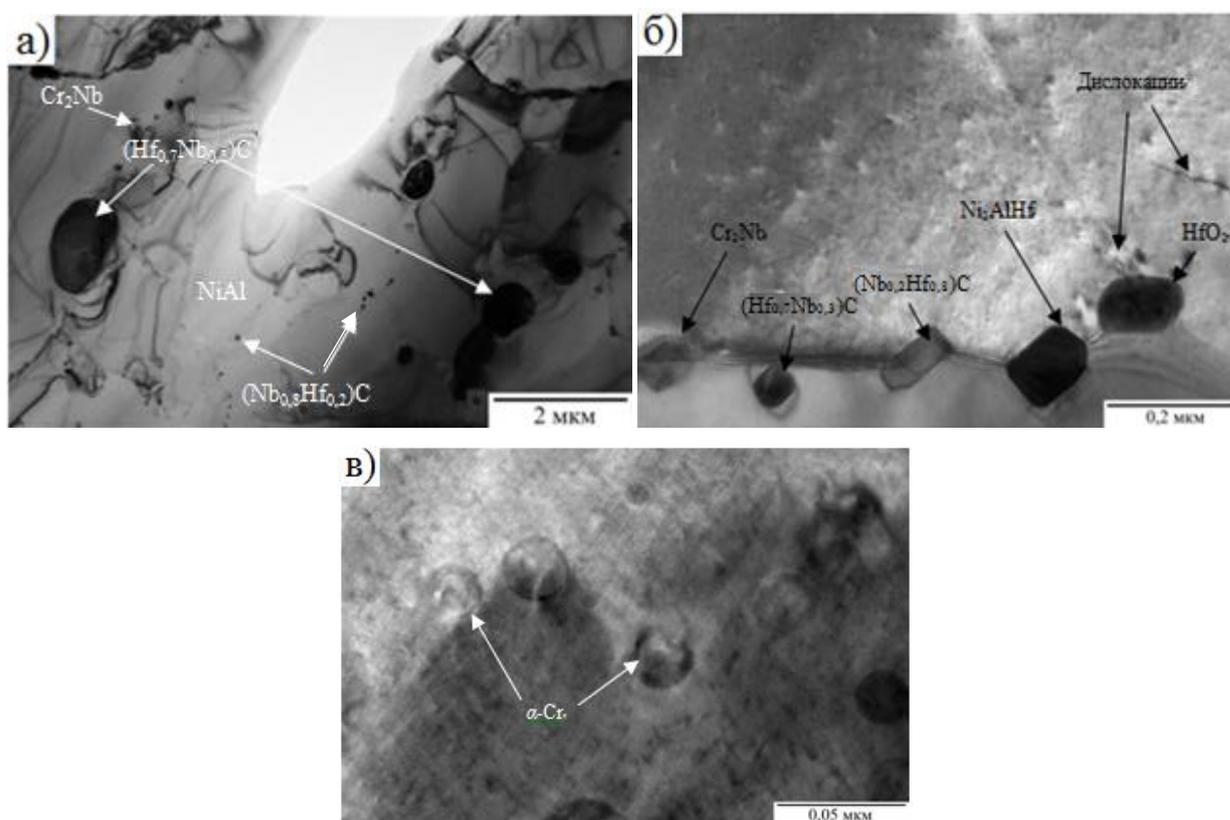


Рисунок 114 – Структура сплава base+1%Nb-0,9%Hf (а) и ПЭМ-изображения характерных упрочняющих частиц (б, в) [142]

Термомеханические свойства образцов разработанных жаропрочных сплавов определялись в температурном интервале от 500 до 1100 °С методом испытаний на одноосное сжатие со скоростью деформации $0,001 \text{ с}^{-1}$ по диаграммам «истинное напряжение – логарифмическая деформация» в пределах упругопластической зоны деформации [142]. Полученные температурные зависимости модуля Юнга (E) [ГПа] и условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) [МПа], отражающие уровень сопротивления сплавов упругой и вязкопластической деформациям, приведены на рисунке 115. Экспериментальные значения при каждой температуре сведены в таблицу 35.

При увеличении концентрации гафния в исследуемых составах наблюдается рост сопротивления деформации при повышенных температурах. Как отмечалось ранее, улучшение сопротивления деформации сплава объясняется увеличением плотности упрочняющих частиц, имеющих высокую термическую стабильность [142].

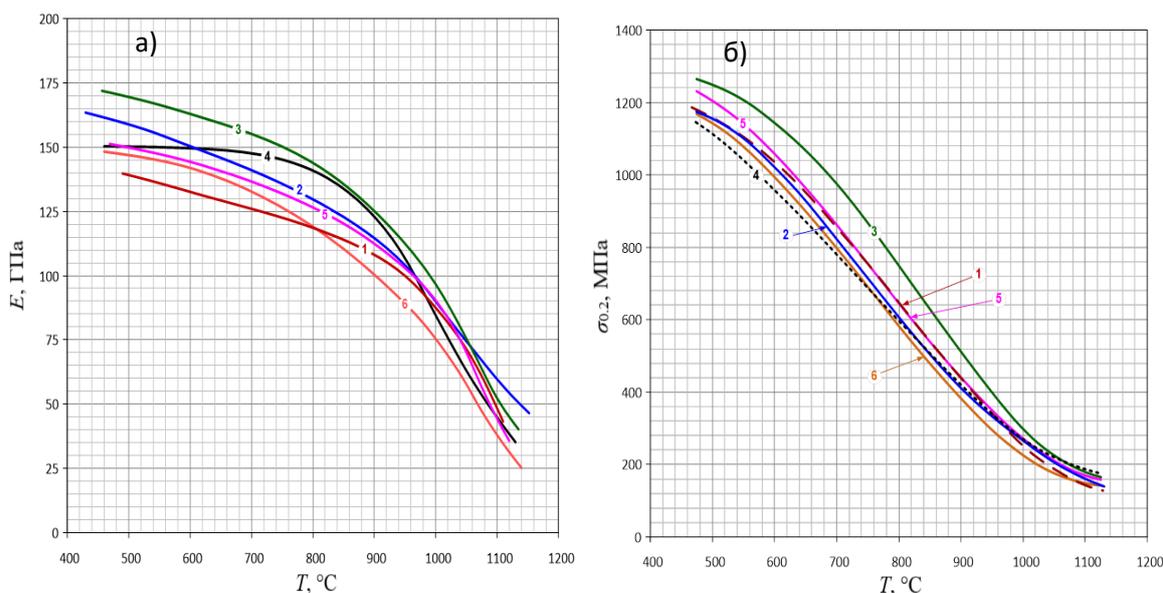


Рисунок 115 – Температурные зависимости, полученные при испытаниях на сжатие со скоростью деформации $0,001 \text{ с}^{-1}$: а – E ; б – $\sigma_{0,2}$ [142].

При легировании сплавов молибденом зависимость сопротивления пластической деформации при повышенной температуре от концентрации Мо носит нелинейный характер [142]. Показатели сопротивления пластической деформации до температуры $800 \text{ }^\circ\text{C}$ выше у сплавов с добавкой молибдена, по сравнению с нелегированным сплавом, что связано с образованием когерентных зерен $\text{Cr}(\text{Mo})$ размером до 5 мкм с более высоким сопротивлением высокотемпературной ползучести, в отличие от моноалюминид никеля. При температурах свыше $800 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается деградация свойств легированных сплавов, что можно объяснить уменьшением плотности фаз $\text{Cr}(\text{Mo})$ вследствие увеличения предела растворимости в матрице.

Таблица 35 – Механические свойства сплавов base+X при испытаниях на сжатие в интервале $500 \text{ }^\circ\text{C} - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ [142]

Образец	Параметр	Температура испытания, $^\circ\text{C}$						
		500	600	700	800	900	1000	1100
Состав 1	E , ГПа	139	133	124	120	107	88	49
	$\sigma_{0,2}$, МПа	1163	1021	857	661	441	245	150
Состав 2	E , ГПа	165	144	134	133	116	87	61
	$\sigma_{0,2}$, МПа	1157	1014	831	605	408	271	161
Состав 3	E , ГПа	171	160	157	146	121	99	52
	$\sigma_{0,2}$, МПа	1250	1134	963	790	525	265	194
Состав 4	E , ГПа	151	148	146	142	122	82	45
	$\sigma_{0,2}$, МПа	1113	960	791	575	466	254	189
Состав 5	E , ГПа	151	144	139	125	109	95	44
	$\sigma_{0,2}$, МПа	1208	1054	862	657	436	272	171
Состав 6	E , ГПа	146	142	134	115	101	77	39
	$\sigma_{0,2}$, МПа	1152	975	806	594	391	202	158

Низкие показатели прочностных свойств при температуре 900 °С сплава состава 6 можно объяснить уменьшением численной плотности упрочняющих частиц вследствие растворения фаз Лавеса и Cr₂Nb [142]. Однако ожидается увеличение пластичности сплава по причине увеличения доли вязкой фазы Cr(Mo).

У состава 2 снижается сопротивление вязкопластической деформации при температуре свыше 800 °С по сравнению со сплавом без Мо (состав 4) [142]. Причиной является уменьшение содержания дисперсных частиц фаз Cr₂Nb и Ni₂AlHf за счет растворения ниобия и гафния в фазе Cr(Mo). Увеличение содержания Мо до 4 ат. % значительно улучшает высокотемпературную прочность сплава. Это связано со смещением состава зерен фазы (Cr, Мо) в сторону большей концентрации молибдена до образования Cr_{0,5}Mo_{0,5}, что повышает их температурную стабильность.

В результате было установлено, что разрабатываемые сплавы сохраняют высокие показатели механических свойств до 1100 °С и могут быть рекомендованы к применению при температурах до 900 °С.

Для определения полного спектра термомеханических свойств: предела пропорциональности ($\sigma_{\text{пц}}$), предела прочности ($\sigma_{\text{в}}$), степени пластической деформации при достижении временного предела прочности ($\varepsilon_{\text{в}}$) и при разрушении (ε), для исследуемых сплавов были проведены дополнительные испытания на глубокую осадку при 900 °С до момента разрушения образцов [142]. Результаты испытаний приведены на рисунке 116 и в таблице 36.

Рекордным уровнем прочностных свойств ($\sigma_{\text{пц}} = 514 \pm 13$ МПа, $\sigma_{0,2} = 586 \pm 9$ МПа и $\sigma_{\text{в}} = 714 \pm 18$ МПа) при 900 °С обладает сплав состава 3, что объясняется высокой плотностью упрочняющих дисперсных частиц вдоль границ и внутри зерен NiAl. По этой же причине происходит уменьшение пластичности сплава, что не позволяет использовать сплав в качестве конструкционного материала [142].

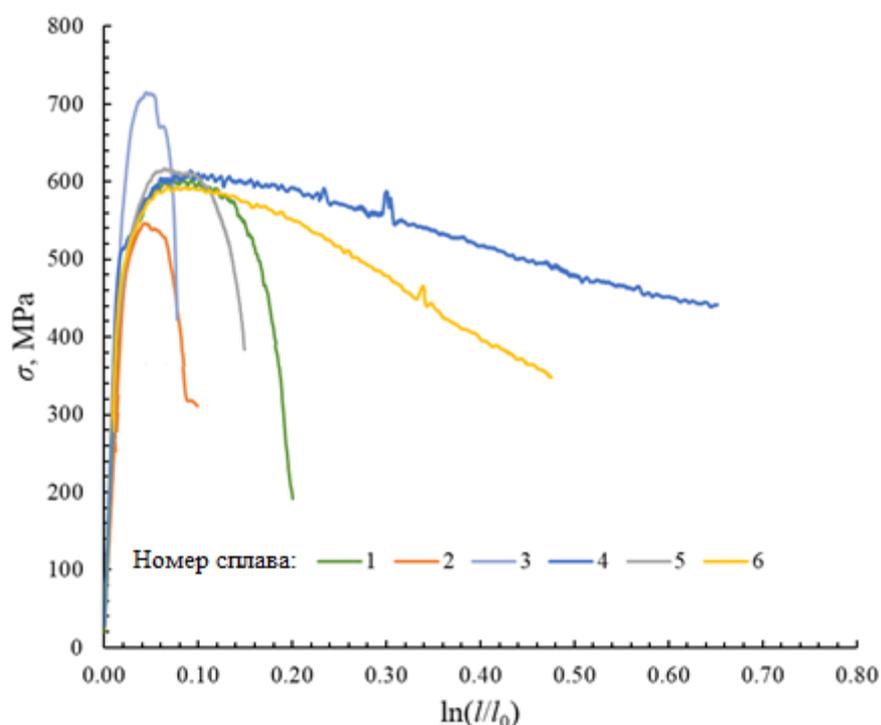


Рисунок 116 – Термомеханические свойства сплавов base+X при 900 °С [142]

Таблица 36 – Механические свойства сплавов при 900 °С [142]

Сплав	$\sigma_{\text{пл}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\varepsilon_{\text{в}}$, %	ε , %
1	414±12	482±11	599±8	2,0±0,4	17,4±0,9
2	427±16	482±12	546±7	3,3±0,4	6,0±0,2
3	514±13	586±9	714±18	2,3±0,3	5,3±0,3
4	443±9	595±7	607±9	7,2±0,4	62,7±1,4
5	375±23	418±9	616±15	4,5±0,5	13,8±0,8
6	407±10	457±17	592±11	5,9±0,5	43,7±3,7

Наилучшим сочетанием прочностных характеристик при 900 °С ($\sigma_{\text{пл}} = 443 \pm 9$ МПа, $\sigma_{0,2} = 595 \pm 7$ МПа и $\sigma_{\text{в}} = 607 \pm 9$ МПа) и пластичности ($\varepsilon_{\text{в}} = 7,2 \pm 0,4$ %) обладал сплав состава 4 base+1%Nb-0,9%Hf.

По результатам проведенных исследований взаимосвязи структуры и термомеханического поведения разработанных жаропрочных сплавов с иерархической структурой для дальнейшего применения в технологиях СЛС выбран сплав состава 4 base+1%Nb-0,9%Hf, обладающего лучшим сочетанием прочностных характеристик и пластичности при температуре 900 °С [142].

5.3 Исследование кинетики и механизма окисления

Проведена оценка влияния содержания молибдена и метода получения на окислительную стойкость сплавов. Сравнительный анализ кинетики и механизма окисления проводили после испытаний при 1150 °С в течении 30 ч. В таблице 37 представлено содержание легирующих элементов и уравнения аппроксимации для этих сплавов, соответствующих кинетическим кривым окисления, представленных на рисунке 117.

Таблица 37 – Содержание легирующих элементов и уравнения аппроксимации функции окисления исследуемых сплавов base+X

№ состава	Легирующий элемент (X)	X, % мас. ат.		Уравнение окисления
Состав 4	Nb, Hf	Nb	2,01 / 1,00	$y = 8,89\ln(x) + 9,24$
		Hf	3,47 / 0,90	
Состав 2	Mo, Nb, Hf	Mo	4,06 / 2,00	$y = 8,27\ln(x) + 11,11$
		Nb	1,96 / 1,00	
		Hf	3,39 / 0,90	
Состав 5	Mo, Nb, Hf	Mo	7,93 / 4,00	$y = -0,2621x^2 + 16,896x + 29,971$
		Nb	1,92 / 1,00	
		Hf	3,32 / 0,90	
Состав 6	Mo, Nb, Hf	Mo	11,64 / 6,00	$y = -0,6548x^2 + 44,62x + 17,681$
		Nb	1,88 / 1,00	
		Hf	3,25 / 0,90	

Для составов 5 и 6 отмечается параболическая зависимость окисления, при которой скорость окисления максимальна в первые часы, а после формирования защитного слоя ее значения должны стремиться к нулю. Однако, из-за физического разрушения, что можно наблюдать на рисунке 118, в результате выделения летучих субоксидов молибдена, значения окисления составили 280 и 720 г/м², для состава 5 и 6, соответственно.

Кинетика окисления составов 2 и 4 зависит от содержания молибдена, ниобия, гафния и размера зерен β-фазы. Частицы HfO₂, расположенные на границах раздела зерен, блокируют поверхностную диффузию алюминия и кислорода. Характер окисления соответствует логарифмическому закону окисления. Визуальный анализ составов 2 и 4 свидетельствует об отсутствии физического разрушения (Рисунок 118).

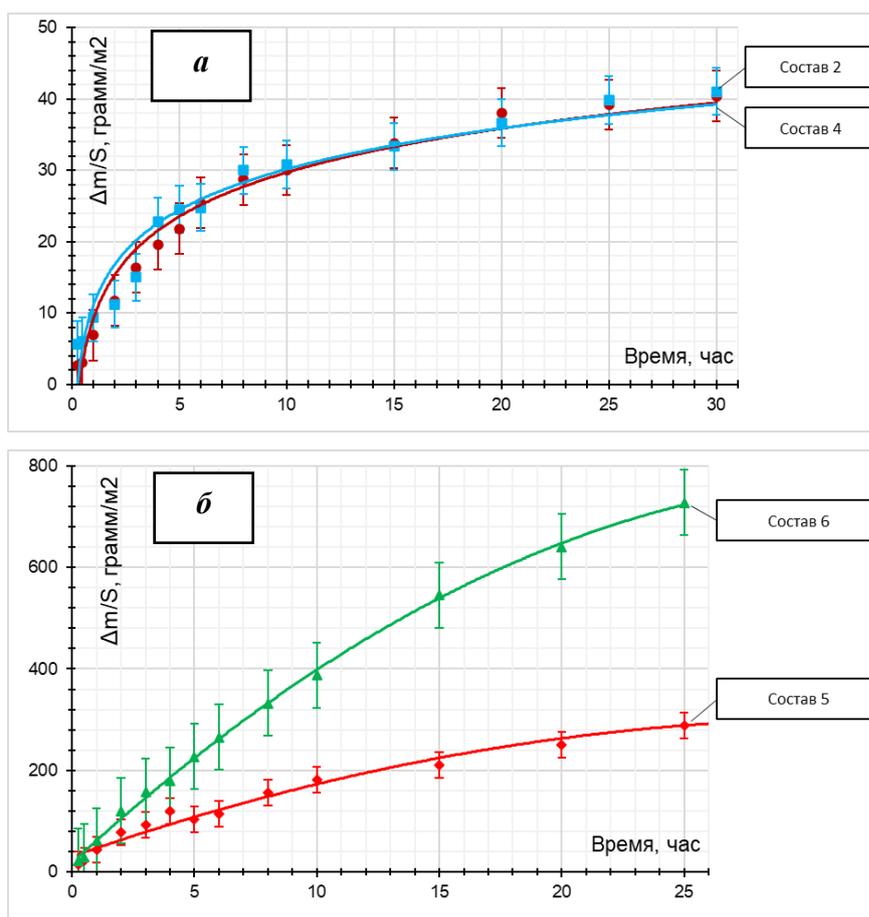


Рисунок 117 – Кинетика окисления сплавов base+X при температуре 1150 °С:
а – состав 2,4; б – 5, 6

Образцы составов 5 и 6 в процессе термоциклических испытаний были разрушены, поэтому дальнейшее исследование данных сплавов не проводилось. Дифракционные спектры окисленной при $t = 1150\text{ °C}$ в течение 30 ч поверхности β -сплавов представлены на рисунке 119. Основные пики соответствуют фазе моноалюминид никеля (NiAl), поскольку легирующие добавки переходят в твердый раствор. Основным продуктом окисления является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и некоторые сопутствующие оксиды.

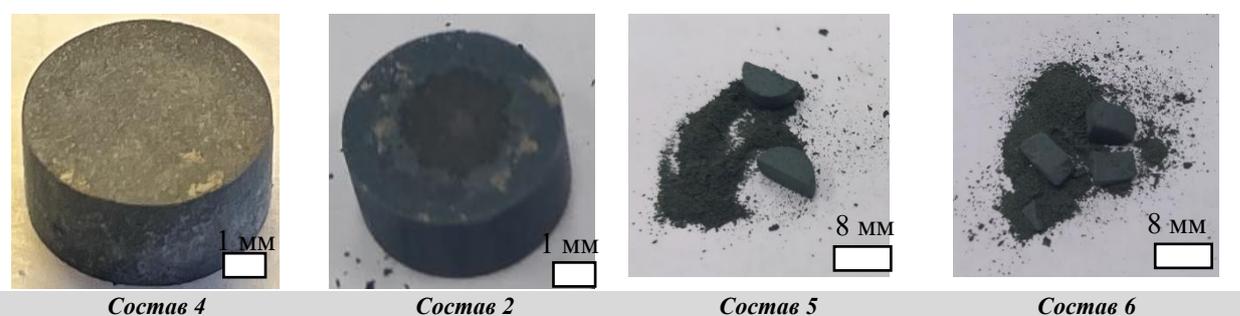


Рисунок 118 – Внешний вид образцов сплавов base+X составов 2, 4, 5, 6 после испытаний на жаростойкость при $t = 1150\text{ °C}$ в течении 30 ч

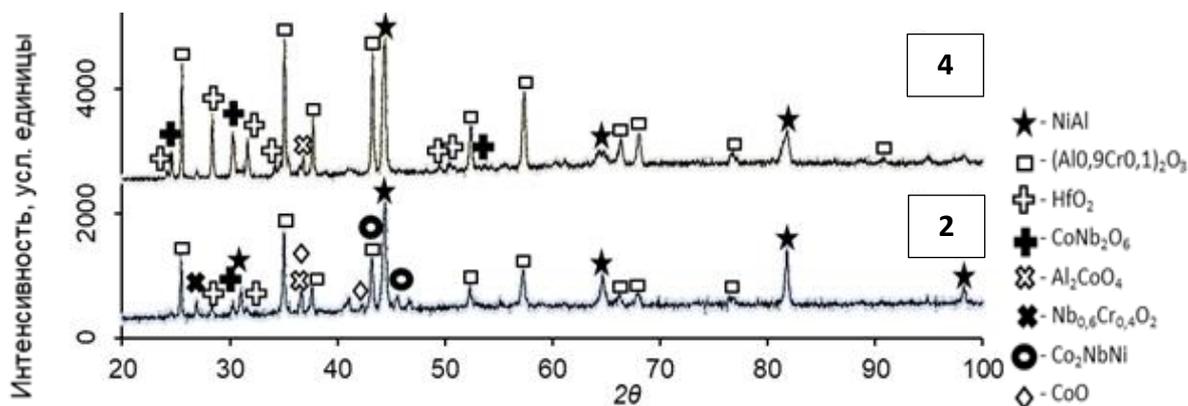


Рисунок 119 – Дифракционные спектры окисленной поверхности образцов составов 2 и 4

На рисунках 120 и 121 приведены микроструктуры окисленного слоя составов 4 и 2. Сравнивая кинетические функции их окисления с образцами, полученными методом центробежного СВС-литья, можно отметить схожие закономерности. Однако анализ микроструктур показал, что механизмы окисления несколько отличаются. Основной слой состоит из Al_2O_3 с включениями HfO_2 , CoNb_2O_6 , но в оксидном слое присутствуют поры, отмеченные на рисунках 120 и 121, образованные в результате испарения летучих субоксидов ниобия и молибдена. Последние разрушают первичный слой Al_2O_3 , приводя к интенсивному окислению на начальном этапе (Рисунок 117 а). Более крупные включения ниобия в оксидном слое сплава образуют фазу CoNb_2O_6 . Оксид гафния HfO_2 равномерно распределен в виде субмикронных и наноразмерных включений по границам зерен, подавляя тем самым диффузию кислорода внутрь алюминиды никеля [143]. В образце состава 4 под слоем Al_2O_3 отмечается тонкий защитный слой Cr_2O_3 .

В составе 2 на границах зерен наряду с включениями HfO_2 также располагается фаза твердого раствора $\text{Cr}(\text{Mo})$. Начальный период окисления аналогичен с составом 4. Однако из-за молибдена происходит более активная диффузия кислорода вглубь образца по границам зерен с образованием Al_2O_3 и летучего MoO_3 , которые возгоняются и не препятствуют дальнейшему проникновению кислорода.

В результате установлено, что при легировании молибденом образуются летучие оксиды MoO_3 , Mo_3O_4 , CoMoO_4 , которые разрушают целостность защитного слоя. С ростом концентрации молибдена увеличивается глубина проникновения кислорода и азота, и снижается высокотемпературная окислительная стойкость. Образец состава 4, легированный 1% Nb + 0,9% Hf, показал лучший результат степени окисления среди ЭС сплавов, и составил 40 г/м^2 при температуре $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 30 ч.

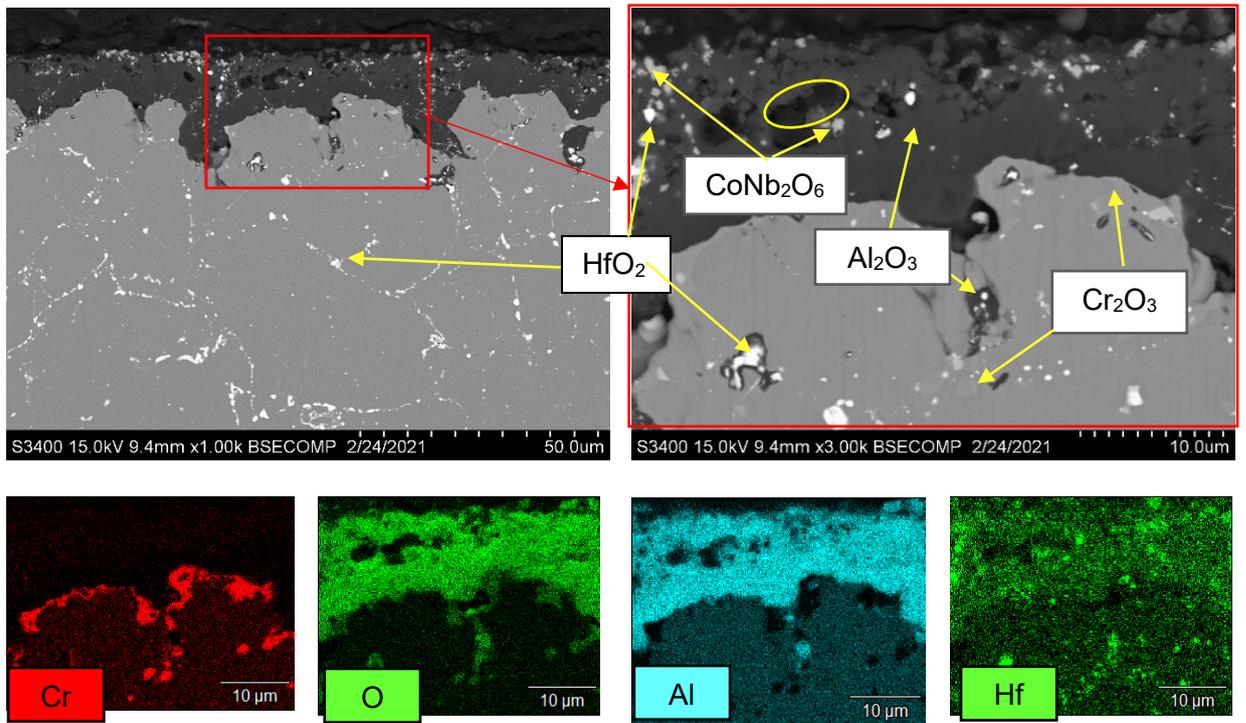


Рисунок 120 – Микроструктура и карта распределения элементов окисленного слоя сплава base+1%Nb-0,9%Hf

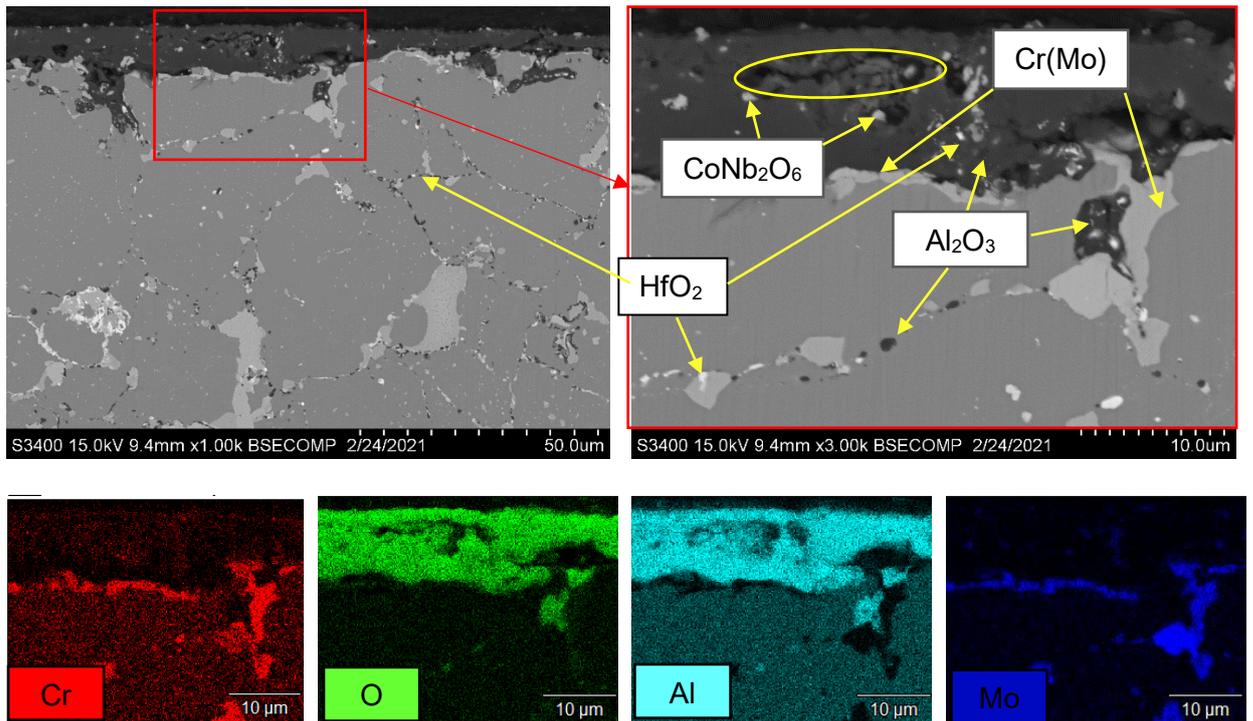


Рисунок 121 – Микроструктура и карта распределения элементов окисленного слоя сплава base+2%Mo-1%Nb-0,9%Hf

5.4 Оптимизация режимов плазменной сфероидизации порошков

Порошок оптимального состава сфероидизировали в потоке термической плазмы на электродуговой установке постоянного тока для дальнейшего применения в аддитивной технологии СЛС. В ходе экспериментов по оптимизации режимов оценивалось влияние расхода порошка ($V_{\text{п}} = 1,25\text{-}5$ кг/ч) и мощности плазмотрона $P = 14\text{-}25,5$ кВт (ток электрической дуги – $I_{\text{эд}} = 150\text{-}250$ А) на его свойства: степень сфероидизации (Φ , %), содержание конденсированных наночастиц ($M_{\text{нч}}$, масс. %) и текучесть.

В качестве исходного материала использовали порошок из сплава base+1%Nb-0,9%Hf фракции 20-50 мкм. Морфология и гранулометрический состав приведен на рисунке 122. Классифицированный порошок имел характерную осколочную форму [104] без образования внутренней пористости. Отсутствие пор повышает качество сфероидизированного порошка и тем самым свойства СЛС деталей [144].

Квантили распределения порошковых частиц по размерам D10, D50 и D90 составляли 21 ± 1 , 43 ± 2 и 60 ± 2 мкм, соответственно. Средний размер частиц был равен 42 ± 1 мкм. Неправильная форма приводила к переводу небольшой доли частиц размером 50 – 78 мкм в целевую фракцию, так как классификация в воздушном сеператоре происходит в основном по массе частиц. Присутствие частиц размером менее 20 мкм объясняется их развитой поверхностью и механическим сцеплением при сепарации.

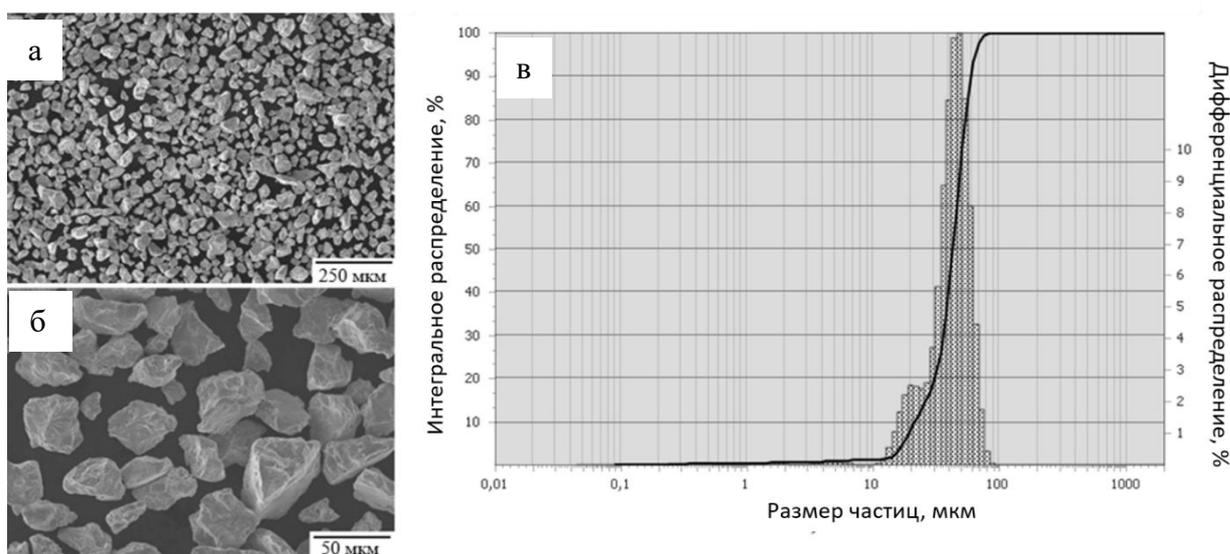


Рисунок 122 – Морфология (а, б) и гранулометрический состав (в) СВС- порошка сплава base+1%Nb-0,9%Hf

Физические и технологические свойства порошков во многом определяют параметры процесса их последующей сфероидизации в потоке термической плазмы при

необходимости достижения высокой (> 95 %) степени сферичности [145-147]. Измеренные значения текучести, насыпной и пикнометрической плотности приведены в таблице 38.

Таблица 38 – Свойства СВС- порошка сплава base+1%Nb-0,9%Нf

Текучесть, с	Насыпная плотность, г/см ³	Пикнометрическая плотность, г/см ³
42,5 ± 1	2,90± 0,1	6,30 ± 0,007

Примеси кислорода и азота ухудшают технологические свойства и жаропрочность сплавов по причине их сегрегации межзеренных границах. Концентрация примесей кислорода и азота в СВС-порошке не превышала 0,101±0,05 и 0,0015±0,0002 %, соответственно. Таким образом, суммарная концентрация O₂ и N₂ не превышала 0,2 вес. %, что отвечает требованию к исходным порошкам для аддитивных машин [148, 149].

Наиболее важным параметром процесса сфероидизации является энтальпия плазменной струи, $I_{пл}$, (кВт·ч/м³), которая напрямую зависит от мощности плазматрона (тока электрической дуги, $I_{эд}$, (А)). Увеличение $I_{эд}$ и, следовательно, $I_{пл}$ приводит к повышению плотности энергии потока плазмы на единицу площади поверхности порошкового материала при постоянном $V_{п}$ и степени сфероидизации. При этом также происходит закономерный рост доли конденсированных наночастиц, ухудшающих текучесть и повышающих общее содержание кислорода в порошке. Критериями выбора оптимального режима сфероидизации СВС- порошка являлись максимально возможная степень сфероидизации – $\Phi \geq 90$ % при минимальном содержании конденсированных наночастиц – $M_{нч} \leq 10$ % масс.

Влияние мощности плазматрона в диапазоне от 14 до 25,5 кВт оценивали через энтальпию плазменной струи, изменяя значения тока дуги. Данное исследование проводили при следующих параметрах процесса: $I_{эд} = 150, 200$ и 250 А; $V_{п} = 2,5$ кг/ч; плазмообразующий газ – смесь Ar-3,7 % об.Н₂. Полученные зависимости приведены на рисунке 123.

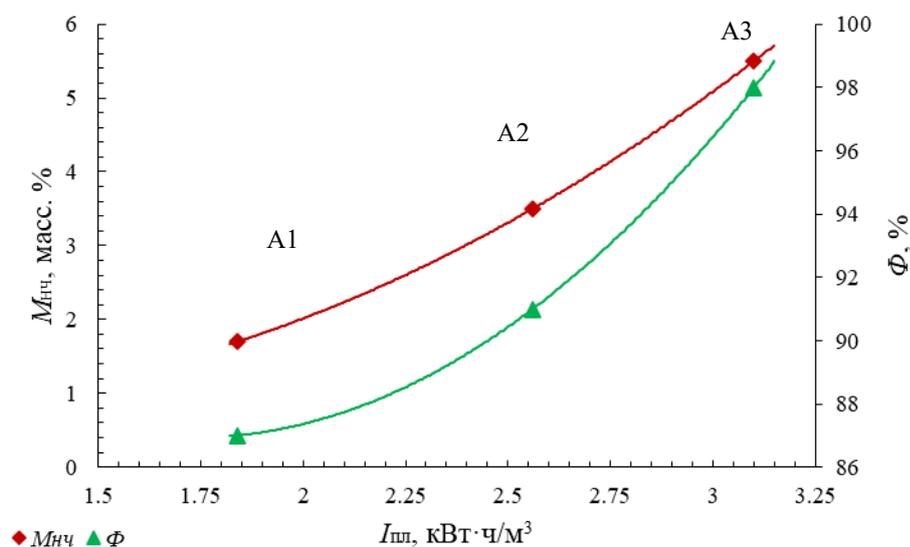


Рисунок 123 – Влияние энтальпии потока Ar-H₂ плазмы на показатели $M_{нч}$ и Φ для порошка сплава base+1%Nb-0,9%Hf. Режим: A1 – $I_{эд} = 150$ А, $I_{пл} = 1,84$ кВт·ч/м³; A2 – $I_{эд} = 200$ А, $I_{пл} = 2,56$ кВт·ч/м³; A3 – $I_{эд} = 250$ А, $I_{пл} = 3,1$ кВт·ч/м³

Увеличение тока электрической дуги $I_{эд}$ от 150 до 250 А способствовало росту энтальпии Ar-H₂ плазмы с 1,84 до 3,1 кВт·ч/м³, что привело к значительному улучшению степени сферичности Φ до 98 % (режим A3) при допустимом ухудшении показателя $M_{нч}$ до 5,5 %.

Влияние энтальпии плазменной струи на морфологию порошка можно проследить на рисунке 124. Исследуемые пробы сфероидизированного порошка подвергали ультразвуковой обработке в жидкости в кавитационном режиме диспергирования для удаления конденсированных наночастиц. В пробах порошка, полученных по режимам A1 и A2 (Рисунок 124 а-г), присутствовали исходные частицы размером 50-70 мкм, сохранившие осколочную форму. Увеличение энтальпии плазмы до $I_{пл} = 3,1$ кВт·ч/м³ позволило достичь степени сфероидизации порошка порядка 98 % вследствие повышения плотности тепловой энергии плазменной струи. При этом исходные частицы осколочной формы отсутствовали.

Морфология частиц (показатель Φ , %) оказывает значительное влияние на свойства порошка и стабильность процесса аддитивного производства деталей. В ходе оптимизации процесса плазменной сфероидизации показатели текучести и насыпной плотности порошка были улучшены с 26 ± 1 с и $3,10$ г/см³ (режим A1) до 20 ± 1 с и $3,70$ г/см³ (режим A3). Рост свойств обусловлен увеличением показателя Φ до 98 %.

По результатам проведенных исследований дальнейшую оптимизацию процесса плазменной сфероидизации проводили, основываясь на режиме A3.

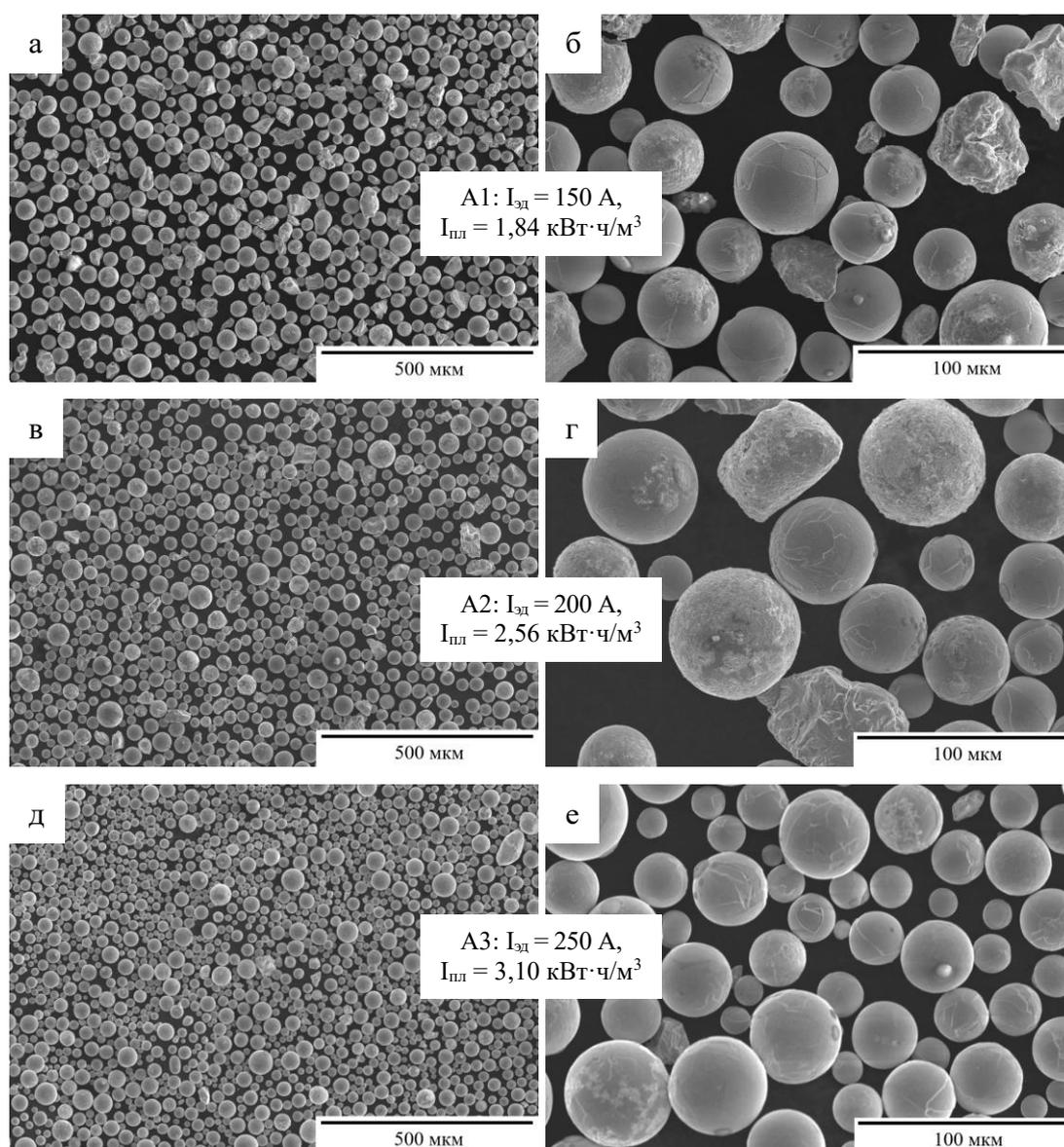


Рисунок 124 – Влияние энтальпии потока Ar-H₂ плазмы на морфологию СВС-порошка сплава base+1%Nb-0,9%Нf: а, б – $I_{пл} = 1,84 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$; в, г – $I_{пл} = 2,56 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$; и д, е – $I_{пл} = 3,1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$.

Изменение расхода исходного порошка оказало заметное влияние на степень сфероидизации через энтальпию плазмы. Поэтому проводились исследования влияния расхода порошка $V_{п} = 1,25, 2,5$ и 5 кг/ч на показатели Φ и $M_{пч}$ при следующих постоянных процесса: $I_{эд} = 250 \text{ А}$; плазмообразующий газ – смесь Ar-3,7 % об.Н₂. Пределы изменения расхода порошка ограничены конструктивно-технологическими особенностями порошкового дозатора поршневого типа.

Результаты исследований (Рисунок 125) показали, что увеличение расхода порошка в два раза с $2,5$ до 5 кг при прочих равных параметрах процесса привело к резкому снижению степени сфероидизации с 98 до 80% по причине снижения плотности тепловой энергии плазменной струи на удельную поверхность порошка. Крупные частицы при

максимальном расходе порошка сохраняли осколочную морфологию, что является недопустимым, так как ухудшает текучесть и насыпную плотность. Кроме того, наличие несферических частиц может приводить к нарушению сплошности порошкового слоя на платформе построения, настилаемого специальным ножом в процессе СЛС. Также установлено незначительное улучшение степени сферичности $\Phi = 99\%$ при снижении расхода порошка до $1,25 \text{ м}^3/\text{ч}$, сопровождающееся приростом доли конденсированных наночастиц. Анализ полученных данных позволил определить наиболее эффективный расход исходного порошка равный $2,5 \text{ кг/ч}$.

По данным проведенных исследований наибольшая эффективность плазменной обработки порошка сплава $\text{base}+1\%\text{Nb}-0,9\%\text{Hf}$ до степени сфероидизации порядка 98% была достигнута при $I_{\text{эд}} = 250 \text{ А}$ ($I_{\text{пл}} = 3,1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$) и $V_{\text{п}} = 2,5 \text{ кг/ч}$.

Микроструктура поперечного сечения частиц порошка после обработки в потоке термической плазмы показана на рисунке 126. Порошок имел характерную дендритную структуру зерен. Размер дендритных ячеек (поперечный срез ветвей дендритов) находился в диапазоне $1-5 \text{ мкм}$ и имел прямую зависимость от диаметра частиц. Избыточное содержание хрома (предел растворимости в NiAl порядка $5 \text{ ат.}\%$) и неравновесные условия кристаллизации расплава (скорость теплоотвода $\sim 10^6 \text{ К/с}$) привели к ликвации и кристаллизации в междендритном пространстве непрерывных прослоек вырожденной $\text{Cr}(\text{Co})_{\text{e}}$ эвтектики. Толщина прослоек варьировалась от 300 до 500 мкм . Внутри прослоек вырожденной эвтектики выделялись дисперсные частицы на основе тугоплавких элементов Hf и Nb размером менее 100 нм как результат перекристаллизации через жидкую фазу.

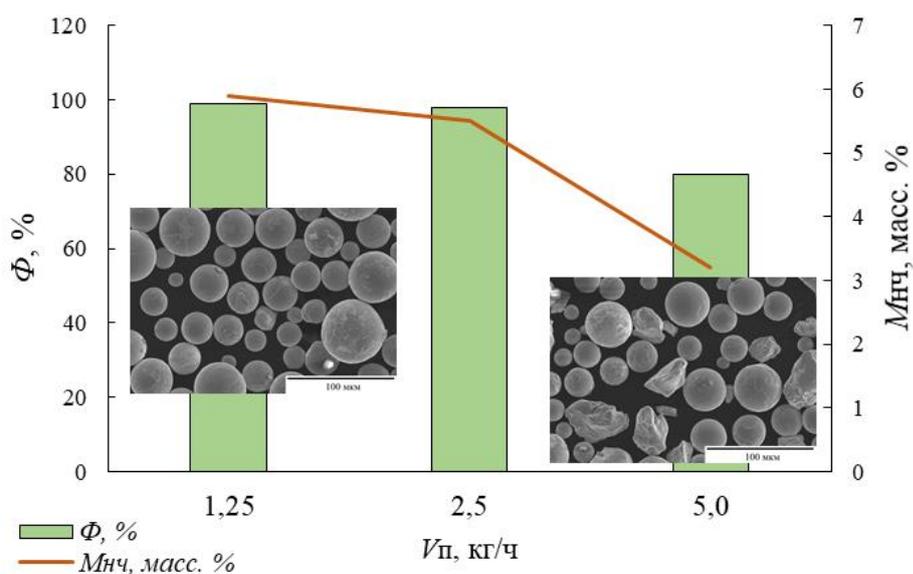


Рисунок 125 – Влияние расхода порошка на степень сфероидизации, морфологию порошка и долю конденсированных наночастиц

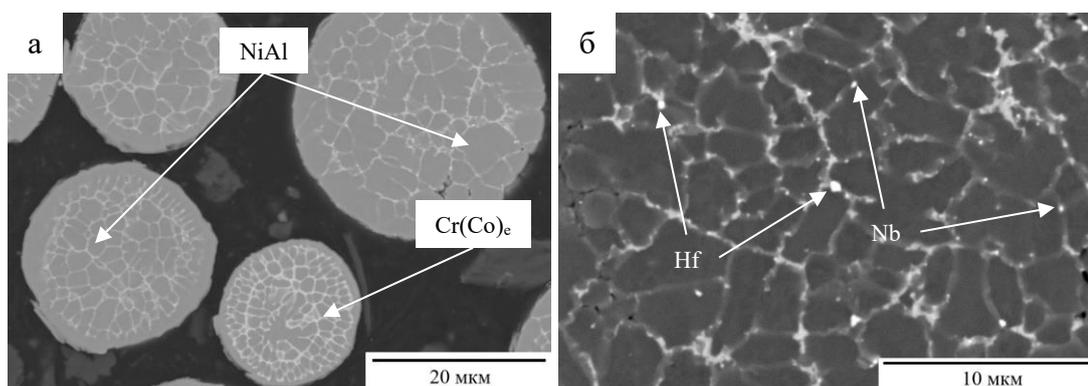


Рисунок 126 – Микроструктура сферического порошка сплава сплава base+1%Nb-0,9%Hf

Конденсированные наночастицы влияют на концентрацию примеси кислорода в сферическом порошке. Концентрации примесей кислорода и азота измеряли по методу восстановительного плавления. Массовые доли кислорода и азота в исходном порошке и сфероидизированном при наличии около 5,5 % наночастиц составило $0,25 \pm 0,07$ % и $0,0015 \pm 0,0002$ %, соответственно. Ультразвуковая отмывка сфероидизированного порошка от наночастиц снизила концентрацию кислорода до $0,10 \pm 0,05$ %, но не привела к изменению содержания азота.

Порошок имел бимодальное распределение, вероятно, обусловленное коагуляцией частиц фракцией 25-40 мкм во время плазменной сфероидизации. Показатели D10, D50 и D90 составляли 15 ± 1 , 35 ± 2 и 57 ± 2 мкм, соответственно при среднем размере частиц 34 ± 1 мкм. Порошок имел высокие показатели физико-технологических свойств: текучесть – 20 ± 1 с, насыпная плотность – $3,70$ г/см³.

Высокие свойства полученных сферических порошков позволяют рекомендовать их для изготовления изделий с помощью аддитивных технологий и горячего изостатического прессования в формообразующей оснастке, а также для нанесения термостойких покрытий методом лазерного или плазменного напыления.

Представленные результаты исследований показывают эффективность сочетания методов СВС из элементов и плазменной сфероидизации для получения сферических порошков жаропрочных сплавов на основе NiAl, отвечающих требованиям аддитивной СЛС-технологии.

5.5 Получение образцов методом горячего изостатического прессования сферических порошков

Компактные образцы из сферических порошков ЭС сплава сплава base+1%Nb-0,9%Hf были получены по технологии, описанной в Разделе 2.12.

Неоднородность распределения основных и легирующих элементов в сплавах на основе моноалюминида никеля может привести к образованию более низкотемпературного соединения Ni_3Al и снижению их температурной стабильности. Поэтому проводился контроль фазового состава и микроструктуры сплавов. По данным РФА (Рисунок 127) образцы base+1%Nb-0,9%Hf из сфероидизированного порошка состояли на 98,4 % из фазы $NiAl$ (ОЦК: 2,89 Å) и содержали упрочняющую фазу Гейслера – Ni_2NbAl (ГЦК: 5,97 Å) в количестве 1,6 %. Фаза Гейслера образуется в виде дисперсных наночастиц, эффективно препятствующих скольжению дислокаций и замедляющих диффузию, тем самым, повышая сопротивление ползучести. Фаза Ni_3Al не установлена.

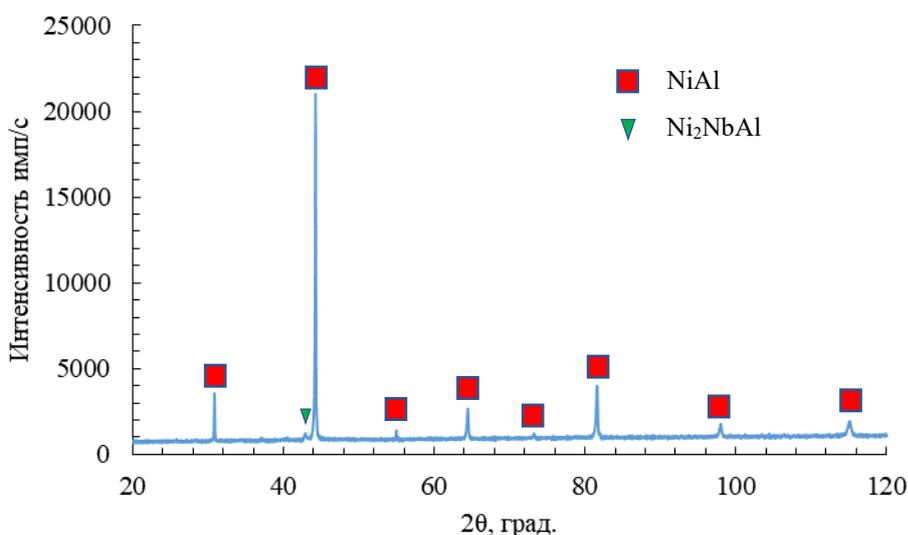


Рисунок 127 – Рентгенограмма ЭС сплава состава 4

Характерная микроструктура ГИП-образцов из сфероидизированного порошка сплава base+1%Nb-0,9%Hf приведена на рисунке 128. Сплав имеет мелкозернистую структуру (Рисунок 128 а, б), состоящую из зерен β -фазы (темный контраст) с выделениями избыточной α -Cr фазы субмикронного размера и дисперсных частиц на основе тугоплавких элементов Nb и Hf (белый контраст), преимущественно распределенных вдоль межзеренных границ. Размер частиц составляет менее 2 мкм. Оценка размера зерен по микрофотографиям структуры сплава, полученным методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), представлялась затруднительной вследствие отсутствия четких границ. Очевидная сегрегация частиц Hf(Nb) на поверхности сфероидизированного порошка привела к наследованию их границ в сплаве по причине замедления диффузионного роста зерен.

Выделение частиц α -Cr происходило при медленном охлаждении образцов с гомогенизирующей сплав температуры изотермической выдержки как результат

концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора хрома в β -сплаве [104]. Количественная оценка содержания α фазы в исследуемом сплаве по рентгеновским спектрам была затруднена из-за суперпозиции основных пиков интенсивности ее кристаллической решетки и матричной фазой.

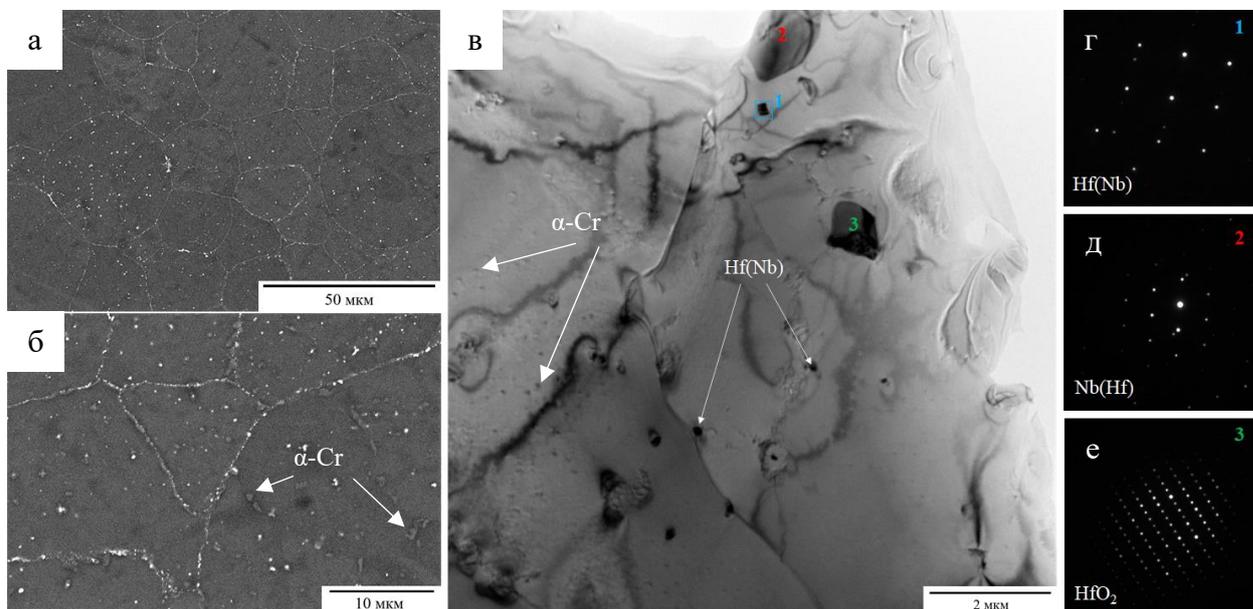


Рисунок 128 – Изображения микроструктуры сплава сплава base+1%Nb-0,9%Hf: а, б – полученные методом РЭМ; в – изображение тонкой структуры сплава, полученное методом ПЭМ; и г, д, е – электронограммы дисперсных частиц.

На рисунке 128 в показана структура сплава, снятая методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) вдоль оси зоны [100]. Размер зерен составлял порядка 10 мкм. Вдоль межзеренных границ и в объеме зерен наблюдались дисперсные частицы твердых растворов Hf(Nb) и Nb(Hf), а также оксида гафния HfO₂ размером от 0,1 до 1,8 мкм. Обнаруженные частицы были идентифицированы по параметрам соответствующих электронограмм (изображение дифракции электронного луча), представленных на рисунке 128 г, д, е.

Распределенные вдоль границ зерен упрочняющие частицы будут замедлять диффузионную ползучесть Кобла, препятствуя скольжению зернограницных дислокаций. Это приведет к повышению рабочей температуры сплава. Кроме того, необходимо отметить наличие когерентных выделений α -Cr в объеме зерна размером менее 100 нм, являющихся эффективными барьерами для скольжения матричных дислокаций.

Результаты исследований показали наследственность иерархической структуры сплава: 1й – зерна β -фазы размером около 10 мкм; 2й – субмикронные частицы α -Cr и HfO₂

вдоль межзеренных границ; 3й – когерентные нановыделения α -Cr, Ni₂NbAl и (Hf, Nb) в объеме зерна.

Для оценки механических свойства исследуемый сплав испытывали на сжатие при температурах 20, 800, 900 и 1000 °С со скоростью деформирования составляла 0,001 с⁻¹.

Диаграммы деформации ГИП- образцов ЭС сплава base+1%Nb-0,9%Hf из сфероидизированного в потоке термической плазмы порошков, полученные в результате испытаний на сжатие при 20, 800, 900 и 1000 °С, приведены на рисунке 98 в сравнении со сплавом base+15%Mo, исследования которого приведены в Главе 4. Механические свойства сведены в таблицу 28. При комнатной температуре испытаний образцы разрушались хрупко при достижении предела временного сопротивления, после превышения $\sigma_{0.2}$ равного 1480 МПа происходило деформационное упрочнение до напряжения разрушения – 2590 МПа эквивалентного временному сопротивлению при степени накопленной пластической 19,7 % (Рисунок 98, кривая 1).

В диапазоне температур 800-1000 °С кривые деформирования сплава base+1%Nb-0,9%Hf носят хрупко-вязкий характер разрушение материала (Рисунок 98 б-г, кривая 1). Полученные результаты испытаний (Рисунок 98, таблица 28) показали, что по уровню термомеханических свойств на сжатие сплав base+15%Mo значительно уступает ЭС сплаву base+1%Nb-0,9%Hf ($\sigma_{0.2} = 240$ МПа при $T_{исп.} = 900$ °С против 410 МПа), а морфология порошковых частиц не оказывает значительного влияния на свойства компактного материала. Это связано с отсутствием в структуре сплава base+15%Mo высокодисперсных фаз Лавеса и Гейслера, эффективно повышающих сопротивление вязкопластической деформации вследствие блокировки матричных дислокаций и замедления диффузионной ползучести Кобла на границах зерен. Сплав base+1%Nb-0,9%Hf, склонный к образованию микротрещин и хрупкому разрушению, целесообразно легировать железом для повышения пластичности и вязкости разрушения благодаря снижению критического скалывающего напряжения для $\langle 001 \rangle \{110\}$ дислокаций и созданию дополнительных $\langle 111 \rangle \{110\}$ систем скольжения.

5.6 Оптимизация режимов СЛС и исследование свойств образцов

Оптимизацию процесса СЛС при использовании полученных сферических порошков ЭС сплава на основе моноалюминида никеля, легированного 1% Nb + 0,9% Hf, проводили в соответствии с методикой, описанной в Разделе 2.13. Результаты исследований влияния подводимой энергии лазера, равной $VED = 63-189$ Дж/мм³, представлено в виде гистограмм на рисунке 129. Исследования проводили аналогично исследованию сплава base+15%Mo в Разделе 4.6. Компактные образцы с остаточной пористостью менее 0,3 % из

сфероидизированных порошков ЭС сплава base+1%Nb-0,9%Hf были получены по режимам СЛС – А3 ($VED = 147 \text{ Дж/мм}^3$).

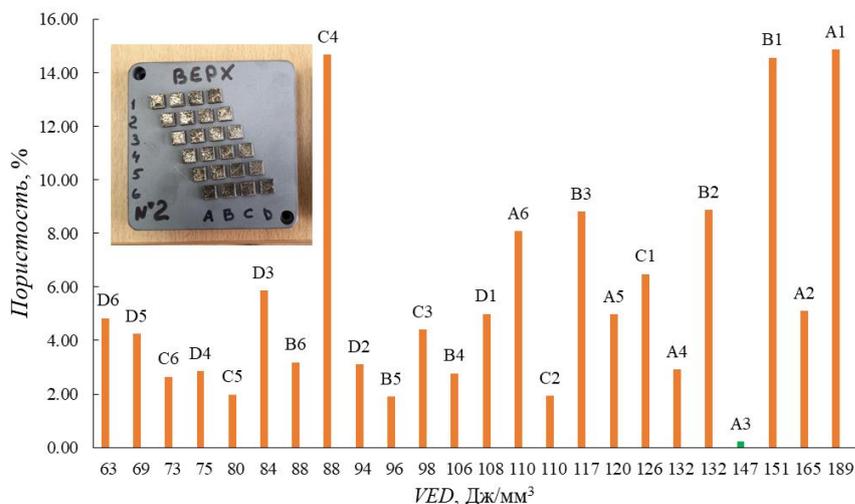


Рисунок 129 – Влияние подводимой энергии лазера при различных режимах СЛС на остаточную пористость образцов из сфероидизированных порошков сплава base+1%Nb-0,9%Hf

Рисунок 130 показывает характерные 3D профили поверхности СЛС- образцов сплава base+1%Nb-0,9%Hf, полученного по режиму А3. Среднее значение Ra не превышало $17 \pm 3 \text{ мкм}$. Твердость по Виккерсу безмолибденового сплава в состоянии СЛС составила $435 \pm 25 \text{ НВ}$. Значения твердости усреднены по структурно-фазовым составляющим сплавов.

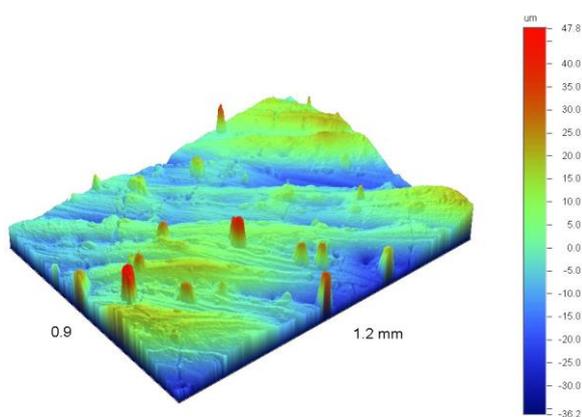


Рисунок 130 – 3D профили поверхности СЛС-образцов из сплава base+1%Nb-0,9%Hf

Характерная микроструктура поперечного сечения СЛС- образцов показана на рисунке 131. Компактные образцы обладали однородной мелкозернистой структурой. В объеме зерен матрицы выделялись дисперсные частицы избыточной α -Cr. Размер

выделений α -Cr не превышал 500 нм (Рисунок 131 а, б). В структуре исследуемых образцов были обнаружены микротрещины шириной не более 1 мкм, образованные по причине низкой пластичности сплавов на основе моноалюминида никеля и высоких остаточных растягивающих напряжений в направлении векторов сканирования (вдоль треков). Снизить количество дефектов структуры в виде микротрещин и пор, оптимизировать структуру и тем самым повысить уровень термомеханических свойств СЛС- деталей из исследуемых сплавов возможно путем применения ГИП.

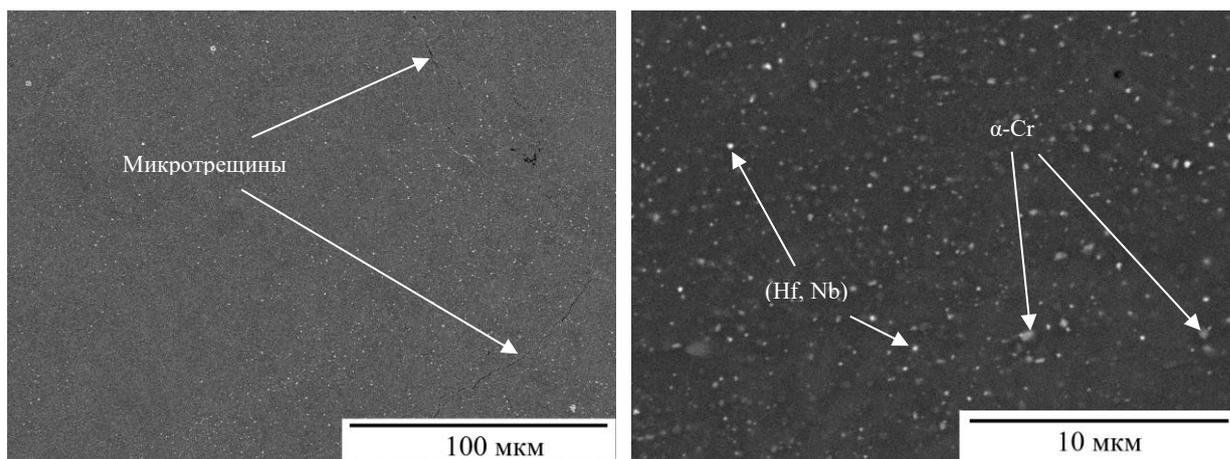


Рисунок 131– Микроструктура СЛС-образцов из сплава base+1%Nb-0,9%Hf

Была получена серия исследовательских образцов по определенному режиму размером 18x18x13 мм, внешний вид которых показан на рисунке 102. Данные образцы предназначены для оценки влияния постобработки на структуру и термомеханическое поведение сплавов при испытаниях на глубокую осадку и ползучесть под воздействием сжимающих напряжений.

Снимки микроструктуры в сечении XZ вертикальных СЛС-образцов представлены на рисунке 132. Результаты показали отсутствие структуры. Изменений структуры в зонах термического воздействия синтезированного материала не наблюдалось.

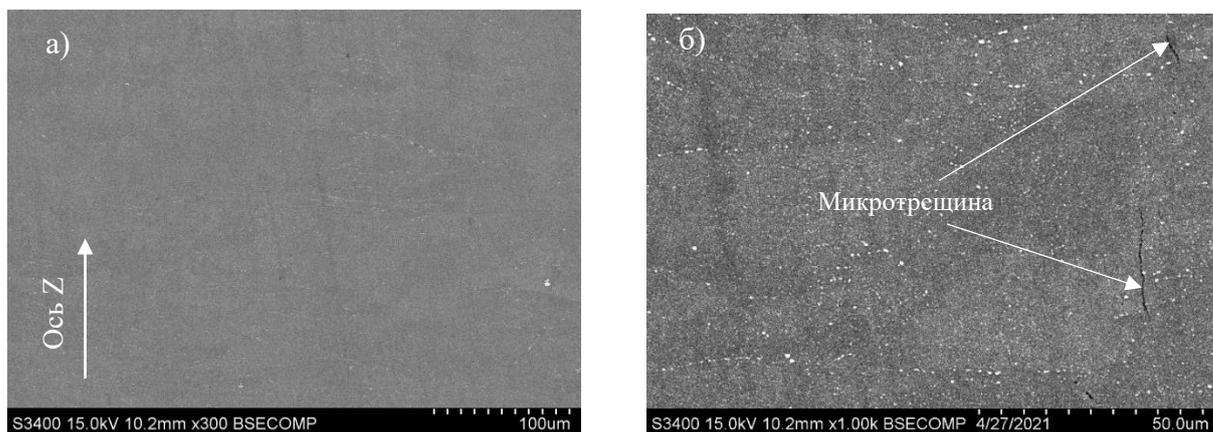


Рисунок 132 – Микроструктура СЛС-образцов сплава base+1%Nb-0,9%Hf

В синтезированных образцах были обнаружены несплошности структуру в виде поперечных микротрещин (Рисунок 132 б), которые могут привести к преждевременному разрушению потенциальных изделий под воздействием внешних напряжений вследствие их раскрытия и распространения. Образование поперечных микротрещин связано с чрезвычайно низкой вязкостью разрушения моноалюминида никеля и было вызвано термическими и усадочными напряжениями, возникающими по причине ограничения теплового сжатия кристаллизующейся ванны расплава нижележащими слоями и превышающими прочность материала. Для устранения микротрещин в изделиях, изготовленных методами аддитивных технологий, применяют технологическую операции газостатической пост-обработки.

СЛС- образцы подвергали постобработке методом ГИП. Микроструктура иерархически-структурированного ЭС сплава base+1%Nb-0,9%Hf в состоянии СЛС+ГИП представлена на рисунке 133. Показано, что выбранный режим ГИП позволяет устранить поперечные микротрещины, образованные во время лазерного сплавления порошковых слоев на плите построения.

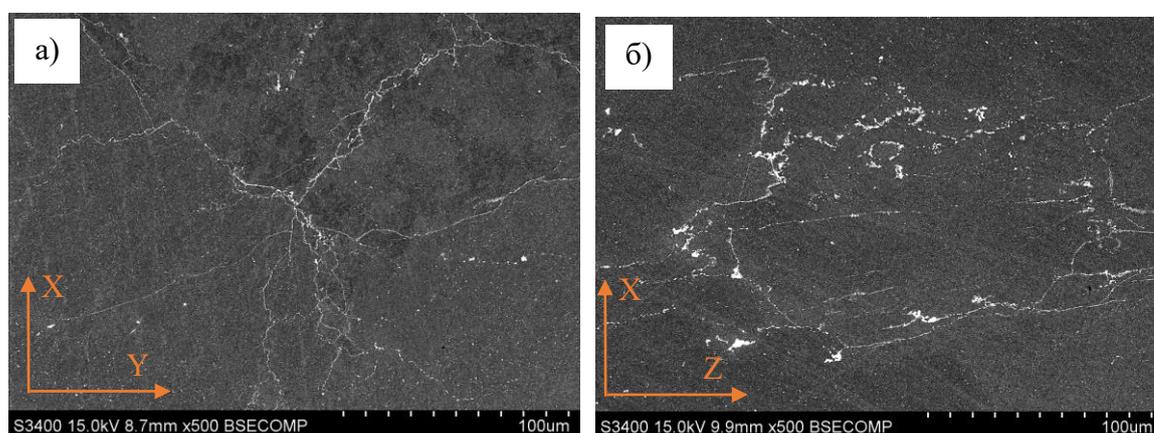


Рисунок 133 – Микроструктура СЛС- образцов сплава base+1%Nb-0,9%Hf после ГИП

Газостатическая постобработка способствовала формированию макрозерен размером 100-150 мкм, выделенных сеткой частиц гафний- и ниобийсодержащих фаз, гетерогенное зарождение которых косвенно подтверждает характерный композиционный контраст межзеренных границ. На стыках зерен наблюдаются сегрегации мелкодисперсных упрочняющих фаз, являющиеся потенциальными концентраторами напряжений и местами зарождения микротрещин. Это указывает на необходимость оптимизации состава путем уменьшения доли гафния в сплаве, склонного к образованию оксидов на границах зерен.

Для изучения механизмов твердорастворных превращений в иерархически-структурированном ЭС сплаве $\text{base}+1\%\text{Nb}-0,9\%\text{Hf}$ в состоянии СЛС+ГИП и определения оптимальной температуры старения были проведены *in-situ* ПЭМ исследования эволюции структуры в интервале температур 20-900 °С.

Рисунок 134 показывает твердорастворные превращения, протекающие в сплаве при нагреве до 900 °С. В диапазоне температур нагрева фольг 25-600 °С изменений структуры не наблюдалось. В исходной структуре сплава внутри зерен β -фазы отсутствовали высокодисперсные выделения α -Cr, что демонстрирует рисунок 134 а. Вдоль межзеренных границ были распределены частицы $(\text{Nb}, \text{Hf})\text{C}$ и Cr_2Nb размером 120-500 нм.

В интервале температур 600-700 °С (Рисунок 134 б) установлено гомогенное выделение зон Генье-Престона (ГП) – предвыделений α -Cr по механизму спинодального распада пересыщенного твердого раствора хрома в β -фазе, вызванного активацией диффузионных процессов. Предвыделения α -Cr имели характерную дискообразную форму и размер менее 5 нм.

Повышение температуры до 900 °С способствовало диффузионному росту ГП-зон по механизму собирательной рекристаллизации и последующему их преобразованию в сферические наночастицы (Cr) размером до 50 нм, что показывает рисунок 134 в. При этом наблюдалось уменьшение численной плотности предвыделений. Движущей силой данного процесса является уменьшением избыточной поверхностной энергии. Изменения морфологии и размера упрочняющих частиц $(\text{Nb}, \text{Hf})\text{C}$ и Cr_2Nb при нагреве материала до 900 °С не происходило, что указывает на термическую стабильность данных соединений в исследуемом диапазоне температур и способность повысить сопротивление вязкопластической деформации.

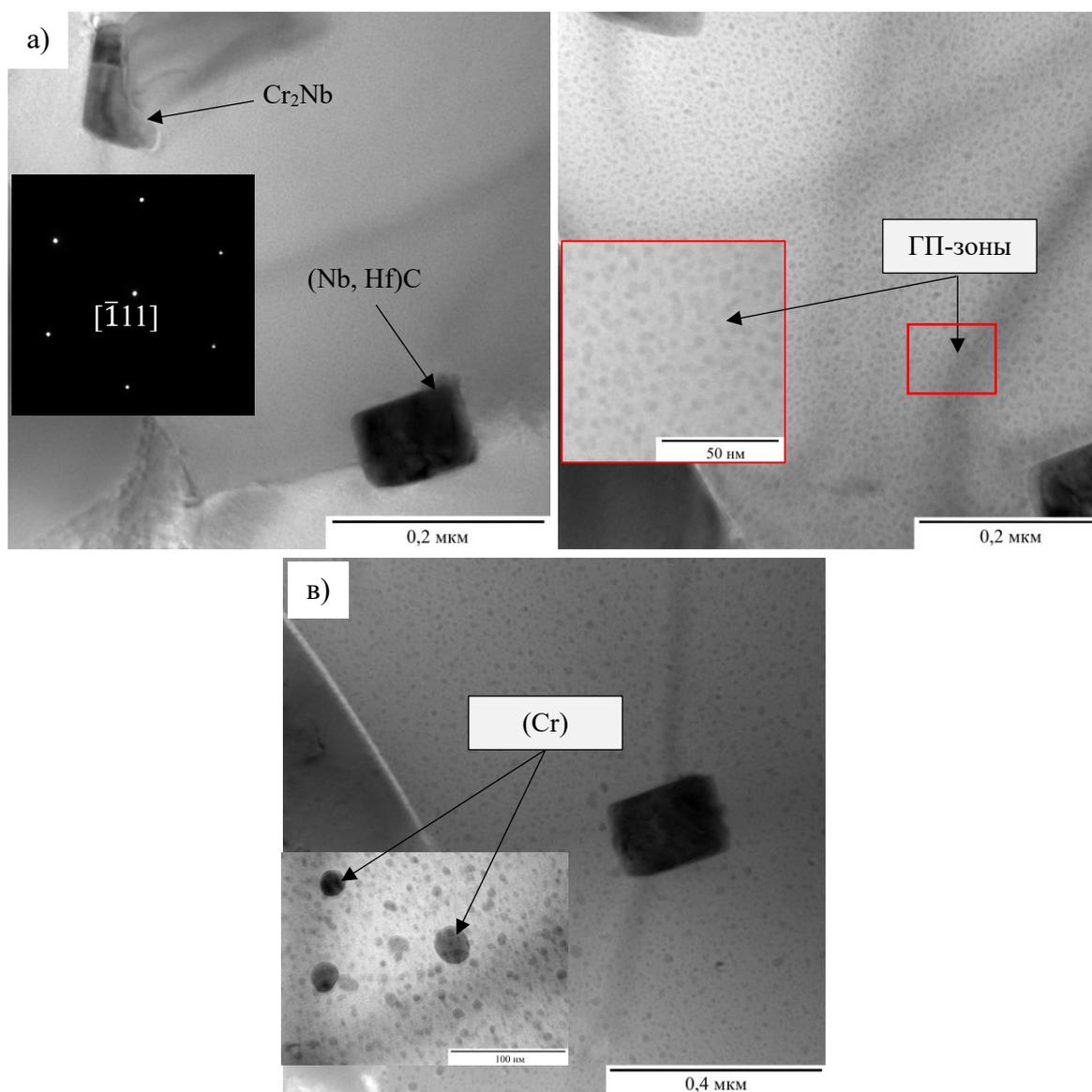


Рисунок 134 – In-situ твердорастворные превращения в сплаве base+1%Nb-0,9%Hf после СЛС+ГИП при нагреве в колонне ПЭМ ВР: а – 400 °С; б – 700 °С; в - 900 °С

Рисунок 135 показывает атомно-кристаллическую структуру выделения α -Cr и матричной фазы в сплаве base+1%Nb-0,9%Hf, снятую вдоль общей оси зоны $[\bar{1}11]$. Полное сопряжение атомных плоскостей $\{110\}[\bar{1}11]$ подтверждает когерентность межфазной границы. Темный контраст наноразмерных зон в матричной фазе, вероятно, вызван упругими деформациями кристаллической решетки.

Для достижение наиболее высоких эксплуатационных свойств ответственных деталей проведена комплексная постобработка ГИП+ТО

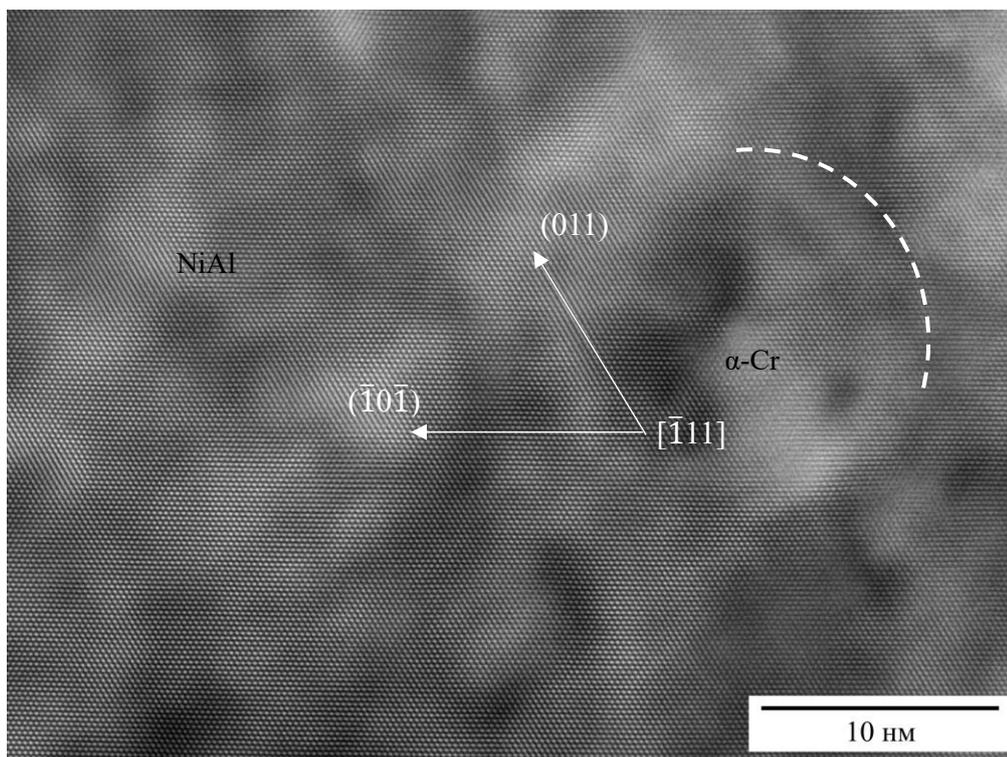


Рисунок 135 – ПЭМ ВР структура когерентных выделений в сплаве base+1%Nb-0,9%Hf после нагрева фольг до 900 °С

Структурные особенности ЭС сплава, легированного 1% Nb + 0,9% Hf, в состоянии СЛС+ГИП+ТО показывает рисунок 136. Структура синтезированного материала по сравнению с образцами, полученными методом ГИП сферического порошка, характеризовалась более равномерным распределением упрочняющих термостабильных гафний- и ниобий-содержащих фаз, в том числе Гейслера и Лавеса, размер которых не превышал 0,5 мкм (Рисунок 136 а). Упрочняющие мелкодисперсные фазы (Cr_2Nb и Ni_2AlHf) размером порядка 0,2 мкм преимущественно выделились вдоль межзеренных границ, Co_2Nb и $(\text{Hf}_x\text{Nb}_y)\text{C}$ – внутри зерен матрицы (Рисунок 136 а, б). Ожидается, что такое распределение упрочняющих мелкодисперсных фаз в структуре синтезированного материала и отсутствие наследственных границ порошковых частиц обеспечит рост термомеханических свойств сплава относительно ГИП-образцов. Уменьшение размера выделений и повышение гомогенности структуры исследуемого сплава вероятно связано с их полным расплавлением под воздействием лазерного излучения при лазерном сплавлении порошкового слоя с последующей перекристаллизацией через жидкую фазу. При затвердевании микроразлава первыми выпадают термостабильные соединения в виде дисперсных частиц, имеющие наиболее высокую температуру плавления. Затем эти выделения вытесняются фронтом кристаллизации матричного расплава на периферию дендритных ячеек. Образующиеся при газостатической постобработке синтезированного

материала макрозерна β -фазы состояли из субзерен размером 5-10 мкм, что показывает рисунок 136 а, в. При этом рост субзерен был ограничен высокодисперсными термостабильными частицами упрочняющих фаз вдоль их границ. Также необходимо отметить, что ранее наблюдаемые в структуре консолидированного методом ГИП материала частицы оксида гафния не обнаружены, вероятно по причине их распада при воздействии лазерного излучения на порошок в инертной среде.

Рисунок 136 в, г подтверждает образование в ЭС сплаве после СЛС+ГИП+ТО субмикронных некогерентных частиц двойного карбида $(\text{Hf}_x\text{Nb}_y)\text{C}$ с периодом решетки $a = 4,757 \text{ \AA}$, рассчитанным по параметрам атомно-кристаллической вдоль оси зоны $[001]$. Данные карбиды вносят существенный вклад в механические свойства сплава в интервале температур выше $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

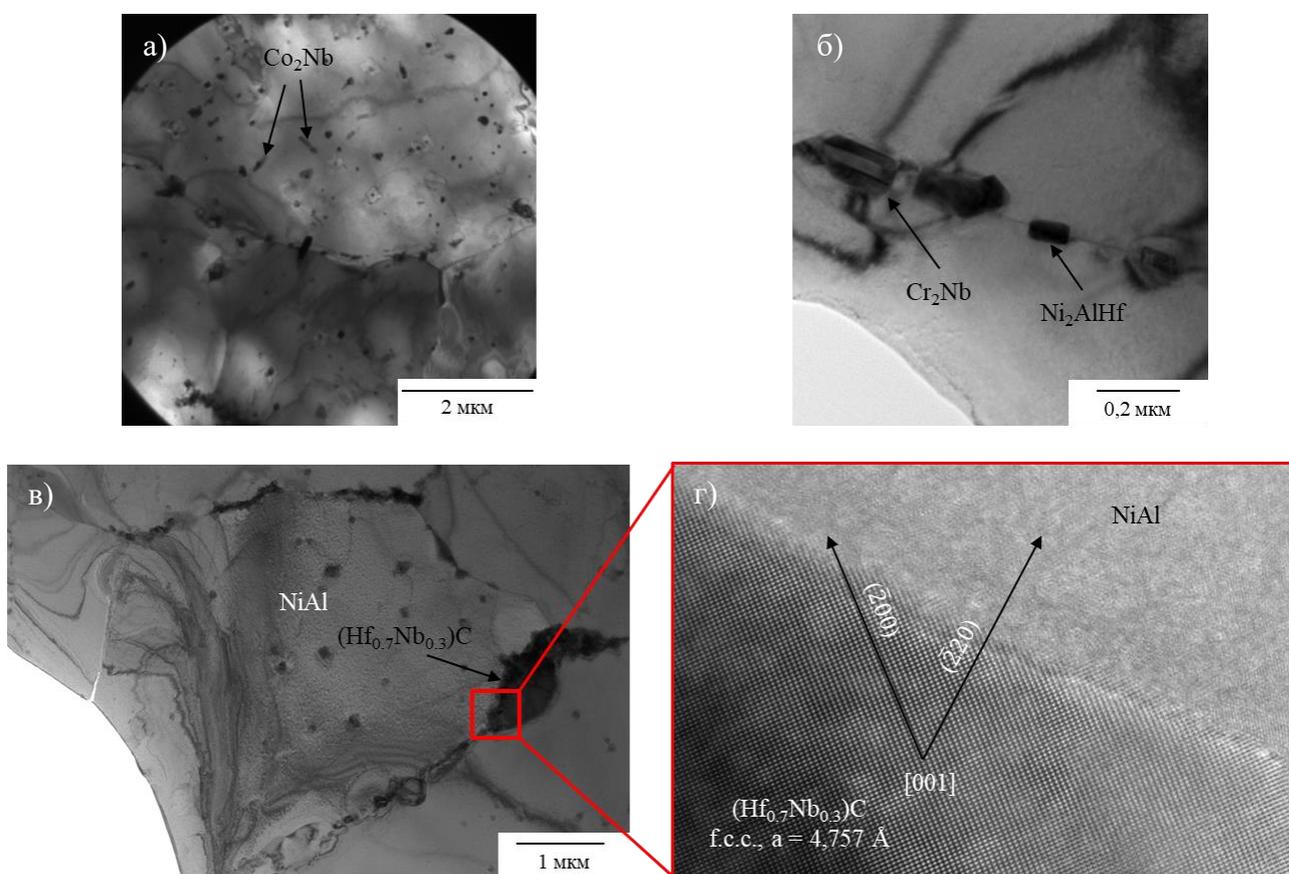


Рисунок 136 – Особенности структуры сплава base+1%Nb-0,9%Hf в состоянии СЛС+ГИП+ТО: а, б – ПЭМ структуры зерен с мелкодисперсными Hf- и Nb-содержащими фазами; в – карбид $(\text{Hf}, \text{Nb})\text{C}$ внутри зерна NiAl; г – ПЭМ ВР структура интерфейса NiAl / $(\text{Hf}, \text{Nb})\text{C}$ вдоль оси зоны $[001]$

Резюмируя результаты ПЭМ исследований структуры сплава base+1%Nb-0,9%Hf в состоянии СЛС+ГИП+ТО можно утверждать о сохранении основных фазовых составляющих, уменьшении размера и повышении равномерности распределения дисперсных частиц

термостабильных соединений при лазерном сплавлении порошка, что внесет положительный вклад в термомеханические свойства материала.

Механические свойства сплава base+1%Nb-0,9%Hf в состоянии СЛС+ГИП+ТО при температурах испытаний 20, 800, 900 и 1000 °С оценивали по диаграммам «истинное напряжение сжатия (σ) – логарифмическая деформация ($\ln(\varepsilon)$)», представленных на рисунках 137 и 138. Результаты испытаний сведены в таблицу 39.

При комнатной температуре кривые имели характерный участок деформационного упрочнения вплоть до напряжения разрушения, соответствующего пределу временного сопротивления. При этом формирование макрозерен в синтезированном материале base+1%Nb-0,9%Hf после комплексной постобработки привело к снижению пластичности на 54 % (до 9 %) и условного предела текучести на 22 % до 1150 МПа относительно ГИП-образцов из аналогичного порошка (Таблица 39).

Рисунок 137– Диаграмма сжатия ЭС сплава base+1%Nb-0,9%Hf в состоянии СЛС+ГИП+ТО

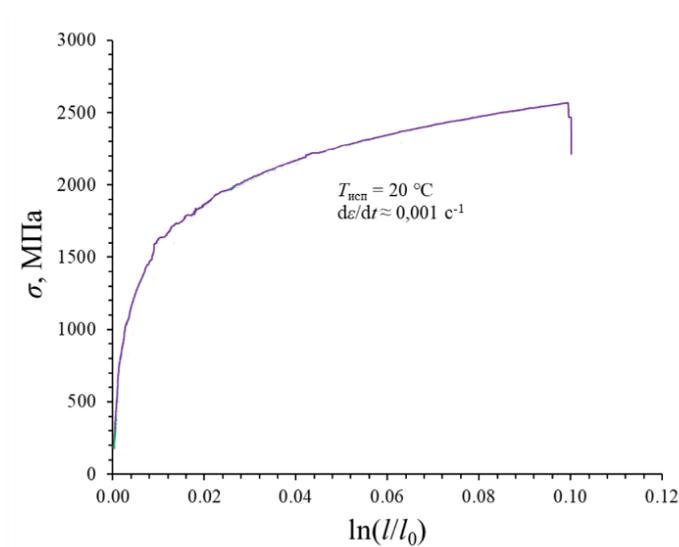


Таблица 39 – Механические свойства на сжатие ЭС сплава base+1%Nb-0,9%Hf в состоянии СЛС+ГИП+ТО

$T_{исп.}, ^\circ C$	$\sigma_B, \text{ МПа}$	$\sigma_{0.2}, \text{ МПа}$	$\varepsilon, \%$
20	2570	1150	9,0
800	868	786	19,0
900	575	498	28,0
1000	262	210	28,0

Кривые деформации СЛС-образцов из иерархически-структурированного сплава, легированного 1% Nb + 0,9% Hf, после комбинированной ГИП+ТО постобработки при температурах испытаний 800 и 900 °С демонстрировали хрупко-вязкое разрушение материала

(Рисунок 138). Увеличение температуры испытаний до 1000 °С способствовало переходу к вязкому механизму разрушения материала. Синтезированный сплав base+1%Nb-0,9%Hf продемонстрировал повышенный уровень термомеханических свойств ($\sigma_{0.2}^{900} = 498$ МПа) по сравнению с ГИП-образцами из сфероидизированного порошка ($\sigma_{0.2}^{900} = 410$ МПа), что связано уменьшении размера и повышении равномерности распределения дисперсных частиц термостабильных соединений при СЛС.

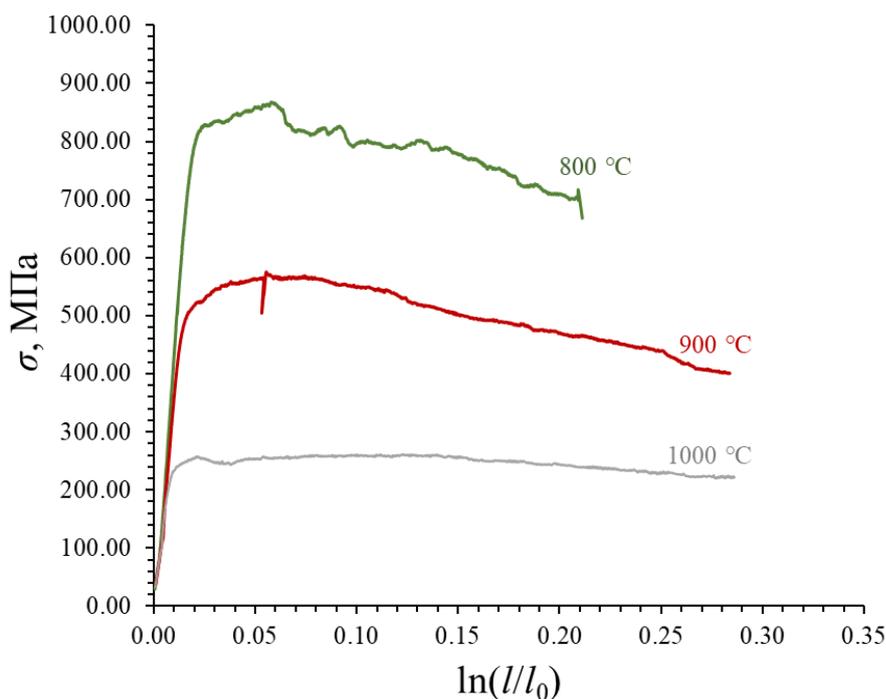


Рисунок 138 – Диаграммы сжатия образцов из ЭС сплава base+1%Nb-0,9%Hf при температурах испытаний 800, 900 и 1000 °С

Микроструктуры FIB-ламелей исследуемых образцов сплава base+1%Nb-0,9%Hf в устройстве Push-to-Pull до проведения испытаний приведены на рисунке 139. Вдоль межзеренной границы первой ламели (Рисунок 139 а) были распределены выделения фаз Лавеса Co_2Nb и Cr_2Nb , различающиеся по своей морфологии, и наночастицы фазы Гейслера Ni_2AlHf . Размер дисперсных интерметаллических фаз не превышал 0,2 мкм. Структура второй ламели (Рисунок 139 б) была однофазной, характерные полосы темного цвета вдоль рабочей части ламели вызваны перепадами по толщине. При растяжении ламелей по мере увеличения приложенной нагрузки видимых изменений в структуре не наблюдалось вплоть до их разрушения, что показывает рисунок 140.

Диаграмма деформации ламели с частицами термостабильных фаз в координатах «нагрузка – перемещение» с микрофотографиями структуры ламели, соответствующими промаркированным участкам на кривой деформирования, показана на рисунке 141. Первый

участок диаграммы соответствует зоне упругой деформации материала без заметного удлинения. При достижении нагрузки 89 мкН произошла интенсивная пластическая деформация материала, сопровождающаяся падением нагрузки на 20 мкН и перемещением подвижной части устройства push-to-pull с 150 до 380 нм, что соответствует второму участку диаграммы. При этом удлинение образца, измеренное по микрофотографиям, составило 0,1 мкм (5 %). Третий участок характеризовался деформационным упрочнением сплава вплоть до напряжения разрушения – 120 мкН, при этом общее удлинение образца составило 0,23 мкм ($\delta_5 = 11,5 \%$). Разрушение ламели, содержащей дисперсные интерметаллические фазы, произошло при нагрузке 120 мкН, что соответствует временному сопротивлению $\sigma_B = 1870$ МПа. Напротив, однофазная ламель разрушилась при 70 мкН, что эквивалентно $\sigma_B = 1360$ МПа. Полученные результаты испытаний указывают на значительный вклад дисперсных фаз Лавеса и Гейслера.

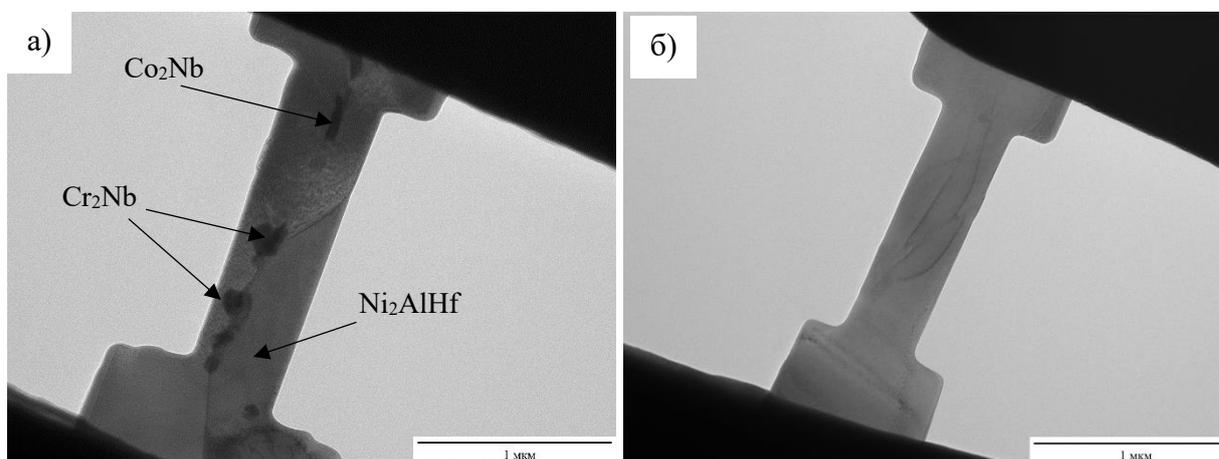


Рисунок 139 – Внешний вид ламелей для in-situ испытаний методом Push-to-Pull: а – с частицами термостабильных фаз Co_2Nb , Cr_2Nb , Ni_2AlHf ; б – однофазная структура

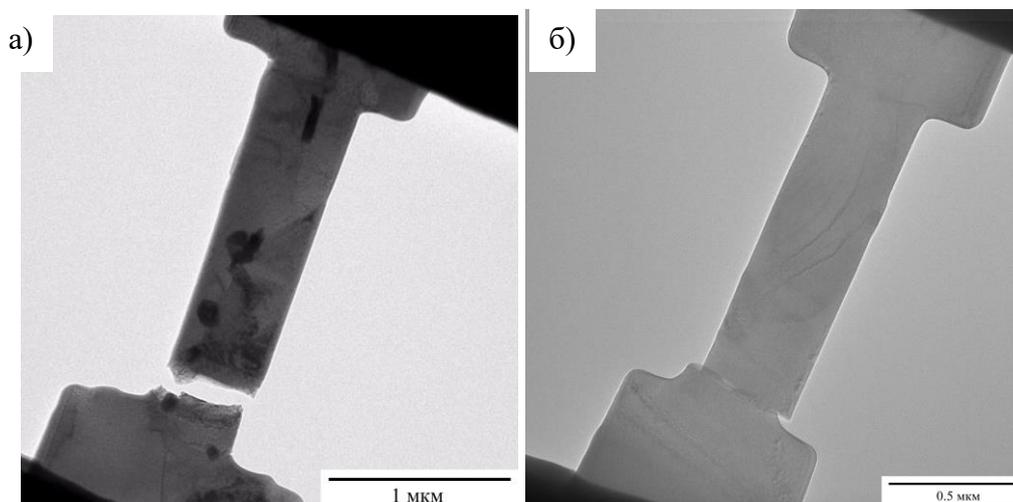


Рисунок 140 – Микрофотографии ламелей после in-situ испытаний методом Push-to-Pull: а – с частицами термостабильных фаз Co_2Nb , Cr_2Nb , Ni_2AlHf ; б – однофазная структура

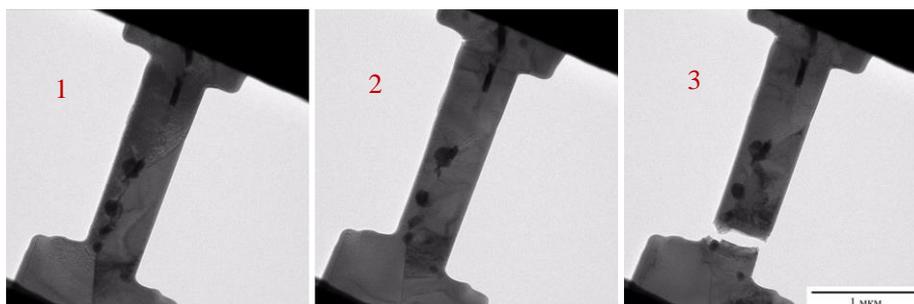
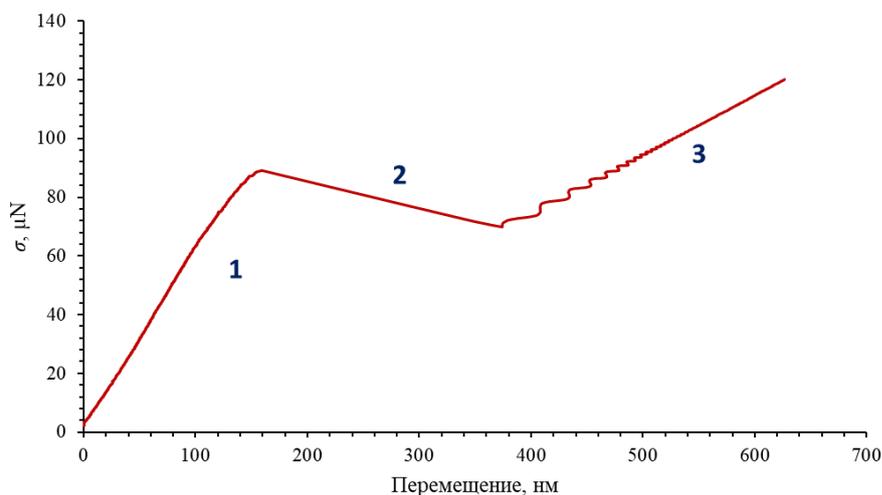
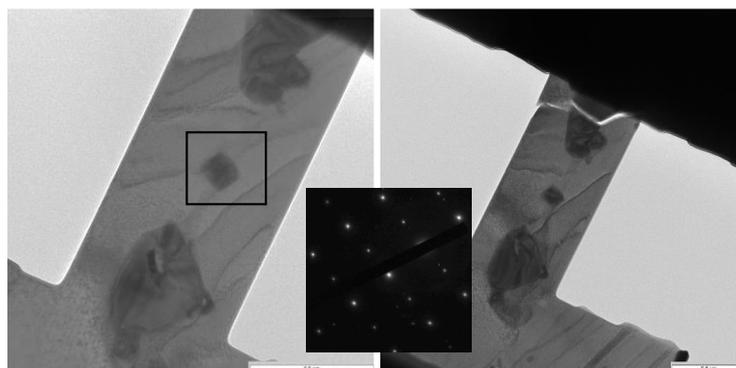
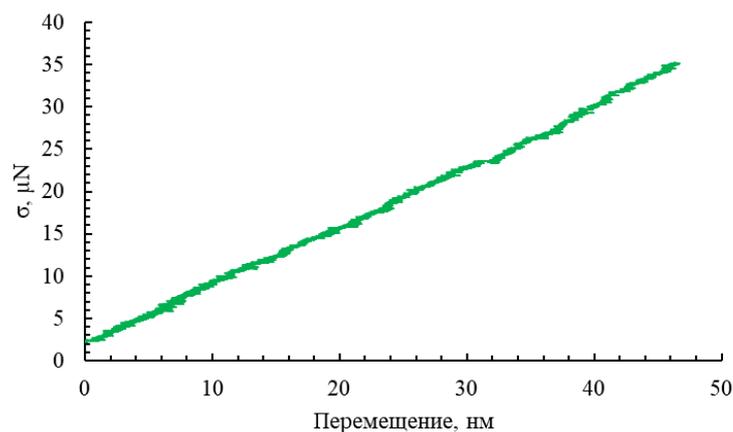


Рисунок 141 – Диаграмма деформации и микрофотографии ламели с дисперсными фазами Co_2Nb , Cr_2Nb , Ni_2AlHf

Для оценки влияния двойных карбидов типа $(\text{Hf}_x\text{Nb}_y)\text{C}$ на механические свойства сплава $\text{base}+1\%\text{Nb}-0,9\%\text{Hf}$ провели дополнительные *in-situ* испытания ламели, результаты которых приведены на рисунке 142. Участок упругопластической деформации на диаграмме растяжения отсутствовал, что свидетельствует о хрупком разрушении материала. Разрушение ламели произошло по границе раздела конгломерата дисперсных фаз $(\text{Hf}_x\text{Nb}_y)\text{C}$ при напряжении 35,1 мкН ($\sigma_{\text{в}} = 1005 \text{ МПа}$), что значительно ниже уровня свойств объемного материала. Преждевременное разрушение ламели произошло вследствие накопления напряжений на границе раздела частиц конгломерата, что свидетельствует о негативном влиянии подобных структурообразований на прочность сплавов.

Результаты исследований показали, что мелкодисперсные фазы Лавеса Co_2Nb и Cr_2Nb , Гейслера Ni_2AlHf и карбиды $(\text{Hf}_x\text{Nb}_y)\text{C}$ повышают временное сопротивление деформации при растяжении с 1360 МПа до 1870 МПа. Скопления и конгломераты упрочняющих мелкодисперсных фаз являются концентраторами напряжений и приводят к преждевременному разрушению сплава вследствие локализации напряжений на границе раздела частиц.



Рисунке 142 – Диаграмма деформации и микрофотографии ламели с карбидами $(\text{Hf}_x\text{Nb}_y)\text{C}$

5.7 Получение модельных деталей методом СЛС

Для изготовления моделей теплонагруженных деталей методом СЛС был получен сферический порошок сплава $\text{base}+1\%\text{Nb}-0,9\%\text{Hf}$ в количестве 2,37 кг. Порошок изготавливали в оптимальных режимах по разработанной и описанной в Разделах 5.1 и 5.4 интегральной технологии, включающей: СВС из элементов пористых спеков сплава, их переработку в порошковый материал, воздушную классификацию с выделением целевой фракции 10-63 мкм и сфероидизацию порошка-прекурсора в потоке термической плазмы.

После проведения сфероидизации порошка, была проведена его очистка от конденсированной нанодракции с использованием ультразвука. На рисунке 143 а показана морфология порошка до ультразвуковой очистки. Поверхность сферического порошка была покрыта наноразмерными частицами, конденсированными из парогазовой фазы в процессе плазменной обработки. Эти конденсированные наночастицы являются адсорбентами кислорода, ухудшают текучесть и свойства синтезированного материала, поэтому для их удаления применяют ультразвуковую обработку сфероидизированного порошка в жидкости по кавитационному режиму.

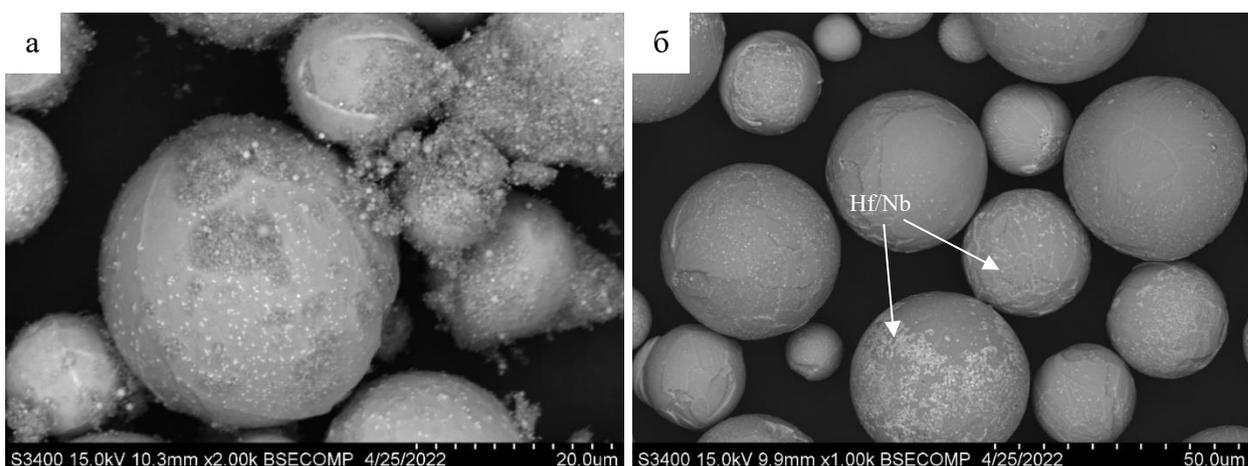


Рисунок 143 – Морфология сферического порошка сплава base+1%Nb-0,9%Hf: а – после плазменной сфероидизации; б – после ультразвуковой очистки

Технологическая операция ультразвуковой очистки порошка от нанодисперсии снизила содержание кислорода до 0,195 %. На рисунке 143 б представлена морфология сфероидизированного порошка после ультразвуковой очистки от нанодисперсии. Полученный порошок имел сферическую форму частиц, сателлиты и конденсированные наночастицы отсутствовали. На поверхности некоторых частиц наблюдались сегрегации высокодисперсных частиц Hf- и Nb-содержащих фаз. Применение плазменной сфероидизации позволило повысить физико-технологические свойства порошка-прекурсора за счет изменения формы частиц с осколочной на сферическую, в частности установлено двукратное увеличение текучести до 20,5 с (Таблица 40).

Таблица 40 – Свойства сфероидизированного порошка сплава base+1%Nb-0,9%Hf

Текучесть, с	Насыпная плотность, г/см ³	Пикнометрическая плотность, г/см ³
20,5	3,12	6,36

Интегральное и дифференциальное распределение по размеру сферического порошка представлено на рисунке 144. Порошок имел бимодальный характер распределения частиц по размерам, вероятно, обусловленный коагуляцией частиц фракцией 25-40 мкм во время плазменной сфероидизации. Мода первого пика приходится на 18 мкм, второго на 60 мкм. Средний диаметр частиц D_{cp} составлял 45,26 мкм. Квантили распределения D10, D50 и D90 составили 16,0, 49,3 и 74,5 мкм.

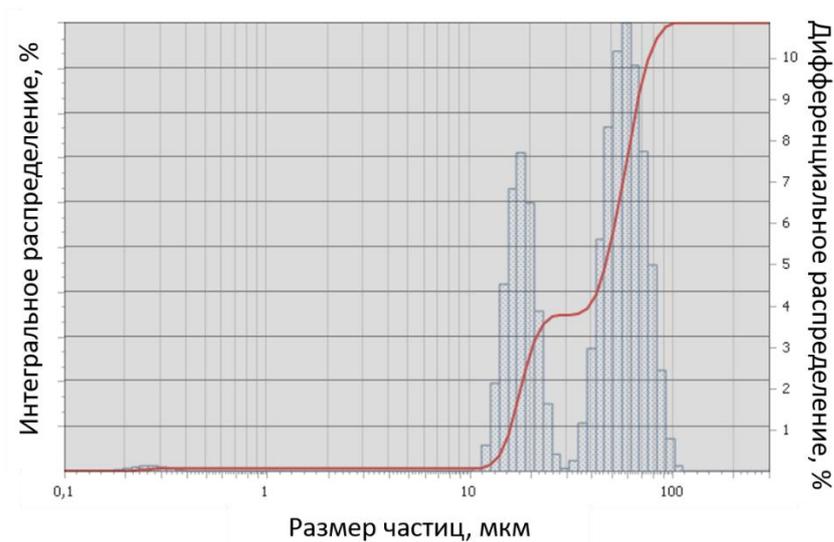


Рисунок 144— Интегральное и дифференциальное распределение частиц сферического порошка сплава сплава base+1%Nb-0,9%Hf

В качестве теплонагруженных деталей для демонстрации возможностей промышленного применения сплава base+1%Nb-0,9%Hf путем оптимизации технологических параметров аддитивного производства выбрали электронные модели рабочей лопатки турбины (Рисунок 145 а) и сегмента сопла жидкостного ракетного двигателя (ЖРД) (Рисунок 145 б) в формате файла stl.

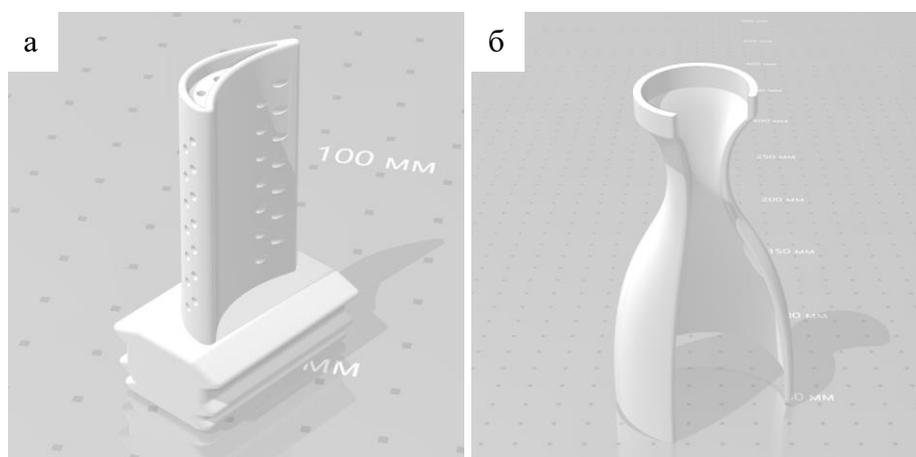


Рисунок 146 – Электронные модели: а – рабочей лопатки турбины; б – сегмента сопла ЖРД

Образцы теплонагруженных деталей изготавливали методом СЛС в оптимальных технологических параметрах, определенных в Разделе 5.6. Плотность энергии лазера, подводимой к порошковому слою, составляла 147 Дж/мм³. Внешний вид образца рабочей лопатки турбины и сегмента сопла ЖРД, изготовленных методом СЛС показан на рисунке 147.

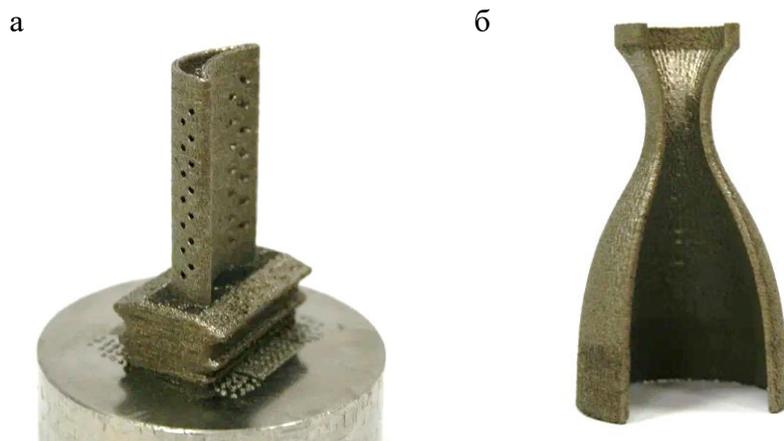


Рисунок 147 – Образцы, изготовленные методом СЛС из сфероидизированных порошков ЭС сплава base+1%Nb-0,9%Hf: а – рабочая лопатка турбины (а); б – модель сопла ЖРД

Изготовленные образцы рабочей лопатки турбины и модели сопла ЖРД показывают принципиальную возможность изготовления ответственных деталей из никелевых жаропрочных сплавов и перспективу дальнейшего проведения исследований в направлении разработки новых составов и технологических режимов аддитивного производства для реализации промышленного внедрения нового класса жаропрочных иерархически-структурированных сплавов на основе моноалюминида никеля в детали горячего тракта.

5.8 Выводы по главе 5

1) Исследовано влияние гафния и молибдена на структуру и термомеханические свойства сплавов base-X, полученных элементным синтезом и последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП). Сплав с добавкой 1% Nb и 0,9% Hf показал наиболее высокий уровень прочности при 900 °С: $\sigma_b = 615 \pm 9$ МПа, $\sigma_{0,2} = 488 \pm 7$ МПа, $\varepsilon = 62,2 \pm 1,4$ %. Сочетание высокой прочности и пластичности обусловлено формированием мелкозернистой гетерофазной структуры с упрочняющими выделениями фазы α -Cr, карбидов, фаз Лавеса и Гейслера. Методом ПЭМ установлена иерархическая структура данного сплава: 1-й уровень образуют зерна β -NiAl размером около 10 мкм; 2-й – субмикронные частицы α -Cr и HfO₂, расположенные на межзеренных границах; 3-й – когерентные нановыделения α -Cr, Ni₂NbAl, (Hf,Nb). Сплав, полученный из сфероидизированного порошка сочетанием СЛС+ГИП+ТО продемонстрировал высокий уровень жаропрочности ($\sigma_{0,2}^{900} = 498$ МПа) по сравнению с ГИП-образцами ($\sigma_{0,2}^{900} = 410$ МПа), что обусловлено меньшим размером зерен и повышенной равномерностью распределения упрочняющих термостабильных соединений.

Методом push-to-pull установлено, что в сплаве base+1%Nb-0,9%Hf упрочняющие фазы Лавеса Co₂Nb и Cr₂Nb, Гейслера Ni₂AlHf и карбида (Hf_xNb_y)C повышают временное

сопротивление деформации при растяжении с 1360 МПа до 1870 МПа, а конгломераты этих фаз являются концентраторами напряжений и приводят к преждевременному разрушению сплава вследствие локализации напряжений на границе раздела зерен.

2) Легирующие элементы внедрения способствовали увеличению окислительной стойкости литых сплавов base-X при $T = 1150$ °C за счет образования дополнительных фаз. Малые добавки гафния привели к образованию на границах зерен субмикронных и наноразмерных включений оксида гафния HfO_2 , которые подавляют зернограничную диффузию кислорода, а под слоем Al_2O_3 обнаружен защитный тонкий слой Cr_2O_3 . В сплавах с молибденом образуются летучие оксиды MoO_3 , Mo_3O_4 , $CoMoO_4$, которые разрушают целостность защитного слоя и снижают жаростойкость.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что при водопадном режиме обработки в шаровой вращающейся мельнице распыленных порошков никелевых жаропрочных сплавов марки ЭП648 и ВЖ159 происходит удаление и пластическая деформация сателлитов, что способствует оваллизации частиц, росту насыпной плотности на $0,73 \text{ г/см}^3$, плотности утряски на $0,62 \text{ г/см}^3$ и текучести на 4,5 с. На опытной партии порошка ВЖ159 проведена апробация способа механической обработки, в результате которой насыпная плотность увеличилась с 4,32 до $4,91 \text{ г/см}^3$, плотность утряски – с 5,07 до $5,48 \text{ г/см}^3$, текучесть – 20 до 16 с;

2. В АО «Русполимет» на установке «ИЛИСТ-L» методом ПЛВ построены модельные образцы турбинной лопатки 5-й ступени с плотной литой бездефектной структурой и точным геометрическим соответствием цифровой модели. Разработанный способ механической обработки распыленных порошков был рекомендован к применению на предприятиях Холдинга.

3. Исследовано влияние легирующих добавок (La, Mo, Zr, Ta, Re) на процесс горения и состав, структуру, свойства литых продуктов синтеза, полученных по технологии центробежной СВС-металлургии. В сплавах с молибденом и рением формируется ячеистая эвтектическая структура, а при концентрации молибдена 15% получена пластичная матрица с уровнем прочности: $\sigma_b = 1604 \pm 80 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 1520 \pm 80 \text{ МПа}$, $\varepsilon_{ПД} = 0,79\%$. Термическая обработка при $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 180 \text{ мин}$ увеличила характеристики прочности до значений: $\sigma_b = 1800 \pm 80 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 1670 \pm 80 \text{ МПа}$, $\varepsilon_{ПД} = 1,58\%$, что обусловлено выделениями фазы Cr(Mo) размером 150-400 нм на границах зерен β -фазы и размером 20 нм в теле дендритных ячеек.

4. Разработан сплав base+15%Mo, характеризующийся иерархической трехуровневой структурой: 1-й уровень образуют дендритные зерна β -NiAl с прослойками молибденсодержащих фаз $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr})_3\text{Mo}_3\text{C}$ и $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{V}_y$ и с размером ячеек до 50 мкм; 2-й – упрочняющие субмикронные выделения фазы (Cr,Mo), распределенные вдоль границ зерен; 3-й – когерентные нановыделения фазы (Cr,Mo) размером 10-40 нм в теле дендритов β -фазы. Наличие когерентных межфазных границ раздела зерен $(\text{Mo}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_x\text{V}_y$ и $\text{Cr}_3\text{Mo}_3\text{C}$ обеспечило повышенный уровень прочности сплава в состоянии СЛС+ГИП+ТО: $\sigma_b = 2318 \text{ МПа}$, $\sigma_{0,2} = 970 \text{ МПа}$, $\varepsilon_{ПД} = 7\%$

5. Легирующие элементы внедрения способствовали увеличению окислительной стойкости литых сплавов base-X при $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет образования дополнительных фаз. В сплаве с танталом в межзеренном пространстве образуется фаза Ta_2O_5 , которая снижает скорость и глубину окисления. При легировании цирконием установлена наибольшая

жаростойкость: степень окисления за 30 ч составила 21 г/м². Цирконий-содержащий верхний слой Al₂O₃ + Zr₅Al₃O_{0,5} блокирует внешнюю диффузию кислорода и азота. Малые добавки гафния привели к образованию на границах зерен субмикронных и наноразмерных включений оксида гафния HfO₂, которые подавляют зернограничную диффузию кислорода, а под слоем Al₂O₃ обнаружен защитный тонкий слой Cr₂O₃. В сплавах с молибденом образуются летучие оксиды MoO₃, Mo₃O₄, CoMoO₄, которые разрушают целостность защитного слоя и снижают жаростойкость.

6. Исследовано влияние гафния и молибдена на структуру и термомеханические свойства сплавов base-X, полученных элементным синтезом и последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП). Сплав с добавкой 1% Nb и 0,9% Hf показал наиболее высокий уровень прочности при 900 °C: $\sigma_{\text{в}} = 615 \pm 9$ МПа, $\sigma_{0,2} = 488 \pm 7$ МПа, $\varepsilon = 62,2 \pm 1,4$ %. Сочетание высокой прочности и пластичности обусловлено формированием мелкозернистой гетерофазной структуры с упрочняющими выделениями фазы α -Cr, карбидов, фаз Лавеса и Гейслера. Методом ПЭМ установлена иерархическая структура данного сплава: 1-й уровень образуют зерна β -NiAl размером около 10 мкм; 2-й – субмикронные частицы α -Cr и HfO₂, расположенные на межзеренных границах; 3-й – когерентные нановыделения α -Cr, Ni₂NbAl, (Hf,Nb). Сплав, полученный из сфероидизированного порошка сочетанием СЛС+ГИП+ТО продемонстрировал высокий уровень жаропрочности ($\sigma_{0,2}^{900} = 498$ МПа) по сравнению с ГИП-образцами ($\sigma_{0,2}^{900} = 410$ МПа), что обусловлено меньшим размером зерен и повышенной равномерностью распределения упрочняющих термостабильных соединений.

Методом push-to-pull установлено, что в сплаве base+1%Nb-0,9%Hf упрочняющие фазы Лавеса Co₂Nb и Cr₂Nb, Гейслера Ni₂AlHf и карбида (Hf_xNb_y)C повышают временное сопротивление деформации при растяжении с 1360 МПа до 1870 МПа, а конгломераты этих фаз являются концентраторами напряжений и приводят к преждевременному разрушению сплава вследствие локализации напряжений на границе раздела зерен.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. – Рыбинск: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. – 854 с.
2. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хугель У.К. Суперсплавы. Т. 1. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
3. Pollock T.M., Tin S. Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties // Journal of Propulsion and Power, 2006, Vol. 22 (2), pp. 362-374. <https://doi.org/10.2514/1.18239>.
4. Mouritz A.P. 12 - Superalloys for gas turbine engines // Introduction to Aerospace Materials – Woodhead Publishing, 2012, pp. 251-267. <https://doi.org/10.1533/9780857095152.251/>
5. Everhart J.L. (1971). Nickel-Base Superalloys. In: Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys. Springer, Boston, MA, 1996, 229 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1884-2_5.
6. Мазалов И.С., Евгенов А.Г., Прагер С.М. Перспективы применения жаропрочного сплава ВЖ159 для аддитивного производства высокотемпературных деталей ГТД // Авиационные материалы и технологии, 2016, №S1 (43), с. 3-7.
7. Рассохина Л.И., Битюцкая О.Н., Гамазина М.В., Ечин А.Б. Отработка технологического процесса получения отливок деталей газотурбинных двигателей «Диффузор» из сплава ВЖ159 в условиях машиностроительного предприятия // Труды ВИАМ, 2019, №12 (84), с. 20-28.
8. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы для перспективных газотурбинных двигателей и газотурбинных установок // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение», 2011, №10, с. 98-103.
9. Семенов А.Б., Логачев И.А., Евгенов А.Г., Гусаков А.Г., Первушин А.В., Куцбах А.А., Муранов А.Н., Семенов Б.И. Опыт и перспективы использования отечественной сырьевой базы для производства точных малогабаритных деталей из поликристаллических жаропрочных сплавов МIM-методом // Аддитивные технологии: настоящее и будущее : материалы V международной конференции, М. : ВИАМ, 2019, с. 344-360.
10. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии, 2019, №2 (55), с. 3-11.
11. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Особенности легирования и термической обработки жаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных

двигателей нового поколения // Авиационные материалы и технологии, 2010, №2 (15), с. 3-8.

12. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук, 2012, т. 82, №6., с. 520-530.

13. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Попов Н.А. Структура и свойства монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов: учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. – 160 с.

14. Шестакова А.А., Карачевцев Ф.Н., Жебелев Н.М. Исследование влияния температуры старения на структурно фазовые превращения в сплаве ВЖ177 // Труды ВИАМ, 2018, №5 (65), с. 3-11.

15. Каблов Е.Н., Летников М.Н., Оспенникова О.Г., Бакрадзе М.М., Шестакова А.А. Особенности формирования частиц упрочняющей γ' фазы в процессе старения высоколегированного жаропрочного деформируемого никелевого сплава ВЖ175 // Труды ВИАМ, 2019, №9 (81), с. 3-14.

16. Прагер С.М., Солодова Т.В., Татаренко О.Ю. Исследование механических свойств и структуры образцов, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС) из сплава ВЖ159 // Труды ВИАМ, 2017, №11, с. 3-11.

17. Дворецков Р.М., Барановская В.Б., Мазалов И.С., Карачевцев Ф.Н. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа электролитов при электролитической экстракции фаз никелевых сплавов // Труды ВИАМ, 2018, №12, с. 107-120.

18. Малый А.Б. Улучшение свариваемости сплава на никелевой основе ЧС-104 путем оптимизации режима термической обработки // Автоматическая сварка, 2008, №8, с. 11-14.

19. Морозова Г.И. Феномен γ' -фазы в жаропрочных никелевых сплавах // Доклады Академии наук, 1992, т. 325, №6, с. 1193-1197.

20. Овсепян С.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Летников М.Н. Термическая обработка деформируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение», 2011, №10, с. 122-130.

21. Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В. Литейные жаропрочные материалы на никелевой основе – М.: Машиностроение, 1987, 112 с.

22. Sabol G. P., Stickler R. Microstructure of Nickel-Based Superalloys // Physica Status Solidi, 1969, Vol. 35 (11), pp. 11-52. <https://doi.org/10.1002/pssb.19690350102>

23. Кишкин С.Т., Строганов Г.Б., Логунов А.В., Кулешова Е.А., Хацинская И.М., Петрушин Н.В. Карбидные фазы в жаропрочных никелевых сплавах с гафнием // Металлы, 1983, №5.

24. Пантюхова К. Н., Бургонова О. Ю., Бургонов М. А. Повышение пластичности никелевого сплава методом модифицирования // Техника и технологии машиностроения : Материалы X Международной научно-технической конференции, Омск, 26–28 апреля 2021 года / Редколлегия: Е.Н. Еремин (отв. ред.) [и др.]. – Омск: Омский государственный технический университет, 2021, с. 14-21.
25. Durand-Charre M. The microstructure of superalloys – CRC Press, 1997. – 124 p.
26. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия. – М.: МИСиС, 2001. – 632 с.
27. Каблов Е. Н. Литейные жаропрочные сплавы // Машиностроение: энцикл.Т. II-3. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы. М.: Машиностроение, 2001, с. 519–594.
28. Кузнецов В.П., Лесников, В.П., Попов Н.А. Структура и свойства монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов: учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 160 с.
29. Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И., Штромбах Я.И. ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: Том 6. Часть 1. Конструкционные материалы ядерной техники. – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.
30. Абраимов Н.В., Гейкин В.А., Овчинников В.В., Самойленко В.М., Шаронова Н.И. Материаловедение и технология материалов. – М.: Наука и технологии, 2021. – 512 с.
31. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2011, №5, с. 13-26.
32. Гарибов Г.С., Тлюстен Т.Ю. Газостаты ВИЛСа // Заготовительные производства в машиностроении, 2010, №7, с. 28-32.
33. Коваленко А.Н., Ивченко Л.Ф., Блишун Ю.В. Внедрение аддитивных технологий для изготовления деталей ЖРД // Космическая техника. Ракетное вооружение, 2018, №2, с. 49-56.
34. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. Том 1. Производство металлических порошков: Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 2001. – 368 с.
35. Ничипоренко О.С., Найда Ю.И., Медведовский А.Б. Распыленные металлические порошки – Киев: Наукова думка, 1980. – 240 с.
36. Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении – Изд-во СПбГУ, 2013. – 221 с

37. Поздняков Е.П. Материалы аддитивного синтеза : пособие по одному. Дисциплине для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» днев. Формы обучения. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2021. – 283 с.
38. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла [Электронный ресурс] / ФГУП «НАМИ», редакционная статья. – Режим доступа: [55a62fc89524bAT_metall.pdf \(nami.ru\)](https://nami.ru/55a62fc89524bAT_metall.pdf), свободный. (Дата обращения: 17.08.2023).
39. Hohmann M., Brooks G., Spiegelhauer C. Production methods and applications for high-quality metal powders and sprayformed product // Stahl und Eisen, 2005, № 125 (4), pp. 35-41.
40. Hohmann M., Pleier S. Production methods and applications for high-quality metal powders and sprayformed products // Acta metallurgica sinica, Vol. 18, №1, 2005, pp. 15-23.
41. Волков А.М., Шестакова А.А., Бакрадзе М.М. Сравнение гранул, полученных методами газовой атомизации и центробежного распыления литых заготовок, с точки зрения применения их для изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ, 2018, №11, с. 12-19.
42. Евгенов А.Г., Неруш С.В., Василенко С.А. Получение и опробование мелкодисперсного металлического порошка высокохромистого сплава на никелевой основе применительно к лазерной LMD-наплавке // Труды ВИАМ, 2014, №5.
43. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В., Прагер С.М. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч. I // Материаловедение, 2019, №3, с. 9-17.
44. Дежина И.Г., Пономарев А.К., Фролов А.С., Зорин, Д.Н., Псахье С.Г., Гурдал З., Азаров А.В., Абаимов С.Г., Белов М.В., Данилин И.В., Ефимов А.Р., Куракова Н.Г., Зинов В.Г., Цветкова Л.А., Еремченко О.А. Публичный аналитический доклад по направлению «Новые производственные технологии». – Сколковский Институт Науки и Технологий, 2015. – с. 210.
45. Алишин М.И., Князев А.Е. Производство металлопорошковых композиций высокой чистоты титановых сплавов методом индукционной газовой атомизации для аддитивных технологий // Труды ВИАМ, 2017, №11 (59), с. 37-45. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-5-5.
46. Donachie M.J. Donachie S. Superalloys: A Technical Guide, 2nd Ed. – ASM International, 2002. – 438 p.

47. Fngelo H. C., Subramanian R. Powder Metalurge: Science, technology and application. – New Dehli, 2009.
48. Сухов Д.И. Применение математической модели для анализа влияния параметров плазменного распыления на крупность гранул из титанового сплава BT25УП // Технология легких сплавов, 2013, №2, с. 57–68.
49. Востриков А.В., Сухов Д.И. Производство гранул методом PREP для аддитивных технологий – текущий статус и перспективы развития. Труды ВИАМ, 2016, №8 (44), с. 17-23.
50. S. Dhiman. A framework for effective and clean conversion of machining waste into metal powder feedstock for additive manufacturing / Dhiman S., Joshi R.S., Singh S., Gill S. S., Singh H., Kumar R., Kumar V. // Cleaner Engineering and Technology. – 2021. – V. 4. – P. 100151.
51. A.Canakci. A novel method for the production of metal powders without conventional atomization process / Canakci A., Varol T. // Journal of Cleaner Production. – 2015. – V. 99. – P. 312-319.
52. B. Fullenwider. Two-stage ball milling of recycled machining chips to create an alternative feedstock powder for metal additive manufacturing / Fullenwider B., Kiani P., Schoenung J.M., Ma K. // Powder Technology. – 2019. – V. 342. – P. 562-571.
53. Великая Д. Развитие аддитивных технологий в России [Электронный ресурс] / Точка опоры. Российский деловой журнал, редакционная статья. – Режим доступа: <https://www.to-inform.ru/index.php/news/15895-razvitie-additivnykh-tekhnologii-v-rossii>, свободный. (Дата обращения: 11.08.2023).
54. Анализ российского рынка 3D принтеров: итоги 2022 г., прогноз до 2026 г. [Электронный ресурс] / Магазин исследований. – Режим доступа: <https://marketing.rbc.ru/research/49123/>, свободный. (Дата обращения: 09.06.2023).
55. Рынок технологий 3D-печати в России и мире: перспективы внедрения аддитивных технологий в производство [Электронный ресурс] / Delovoy Profil. – Режим доступа: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/rynok-tekhnologiy-3d-pechati-v-rossii-i-mire-perspektivy-vnedreniya-additivnykh-tekhnologiy-v-proizv/>, свободный. (Дата обращения: 03.05.2023).
56. Режимчук В.М. Обзор доходов и прогноз развития аддитивного производства в мире за 2023 год. Основанный на прогнозе Wohlers Associates [Электронный ресурс] / Industry 3D. Аддитивные технологии и 3D-решения. – Режим доступа: <https://industry3d.ru/at-news/obzor-dohodov-i-prognoz-razvitiya-additivnogo-proizvodstva-v-mire-za-2023-god-osnovanny-na-prognoze-wohlers-associates/>, свободный. (Дата обращения: 27.04.2023).

57. Петрова А. Российский 3D: роль санкции в развитии отечественной 3D-печати [Электронный ресурс] / Хайтек+. – Режим доступа: <https://m.hightech.plus/2023/03/24/kivi-bank-ao-otkril-ofis-kassu-qiwi-v-moskve>, свободный. (Дата обращения: 20.07.2023).

58. Тренды аддитивных технологий 2023 год: от новых технологий до диджитализации производственного процесса [Электронный ресурс] / Нескучное производство. – Режим доступа: https://dzen.ru/a/Y6ldO2aH_TadI3kl, свободный. (Дата обращения: 18.03.2023).

59. А.Г. Евгенов, А.М. Рогалев, С.В. Неруш, И.С. Мазалов. Исследование свойств сплава ЭП648, полученного методом селективного лазерного сплавления металлических порошков // Труды ВИАМ, 2015, №2, с. 8-15.

60. Пат. 2674685 Российская Федерация, МПК В23К 26/144, В23К 26/70, В33У 30/00. Способ получения деталей из жаропрочных никелевых сплавов, включающий технологию селективного лазерного сплавления и термическую обработку / Смелов В.Г., Сотов А.В., Агаповичев А.В., Кяримов Р.Р.; патентообладатель Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва». - № 2018120814; заявл. 05.06.2018; опубл. 13.12.2018, Бюл. № 35.

61. Чумаков Д.М. Перспективы использования аддитивных технологий при создании авиационной и ракетно-космической техники // Труды ВИАМ, 2014, №78, с. 1-22.

62. Туричин Г. А., Земляков Е. В., Климова О. Г., Бабкин К. Д., Шамрай Ф. А., Колодяжный Д. Ю. Прямое лазерное выращивание – перспективная аддитивная технология для авиадвигателестроения // Сварка и Диагностика, 2015, № 3, с. 54–57.

63. Debroy T., Wei H. L., Zuback J. S., Mukherjee T., Elmer J. W., Milewski J. O. Allison Michelle Beese, A. Wilson- Heid, A. De, W. Zhang. Additive manufacturing of metallic components – process, structure and properties // Progress in Materials Science, 2018, Vol. 92, pp. 112–224.

64. Гущина М.О., Климова-Корсмик О.Г., Шальнова С.А., Вильданов А.М., Валдайцева Е.А. Особенности получения качественных изделий из титановых сплавов, изготовленных технологией прямого лазерного выращивания // Фотоника, 2019, Т. 13, № 8, с. 722-733.

65. Босерман М. Двигатель ПД-14. Технология прямого лазерного выращивания крупногабаритных авиационных изделий [Электронный ресурс] / Наука и техника; редакционная статья. – Режим доступа: <https://naukatehnika.com/tehnologiya-pryamogo-lazernogo-vyrashivaniya.html>, свободный. (Дата обращения: 11.01.2023).

66. Хакимов А.М., Жатный С.С. Щедрин Е.Ю. Исследование структура и свойств деталей из жаропрочных и нержавеющей сплавов, полученных технологией прямого лазерного выращивания // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2020, Т.22, № 2, с. 59-66.

67. Александрова А.А., Базалева К.О., Балакирев Э.В., Брыков А.А., Григорьянц А.Г. Прямое лазерное выращивание композиционного материала Инконель 625/TiC: влияние структурного состояния исходного порошка // Физика металлов и материаловедение, 2019, Т. 120, № 5, с. 498-504.

68. Евдокимов Д.Д., Фирсов А.М., Мендагалиев Р.В., Щепелина Д.Д., Сосновская А.А. Исследование зоны сплавления гетерофазной структуры, полученной методом прямого лазерного выращивания // Неделя науки Санкт-Петербургского Государственного Морского Технического университета, 2021, № 1-1, 143.

69. Роганов Д.Л., Негодяев В.О., Балякин А.В. Обзор конструкции струйных сопловых головок для прямого лазерного выращивания // Синергия наук, 2020, № 54, с. 806-816.

70. Симс Ч. Т., Столофф Н. С., Хагель У. К. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. – М.: Metallurgy, 1995. – 890 с.

71. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. // М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.

72. Predel B. Al-Ni (Aluminum - Nickel) // Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry 12A. (Ac-Ag ... Au-Zr). - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2006.

73. Yamamoto A., Tsubakino H. Al₉Ni₂ precipitates formed in an Al-Ni dilute alloy // Scripta materialia, 1997, Vol. 37, № 11, pp. 1721-1725.

74. Darolia R. NiAl alloys for high-temperature structural applications // The Journal of the Minerals, 1991, Vol. 43, № 3, pp. 44-49.

75. Lindblad N. R. A review of the behavior of aluminide-coated superalloys // Oxidation of Metals, 1969, Vol. 1, № 1, pp. 143-170.

76. Grabke H. J. Oxidation of NiAl and FeAl // Intermetallics, 1999, Vol. 7, № 10, pp. 1153-1158.

77. Kuznetsov V. Aluminium–nickel–oxygen // Ternary Alloys, 1993, Vol. 7, pp. 434-440.

78. Bowman R. R., Noebe R. D. Development of NiAl and NiAl-based composites for structural applications: a status report // Superalloys. The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, pp. 341-350.

79. J. He, Y. Wang, Mu-Fu Yan., Y. Yang, L. Wang. First-principles study of NiAl microalloyed with Sc, Y, La and Nd. *Computational Materials Science*. Volume 50, Issue 2, December 2010, Pages 545-549. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.09.017>
80. Wang L., Shen J. Effect of heat treatment on the microstructure and elevated temperature tensile property of Fe-doped NiAl–Cr(Mo)–(Hf,Dy) eutectic alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 27 January 2016, Vol. 654, p. 177-183. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.043>
81. Baohong H, Hui P., Lei Zh., Hongbo G. Effect of Mo, Ta, and Re on high-temperature oxidation behavior of minor Hf doped β -NiAl alloy. *Corrosion Science* Volume 102, January 2016, Pages 222-232. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.011>
82. Geramifard G., Gombola C., Franke P., Seifert H. J. Oxidation behaviour of NiAl intermetallics with embedded Cr and Mo. *Corrosion Science*, December 2020, Vol. 177, 108956. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.10895>
83. S.Hamadi, M.-P.Baco, M. Poulain, A.Seyeux, V.Maurice, P.Marcus. Oxidation resistance of a Zr-doped NiAl coating thermochemically deposited on a nickel-based superalloy. Volume 204, Issues 6–7, 25 December 2009, Pages 756-760. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.073>
84. J.T.Guo, Y.H.Qi, G.S.Li, W.T.Wu. Tensile properties and microstructure of in situ NiAl–Cr (Zr) eutectic composite. *Composite Structures*. Volume 62, Issues 3–4, 2003, Pages 323-327. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2003.09.031>
85. B. Zeumert, G. Sauthoff. Intermetallic NiAl-Ta alloys with strengthening Laves phase for high-temperature applications. I. Basic properties. *Intermetallics*. Volume 5, Issue 7, 1997, Pages 563-577. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00031-9)
86. A. Misra Z.L., M. Wu, T. Kush, R. Gibala. Microstructures and mechanical properties of directionally solidified NiAl–Mo and NiAl–Mo(Re) eutectic alloys. *Materials Science and Engineering: A*. Volumes 239–240, December 1997, Pages 75-87 [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00563-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00563-7)
87. V.Ponomareva, Yu. Kh. VekilovaI. A.Abrikosov. Effect of Re content on elastic properties of B2 NiAl from ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 586, Supplement 1, 15 February 2014, Pages S274-S278. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.103>
88. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений // Томск. Изд. Томского Унив-та, 1989. – 210 с.
89. Bystrzycki J., Varin R. A. Microstructure and microtexture in powder-extruded monolithic NiAl and NiAl-HfC alloy // *Intermetallics*, 1998, Vol. 6, № 4 pp. 277-289.

90. Браун А., Вестбрук Дж. Методы получения интерметаллидов. Интерметаллические соединения // М.: Metallurgy, 1970, с. 197-232.
91. Ибраева Г.М. Многослойная структура интерметаллидных соединений алюминидов кобальта, никеля и титана: дис. ... степени доктора философии (PhD): 6D071000 / Ибраева Гульзира Муратбековна. – Алматы, 2019. – 91 с.
92. Ю. А. Бондаренко, О. А. Базылева, А. Н. Раевских, А. Р. Нарский. Исследования по созданию новой высокотемпературной жаростойкой матрицы на основе интерметаллидов NiAl-Ni₃Al // Труды ВИАМ. – 2018. – № 11(71). – С. 3-11. – DOI 10.18577/2307-6046-2018-0-11-3-11.
93. Жаров М. В. Сравнительный анализ особенностей технологий получения качественного сферического порошка алюминида никеля NiAl // Metallurg. – 2022. – № 11. – С. 57-65. – DOI 10.52351/00260827_2022_11_57.
94. Ломберг Б. С., Базылева О. А., Карашаев М. М., Летников М. Н. Исследование высокотемпературной интерметаллидной матрицы системы Ni-Al-Co для получения конструкционных сплавов с повышенной пластичностью (обзор) // Труды ВИАМ. – 2021. – №9(103). – с. 3-10.
95. Zhi-Yu Han, Ping-Xiang Zhang, Li-Ming Lei, Shu-Jin Liang, Qing-Xiang Wang, Yun-Jin Lai, Jin-Shan Li. Morphology and particle analysis of the Ni₃Al-based spherical powders manufactured by supreme-speed plasma rotating electrode process // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9, Iss. 6. – P. 13937-13944, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.102>.
96. Григорьев А. В., Разумов Н. Г., Попович А. А., Самохин А. В. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb-Si, полученных механическим легированием // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2017. – Т.23. – №1. – с. 247-255. DOI: 10.18721/JEST.230125
97. Kim A., Mazeeva A., Polozov I., Shamshurin A., Starikov K., Igoshin S., Ozerskoy N., Popovich A. Additive manufacturing of Ni₃₆Co₃₇Al₂₇ ferromagnetic shape memory material using mechanically alloyed plasma spheroidized powders // Proceedings 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Brno, Czech Republic, EU, May 26-28, 2021, p. 958-963.
98. Щукин А.С. Исследование взаимодействия продуктов горения системы Ni-Al с тугоплавкими металлами W, Mo и Ta / дис. ... канд. техн. наук: 01.04.17 / Щукин Александр Сергеевич. – Черногловка, 2018. – 170 с.

99. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В., Максимов Ю. М., Юхвид В. И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.
100. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // Физика горения и взрыва, 1988, Т. 24, №. 3, с. 67-74.
101. Zaitsev A.A. Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1: Room temperature investigations / A.A. Zaitsev [e.a.] // Materials Science and Engineering A, 2017, № 690, pp. 463–472.
102. Zaitsev A.A. Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting followed by vacuum induction remelting. Part 2–Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperature / A.A. Zaitsev [e.a.] // Materials Science and Engineering A, 2017, № 690, pp. 473–481.
103. Yu.Yu. Kaplanskii, A.A. Zaitsev, E.A. Levashov, P.A. Loginov, Zh.A. Sentyurina. NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures // Materials Science and Engineering: A, 2018, Vol. 717, pp. 48-59. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.057>.
104. Yu.Yu. Kaplanskii, A.V. Korotitskiy, E.A. Levashov, Zh.A. Sentyurina, P.A. Loginov, A.V. Samokhin, I.A. Logachev. Microstructure and thermomechanical behavior of Heusler phase Ni₂AlHf-strengthened NiAl-Cr(Co) alloy produced by HIP of plasma-spheroidized powder // Materials Science and Engineering: A, 2018, Vol. 729, pp. 398-410. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.087>.
105. Yu.Yu. Kaplanskii, E.A. Levashov, A.V. Korotitskiy, P.A. Loginov, Zh.A. Sentyurina, A.B. Mazalov. Influence of aging and HIP treatment on the structure and properties of NiAl-based turbine blades manufactured by laser powder bed fusion // Additive Manufacturing, 2020, Vol. 31, pp. 100999. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100999>.
106. Институт лазерных и сварочных технологий СПбГМТУ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ilwt-stu.ru/>, свободный. (Дата обращения: 12.02.2023).
107. Санин В.В. Технологические принципы получения гетерофазных металлических сплавов, включающие самораспространяющийся высокотемпературный синтез и вакуумно-индукционный переплав / дис. ... канд. техн. наук: 05.16.09 / Санин Виталий Владимирович. – М., 2020. – 223 с.
108. Планетарная шаровая мельница «Активатор – 4М» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.activator.ru/komplekt_planet.html, свободный. (Дата обращения: 11.08.2021).

109. Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла): ГОСТ 20899-98. – Издание официальное. – М: ИПК Издательство стандартов, 2001.
110. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волномера Скотта: ГОСТ 19440-94. – Издание официальное. – М: ИПК Издательство стандартов, 1996.
111. Порошки металлические. Определение плотности после утряски: ГОСТ 25279-93. – Издание официальное. – М: ИПК Издательство стандартов, 1996.
112. Fritsch ANALYSETTE 22 MicroTec plus [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pel.spb.ru/userfiles/page/catalog/fritsch/analysette/pdf/A22micro.pdf>, свободный. (Дата обращения: 02.05.2020 г.)
113. Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP RQ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.intertech-corp.ru/aboutproduct.asp?gr=14&prid=223&subgr=32>, свободный. (Дата обращения: 02.05.2020 г.)
114. Масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой iCAP RQ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://all-pribors.ru/opisanie/68301-17-icap-rq-77817>, свободный. (Дата обращения) 02.05.2020 г.)
115. Кузнецова Г.И. Об опыте эксплуатации аналитического оборудования фирмы LECO на ОАО «Мечел» // Аналитика и контроль, 2000, Т.4, №3.
116. Сканирующий электронный микроскоп [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pstu.ru/activity/innovation/tskp/poilov/microskop/>, свободный. (Дата обращения: 02.05.2020 г.)
117. Egerton R.F. Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM, second edition / R.F. Egerton. – Springer International Publishing, 2016. – 196 p. 238.
118. Hubschen G. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods / G. Hubschen. – Elsevier Inc., 2016. – 320 p.
119. Петржик М.И, Левашов Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // Кристаллография, 2007, Т. 52, № 6, с. 1002-1010.
120. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытания: ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002). Издание официальное. – М: Стандартиформ, 2013.

121. Гоголинский К.В., Сясько С.В. Методы и средства контроля механических свойств микро- и нанометровых покрытий и модифицированных приповерхностных слоев [Электронный ресурс] // НТЦ «Эксперт», редакционная статья. – Режим доступа: <https://www.ntcexpert.ru/documents/metody-pokrytij.pdf>, свободный. (Дата обращения: 01.10.2020 г.).

122. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие: ГОСТ 25.503-97. – Официальное издание. – Минск: Международный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997.

123. Металлы. Методы испытаний на растяжение: ГОСТ 1497-84. – Официальное издание. – М: Стандартиформ, 2008.

124. Порошки металлические. Метод определения формы частиц: ГОСТ 25849-83. – Официальное издание. – М: Государственный комитет СССР по стандартам, 1983.

125. Chen R.S., Guo J.T., Zhou J.Y. Elevated temperature compressive behavior of cast NiAl–9Mo(1Hf) eutectic alloys. *Materials Letters*, 2000, Vol. 42, p. 75–80 [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00162-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00162-7)

126. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V. Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting—SHS Process. *Open Journal of Metal*, 2013, Vol. 3, No 2B, p. 12-24. doi: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003.

127. Kaplanskii Y.Y., Loginov P.A., Korotitskiy A.V., Bychkova M.Y., Levashov E.A. Influence of heat treatment on the structure evolution and creep deformation behavior of a precipitation hardened B2-(Ni, Fe)Al alloy // *Mater. Sci. Eng. A*, 2020, Vol. 786, 139451. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139451>.

128. Hawkes P.W. *Advances in Imaging and Electron Physics: Preface*, *Adv // Imaging Electron Phys.*, 2011, Vol. 165, P. 1-369. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385861-0.00012-9>.

129. Hu C., Zhang Z., Chen H., He J., Guo H. Reactive elements dependence of elastic properties and stacking fault energies of γ -Ni, β -NiAl and γ' -Ni₃Al // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, Vol. 843. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155799>.

130. Jha S.C., Ray R. Carbide-dispersion-strengthened B2 NiAl // *Materials Science and Engineering:A*, 1989, Vol. 119, P. 103-111. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90529-7](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90529-7).

131. Kaplanskii Yu.Yu. The structure and properties of pre-alloyed NiAl-Cr(Co,Hf) spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing / Y.Y. Kaplanskii [e.a.] // *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, № 7, pp. 461–468.

132. Войтович Р.Ф., Головки Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1980. 295 с.

133. Klumpes R., Maree C.H.M., Schramm E., de Wit J.H.W. The influence of chromium on the Oxidation of β -NiAl at 1000 °C. *Mater. Corros.* 1996. Vol. 47. P. 619–624.
134. Johnson D.R., Chen X.F., Oliver B.F. Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAlCr and the NiAl(Cr,Mo) eutectic systems. *Intermetallics*. 1995. Vol. 3. P. 99–113. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(95\)92674-O](https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)92674-O).
135. Yang J.C., Schumann E., Levin I., Rühle M. Transient oxidation of NiAl. *Acta Mater.* 1998. Vol. 46. P. 2195–2201.
136. Grabke H. Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*. 1999. Vol. 7. No. 10. P. 1153–1158. doi: 10.1016/S0966-9795(99)00037-0.
137. Gao W., Li Z., Wu Z., Li S., He Y. Oxidation behavior of Ni₃Al and FeAl intermetallics under low oxygen partial pressures. *Intermetallics*. 2002. Vol. 10. No. 3. P. 263–270. doi:10.1016/S0966-9795(01)00132-7.
138. Bo L., Fei L., Cong L., Yimin G., Congmin F., Xiaohu H. Effect of Cr element on the microstructure and oxidation resistance of novel NiAl-based high temperature lubricating composites. *Corrosion Science*. 2021. Vol. 188. Art. 109554. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109554>.
139. Geramifard G., Gombola C., Franke P., Seifert H. J. Oxidation behaviour of NiAl intermetallics with embedded Cr and Mo. *Corrosion Science*. 2020. Vol. 177. Art. 108956. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108956>.
140. Hea Y., Luo L., Sushko M., Liu C, Baer D., Schreiber D., Rosso K., Wang Ch. Vacancy ordering during selective oxidation of β -NiAl. *Materialia*. 2020. Vol. 12. Art. 100783. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100783>.
141. Yu.Yu. Kaplanskii, E.A. Levashov, E.A. Bashkirov, A.V. Korotitskiy. Effect of molybdenum on structural evolution and thermomechanical behavior of a heat-resistant nickel aluminide-based alloy // *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, Vol. 892, 162247, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162247>.
142. Башкиров Е.А. Исследование влияния легирующих добавок гафния и молибдена на структуру и свойства жаропрочного никелевого сплава на основе моноалюминиды никеля: выпускная квалификационная работа магистра: 22.04.02 / Башкиров Евгений Алексеевич. – М., 2021. - 89 с.
143. Zhang W.L., Li S.M., Fu L.B., Li W., Sun J., Wang T.G., Jiang S.M., Gong J., Sun C. Preparation and cyclic oxidation resistance of Hf-doped NiAl coating // *Corrosion Science*, 2022, Vol. 195, Art. 110014. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110014>.

144. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing, 2010. doi:10.1007/978-1-4419-1120-9.
145. Kumar S., Selvarajan V. In-flight formation and characterization of nickel aluminide powders in a dc thermal plasma jet // Chemical Engineering and Processing, 2006, № 45, pp. 1029–1035.
146. I. Polozov, N. Razumov, T. Makhmutov, A. Silin, A. Kim, A. Popovich. Synthesis of titanium orthorhombic alloy spherical powders by mechanical alloying and plasma spheroidization processes // Mater. Lett., 2019, Vol. 256, p. 126615. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126615>.
147. M. Shekari, M. Adeli, A. Khobzi, M. Kobashi, N. Kanetake. Induction-activated self-propagating, high-temperature synthesis of nickel aluminide // Adv. Powder Technol., 2017, Vol. 28, pp. 2974–2979. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.09.004>.
148. Dutta B. Science, Technology and Applications of Metals in Additive Manufacturing, Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/c2017-0-04707-9>.
149. Brandt M. Laser Additive Manufacturing, Elsevier, 2017. <https://doi.org/10.1016/c2014-0-03891-9>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

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

Состав иерархически-структурированного жаропрочного сплава на основе моноалюминида никеля и способ получения узкофракционного порошка сочетанием методов центробежного СВС-литья и плазменной сфероидизации

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

Авторы: Левашов Евгений Александрович,
Санин Виталий Владимирович,
Капланский Юрий Юрьевич,
Агеев Максим Игоревич,
Петржик Михаил Иванович,
Бычкова Марина Яковлевна

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 10-732-2021 ОИС от “ 02” июля 2021 г



Проректор по науке и инновациям

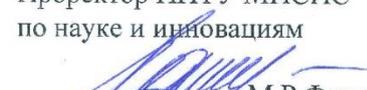
 /М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

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

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

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ МИСИС
по науке и инновациям


М.Р.Филонов
2023 г.



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
ООО «НИО «МЕТАЛЛ»


А.Е. Кудряшов
2023 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс изготовления узкофракционных сферических СВС-порошков
из сплавов на основе моноалюминида никеля

ТИ 59-11301236-2023

Инов. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Инов. № доул.
Инов. № подл.	Подп. и дата

ПРИЛОЖЕНИЕ В

"УТВЕРЖДАЮ"



АКТ ИСПЫТАНИЙ

порошкового сплава ВЖ159, полученного сочетанием газовой атомизации, механической обработки и прямого лазерного выращивания (ПЛИВ)

Место и время проведения испытаний: АО "Русполимет" в период с «29» марта 2023 г. по «21» апреля 2023 г.

Испытываемые объекты:

ПЛИВ-заготовки для механических испытаний и модельные образцы турбинной лопатки 5-й ступени, полученные из распыленного и дополнительно овализированного в шаровых вращающихся мельницах порошка ВЖ159. Образцы получены в рамках диссертационной работы аспиранта Агеева М.И.

Цель испытаний: Определение применения овализованного порошка в технологии ПЛИВ.

Применяемое оборудование и условия испытаний:

Исходный распыленный порошок производят на площадях компании ООО «Гранком» на установке VIGA (INTECO, Австрия). Сплав выплавляли в вакуумной индукционной печи емкостью 300 кг и после доведения расплава до необходимого химического состава и температуры выливали в промежуточный ковш. Распыление проводили при температуре металла 1540 °С и давлении аргона 40 атмосфер.

Постобработку распыленного порошка с целью овализации проводили в шаровых вращающихся мельницах в оптимальных режимах по размерам и массе шаров, времени обработки, соотношению масс шаров и шихты, частоте вращения барабанов.

Распыленный порошок ВЖ159 имел следующие свойства: текучесть – $20 \pm 0,5$ с; насыпная плотность – $4,32 \pm 0,1$ г/см³; плотность утряски – $5,07 \pm 0,1$ г/см³, имеет большое количество сателлитов (размером от 1 - 50 мкм) и частиц неправильной формы.

Овализованный порошок ВЖ159 имел следующие свойства: текучесть – $16 \pm 0,5$ с; насыпная плотность – $4,91 \pm 0,1$ г/см³; плотность утряски – $5,48 \pm 0,1$ г/см³, имеет гладкую поверхность, преимущественно сферическую морфологию без сателлитов и внутренних газовых пор.

ПЛИВ- заготовки и модельные образцы турбинной лопатки изготавливали на установке «ИЛИСТ-Л» производства Российского института лазерных и сварочных технологий (г. Санкт-Петербург). Построение проводили при мощности лазерного луча - 1643 Вт; расходе порошка – 16 г/мин; расходе газа – 5 л/мин; диаметре пятна лазера – 2,5 мм; толщине слоя – 0,6 мм; давлении аргона – 1,8 мбар; содержания остаточного кислорода – 552 ppm. Геометрические размеры: 200x20x20 мм.

Из ПЛИВ- заготовок изготовлены стандартные образцы для испытаний на растяжение (диаметр 5 мм и длиной $l_0=5d_0$) по ГОСТ 1497-84 на испытательной машине MTS C 45.105.

Построение модельного образца турбинной лопатки проводилось при диаметре пятна лазера 3 мм и указанными выше аналогичными параметрами процесса.

Результаты испытаний: Образцы, полученные из распыленного и овализованного порошков, показали близкие значения предела прочности на растяжение (σ_b), условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), остаточной деформации (δ): $\sigma_b = 889 \pm 50$ МПа; $\sigma_{0,2} = 810 \pm 35$ МПа; $\delta = 3,2 \pm 0,5$ %; $\psi = 10,75 \pm 0,5$ %.

Модельные образцы турбинных лопаток обладали плотной литой бездефектной структурой с точным геометрическим соответствием цифровой модели. Применение овализованного порошка обеспечило высокое качество построения сложнопровильного изделия за счет снижения внутренней газовой пористости, отсутствия сателлитов.

Выводы: Предложенный способ постобработки распыленных порошков может быть рекомендован к применению для процессов ПЛВ сложнопровильных изделий.

Начальник УИ и ТР



П.М. Явтушенко

И.о. начальника отдела НИОКР



Н.П. Козина

«10» _____ 2023 г.