

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Сентюрина Жанна Александровна

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА
НИКЕЛЯ NiAl ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор

Левашов Е.А.

Москва 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1 Интерметаллиды системы Ni-Al как основа для создания перспективных ЖМ	12
1.1.1 Общие сведения об алюминиды никеля	12
1.1.2 Механические свойства алюминиды никеля NiAl	15
1.1.3 Принципы легирования сплавов на основе алюминиды никеля NiAl	16
1.2 Технологии аддитивного производства	19
1.2.1 Технология прямого лазерного нанесения материала	21
1.2.2 Технология селективного лазерного сплавления	22
1.2.3 Технология селективного электронно-лучевого сплавления	25
1.2.4 Материалы для аддитивных 3d – технологий	30
1.3 Промышленные способы производства порошков для аддитивных технологий	32
1.3.1 Технологии распыления расплава потоком энергоносителя	32
1.3.2 Технологии центробежного распыления расплава	35
1.3.3 Технологии изготовления прутковых заготовок для распыления	39
1.4 Постановка задачи исследования	41
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	43
2.1 Исходные порошки	44
2.2 Центробежная СВС-металлургия	45
2.3 Индукционный переплав	47
2.4 Термическая и механическая обработка прутковых заготовок	49
2.5 Плазменное центробежное распыление расходуемой заготовки	49
2.6 Рентгеноструктурный фазовый анализ	50
2.7 Приготовление металлографических шлифов	51
2.8 Оптическая микроскопия	51
2.9 Электронная микроскопия	51
2.10 Определение концентрации газовых примесей и углерода	52
2.11 Методики испытания механических свойств материалов	52
2.12 Определение жаростойкости	53
2.13 Измерение гранулометрического состава порошков	53
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NiAl МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ	54

3.1 Особенности кристаллизации, структура и фазовый состав высокобористого сплава F-10H-3 системы NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf_____	55
3.2 Особенности кристаллизации, структура и фазовый состав сплава CompoNiAl системы NiAl-Cr-Co-Hf-B_____	60
3.3 Структура и свойства сплавов CompoNiAl-M5 системы NiAl-Cr-Co-Hf_____	65
3.3.1 Фазовый состав экспериментальных СВС- образцов_____	65
3.3.2 Микроструктура экспериментальных СВС- образцов_____	67
3.3.3 Механические свойства СВС- образцов_____	73
ГЛАВА 4. ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NiAl В ПРОЦЕССЕ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРЕПЛАВА СВС- ПОЛУФАБРИКАТА_____	78
4.1 Структура и свойства сплава F-10H-3 системы NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf_____	78
4.2 Структура и свойства сплава CompoNiAl системы NiAl-Cr-Co-Hf-B_____	90
4.3 Структура и свойства сплава CompoNiAl-M5 системы $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$ _____	98
ГЛАВА 5. ПЛАЗМЕННОЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ПРУТКОВЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NiAl_____	115
5.1 Исследование процесса центробежного распыления заготовок из сплава F-10H-3_____	119
5.2 Исследование процесса центробежного распыления заготовок из сплава CompoNiAl_____	131
5.3 Исследование процесса центробежного распыления заготовок из сплава CompoNiAl-M5_____	138
5.4 Получение на промышленной установке гранул из сплава CompoNiAl-M5 и их испытания_____	141
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ_____	148
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ_____	150
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Ноу-хау на состав и способ получения электродов из жаропрочного сплава на основе алюминиды никеля_____	163
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Методика получения экспериментальных образцов жаропрочных материалов на основе алюминиды никеля в виде гранул №349-2016_____	164
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Лабораторный регламент № 351-2016 на процесс получения экспериментальных образцов гранул на основе алюминиды никеля с использованием интегральной технологической цепочки, включающей синтез полуфабриката, переплав полуфабриката и центробежное распыление_____	166
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Акт испытаний гранул из сплава CompoNiAl-M5_____	167

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современного двигателестроения лимитируется свойствами используемых жаропрочных материалов (ЖМ), среди которых ведущее положение занимают сплавы на никелевой основе [1,2]. На сегодняшний день повышение рабочих характеристик никелевых сплавов традиционными способами (увеличение содержания легирующих элементов, совершенствование технологий термомеханического упрочнения и др.) практически исчерпало свои возможности [3]. Поэтому разработка принципиально новых ЖМ и инновационных технологий их получения является крайне важной научно-технической задачей.

Большой резерв в повышении рабочих температур и ресурса элементов силовых установок турбинного типа лежит в использовании интерметаллидных соединений. В частности, интерметаллид NiAl является перспективной основой для создания высокотемпературных легковесных материалов, используемых в авиационной, ракетно-космической и энергетической отраслях промышленности [4-6]. NiAl характеризуется высокой температурой плавления ($1640\text{ }^{\circ}\text{C}$), относительно низкой плотностью ($5,86\text{ г/см}^3$), высокой стойкостью к окислению при повышенных температурах (до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах [7-9]. Упорядоченная ОЦК кристаллическая решетка обеспечивает высокую стабильность структуры NiAl, а следовательно, повышение жаропрочности сплавов на основе NiAl может быть реализовано при меньшем содержании тугоплавких элементов [10].

Несмотря на перечисленные достоинства поликристаллический NiAl до сих пор не получил широкой промышленной реализации, что связано с его недостаточной технологичностью ввиду практически нулевой пластичности и невысокой прочности при комнатной температуре [11,12]. Получение сплавов на основе NiAl классическими металлургическими методами с последующей механической обработкой осложнено из-за высокой склонности к растрескиванию материалов в процессе обработки. Для устранения указанных недостатков необходим комплексный подход, заключающийся в выборе оптимальной системы легирования (в зависимости от назначения сплава) для повышения прочностных характеристик NiAl и переходе с классических металлургических методов к технологиям, позволяющим минимизировать этап механической обработки изделия.

В качестве альтернативного метода получения изделий из хрупких и труднообрабатываемых материалов, в том числе сплавов на основе NiAl, большими перспективами обладают технологии, позволяющие получать сложнопрофильные заготовки изделия, близкие к конечной форме. К таким технологиям относятся гранульная металлургия [13-15] и активно развивающиеся в России и за рубежом аддитивные технологии селективного

лазерного [16-19] и электронно-лучевого сплавления [19-22], а также технологии прямого лазерного нанесения материала [23-24].

Для реализации вышеперечисленных технологий необходимы исходные порошки (гранулы) заданного химического и гранулометрического состава, к которым предъявляются высокие требования, а именно высокая степень сферичности частиц и отсутствие дефектов в виде газовой пористости, сателлитов и объемной ликвации. На сегодняшний день в России и за рубежом частично освоено производство сферических порошков из стандартных никелевых суперсплавов, ряда титановых сплавов, а также сплавов на основе железа и алюминия. Гранулы на основе NiAl, удовлетворяющие требованиям АТ, в настоящее время промышленно не производятся.

Большую часть сферических порошков получают методами диспергирования расплава путем газовой или центробежной атомизации. В работах [25-28] показано, что использование в качестве прекурсора для АТ порошков, полученных по технологии центробежной атомизации, обеспечивает более качественную микроструктуру и высокие свойства конечного изделия, чем использование материалов, полученных по технологии газовой атомизации, что связано с большой степенью дефектности газораспыленных порошков. В России из технологий центробежной атомизации наиболее развита технология плазменного центробежного распыления (ПЦР) расходуемой заготовки, которая должна иметь необходимый запас прочности и пластичность не менее 1 %, чтобы выдерживать центробежные нагрузки при распылении со скоростями $(16-25) \times 10^3$ об/мин.

Традиционно слитки на интерметаллидной основе для ПЦР получают по технологии многостадийного переплава особо чистых элементов, которая является весьма дорогостоящей и энергозатратной. Перспективным направлением в области получения интерметаллидных материалов является центробежная СВС- металлургия, где для синтеза литых материалов используются высокоэкзотермичные смеси порошков оксидов металлов с восстановителем. Использование энергии химической реакции, выделяемой в процессе горения, делает метод СВС применительно к высокотемпературным материалам одним из энергоэффективных. Однако в силу технологических особенностей масса получаемых по технологии СВС- металлургии отливок невелика (до 3 кг). Поэтому для получения крупногабаритных заготовок необходима дополнительная стадия переплава СВС- полуфабриката.

Таким образом, актуальность работы определяется необходимостью создания технологии получения высококачественных сферических гранул из перспективных сплавов на основе NiAl, удовлетворяющих требованиям технологий аддитивного производства. В рамках данной работы в качестве объекта исследования были выбраны сплавы на основе эквиатомного алюминида никеля систем NiAl-Cr-Co-Hf, NiAl-Cr-Co-Hf-B и NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf. Для производства гранул

предложена интегральная трехступенчатая технология, включающая в себя получение полуфабриката сплава методом центробежной СВС- металлургии из оксидного сырья, последующий индукционный переплав СВС- полуфабриката с целью получения крупногабаритной прутковой заготовки и плазменное центробежное распыление прутковой заготовки с целью получения сферических гранул регламентированной зернистости.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- Соглашение о предоставлении Субсидии № 14.578.21.0040 от «22» июля 2014 г. по теме «Разработка нового поколения жаропрочных материалов, в том числе наномодифицированных, на основе интерметаллидов, для аддитивных 3d- технологий», выполняемому в рамках реализации федеральной целевой программы « Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»;

- Хоздоговор № 2010/0102-14 от «14» февраля 2014 г. с ОАО «Композит» по теме «Разработка технологических процессов получения порошков с наноблочной структурой и гранул сферической формы и регламентированной зернистости из жаропрочных сплавов на основе интерметаллидных соединений систем Ti-Al и Ni-Al с использованием методов механического легирования и сверхбыстрой кристаллизации»;

- Проект № K2-2016-002 «Многоуровневый дизайн и химический синтез перспективных материалов с иерархической структурой» в рамках повышения конкурентноспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований.

Цель работы состоит в создании интегральной технологии получения порошков правильной сферической формы и регламентированной зернистости из новых жаропрочных и жаростойких материалов на основе интерметаллида никеля NiAl для использования в аддитивных 3d – технологиях.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение особенностей фазо- и структурообразования новых сплавов на основе NiAl систем NiAl-Cr-Co-Hf, NiAl-Cr-Co-Hf-B и NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf, полученных по технологии центробежной СВС- металлургии;

- исследование зависимости структуры и свойств интерметаллидных сплавов системы NiAl-Cr-Co-Hf от соотношения легирующих элементов Cr/Co при их неизменном суммарном содержании 18 %;

- исследование эволюции фазового состава, микроструктуры и свойств сплавов на основе исследуемых систем после индукционного переплава СВС- полуфабриката;

- анализ влияния технологических параметров плазменного центробежного распыления на гранулометрический состав и микроструктуру получаемых порошков;

- испытания полученных гранул, включающие исследования состава, структуры и технологических свойств гранул.

Научная новизна работы

1. Установлен экстремальный характер зависимости предела прочности при сжатии от соотношения Cr/Co в СВС- сплавах на основе системы NiAl-Cr-Co-Hf при их суммарном содержании 18 %, проявляющийся в том, что при увеличении соотношения Cr/Co в сплаве от 0,5 до 2 наблюдается рост предела прочности за счет выделения в интерметаллидной матрице NiAl упрочняющей дисперсной фазы на основе хрома; дальнейшее увеличение их соотношения до 3,5 приводит к уменьшению предела прочности, что обусловлено формированием толстых разупрочняющих хромовых прослоек на границе интерметаллидных зерен.

2. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения выявлены структурные превращения в сплаве $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$ в процессе нагрева и предложен механизм растворения включений на основе хрома в интерметаллидной матрице NiAl: в интервале температур 20-500°C наблюдается уширение диффузионной зоны на границе раздела фаз Cr-NiAl; при дальнейшем нагреве до 750°C происходит фрагментация хромовых выделений на нанокристаллиты размером 20-100 нм, что увеличивает скорость растворения частиц хрома за счет интенсификации зернограницной диффузии.

3. Выявлен эффект измельчения фазы (Mo,Cr)B и повышение однородности ее распределения в интерметаллидной матрице сплава системы NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf при добавлении наночастиц ZrO_2 в количестве от 0,5 до 1,5 % об. в процессе индукционного переплава за счет увеличения количества выделений тугоплавких дисперсных боридов (Hf,Zr)B, являющихся центрами кристаллизации для фазы (Mo,Cr)B.

4. Установлено снижение скорости ползучести сплава $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$ после индукционного переплава, что обусловлено укрупнением зерна моноалюминид никеля NiAl, увеличением сопротивления диффузионной ползучести Кобла и ростом когезионной прочности границ зерен в результате более равномерного распределения по границам зерен фазы на основе гафния.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ получения электродов из сплавов на основе алюминид никеля NiAl для центробежного плазменного распыления, включающий получение полуфабриката методом центробежного СВС- литья с использованием реакционной смеси и последующий двухстадийный переплав полуфабриката с получением на первой стадии рафинирования дегазированного слитка, а на второй стадии - электрода из наномодифицированного сплава, при этом в расплав вводят

лигатуру, обеспечивающую содержание 0,5 - 7 об. % нанопорошка в сплаве (Заявка на изобретение № 2015130329 от 23.07.2015 г.).

2. В депозитарии НИТУ «МИСиС» под № 8-340-2016 ОИС от 8 апреля 2016 г. зарегистрировано ноу-хау «Состав и способ получения электродов из жаропрочного сплава на основе алюминиды никеля для плазменного центробежного распыления гранул правильной сферической формы и регламентированной зернистости для использования в аддитивных 3d-технологиях».

3. Разработана методика получения экспериментальных образцов жаропрочных материалов на основе алюминиды никеля в виде гранул.

4. Разработан лабораторный регламент на процесс получения экспериментальных образцов гранул правильной сферической формы и регламентированной зернистости из жаропрочных материалов с использованием интегральной технологической цепочки, включающей синтез полуфабриката в виде слитка, его переплав и центробежное распыление.

5. В ОАО «Композит» осуществлена апробация технологии получения сферических гранул из сплавов на основе NiAl и проведены испытания полученных гранул, которые показали, что свойства гранул полностью соответствуют требованиям технологий гранульной металлургии и аддитивного производства.

На защиту выносятся:

- установленные закономерности формирования фазового состава, микроструктуры и свойств интерметаллидных сплавов систем NiAl-Cr-Co-Hf, NiAl-Cr-Co-Hf-B и NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf, полученных методами центробежной СВС- металлургии и индукционного переплава;
- предложенный механизм структурных превращений в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ в процессе нагрева в интервале температур 20-750 °С;
- установленные закономерности влияния технологических параметров процесса плазменного центробежного распыления на фракционный состав и структуру гранул;
- результаты промышленных испытаний полученных гранул, включающие комплексные исследования химического и фракционного состава, а также технологических свойств гранул.

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.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, а также анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: VI Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Россия, Москва, 2015 г.); 11-я Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» (Россия, Санкт-Петербург, 2015 г.); XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (Турция, Анталия, 2015 г.); Конференция «Цифровые и аддитивные технологии для авиапромышленного комплекса» (Россия, Жуковский, 2015 г.); Выставка-семинар «Перспективные направления научных исследований в области новых материалов и технологий российских технических ВУЗов» (Германия, Берлин, 2015 г.); XV International Conference on Intergranular Interphase Boundaries In Materials (Россия, Москва, 2016 г.); VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Россия, Суздаль, 2016).

Публикации

По материалам диссертации имеется 13 публикаций, в том числе 4 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 8 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций и 1 “Ноу-хау”:

1. Логачева А.И., Сентюрина Ж.А., Логачев И.А. Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор) // Перспективные материалы, 2015, №4, стр. 5-16.
2. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Mikhailov M.A., Kaplansky Yu.Yu. Fabrication of Cast Electrodes from Nanomodified Nickel Aluminide-Based High-Boron Alloy to Fabricate Spherical Powders Using the Plasma Rotating Electrode Process // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2015, Vol. 56, No. 5, pp. 505-515.
3. Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yuxhvid V.I., Levashov E.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I., Timofeev A.N. NiAl-Based electrodes by Combined use of

centrifugal SHS and induction remelting // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2016, Vol. 25, No. 3, pp. 186-199.

4. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhik M.I. Structure and Properties of NiAl-Cr(Co,Hf) Alloys Prepared by Centrifugal SHS Casting. Part 1 – Room Temperature Investigations // Materials Science and Engineering: A, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.075>.
5. Сентюрина Ж.А., Погожев Ю.С., Михайлов М.А., Санин В.Н., Юхвид В.И., Левашов Е.А., Зайцев А.А. Получение литого модифицированного высокобористого сплава на основе NiAl из СВС-полуфабриката // VI Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 26-28 мая 2015 г., Москва, Тезисы докладов, стр. 281.
6. Сентюрина Ж.А., Зайцев А.А., Михайлов М.А., Капланский Ю.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Санин В.Н. Особенности структурообразования высокобористого сплава на основе моноалюминидов никеля в процессе вакуумного индукционного переплава // 11-я Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии», 23-27 июня 2015 г., Санкт-Петербург, Сборник трудов, стр. 1346-1355.
7. Levashov E., Pogozhev Y., Sanin V., Yukhvid V., Andreev D., Zaitsev A., Sentyurina Zh., Logacheva A., Timofeev A. Contribution of SHS to additive technology of selective laser and electron beam sintering // XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS XIII), 12-15 october 2015, Antalya, Turkey, pp. 63-64.
8. Sanin V., Ikornikov D., Andreev D., Yukhvid V., Levashov E., Pogozhev Y., Sentyurina Zh. Centrifugal metallothermic SHS of cast charged materials for following metallurgical treatment // XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS XIII), 12-15 october 2015, Antalya, Turkey, pp. 65-67.
9. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Сентюрина Ж.А., Зайцев А.А., Михайлов М.А., Юхвид В.И., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Касимцев А.В., Логачева А.И., Тимофеев А.Н. Интегральная технология получения гранульных материалов на основе алюминидов титана и никеля для аддитивных 3D- технологий // Выставка-семинар «Перспективные направления научных исследований в области новых материалов и технологий российских технических ВУЗов», 3-4 ноября 2015 г., Берлин, Германия, Каталог экспозиции, стр. 5-8.
10. Levashov E.A., Zaitsev A.A., Loginov P.A., Sidorenko D.A., Pogozhev Yu.S., Sentyurina Zh.A., Rupasov S.I., Petrzhik M.I., Sanin V.N., Yukhvid V.I. Hierarchical Cr-containing high strength NiAl alloy produced by centrifugal SHS casting and vacuum induction remelting // XV International Conference on Intergranular Interphase Boundaries In Materials, 23-27 may 2016, Moscow, Russia, Book of Abstracts, pp. 47-48.

11. Сентюрина Ж.А., Логачев И.А., Гусаков М.С., Зайцев А.А., Левашов Е.А., Логачева А.И., Санин В.Н. Технологические особенности получения сферических гранул из интерметаллидных сплавов на основе NiAl методом центробежного плазменного распыления // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Высокочистые наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ 2016), 3-7 октября 2016 г., Суздаль, Россия, Сборник материалов, стр. ____.
12. Зайцев А.А., Погожев Ю.С., Сентюрина Ж.А., Левашов Е.А., Санин В.Н., Икорников Д.М., Михайлов М.А., Санин В.В., Логачева А.И., Логачев И.А., Тимофеев А.Н. Альтернативная технология получения электродов из сплавов на основе Ni-Al для плазменного центробежного распыления сферических гранул // VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Высокочистые наноматериалы и высокочистые вещества» (ФНМ 2016), 3-7 октября 2016 г., Суздаль, Россия, Сборник материалов, стр. ____.
13. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Сентюрина Ж.А., Зайцев А.А., Кудряшов А.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И., Андреев Д.Е. Ноу-хау: Состав и способ получения электродов из жаропрочного сплава на основе алюминид никеля для плазменного центробежного распыления гранул правильной сферической формы и регламентированной зернистости для использования в аддитивных 3d-технологиях. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС» № 8-340-2016 ОИС от 8 апреля 2016 г.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 168 страницах, содержит 31 таблиц, 117 рисунков, 15 формул. Список использованной литературы содержит 176 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Интерметаллиды системы Ni-Al как основа для создания перспективных ЖМ

Интерметаллиды системы Ni-Al, в частности соединения Ni_3Al и NiAl , являются перспективной основой для создания высокотемпературных конструкционных материалов для авиационной и ракетно-космической отраслей промышленности [29]. Высокое содержание алюминия в их составе позволяет значительно снизить плотность сплава, а также положительно влияет на жаростойкость и коррозионную стойкость материалов при температурах выше 1000°C . Упорядоченная кристаллическая структура интерметаллидов обеспечивает им высокую структурную стабильность из-за значительного торможения диффузионных процессов [10, 30].

Большой вклад в изучение структуры и свойств сплавов на основе интерметаллидов системы Ni-Al, а также разработку методов их получения внесли Е.Н. Каблов, К.Б. Поварова, О.А. Базылева, В.П. Бунтушкин, А.Г. Мержанов, С.В. Косицын, О.А. Скачков, R. Darolia, R.D. Noebe, D. B. Miracle, R.R. Bowman, L.Y. Sheng, K. Morsi и ряд других отечественных и зарубежных исследователей.

1.1.1 Общие сведения об алюминиде никеля

В соответствии с диаграммой состояния (рисунок 1), в системе Ni-Al существует пять интерметаллидных фаз: Ni_3Al , Ni_5Al_3 , NiAl , Ni_2Al_3 , NiAl_3 [31]. Поскольку Ni_5Al_3 , Ni_2Al_3 , NiAl_3 имеют низкую температуру разупорядочивания, практический интерес для использования в качестве высокотемпературных материалов представляют только NiAl и Ni_3Al . В таблице 1 представлены основные физико-химические свойства соединений Ni_3Al и NiAl [32-36].

Алюминид никеля Ni_3Al имеет упорядоченную гранцентрированную кубическую кристаллическую структуру типа $L1_2$ (структурный тип Cu_3Au) с пространственной группой cP4 (рисунок 2, а). Сверхструктура $L1_2$ характеризуется высокой энергией упорядочивания и реализуется при комнатной температуре в довольно узком интервале концентраций от 22,3 до 27 ат.% Al. С увеличением температуры концентрационная область существования фазы Ni_3Al уменьшается. Параметр решетки фазы Ni_3Al стехиометрического состава концентрируется в интервале значений 0,3565-0,3571 нм. При концентрации алюминия меньше стехиометрического состава рост параметра решетки от содержания алюминия, как правило, проявляется незначительно, а при концентрации алюминия больше стехиометрического может быть значительным [37]. Решетка Ni_3Al когерентна твердому раствору алюминия в никеле и отличается от него только наличием упорядоченной структуры вплоть до температуры плавления.

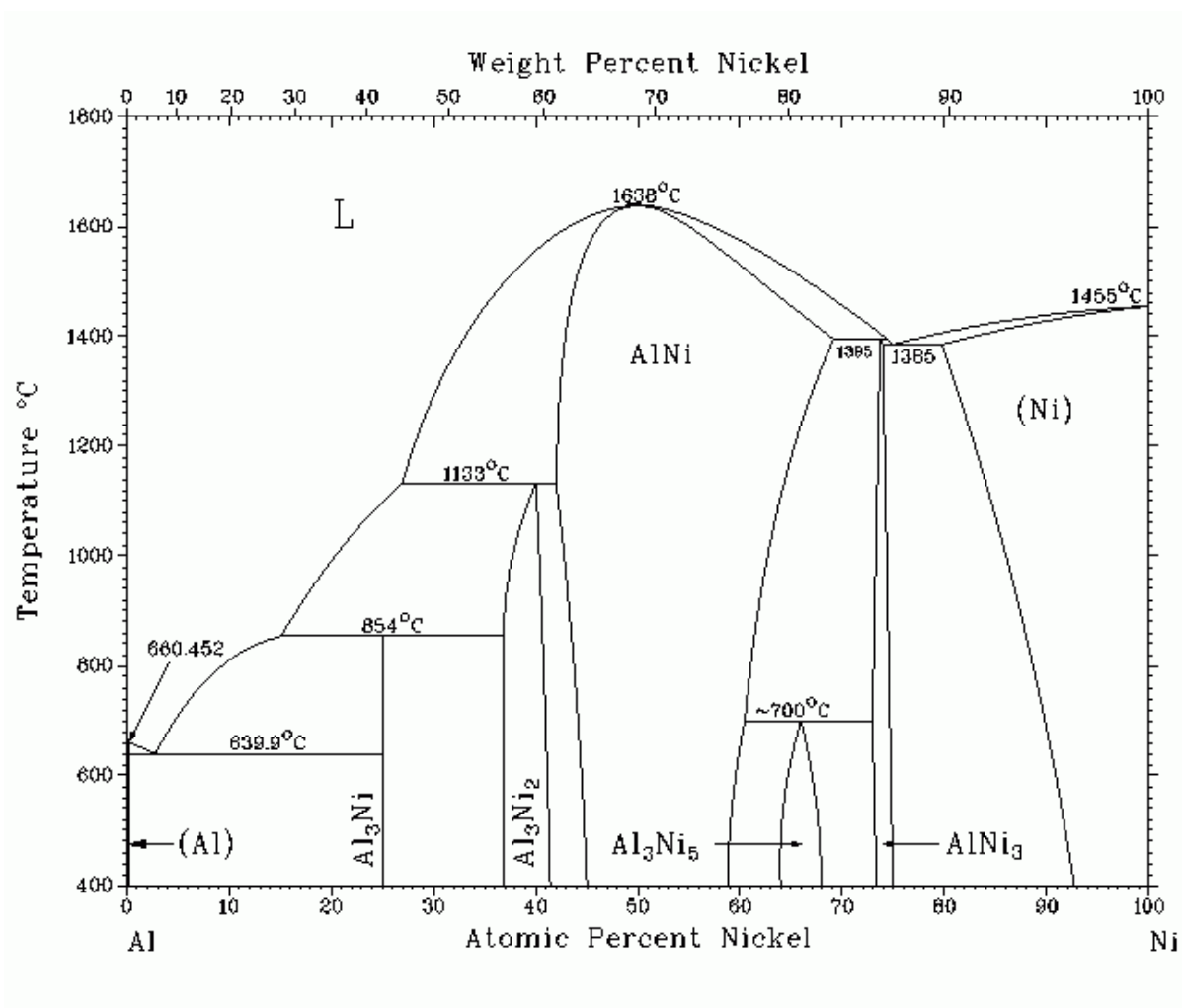
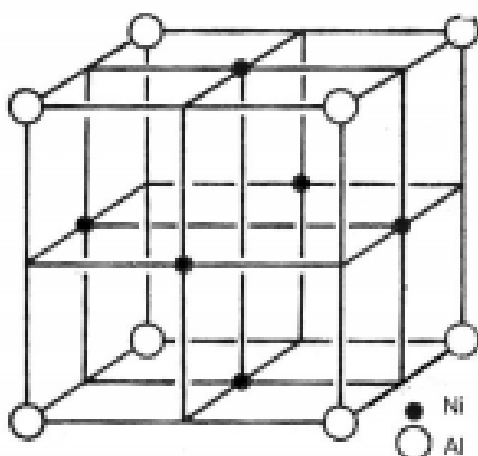


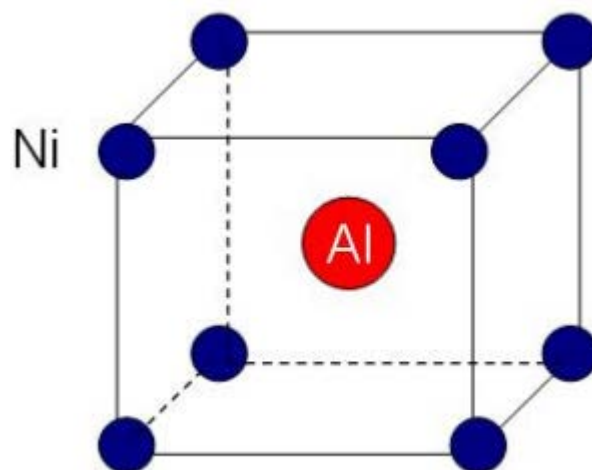
Рисунок 1 – Диаграмма состояния бинарной системы Ni-Al [31]

Таблица 1– Физико-химические характеристики интерметаллидов Ni₃Al и NiAl [8, 32-36]

Свойства	Соединение	
	Ni ₃ Al	NiAl
Область гомогенности, ат. % Al (T _{ком.})	24-27	41-55
Плотность, г/см ³	7,50	5,86
Температура плавления, °C	1385	1638
Модуль упругости, ГПа	178,5	284,2
Теплопроводность, Вт/м·К	28	76
Линейный к.т.р, 10 ⁻⁶ /K ⁻¹	16	14-15
Удельная теплоемкость, Дж/г·К	0,64	0,54
Кристаллическая структура	ГЦК	ОЦК
Тип соединения	ковалентный/ металлический	металлический/ ионно- ковалентный



а)



б)

Рисунок 2 – Элементарные ячейки интерметаллидных соединений Ni_3Al (а) и NiAl (б) [33, 34]

На сегодняшний день интерметаллид Ni_3Al является наиболее изученным, так как является основной упрочняющей фазой в современных никелевых суперсплавах, которые занимают ведущее положение по объемам производства в авиационной, космической и энергетической промышленности [38]. При этом объемная доля Ni_3Al в качестве упрочняющей фазы в никелевых жаропрочных сплавах варьируется в интервале 25-70 %. Кроме того, в последние десятилетия в результате всесторонних исследований интерметаллид Ni_3Al получил промышленную реализацию в качестве основы жаропрочных сплавов нового поколения. Так, в Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов (ВИАМ) был разработан ряд отечественных сплавов типа ВКНА (ВИАМ-конструкционный никель-алюминиевый), где содержание фазы Ni_3Al может достигать более 90 % [39-42].

Моноалюминид никеля NiAl (β -фаза) обладает упорядоченной кубической кристаллической структурой типа B2 (CsCl) с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (рисунок 2, б), в которой можно выделить две примитивные кубические подрешетки никеля и алюминия. Подрешетки сдвинуты по объемно-центрированному типу на (0,5 0,5 0,5) [8]. Параметр NiAl стехиометрического состава концентрируется в интервале значений 0,2669-0,2879 нм (по данным различных источников). Структура алюминид никеля обладает стабильностью при значительных отклонениях от стехиометрии. При этом отклонения способствуют формированию различных дефектов структуры: при концентрации алюминия меньше стехиометрического состава приводит к замене атомов алюминия на атомы никеля, следовательно, формируется твердый раствор замещения; при избытке алюминия происходит образование вакансий в позициях атомов никеля – формируется твердый раствор вычитания [36].

NiAl является самой высокотемпературной фазой в системе Ni-Al. Температура плавления

стехиометрического соединения составляет 1638 °С. В соответствии с диаграммой состояния, нестехиометрические составы имеют меньшую температуру плавления. Плотность NiAl изменяется в пределах области гомогенности от 5,35 до 6,5 г/см³ [8]. Плотность стехиометрического соединения составляет 5,86 г/см³, что в среднем на 35 % ниже плотности современных никелевых суперсплавов.

Относительно низкая плотность эквиатомного алюминида никеля наряду с высокой температурой плавления делает его одним из самых перспективных кандидатов для создания легковесных высокотемпературных конструкционных материалов для авиа- и ракетостроения. Снижение массы за счет уменьшения плотности материалов конструкций в перспективе ведет к уменьшению напряжений во вращающихся элементах турбины, а также позволяет существенно уменьшить общую массу ступени ротора типичного турбинного двигателя. Высокая теплопроводность NiAl, которая превышает теплопроводность большинства никелевых суперсплавов в 3-8 раз [8], позволит реализовать более эффективное охлаждение элементов двигателя.

1.1.2 Механические свойства алюминида никеля NiAl

Механические свойства NiAl в целом сильно зависят от его стехиометрии, размера зерна, наличия текстуры, содержания примесей, а также условий испытаний (например, от скорости приложения нагрузки). По данным различных авторов, для поликристаллического NiAl стехиометрического состава прочность на растяжении варьируется от 50 до 150 МПа [8, 9, 29, 43]. Стехиометрия NiAl оказывает значительное влияние на прочностные характеристики, так предел прочности соединения Ni₇₆Al₂₄ (% мас.) равен 210 МПа, а для Ni₆₈Al₃₂ (% мас.) – 100 МПа [36], из чего можно заключить, что избыток алюминия негативно сказывается на свойствах NiAl. Алюминид никеля обладает невысокими показателями жаропрочности выше 800 °С и низкой длительной прочностью, например, при 800 °С $\sigma_{100} = 30$ МПа.

Пластичность поликристаллического β - NiAl при комнатной температуре, как правило, практически нулевая [11]. Низкая пластичность NiAl связана с ограниченностью числа возможных систем скольжения (3 независимые системы скольжения, включающие направление $\langle 100 \rangle$), которых недостаточно для обеспечения пластического течения. Смешанная природа межатомной связи также способствует повышенной хладноломкости NiAl [36]. Следует отметить, что нулевая пластичность характерна лишь для крупнозернистого поликристаллического алюминида никеля, в то время как монокристаллы NiAl и сплавы с мелкодисперсной структурой могут обладать высокими пластическими свойствами [36, 44, 45]. Разрушение NiAl при комнатной температуре имеет хрупкий смешанный транс- и интеркристаллитный характер. При этом трещина

зарождается на границе зерна и, после роста до критического размера, начинает распространяться по телу зерна [46]. Хрупко-вязкий для NiAl зависит от его стехиометрии, при избытке никеля (твердый раствор замещения) наблюдается примерно при 760 °С, при избытке алюминия (твердый раствор вычитания) – при 980 °С [36].

Таким образом, можно заключить, что чистый поликристаллический алюминид никеля NiAl из-за низкой пластичности и недостаточными показателями жаропрочности при температурах свыше 800 °С не может использоваться в качестве объемного конструкционного материала. Однако широкая область гомогенности и высокая структурная стабильность дает возможность легировать NiAl в широком интервале и реализовывать различные механизмы упрочнения сплавов.

1.1.3 Принципы легирования сплавов на основе алюминида никеля NiAl

Результаты систематического анализа физико-химического взаимодействия в тройных системах Ni-Al-X, где X – легирующий элемент, представлены в работах К.Б. Поваровой, R. Kainuma, J.D. Cotton, D.B. Miracle и ряда других исследователей [8, 47-53]. На основе приведенных в работе [8] данных можно выделить несколько основных типов взаимодействия легирующих элементов с β -NiAl (рисунок 3):

- Mn, Cu и элементы VIII группы обладают высокой растворимостью в NiAl, склонны к образованию изоструктурных соединений [54-58];
- V, Re и элементы VIB подгруппы имеют небольшую растворимость в NiAl и образуют со стехиометрическим NiAl псевдобинарные эвтектические системы [6, 59];
- элементы IIIB, IVB, VB подгрупп имеют очень ограниченную растворимость в NiAl и образуют упорядоченные трехкомпонентные интерметаллидные соединения, например, фазы Гейслера Ni_2AlX и фазы Лавеса $NiAlX$ [29, 60-61].

Представленная на рисунке 4 диаграмма Ni-Al-X хорошо согласуется с данными источника [8]. Так, в системах с металлами IVB и VB (Ti, Hf, Zr, Nb, Ta) в равновесии находятся тройные алюминиды $NiAlX$ и Ni_2AlX . Следует отметить, что фазы Лавеса и Гейслера являются хрупкими и отрицательно влияют на низкотемпературные свойства сплавов, однако при повышенных температурах наличие данных фаз в сплаве в незначительном количестве положительно влияет на сопротивление ползучести сплавов. В системах с металлами VIB группы (Cr, Mo, W) в равновесии с NiAl находятся твердые растворы на основе прочных тугоплавких металлов с ОЦК- решеткой. При небольшой концентрации данных металлов VIB в сплаве (в рамках предела растворимости элемента в NiAl) реализуется твердорастворный механизм упрочнения сплава. При этом Cr, Mo, W, а также V и Re имеют на тройных диаграммах Ni-Al-X

псевдобинарную эвтектику, при формировании повышение пластичности сплава обеспечивается формированием пластинчатой эвтектической структуры.

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Тройные фазы
 Псевдобинарная эвтектика
 Высокая растворимость в NiAl, возможно образование изоструктурных соединений

Рисунок 3 – Группы легирующих элементов и характер их взаимодействия в системе Ni-Al-X [8]

В системах с металлами VIII группы в равновесии с NiAl находятся твердые растворы на основе переходных металлов, имеющие неупорядоченную ГЦК- решетку. Легирование β -фазы данными элементами способствует существенному повышению пластичности сплава, а также дает возможность конструировать двухфазные сплавы за счет образования изоструктурных соединений, например, β - NiAl и γ - NiCo.

Объяснение механизмов взаимодействия легирующих элементов с β - NiAl на основании комплексного анализа данных о положении элементов в Периодической системе, размеров атомов и их внешней электронной конфигурации дано в работах [49, 50]. В частности, установлена корреляция между способностью легирующих атомов замещать атомы Ni и Al в кристаллической решетке моноалюминида никеля и эффективными радиусами атомов-компонентов твердого раствора. Так, металлы IVB и VB подгрупп занимают в NiAl позиции в подрешетке алюминия. Элементы VIB подгруппы занимают промежуточное положение между Ni и Al. Переходные металлы Mn и Re занимают преимущественно позиции Ni, хотя Mn может замещать как Ni, так и Al. Таким образом, переходные металлы IV, V, VI групп имеют ограниченную растворимость в β - фазе, убывающую в ряду V (25 ат.%), Ti, Cr, Ta, Hf, Mo, W (менее 0,1 ат.%). Растворимость Ti, V, Cr, Mn в NiAl значительно выше, чем Zr, Hf, Nb, Ta и Mo. При этом происходит смещение максимального содержания растворенного легирующего элемента в сторону

гиперстехиометрических концентраций никеля. Элементы VIII группы замещают атомы никеля в NiAl и при большой концентрации в сплаве образуют изоморфные алюминиды XAl, где X - Co, Fe, Ru, Cu, Fe, Co, Ru, Cu [49, 50].

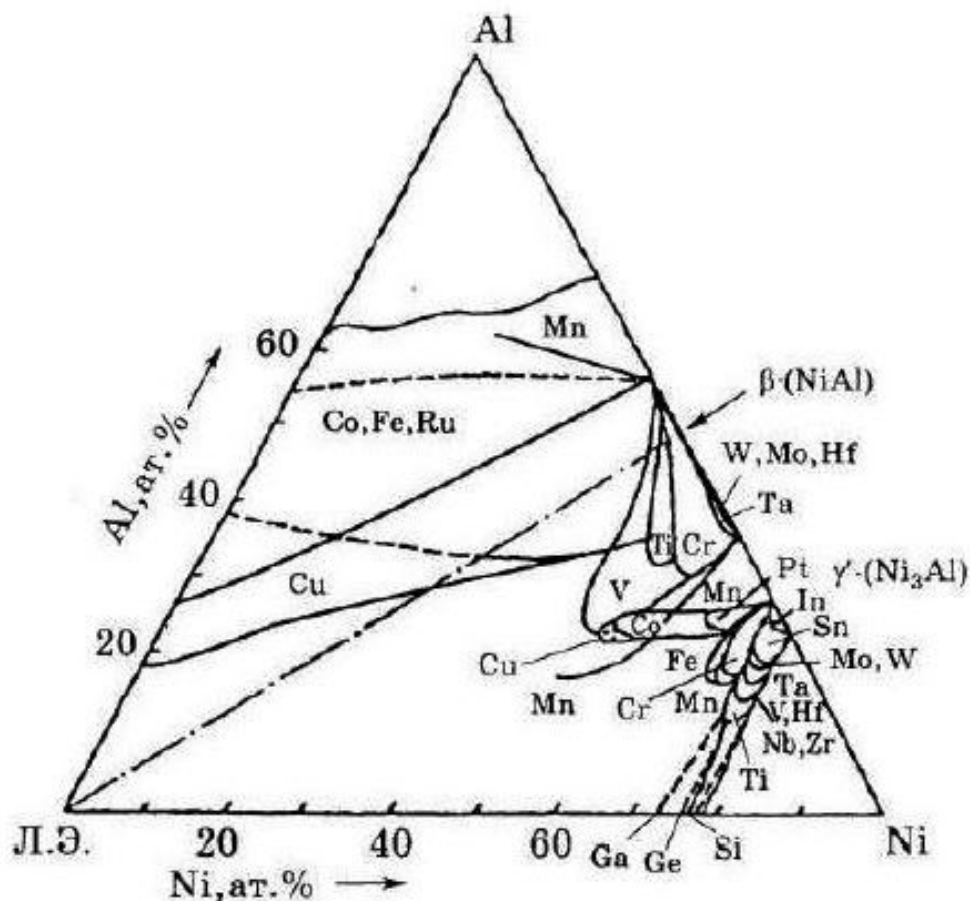


Рисунок 4 – Область гомогенности твердых растворов на основе β - NiAl [47]

На сегодняшний день наиболее полно изучены эвтектические сплавы систем NiAl-9Mo [62-64] и NiAl-xCr-yMo ($x = 28-36$; $y = 3-6$ ат. %) [6, 59, 65-74]. Также в широком интервале легирования изучена система NiAl-xCr, где $x = 1-34$ ат. % [75-81]. Выявлено, что в зависимости от концентрации хрома и условий охлаждения в матрице NiAl возможно формирование включений на основе α -Cr различной дисперсности. Также ведутся исследования в области упрочнения сплавов на основе NiAl путем создания композитной структуры за счет введение в состав сплава тугоплавких термодинамически стабильных оксидов переходных металлов IIIA группы типа Me_2O_3 [50, 82-83].

Среди методов получения сплавов на основе NiAl можно выделить следующие: классические литейные технологии [60-61, 63, 73]; технологии быстрой кристаллизации [67-68, 70-71], порошковая металлургия [43, 82-85] и технологии направленной кристаллизации (Bridgman

method) [6, 59, 65-66, 69, 72, 74]. Следует отметить, что промышленное применение в качестве объемных материалов на сегодняшний день нашли только сплавы в монокристаллическом состоянии, полученные методом направленной кристаллизации. Получение сплавов на основе NiAl классическими металлургическими методами осложнено ликвационными явлениями и формированием неоднородной структуры, что может привести к разбросу служебных характеристик, а также труднообрабатываемостью на стадии конечной механической обработки, что связано с высокой твердостью и износостойкостью сплавов на основе NiAl. Использование порошковых технологий, позволяющих получать сложнопрофильные заготовки изделия, близкие к конечной форме и размерам, позволили бы решить ряд озвученных проблем.

1.2 Технологии аддитивного производства

Аддитивные технологии (АТ) производства изделий из материалов на основе металлов и сплавов на сегодняшний день одно из самых перспективных и активно развивающихся направлений производства. Исследовательские и прикладные работы по развитию и совершенствованию как самих АТ, так и технологий производства порошков-прекурсоров для них активно ведутся во всех развитых странах мира.

Аддитивные технологии представляют собой процесс производства изделия путем послойного сплавления/спекания порошкового материала, гранулы которого связываются между собой путём их проплавления при помощи энергетического источника, движущегося в каждом слое по определённой траектории в соответствии с выбранной стратегией обработки и согласно предварительно запрограммированной трёхмерной модели изделия в компьютерной среде [86]. В качестве энергетического источника для АТ производства металлических изделий, как правило, используется лазер высокой мощности или электронный луч

Коммерческий интерес к АТ, как к «непосредственному выращиванию» готовых металлических изделий, в качестве альтернативы традиционным технологическим методам для производства товарной продукции, первоначально возник в отраслях, где производство измеряется десятками или сотнями изделий сложной формы из специальных материалов. К таким отраслям относятся авиация, космическая индустрия и энергетическое машиностроение. Использование АТ в этих отраслях является экономически целесообразным, так как в ряде случаев АТ оказываются менее дорогостоящими, чем традиционные технологии [87].

Наряду с исследовательскими институтами, многие известные мировые компании автомобильной и авиакосмической индустрии, такие как MTU Aero Engines (Германия), Airbus Operations GmbH (Германия), The Boeing Company (США), General Motors (США) и др., активно ведут работы по получению готовых изделий из титановых, никелевых и интерметаллидных

сплавов именно этими методами. Так, компания MTU Aero Engines за последние 10 лет опубликовала порядка 20 патентов по производству различных элементов ГТД методами СЛС и СЭЛС [86].

АТ обладают рядом существенных преимуществ перед стандартными методами. В первую очередь следует отметить получение детали за один цикл, отсутствие дополнительной оснастки, относительно высокие скорость и точность процесса. Разработка и внедрение АТ в производство позволили бы упростить технологическую цепочку получения ответственных деталей сложной формы, уменьшить временные, материальные и финансовые затраты [88].

На сегодняшний день существует довольно много разновидностей аддитивных технологий, которые позволяют работать с широким спектром материалов от полимеров до металлов и сплавов [89, 90]. Наибольший интерес для наукоемких отраслей промышленности представляют АТ, позволяющие работать с металлическими материалами, в том числе с жаропрочными сплавами на основе никеля и титана.

Все АТ условно можно разделить по различным аспектам [86, 89-90]:

- по применяемым строительным или модельным материалам (жидкие, сыпучие, полимерные, металлопорошковые и т.д.);
- по методам подвода энергии для фиксации слоя построения (лазерное излучение, тепловое воздействие, облучения ультрафиолетовым или видимым светом, посредством связующего состава и т. д.);
- по методам формирования слоя.

Среди АТ для работы с металлическими материалами можно выделить два основных типа по методу формирования слоя. Первая группа АТ в англоязычной литературе называется «Direct Deposition» и подразумевает под собой «прямое или непосредственное осаждение материала» [90], то есть подача материала осуществляется непосредственно в область подведения энергии, где в данный момент происходит построение слоя детали. Таким образом, процесс подачи материала и его сплавления осуществляются одновременно. Вторая группа технологий в англоязычной терминологии имеет название «Bed Deposition», которое подразумевает под собой наличие некоторой платформы, на которой предварительно формируют слой строительного материала. Другими словами, в отличие от технологий прямого осаждения, в данном случае подача материала и его оплавления разделены во времени: сначала происходит формирование порошкового слоя, а затем в этом слое выборочно расплавляют порошковый материал. При этом положение плоскости неизменно, а часть строительного материала остается в слое нетронутой. Таким технологиям наиболее точно соответствует термин «селективный синтез» или «селективное спекание/сплавление» [90]. В группе технологий «Bed Deposition» можно выделить две различных по энергетическому источнику технологии: селективное лазерное сплавление (СЛС) и селективное

электронно-лучевое сплавление (СЭЛС) [87, 90]. При реализации этих технологий становится возможным получение деталей с характеристиками, недоступными для других методов обработки, например, с криволинейными отверстиями или внутренними пустотами.

1.2.1 Технология прямого лазерного нанесения материала

Эта группа технологий известна довольно давно и изначально активно применялась в области нанесения покрытий. Суть данных технологий заключается в следующем (рисунок 5): как правило, мощный лазерный луч оплавляет участок изделия, образуя локальную микроскопическую ванну жидкого расплава, в которую струей инертного транспортирующего газа (чаще всего аргона) вдувается порция металлического порошка, т.е. подача материала и его плавление происходит практически одновременно. Таким образом, в результате методичного сканирования поверхности изделия лазерным лучом с одновременной инъекцией строительного порошка формируются слои создаваемого объекта [91].

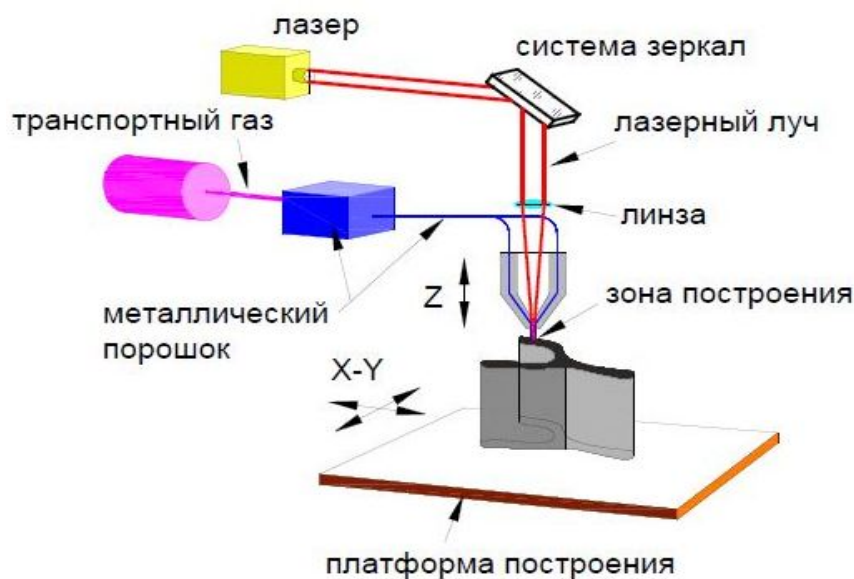


Рисунок 5 – Схематичное представление процесса прямого лазерного осаждения [87]

На сегодняшний день среди технологий прямого лазерного осаждения лидирующее место занимают DMD – Direct Metal Deposition (компания POM, США); LENS – Laser Engineered Net Shape (Optomec, США); DM – Direct Manufacturing (Sciaky, США) и др [87, 90].

Данный вид технологий имеет следующие преимущества:

- конструкционные особенности установок позволяют изменять состав материала в процессе построения, что дает возможность создавать гибридные или градиентные металлические

композиты, которых еще не было на рынке;

- возможность выращивать крупные изделия, так как процесс необязательно проводить в камере с защитной средой;
- относительно высокая производительность за счет использования более крупных порошковых материалов.

К недостаткам можно отнести меньшую точность построения детали, высокую шероховатость поверхности и ограничения по выращиванию деталей сложных форм.

Технологии прямого лазерного нанесения материала активно применяются для нанесения покрытий, выращивания прототипов и формообразующей оснастки для различных видов точного литья, создания и восстановления деталей и изделий сложной геометрии, в том числе поврежденных в процессе эксплуатации.

1.2.2 Технология селективного лазерного сплавления

Селективное лазерное сплавление (СЛС) – процесс производства изделия путем послойного сплавления металлического порошкового материала, гранулы которого связываются между собой путём их проплавления при помощи лазерного луча, движущегося в каждом слое по определённой траектории в соответствии с выбранной стратегией обработки и согласно предварительно запрограммированной трёхмерной модели изделия в компьютерной среде [92].

Основоположниками метода СЛС считаются Карл Декард и Джо Биман, разработавшие данную технологию в 1989 году в Остинском Университете штата Техас при содействии DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency – агентства передовых оборонных исследовательских проектов). Значительный вклад в развитие и совершенствование метода СЛП внесли зарубежные и отечественные ученые Kruth JP., Buchbinder D., Wissenbach K., Шишковский И.В., Смуров И.Ю., Ядройцев И.А. и др [17-18, 24, 93-96].

На сегодняшний день из всех аддитивных технологий СЛС-машины представлены на рынке самой многочисленной по производителям и разнообразной по моделям группой. Наиболее известные компании-производители СЛС-оборудования представлены в таблице 2.

Следует отметить, что компании, производящие оборудование для СЛС, по-разному называют свои технологии, так можно встретить следующие варианты: SLM – Selective Laser Melting (SLM Solutions); DMLS – Direct metal laser sintering (EOS); LaserCusing (Concept Laser); SPLS – Solid Phase Laser Sintering (Phenix Systems) и ряд других. Однако по технической сути все они являются технологиями СЛС.

Одной из основных частей в установках для СЛС является лазерная система, в которой используются углекислотные, твердотельные или волоконные лазеры. Электроразрядные

углекислотные лазеры, имеющие длину волны 9,4-10,6 мкм, обычно используются в установках, предназначенных для работы с такими материалами, как полимеры и керамика. Активной средой данных лазеров является смесь CO₂-He-N₂. По методу охлаждения данные лазеры разделяются на диффузионные и конвективные, где мощность первых достигает до 200 Вт, вторых – до 80 кВт соответственно. Коэффициент полезного действия CO₂-лазеров не превышает 10-12 % [97].

Таблица 2 – Компании-производители оборудования для СЛП [87, 89].

Компания	Страна	Модели установок
3D Systems	США	Sinterstation Pro DM125 / DM250
EOS GmbH	Германия	EOSINT M 280; EOS M 400
Concept Laser GmbH	Германия	M-lab; X line 1000R; M1 cusing; M2 cusing
Phenix Systems	Франция	PM 100; PXS; PXM; PXL
ReaLizes GmbH	Германия	SLM 50, SLM 100, SLM 250
Renishaw	Великобритания	AM 125; AM 250
SLM Solutions	Германия	SLM125, SLM250; SLM280; SLM500

Активным элементом твердотельных лазеров служит кристалл. Наибольшее распространение получили лазеры на алюмоиттриевом гранате – АИГ (YAG) с длиной волны $\lambda=1,06$ мкм. Отечественной промышленностью освоен выпуск твердотельных лазеров мощностью до 400 Вт. Проблемой твердотельных лазеров с ламповой накачкой является малое значение КПД: 3-7 %, что связано с несовпадением спектра излучения газового разряда со спектром поглощения кристалла. Поэтому дальнейшим развитием твердотельных лазеров явилось создание волоконных лазеров с диодной накачкой, что радикально решает проблемы повышения эффективности оптической накачки. В волоконных лазерах активным элементом является оптическое волокно, длина которого может достигать 200-300 м. За счет этого можно получить мощность излучения до 2-4 кВт при малых габаритах. КПД подобных лазеров достигает 20% [97, 98].

Таким образом, твердотельные лазеры с длиной волны 0,9-1,1 мкм предпочтительнее для нагрева металлов и карбидов, поскольку они на 25-65% лучше поглощают генерируемое лазером излучение. Лазер в установке СЛС может работать как в непрерывном, так импульсном режиме. По сравнению с непрерывным, применение импульсного режима за счет большой энергии и короткой продолжительности импульса (наносекунды) даёт возможность улучшить прочность связи между слоями и уменьшить зону термического воздействия. Характеристики используемых

лазерных систем лежат в следующих пределах: мощность лазера – 50-500 Вт, скорость сканирования до 2 м/с, скорость позиционирования до 7 м/с, диаметр фокусированного пятна – 35-400 мкм [98].

Весь процесс СЛС проходит в защитной среде, предотвращающей окисление порошка. Как правило, в качестве среды используют инертные газы азот и аргон. Некоторые установки имеют встроенный генератор азота.

Общий принцип работы всех установок СЛС можно кратко описать следующим образом (рисунок 6). В начале процесса создается цифровая 3D модель детали – используется САПР или данные сканирования. Специальное программное обеспечение «разрезает» модель на тонкие слои (сечения). Высота слоя варьируется от 20 до 100 мкм. Устройство для нанесения и выравнивания снимает слой порошка с питателя и равномерно распределяет его по поверхности подложки. После чего лазерный луч избирательно плавит порошок путем сканирования поперечного сечения, сгенерированного из 3D модели. По окончании сканирования порошкового слоя платформа с изготавливаемым изделием опускается на заданную толщину, а платформа с порошком поднимается. Процесс многократно повторяется, пока деталь не будет закончена. После завершения процесса платформа с изделием поднимается, и изделие очищается от неиспользованного порошка [24, 99].

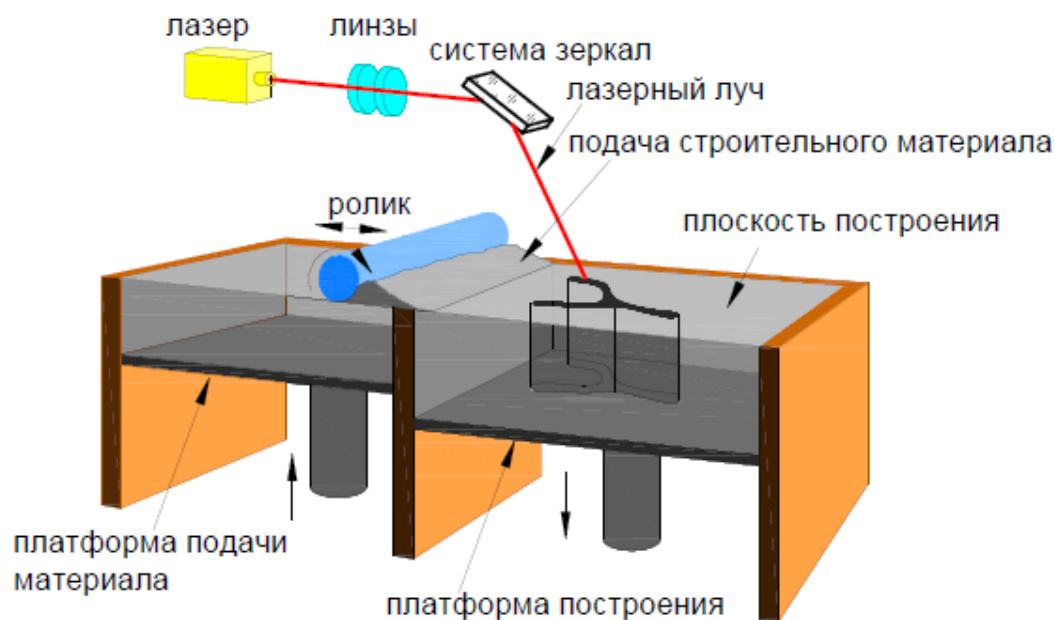


Рисунок 6 – Схематичное представление системы СЛС [90]

Во время СЛС осуществляются такие физические явления как поглощение и рассеяние лазерного излучения порошковым материалом, теплопередача, фазовые переходы, течения внутри

ванны расплава, вызванные градиентами поверхностного натяжения, испарение и выброс материала, а также различные химические реакции [17, 99].

Технологически процесс СЛП определяется большим числом операционных параметров, которые условно можно разделить на несколько групп [100]:

- *Параметры, зависящие от лазера:* мощность лазера, диаметр лазерного пятна, длина волны, энергия лазерного импульса;
- *Параметры, относящиеся к самому процессу:* скорость сканирования, толщина порошкового слоя, интервал сканирования (шаг перемещения лазерного луча), стратегия сканирования (направление и последовательность перемещений лазерного луча);
- *Параметры, зависящие от используемого материала:* состав и физические характеристики материала; гранулометрический состав и морфология порошка; наличие газовой пористости в порошке.

Взаимодействие такого большого количества параметров весьма сложное, однако, для исследования процессов СЛП и оптимизации режимов для отдельно взятого материала с известными характеристиками обычно используют показатель общего энерговклада, который зависит от 4х определяющих параметров процесса [101]:

$$E_i = \frac{P}{v \cdot x \cdot h} \quad (1)$$

где E_i – величина общего энерговклада (плотность энергии), Дж/мм³

P – мощность лазера, Вт

v – скорость сканирования, мм/с

x – интервал сканирования, мм

h – высота слоя, мкм.

1.2.3 Технология селективного электронно-лучевого сплавления

Селективное электронно-лучевое сплавление (СЭЛС) – процесс изготовления деталей путем послойного избирательного сплавления металлического порошка мощным электронным лучом, траектория движения которого соответствует поперечному сечению изделия, сгенерированного из цифровой CAD-модели с помощью специального программного обеспечения [19].

Разработчиком СЭЛС-технологии является Шведская компания Argam AB, которая в сотрудничестве с Техническим университетом Чалмерса в Гетеборге занималась

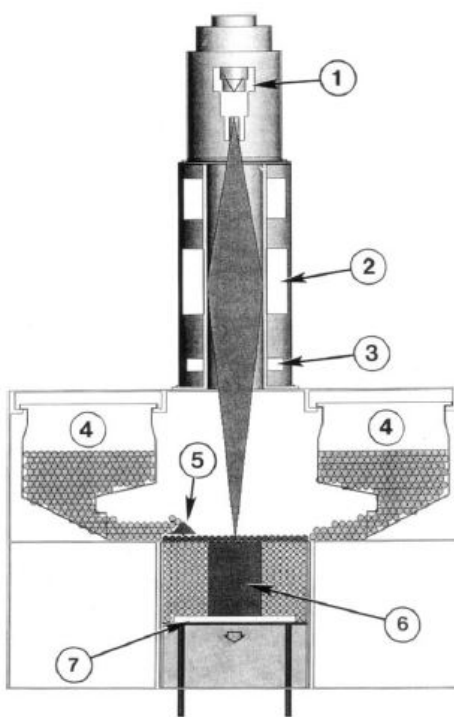
совершенствованием СЛС-технологий. В результате совместных работ к 2009 году была разработана и запущена новая технология аддитивного производства, где энергетическим источником служил электронный луч, а выращивание изделия производилось в вакууме [89]. В таблице 3 представлена вся линейка продукции Arcam AB в области СЭЛС на сегодняшний день.

Таблица 2 – Серийные установки СЭЛС компании Arcam AB [102]

Тип установки	Назначение
Arcam A1	Разработана специально для рентабельного производства стандартных и индивидуальных медицинских имплантов. Максимальный размер детали: 200×200×180 мм. Мощность пучка: 50-3000 Вт. Минимальный диаметр пучка: 200 мкм.
Arcam A2	Разработана для ресурсоемких областей, таких как конструкционные детали аэрокосмического назначения. Максимальный размер детали: 200×200×350 мм. Мощность пучка: 50-3000 Вт. Минимальный диаметр пучка: 200 мкм.
Arcam A2X	Спроектирована специально для работы с высокотемпературными материалами. Максимальный размер детали: 200×200×380 мм. Мощность пучка: 50-3500 Вт. Минимальный диаметр пучка: 200 мкм.
Arcam Q10	Установка нового поколения, предназначенная для промышленного изготовления ортопедических имплантов, заменила в модельной гамме установку Arcam A1 и имеет ряд преимуществ, включая абсолютно новую электронно-лучевую пушку для повышения производительности и улучшения разрешающей способности. Также данная установка включает Arcam LayerQam™ - новую систему мониторинга системы на основе камеры для контроля качества. Максимальный размер детали: 200×200×180 мм. Мощность пучка: 50-3000 Вт. Минимальный диаметр пучка: 100 мкм.
Arcam Q20	Спроектирована для быстрого производства больших, сложных металлических деталей, в том числе, для промышленного производства компонентов аэрокосмической техники. Установка заменяет хорошо зарекомендовавшую себя установку Arcam A2, но с использованием новейших разработок, уже применённых в установке Arcam Q10. Имеет увеличенную рабочую зону, что позволяет быстро и качественно производить крупные детали. Снабжена системой мониторинга для контроля качества детали. Максимальный размер детали: 350×380 мм (D/H). Мощность пучка: 50-3000 Вт. Минимальный диаметр пучка: 180 мкм.

Установки типа Arcam на сегодняшний день являются одним из лучших решений в классе аддитивных технологий для производства изделий для аэрокосмической и оборонной промышленности. Технология, реализованная в оборудовании Arcam, основана на плавлении гранул электронным лучом в высоком вакууме и предназначена для изготовления крупногабаритных и сложнопрофильных изделий из различных металлических порошковых материалов, в особенности чувствительных к окислению. Некоторые установки оснащены двумя платформами: для изготовления высоких и узких объектов, или низких и широких объектов. Кроме того, в установках реализована опция «многолучевой обработки», то есть сплавление производится в нескольких местах одновременно.

На рисунке 7 схематически представлено устройство установки типа Arcam. Следует отметить, что в установках СЭЛС, в отличие от большинства СЛС-установок, отсутствует платформа подачи материала. Она заменяется двумя контейнерами с порошком, которые располагаются выше зоны построения. Таким образом, материал для изготовления детали при подаче в зону построения ссыпается вниз под воздействием силы тяжести.



- 1 – Электронная пушка; 2 – Электростатическая линза; 3 – Электромагнитный дефлектор;
4 – Контейнеры с порошком (питатели); 5 – Нож для разравнивания слоя;
6 – Выращиваемое изделие; 7 – Платформа построения

Рисунок 7 – Схематичное представление системы СЭЛС [103]

Технологии СЛС и СЭЛС по своей технической сути довольно схожи, однако при более детальном рассмотрении, помимо очевидных отличий, таких как энергетический источник и среда в зоне построения детали, обнаруживается ряд менее явных различий между этими двумя технологиями (таблица 3).

Таблица 3 – Основные различия между технологиями СЛС и СЭЛС [104]

Характеристика	СЛС	СЭЛС
Источник нагрева	Лазер	Электронный луч
Атмосфера	Инертный газ	Вакуум
Система управления лучом	Гальванометрический сканер	Электромагнитный дефлектор
Поглощение энергии	Ограничивается абсорбционной способностью материала	Ограничивается электрической проводимостью материала
Подогрев порошка	Осуществляется инфракрасными нагревателями	Осуществляется электронным лучом
Скорость сканирования	Ограничена инерцией гальванометрического сканера	Близка к скорости света, луч управляется магнитным полем
Энергетические затраты	Высокие	Умеренные
Разрешающая способность	Очень высокая	Умеренная
Качество поверхности	Высокое	Умеренное
Материалы	Полимеры, металлы и керамика	Металлические материалы (проводящие)

Большую часть этих отличий можно объяснить, исходя из природы энергетического источника. Так, лазерное излучение – это вынужденное монохроматическое излучение широкого диапазона длин волн, энергетической характеристикой которого является энергия фотона. Лазерный луч распространяется со скоростью света и не взаимодействует с газовой атмосферой, так как в диапазоне длин волн лазерного излучения, используемого в установках СЛС, она является для него прозрачной. В связи с чем, процесс построения детали можно проводить в атмосфере инертных газов (во избежание окислительных процессов) при атмосферном давлении. Однако для управления лазерным лучом, необходима оптическая система. Как правило, в СЛС-установках для этих целей используют зеркальный гальванометрический сканер, то есть передвижение лазерного пятна осуществляется за счет движения системы зеркал. Таким образом, несмотря на то, что лазерный луч распространяется со скоростью света, мгновенное передвижение фокусного пятна по поверхности слоя материала невозможно, так как скорость сканирования лимитируется массой зеркал, характеристикой привода в гальванической системе и расстоянием

от зеркал до порошкового слоя. Нагрев материалов при лазерном синтезе происходит за счет поглощения порошковым материалом энергии фотонов, другими словами нагрев и плавление частиц строительного материала зависит от его абсорбционной способности. В связи с этим, при использовании селективных лазерных технологий можно получать изделия из широкого спектра материалов. Кроме того, лазер отличается от других источников энергии очень узкой направленностью распространения излучения, что объясняет его высокую разрешающую способность и как следствие высокое качество поверхности выращиваемых изделий [24, 89, 94].

Электронный луч представляет собой поток ускоренных в электрическом поле заряженных частиц – электронов. При попадании на материал значительная часть его кинетической энергии превращается в тепло, в результате чего происходит нагревание и расплавление частиц материала в локальной области. Скорость движения электронного луча близка к скорости света. Если пропускать электронный луч через газовую атмосферу, то электроны начнут взаимодействовать с атомами газа, что вызовет значительное отклонение электронного луча. В связи с этим, процесс СЭЛС возможен только в вакууме. Электроны имеют отрицательный заряд, поэтому фокусировка и управление электронным лучом возможна с помощью электромагнитного поля. Так как электромагнитные дефлекторы имеют почти мгновенный отклик к изменяющимся условиям ввода, скорость сканирования электронным пучком может быть как медленная, так и очень быстрая. Фактически электронный луч может быть перемещен из одного места в другое практически мгновенно без необходимости проходить через область между ними. Однако поглощение энергии в случае с электронным лучом лимитируется электрической проводимостью материала, в связи с чем данным методом СЭЛС возможно выращивать детали только из проводящих металлов и сплавов [89, 105]. Кроме того размер пятна электронного пучка в зоне расплава ограничивается диаметром 0,1 -1,0 мм, тогда как при использовании лазера эта величина на порядок меньше, поэтому детали полученные по этой технологии имеют более шероховатую поверхность, чем детали, полученных СЛС [90].

Однако ряд независимых авторов отмечает, что при сравнительно высокой шероховатости поверхности плотность материала деталей, выращенных на установках Arcam, выше, и его структура лучше, чем при использовании лазерных технологий [101, 103-106]. В рабочей зоне установок СЭЛС производится постоянный подогрев до температуры 700-1000 °С что уменьшает термические напряжения в выращиваемом изделии. Вакуум поддерживается на уровне 1×10^{-4} Мбар, что создает благоприятные условия для работы с титаном и сплавами на его основе. Кроме того, стоит принять во внимание высокую производительность СЭЛС-машин – 55-80 см³/ч в сравнении с 2-20 см³/ч у аналогичных по размерам лазерных машин [87].

1.2.4 Материалы для аддитивных 3d – технологий

Для реализации производства сложнопрофильных деталей с использованием аддитивных технологий СЭЛС и СЛС необходимы исходные порошки (гранулы) правильной сферической формы и регламентированной зернистости в сравнительно узком диапазоне размеров частиц. Однако в настоящее время не существует общих требований к металлопорошковым композициям, применяемым в АТ. В различных установках используются порошки различного фракционного состава. Одним из параметров, характеризующих порошок, является величина d_{50} – «средний диаметр частиц». Например, в машинах Phenix Systems используется порошок с $d_{50} = 10$ мкм; для машин Concept Laser дисперсность порошка лежит в пределах 25...52 мкм при $d_{50} = 26,9$ мкм; для Arcam размер частиц составляет 45 – 100 мкм, для машин SLM Solutions $d_{50} = 10 - 30$ и т.д. [3, 4].

Таким образом, Российские организации, которые приобрели дорогостоящее оборудование для АТ, попадают в зависимость от зарубежного поставщика и вынуждены закупать импортные порошковые материалы. Разные компании-производители АТ-машин предписывают работу с определенным перечнем материалов, обычно поставляемых самой этой компанией. При этом в Россию поставляются гранулы ограниченных составов, исключаящих высокотемпературное применение в интересах ракетно-космической техники (РКТ).

В таблице 4 представлен весь спектр порошков, поставляемых на сегодняшний день в Россию ведущими компаниями-производителями оборудования для АТ. В списке представлены лишь несколько жаропрочных сплавов, которые не представляют особой стратегической важности

Основным требованием к порошкам для аддитивных 3d-технологий является сферическая форма частиц. Такие частицы наиболее компактно укладываются в определенный объем и обеспечивают «текучесть» порошковой композиции в системах подачи материала с минимальным сопротивлением. Кроме того, порошок должен содержать минимальное количество растворенного газа. Микроструктура порошка должна быть однородной и мелкодисперсной (с равномерным распределением фазовых составляющих).

Из анализа литературных данных удалось установить, что для установок прямого лазерного нанесения материалов требуются различные порошковые композиции в интервале размеров 40-150 мкм; на установках для СЭЛС возможно использование сферических порошков фракции 40-110 мкм [22, 101, 112-114], а для технологии СЛС (установки EOS) применимы порошки фракции 20-50 мкм [115-118].

Таким образом, все вышеперечисленное свидетельствует о необходимости адаптации российского производства порошков и рынка металлопорошковых композиций под условия и требования установок современных аддитивных 3D-технологий.

Таблица 4 – Порошковые композиции, поставляемые компаниями-производителями оборудования для АТ [102, 107-111]

Наименование сплава	Фирмы-поставщики	Стандарты Европы	Стандарты США
Чистый титан	SLM Solution, Realizer, Arcam	ISO 5832-2 UNS R50400	ASTM Grade 2
Титановый сплав Ti6Al4V	Concept Laser, EOS, SLM Solution, Realizer, Arcam	ISO 5832-3	ASTM F1472, ASTM F136, AMS 4928, AMS 4967
Титановый сплав Ti6Al4V ELI (повышенной чистоты)	Concept Laser, EOS, Arcam	ISO 5832-3, UNS R56401	ASTM F136
Титановый сплав Ti6Al7Nb	SLM Solution	ISO 5832-11	ASTM F1295
Никелевый сплав Inconel 625	EOS, SLM Solution	UNS N06625, DIN NiCr22Mo9Nb	AMS 5666F, AMS 5599G
Никелевый сплав Inconel 718	Concept Laser, EOS, SLM Solution, Realizer	ISO 6208, UNS N07718, DIN NiCr19Fe19NbMo3	AMS 5662, AMS 5664
Сплав кобальт-хром	Concept Laser, EOS, SLM Solution, Realizer, Phenix Systems	ISO 5832-4, ISO 5832-12, UNS R 31538	ASTM F75
Сплав кобальт-хром-молибден (CoCrMo), биосовместимый	EOS, Arcam	ISO 5832-4 ISO 5832-12 UNS R 31538	ASTM F75 ASTM F1537
Алюминиевый сплав AlSi12	Concept Laser, SLM Solution	ISO AlSi12	ASTM AA 4047, ASTM A04130
Алюминиевый сплав AlSi10Mg	Concept Laser, EOS, SLM Solution	ISO 3522	A03600
Алюминиевый сплав AlSi7Mg	SLM Solution	ISO AlSi7Mg	ASTM Al3560
Алюминиевый сплав AlSi9Cu3	SLM Solution	ISO AlSi9Cu3	
Алюминиевый сплав AlMg4,5Mn0,4	SLM Solution	ISO 5182	
Нержавеющая сталь	Concept Laser, Phenix Systems, SLM Solution, Realizer	DIN 1,4404	316L
	EOS	DIN 1,4540	UNS S15500
	EOS	DIN 1,4542	17-4PH
Мартенситностареющая сталь	Concept Laser, EOS, SLM Solution, Realizer, Phenix Systems	DIN 1,2803; 1,2709	18% Ni Maraging 300 AISI H13
Жаропрочная сталь	SLM Solution	DIN 1,2344	300 AISI H13
		DIN 1,4542	

1.3 Промышленные способы производства порошков для аддитивных технологий

Диспергирование (распыление) расплава является наиболее популярным методом получения мелких и средних металлических порошков сферической формы. Процесс получения порошков данным методом характеризуется высокой производительностью и степенью автоматизации, технологичностью и экологической чистотой при сравнительно малых энергозатратах [119]. Особенно эффективно использовать метод распыления расплавов в технологии производства многокомпонентных легированных сплавов, так как высокие скорости охлаждения капель в процессе кристаллизации обеспечивают равномерный химический состав каждой частицы и мелкодисперсную структуру [120].

Технологии диспергирования расплава весьма разнообразны, но условно их можно разделить на две основные группы: центробежное распыление расплава (центробежная атомизация) и распыление расплава потоком энергоносителя (газовая атомизация). Помимо этих двух видов существуют также другие технологии атомизации, такие как ультразвуковое распыления, вакуумная атомизация, бесконтактные методы распыления (распыление проволоки), но они пользуются меньшей популярностью [121-123].

1.3.1 Технологии распыления расплава потоком энергоносителя

Методы газовой атомизации (ГА), как правило, отличаются высокой производительностью и используются для производства больших объемов порошковых материалов. Технологический процесс газового распыления представляет собой расплавление металла в плавильной камере, сливание его в управляемом режиме через форсунку (распылитель), где производится разрушение потока жидкого металла потоком инертного газа, воды или воздуха [122-124]. Промышленные сплавы на никелевой и титановой основе обычно диспергируют потоком аргона. При применении газа-энергоносителя принципиально возможны три схемы диспергирования струи расплава: поток газа обтекает струю расплава соосно; поток газа направлен к струе расплава под прямым углом; поток газа направлен к струе расплава под некоторым углом (от 20 до 90 °). Наиболее распространено распыление с углом встречи от 30 до 90 ° [119].

Одним из самых производительных методов газовой атомизации является технология VIGA (Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization). VIGA-процесс осуществляется с использованием вакуумного индукционного плавления и распыления расплава инертным газом [125]. Схема процесса представлена на рисунке 8. Возможны два варианта реализации подачи расплава в зону распыления – через промежуточную емкость наклоном тигля и путем донной разливки [90, 125].

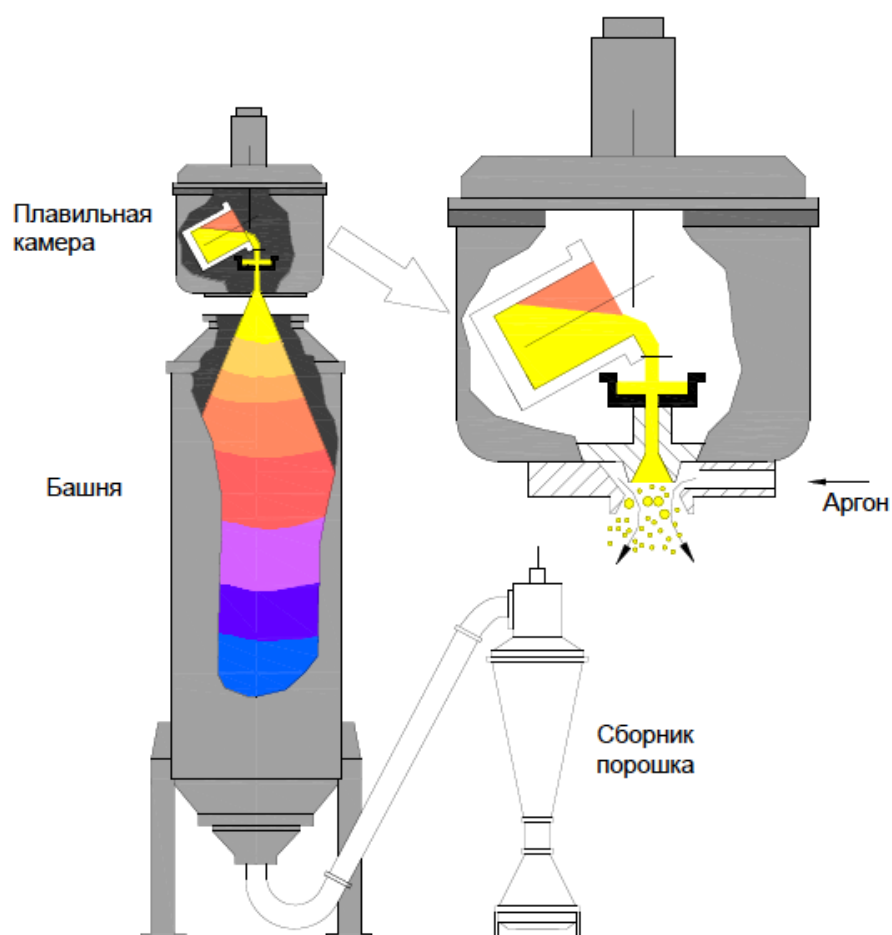


Рисунок 8 – Схема процесса VIGA на примере атомайзера ALD VIGA [126]

На первом этапе процесса VIGA реализуется вакуумное индукционное плавление металлического сплава, в результате которого он гомогенизируется и рафинируется от газовых примесей. Температура расплава в зависимости от материала тигля может достигать 1900 °С. После плавления и рафинирования расплав подается через предварительно нагретую систему в зону распыления, где струя расплава распыляется под воздействием инертного газа высокого давления. Высокодисперсные капли расплава затвердевают при свободном падении в камере, расположенной снизу распыляющей форсунки, в результате чего получают сферические частицы порошка. После процесса распыления порошок в инертной атмосфере подается на циклон, где осуществляется его фракционирование [125].

Данная технология позволяет значительно варьировать фракционный состав получаемых порошков путем изменения соотношения между расходом металлического расплава и расходом газа. Так, увеличение расхода расплава через форсунку может существенно расширить фракционный состав конечного порошка (рисунок 9). По технологии VIGA промышленно получают материалы, которые не реагируют с материалами тигля, а именно: никелевые сплавы; кобальтовые сплавы; высоколегированные стали и ряд цветных металлов.

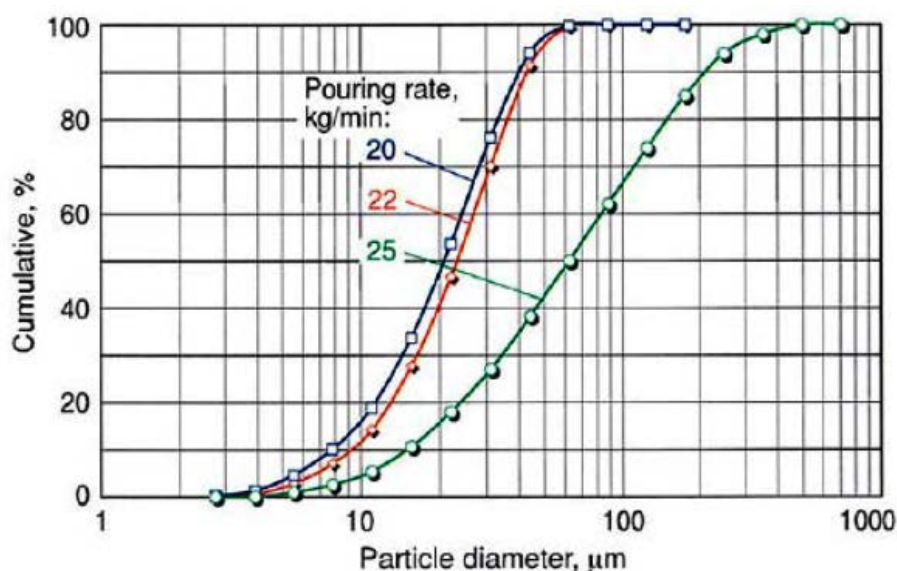


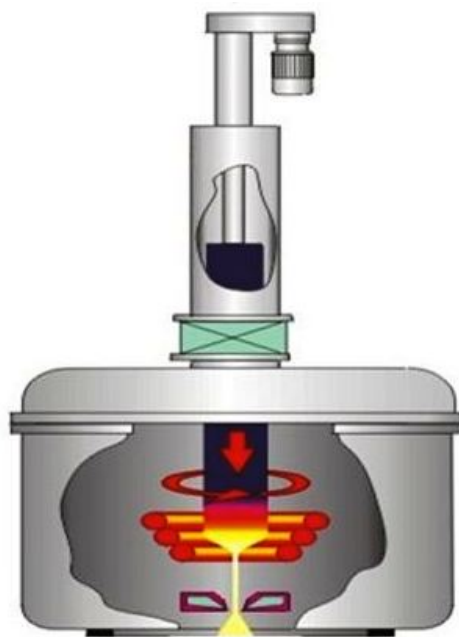
Рисунок 9 – Фракционный состав порошка в зависимости от расхода металла через сливной канал (20, 22 и 25 кг/мин) [127]

Для химически активных металлов и сплавов, вступающих в химическую реакцию с материалом тигля (титан, цирконий, некоторые интерметаллиды), а также для тугоплавких материалов, чья температура плавления выше температуры плавления материала тигля, был разработан метод, обеспечивающий бестигельное оплавление электрода – технология EIGA (Electrode induction guide inert gas atomization) [122, 124-125, 127, 129].

EIGA- процесс (рисунок 10) осуществляется с использованием цилиндрической заготовки электрода, полученной по технологии литья или порошковой металлургии. В процессе EIGA оплавление торца электрода происходит путем индукционного нагрева в индукторе конической формы. В процессе плавления медленно вращающийся электрод опускается в индуктор, а струя расплавленного металла направляется в распылительную форсунку.

Следует отметить, что установки EIGA имеют невысокую производительность (~0,5 кг/с). Однако, в ходе одного процесса в установку возможно загружать несколько электродов для осуществления квазинепрерывного процесса получения порошков, таким образом в течении одной плавки можно переплавить от единиц до десятков килограммов.

Помимо технологии EIGA, высококачественные порошки высокоактивных металлов и сплавов можно получить по технологии плазменной газовой атомизации [130-132]. В данной технологии в качестве источника нагрева вместо индуктора выступает низкотемпературная плазма. Данный метод позволяет получить газораспыленные порошки сплавов на основе Mo, Ti, Ni, Ta и Co-Cr в широком диапазоне гранулометрического состава. Как и в случае технологии EIGA, для плазменной атомизации требуется исходный прутки диаметром 1-5 мм.



а)



б)



в)

а – схема процесса; б – исходный материал (feed stock); в – процесс EIGA

Рисунок 10 – Схема процесса EIGA [128]

1.3.2 Технологии центробежного распыления расплава

Центробежное распыление расплава является основным видом диспергирования расплавов металлов, имеющих высокое сродство к кислороду. Центробежное распыление может быть реализовано по трем различным схемам [119-121]:

- распыление быстровращающегося электрода;
- распыление расплава вращающимся диском;
- распыление расплава через вращающийся перфорированный стакан.

При получении распыленных порошков по второй (диск) и третьей (стакан) схеме

расплавление металла необходимо производить автономно, вне зоны распыления, что накладывает серьезные ограничения на работу с химически активными и тугоплавкими материалами. В то время как метод вращающегося электрода является универсальным и применим для получения порошков практически любых металлов и сплавов [119].

Изначально технология распыления вращающегося электрода предполагала распыление расплава, который создавался на торце электрода в результате возникновения электрической дуги между материалом прутка и вольфрамовым электродом (рисунок 11). Главным достоинством этого метода являлось полное исключение контакта расплава с тиглем или разливочными устройствами. Кроме того за счет другого механизма формирования капли (по сравнению с газовым распылением) порошки имели более плотную структуру и меньшее количество сателлитов.

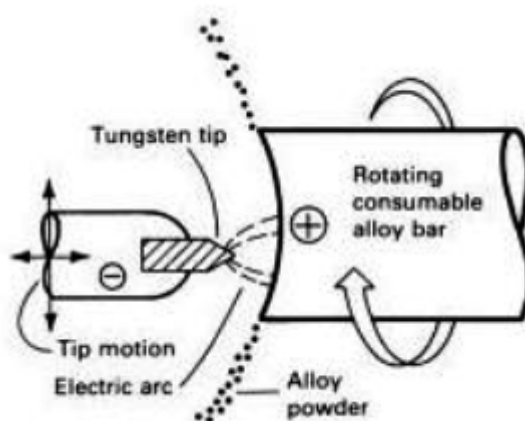


Рисунок 11 – Схема процесса распыления вращающегося электрода [122]

Со временем появилась новая модификация этой технологии – технология плазменного центробежного распыления (ПЦР) прутковой заготовки [122, 124, 132]. В англоязычной терминологии - Plasma Rotating Electrode Process (PREP). В данном варианте технологии оплавление торца быстровращающейся прутковой заготовки производят посредством высокоскоростного потока ионизированного инертного газа.

В России данный метод был реализован академиком А.Ф. Беловым и нашел широкое применение [134]. Так, во Всесоюзном институте легких сплавов (ВИЛС) в 1970-х годах были разработаны установки центробежного распыления типа УЦР с горизонтальным расположением распыляемого слитка-электрода (рисунок 12). Процесс получения порошков на установках УЦР ведется в следующей последовательности. Партия специально подготовленных электродов загружается в накопитель электродов, которые устанавливаются в загрузочное устройство. Из загрузочного устройства электроды поочередно через разделитель электродов подаются на

барабаны и горизонтально перемещаются специальным электромеханическим приводом. Вращающийся электрод подаётся в плавильную камеру, где нагревается до температуры плавления специальным плазменным источником нагрева. Капли расплава, оторвавшиеся от вращающейся заготовки, перемещаясь в инертной среде, образуют частицы металла – мельчайший порошок, который из плавильной камеры перемещается в приемный бункер. По технологии классической гранульной металлургии полученные порошки подвергаются газостатическому прессованию в формообразующей оснастке с получением заготовки изделия, близкой к конечной форме, с практически 100% плотностью. Основы гранульной металлургии заложены в работах российских ученых ВИЛС, ОАО «Композит» и др [13-15, 133, 135-138].

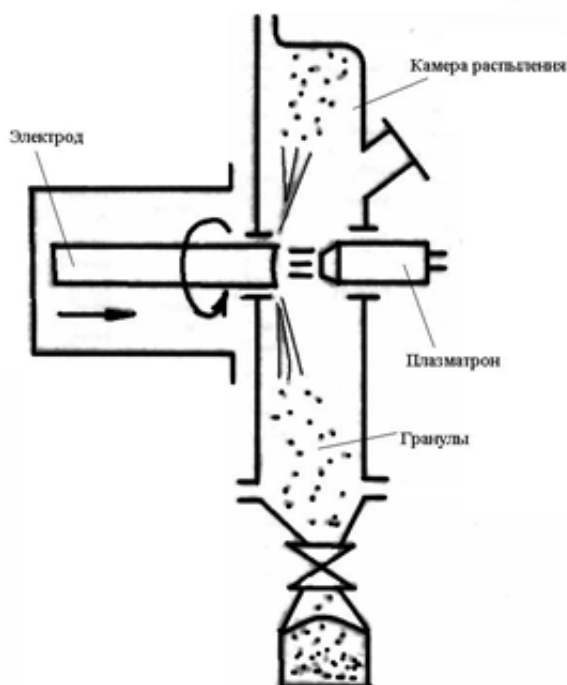
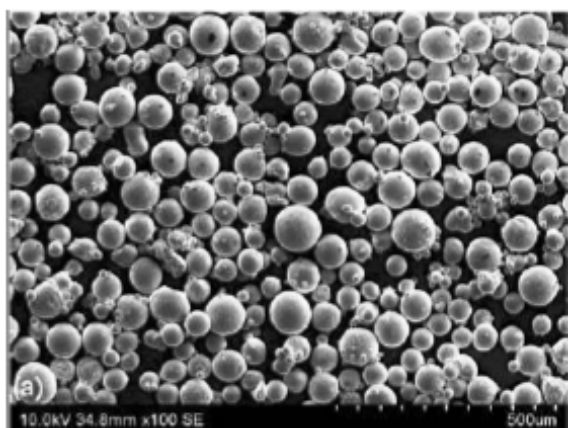


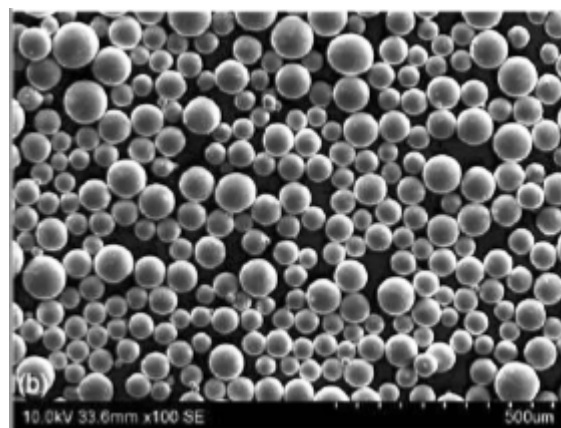
Рисунок 12 – Схема процесса плазменного центробежного распыления [129]

Формирование капли в процессе ПЦР по следующему механизму: сначала на торце электрода появляется тонкая пленка расплава, которая под действием центробежных сил перемещается от центра электрода к периферии, в результате чего, в периферийной зоне торца электрода образуется венец расплава, в котором в результате накопления материала формируются капли. Когда центробежные силы превышают силы поверхностного натяжения расплава, капля отрывается от электрода, а затем в сфероидизируется и кристаллизуется. Данный механизм формирования обеспечивает порошине плотную структуру, так как в отличие от газовой распылки не происходит захвата расплавом рабочего газа. Из рисунка 13 видно, что частицы

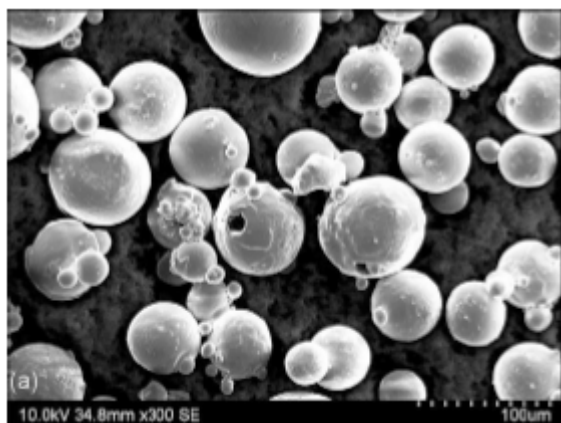
порошка, полученные по технологии ПЦР отличаются более правильно сферической формой и практически не имеют пылевидных частиц, налипающих на более крупные в результате соударений в процессе атомизации.



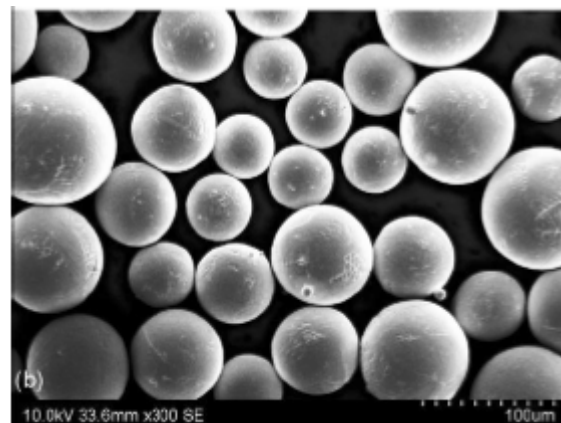
а)



б)



в)



г)

Рисунок 13 – Морфология порошков Ti-6Al-4V, полученных в результате атомизации инертным газом (а, в) и плазменного центробежного распыления (б, г) [25, 26],

Таким образом, из всего вышеперечисленного можно сделать вывод, что на сегодняшний день одним из самых перспективных методов получения сферических порошков является метод плазменного центробежного распыления вращающегося электрода, так как данный метод обеспечивает высокое качество получаемым порошкам.

Однако для процесса ПЦР требуется изготовление прутковой заготовки, к которой предъявляется ряд требований, обусловленных особенностями технологии. Исходный пруткок диаметром 55-80 мм и длиной 400-700 мм должен характеризоваться отсутствием конусности, внутренних дефектов, значением шероховатости поверхности не более Ra 6,3 и равномерностью химического состава по всей длине. Так как в процессе распыления пруткок подвергается

значительным термическим и механическим нагрузкам, прутковая заготовка должна обладать необходимым запасом прочности и пластичностью не менее 1,0 %.

1.3.3 Технологии изготовления прутковых заготовок для распыления

Изготовление прутковой заготовки может быть реализовано по различным металлургическим технологиям. По результатам анализа литературных данных можно выделить следующие:

- электрошлаковый переплав (ЭШП) [1, 139];
- вакуумно-дуговая плавка (ВДП) [1, 140];
- вакуумно-индукционная плавка (ВИП) [1, 125, 140-141];
- плазменно-дуговая плавка [1, 140, 142];
- электронно-лучевая плавка (ЭЛП) [1, 140, 143];
- центробежная СВС- металлургия [144-149].

Все перечисленные методы имеют свои преимущества и недостатки и рекомендованы для определенных классов материалов. В большинстве случаев (например, ЭШП, ВДП, ЭЛП) для осуществления плавки/переплава требуется расходующий электрод в виде отливки или составного электрода, а исходными компонентами являются высокочистые вещества – компоненты сплава или лигатуры на их основе.

На сегодняшний день традиционные пути получения полуфабрикатов из сплавов на основе интерметаллидов (особенно высоколегированных) включают в себя следующие переделы: производство расходующего электрода → выплавка слитка (как правило, многократный переплав для гомогенизации состава) → высокотемпературная газостатическая обработка (для уменьшения пористости) → термическая обработка → механообработка.

Такая длинная технологическая цепочка, включающая в себя многократные переплавы, связана с ликвацией и проблемой получения однородного химического и фазового составов по всему макрообъему слитка. Многочисленные эксперименты показали, что устранить ликвацию путем многократного вакуумного дугового переплава с точно воспроизводимым химическим составом практически невозможно.

Центробежная СВС- металлургия является одним из относительно новых направлений получения ЖМ, которое сформировалось как одно из базовых направлений в исследованиях по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) тугоплавких неорганических материалов. В СВС- металлургии в качестве исходного сырья используют смеси порошков одного или нескольких окислов металлов с восстановителем и неметаллом, способные к горению. Наиболее часто в качестве восстановителя используют алюминий. Процесс осуществляют в

тугоплавких формах из кварца или графита. Горение инициируют импульсным источником разогрева.

Первые работы по СВС-металлургии тугоплавких неорганических материалов были выполнены российскими учеными и опубликованы в 1975 – 1980 гг. В этих работах были сформулированы основные направления фундаментальных и прикладных исследований. В независимых исследованиях в 1980 – 1982 г. О. Одавара с коллегами (Япония) провел исследование по горению железо-алюминиевого термита и разработал технологию получения труб большого размера. В 1990 году С. Вуйтицкий (США) сконструировал радиальную центробежную установку и провел первые эксперименты по получению литых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. Позднее центробежная СВС-технология получила развитие в работах S.G. Zhang, X.X. Zhon, S. Yin и др. (Китай) и G. Cao (Италия) с сотрудниками и др.

СВС-металлургия в центробежных установках [146, 150-153] радиальной и осевой конструкций позволяет решать широкий спектр прикладных задач, таких как:

- получение тугоплавких соединений и композиционных материалов из смесей термитного типа с относительно «низким» тепловым эффектом, а также для случая, когда удельные веса металлической и оксидной фаз близки;
- фильтрационная СВС-пропитка расплавами металлов высокопористых продуктов горения элементных смесей;
- получение изделий цилиндрической и трубчатой формы, нанесение защитных покрытий в трубах и т.д.

Для синтеза многих литых интерметаллидов и многокомпонентных сплавов методами СВС-металлургии могут быть использованы оксиды металлов с алюминием при условии, что температура горения смеси превышает температуру плавления конечных продуктов, металлического сплава и оксида алюминия, а удельные веса их заметно отличаются.

Особое внимание следует уделить совместным исследованиям ИСМАН и ФГУП ММПП «Салют», посвященным созданию новых суперсплавов и технологий их получения, а также для синтеза новых литейных материалов [154-155]. В рамках данных исследований, для разработки новых многокомпонентных сплавов на основе алюминидов кобальта и никеля с легирующими добавками Cr, Nb, W, Mo, Ti, C, Si и др. была использована центробежная СВС- технология. В качестве исходной шихты использовали смеси оксидов с неметаллами и алюминием. Оптимизация состава исходных смесей, уровня перегрузки позволила получить СВС-сплавы, близкие по химическому составу промышленным жаростойким авиационным сплавам (ХТН-61, ЖС6У и др.).

При одинаковом химическом составе сплавы имели различную структуру. Промышленный сплав имел ликвационные неоднородности по объему, имел более крупные (до 100 мкм) включения упрочняющих фаз (для ХТН-61-карбиды Nb, Cr). Напротив, СВС-сплав ХТН-61 имел

однородную по объему структуру и малый размер упрочняющей фазы. Размер структурных составляющих уменьшился более чем в 10 раз, и имеет в своем составе наноструктурные составляющие. Такое заметное отличие микроструктуры обусловлено особенностями процесса СВС – высокая температуры синтеза $\sim 2500^\circ\text{C}$ и интенсивное перемешивание металлического расплава обусловленного гравитационной конвекцией.

Таким образом, преимуществами СВС- металлургии является использование оксидного сырья и малые энергетические затраты. Кроме того, воздействие перегрузки и высоких температур позволяет в одну стадию получать полуфабрикаты с гомогенной, безликвационной структурой. Недостатком СВС-металлургии является ограничение по размерам отливки, поэтому для получения крупногабаритных заготовок необходима дополнительная стадия переплава СВС-полуфабриката.

1.4 Постановка задачи исследования

Проведенный анализ литературных данных показал, что интерметаллид NiAl является перспективной основой для создания легковесных высокотемпературных конструкционных материалов, применяемых в авиационной и ракетно-космической отраслях промышленности. Однако для улучшения свойств соединения, а именно повышения низкотемпературной прочности и пластичности, увеличения жаропрочности при температурах свыше 800°C моноалюминид никеля необходимо легировать. На основе анализа данных взаимодействия легирующих элементов с β -NiAl и результатов исследований микроструктуры и свойств многокомпонентных сплавов, приведенных в литературных данных, в качестве объекта исследований данной работы были выбраны сплавы различной степени легированности на основе трех систем NiAl-Cr-Co-Hf, NiAl-Cr-Co-Hf-B и NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf.

В области получения изделий из труднообрабатываемых сплавов на основе алюминид никеля NiAl большими перспективами обладают современные технологии аддитивного производства. Однако для промышленной реализации данных технологий требуется создание стабильной технологии получения порошков сферической формы, используемых в качестве прекурсора в передовых аддитивных технологиях.

Исходя из особенностей методов получения сферических порошков и технологий изготовления расходуемых заготовок для распыления, предложена интегральная технологическая цепочка получения интерметаллидных гранул, включающая в себя получение полуфабриката сплава методом центробежной СВС- металлургии из оксидного сырья, последующий индукционный переплав СВС- полуфабриката с целью получения крупногабаритной прутковой

заготовки и плазменное центробежное распыление прутковой заготовки с целью получения сферических гранул регламентированной зернистости.

Главным преимуществом предложенной технологии является применение в качестве исходных материалов оксидного сырья, которое значительно дешевле чистых компонентов, используемых в традиционных технологиях. Кроме того, первая стадия интегральной технологии является порошковой, что позволяет беспрепятственно осуществлять равномерное микро- и макролегирование сплавов.

Для выявления технологических тонкостей и промышленной адаптации предлагаемой технологии необходимо провести комплексные исследования, включающие в себя:

- изучение механизмов структурообразования сплавов на основе NiAl, в том числе композиционных, в процессе центробежной СВС- металлургии;
- исследования поведения материалов в процессе индукционного переплава СВС-полуфабриката;
- определение свойств разрабатываемых сплавов на каждом технологическом переделе;
- параметрические исследования процесса плазменного центробежного распыления прутковых заготовок из сплавов на основе NiAl с различной структурой и свойствами;
- исследования микроструктуры и свойств полученных по интегральной технологии порошковых материалов;
- проведение опытно-промышленных испытаний интерметаллидных гранул.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Интегральная схема получения сферических порошков на основе NiAl представлена на рисунке 14. Объектом исследований являлись сплавы систем NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf (F-10H-3), NiAl-Cr-Co-Hf-B (CompoNiAl) и NiAl-Cr-Co-Hf (CompoNiAl-M5), составы которых приведены в таблице 5.

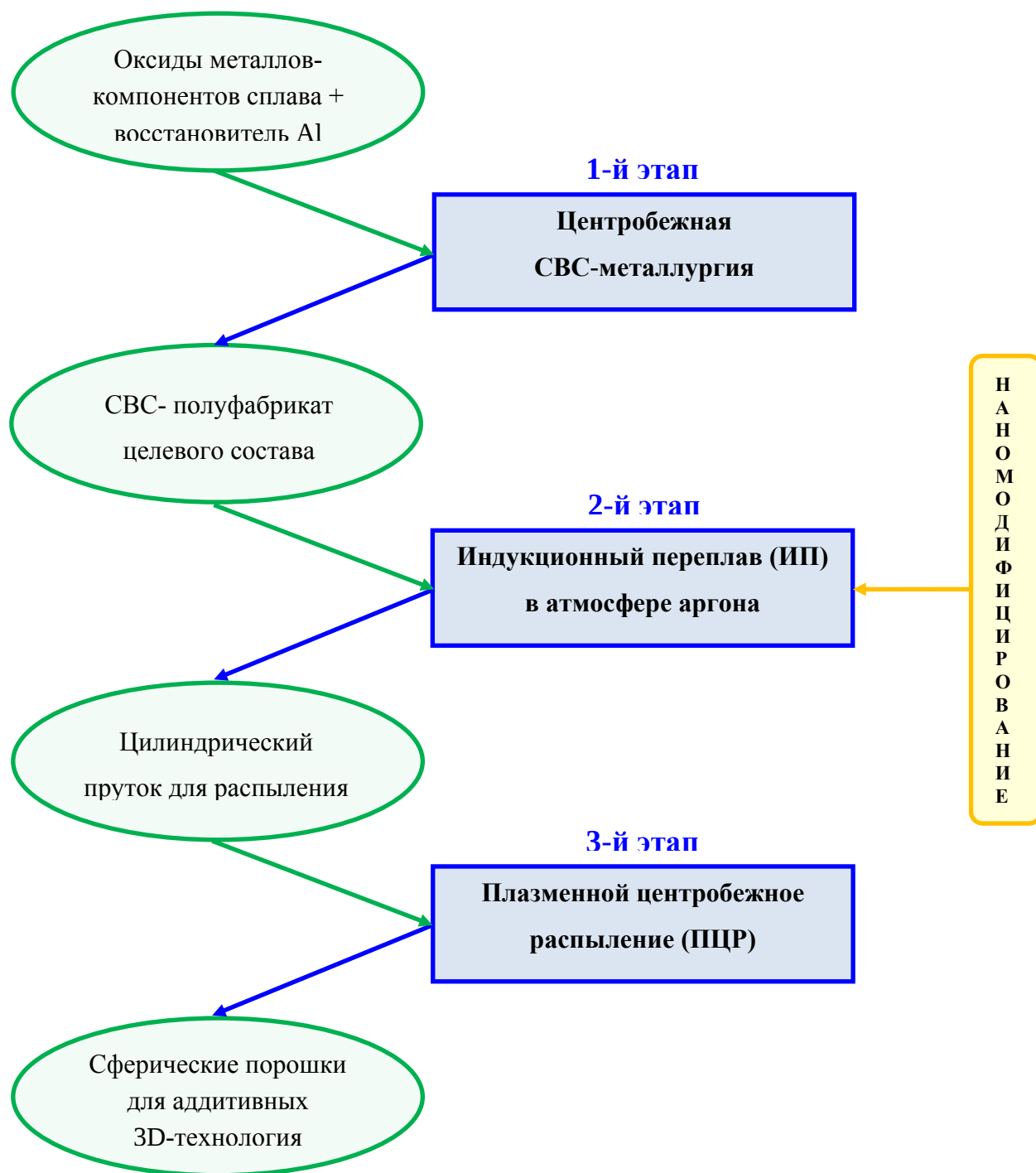


Рисунок 14 – Технологическая схема получения порошков сферической формы из материалов на основе

Таблица 5 – Расчетные составы исследуемых сплавов, % ат.

маркировка	Ni	Al	Mo	Cr	Co	B	Hf	Mn
F-10H-3	50,08	24,32	7,15	3,59	-	14,26	0,26	0,34
CompoNiAl	44,75	44,75	-	5,00	5,00	0,25	0,25	-
CompoNiAl-M5-05	41,28	40,91	-	5,93	11,87	-	0,25	-
CompoNiAl-M5-1	41,29	40,91	-	8,90	8,90	-	0,25	-
CompoNiAl-M5-2	41,28	40,91	-	11,87	5,94	-	0,25	-
CompoNiAl-M5-3	41,29	40,91	-	13,85	3,95	-	0,25	-

2.1 Исходные порошки

Для синтеза исследуемых сплавов готовили высоко экзотермические реакционные смеси, состоящие из порошков оксидов металлов, алюминия, гафния и бора. Основные характеристики используемых реагентов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристика исходных компонентов и функциональных добавок

№	Вещество	Марка	ГОСТ / ТУ	Размер частиц, мкм	Химический состав, %
Основные исходные компоненты					
1	NiO	осч	ТУ 6-09-02439-87	< 40	99,0
2	Al	ПА-4	ГОСТ 6058-73	< 140	98,0
3	MoO ₃	чда	ТУ 6-09-4471-77	< 20	99,5
4	Cr ₂ O ₃	ч	ТУ 6-09-4272-84	< 20	99,0
5	Co ₃ O ₄	КО-1	ГОСТ 18671-73	< 60	99,0
6	MnO ₂	чда	ГОСТ 4470-79	-	90,0
7	Hf	ГФМ-I	ТУ 48-4-176-85	-	-
8	B	Термобор СВС-М	ТУ 88-1.134-89	-	B>82,2
Функциональные добавки					
9	Электрокорунд (Al ₂ O ₃)	Белый 25А, F 320	ГОСТ 28818-90	16-49	98-99
10	Na ₃ AlF ₆	КП	ГОСТ 10561-80	-	-

2.2 Центробежная СВС- металлургия

Технологические аспекты центробежной СВС- металлургии интерметаллидных сплавов, закономерности их горения и гравитационной сепарации продуктов синтеза подробно рассмотрены в работах [150-151, 156-158]. В общем виде химическую схему синтеза сплавов на основе алюминида никеля можно представить как:



где ЛД – легирующие/модифицирующие добавки (Cr_2O_3 , MoO_3 , В, Нf и др.);

ФД– функциональные добавки (Al_2O_3 , $(\text{Na}_3[\text{AlF}_6])$);

ЛЭ – легирующие/модифицирующие элементы (Cr, Mo, Hf, В).

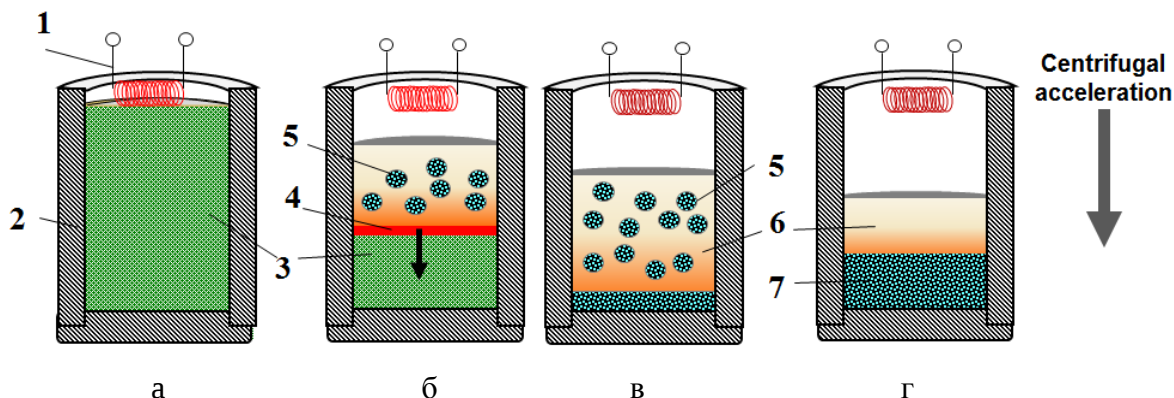
Технологическая цепочка получения образцов интерметаллидных сплавов включала в себя следующие переделы:

- дозирование и смешивание предварительно просушенных компонентов шихты;
- укладка шихты в графитовую форму и ее размещение на роторе центрифуги;
- раскрутка центрифуги и инициирование (поджиг) реакционной смеси;
- синтез интерметаллидного сплава в режиме СВС;
- охлаждение продуктов синтеза и разделение слитка;
- зачистка поверхности слитков СВС- полуфабриката.

Общая схема процесса синтеза методом СВС- металлургии представлена на рисунке 15. Реакционные смеси готовились в соответствии с уравнением (2) при соотношении компонентов, обеспечивающем целевой состав исследуемых сплавов (таблица 5). Смешивание компонентов шихты осуществлялась в планетарном смесителе при соотношении масс размольных тел и шихты 1/10 в течение 20 мин. В качестве размольных тел использовались шары диаметром 30 мм из легированной стали и цилиндры из нержавеющей стали.

Готовая реакционная смесь помещалась в графитовую форму диаметром 80 мм (рисунок 15 а, 16 б), покрытую с внутренней поверхности защитным огнеупорным слоем из тугоплавкого неорганического соединения на основе корунда. Форма размещалась на роторе центробежной СВС- установки (рисунок 16 а). Горение смеси инициировали с помощью вольфрамовой спирали, которая разогревала поверхностный слой смеси до температуры воспламенения, после чего синтез осуществлялся в режиме горения при заданном центробежном ускорении (рисунок 15 б). Значение перегрузки в ходе исследований варьировалось от 50 до 300 g путем изменения частоты вращения ротора центрифуги. Температуры горения смесей всех составов превышали температуры плавления конечных продуктов синтеза – металлического сплава и оксида алюминия, позволяя таким образом осуществить гравитационную сепарацию

(рисунок 15 в) металлического расплава от шлака за счет разницы в их удельных весах и получить продукты в литом состоянии.



1 – иницирующая спираль; 2 – тугоплавкая форма; 3 – исходный высокоэкзотермический состав;
4 – фронт горения; 5 – капли металлической фазы; 6 – оксидная фаза (Al_2O_3);
7 – слиток целевого сплава

Рисунок 15 – Схема процесса синтеза материалов методом СВС-металлургии, включающая в себя: подготовку смеси и заполнение формы для сжигания (а); синтез в режиме горения (б); процесс фазоразделения (в); остывание и формирование кристаллической структуры (г)



а)



б)

Рисунок 16 – Внешний вид экспериментальной центробежной СВС-установки (а) и графитовой формы для сжигания реакционной смеси (б)

После завершения процесса СВС продукт охлаждали и извлекали из формы. Продукт представлял собой двухслойный слиток: верхний слой – оксидный раствор (шлак) на основе

корунда, нижний слой – сплав основе алюминид никеля (целевой продукт) заданного состава (рисунок 15 г). Нижний слой отделяли от шлака и производили зачистку его поверхности путем обработки на шлифовальном станке, в результате чего получали цилиндрические слитки целевого состава с гомогенной безликвационной структурой.

2.3 Индукционный переплав

Исследования процессов переплава СВС- полуфабриката и изготовление крупногабаритных прутковых заготовок осуществляли с использованием вакуумной индукционной печи ВИПИ-5-18 производства фирмы «ВакЭТО» (Россия) с рабочей камерой объемом 1800 литров (рисунок 17). Для проведения экспериментов по модифицированию структуры сплавов на основе NiAl наночастицами и изготовления мелкогабаритных отливок использовали вакуумную индукционную печь производства LEYBOLD HERAEUS (Германия) с рабочей камерой объемом 750 литров.



а)



б)

Рисунок 17 – Вакуумная индукционная печь ВакЭТО ВИПИ-5-18 (Россия) (а) и внешний вид тигля из периклаза (б)

Индукционный переплав СВС- полуфабриката на основе NiAl осуществляли в периклазовом тигле при температуре 1600-1700 °С в инертной атмосфере аргона марки ВЧ

(99,995 % Ar), которым заполнялась камера индукционной печи после откачки до диффузионного вакуума (10^{-5} Па), при давлении $0,95 \times 10^5$ Па. Скорость индукционного нагрева составляла 150 ± 30 °С/мин. В качестве кристаллизатора использовали разборную графитовую изложницу с внутренним диаметром 60 мм и высотой 700 мм (рисунок 18). Высота прибыльной части в изложнице составляла не менее 100 мм. Для улучшения условий кристаллизации изложницу предварительно нагревали до 700 °С. Охлаждение получаемых отливок до температуры 150-200°С осуществляли в изложнице в камере печи под давлением аргона. Затем изложницу извлекали и дальнейшее ее охлаждение до комнатной температуры проводили на воздухе при атмосферном давлении.



Рисунок 18 – Разборная графитовая форма изложницы, используемая для кристаллизации сплавов

Для переработки СВС- полуфабриката из сплава F-10H-3 проводили двухстадийный переплав, на первой стадии которого осуществлялся рафинирующий переплав, а на второй – модифицирование расплава наночастицами ZrO_2 . Переплав сплавов CompoNiAl и CompoNiAl-M5 осуществлялся в одну стадию.

В ходе экспериментов по модифицированию структуры сплава F-10H-3 добавление наномодификатора в расплав производили на второй стадии переплава путем введения через вакуумный затвор в камере печи порошковых лигатур на основе Ni и Al в количестве, обеспечивающем достижение концентрации наночастиц от 0,5 до 1,5 об. % в составе сплава.

Смеси для изготовления лигатуры получали с использованием шаровой вращающейся мельницы МВФ 4х4 (ООО «Техноцентр, Россия) путем смешивания порошков Ni и Al с наноразмерными частицами в соотношении 3:1 по массе, диаметр размольных тел 5-10 мм, соотношение масс шары:материал = 6:1. Для измерения навесок исходных компонентов для лигатур использовали лабораторные весы ВЕСТА В1505 (З-д «Госметр», Россия). Компактную порошковую лигатуру получали путем холодного прессования в стальной пресс-форме диаметром 20 мм при нагрузке 3-5 т/см², что обеспечивало относительную плотность на уровне 0,7-0,9. Для получения прессовки использовали пресс гидравлический ДА-1532Б (ПО «Гидропресс», Россия).

2.4 Термическая и механическая обработка прутковых заготовок

Для релаксации термических напряжений, возникающих в материале в процессе кристаллизации, полученные отливки на основе NiAl подвергались термической обработке в вакуумной печи сопротивления с экранной теплоизоляцией марки СНВ-1.3.1 (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Россия) оснащенной вольфрамовым нагревателем. Термообработку проводили при остаточном давлении 10⁻³-10⁻⁵ Па и температуре 860°C в течение 3-х часов.

Механическая обработка прутковых заготовок включала в себя отрезание прибыльной части отливки с использованием абразивно-отрезного станка маятникового типа СОМ-400Е (ООО «Уралэлектроплюс», Россия), оснащенного алмазным отрезным кругом формы 1А1R, и зачистку боковой поверхности слитка с использованием токарного станка типа 1К62 оснащенного специальным демпфирующим устройством на котором механически закреплена углошлифовальная машинка.

2.5 Плазменное центробежное распыление расходуемой заготовки

Сущность метода центробежного распыления расходуемой заготовки заключается в том, что один торец быстровращающегося цилиндрического электрода оплавляют потоком плазмы. Образующаяся на торце пленка расплава разбрызгивается под действием центробежных сил, а капли кристаллизуются в инертной атмосфере с образованием сферических гранул. Весь процесс распыления производится в атмосфере газовой смеси аргона с гелием. Закристаллизовавшиеся гранулы ссыпаются в герметичный бункер, заполненный аргоном.

Исследование процесса центробежного распыления электродов и получение экспериментальных образцов гранул сферической формы осуществляли с использованием установки плазменного центробежного распыления УЦР-6К производства «Электромеханика» (Россия), внешний вид которой представлен на рисунке 19.



Рисунок 19 – Установка плазменного центробежного распыления УЦР-6К

В ходе исследования процесса ПЦР варьировали два технологических параметра: силу тока дуги на плазмотроне (при неизменном напряжении на дуге плазмотрона $U=50$ В) и частоту вращения электрода. В таблице 7 приведены численные значения технологических параметров распыления заготовок из сплавов на основе NiAl.

Таблица 7 – Технологические параметры распыления заготовок из сплавов на основе NiAl

Сила тока дуги на плазмотроне I, А	1100	1300
Частоты вращения электрода n, об./мин.	7000	10000
	15000	

2.6 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Определение фазового состава исследуемых материалов на всех стадиях технологии проводили с использованием автоматизированного дифрактометра марки ДРОН-4 (Россия) с использованием монохроматического $Co_{K\alpha}$ и $Cu_{K\alpha}$ излучений, при углах $2\theta = 10-110^\circ$. Съемку проводили в режиме пошагового сканирования, шаг съемки составлял $0,1^\circ$, экспозиция – 40 с. Полученные спектры обрабатывались в автоматическом режиме с использованием картотеки

JCPDS и пакета программ, разработанного в НИТУ «МИСиС» [157]. Абсолютная ошибка определения периода решетки составляла $5 \cdot 10^{-5}$ нм, относительная ошибка определения объемных долей фаз составляла 5-10 % [158].

2.7 Приготовление металлографических шлифов

Металлографические шлифы экспериментальных образцов для исследований методами оптической микроскопии (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) готовили с использованием системы пробоподготовки фирмы Struers (Дания), состоящей из электрогидравлического прессы CitoPress-1 и шлифовально-полировальной системы RotoPol-21 с приставкой для работы в автоматическом режиме RotoForce-1. При подготовке шлифов для ОМ использовали эпоксидную смолу для вакуумной импрегнации EpoFix (Struers, Дания), для РЭМ – фенольную смолу с углеродистым наполнителем PolyFast (Struers, Дания). В процессе шлифовки образца использовали шлифовальную бумагу для мокрого шлифования материалов HV 30-800 и универсальные алмазные суспензии DiaDuo-2 с дисперсностью поликристаллических алмазов 3 мкм и 1 мкм. Для финальной полировки шлифа использовали коллоидную кремниевую суспензию OP-S (Struers, Дания) с дисперсностью оксидных частиц 0,01 мкм.

2.8 Оптическая микроскопия

Исследования микроструктуры образцов методом ОМ при увеличениях менее 1000 крат осуществлялись на металлографическом микроскопе отраженного света AXIO Imager A1 фирмы Carl Zeiss (Германия), оснащенного комплексом программно-аппаратного анализа изображения Thixomet.

2.9 Электронная микроскопия

Микроструктуру, общий интегральный состав и состав отдельных структурных составляющих исследуемых сплавов на всех технологических переделах изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа марки S-3400N фирмы Hitachi High-Technologies Corporation (Япония), оснащенного системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа NORAN System 7 X-ray Microanalysis System производства фирмы Thermo Scientific. Относительные ошибки при проведении количественного анализа зависят от содержания фазы: при содержании фазы 20-100 % ошибка (δ) составляла ~ 2 %, при 5-20 % $\delta \sim 4$ %, при 1-5 % $\delta \sim 10$ -20 %, при 0,2-1 % $\delta \sim 50$ -100 %. Исследования методом СЭМ проводились при увеличениях 300-

10000 крат.

Изучение структуры при увеличениях более 10000 крат проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 производства JEOL (Япония). Фольги изготавливались методом электролитического травления на установке Struers LectroPol-5 (Дания) из цилиндрических заготовок диаметром 3 мм и высотой 400-600 мкм с последующим ионным травлением на установке GATAN Model 691 (JEOL, Япония).

Структурные превращения сплавов CompoNiAl-M5 в процессе нагрева исследовали с использованием ПЭМ высокого разрешения на установке Jeol JEM-2100. Нагрев фольги осуществлялся в держателе Gatan heating holder model 652 (USA) при скорости нагрева образца 100 °С/мин. Изотермическая выдержка проводилась при температурах 150, 250, 350, 450, 550, 700, 850 °С в течение 20-25 мин, съемка образцов осуществлялась в течение изотермической выдержки.

2.10 Определение концентрации газовых примесей и углерода

Концентрацию газовых примесей (кислород, азот) литых материалов и порошков, полученных из них, определяли методом восстановительного плавления с использованием анализатора TC-136 фирмы LECO (США). Концентрацию углерода в лабораторных образцах СВС- полуфабрикатов определяли на автоматическом анализаторе серы и углерода CS-230 IN фирмы LECO путем сжигания образцов в высокочастотной индукционной печи в потоке кислорода с дальнейшим анализом образующихся газообразных соединений.

2.11 Методики испытания механических свойств материалов

Для оценки прочностных характеристик материалов проводили испытания на сжатие на универсальной сервогидравлической испытательной машине марки LN100kN фирмы Walter+Bai (Швейцария). Испытывали цилиндрические образцы диаметром 6 мм и высотой 9 мм. Для оценки модуля упругости (E_n) и микротвердости (Н) отдельных структурных составляющих сплавов CompoNiAl и CompoNiAl-M5 применяли метод матричного индентирования при малых нагрузках с использованием высокопрецизионного нанотвердомера Nano-Hardness Tester (NHT) компании CSM Instruments (Швейцария). В качестве индентора использовали алмазную трехгранную пирамиду (индентор Берковича), нагрузка на которую составляла 4 мН. При этом скорость нагружения составляла – 8 мН/мин., время выдержки под нагрузкой – 5 с. Термомеханические испытания проводили с использованием комплекса «Gleeble System 3800» производства компании DSI (США).

2.12 Определение жаростойкости

Испытания на жаростойкость проводили в соответствии с ГОСТ 6130-71 с использованием муфельной электропечи марки SNOL7,2/1200 (Россия). Жаростойкость материалов после СВС-литья и индукционного переплава оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов. Образцы представляли собой пластинки с квадратным сечением 10×10 мм и толщиной 5 мм, все грани которых предварительно отшлифовывались на шлифовально-полировальной машине RotoPol-21 фирмы Struers (Дания) с использованием алмазных паст с различной дисперсностью. Исследования проводили при температуре 1100 °С. Продолжительность эксперимента составляла 30 часов. Привес образцов определяли на аналитических весах марки GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г через 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 часов и далее каждые 5 часов эксперимента.

2.13 Измерение гранулометрического состава порошков

Исследование гранулометрического состава гранул проводили с помощью лазерного анализатора размера частиц «ANALYSETTE 22 MicroTec plus» производства компании FRITSCH (Германия). Принцип измерения состоит в следующем: лазерный пучок освещает кювету, через которую прокачивается суспензия из исследуемых частиц; рассеянное частицами излучение регистрируется под разными углами с помощью высокочувствительного многоэлементного детектора – фотодиодной матрицы. Прибор оснащен двумя полупроводниковыми лазерами, один из которых с излучением зеленого цвета отвечает за измерение дисперсных частиц (от 80 нм до 15 мкм), в то время как второй инфракрасный лазер закрывает диапазон более крупных частиц (от 15 мкм до 2000 мкм). Суспензия из частиц создается путем введения исследуемых гранул в заполненную жидкостью камеру центробежного насоса, где в условиях воздействия ультразвука осуществляется тщательное перемешивание. Пропущенная через кювету суспензия вновь поступает в камеру насоса. За время эксперимента все частицы многократно проходят через световой пучок. Специальное программное обеспечение позволяет выбрать режим и условия анализа (мощность и продолжительность действия ультразвука, параметры работы насоса), а также вариант представления данных в виде графика или гистограммы и/или табличных значений по распределению частиц по размерам. Программа расчета распределений использует соотношения теории дифракции Фраунгофера. На основании полученных данных производится автоматическое определение среднего размера частиц. Испытания соответствуют стандарту ISO 13320. Для каждого порошка снимаются минимум 3 гистограммы распределения и вычисляются среднее значение размера зерна.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NiAl МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

Первым этапом интегральной технологии получения интерметаллидных сферических порошков является синтез полуфабрикатов сплавов целевого состава методом центробежной СВС-металлургии. Данный метод основан на использовании смесей термитного типа, горение которых происходит при высоких температурах (в случае с NiAl температура может достигать 3000 °С) и скоростях процесса (взрывной механизм) [163]. Приложение центробежной силы в процессе горения смесей термитного типа подавляет разброс смесей, а также переводит горение в управляемый режим. Действие высокой "гравитации" (перегрузки) вызывает ускорение химического взаимодействия, интенсифицирует тепломассоперенос и фильтрационные процессы, в результате чего возрастает полнота химического взаимодействия, однородность состава по объему и, в конечном счете, качество получаемых материалов [164].

Метод центробежной СВС-металлургии является одним из самых энергоэффективных для синтеза высокотемпературных материалов, а особенности технологии позволяют получать высоколегированные сплавы с равномерной, безликвационной структурой. Целью данной главы было исследование фазо- и структурообразования сплавов на основе NiAl различной степени легирования, синтезированных методом СВС-металлургии.

Следует отметить, что в ряде случаев температура горения реакционных смесей избыточна, что приводит к интенсивному газообразованию (образование паров металлов и субокислов). Это приводит к необходимости понижать тепловой эффект за счет введения функциональных охлаждающих добавок, например оксида алюминия, оксида магния и др. Связь скорости горения с температурой горения (T_r) имеет экспоненциально сильную зависимость от температуры:

$$u \sim \exp(-E / 2 RT_r), \text{ а } T_r = T_0 + \gamma Q / c, \quad (3)$$

где T_0 - начальная температура смеси;

γ - разбавление смеси (весовая доля разбавителя в смеси);

Q – тепловой эффект смеси.

Газ, выделяемый в процессе горения приводит к разбросу расплава, характер которого зависит от соотношения удельных объемов газа (V_r) и конденсированной фазы (V_k) в расплаве над фронтом горения. Из баланса масс образующегося газа и покидающего расплав под действием гравитации соотношение объемов связано с параметрами процесса следующим образом:

$$V_r / V_k = \kappa (\varepsilon T_r / P) [u / (u + v_n)] \quad (4)$$

где k – константа;

ε – массовая доля газа в продуктах горения;

u и T_r – линейная скорость и температура горения;

$v_n = \rho d_n^2 a / 18 \mu$ – скорость движения пузырьков;

d_n – диаметр пузырьков;

ρ и μ – плотность и динамическая вязкость оксидного расплава;

a – величина центробежного ускорения (в обычных условиях, $a=1g$, где g - ускорение свободного падения).

Из (4) следует, что V_r / V_k возрастет с увеличением доли газа в продуктах горения и температуры горения и уменьшается с ростом давления и скорости движения пузырьков газа. Для случая, когда удельный объем газа существенно превышает удельный объем конденсированной фазы, $[(V_r / V_k) \gg 1]$, происходит вспенивание расплава и его удаление в виде пены из реакционной формы (эффект шампанского). Для случая, когда удельный объем газа мал $[(V_r / V_k) \ll 1]$, газ выходит из расплава в виде отдельных пузырьков, слабо разбрасывая (диспергируя) поверхность расплава. Этот режим диспергирования наблюдается при горении под давлением газа и под воздействием перегрузки.

Для обеспечения полного выхода металлической фазы в слиток необходимо, чтобы время сепарации металлической и оксидной фаз было больше времени охлаждения до температуры кристаллизации оксидной фазы (как правило, корунда) – наиболее тугоплавкого продукта. Поэтому для обеспечения высокой сепарации металлической и оксидной фаз целесообразно вводить флюсы, понижающие вязкость оксидного расплава.

Таким образом, введение функциональных добавок снижающих температуру горения и вязкость оксидной среды способствует увеличению скорости удаления газа из расплава продуктов горения. В рамках данных исследований при синтезе сплавов на основе NiAl в реакционную смесь вводили следующие функциональные добавки: Al_2O_3 в качестве охлаждающего компонента и Na_3AlF_6 в качестве флюса.

3.1 Особенности кристаллизации, структура и фазовый состав высокобористого сплава F-10H-3 системы NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf

Сплав F-10H-3 системы NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf является высоколегированным (суммарное количество легирующих элементов ~ 26 % ат.) и отличается высоким содержанием бора, что обеспечивает формирование композитной структуры, где интерметаллидная матрица упрочнена боридами двух типов: тугоплавким (Mo,Cr)B, который увеличивает прочностные характеристики сплава и τ -боридом $Ni_{20}Al_3B_6$, увеличивающим пластичность сплава при комнатной температуре.

В таблице 8 представлены данные по влиянию гравитационного коэффициента (перегрузки) на скорость горения (u), разброс смеси при горении (η_1) и глубину фазоразделения (η_2) продуктов реакции, полученные в ходе изучения зависимости параметров горения от условий проведения процесса СВС- металлургии. На основании представленных данных можно заключить, что под воздействием перегрузки скорость горения существенно возрастает, потери смеси при горении снижаются, а глубина фазоразделения увеличивается. Так, увеличение перегрузки с 1 g до 250 g приводит к увеличению скорости горения в 32 раза (с 0,5 до 16 см/с). Наиболее оптимальным для синтеза сплава F-10H-3 является значение перегрузки 50 g, так как оно обеспечивается полное фазоразделение смеси, позволяет сформировать качественный слиток без усадочных раковин и крупных газовых пор.

Таблица 8 – Влияние перегрузки на u , η_1 и η_2 при синтезе сплава F-10H-3

Параметры синтеза	Величина перегрузки, a/g		
	1	50	250
u , см/с	0,5	8,0	16,0
η_1 , % вес.	3,0	2,0	1,0
η_2 , % вес.	98,0	100,0	100,0

Результаты рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) полуфабриката из сплава F-10H-3, полученного по оптимальному режиму, выявили в составе образцов 3 основные фазы: NiAl, Ni₂₀Al₃B₆ и (Mo,Cr)B (рисунок 20 и таблица 9). Примечательным является наличие около 30 % масс соединения Ni₂₀Al₃B₆, формирование которого стало возможным из-за значительного легирования сплава В. Некоторые свойства τ -боридов на основе NiAl фаз обобщены в [165-166], а возможность получения этой фазы методом СВС- литья показана в [157, 167]. Параметр решетки $a_{\text{NiAl}} = 0.2869$ нм свидетельствует о формировании не эквиатомного соединения. Зависимость параметра решетки a_{NiAl} от содержания Ni описывается уравнениями (2-3) [9]:

$$a_{\text{NiAl}} = 0.266819 + 0.000438 \times [\text{ат.}\% \text{ Ni}], \quad \text{при } 45 \leq \text{Ni} \leq 50 \quad (5)$$

$$a_{\text{NiAl}} = 0.299839 - 0,000222 \times [\text{ат.}\% \text{ Ni}], \quad \text{при } 50 \leq \text{Ni} \leq 60 \quad (6)$$

Согласно уравнениям (5-6) содержание Ni в интерметаллиде с периодом решетки $a = 0.2869$ нм составляет в случае недостатка и избытка Ni 46 и 58 ат %. соответственно.

Исследование микроструктуры полуфабриката из сплава F-10H-3 (рисунок 21 а), выявило наличие четырех структурных составляющих (рисунок 21 б).

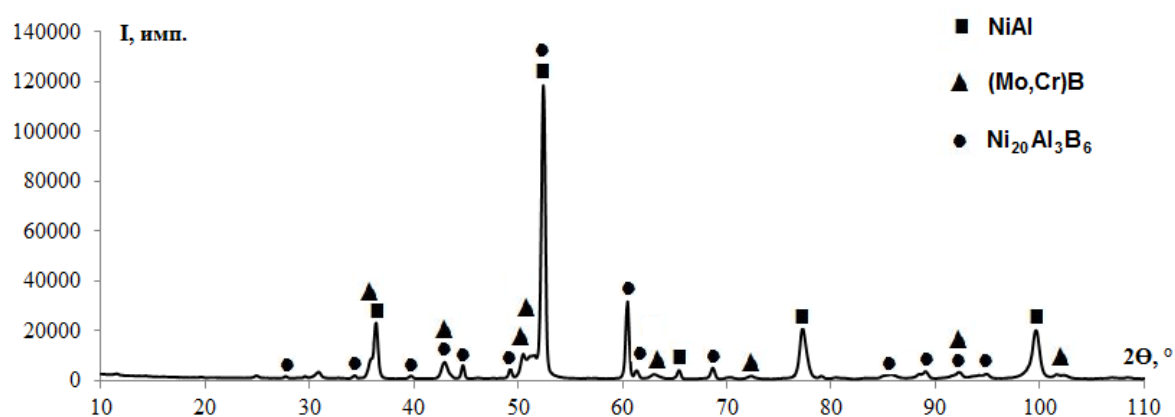
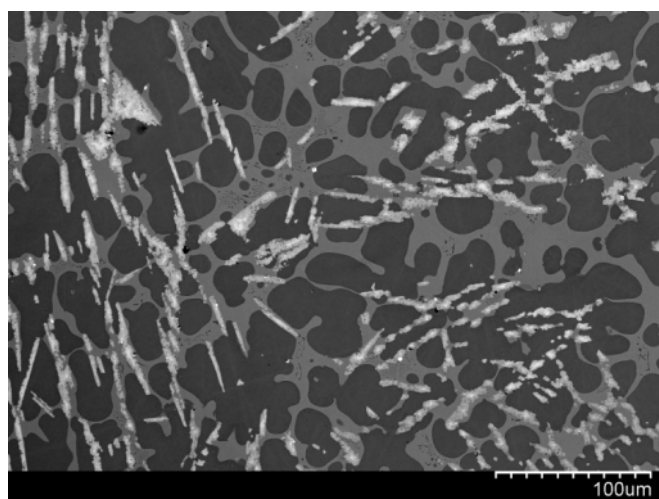


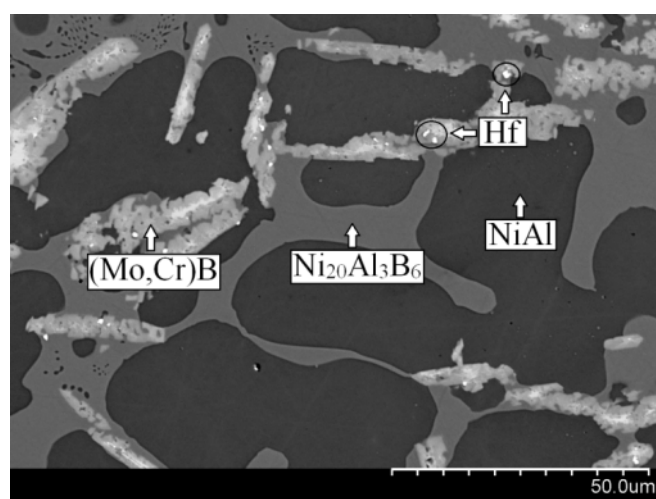
Рисунок 20 – Рентгеновский спектр образца сплава F-10H-3 после СВС-литья

Таблица 9 – Результаты полуколичественного РФА СВС- полуфабриката из сплава F-10H-3

Фаза	Структурный тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, нм.
NiAl	cP2/1	68	62	a= 0,2869
Ni ₂₀ Al ₃ B ₆	cF116/1	25	29	a=1,0519
(Mo,Cr)B	oC8/2	7	9	a= 0,3106 b= 0,8307 c= 0,3033



а) ×300



б) ×1000

Рисунок 21 – Общий вид микроструктуры полуфабриката из сплава F-10H-3 (а) с указанием структурных составляющих сплава (б)

Фаза (Mo,Cr)B представлена светлыми включениями преимущественно игольчатой формы с характерной длиной 20-80 мкм и диаметром зерен 5-15 мкм. Формирование кристаллов

игольчатой формы обусловлено более чем в два раза отличающимися значениями параметров решетки орторомбической фазы а и с от b. Зерна (Mo,Cr)B характеризуются значительной ликвацией: центральная часть зерен обогащена более тугоплавким Mo, а периферия – менее тугоплавким Cr (рисунок 22). Матрица сплава состоит из темных округлых зерен фазы NiAl, между которых расположена самая легкоплавкая фаза в системе - $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$. Четвертая структурная составляющая сплава (рисунок 23) – фаза на основе гафния - представлена равноосными зернами диаметром 0,5-2 мкм с преимущественным расположением внутри или на границах зерен (Mo,Cr)B.

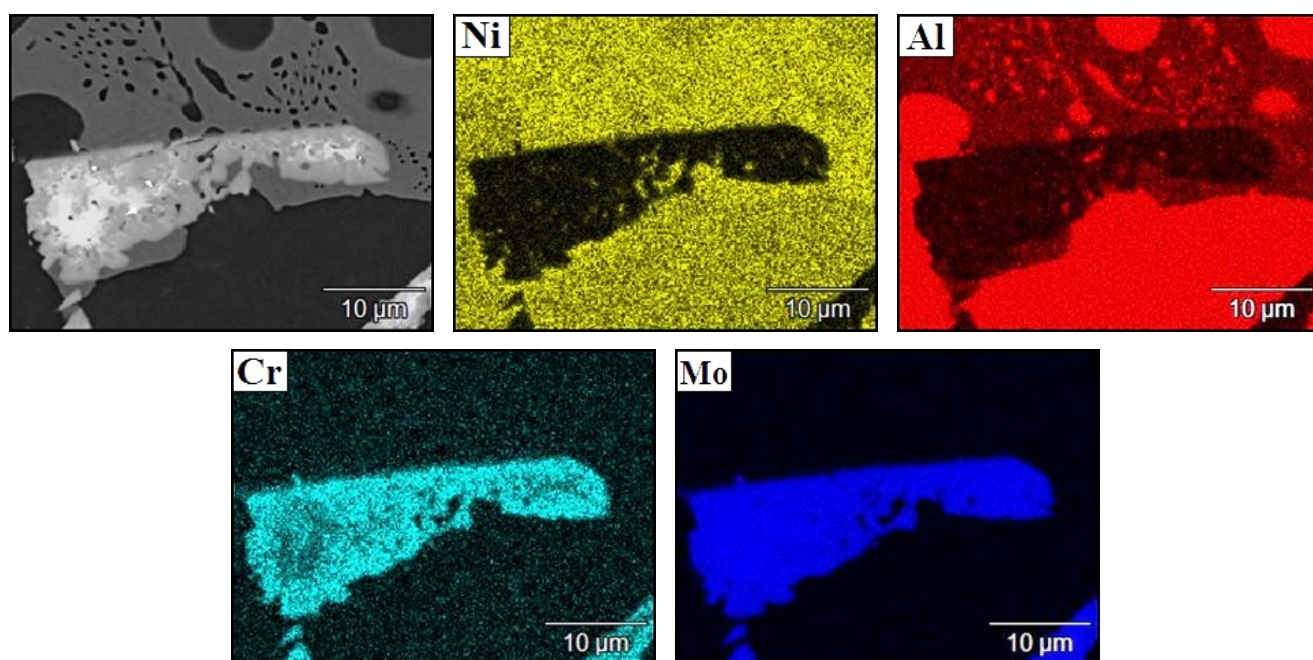


Рисунок 22 – Карта распределения элементов в полуфабрикате из сплава F-10H-3

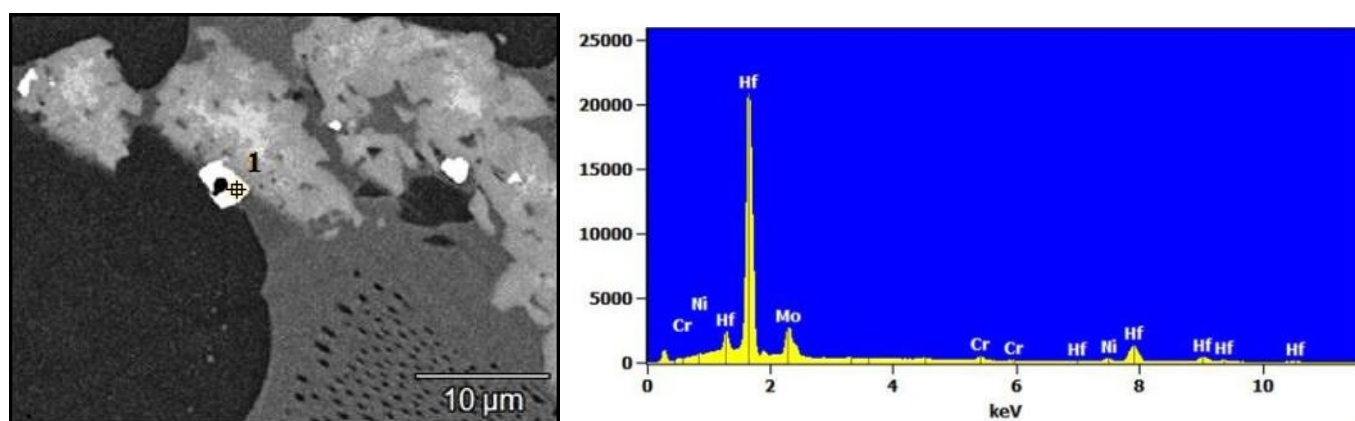


Рисунок 23 – Спектр, полученный в результате микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) фазы на основе Hf в сплаве F-10H-3

Анализ микроструктуры сплава F-10H-3, полученного методом СВС- металлургии, позволяет предложить стадийность кристаллизации. Первой при охлаждении кристаллизуется в виде мелких равноосных зерен фаза на основе Hf (вероятнее всего, это один из боридов гафния), затем, как на центрах кристаллизации, на этой фазе кристаллизуются игловидные зерна $(\text{Mo,Cr})\text{B}$, причем из-за процессов ликвации состав этой фазы изменяется от центра к периферии. Затем из расплава кристаллизуется в виде дендритов основная структурная составляющая сплава NiAl и при дальнейшем охлаждении, в междендритном пространстве, затвердевает соединение $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$. Подтверждением предложенного механизма кристаллизации является преимущественное расположение зерен фазы на основе Hf внутри $(\text{Mo,Cr})\text{B}$, «лепестковая» форма зерен NiAl, характерная для сечений дендритных колоний, а также почти полное отсутствие зерен $(\text{Mo,Cr})\text{B}$ внутри NiAl, из чего можно сделать вывод, что в процессе роста дендритных колоний NiAl фаза $(\text{Mo,Cr})\text{B}$ перемещалась вместе с движущейся границей «жидкость-твердое». Кристаллизация фазы $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ также имеет свои особенности, предположительно связанные со скоростью охлаждения расплава. Из рисунка 24 видно, что в внутри крупных зерен фазы $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ встречаются колонии одновременной кристаллизации высоко дисперсного интерметаллида NiAl (размер частиц менее 1 мкм) внутри τ -борида, в тоже время при кристаллизации тонких прослоек расплава (менее ~15 мкм) формируется только τ -борид.

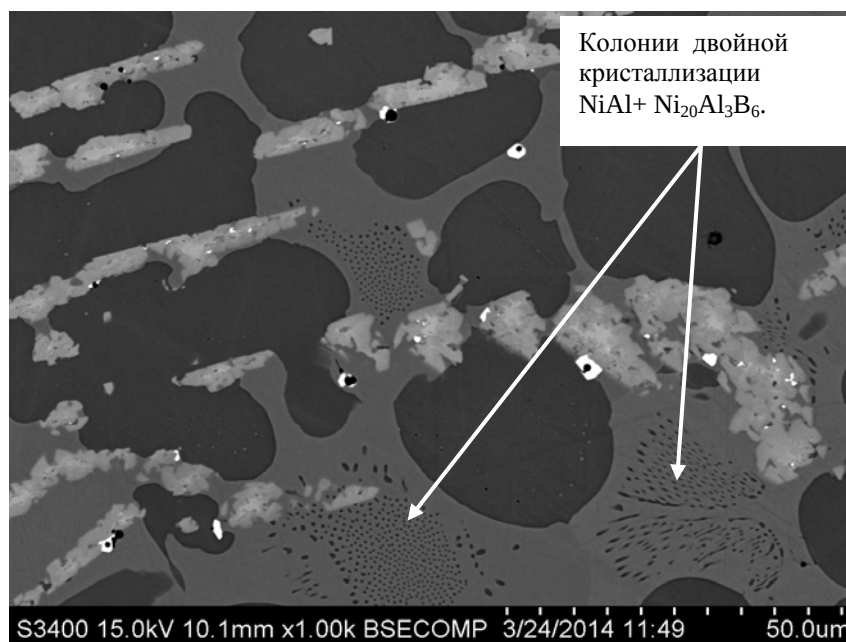


Рисунок 24– Особенности кристаллизации фазы $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ в сплаве F-10H-3

Элементный состав фаз, полученный методом МРСА, представлен в таблице 10. Метод не позволяет достоверно определять содержание легких элементов (В) и поэтому приведенные результаты дают завышенную оценку. Результаты МРСА фазы NiAl позволяют однозначно

утверждать, что концентрация Ni более 50% ат, поэтому для более точного определения содержания никеля по результатам РФА нужно использовать уравнение (3) и реальная концентрация Ni в интерметаллиде составляет 58% ат. Изменение соотношения Cr:Mo в периферийных и центральных областях фазы (Mo,Cr)B подтверждает гипотезу о сильной ликвации этой структурной составляющей.

Таблица 10 – Элементный состав фаз в сплаве F-10H-3 по данным МРСА

Элемент	NiAl		(Mo,Cr)B периферия зерна		(Mo,Cr)B центр зерна		Ni ₂₀ Al ₃ B ₆		Фаза, обогащенная Hf	
	% ат	% вес	% ат	% вес	% ат	% вес	% ат	% вес	% ат	% вес
Ni	60,1	76,6	15,0	12,3	10,8	7,9	83,0	91,4	8,4	3,5
Al	39,9	23,4	3,2	1,2	2,9	1,3	17,0	8,6	1,8	0,6
Cr	-	-	38,0	27,6	21,4	13,8	-	-	4,4	1,6
Mo	-	-	43,8	58,8	64,8	77,0	-	-	21,3	14,3
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	63,7	79,9

Следует отметить, что СВС- полуфабрикат из сплава F-10H-3 отличается достаточно высокой концентрацией кислорода в своем составе 0,301 % масс. Количество азота и углерода находится на допустимом уровне 0,0085 и 0,084 % масс. соответственно.

3.2 Особенности кристаллизации, структура и фазовый состав сплава CompоNiAl системы NiAl-Cr-Co-Hf-B

Сплав CompоNiAl системы NiAl-Cr-Co-Hf-B является относительно низколегированным сплавом (суммарное количество легирующих элементов ~10 % ат.) отличается стехиометрическим содержанием никеля и алюминия в составе и относительно низким содержанием легирующих компонентов, что обеспечивает ему высокую температуру плавления на уровне 1600°C.

Для установления зависимости параметров горения от условий проведения процесса СВС-металлургии была проведена серия экспериментов по синтезу сплава CompоNiAl в интервале перегрузок от 1 до 300 g (рисунок 25). В ходе параметрических исследований синтез проводился в графитовых формах диаметром 40 мм. Наиболее интенсивный рост скорости горения (U) (более чем в 20 раз) наблюдался в интервале от 1 до 150 g. Рост скорости горения обусловлен принудительной фильтрацией высокотемпературного расплава в исходную смесь [150, 168-169]. Следует отметить, что, наряду со значительным ростом скорости горения при увеличении степени

гравитации, наблюдалось существенное снижение величины разброса (η_1), а глубина выхода целевого продукта (η_2) в слиток приближалась к расчетному значению.

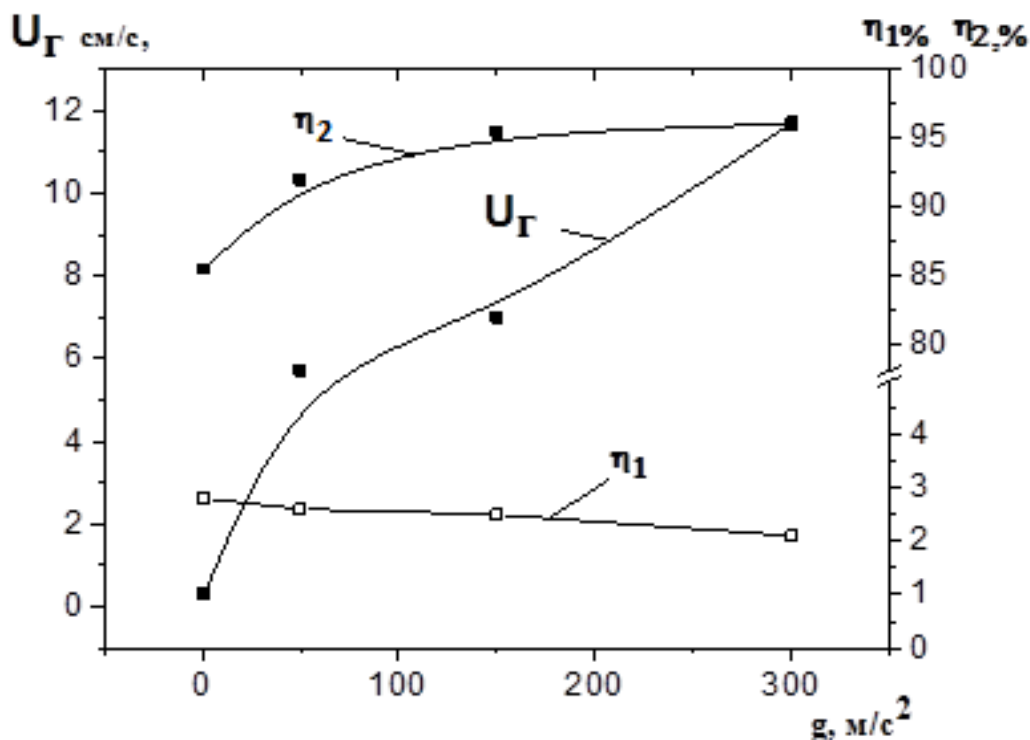


Рисунок 25 - Влияние перегрузки (a/g) на скорость горения (U), разброс смеси (η_1) и полноту выхода металлической фазы в слиток (η_2) при синтезе сплава CompoNiAl

Внешний вид слитков, полученных при различных значениях перегрузки, представлен на рисунке 26. При перегрузке 1 g, вследствие неполного фазоразделения в процессе синтеза, образцы имеют высокую пористость и большое количество включений фазы Al_2O_3 размером 0,3-1 мм. С ростом перегрузки до 50 g в слитках не наблюдалось неметаллических включений, однако в верхней части слитка присутствовали крупные раковины. Слитки, полученные в интервале перегрузок 150-300g, имели литой вид без заметных включений и раковин, характер и структура сколов по всей поверхности были одинаковы.

Таким образом, при синтезе отливки диаметром 40 мм в качестве оптимального значения перегрузки для синтеза сплава CompoNiAl было выбрано значение 150g. Слитки, полученные при перегрузке 150g, имели вес близкий к расчетному значению (около 92-97 % от расчетного), при этом потеря массы (разброс смеси) в процессе горения не превышала 3 %. Следует отметить, что при переходе на больший диаметр формы ($d=80$ мм), а следовательно больший объем синтезируемого материала, слиток имел удовлетворительный вид уже при перегрузке 60 g.

Все образцы, полученные по оптимальному режиму, имели литой вид, а металлический и шлаковый слои легко разделялись на 2 слоя: 1 – целевой сплав, 2 – оксидный слой. При этом оксидный слой состоял в основном из Al_2O_3 .

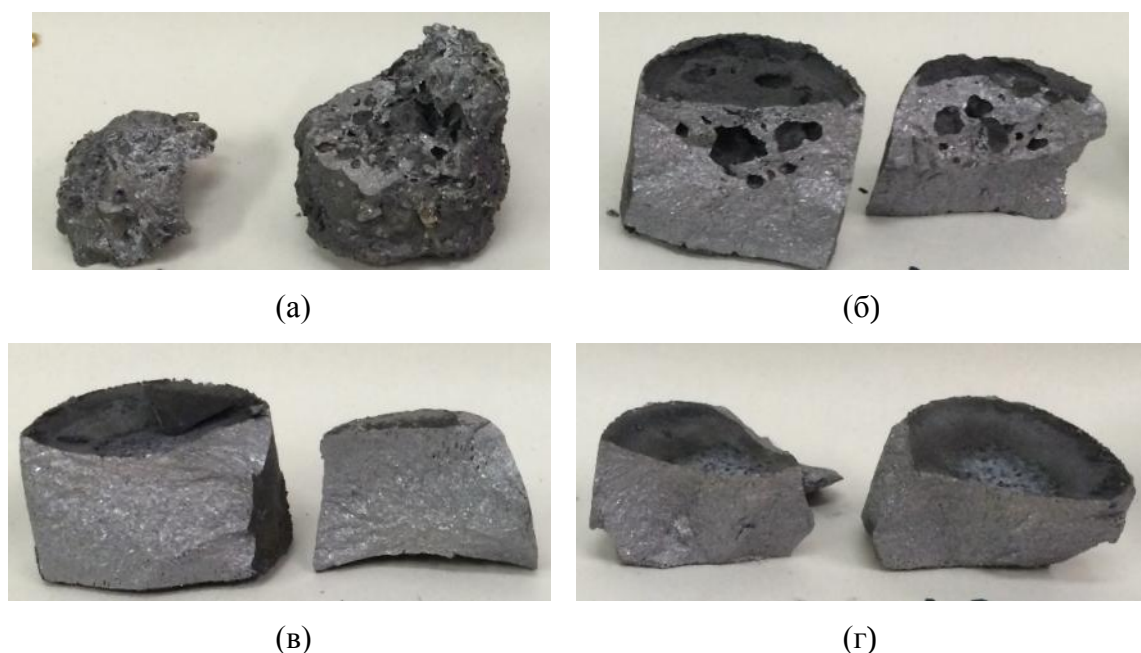


Рисунок 26 – Поперечный скол слитков из сплава ComproNiAl, полученных при различных значениях перегрузки: (а) - 1g, (б) - 50g, (в) - 150g, (г) - 300g

По результатам РФА полуфабриката из сплава ComproNiAl, полученного по оптимальному режиму, в составе образцов было выявлено три фазы: NiAl, CrB и $\text{HfB}_{(1-x)}$ (рисунок 27 и таблица 11). Период решетки NiAl существенно увеличен, что связано с внедрением в решетку атомов легирующих элементов – кобальта и хрома.

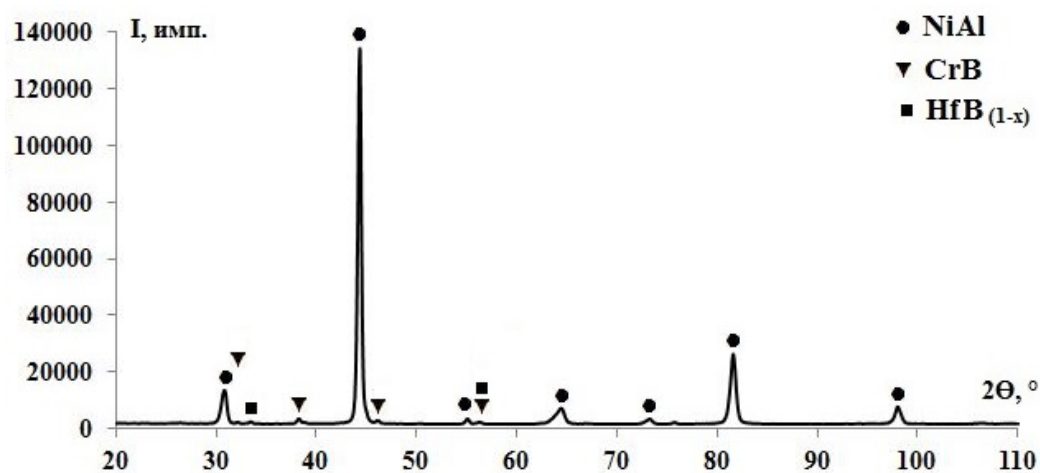


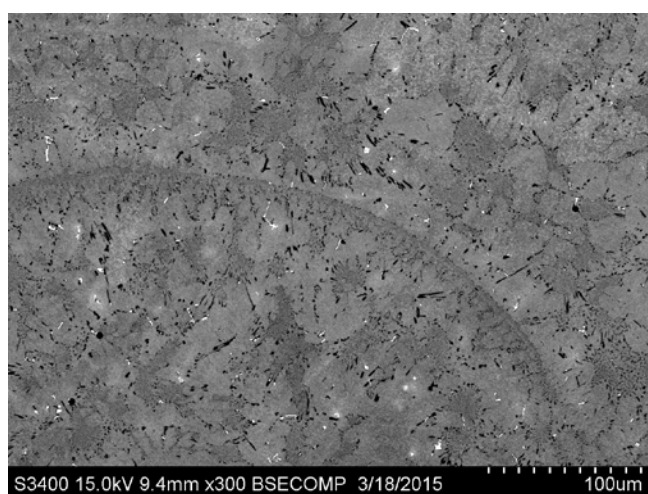
Рисунок 27 – Рентгеновский спектр образца из сплава ComproNiAl после СВС-литья

Таблица 11 – Результаты полуколичественного РФА СВС- полуфабриката из сплава CompoNiAl

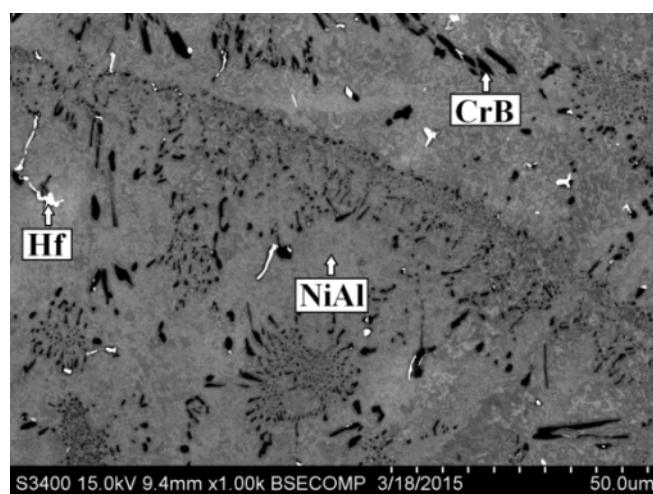
Фаза	Структурный тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, нм.
NiAl	cP2/1	98,2	97,8	a = 0,2891
CrB	oC8/2	1,5	1,6	A= 2.969 B= 7.875 C= 2.927
HfB _(1-x)	cF8/2	0,3	0,6	A= 4.645

Химический анализ целевого продукта на содержание газовых примесей показал, что концентрации O₂ и N₂ составляют 0,083 и 0,0044 %, соответственно. Стоит отметить, что в составе сплава CompoNiAl по результатам исследований методом аналитической химии обнаружен недостаток алюминия в количестве ~ 3 %.

Полуфабрикат из сплава CompoNiAl обладает достаточно равномерной композиционной структурой (рисунок 28 а) со средним размером зерна 30-60 мкм. По результатам МРСА (рисунок 29) в структуре сплава можно выделить три основных структурных составляющих (рисунок 28 б): матрицу на основе NiAl с растворенным в ней кобальтом (преимущественно) и хромом (в меньшем объеме); боридные пластинчатые выделения CrB и включения на основе гафния. Полученные данные хорошо согласуются с данными РФА. В таблице 12 приведен ориентировочный состав структурных составляющих исследуемого сплава по данным МРСА. Следует отметить, что состав фаз CrB и HfB_(1-x) может определяться с большой ошибкой, так как размер области возбуждения при съемке характеристических спектров превышает размер данных фаз.



а) ×300



б) ×1000

Рисунок 28 – Общий вид микроструктуры полуфабриката из сплава CompoNiAl (а) с указанием структурных составляющих сплава (б)

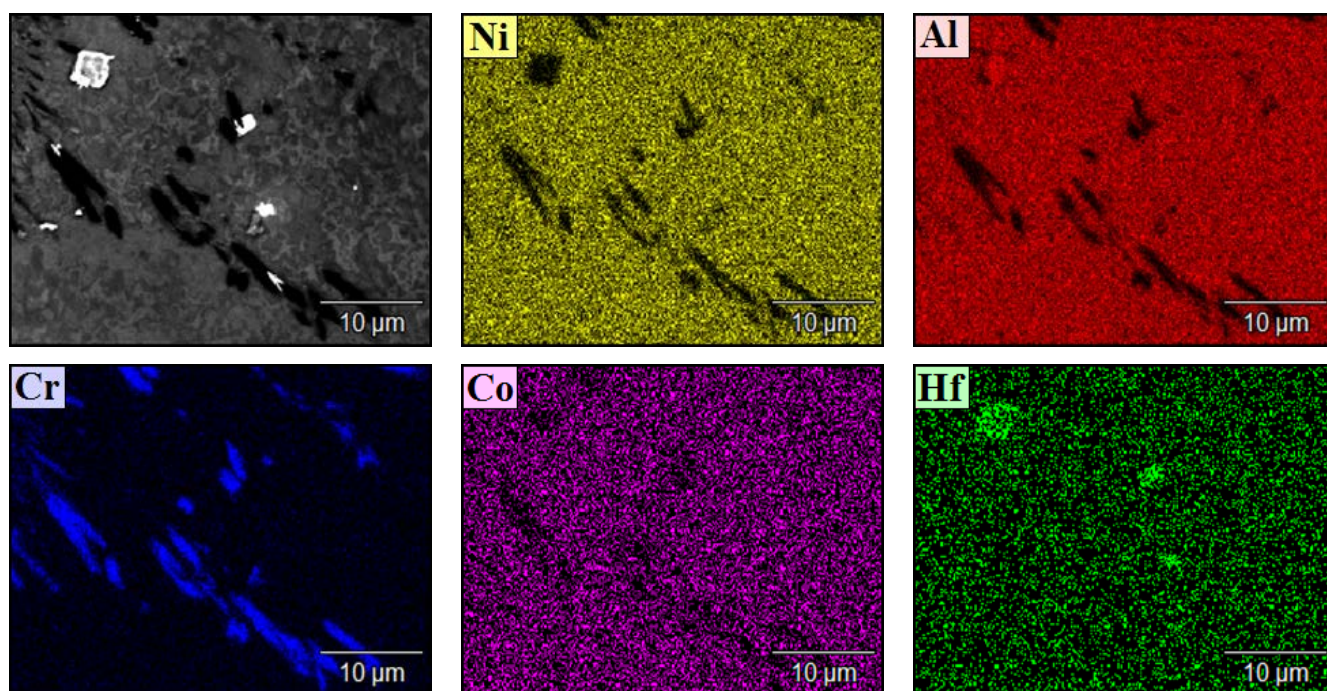
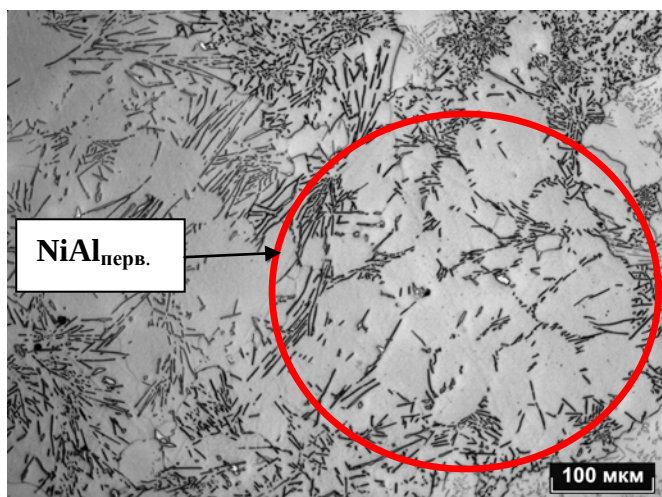


Рисунок 29 – Карта распределения элементов в полуфабрикате из сплава CompoNiAl

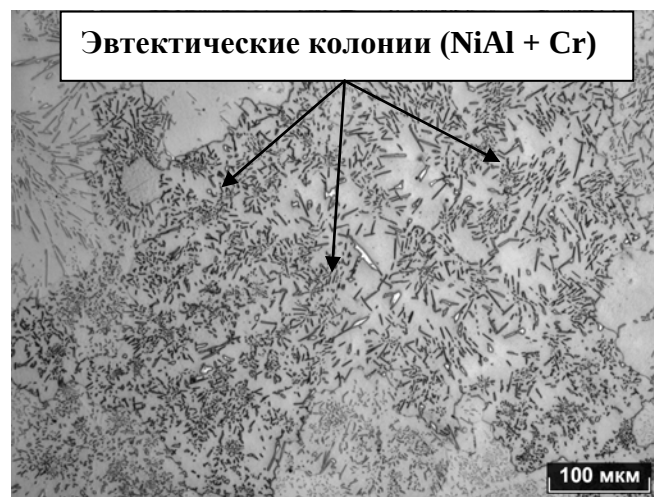
Таблица 12 – Элементный состав структурных составляющих в сплаве CompoNiAl

элемент	NiAl		CrB		HfB _(1-x)	
	% ат	% вес	% ат	% вес	% ат	% вес
Ni	45,2	60,4	14,8	21,5	18,9	7,9
Al	45,6	28,0	13,9	9,2	6,6	1,3
Cr	3,6	4,3	47,0	60,3	3,5	1,3
Co	5,5	7,4	2,1	3,1	-	-
B	-	-	22,2	5,9	-	-
Hf	-	-	-	-	70,9	89,6
O	-	-	-	-	-	-

Результаты структурных исследований СВС- полуфабриката из сплава CompoNiAl позволили предложить следующую стадийность фазообразования при кристаллизации в процессе центробежного СВС- литья. Первоначально из расплава выделяются первичные кристаллы NiAl в виде светлых зерен полиэдрической формы, представленные на рисунке 30 а. При дальнейшем остывании расплава вокруг первичных зерен кристаллизуется квазибинарная эвтектика NiAl-Cr, эвтектические колонии которой демонстрирует рисунок 30 б. При этом весь бор, находящийся в расплаве, диффундирует в области эвтектических колоний и взаимодействует с хромом, образуя борид хрома. Теоретически, такая структура должна способствовать увеличению прочностных характеристик сплавов на основе NiAl [9, 157].



а) первичные зерна NiAl



б) эвтектическая составляющая NiAl-Cr

Рисунок 30 – Микроструктура образцов СВС- сплава CompoNiAl при увеличении $\times 200$ (ОМ)

3.3 Структура и свойства сплавов CompoNiAl-M5 системы NiAl-Cr-Co-Hf

Сплавы марки CompoNiAl-M5 в рамках данной работы являлись среднелегированными материалами (суммарное количество легирующих элементов ~ 18 % ат.). Основной целью данного подраздела являлось изучение влияния соотношения Cr/Co на микроструктуру и механические свойства сплавов системы NiAl-xCr-yCo-0,25Hf ($x = 6-14$; $y = 4-12$ при неизменном суммарном содержании $x + y = 18$ % ат.), полученных методом центробежного СВС- литья. Составы исследуемых сплавов представлены в таблице 5. Для удобства интерпретации результатов в рамках данного подраздела сплавам присвоены следующие наименования: Ni₄₁Al₄₁Cr₆Co₁₂ (CompoNiAl-M5-05); Ni₄₁Al₄₁Cr₉Co₉ (CompoNiAl-M5-1); Ni₄₁Al₄₁Cr₁₂Co₆ (CompoNiAl-M5-2) и Ni₄₁Al₄₁Cr₁₄Co₄ (CompoNiAl-M5-3).

Синтез образцов из сплава CompoNiAl-M5 в цилиндрическом графитовом тигле диаметром 80 мм в условиях гравитационного воздействия центробежных сил в интервале перегрузки $50 \pm 5g$. Температура горения смесей составляла 2200-2350 °С.

3.3.1 Фазовый состав экспериментальных СВС- образцов

Рентгеновские спектры исследуемых сплавов представлены на рисунке 31. Сплавы с содержанием Cr/Co более 0,5 содержат две фазы – NiAl и твердый раствор на основе хрома (Cr). Следует отметить, что фазы NiAl и твердого раствора на основе хрома обладают кубической сингонией и имеют близкие периоды решетки, что является причиной наложения рефлексов от основных кристаллографических направлений на дифрактограмме. Поэтому полуколичественный

анализ спектров возможен только по неосновным линиям, что дает значительную погрешность. При соотношении $\text{Cr/Co}=0,5$ сплав состоит из одной фазы NiAl , а легирующие элементы полностью в ней растворены, на что указывает изменение периода решетки до 0,2871 нм по сравнению с 0,2887 нм [9] для стехиометрического NiAl . Увеличение соотношения Cr/Co приводит к росту периода решетки фазы NiAl , что отражено на рисунке 32.

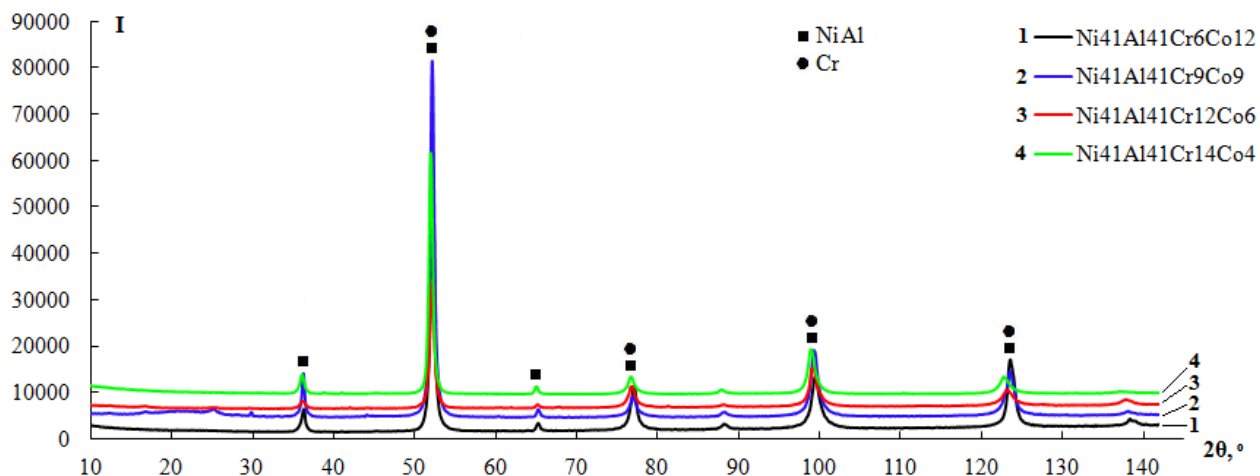


Рисунок 31 – Рентгеновские спектры образцов после синтеза методом центробежной СВС-металлургии

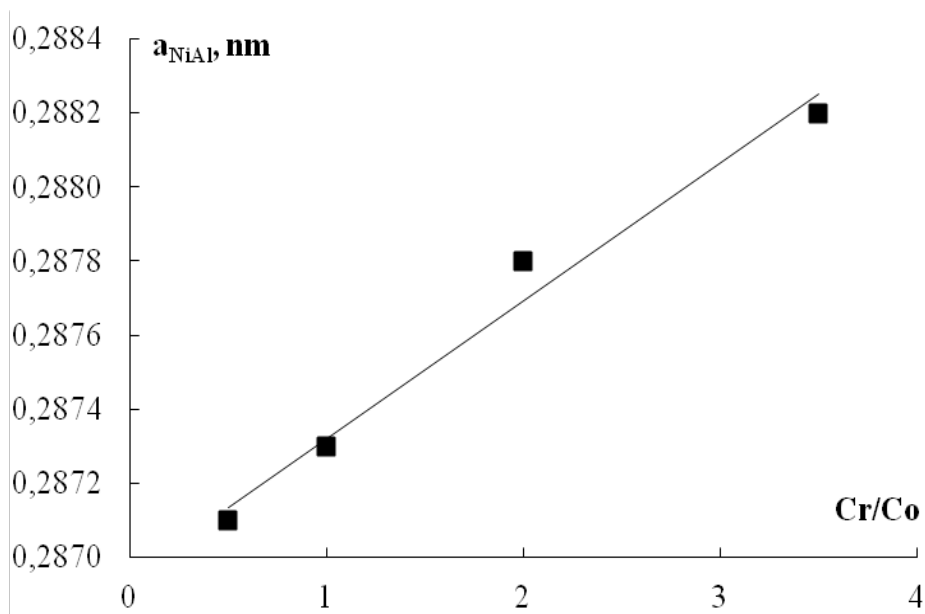


Рисунок 32 – Зависимость периода решетки фазы NiAl от соотношения Cr/Co в сплаве

Увеличение периода решетки интерметаллида (a_{NiAl}) происходит монотонно по близкому к линейному закону (рисунок 32), который описываем регрессионным уравнением (7):

$$a_{\text{NiAl}} = 0,0004 \times [\text{Cr}] / [\text{Co}] + 0,2870 \quad (7)$$

где - a_{NiAl} – период решетки NiAl, нм

$[\text{Cr}]$, $[\text{Co}]$ – атомное содержание Cr и Co в сплаве, %

3.3.2 Микроструктура экспериментальных СВС- образцов

По результатам металлографических исследований методом ОМ (рисунок 33) выявлено, что все исследуемые сплавы системы Ni-Al-Cr-Co-Hf имеют крупнозернистую структуру с характерным размером зерна 1-3 мм. Каждое отдельное зерно представляет собой дендритную колонию с сонаправленными осями первого порядка (рисунок 33 а). Рост соотношения Cr/Co от 1 до 3,5 ведет к увеличению текстуры образцов и степени разветвленности дендритов. Так, для сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_6\text{Co}_{12}$ характерный размер осей второго порядка составляет 50-70 мкм (рисунок 33 а), для сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{14}\text{Co}_4$ – 150-200 мкм (рисунок 33 г). В сплавах $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ и $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{14}\text{Co}_4$ отмечается начальная стадия формирования ветвей третьего порядка (рисунок 33 в,г). Увеличение разветвленности дендритов NiAl связано с ростом интервала кристаллизации сплавов ($T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}$) при увеличении содержания Cr в сплавах, что подробно изучено в [170] для псевдобинарной системы NiAl-Cr.

Также с ростом соотношения Cr/Co наблюдается уменьшение междендритной пористости усадочного происхождения с 1,5 % (рисунок 33 а) до 0,2 % (рисунок 33 г), что связано с появлением второй структурной составляющей сплава – твердого раствора на основе Cr, кристаллизующегося в междендритном пространстве.

Методами СЭМ и ЭДС были изучены структурные особенности сплавов в пределах одного зерна (рисунок 34). Выявлено, что центральные части дендритов в образцах всех исследуемых сплавов представляют собой интерметаллид NiAl с растворенными в нем примесными атомами кобальта и хрома. Периферийная зона дендритов в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_6\text{Co}_{12}$ обогащена хромом, однако его количества еще недостаточно для формирования отдельной фазы (рисунок 34 а). С увеличением концентрации хрома в составе сплавов в междендритном пространстве начинается кристаллизация тонких прослоек (1 – 2 мкм) твердого раствора на основе хрома (рисунок 34 б-г), а в теле дендрита NiAl формируются мелкодисперсные хромистые выделения. Гафний распределяется в объеме сплава преимущественно в междендритном пространстве в виде дисперсных равноосных выделений размером 1-3 мкм.

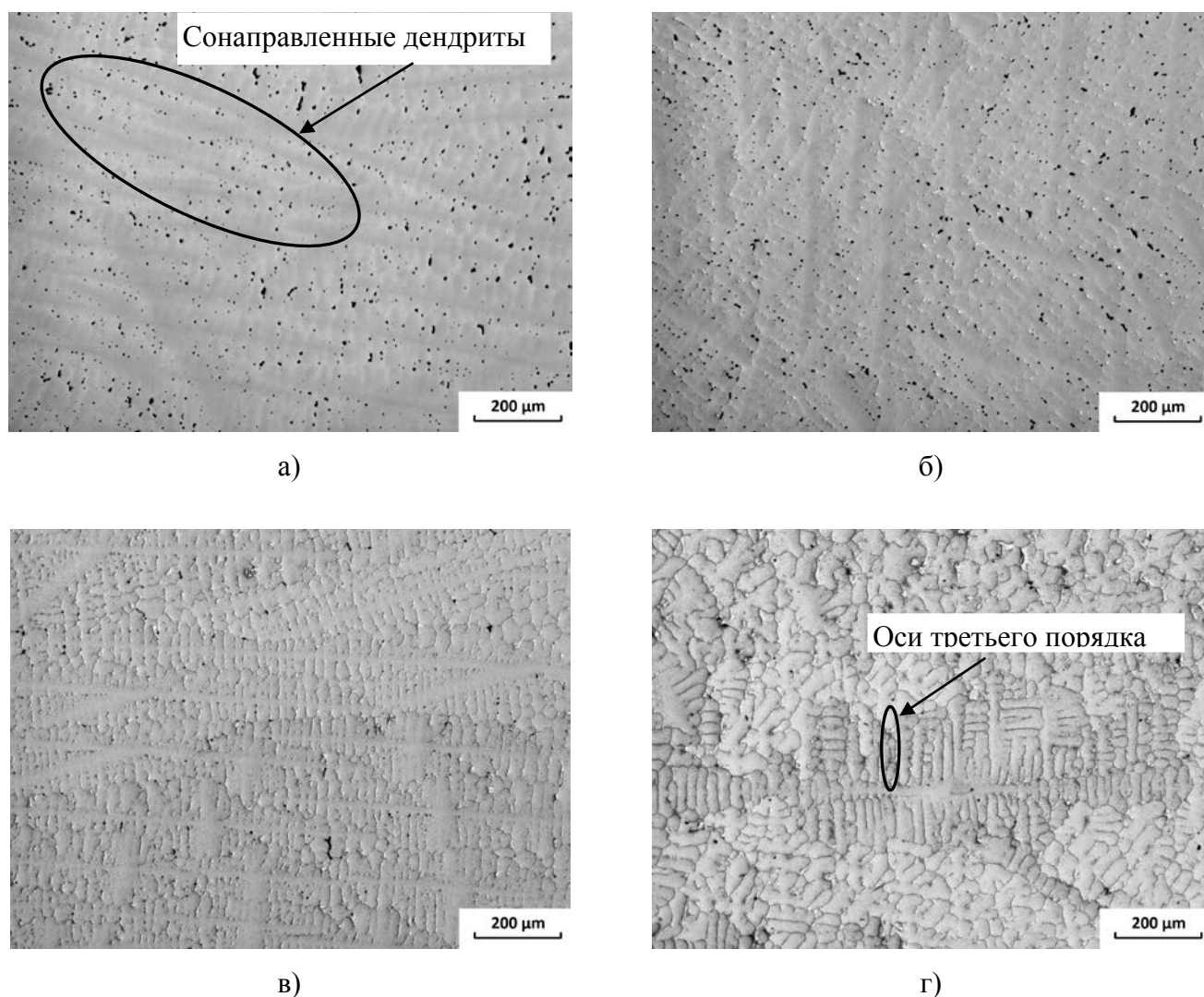
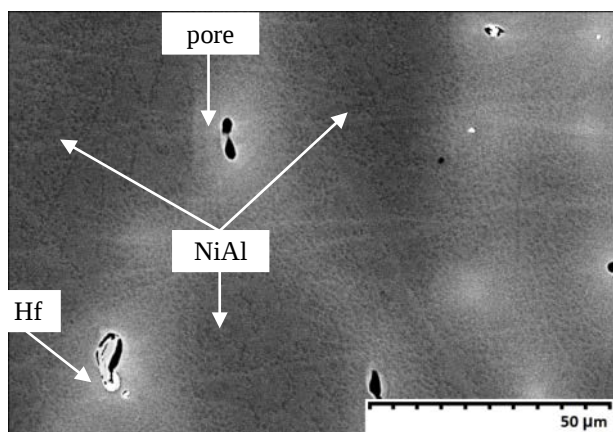


Рисунок 33 - Микроструктура СВС-образцов (оптическая микроскопия, $\times 100$):

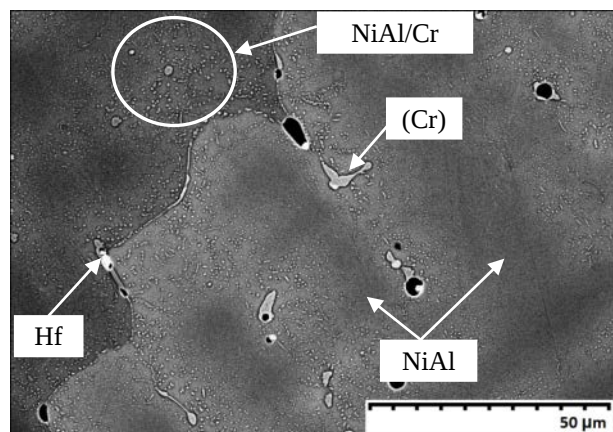
а) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_6\text{Co}_{12}$ б) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_9\text{Co}_9$ в) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ г) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{14}\text{Co}_4$

Результаты структурных исследований позволили предположить основные этапы кристаллизации сплавов с соотношением $\text{Cr}/\text{Co} > 1$, представленные в таблице 13. Междендритные выделения в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{14}\text{Co}_4$ состоят из двух фаз NiAl и Cr (рисунок 34 г) и формируются из расплава в результате эвтектической реакции $L_e \rightarrow \text{NiAl} + (\text{Cr})$. Для сплавов $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_9\text{Co}_9$ и $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ эвтектика является вырожденной, т.е. фаза NiAl кристаллизуется на первичных дендритах NiAl , а междендритное пространство заполнено только (Cr) .

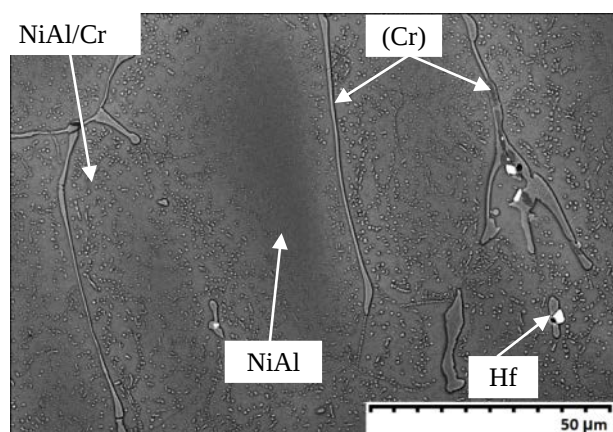
По результатам исследований тонкой структуры сплавов методом ПЭМ (рисунок 35) выявлено, что в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_6\text{Co}_{12}$ практически отсутствуют дисперсные выделения в теле зерна NiAl (рисунок 35 а), то есть данный сплав является однофазным. Это позволяет сделать вывод о том, что предел растворимости хрома в стехиометрическом NiAl лежит в интервале 6-9 % ат., что хорошо согласуется с [81], а наличие Co в сплаве слабо влияет на предел растворимости хрома.



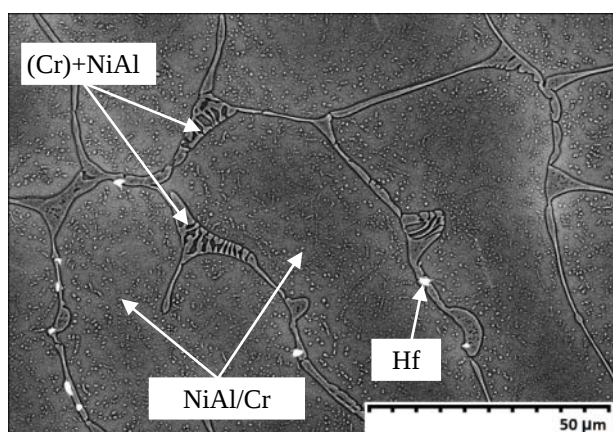
а)



б)



в)



г)

Рисунок 34 - Микроструктура СВС-полуфабрикатов (СЭМ, x1000):

а) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_6\text{Co}_{12}$ б) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_9\text{Co}_9$ в) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ г) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{14}\text{Co}_4$

Таблица 13 - Стадийность кристаллизации сплавов с соотношением $\text{Cr}/\text{Co} > 1$

Температура системы	Фазы	Процессы
$T_{\text{liquidus}} < T < T_{\text{SHS}}$	L, Hf_s	Охлаждение расплава
$T_{\text{liquidus}} < T < T_e$	L, Hf_s , NiAl_s^I	Кристаллизация первичных кристаллов дендритной морфологии NiAl_s^I
T_e – температура эвтектики	Hf_s , NiAl_s^I , $(\text{Cr})_e$	Эвтектическое превращение $L_e \rightarrow \text{NiAl} + (\text{Cr})_e$. Кристаллизация вырожденной эвтектики (при соотношении $\text{Cr}/\text{Co} < 3.5$) в междендритном пространстве
$T_{\text{room}} < T < T_e$	Hf_s , NiAl_s^I , $(\text{Cr})_e$, (Cr)	Выделение высокодисперсных частиц (Cr) в зернах NiAl , из-за температурного изменения растворимости.

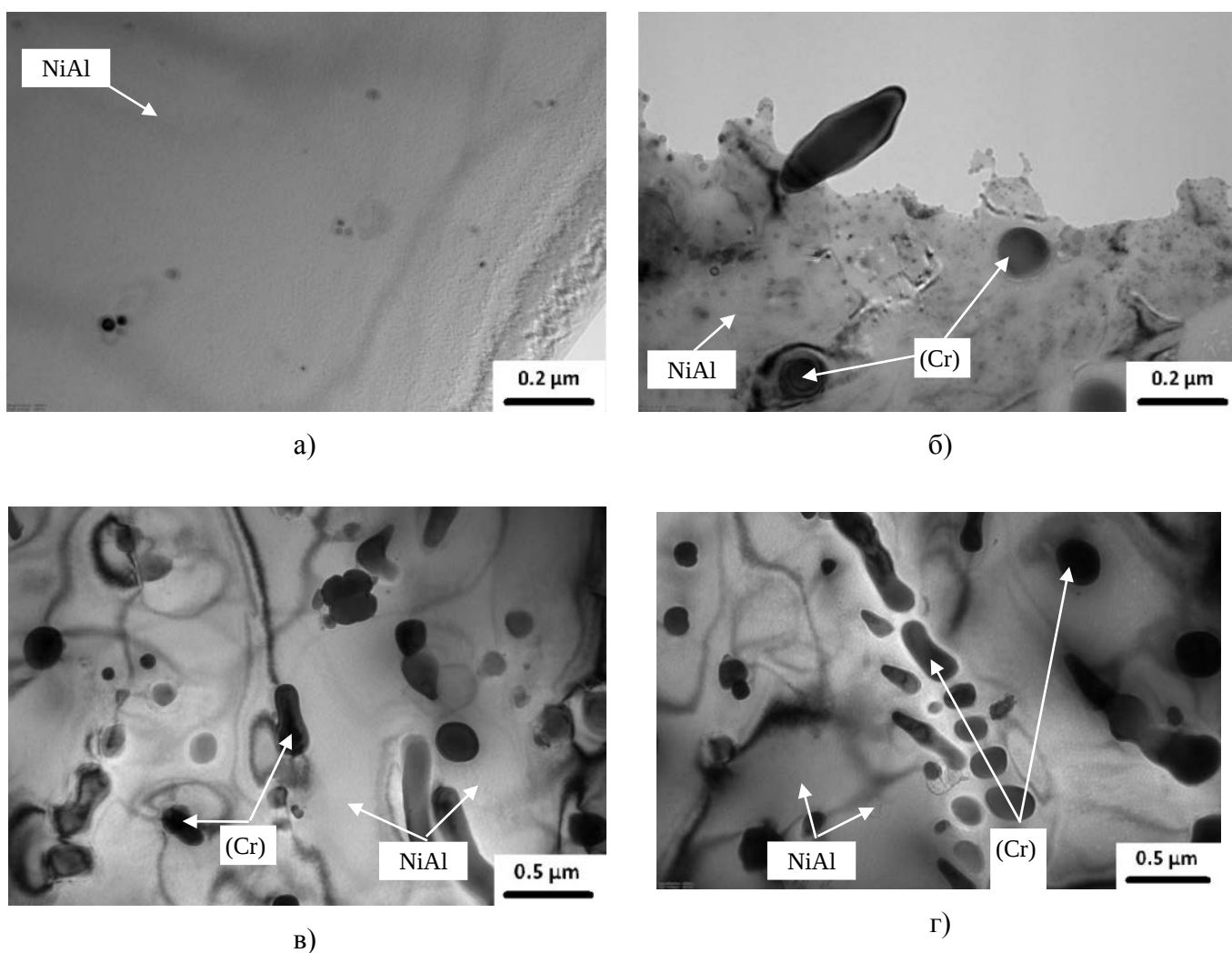


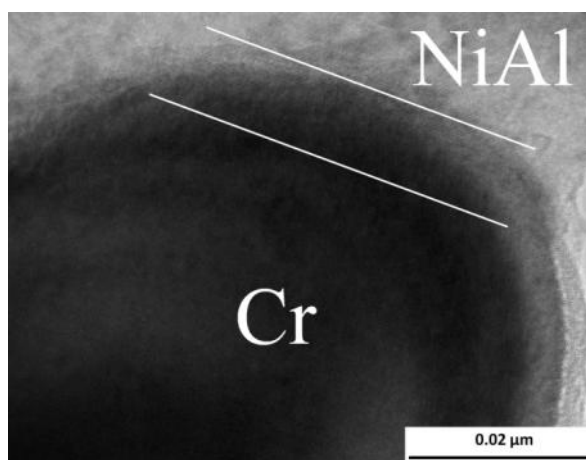
Рисунок 35 - Микроструктура CVC- полуфабрикатов (ПЭМ)

а) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_6\text{Co}_{12}$ б) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_9\text{Co}_9$ в) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ г) $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{14}\text{Co}_4$

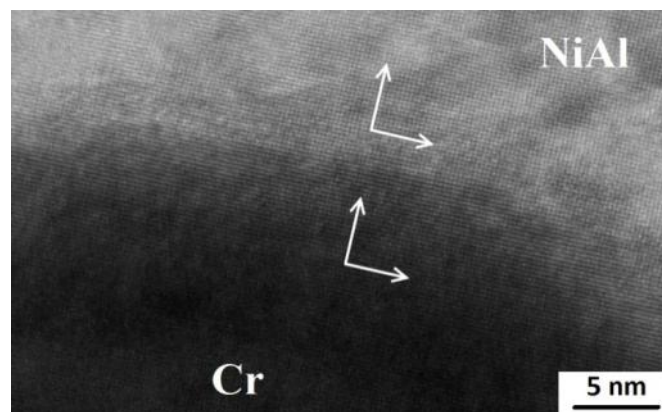
Размер дисперсных выделений в сплавах с соотношением $\text{Cr}/\text{Co} > 0,5$ лежит в достаточно широком интервале от 20 нм до 500 нм, а морфология выделений сильно зависит от их размера (рисунок 25 б-г). Выделения размером менее 100 нм имеют сферическую форму. Для более крупных выделений характерна вытянутая форма с коэффициентом неравноосности от 2 до 5. Часть крупных выделений образуется в результате срастания сферических частиц и имеет характерные контактные перешейки (рисунок 35 в, г).

Поскольку разница между параметрами кристаллической решетки $\alpha\text{-Cr}$ и $\beta\text{-NiAl}$ составляет меньше 1% [81] в рассматриваемых сплавах возможно формированию высоко когерентных межфазных границ. В качестве примера, на рисунке 36 а показано выделение $\alpha\text{-Cr}$ с характерным размером около 100 нм в зерне $\beta\text{-NiAl}$ в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$. Представленная на рисунке 36 б область межфазной границы, снятая с применением ПЭМ высокого разрешения, демонстрирует идеальную когерентность кристаллических решеток рассматриваемых структурных

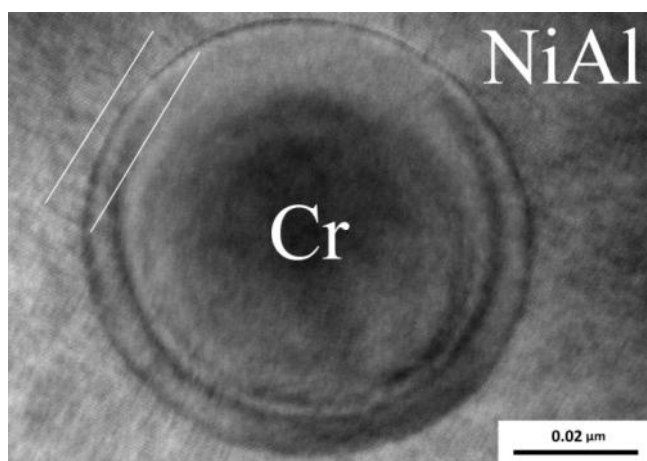
составляющих. Однако в сплаве также возможно формирование и некогерентной границы между выделением Cr и матрицей NiAl. Это продемонстрировано на примере сферического выделения α -Cr диаметром около 100 нм на рисунках 36 в и 36 г.



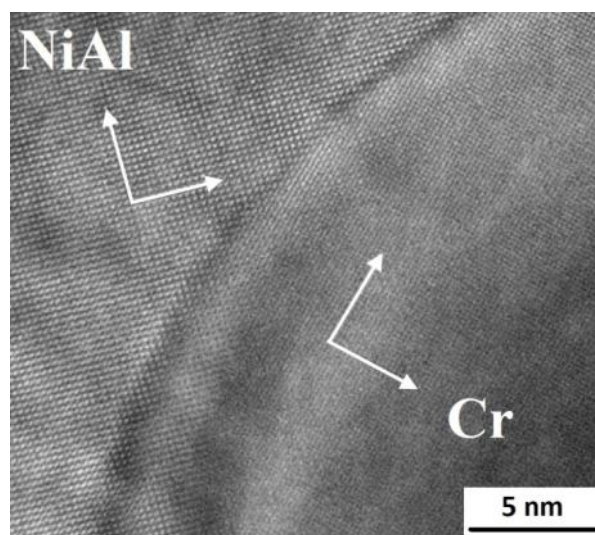
а)



б)



в)



г)

Рисунок 36 – ПЭМ когерентной (а, б) и некогерентной (с, д) межфазной границы Cr-NiAl для сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$: а – исходное место съемки; б – увеличенная область межфазной границы рис. а; с – исходное место съемки; д – увеличенная область межфазной границы рис. с

Изотермическая выдержка при 860 °С в течение 3 часов приводит, с одной стороны, к укрупнению выделений Cr до 1 мкм, а, с другой стороны, к появлению новых мелких выделений избыточной фазы Cr размером менее 10 нм (рисунок 37). После отжига теряется когерентность границ раздела между фазами, а также отмечаются множественные петли движения дислокаций в матрице сплава (рисунок 37).

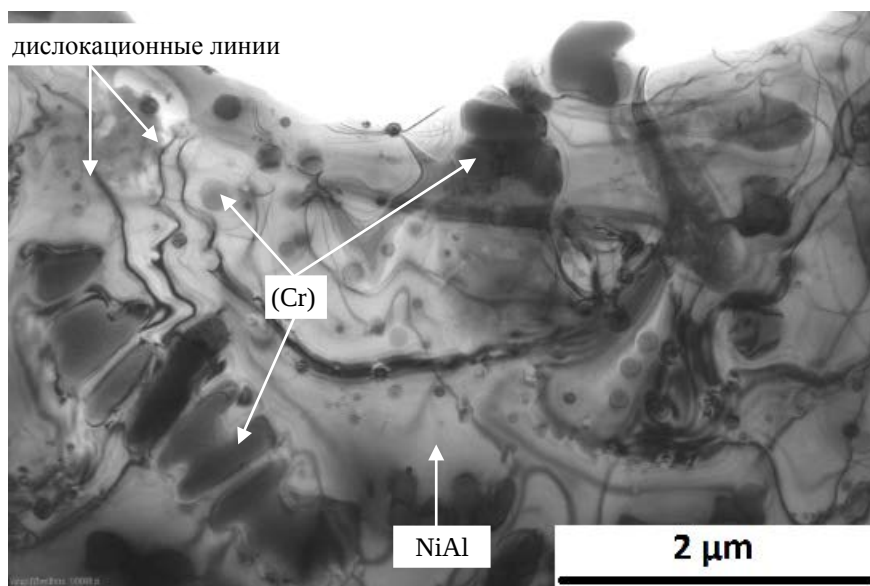
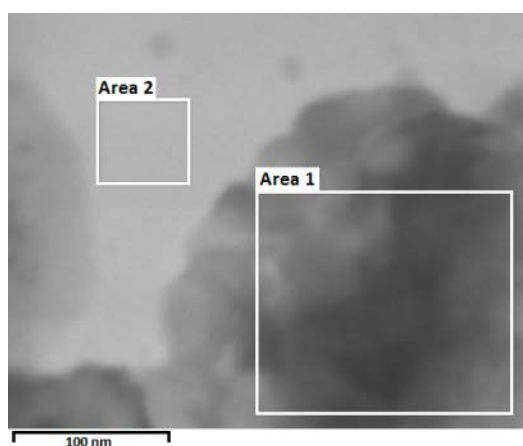


Рисунок 37 – Структура сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после изотермической выдержки при 860 °C в течение 3 часов

По данным EDS (рисунок 38, область 1), снятой на ПЭМ, дисперсные выделения представляют собой твердый раствор Ni, Al, Co в хроме, а содержание Cr в выделениях составляет около 90% масс. Заниженное содержание Al в матричной фазе (область 2) подтверждает преимущественное замещение атомов Al атомами Cr в подрешетке NiAl, что хорошо согласуется с результатами [81].



Area	wt. %			
	Ni	Al	Cr	Co
2	5.7	2.2	88.6	3.5
3	58.6	23.1	12.2	6,0

Рисунок 38 – Результаты EDS наноразмерных областей структурных составляющих сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{14}\text{Co}_4$

Дифракционная картина, снятая с матрицы (рисунок 39 а) и выделений (рисунок 39 б), сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ подтверждает результаты РФА (рисунок 31) и показывает, что обе фазы обладают кубической симметрией и близкими периодами решетки.

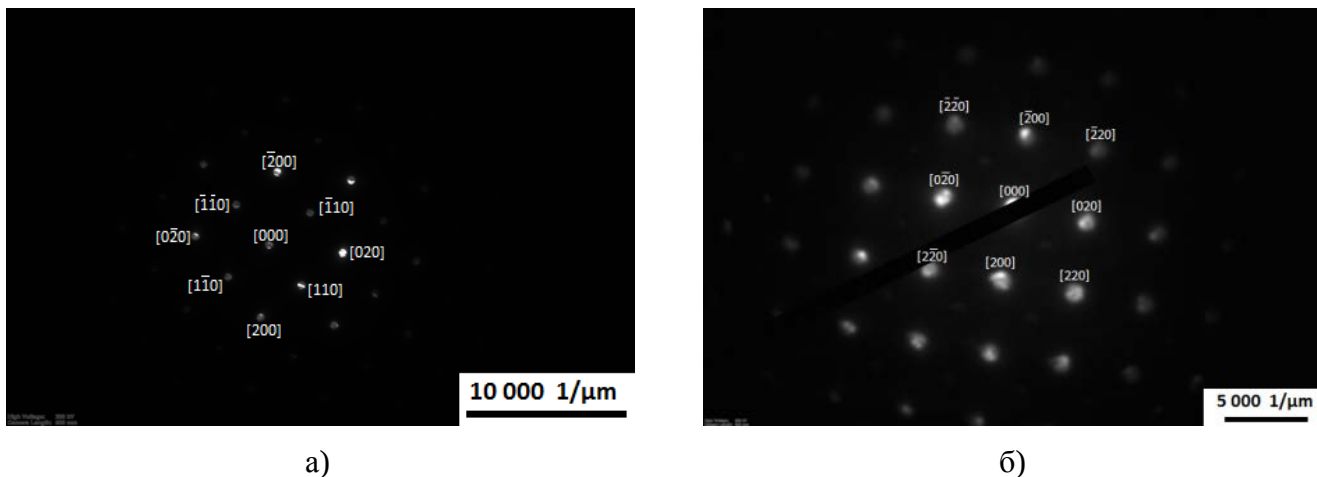


Рисунок 39 – Дифракционная картина в направлении зональной оси [001] структурных составляющих сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$: а – NiAl; б – выделения Cr

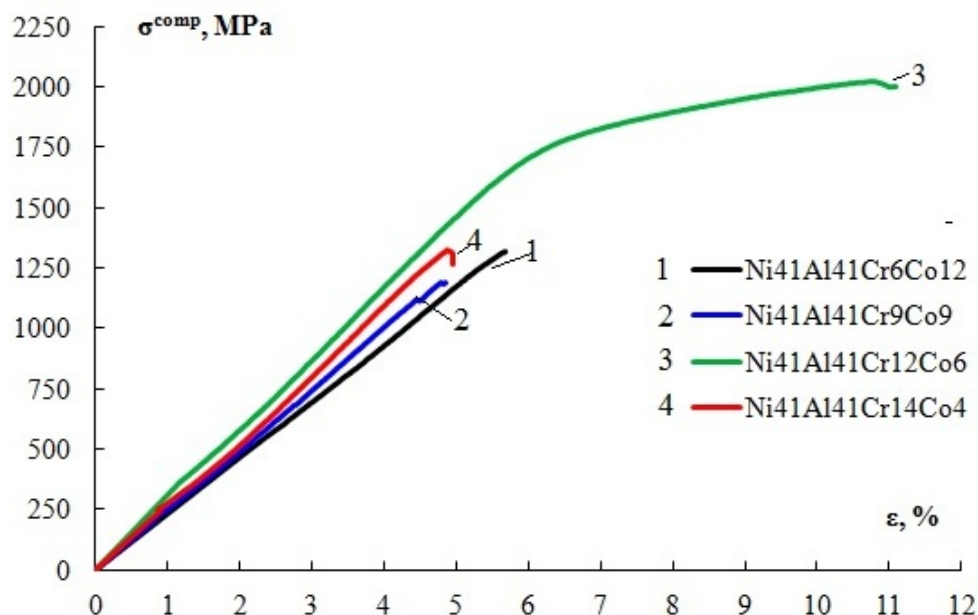
Таким образом, детальный анализ структуры образцов методом ОП, СЭМ и ПЭМ выявил наличие иерархической трехуровневой структуры синтезированных сплавов. Первый уровень (рисунок 33) структуры формирует крупные вытянутые зерна, состоящие из колоний сонаправленных дендритов на основе NiAl. Второй уровень характеризует структуру в пределах одного дендрита NiAl (рисунок 34). На третьем уровне структуры сплавов происходит формирование нанодисперсных выделений округлой формы размером от 10 до 200 нм (рисунок 35).

3.3.3 Механические свойства СВС- образцов

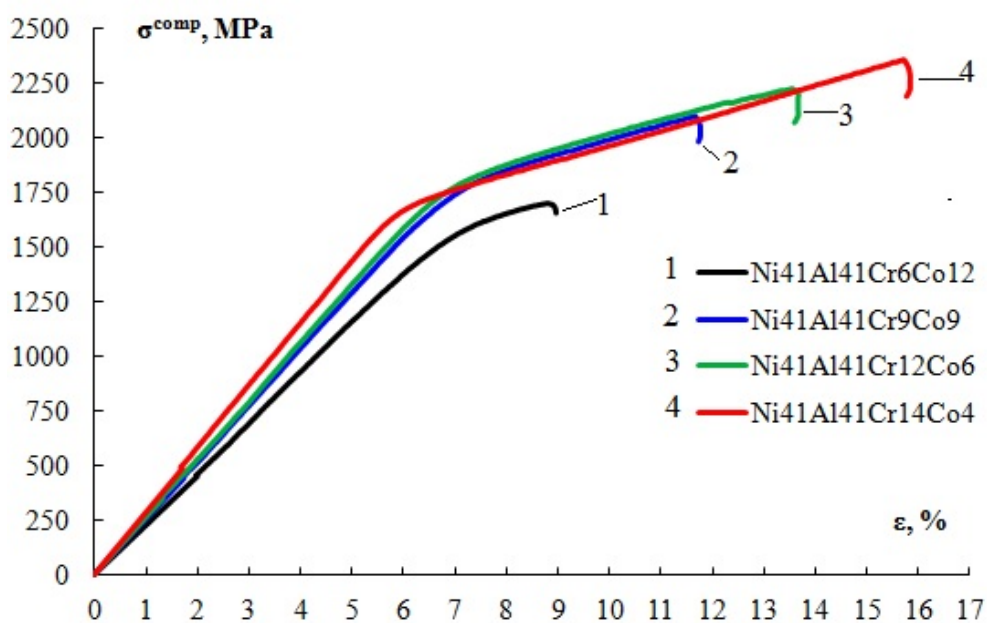
На рисунке 40 представлены характерные кривые напряжение-деформация для образцов из сплавов системы Ni-Al-Cr-Co-Hf до и после термообработки. Для всех кривых имеется участок линейной упругой деформации, а для ряда сплавов разрушение происходит практически без пластической деформации. Как видно из рисунка 40 а, из всех сплавов участок пластического течения имеет только сплав с соотношением Cr/Co=2. В результате термообработки участок пластического течения появляется у всех составов кроме первого при соотношении Cr/Co=0.5. Вероятная причина увеличения пластичности в результате термообработки - релаксация внутренних напряжений и дисперсионное упрочнение сплава, приводящее к укрупнению выделений пластичной хромистой фазы, а также появлению мелких нановыделений избыточной фазы Cr.

Значения предела прочности исследованных сплавов обобщены в таблице 14. Из образцов СВС- полуфабриката максимальную прочность при сжатии имеет сплав $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ ($\sigma^{\text{сж}}=2260\pm210$ МПа). Термообработка существенно (на 300-1000 МПа) увеличила прочность

образцов с соотношением $\text{Cr/Co} = 0.5; 1; 3,5$, но не значительно повлияла на прочность сплава с соотношением $\text{Cr/Co} = 2$. Низкие прочностные свойства сплава с соотношением $\text{Cr/Co} = 0.5$ обусловлены отсутствием выделений пластичной фазы хрома, а также наличием междендритной пористости в образцах, что показано на рисунке 33 а.



а)



б)

Рисунок 40 – Характерные кривые «напряжение-деформация» при испытаниях на сжатие сплавов с различным соотношением Cr/Co : а – без термообработки; б – после термообработки 860 °C в течение 3 ч

Таблица 14 – Предел прочности при сжатии образцов сплавов до и после термообработки

Маркировка образца	Cr/Co	Режим термообработки	$\sigma^{сж}$, МПа
Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₆ Co ₁₂	0,5	-	1420±160
Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₉ Co ₉	1		1520±210
Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₁₂ Co ₆	2		2260±210
Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₁₄ Co ₄	3,5		1380±130
Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₆ Co ₁₂	0,5	860°С 3 часа 10 ⁻² Па	1700±150
Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₉ Co ₉	1		2100±170
Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₁₂ Co ₆	2		2280±260
Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₁₄ Co ₄	3,5		2360±150

Интерес представляют зависимости твердости, модуля Юнга, упругого восстановления, полученные методом матричного измерительного индентирования, а также параметров, характеризующих сопротивление пластической деформации (H^3/E^2) и сопротивление упругой деформации (H/E) от содержания Cr/Co в СВС- полуфабрикате. Размер отпечатков при нагрузке 20 мН был 2-2,5 мкм, что практически совпадает с размером сечения структурных составляющих (рисунок 34). На рисунке 41 показаны усредненные кривые вдавливания для всех четырех сплавов. Видно, что кривая для Cr/Co=2 имеет наименьшую глубину вдавливания, что соответствует наибольшей твердости.

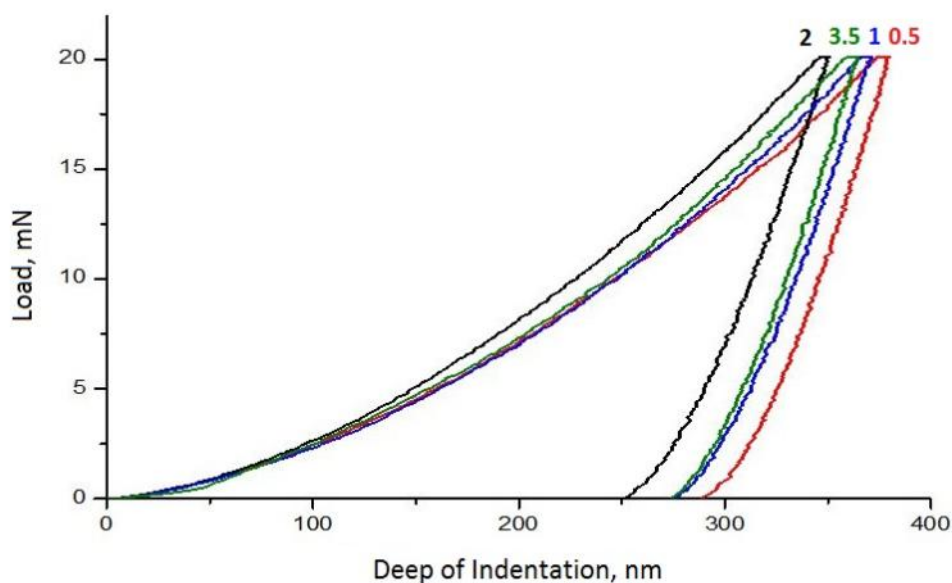


Рисунок 41 – Усредненные кривые вдавливания для СВС- полуфабрикатах с соотношением Cr/Co = 0,5; 1; 2; 3,5

На рисунке 42 показаны результаты измерительного индентирования трех характерных структурных составляющих сплава Cr/Co=2 после термообработки. В результате сравнения результатов индентирования с литературными данными [171-172] установлены три структурные составляющие с различающимися свойствами: 1- матрица на основе NiAl, $E=181$ ГПа; 2- светлые ободки вырожденной эвтектики (NiAl+Cr), $E=215$ ГПа; 3 - частицы на основе гафния ($E=138$ ГПа). Повышенные значения твердости (>7 ГПа) и модуля упругости (>180 ГПа) наблюдается в отдельных зонах интерметаллидной матрицы, в том числе вблизи светлых ободков на основе Cr.

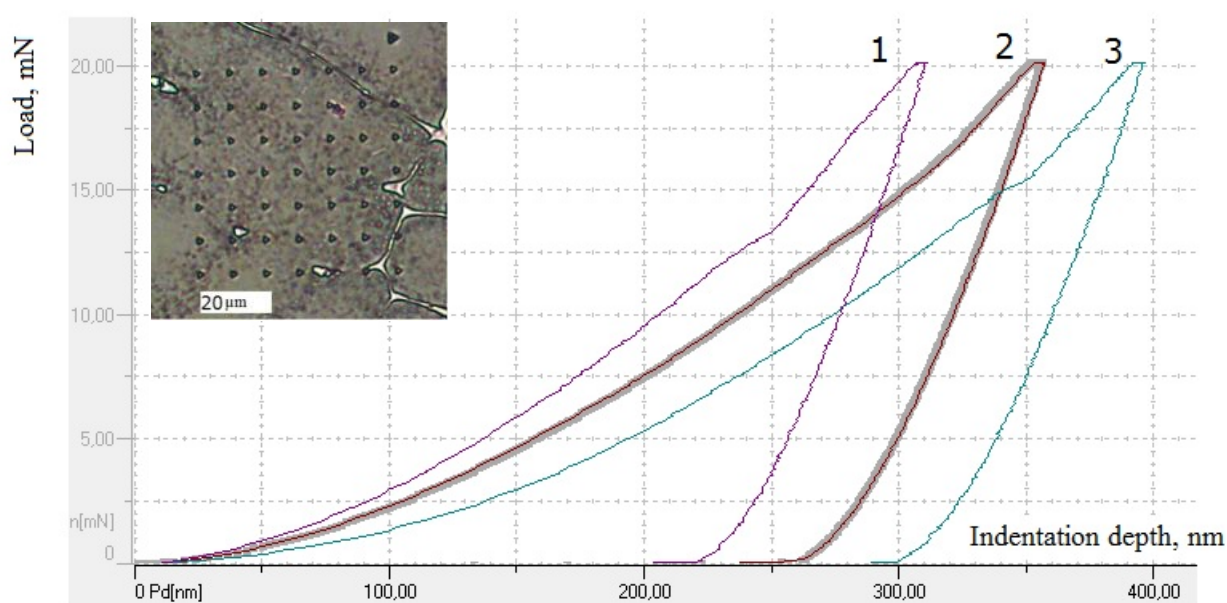


Рисунок 42 – Кривые вдавливания для 3-х характерных структурных составляющих сплава $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$ после термообработки с усредненными значениями: 3 – $H=5,3$ ГПа, $E=138$ ГПа; 2- $H=7,1$ ГПа, $E=181$ ГПа; 1- $H=9,1$ ГПа, $E=215$ ГПа.

Термообработка приводит к значительному росту твердости (H) и упругого восстановления (R) для всей серии сплавов. Зависимости твердости, упругого восстановления и параметров H/E , H^3/E^2 от содержания Cr/Co носят экстремальный характер с максимумом при Cr/Co=2 (рисунок 43). Наибольшие значения твердости $H=7,1$ ГПа, а также R , H/E , H^3/E^2 имеет образец с соотношением Cr/Co=2. Зависимость модуля Юнга от соотношения Cr/Co имеет более сложный характер. После термообработки наблюдается увеличение модуля Юнга с ростом соотношения Cr/Co, и экстремум не наблюдается.

Содержание нежелательных примесей в СВС-полуфабрикате сплава $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$ (таблица 15) сопоставимо с аналогичными сплавами, получаемыми путем переплава высокочистых элементов.

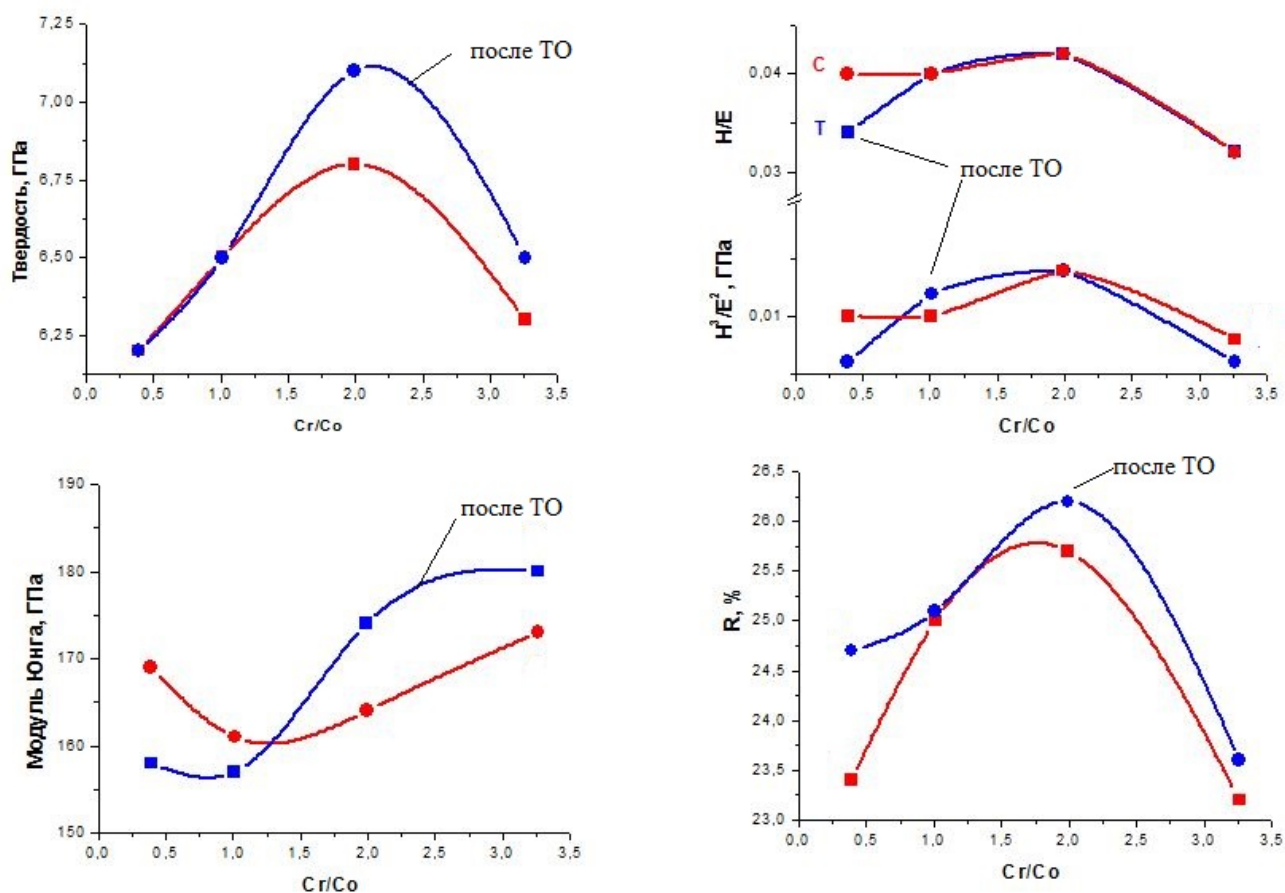


Рисунок 43 – Влияние термообработки на твердость (H), модуль Юнга (E), упругое восстановление (R) и параметры H/E , H^3/E^2 от содержания Cr/Co в СВС- полуфабрикате

Таблица 15 – Содержание примесей в СВС-полуфабрикате сплава $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$

% масс		
O	N	C
0,129	0,0045	0,040

Таким образом, с учетом результатов исследования механических свойств для изготовления крупногабаритных электродов по технологии индукционного переплава (ИП) выбран сплав $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$.

ГЛАВА 4. ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NiAl В ПРОЦЕССЕ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРЕПЛАВА СВС- ПОЛУФАБРИКАТА

4.1 Структура и свойства сплава F-10H-3 системы NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf после индукционного переплава

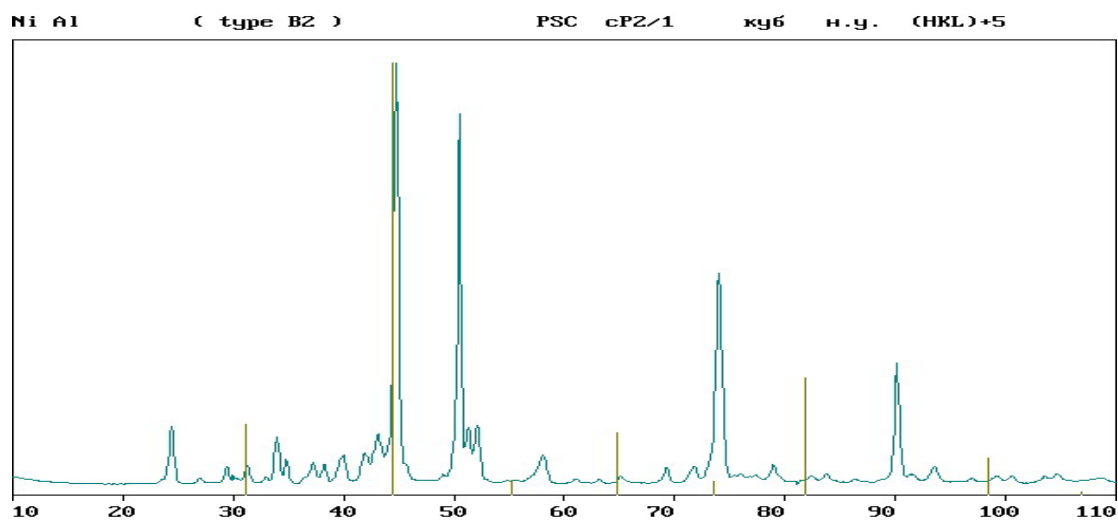
Одна из существенных проблем, связанная с получением интерметаллидных сплавов методом индукционного переплава (ИП), является изменение состава сплава. Состав сплава изменяется по содержанию элементов и соединений, имеющих высокую упругость паров при температуре плавки, и в случае интерметаллидных сплавов на основе NiAl обеднение сплава происходит в первую очередь по Al. Обусловлено это высоким значением упругости паров Al по сравнению с Ni, а также летучестью субоксидов алюминия при температуре плавки. В таблице 16 приведены результаты химического анализа содержания Al в исходном образце сплава F-10H-3 после СВС- литья и после ИП.

Таблица 16 – Содержание газовых примесей и Al в образцах сплава F-10H-3 до и после ИП

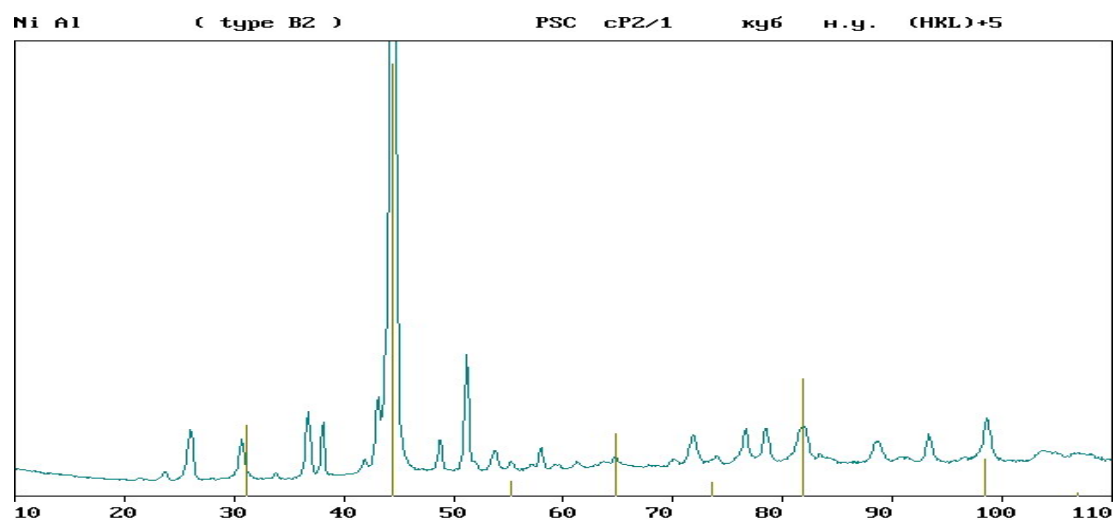
Образец	Al, % масс	O, % масс	N, % масс
F-10H-3 после СВС-литья	12,9	0,301	0,0091
F-10H-3, ИП 1600 °C, без легирования	3,1	0,014	0,0005
F-10H-3 +11.5% масс Al, ИП 1600 °C	10,8	0,021	0,0005

Так, в результате первого переплава СВС- полуфабриката из сплава F-10H-3 без добавления в расплав дополнительных компонентов зафиксирована убыль концентрации Al в сплаве почти на 10% масс. Также наблюдается значительная убыль газовых примесей: количество кислорода и азота в составе сплава снизилось в 21,5 и 18,2 раза, соответственно. Резкое снижение концентрации алюминия в составе слитка после первичного переплава СВС- полуфабриката из сплава F-10H-3 предположительно за счет образования легколетучих субоксидов алюминия AlO, привело к необходимости проведения вторичного переплава полученных слитков из сплава F-10H-3 с дополнительным легированием кусковым алюминием марки А99. Алюминий добавлялся в расплав через вакуумный затвор в камере печи в количестве 13,5 % от массы слитка после первичного переплава. В результате переплава был получен слиток с удовлетворительным содержанием алюминия и газовых примесей, что подтверждают данные в таблице 16.

Рентгеновские спектры образцов сплава F-10H-3 после первого и второго переплава представлены на рисунке 44, параметры кристаллических фаз и их объемная и массовая доли – в таблице 17.



а)



б)

Рисунок 44 – Рентгеновские спектры образцов сплава F-10H-3 после первого (а) и второго (б) ИП

По результатам РФА в образце сплава F-10H-3 после первого переплава выявлено четыре фазы: NiAl, Ni₃Al, Ni₂₀Al₃B₆ и Mo₃CrB₃ (рисунок 44, а). Из сравнительного анализа результатов РФА до (таблица 11) и после переплава (таблица 17) можно сделать выводы о том, что в результате переплава:

- количество фазы NiAl снизилось почти в 23 раза;
- вместо основной фазы NiAl образовалась интерметаллидная фаза Ni₃Al;

- количество фазы $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ увеличилось практически в 2 раза;
- фаза $(\text{Mo,Cr})\text{B}$ трансформировалась в Mo_3CrB_3 .

Фаза Ni_3Al имеет значительно увеличенный период решетки по сравнению с табличным значением (0,356). Это свидетельствует о том, что в данной фазе растворен один из компонентов сплава. Из имеющихся легирующих элементов, период решетки будет возрастать при растворении в данной фазе молибдена и, возможно, марганца. Следует отметить, что в образце имеется довольно сильная текстура, поэтому результаты количественного анализа могут быть неточными. Такое значительное изменение фазового состава в процессе переплава СВС- полуфабриката обусловлено значительной потерей алюминия в процессе плавки.

Таблица 17 – Сравнительные результаты РФА образцов сплава F-10H-3 после переплавов

Фаза	стр.тип	После 1-го переплава			После 2-го переплава		
		Об.доля, %	Вес. доля, %	Периоды, нм.	Об.доля, %	Вес. доля, %	Периоды, нм.
NiAl (type B2)	cP2/1	3	2	A=0,2879	56	50	A=2,875
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ (typeD8.4)	cF116/1	40	41	A=10,527	30	34	A=10,547
Ni_3Al (type L1.2)	cP4/2	53	52	A=0,3617	-	-	-
Mo_3CrB_3	oC28/6	4	5	A=0,3162 B=0,8428 C=1,0728	-	-	-
$(\text{Mo,Cr})\text{B}$ (type Bf)	oC8/2	-	-	-	8	10	A= 3,109 B= 8,258 C= 3,025

На рисунке 45 представлена микроструктура сплава F-10H-3 с указанием всех структурных составляющих, определенных в результате структурных исследований отливки. Для идентификации структурных составляющих в отливке и их сопоставления с данными РФА с использованием метода МРСА была построена карта распределения элементов, представленная на рисунке 46. Примерный химический состав смоделированных фаз (рисунок 47) приведен в таблице 18. Следует учитывать, что метод МРСА не позволяет с высокой точностью определять легкие элементы, такие как бор. Поэтому в соединениях, где бора малое количество МРСА не определяет данный элемент совсем, а в соединениях с высоким содержанием бора дает завышает значение. Таким образом, можно соотнести результаты, представленные на рисунке 47 и таблице 18 с

данными РФА (таблица 17): фазе 1 соответствует фаза $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$; фаза 2 представляет собой сложный борид Mo_3CrB_3 ; фазу 3 методом РФА определить не удалось ввиду ее малого содержания в сплаве, вероятно, данная фаза является боридом на основе хрома с растворенным в нем молибденом; фаза 4 представляет собой смесь двух фаз NiAl и Ni_3Al , так как чувствительность метода при данном увеличении не позволила разрешить данные фазы. Однако результаты локального МРСА, представленные на рисунке 48, косвенно подтверждают наличие двух различных никелевых фаз в сплаве F-10H-3 после первого перепада.

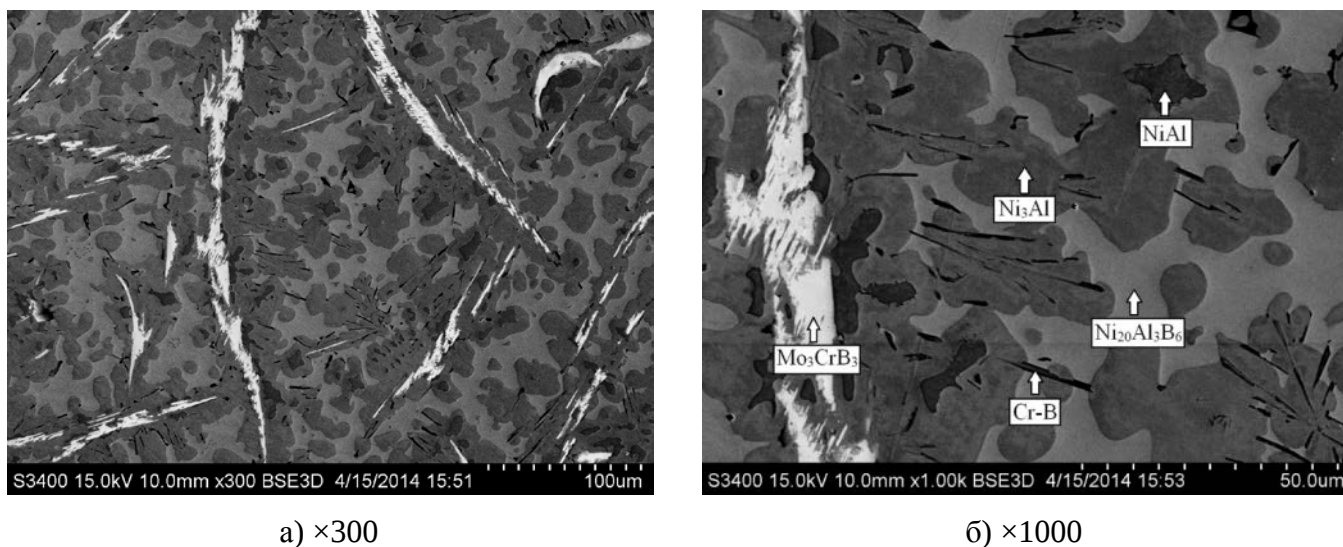


Рисунок 45 – Микроструктура (а) и структурные составляющие (б) сплава F-10H-3 (а) после первого индукционного перепада

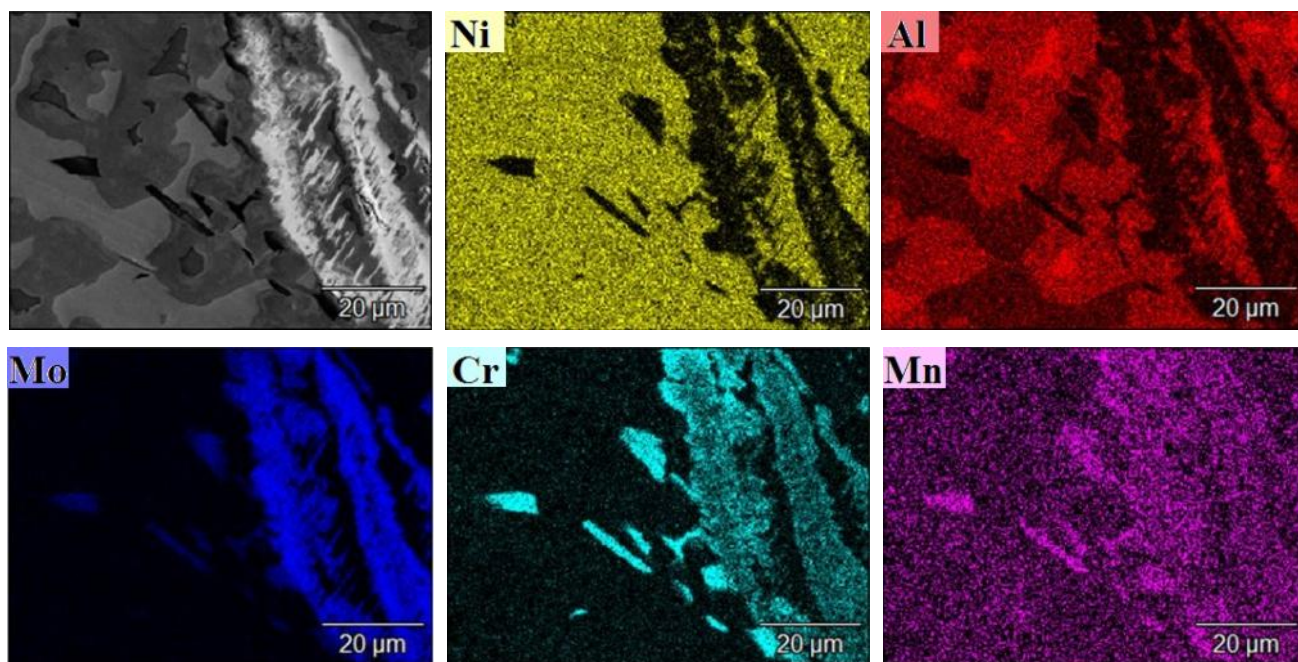


Рисунок 46 – Карта распределения элементов в сплаве F-10H-3 после первого перепада ($\times 3000$)

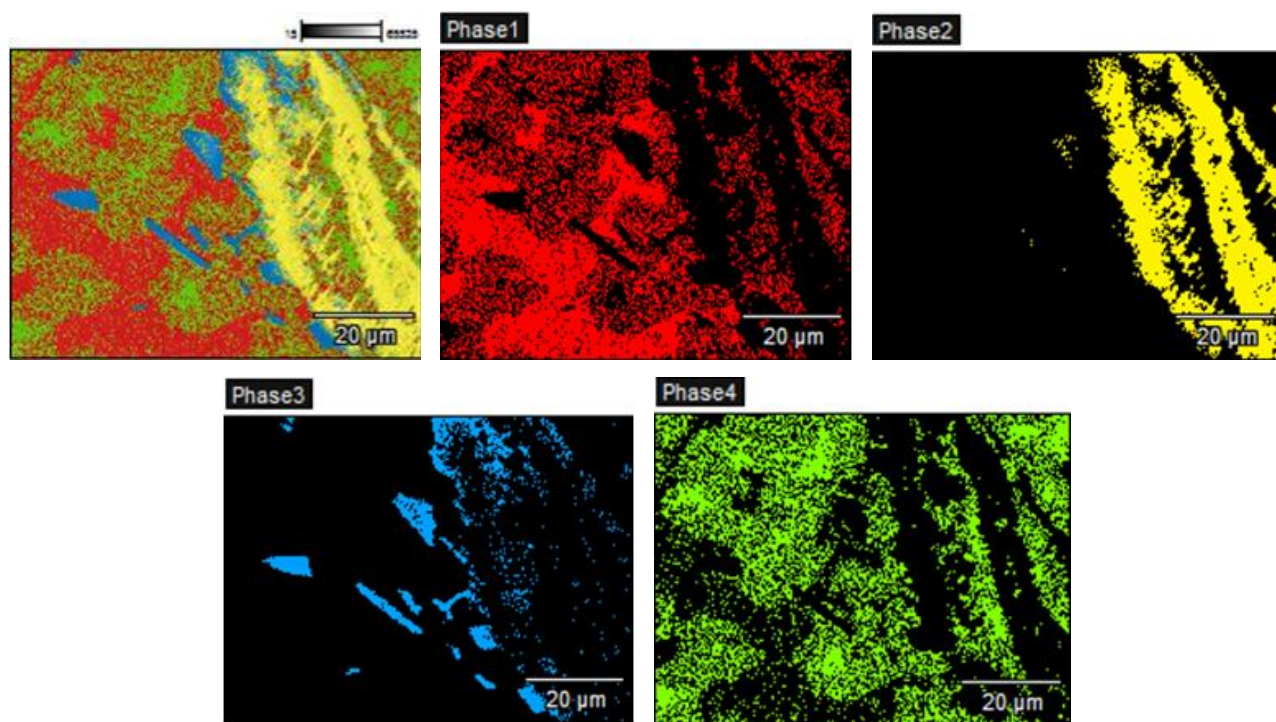
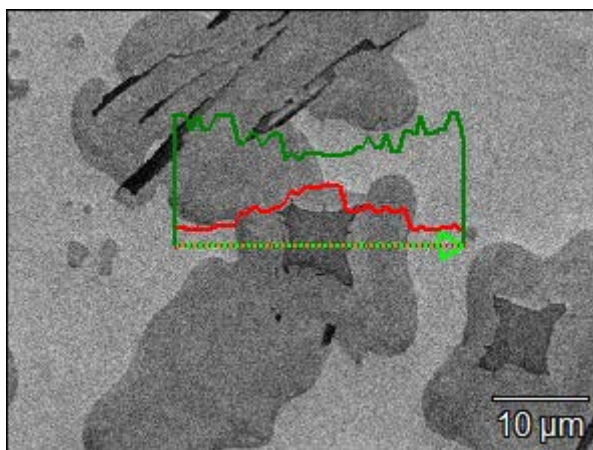


Рисунок 47 – Фазовые области в сплаве F-10H-3 после первого переплава(×3000)

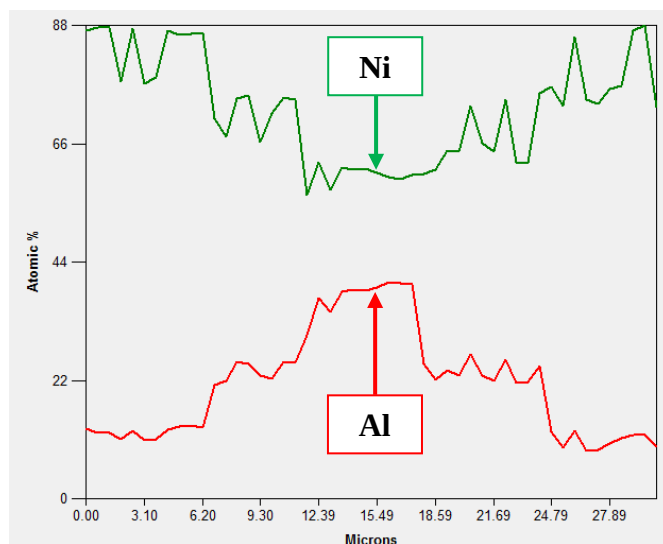
Таблица 18 – Примерный элементный состав фаз в сплаве F-10H-3 после первого переплава

элемент	Фаза 1		Фаза 2		Фаза 3		Фаза 4	
	$Ni_{20}Al_3B_6$		Mo_3CrB_3		CrB_x		$NiAl/Ni_3Al$	
	% ат	% вес	% ат	% вес	% ат	% вес	% ат	% вес
Ni	84,8	92,0	18,6	14,7	3,0	4,0	65,8	78,6
Al	15,1	8,0	3,7	1,3	-	-	31,1	17,1
Cr	-	-	28,1	19,7	56,6	65,8	2,0	2,1
Mo	-	-	49,7	64,3	10,5	22,6	1,1	2,2
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	29,8	7,6	-	-

По результатам РФА в образце сплава F-10H-3 после второго переплава выявлено три фазы: NiAl (type B2), $Ni_{20}Al_3B_6$ (type D8.4) и (Mo,Cr)B (рисунок 44, б). По составу образец после 2-го ИП близок к СВС- полуфабрикату. Микроструктурные исследования отливки, полученной после вторичного переплава сплава F-10H-3 с добавлением алюминия, подтвердили наличие трех основных фаз, определенных методом РФА. Однако микроструктуру полученного слитка нельзя считать удовлетворительной. Так, самая тугоплавкая фаза (Mo,Cr)B распределена в сплаве неравномерно. На рисунке 49 продемонстрированы различные типы микроструктур сплава F-10H-3, зафиксированные в пределах одного образца.

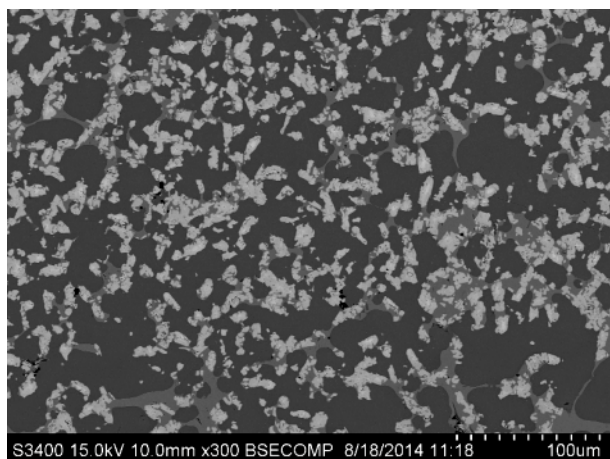


а)

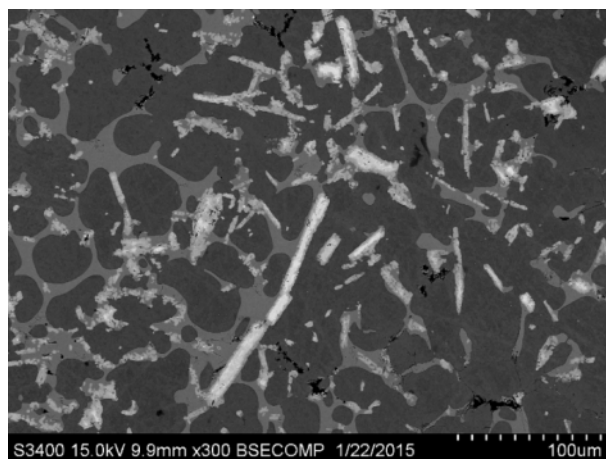


б)

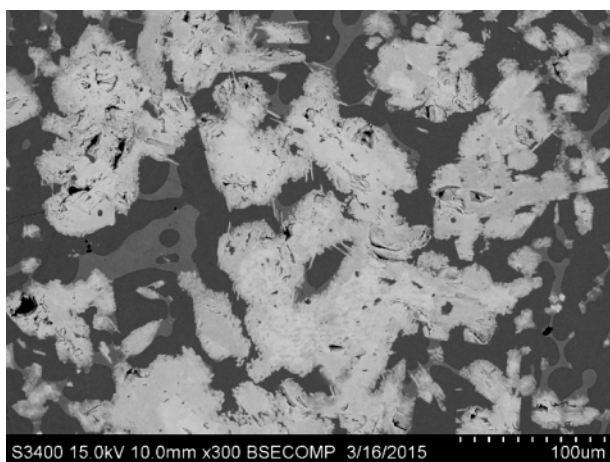
Рисунок 48 – Изменение концентрации Ni и Al вдоль линии, проходящей через две различные никелевые фазы (результаты локального МРСА)



а) участок №1



б) участок №2



в) участок №3

Рисунок 49 – Различные типы микроструктур, присутствующие в отливке из сплава F-10H-3 после вторичного переплава

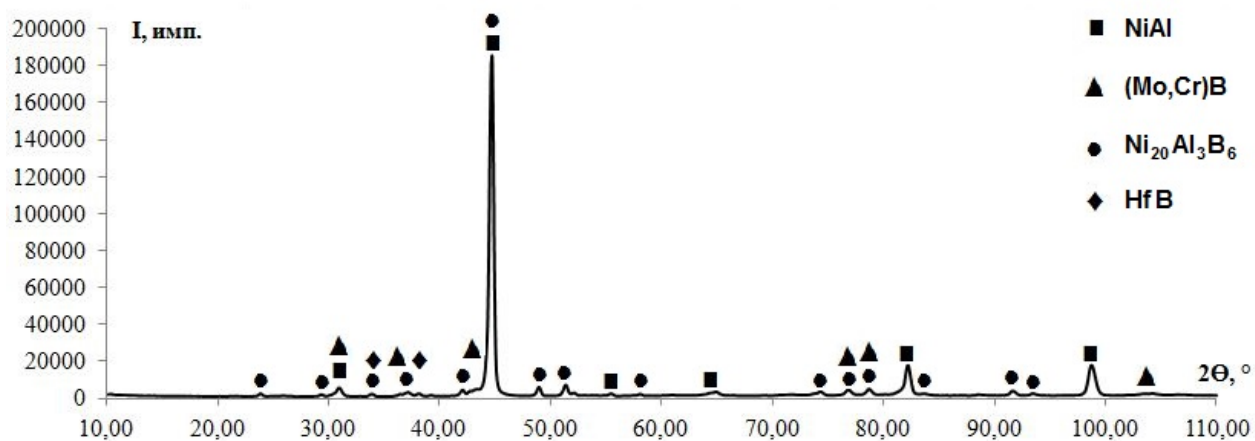
Так, в некоторых зонах отливки фаза (Mo,Cr)B кристаллизуется в виде относительно равномерных скоплений (рисунок 49 а), при этом меняется форма зерен (Mo,Cr)B: они становятся более равноосными и дисперсные по сравнению с материалом СВС- полуфабриката. Однако в этой же отливке присутствуют участки, где данная фаза выделяется менее равномерно в виде длинных зерен (рисунок 49 б). Кроме того, есть зоны, где тугоплавкая фаза практически отсутствует, либо кристаллизуется в виде массивных агломератов (рисунок 49 в).

Для улучшения структуры сплава и более равномерного распределения тугоплавкой фазы (Mo,Cr)B в объеме отливки в сплав был модифицирован нанодисперсным порошком оксида циркония ZrO_2 в интервале концентраций от 0,5 до 1,5 об. %.

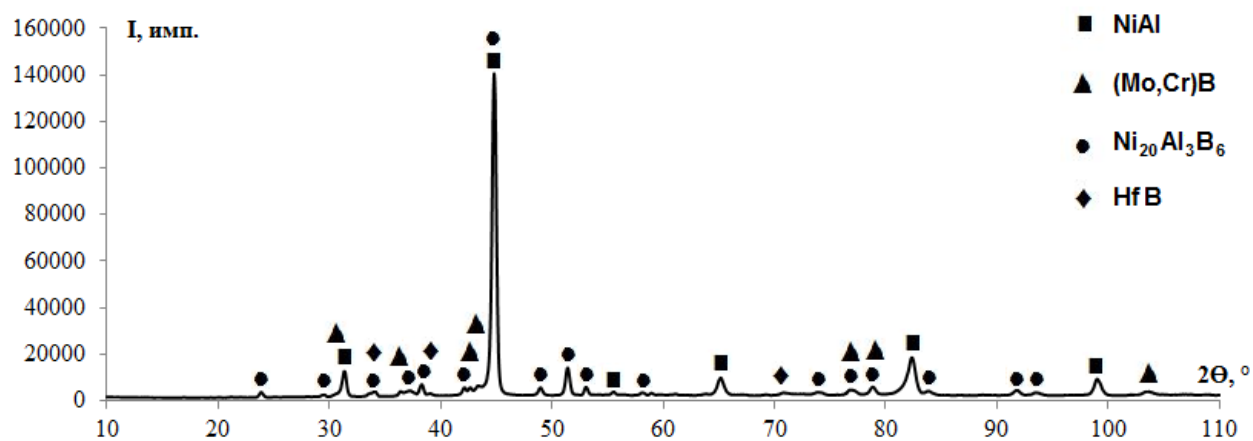
Рентгеновские спектры образцов, полученных ИП с добавлением 1 и 1,5 % об. ZrO_2 , представлены на рисунке 50. Все экспериментальные образцы характеризуются наличием 4х фаз: NiAl, $Ni_{20}Al_3B_6$, (Mo,Cr)B и HfB (таблица 19). Параметр решетки фазы NiAl после ИП не изменился (относительно СВС- полуфабриката) и не зависит от концентрации ZrO_2 в сплаве. Примечательно, что с ростом содержания ZrO_2 от 0 до 1,5 % масс наблюдается значимое увеличение параметра решетки фазы HfB с 0,4595 нм до 0,4624 нм, а общее содержание в сплаве этой фазы также растет.

Практически важным является вопрос термодинамической стабильности оксида циркония в процессе переплава. По результатам химического анализа слитков после переплава, представленным в таблице 20, образцы с добавкой ZrO_2 имеют концентрацию кислорода в своем составе менее 0,01 % масс. При этом только за счет введения 1,5 % об. (1,34 % масс.) ZrO_2 содержание кислорода в сплаве должно быть не менее $1,34 \% \times (m_{O_2}/m_{ZrO_2}) = 0,35 \%$ масс., что на два порядка превосходит экспериментальные данные. По-видимому, в процессе ИП происходит восстановление оксида циркония, а сплав обогащается на $1,34 \% \times (m_{Zr}/m_{ZrO_2}) = 0,99 \%$ масс цирконием, активно реагирующим с прочими компонентами сплава.

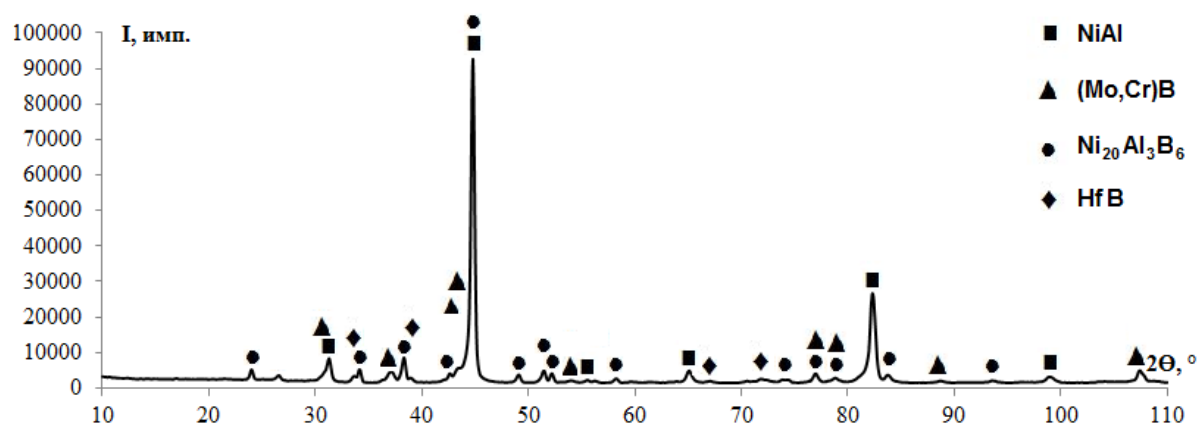
Не смотря на восстановление ZrO_2 в процессе плавки, наблюдается существенное модифицирование структуры слитка, зависящее от концентрации ZrO_2 в лигатуре, что подтверждается результатами растровой электронной микроскопии (РЭМ), представленными на рисунке 51. В исходном сплаве фаза (Mo,Cr)B кристаллизуется преимущественно неравноосными частицами длиной до 600 мкм (рисунок 51 а, г). Причем эта фаза распределена достаточно неравномерно по объему образца, то в образце с 1,5% об. ZrO_2 скопления (Mo,Cr)B имеют близкую к равноосной форму и не превышают 200 мкм в диаметре. Значительная доля этой фазы в модифицированном слитке кристаллизовалась равномерно распределенными по объему образца дисперсными выделениями с размером менее 10 мкм (рисунок 51 е).



а) базовый сплав



б) 1 об% ZrO_2



в) 1,5 об% ZrO_2

Рисунок 50 – Рентгеновские спектры образцов из сплава F-10Н-3, полученных в ходе экспериментов по модифицированию структуры наноразмерным оксидом циркония

Таблица 19 - Результаты полуколичественного РФА сплава F-10H-3 после ИП

Фаза	F-10H-3			(F-10H-3)-1% об ZrO ₂			(F-10H-3)-1,5% об ZrO ₂		
	Стр. тип	Вес.доля, %	Периоды, анг.	Стр. тип	Вес.доля, %	Периоды, анг.	Стр. тип	Вес.доля, %	Периоды, анг.
NiAl	cP2/1	67.5	a = 2.869	cP2/1	61.3	a = 2.869	cP2/1	63.5	a = 2.869
Ni ₂₀ Al ₃ B ₆	cF116/1	26.9	a = 10.532	cF116/1	34.5	a = 10.530	cF116/1	29.6	a = 10.518
(Mo,Cr)B	oC8/2	5.3	–	oC8/2	3.7	–	oC8/2	6.1	a = 3.084 b = 8.247 b = 3.032
HfB	cF8/2	0.3	a = 4.595	cF8/2	0.5	a = 4.622	cF8/2	0.8	a = 4.624

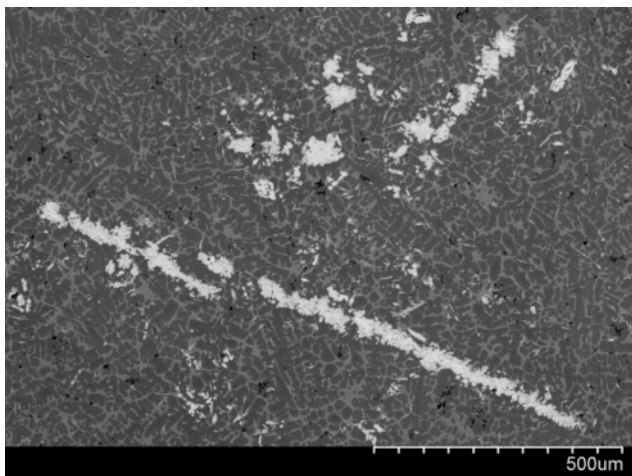
Таблица 20 – Химический анализ на кислород и азот образцов сплава F-10H-3 после двойного ИП

Образец, №	Состав	O, % масс.	N, % масс.
1	Базовый	0,023	0,0004
2	0,5 % ZrO ₂	0,007	0,0003
3	1 % ZrO ₂	0,006	0,0002
4	1, 5 % ZrO ₂	0,005	0,0001

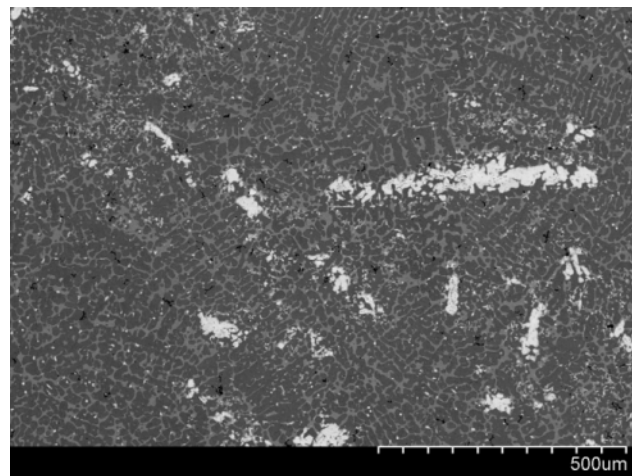
В ходе микроструктурных исследований также было обнаружено, что небольшая часть ZrO₂ сохраняется в сплаве в невосстановленном состоянии и распределяется на границах зерен фазы (Mo,Cr)B, что иллюстрирует рисунок 52. Такое расположение наночастиц должно способствовать замедлению процесса рекристаллизации фазы (Mo,Cr)B. Другая часть ZrO₂ в процессе ИП восстанавливается до циркония и взаимодействует в расплаве с гафнием и молибденом, о чем свидетельствует рисунок 53. При этом стоит отметить, что в образцах с содержанием ZrO₂ в количестве 0,5 % и 1% об. фаза на основе циркония выделяется преимущественно самостоятельно, что демонстрирует рисунок 54.

При увеличении концентрации ZrO₂ до 1,5 % об. количество самостоятельных включений на основе Zr уменьшается. Однако при этом в спектрах фазы (Mo,Cr)B появляется пик циркония, что продемонстрировано на рисунке 55. Это позволяет сделать предположение о том, что высокодисперсные частицы на основе Zr активно реагируют с боридом гафния, увеличивая количество тугоплавкой фазы (Hf,Zr)B, которые являются центрами кристаллизации для фазы (Mo,Cr)B. Это способствует значительному измельчению фазы (Mo,Cr)B и увеличению равномерности ее распределения по объему отливки.

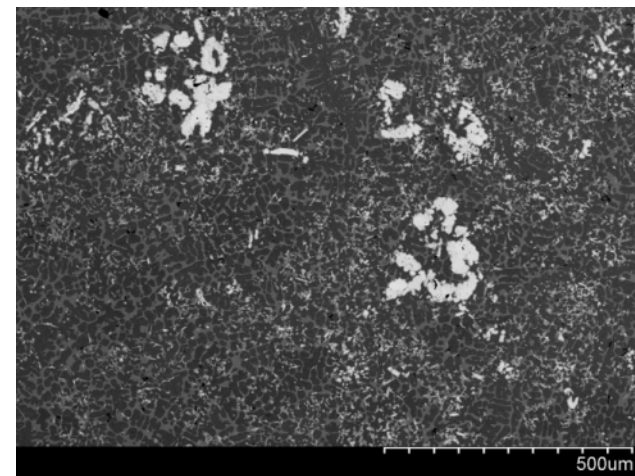
Помимо исследования микроструктуры всех экспериментальных образцов в работе проведена оценка свойств материала, в ходе которой было определено влияние добавки ZrO₂ на твердость и прочность полученных отливок.



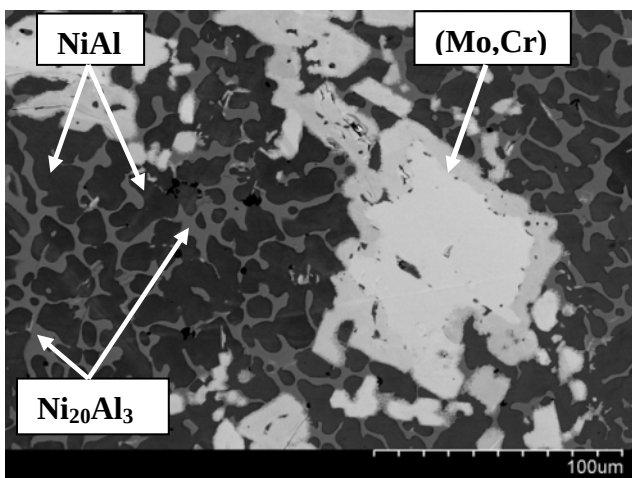
а) 0 % ZrO_2 ($\times 100$)



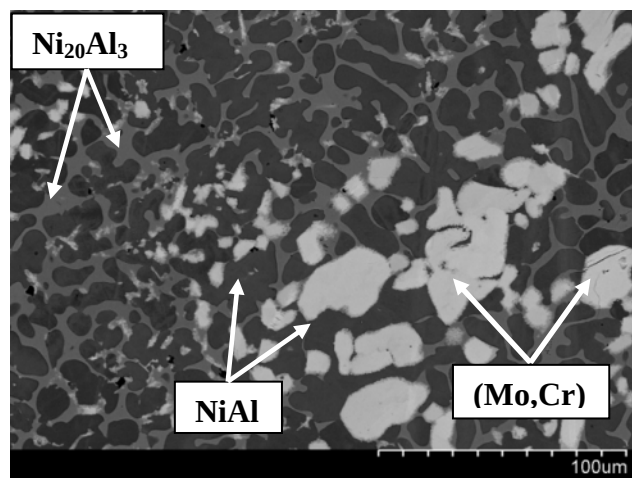
б) 1 % ZrO_2 ($\times 100$)



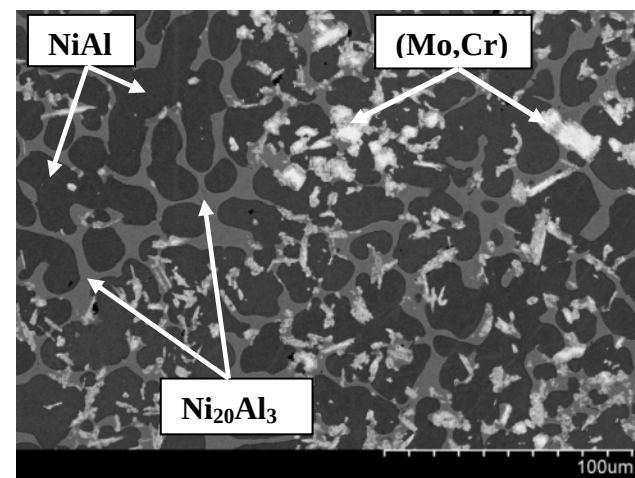
в) 1,5 % ($\times 100$)



г) 0 % ZrO_2 ($\times 500$)



д) 1 % ZrO_2 ($\times 500$)



е) 1,5 % ZrO_2 ($\times 500$)

Рисунок 51 – Микроструктура сплава F-10H-3 после ИП, легированного ZrO_2 в различных концентрациях

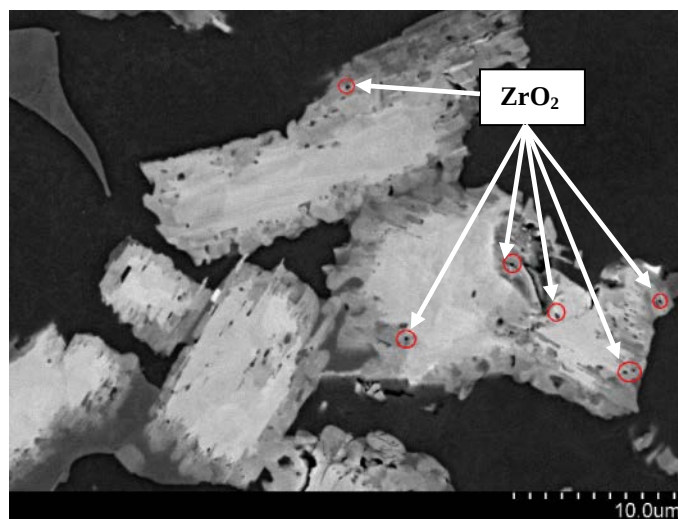
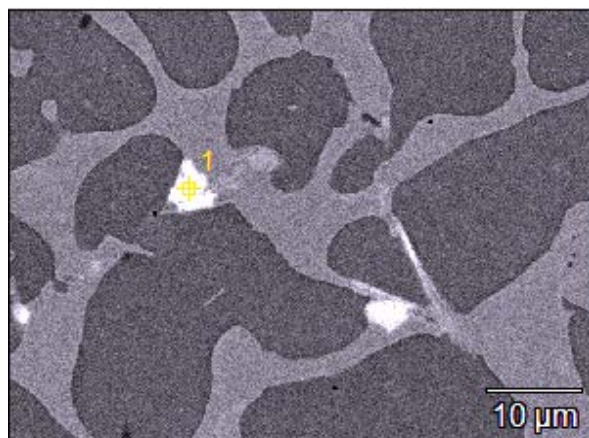
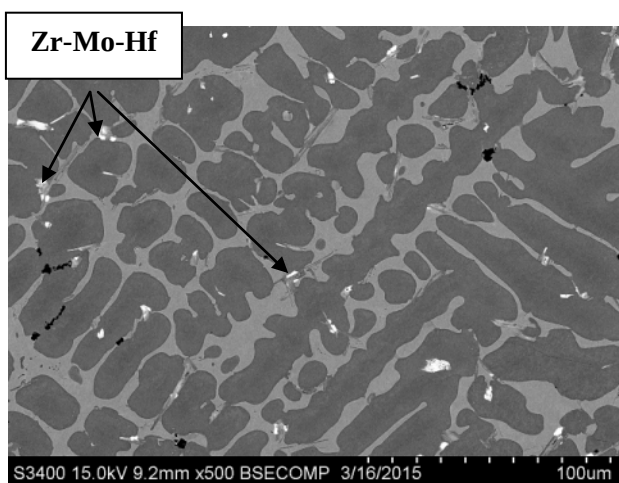


Рисунок 52 – Расположение частиц ZrO_2 в сплаве F-10H-3 с 0,5 % ZrO_2

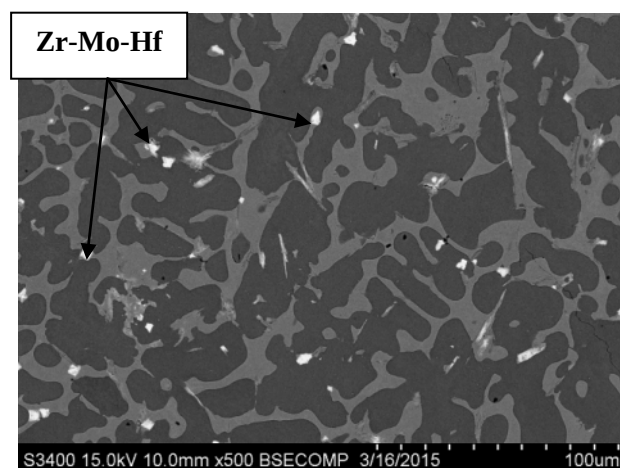


элемент	Zr	Hf	Mo
% ат.	66,0	9,6	24,4
% вес.	59,7	17,1	23,2

Рисунок 53 – Состав соединения на основе Zr в сплаве F-10H-3 с 1 % ZrO_2 (результаты локального МРСА)



а) 0,5 % ZrO_2



б) с 1 % ZrO_2

Рисунок 54 – Характер выделения фазы на основе циркония в сплаве F-10H-3 с малым содержанием ZrO_2

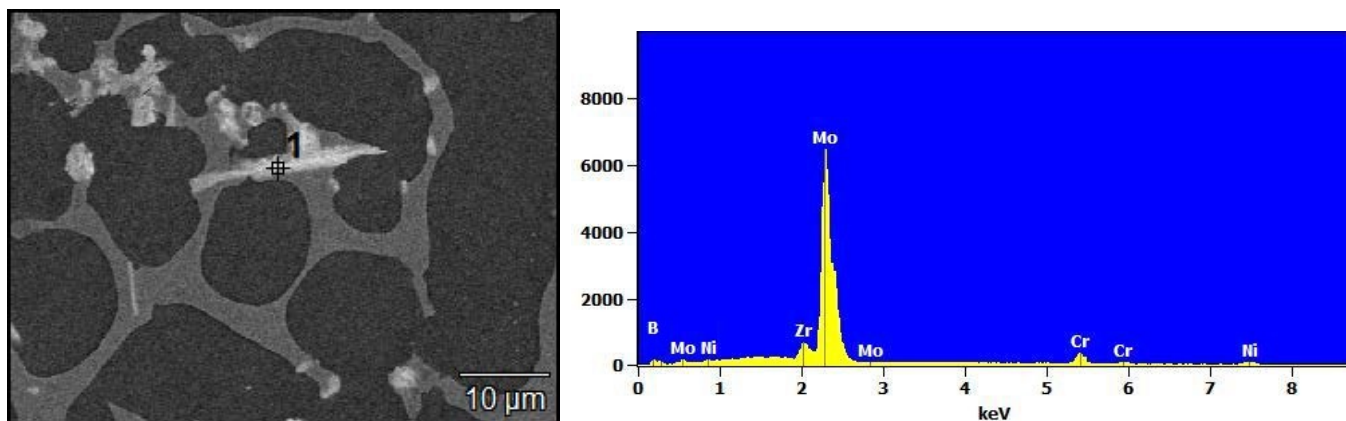


Рисунок 55 – Результаты локального МРСА в образце сплава с 1,5 % ZrO_2

Результаты измерения твердости отливок из сплава F-10Н-3 с различным содержанием модификатора ZrO_2 в составе приведены на рисунке 56. Модифицирование сплава незначительно повлияло на абсолютное значение твердости сплава: рост твердости относительно базового сплава не превосходит 15 единиц HV, причем с ростом концентрации легирующей добавки ZrO_2 за счет равномерного распределения фазы (Mo,Cr)В наблюдается уменьшение стандартного отклонения от математического ожидания.

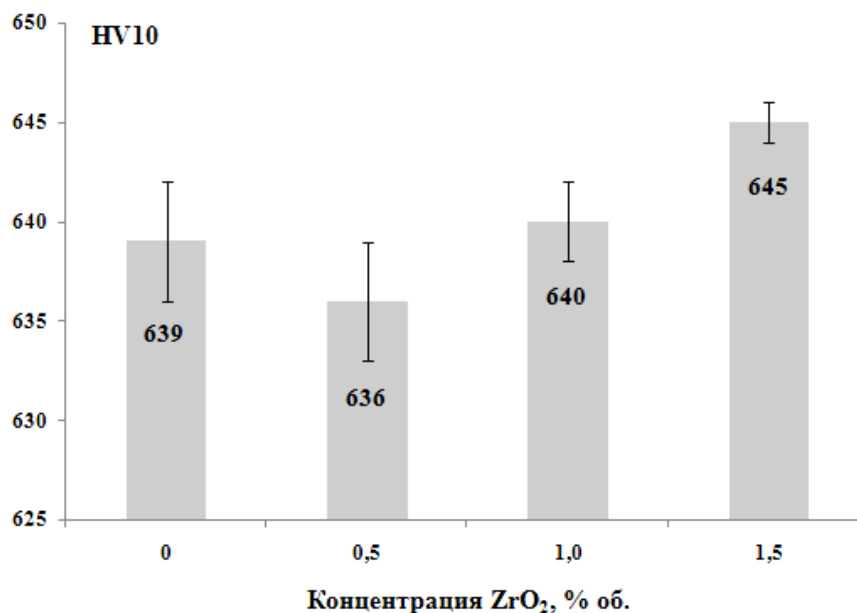


Рисунок 56 – Значения твердости образцов сплава F-10Н-3 в зависимости от концентрации ZrO_2

На рисунке 57 представлена зависимость предела прочности на сжатие образцов из сплава F-10Н-3. Из представленных результатов видно, что путем легирования сплава F-10Н-3 наноразмерным ZrO_2 представляется возможным увеличить прочность более чем на 250 МПа.

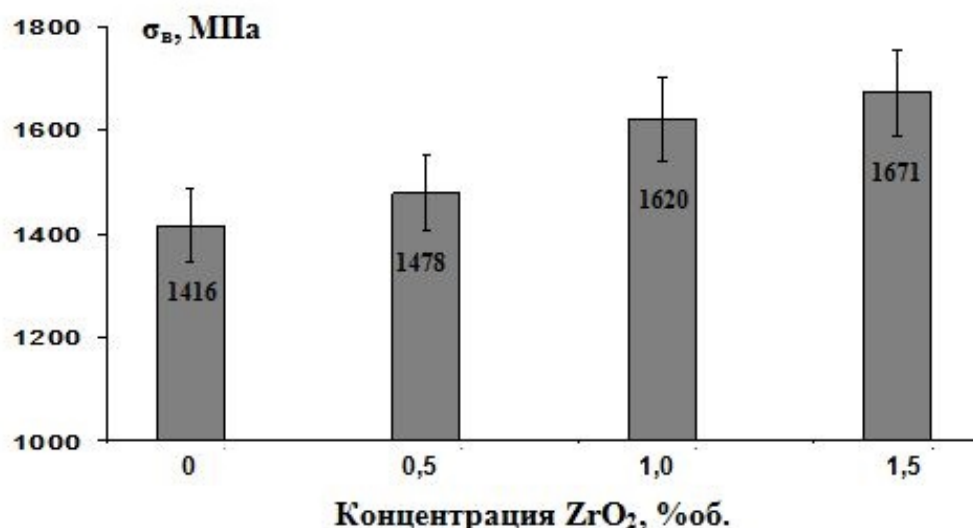


Рисунок 57 – Значения предела прочности на сжатие образцов сплава F-10H-3 в зависимости от концентрации ZrO_2

Таким образом, в результате комплексных экспериментальных исследований процесса переплава слитков СВС- полуфабриката из сплава F-10H-3 были определены оптимальные условия самого процесса переплава и дальнейшей кристаллизации расплава, исследованы процессы изменения состава и структуры сплава в процессе переплава, подтверждена эффективность модифицирования сплава наноразмерным ZrO_2 .

4.2 Структура и свойства сплава CompoNiAl системы NiAl-Cr-Co-Hf-B

В результате первого ИП СВС-полуфабриката из сплава CompoNiAl была получена длинномерная отливка, внешний вид которой представлен на рисунке 58. В процессе переплава производили дополнительное легирование расплава кусковым алюминием А99, чтобы восполнить недостаток алюминия, который присутствовал в сплаве по данным исследований СВС-полуфабрикатов.

В таблице 21 представлены результаты исследований полученного слитка на содержание газовых примесей и алюминия. В процессе ИП произошло значительное рафинирование расплава от газовых примесей, что привело к уменьшению их концентрации более чем на порядок. При этом серьезной убыли алюминия в составе сплава, как в случае с F-10H-3 не произошло, что связано с меньшим содержанием газовых примесей в исходном СВС- полуфабрикате и принципиально другим фазовым составом сплава. Кроме того, дополнительное легирование кусковым алюминием в процессе переплава позволило скорректировать состав сплава и увеличить концентрацию алюминия в нем до 27,4 %, что попадает в расчетный интервал состава сплава по

алюминию. Таким образом, переплав СВС- полуфабриката из сплава CompoNiAl можно осуществлять в одну стадию.



Рисунок 58 – Внешний вид слитки, полученного в результате ИП СВС- полуфабриката из сплава CompoNiAl

Таблица 21 – Содержание газовых примесей и Al в образцах сплава CompoNiAl до и после ИП

Образец	Al, % масс	O, % масс	N, % масс
CompoNiAl (СВС- полуфабрикат)	22,64	0,090	0,0044
CompoNiAl (отливка после ИП)	27,40	0,005	0,0001

В таблице 22 ,представлены результаты общего МРСА с поверхности шлифа образца сплава CompoNiAl после ИП в сравнении с аналогичными данными для СВС- полуфабриката. Представленные данные свидетельствуют об отсутствии значительного изменения состава сплава по концентрации основных легирующих элементов и никеля в процессе переплава. При этом стоит учитывать, что метод МРСА обладает низкой чувствительностью по отношению к легким элементам (бор) и элементам, находящимся в сплаве в малом количестве (гафний), в связи с чем оценка состава данным методом целесообразна только в случае сравнения образцов.

Рентгеноструктурный фазовый анализ отливки из сплава CompoNiAl показал наличие трех фаз NiAl, CrB и HfB_(1-x). Дифрактограмма, полученная при съемке образца представлена на рисунке 59, а параметры кристаллических фаз и их объемная и массовая доли – в таблице 23. Из представленных результатов анализа следует, что фазовый состав сплава в процессе индукционного переплава существенно не изменился относительно СВС- полуфабриката.

Таблица 22 – Сравнительные результаты МРСА с площади шлифа из образцов СВС-полуфабриката и слитка-электрода из сплава CompoNiAl

элемент	Ni	Al	Cr	Co	Hf	B
% вес / % ат. (расчетный)	59,2 / 44,8	27,2 / 44,8	5,9 / 5,0	6,6 / 5,0	1,01 / 0,25	0,06 / 0,25
% вес / % ат. (СВС- полуфабрикат)	58,8 / 44,5	27,5 / 45,4	5,4 / 4,7	6,7 / 5,0	-	-
% вес / % ат. (отливка после ИП)	58,3 / 43,3	28,8 / 46,5	6,1 / 5,1	6,9 / 5,1	-	-

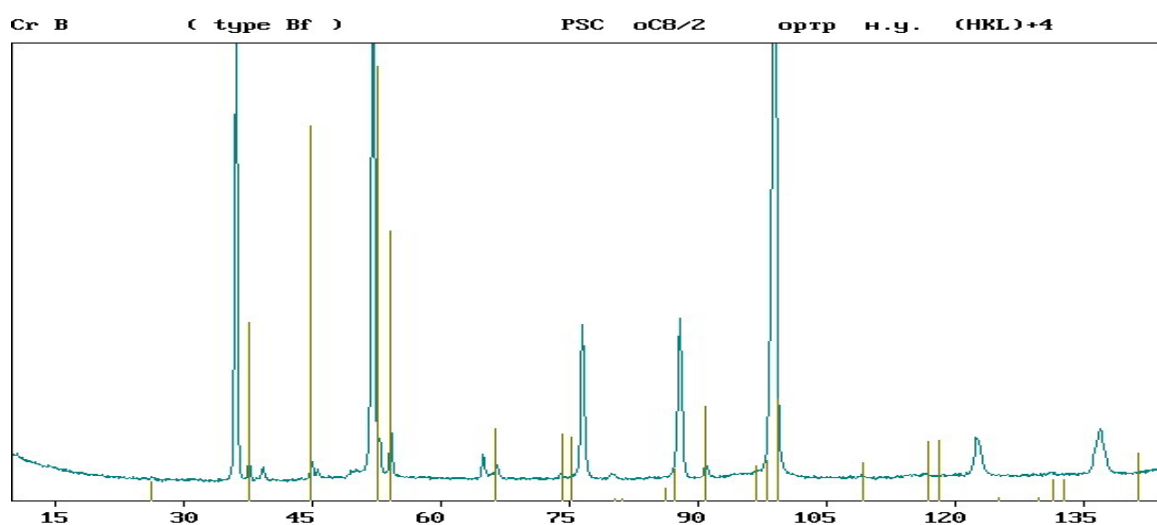


Рисунок 59 – Рентгеновский спектр сплава CompoNiAl после ИП

Таблица 23 – Результаты полуколичественного РСФА отливки из сплава CompoNiAl

Фаза	Структурный тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
NiAl (type B2)	cP2/1	96,4	96,2	A= 2.886
CrB (type Bf)	oC8/2	3,5	3,6	A= 2.969 B= 7.875 C= 2.927
Hf B _(1-x) (type B1)	cF8/2	0,1	0,3	-

Однако микроструктура сплава после ИП (рисунок 60) существенно укрупнилась относительно исходной СВС- литой структуры (рисунок 28). Так, размер игловидных выделений борида CrB местами стал достигать 80-100 мкм. При этом качественного изменения структурных составляющих сплава не произошло, о чем свидетельствует карта распределения элементов, представленная на рисунке 61.

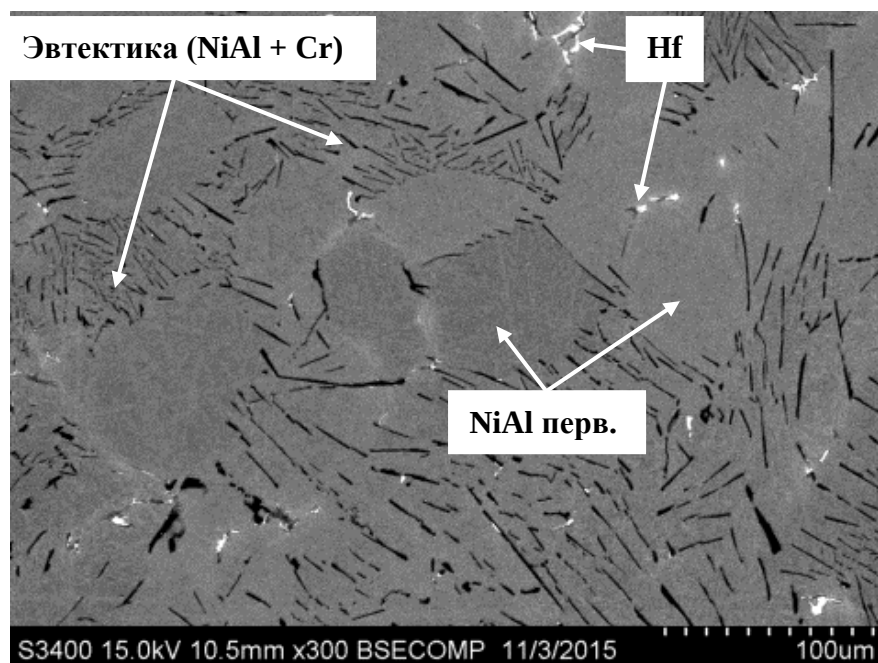


Рисунок 60 – Микроструктура сплава ComproNiAl до и после ИП

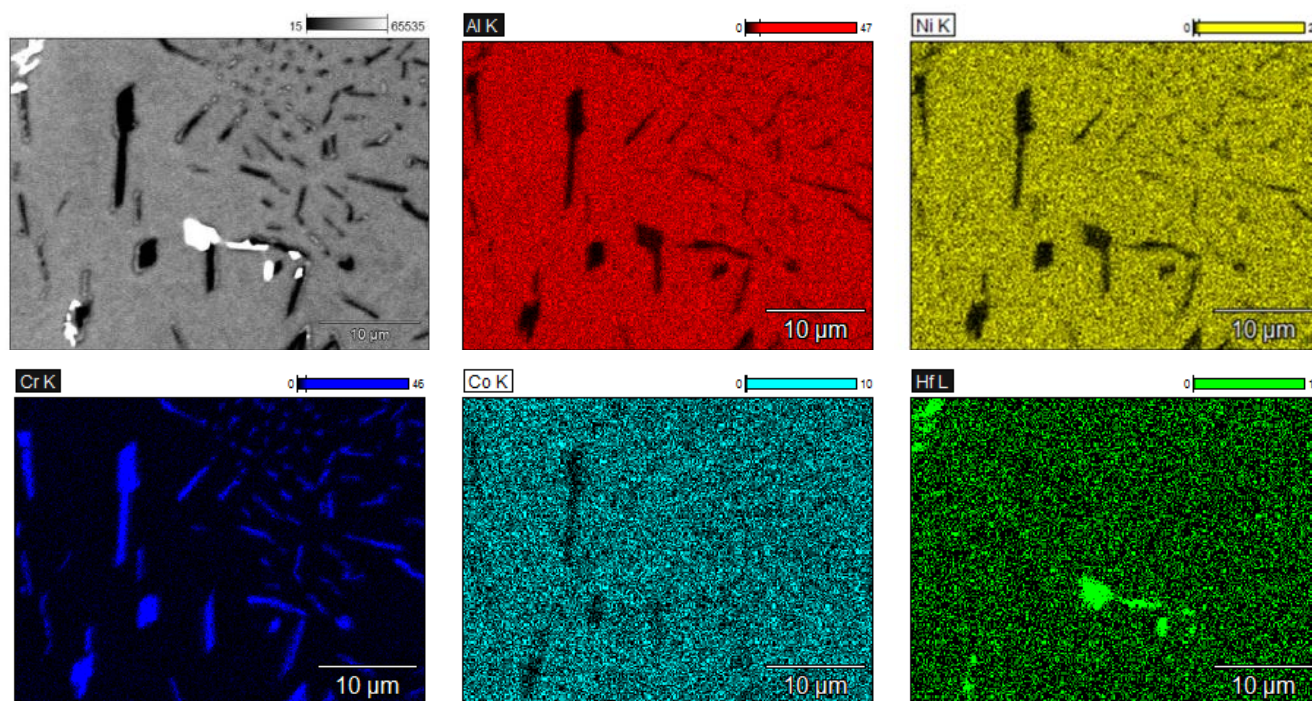


Рисунок 61 – Карта распределения элементов в сплаве ComproNiAl после ИП

Помимо структурных исследований для сплава ComproNiAl после ИП была произведена оценка свойств. На рисунках 62 и 63 представлены результаты сравнительных испытаний на жаростойкость при температуре 1100 °С в течение 30 часов для образцов из СВС- полуфабриката и отливки после ИП. Полученные данные стабильны и качественно совпадают. Из представленных графиков видно, что зависимости удельного привеса от времени имеют

параболический характер, а формирование защитной оксидной пленки происходит в течение первых 30 минут, после чего скорость окисления резко уменьшается. Это связано с диффузионным механизмом окисления, который лимитируется диффузией кислорода через слой образовавшегося оксида.

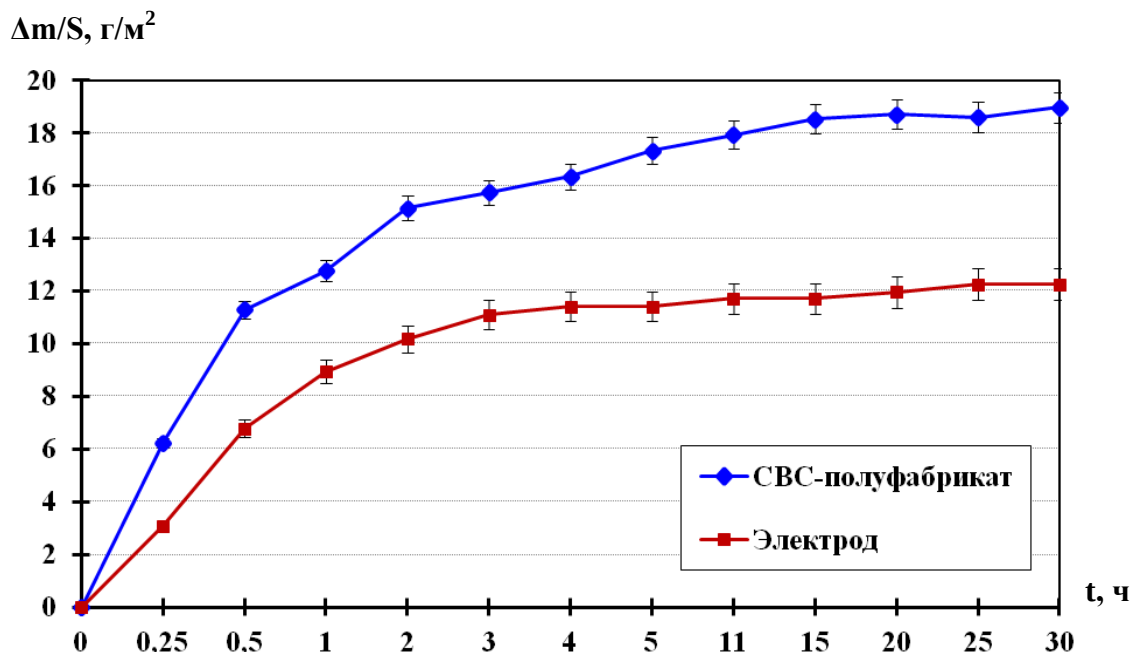


Рисунок 62 – Зависимость изменения массы сплава CompoNiAl от продолжительности окисления

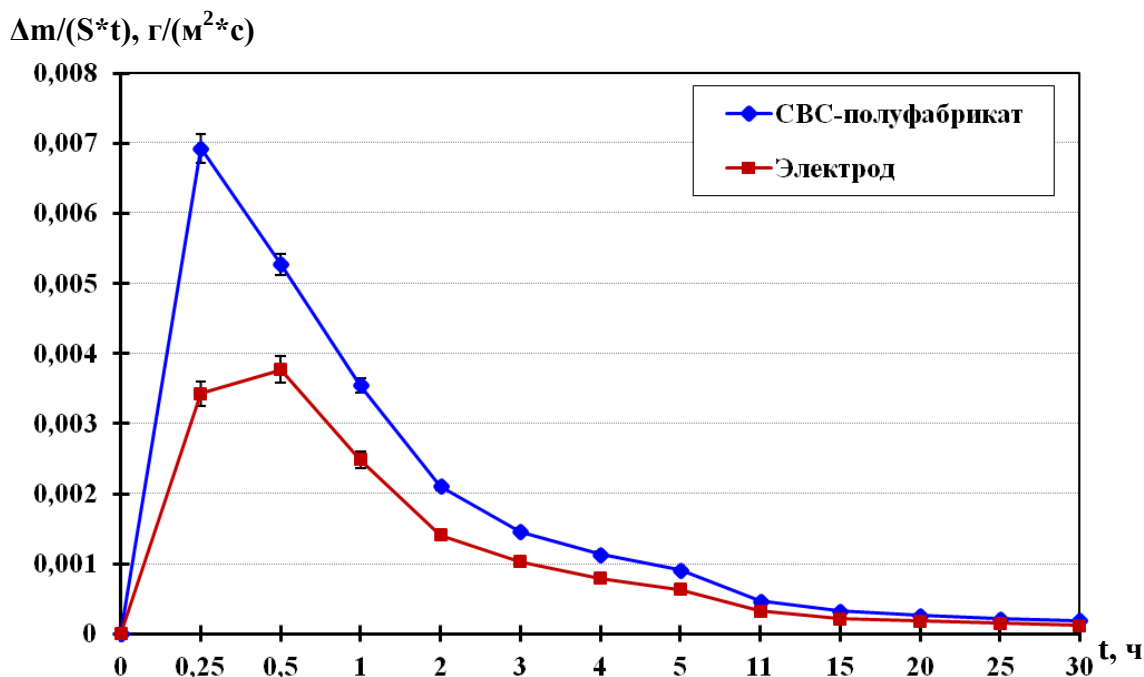


Рисунок 63 – Зависимость изменения скорости окисления сплава CompoNiAl от продолжительности окисления

По результатам РФА с поверхности образца после испытаний на жаростойкость, представленным на рисунке 64, было выявлено, что пленка, образующаяся в процессе окисления, преимущественно состоит из оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и в меньшей степени из сложного оксида NiAl_2O_4 . Параметры кристаллических фаз и их объемная и массовая доли представлены в таблице 24. На рисунке 65 а представлен внешний вид оксидной пленки с поперечного излома образца электрода после окисления. Толщина оксидного слоя после 30 часов окисления составляет 15-20 мкм. Карта распределения элементов, приведенная на рисунке 65 б, подтверждает высокое содержание кислорода и алюминия в окисленном слое, что хорошо согласуется с данными РФА.

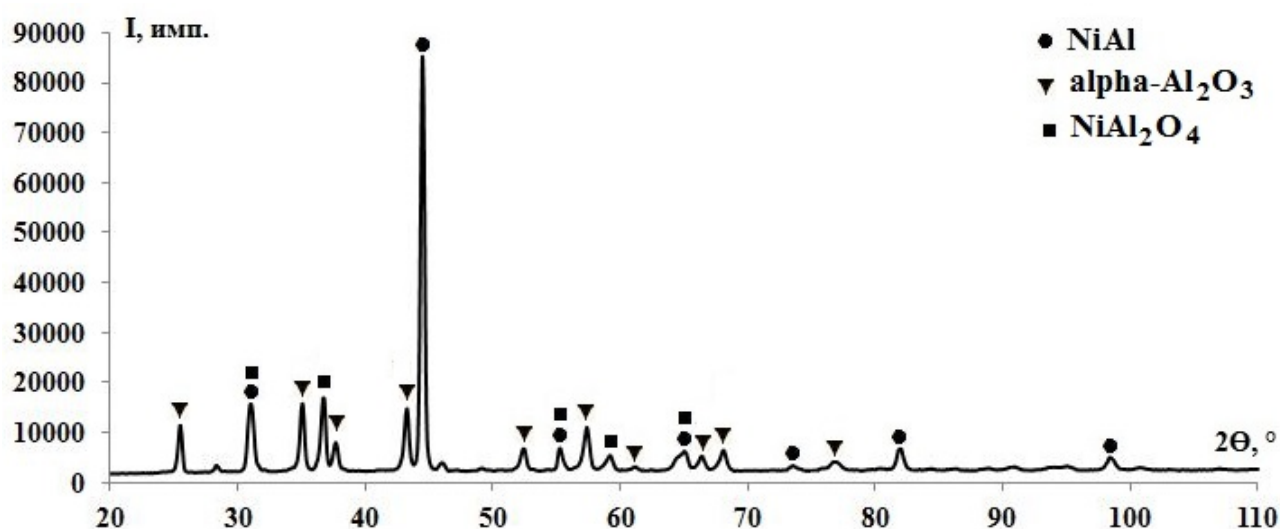


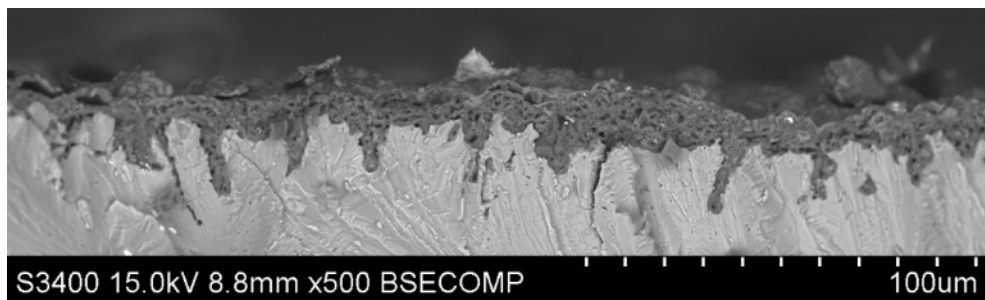
Рисунок 64 – Дифрактограмма поверхности образца из отливки сплава CompoNiAl после испытаний на жаростойкость

Таблица 24 – Результаты полуколичественного РФА с поверхности образца из отливки сплава CompoNiAl после испытаний на жаростойкость

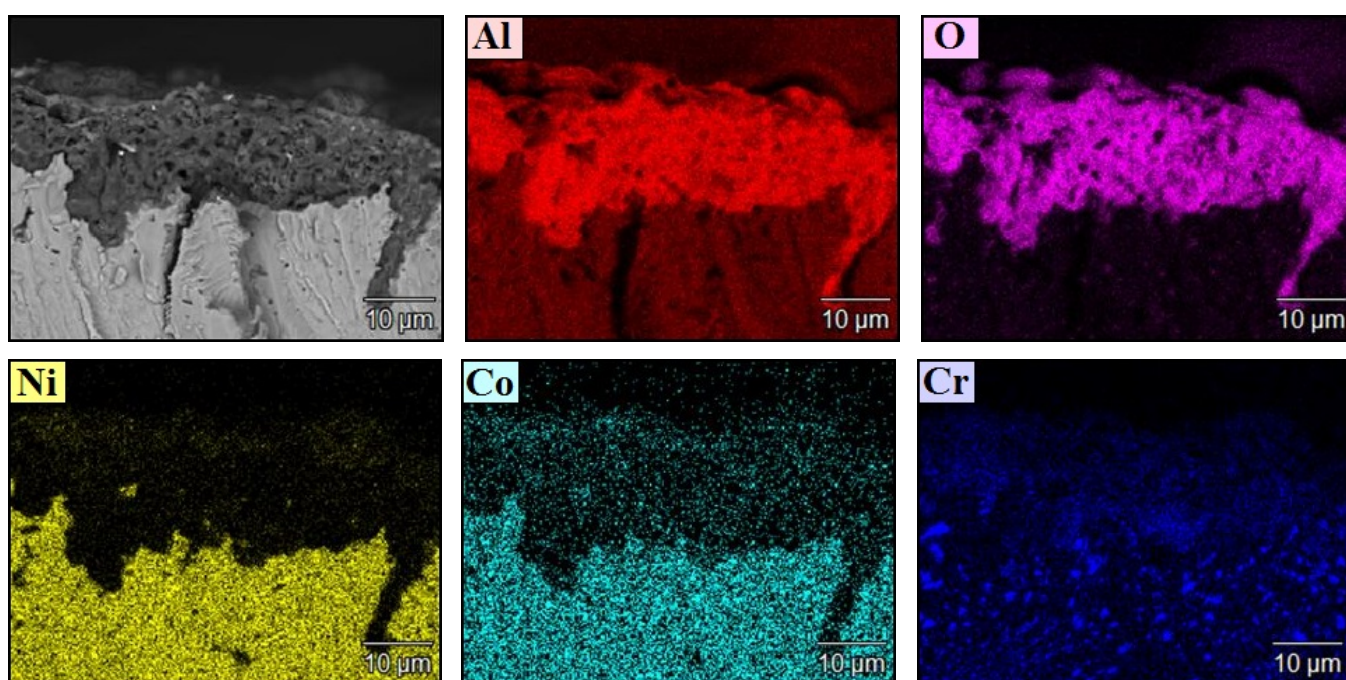
Фаза	стр.тип	Об.доля, %	Вес.доля, %	Периоды, анг.
Ni Al	cP2/1	19,1	25,6	A= 2.879
alpha-Al ₂ O ₃	hR10/1	60,8	54,6	A= 4.770 C=13.029
Ni Al ₂ O ₄	cF56/2	20,0	19,9	A= 8.107

Из рисунков 62, 63 видно, что окисление СВС- полуфабриката во всем исследуемом интервале времени происходит с большей скоростью, чем материала отливки. Удельная скорость окисления СВС- образцов после 30 часов испытаний при 1100 °С составляет 19×10^{-5} г/(м²×с), аналогичная характеристика для материала электрода – 12×10^{-5} г/(м²×с). Это связано с наличием СВС- образцах литейных дефектов (усадочные раковины, поры). Таким образом, материал

отливки обладает более высокими характеристиками жаростойкости по сравнению с СВС – полуфабрикатом.



а)

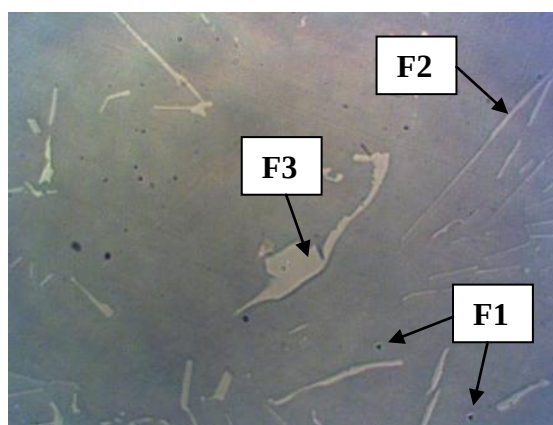


б)

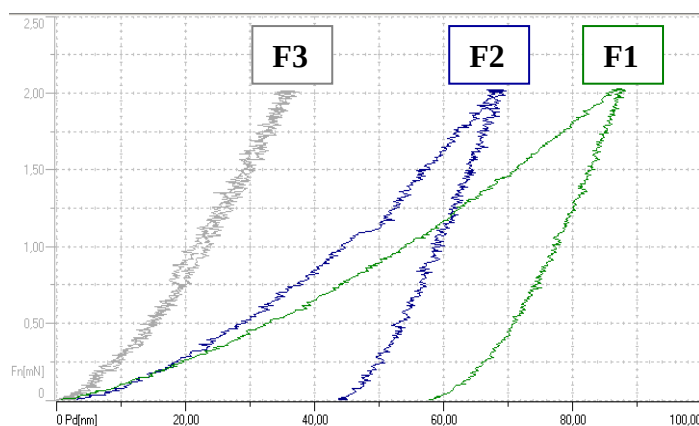
Рисунок 65 – Внешний вид оксидного слоя образца из отливки после 30 часов окисления (а) и карта распределения элементов в нем (б)

На рисунке 66 и в таблице 25 приведены результаты индентирования образца, изготовленного из сплава $\text{Co}_{70}\text{Ni}_{30}\text{Al}$ после ИП. Интерметаллидная матрица сплава NiAl обладает самыми низкими значениями твердости и модуля упругости, а наиболее твердой и хрупкой фазой в сплаве является борид гафния $\text{HfB}_{(1-x)}$. Значение твердости борида хрома может отличаться от истинного, так как игольчатые включения CrV достаточно тонкие, что не исключает влияния краевого эффекта при индентировании.

Результаты прочностных испытаний представлены на рисунке 67.



(a)



(б)

Рисунок 66 – Микроструктура сплава с выделенными местами индентирования (а) и результаты измерения модуля упругости всех структурных составляющих (б)

Таблица 25 – Результаты индентирования структурных составляющих CompoNiAl после ИП

Фаза	Структурная составляющая	Твердость Н, ГПа	Модуль упругости Е, ГПа
F1	NiAl	$7,8 \pm 0,5$	199 ± 9
F2	CrB	$12,2 \pm 0,7$	258 ± 12
F3	Hf B(1-x)	50,6	428

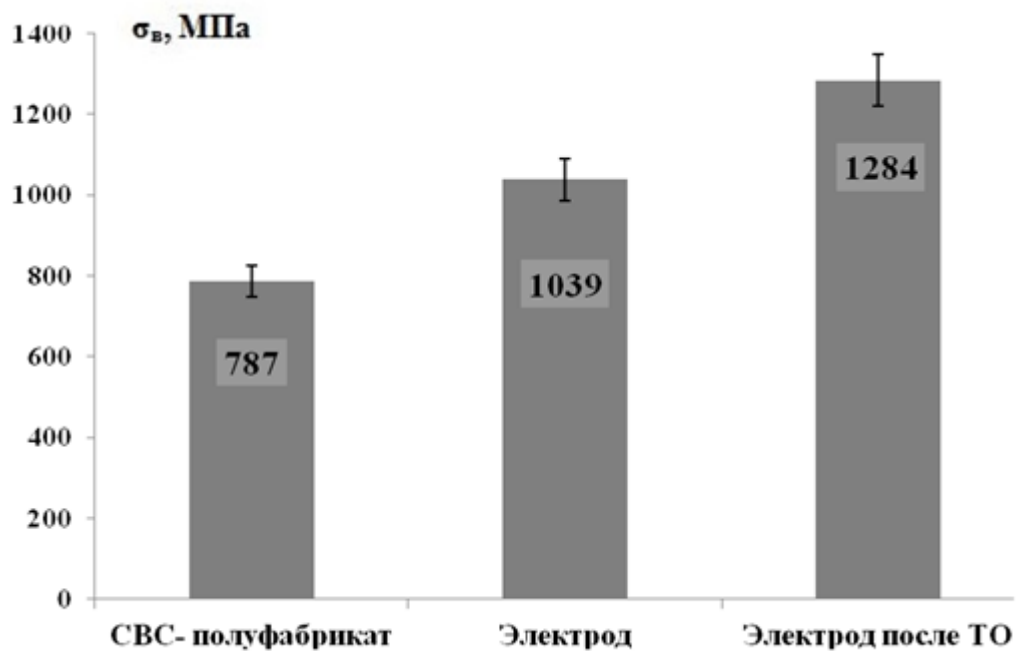


Рисунок 67 – Пределы прочности образцов из сплава CompoNiAl при испытании на сжатие

Прочностные испытания на сжатие проводились на трех видах образцов: СВС-полуфабрикат; отливка после ИП; отливка после ИП и термической обработки, которая проводилась для снятия остаточных напряжений после кристаллизации. Во всех испытанных образцах наблюдался хрупкий характер разрушения. Из представленных на рисунке 67 результатов можно сделать вывод, что ИП СВС- полуфабриката повышает предел прочности сплава более чем на 200 МПа, что может быть связано с получением более плотной структуры образца. Дальнейшая термическая обработка дополнительно увеличивает предел прочности до 1284 МПа за счет релаксации остаточных напряжений, возникших в процессе кристаллизации.

4.3 Структура и свойства сплава ComproNiAl-M5 системы $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$

В таблице 26 приведены данные химического анализа слитков сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после СВС-литья и последующего ИП, из которых видно, что в процессе ИП содержание газовых примесей значительно снизилось. При этом количество алюминия осталось на том же уровне, так как в процессе переплава в расплав добавляли кусковой алюминий А99 в количестве 1,5 %. Внешний вид слитка из сплава ComproNiAl-M5, полученного в результате ИП представлен на рисунке 68.

Таблица 26 – Содержание примесей в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после СВС- литья и ИП

Метод получения	% масс			
	Al	O	N	C
СВС-литье	23,6	0,129	0,0045	0,04
ИП	23,5	0,081	0,0022	0,02



Рисунок 68 – Внешний вид слитка, полученного в результате ИП СВС- полуфабриката из сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$

Из сопоставления микроструктур сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ до (рисунок 34 в) и после ИП (рисунок 69) видно, что, основные структурные составляющие сплава в целом схожи, что также подтверждает карта распределения компонентов в сплаве после ИП (рисунок 70). По результатам РФА в сплаве содержится 2 фазы: NiAl с периодом решетки $a = 0.2878$ нм и Cr с $a = 0,2876$ нм. Однако после ИП наблюдается некоторое укрупнение дендритных зерен NiAl в среднем с 1-3 мм до 5-10 мм, что обусловлено меньшими скоростями охлаждения слитка после разливки. Также изменилась морфология зерен на основе гафния: после СВС- литья эта фаза представлена преимущественно равноосными микрочастицами, а после ИП частицы приобретают вытянутую вдоль границ форму. Термическая обработка при 860°C в течение 3 часов приводит к некоторому укрупнению выделений Cr в результате процесса собирательной рекристаллизации.

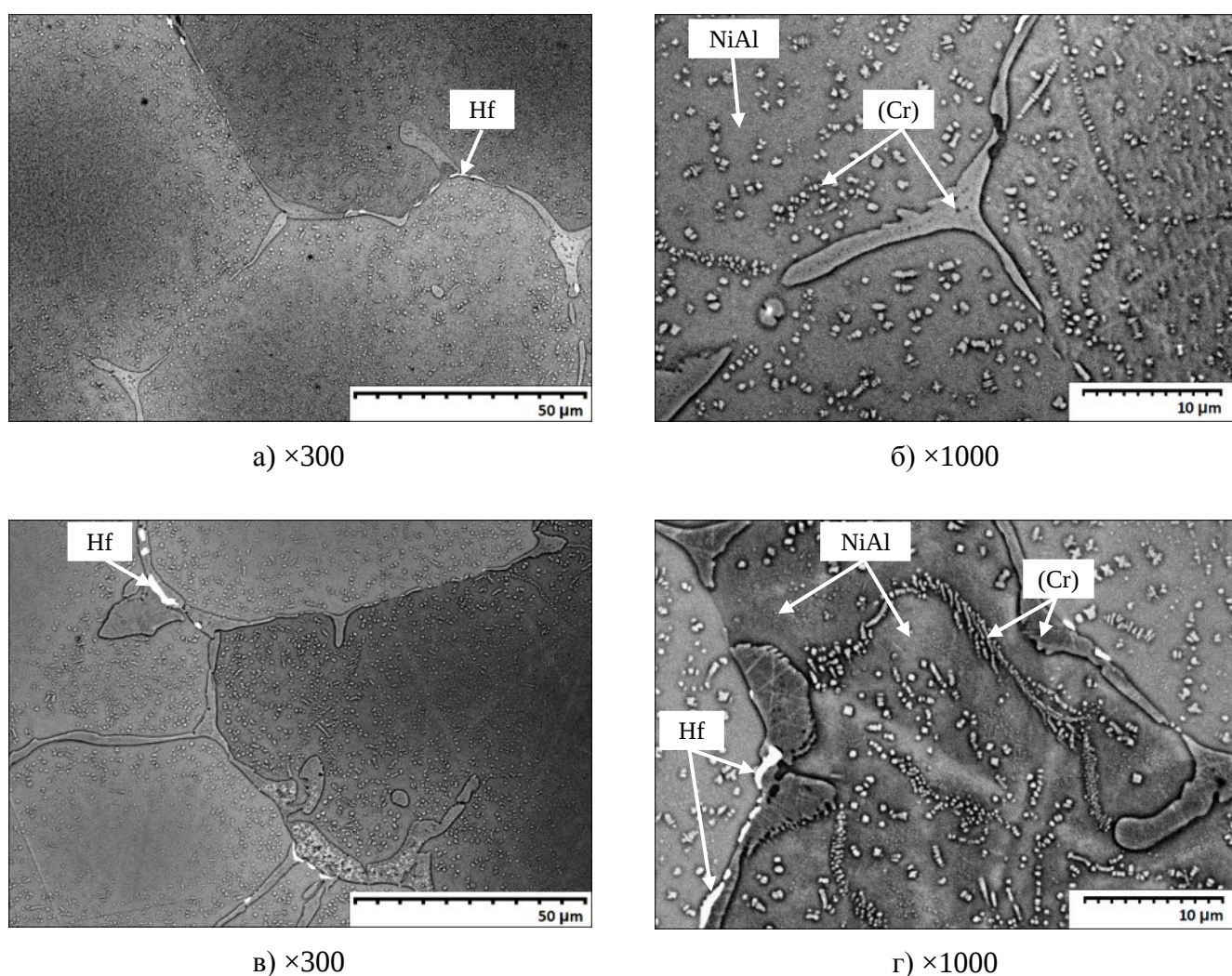


Рисунок 69 - Микроструктура сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после ИП, до (а, б) и после термообработки (с, д) при 860°C в течение 3 ч.

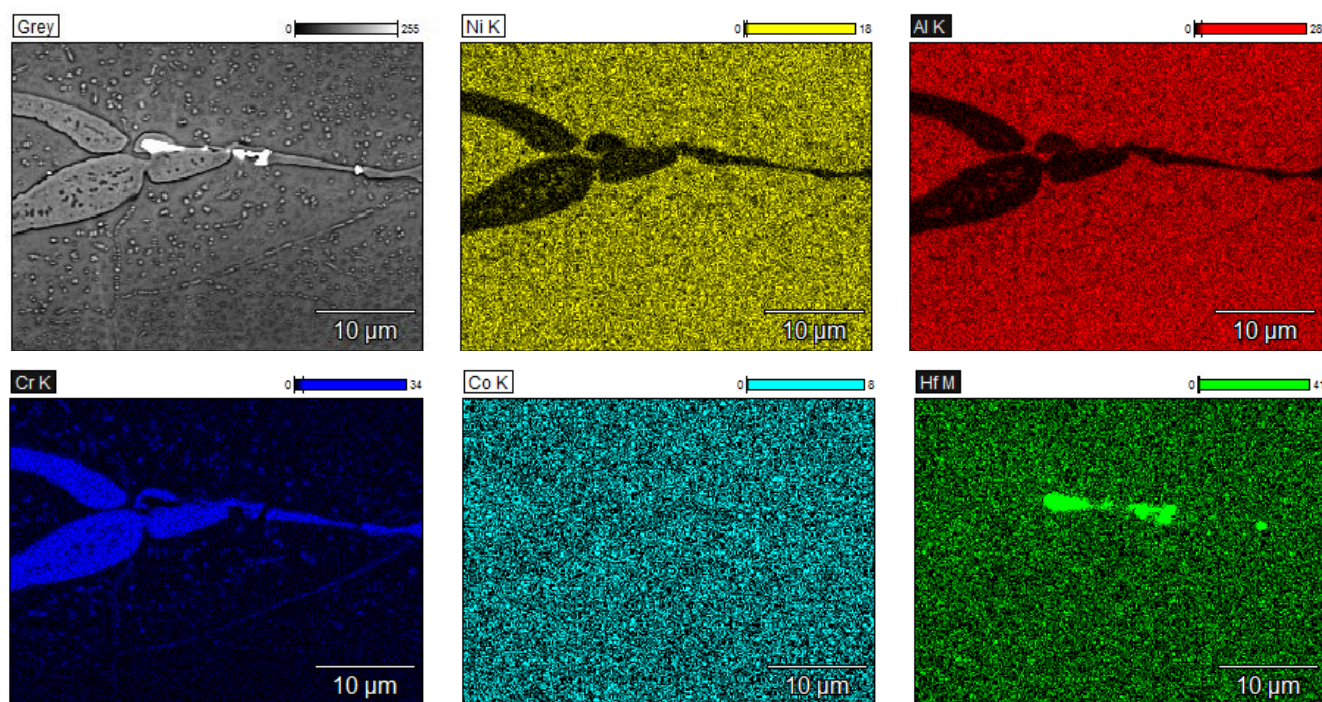
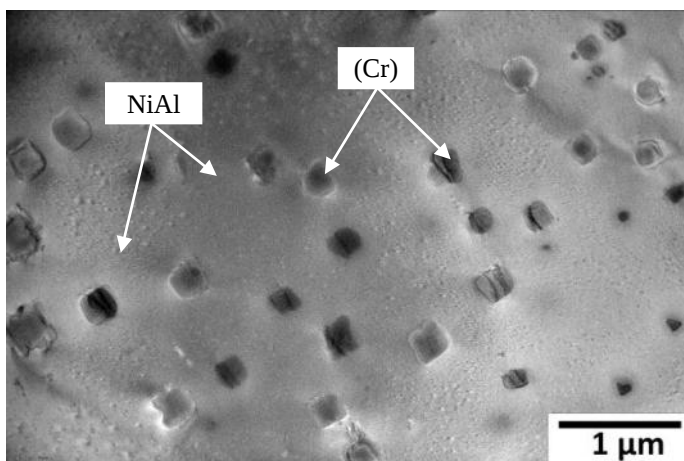


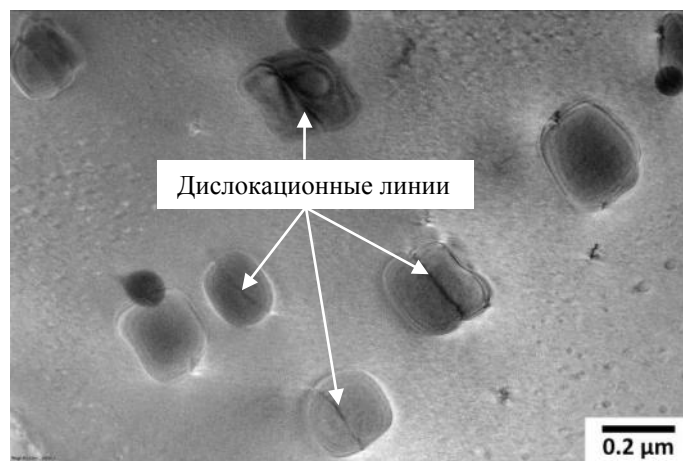
Рисунок 70 – Карта распределения элементов в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после ИП

Анализ микроструктуры сплава методом ПЭМ (рисунок 71, 72) показал, что после ИП размер дисперсных выделений фазы на основе хрома значительно увеличился по сравнению с СВС- полуфабрикатом, что связано с меньшей скоростью охлаждения расплава в процессе кристаллизации. Как в случае с СВС- образцами, крупные (более 0,5 мкм) выделения фазы на основе хрома приобретают выраженную кубическую огранку (рисунок 71 а, б), при этом наноразмерные выделения полностью когерентны интерметаллидной матрице (рисунок 71 в, г). С ростом размера выделений на основе Cr происходит потеря когерентности между фазами и возникают напряжения, которые вызывают генерацию и движение дислокаций сначала в наиболее пластичной фазе. Дислокационные линии (рисунок 71 б) наблюдаются только в дисперсных выделениях на основе хрома, т.е. возникающие напряжения меньше, чем напряжения течения в интерметаллиде NiAl.

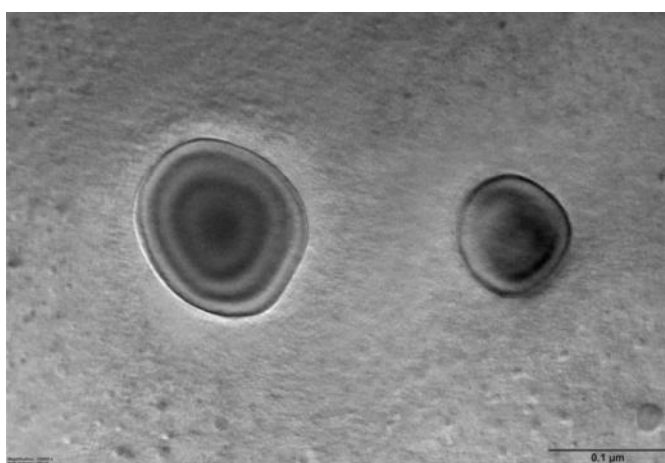
Термообработка электрода приводит к значительному росту дисперсных выделений на основе Cr. Если в исходном электроде размер выделений составлял менее 0,5 мкм, то после термообработки встречаются выделения с характерным размером около 1 мкм. С ростом выделений их форма становится неравноосной, а возникающие напряжения приводят к множественному течению дислокаций, как в матричной фазе, так и в выделениях.



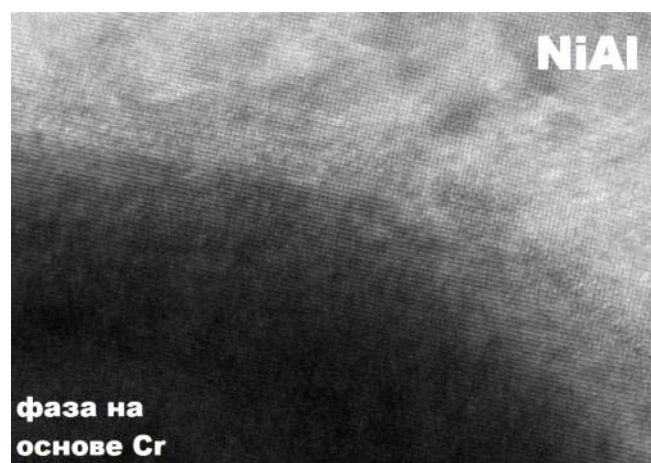
а) x10000



б) x30000

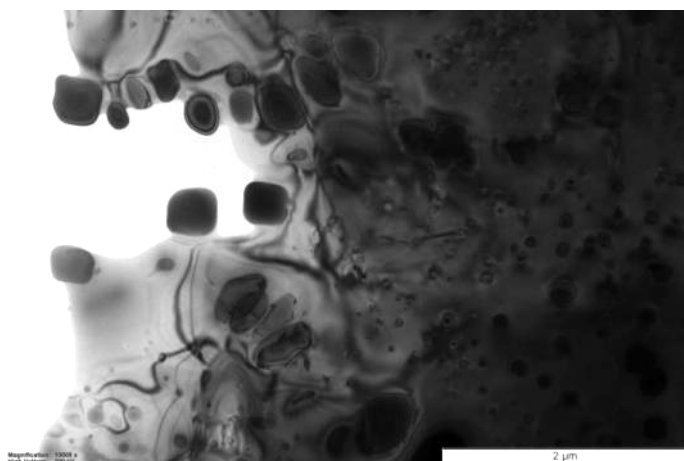


в) x100000



г) x700000

Рисунок 71 - Микроструктура сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$, полученного ИП (ПЭМ) до ТО



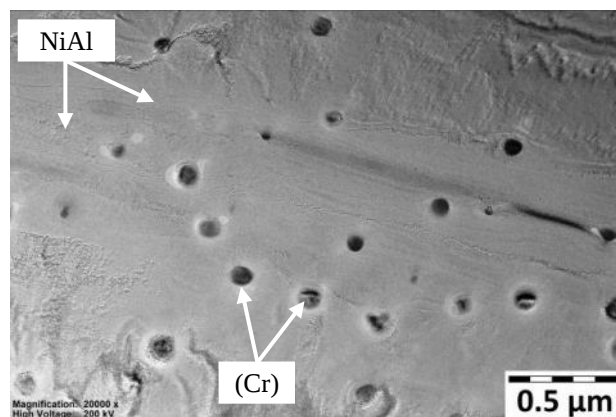
в) x10000



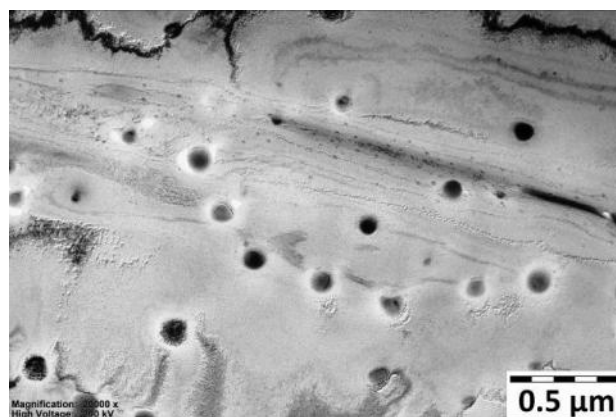
д) x30000

Рисунок 72 - Микроструктура сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$, полученного ИП (ПЭМ) после ТО

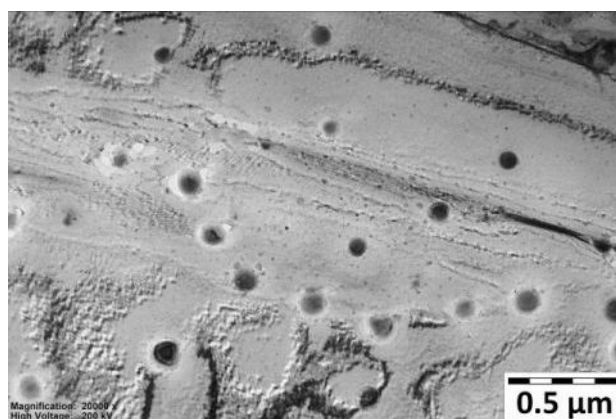
Для более подробного изучения структурных превращений в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ при нагреве методом ПЭМ исследовались структурные изменения, происходящие при выдержке (25 мин) непосредственно в колонне электронного микроскопа на температурах 20, 350, 550 и 750 °C. На рисунках 73 и 74, снятых при разных увеличениях, приведена микроструктура СВС-полуфабриката состава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$.



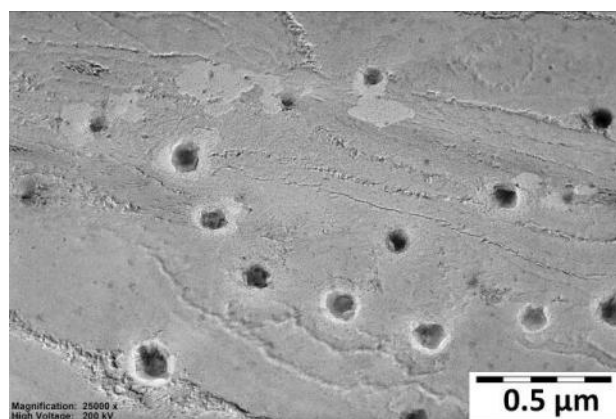
а) 20 °C



б) 350 °C



в) 550 °C



г) 750 °C

Рисунок 73 – Эволюция микроструктуры СВС- полуфабриката $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ при выдержке в течение 25 мин на температурах 20 (а), 350 (б), 550 (в) и 750 °C (г) в колонне ПЭМ

При комнатной температуре (рисунки 73 а, 74 а) дисперсные выделения хрома имеют сферическую форму с характерным размером менее 100 нм. Выделения равномерно распределены в матрице NiAl. Выдержка при 350 °C не оказывает заметного влияния на микроструктуру сплава (рисунки 73 б, 74 б). Заметные изменения начинаются при выдержке выше 500 °C. Из рисунков 73 д, 74 д видно, что при 750 °C происходит некоторая потеря сферичности выделений и уширение диффузионной зоны (L_D) «выделение - интерметаллид». Ширину диффузионной зоны измеряли при увеличении $\times 200000$ на выделениях размером 75 нм (рисунок 74). С ростом

температуры от 20 до 750 °С происходит рост L_D с 10 до 20 нм, что обусловлено термической активацией диффузионного процесса растворения хрома в NiAl.

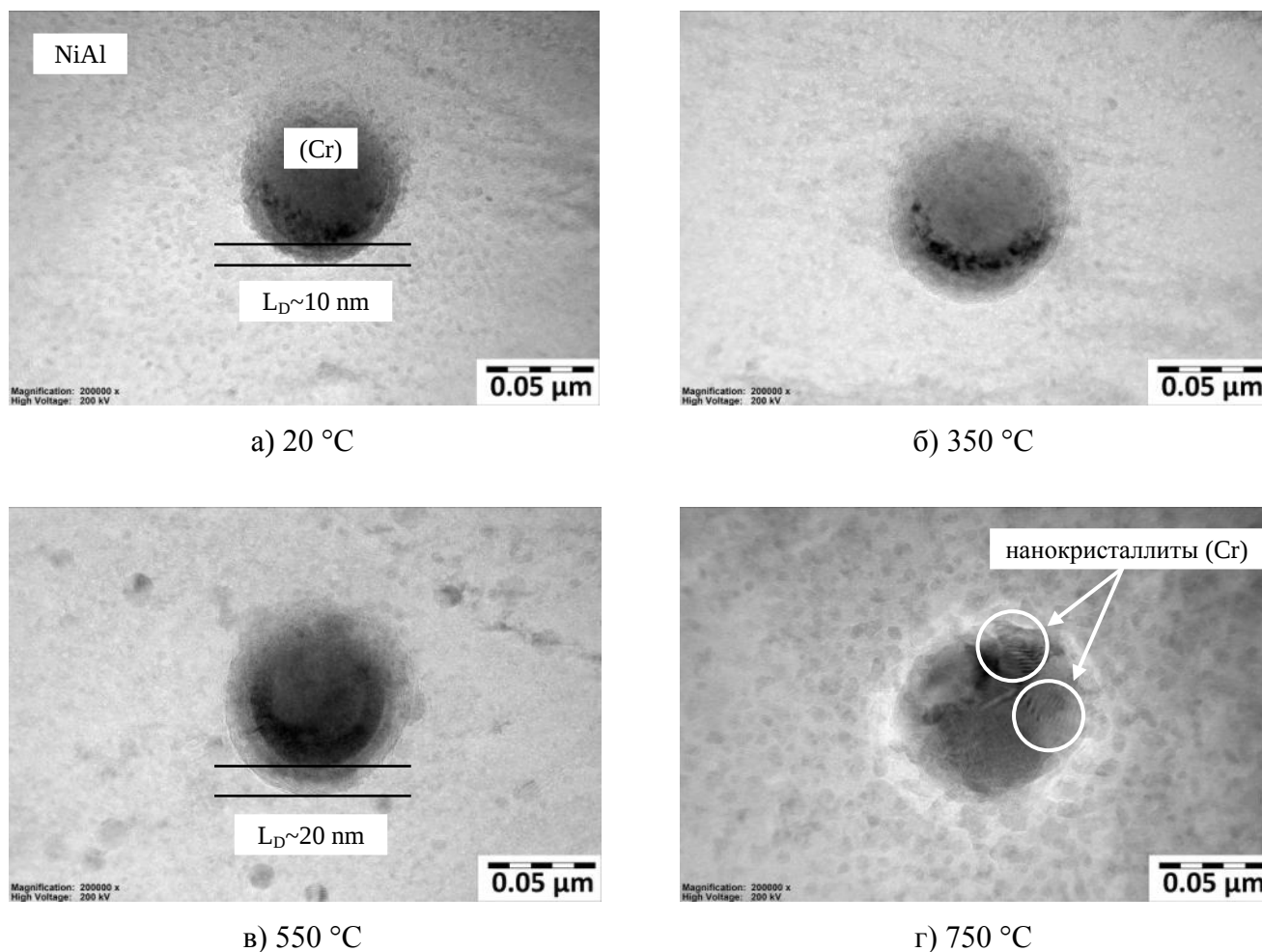


Рисунок 74 – Эволюция микроструктуры СВС- полуфабриката $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$ при выдержке в течение 25 мин на температурах 20 (а), 350 (б), 550 (в) и 750 °С (г) в колонне ПЭМ

Другой характерной особенностью является фрагментация выделений Cr при выдержке на 750 °С. На рисунке 74 д внутри выделений образуются нанокристаллиты размером 10-30 нм (отмечены кружками), свидетельствующие протекании процесса рекристаллизации внутри фазы хрома.

На рисунках 75 и 76 при разных увеличениях можно наблюдать эволюцию микроструктуры сплава $Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$ после ИП при выдержке на различных температурах. Как и в случае СВС -полуфабриката, в образцах ИП выделения Cr начинают растворяться в NiAl при температуре выше 550 °С. При 550 °С выделения фрагментируются на нанокристаллиты Cr размером 10-30 нм (рисунки 75 в, 76 в). С термодинамической точки зрения процесс фрагментации выделений обусловлен несколькими причинами: релаксация термических

напряжений; увеличение межзеренных границ значительно увеличивает скорость растворения выделений хрома в матрице NiAl, что позволяет быстрее перейти к равновесию. С ростом температуры наблюдается процесс собирательной рекристаллизации нанокристаллитов Cr, приводящий при 850 °C к формированию монокристаллов размером около 100 нм (рисунок 76 д).

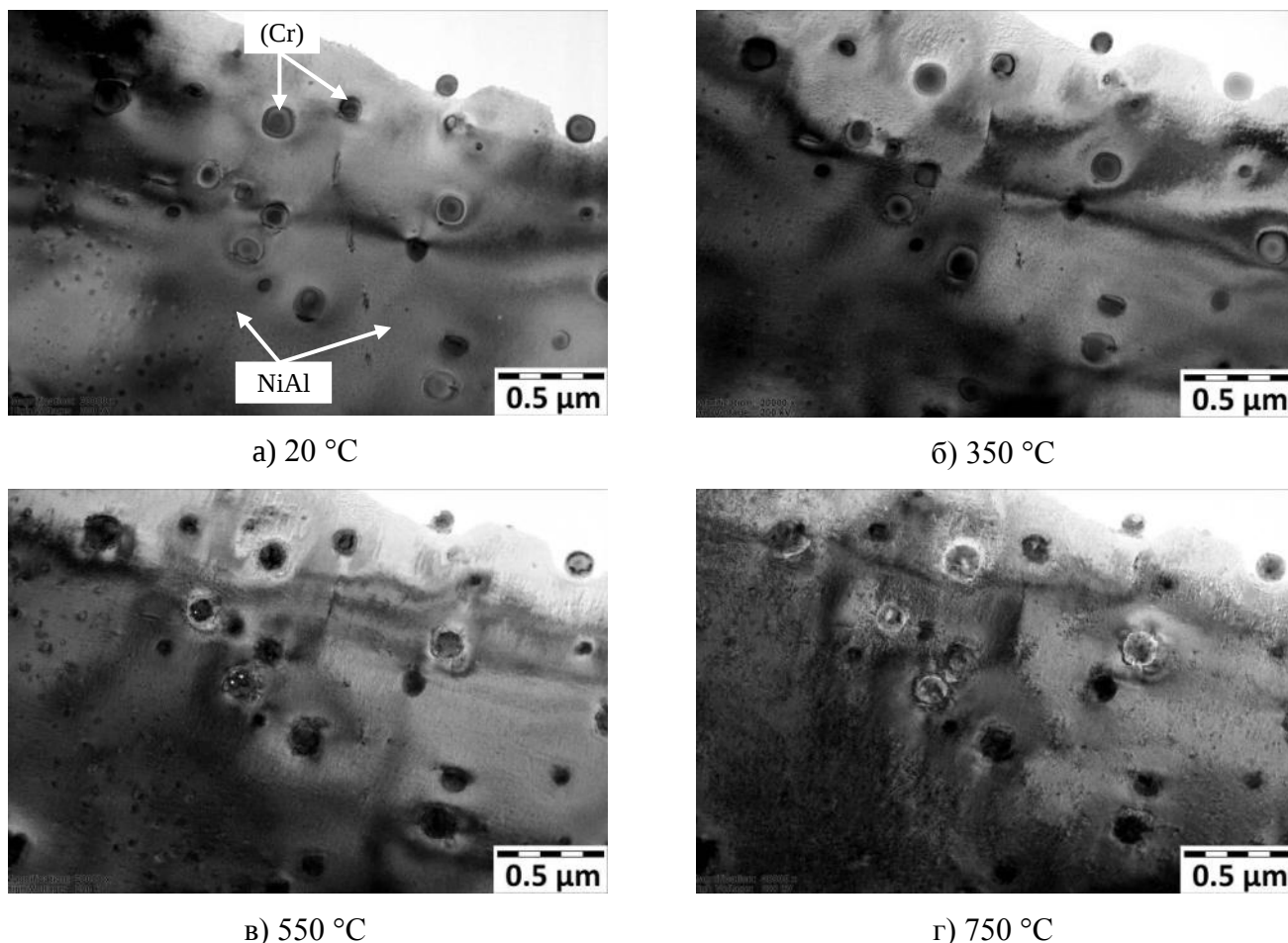
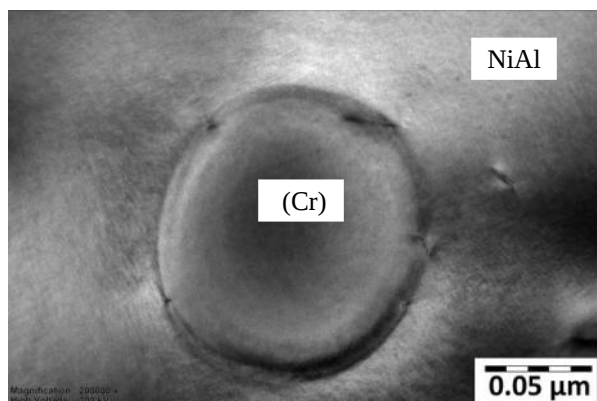


Рисунок 75 – Эволюция микроструктуры сплава ИП при выдержке в течение 25 мин на температурах 20 (а), 350 (б), 550 (в) и 750 °C (г) в колонне ПЭМ

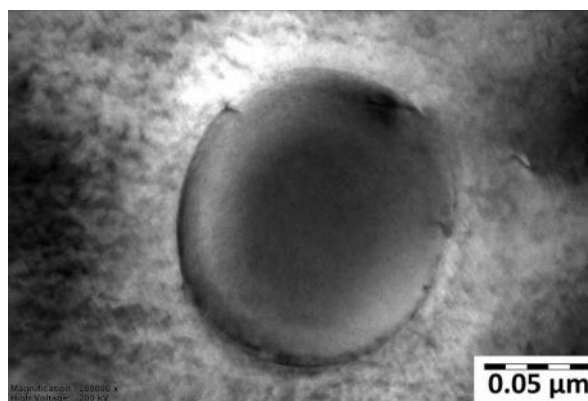
Следует отметить, что для рассматриваемого сплава фрагментация выделений Cr наблюдается как для наноразмерных (рисунки 74 г, 76 г), так и для субмикронных выделений, что показано на рисунке 77 а на примере выделения размером 0,6 мкм. Характерный размер нанокристаллитов при фрагментации субмикронных частиц составляет 50-80 нм (рисунок 77 б).

При выдержке сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ на температуре выше 700 °C в интерметаллидной матрице наблюдаются зоны Генье-Престона (ГП) (рисунок 78), которые имеют типичную тонкопластинчатую (plate-like) форму с характерной длиной ~30 нм [173] (рисунок 78 г), равномерно распределенные в матрице NiAl. У исследуемого сплава зоны ГП оказались устойчивы в интервале температур 700-850 °C (рисунок 78 б, в), что свойственно для

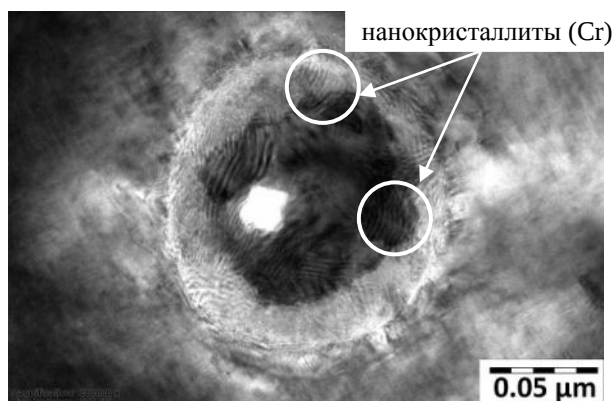
жаропрочных никелевых сплавов. Следует отметить, что при выдержке ниже 500 °С зоны ГП не наблюдались (рисунок 78 а). Таким образом, при термообработке старением интерметаллидного сплава с высоким содержанием хрома первоначально образуются зоны ГП, обогащенные Cr, которые в дальнейшем укрупняются с образованием наноразмерных или субмикронных выделений фазы Cr.



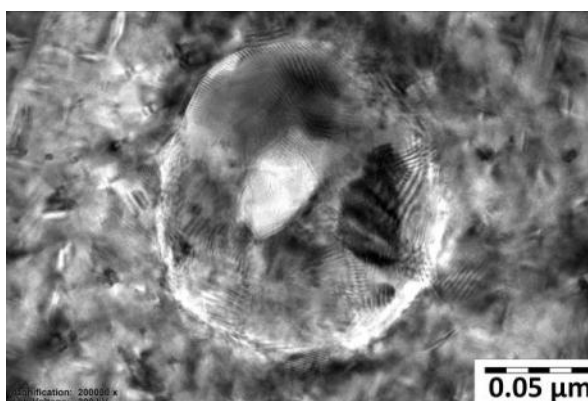
а) 20 °С



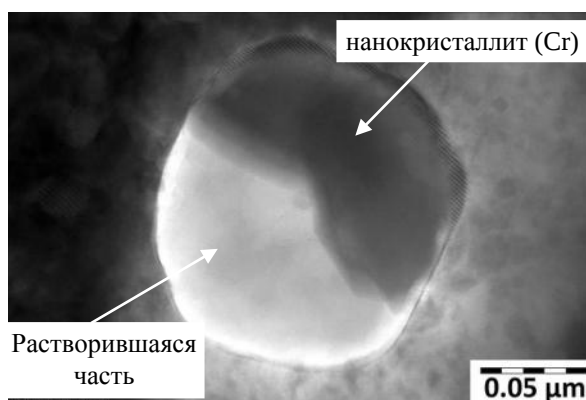
б) 350 °С



в) 550 °С

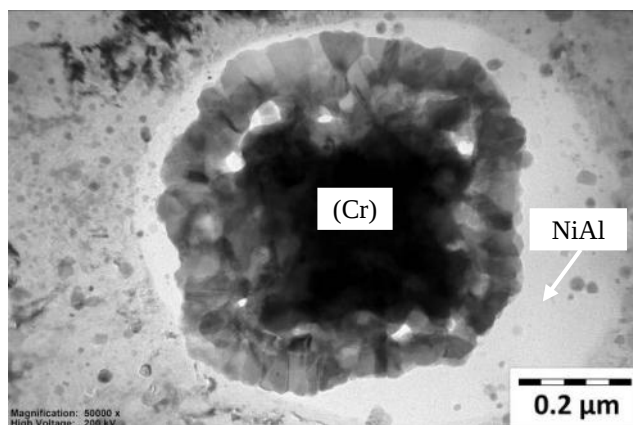


г) 750 °С

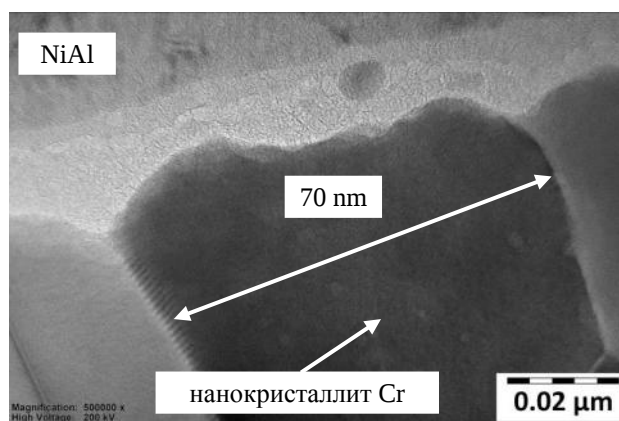


д) 850 °С

Рисунок 76– Структурные превращения внутри выделений Cr сплава ИП при выдержке в течение 25 мин на температурах 20 (а), 350 (б), 550 (в), 750 (г), 850 °С (д) в колонне ПЭМ

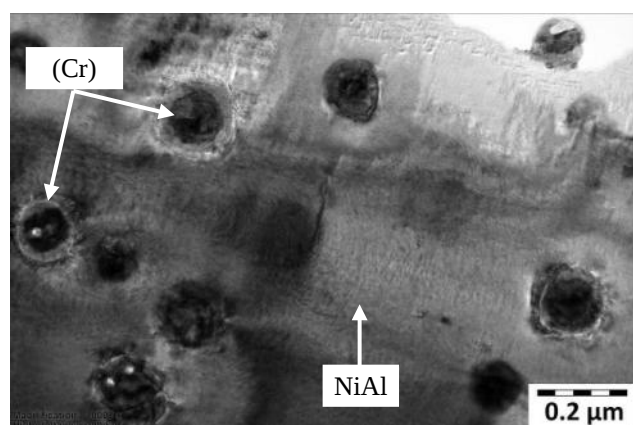


а)

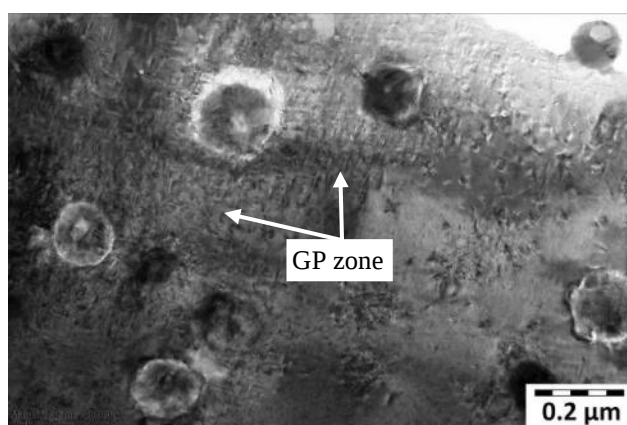


б)

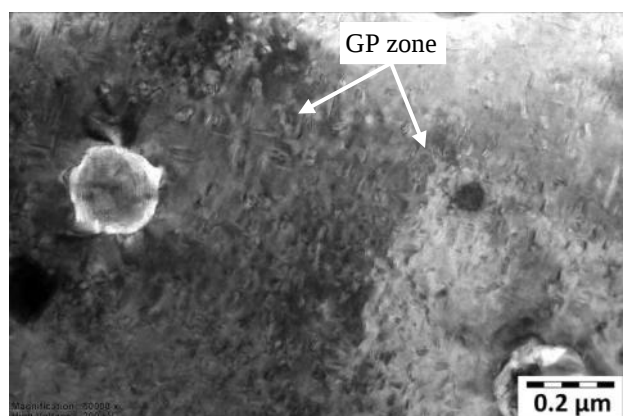
Рисунок 77 – Микроструктура при 700 °С субмикронного выделения на основе хрома в сплаве в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$, полученного по технологии СВС- литья (ПЭМ)



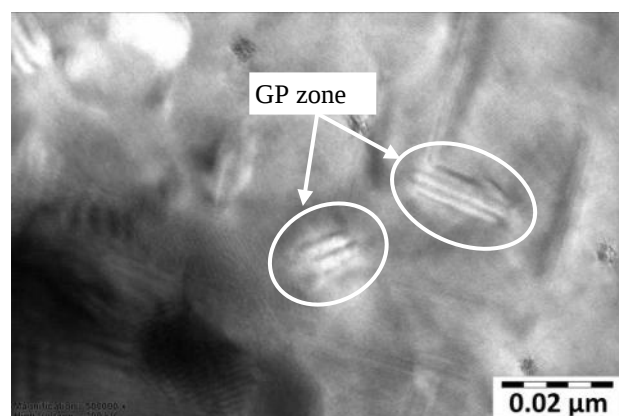
а) 500 °С



б) 700 °С



в) 850 °С



г) 850 °С

Рисунок 78 – Формирование зон Гинье-Престона в сплаве после ИП при выдержке в течение 25 мин при температурах 500 (а), 700 (б), 850 (в,г) в колонне ПЭМ

Кроме исследований структурных превращений происходящих в сплаве $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ в процессе ИП и термической обработки, была изучена эволюция свойств сплава после ИП. На рисунках 79 и 80 представлены результаты сравнительных испытаний на жаростойкость при температуре 1100 °С в течение 30 часов для образцов из СВС- полуфабриката и отливки после ИП.

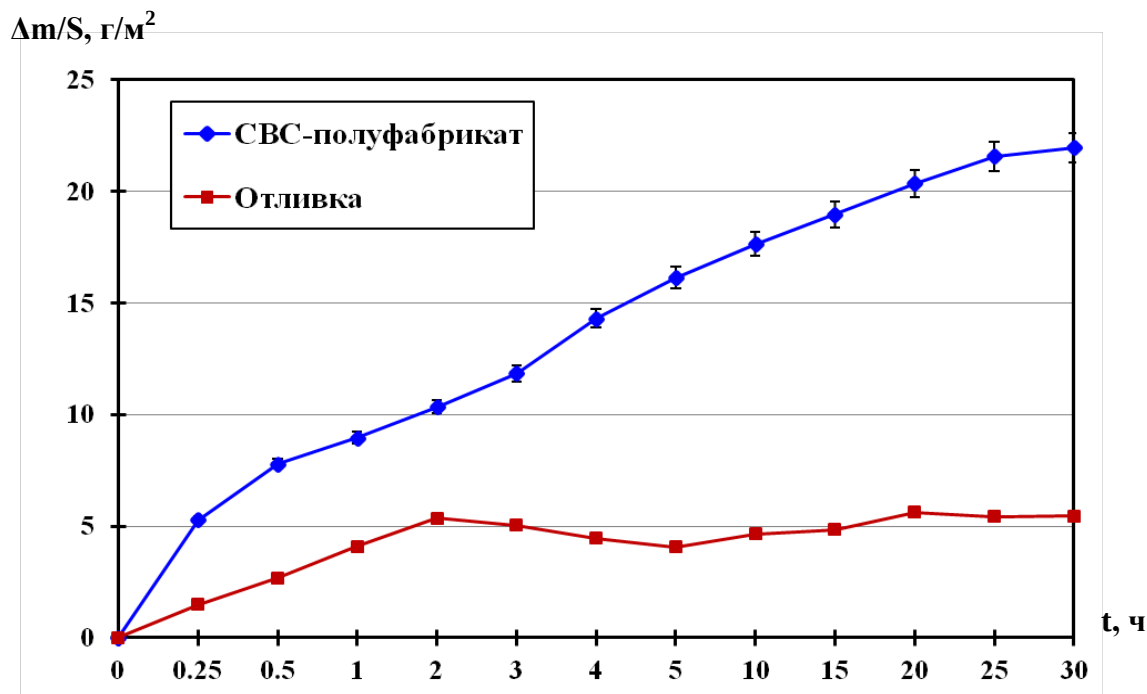


Рисунок 79 – Зависимость изменения массы сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ от продолжительности окисления

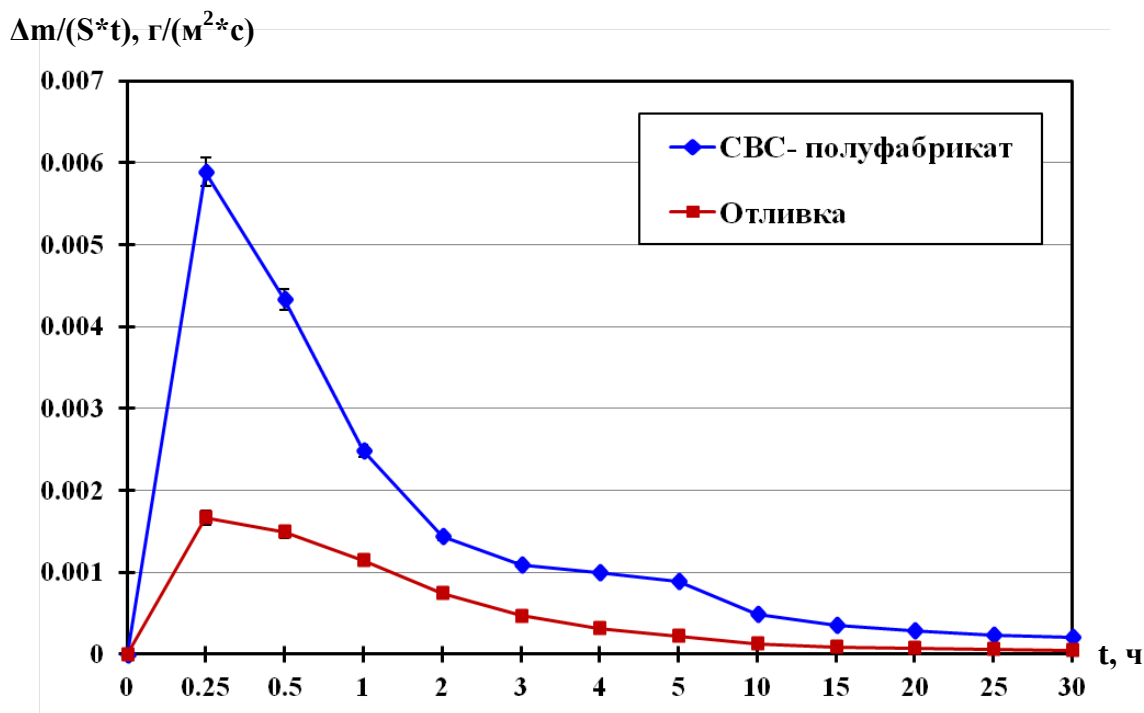


Рисунок 80 – Зависимость изменения скорости окисления сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ от продолжительности окисления

Из представленных графиков видно, что зависимости удельного привеса от времени имеют параболический характер, а формирование защитной оксидной пленки происходит в течение первых 25-30 минут, после чего скорость окисления уменьшается. Окисление СВС-полуфабриката во всем исследуемом интервале времени происходит со значительно большей скоростью, чем материала после ИП. Так, удельная скорость окисления для сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после СВС- синтеза и ИП составляет $20 \times 10^{-5} \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{с})$ и $5 \times 10^{-5} \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{с})$ соответственно. Полученные данные свидетельствуют о значительном улучшении качества слитка после ИП. Кроме того, в интерпретации результатов следует учитывать меньший размер зерна СВС- полуфабриката, что также может способствовать ухудшению жаростойкости сплава

Прочностные свойства исследуемого сплава после ИП несколько ухудшились. Так, предел прочности на сжатие уменьшился с 2260 МПа (для СВС- полуфабриката) до 1710 МПа, что связано с существенным укрупнением структурных составляющих сплава из-за меньшей скорости кристаллизации расплава и скорости охлаждения отливки по сравнению с центробежным СВС-литием. Термообработка слабо влияет на предел прочности сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$, однако увеличивает участок пластической деформации (рисунок 81).

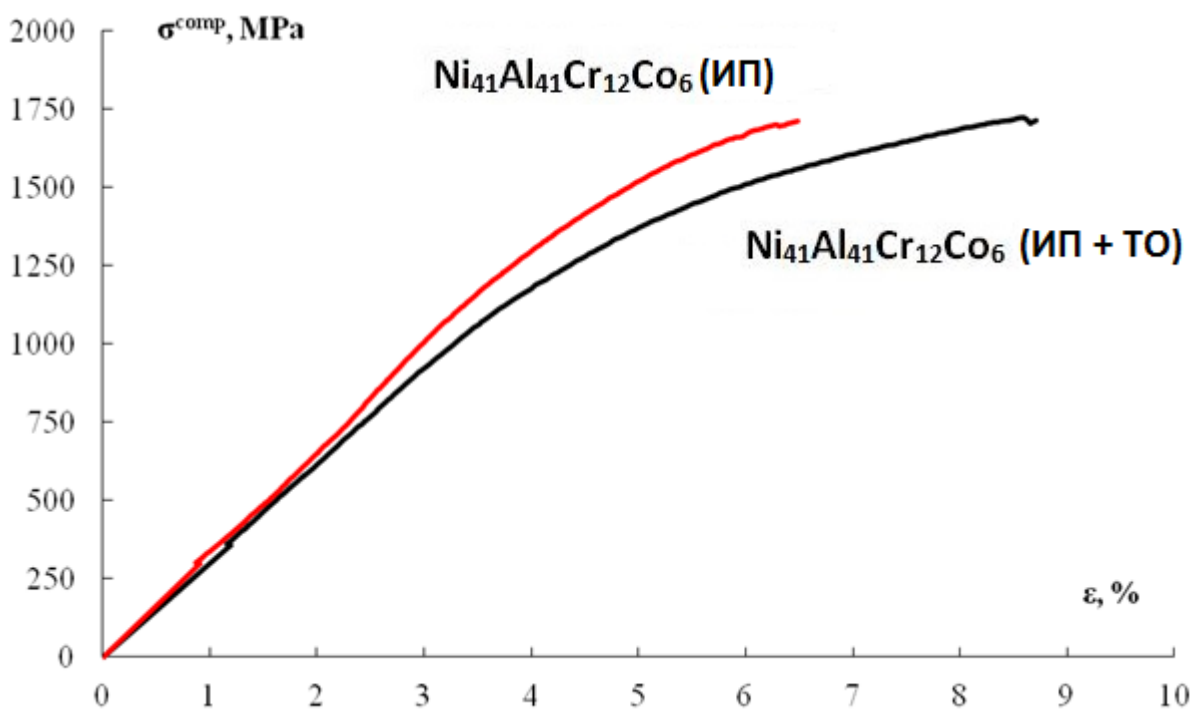


Рисунок 81 – Характерные кривые «напряжение-деформация» в процессе испытания на сжатие сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после ИП, до и после термообработки при 860 °С в течение 3 часов

Свойства при повышенной температуре изучали с использованием комплекса «Gleeble System 3800» производства компании DSI (США).

На рисунке 82 приведены дилатометрические кривые, полученные при скорости нагрева 2 °С/с, для образцов из сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после СВС- литья и ИП в условиях воздействия внешней сжимающей нагрузки, эквивалентной 100, 200 и 400 МПа.

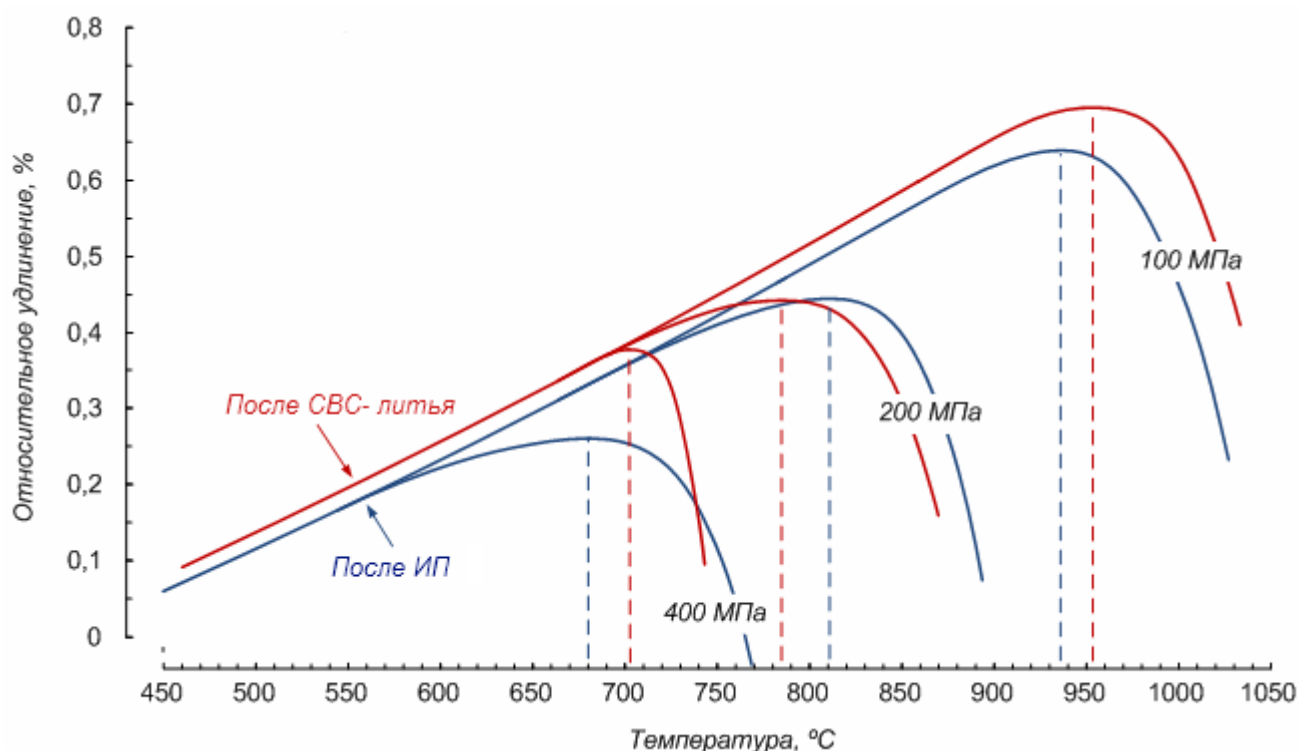


Рисунок 82 – Дилатометрические кривые нагрева сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ в условиях воздействия внешней сжимающей нагрузки

Из представленных зависимостей видно, что процесс пластической деформации исходного образца после СВС- литья начинается при более высоких температурах, по сравнению с образцом после ИП, что косвенно свидетельствует о более высокой пластичности последнего. Полученные данные позволили определить условный температурно-силовой предел жаропрочности сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ (рисунок 83), а именно, температурную область в которой реализуется пластическая деформация сплава под внешним силовым воздействием.

На рисунке 84 представлены диаграммы деформации сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после СВС- литья (рисунок 84 а) и после ИП (рисунок 84 б) при высокотемпературных испытаниях на сжатие. Для всех исследуемых образцов в интервале температур 800-1100 °С на деформационных кривых характерно наличие участка упругой и пластической деформации. Деформационное поведение исследуемых образцов при высокотемпературном воздействии качественно не отличается. Однако абсолютные значения истинных напряжений в материале, обеспечивающих заданную степень деформации, различны. В соответствии с принятыми представлениями теории прочности с ростом

температуры интенсифицируется течение дислокаций в материале, что приводит к закономерному снижению нагрузки, при которой осуществляется переход от упругой к пластической деформации.

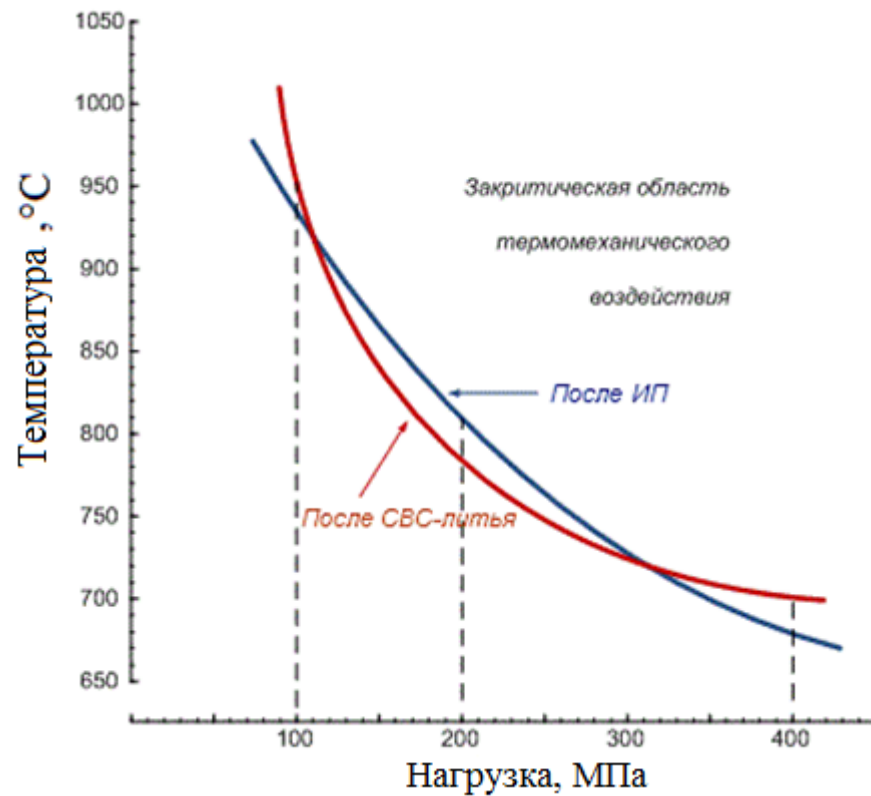


Рисунок 83 – Сравнение условных температурно-силовых пределов сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$

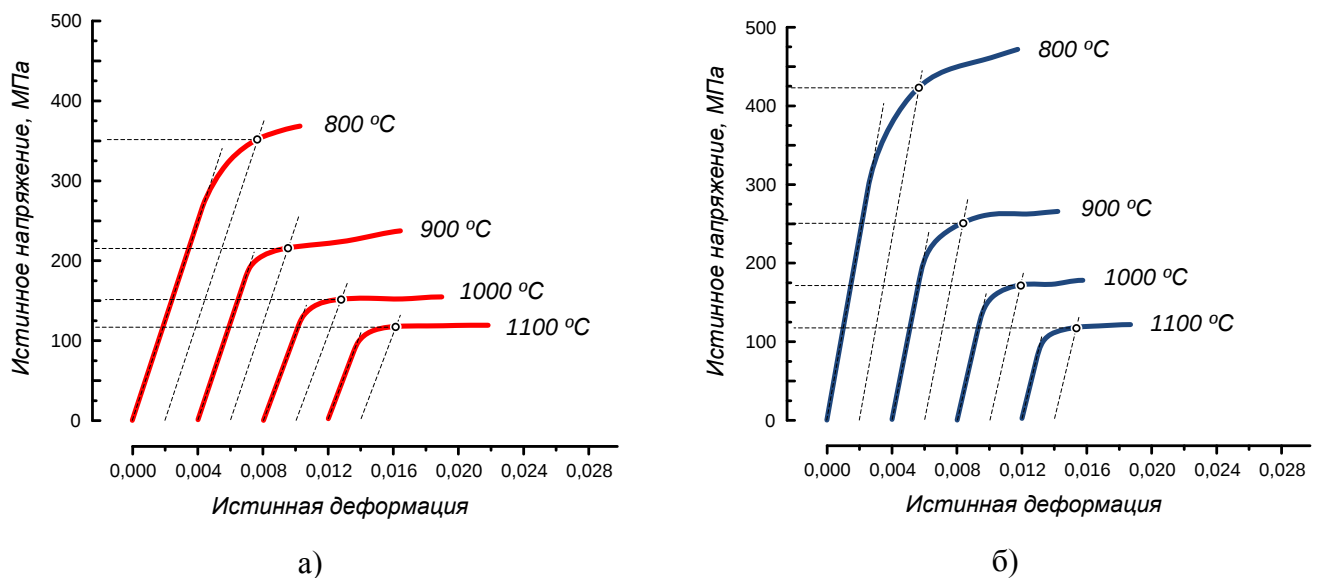


Рисунок 84 – Диаграммы деформации сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после СВС- литья (а) и ИП (б) при сжатии в диапазоне температур 800-1100 °С

На деформационных кривых (рисунок 84) отмечены точки, соответствующие условному пределу текучести (остаточная деформация – 0,2 %) сплава при каждой температуре. Температурные зависимости условного предела прочности исследуемых образцов сплава после СВС- литья и ИП представлены на рисунке 85.

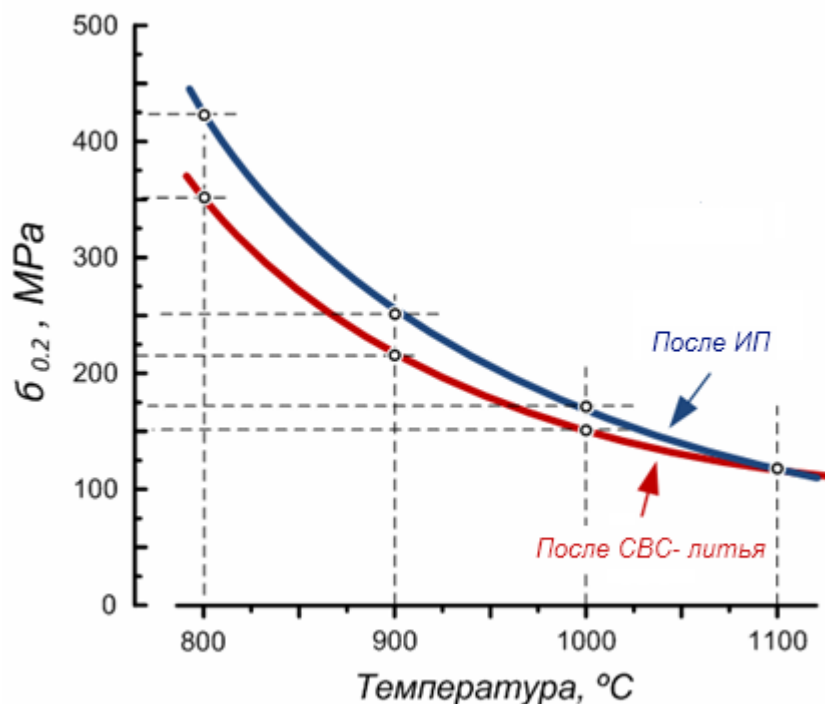


Рисунок 85 – Температурные зависимости условного предела текучести для образцов сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после СВС- литья и после ИП

Как и следовало ожидать, с ростом температуры происходит монотонное снижение значений $\sigma_{0.2}$. В интервале температур 800-1000 °C условный предел текучести образца из сплава после ИП на 25-75 МПа выше по сравнению с СВС- литым образцом. По-видимому, данный эффект обусловлен структурными различиями. Дендритные зерна NiAl в СВС- образце, полученном в неравновесных условиях кристаллизации, сильно пересыщены хромом, который после ИП выделяется по границам зерен, увеличивая объемную долю твердого раствора на основе Cr в междендритном пространстве, повышая прочностные свойства.

Для определения температурной зависимости скорости ползучести ($\Delta\epsilon/\Delta t$) испытания проводили при фиксированной нагрузке 200 МПа, записывая в реальном времени диаграмму ползучести при трёх значениях температуры (вблизи точки перехода от упругой к пластической деформации). Скорость ползучести определялась по углу наклона линейной зависимости истинной деформации от времени ($\text{tg}\alpha$). Характерная диаграмма ползучести при температуре

850 °C для СВС- литого образца сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ приведена на рисунке 86, а температурные зависимости скорости ползучести для обоих исследуемых образцов представлены на рисунке 87.

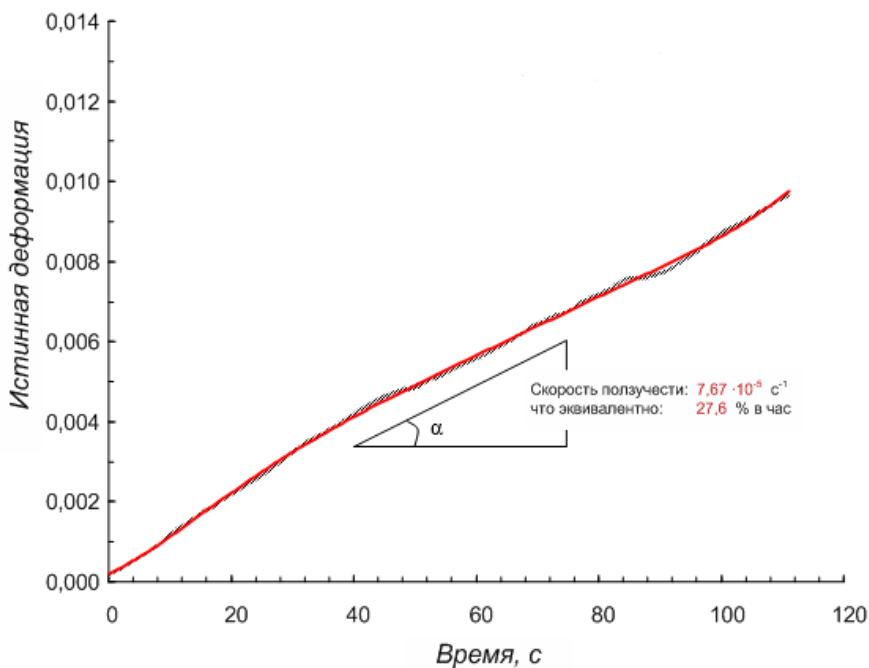


Рисунок 86 – Диаграмма ползучести для СВС- литого образца: температура – 850 °C, нагрузка – 200 МПа.

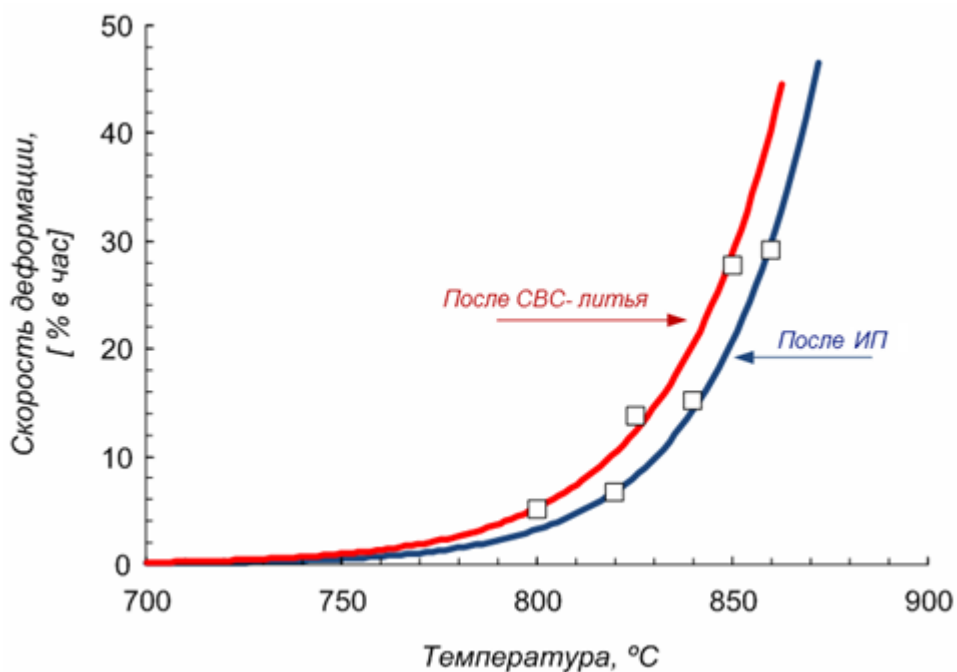


Рисунок 87 – Температурные зависимости скорости ползучести для образцов сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ в условиях внешней нагрузки 200 МПа

С увеличением температуры скорость деформации образцов сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ растет по экспоненциальному закону. Для образца после СВС- литья скорость деформации при нагреве в интервале температур 25-800 °С увеличивается до 5 % в час, а при нагреве с 800 до 850 °С ползучесть возрастает более, чем в 5 раз (с 5,0 до 27,6 % в час). Для образца после ИП зависимость имеет аналогичный характер.

Температурные зависимости ползучести исследованных образцов из сплавов после СВС- литья и после ИП описываются регрессионными уравнениями (8) и (9), соответственно:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \tau} = 7 \times 10^{-12} \times e^{0.0342T} \quad (8)$$

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta \tau} = 5 \times 10^{-13} \times e^{0.0369T} \quad (9)$$

Для определения пластических свойств были проведены испытания на глубокую осадку, при которых максимальное заданное значение истинной деформации ε составляло 0.7, что соответствовало обжатию образцов в 2 раза. Испытания проводились при скорости нагружения $0,01 \text{ с}^{-1}$ при температуре 750 °С. На рисунке 88 представлены диаграммы деформации исследуемых образцов сплава после СВС- литья (рисунок 88 а) и после ИП (рисунок 88 б).

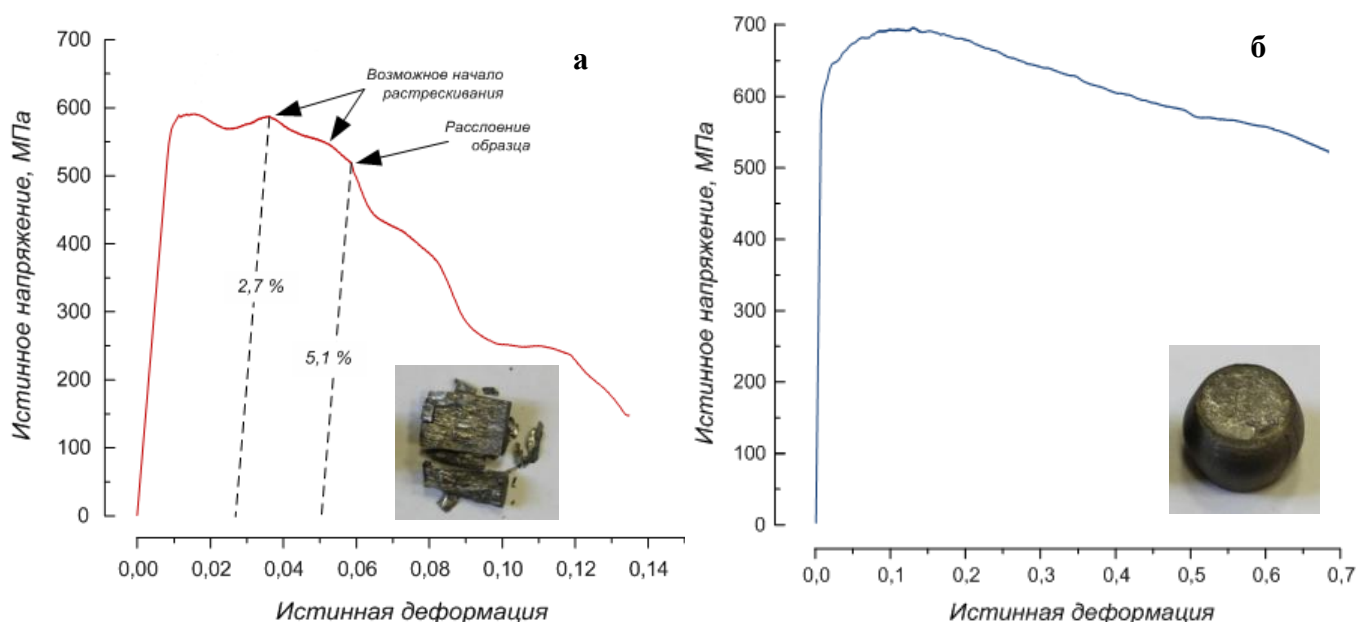


Рисунок 88 – Диаграммы деформации образцов сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ после СВС- литья (а) и после (б) ИП при глубокой осадке.

В ходе накопления деформации образцом из сплава после СВС- литья наблюдалось его растрескивание уже при малых деформациях (2,7 %), что привело к частичному разрушению (расслоению) при достижении истинной деформации 5,1 %. Образец сплава после ИП, напротив, был продеформирован полностью на заданную величину ($\epsilon = 0,7$), т.е. в нем удалось реализовать накопление пластической деформации. При этом он приобрел бочковидную форму, традиционную при данном виде испытаний для пластичных материалов (рисунок 88 б).

Таким образом, полученные результаты определения термомеханических свойств сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ позволили сделать вывод о том, что образец после ИП обладает меньшей высокотемпературной ползучестью, а, следовательно, большей жаропрочностью по сравнению с образцом после СВС- литья. Полученные экспериментальные данные можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, сплав после ИП обладает более крупным зерном, а значит и большим сопротивлением диффузионной ползучести Кобла (зернограничная диффузия), которая вносит существенный вклад в деформацию при $T_{\text{исп.}} > 0,4 T_{\text{пл}}$ [174]. Во-вторых, увеличение стойкости к высокотемпературной ползучести в сплаве после ИП может быть обусловлено более равномерным распределением по границам зерен фазы на основе гафния, что увеличивает когезионную прочность границы зерна. Пониженное содержание газовых примесей в образце после ИП также способствует увеличению жаропрочности.

По результатам исследования процессов центробежной СВС- металлургии и последующего индукционного переплава было разработано ноу-хау на состав и способ получения электродов из жаропрочного сплава на основе алюминидов никеля для плазменного центробежного распыления гранул правильной сферической формы и регламентированной зернистости для использования в аддитивных 3d-технологиях (Приложение А).

ГЛАВА 5. ПЛАЗМЕННОЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ПРУТКОВЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NiAl

С целью интерпретации результатов параметрических исследований, устанавливающих взаимосвязь между технологическими параметрами процесса центробежного распыления электродов из ЖМ и составом, структурой и размером гранул, целесообразно рассмотреть некоторые теоретические закономерности образования гранул при оплавлении торца быстровращающегося электрода.

Основными стадиями формирования гранулы в процессе ПЦР являются [137]:

- плавление торца вращающегося электрода под воздействием плазмы;
- формирование капли расплава на торце электрода и ее последующий отрыв под действием центробежных сил;
- охлаждение капли в полете в среде инертного газа;
- кристаллизация гранулы.

По результатам теплотехнических и гидродинамических расчетов, проведенных в работе [137], температура на поверхности жидкой пленки металла в кратере распыления быстровращающейся заготовки превышает температуру ликвидуса сплава всего на 8–14 °С. При этом толщина пленки в зависимости от частоты вращения заготовки (в пределах 3000–10000 об/мин) изменяется в интервале 20–50 мкм. Однако практические данные свидетельствуют о том, что при указанных условиях образуются гранулы размером от 200 до 1000 мкм, и температура перегрева расплава составляет 70–100 °С. Следовательно, пленка расплава на торце вращающейся заготовки не является определяющей в процессе формирования гранулы.

Наблюдения при малых скоростях вращения заготовки показали, что распыление расплава идет с возникновением на периферии торца жидкого венца, выходящего за пределы диаметра заготовки. На основании расчетов толщина венца близка к диаметру образующихся в этих условиях гранул. Теплотехническим расчетом установлено, что перегрев металла в венце составляет около 70 °С, что близко к действительности. Таким образом, образование гранул происходит не с поверхности кратера распыления вращающейся заготовки, а с венца периферии торца заготовки.

Механизм образования капли из расплавленного венца вращающейся заготовки, установленный скоростной фото- и видеосъемкой, представлен на рисунке 89 [137]. При оплавлении торца быстровращающейся заготовки появляется тонкая пленка толщиной 20-50 мкм (расчеты проведены для заготовки диаметром 50-75 мм и частоты вращения в пределах 3000-10000 об. мин), перемещающаяся под действием центробежных сил по спиралеобразным кривым к периферии торца. На периферии происходит формирование венца (рисунок 89 а) и накопление

массы расплава, удерживаемой на заготовке силами поверхностного натяжения. Под влиянием внешних возмущений (в частности вибрации электрода) формируются сферические головки (рисунок 89 б). По мере перетекания расплава в сферическую головку увеличивается ее масса, а, следовательно, и центробежная сила, стремящаяся оторвать сферические головки. Когда центробежная сила достигает критического значения, происходит отрыв головки и формирование капли (рисунок 89 в).

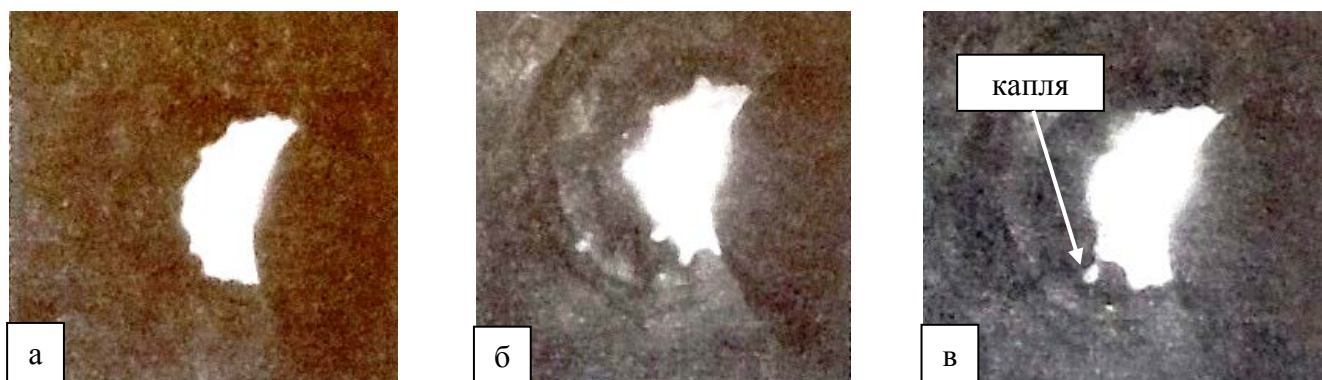


Рисунок 89– Последовательность каплеобразования при центробежном распылении твердой заготовки: а – образование венца; б – образование сферических головок; в – образование капли

Следует отметить, что сила поверхностного натяжения расплавов обычно на несколько порядков превосходит поверхностное натяжение обычных жидкостей (например, для воды поверхностное натяжение при 20 °С составляет 73 мН/м, для расплава Ni при температуре 1500 °С поверхностное натяжение составляет 1750 мН/м), поэтому при распылении расплавов не создается тонкая длинная перемычка между каплей и венцом, которая в обычных жидкостях (спирты, водные растворы и т.п.) разрушается на капли-спутники. В случае распыления металлов и их сплавов короткая перемычка под влиянием сил поверхностного натяжения втягивается в венец. Оторвавшаяся капля под действием сил поверхностного натяжения принимает сферическую форму и затем кристаллизуется.

Предложенный механизм формирования капли позволяет вычислить диаметр капли исходя из баланса сил при ее образовании [137, 175]:

- центробежная сила:

$$F_u = \frac{\pi d^3}{6} \rho \omega \frac{D}{2} \quad (10)$$

- сила поверхностного натяжения:

$$F_\sigma = \sigma \pi d_1 \quad (11)$$

где d – диаметр капли;
 σ – поверхностное натяжение расплава;
 ρ – плотность расплава;
 ω – угловая скорость вращения заготовки;
 D – диаметр заготовки;
 d_1 – диаметр перемычки в момент превышения центробежной силы сил поверхностного натяжения.

Диаметр перемычки d_1 может быть выражен в долях диаметра капли d (12):

$$d_1 = \eta d \quad (12)$$

где η – коэффициент отрыва, по экспериментальным данным равный 0,8-1,0.

Из условия равенства сил (10) и (11) формула для расчета диаметра гранул запишется в следующем виде:

$$d = \frac{2\sqrt{3\eta}}{\omega} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho D}} \quad (13).$$

Анализ уравнения (13) позволяет сделать вывод, при фиксированном диаметре электрода размер гранулы главным образом зависит частоты вращения электрода. Результаты работы [137] показали удовлетворительную согласуемость расчетных и экспериментальных данных при распылении никелевых сплавов. Однако стоит отметить, что с увеличением частоты вращения заготовки увеличивается скорость распыления, что связано с ускорением движения пленки расплава от кратера распыления к периферии заготовки и более быстрым обнажением нерасплавленной части заготовки.

Следующим параметром, влияющим на дисперсность гранул и скорость распыления, является температура плазменной струи (мощность плазмотрона). На этот параметр можно влиять либо изменением силы тока плазменной дуги, либо за счет изменения состава плазмообразующей смеси (в установках УЦР используется смесь Ag и He). С ростом температуры плазменной струи увеличивается температура расплава и, соответственно, снижается величина поверхностного натяжения (σ) и плотность расплава (ρ). Несмотря на то, что данные величины стоят по разные стороны дроби в формуле (13), влияние изменения поверхностного натяжения является первостепенным, так как при повышении температуры, σ уменьшается в значительно большей степени, чем ρ . Теоретически данный эффект должен способствовать уменьшению размера получаемых гранул.

Процесс ПЦР также можно описать с применением метода энергетического баланса [176]. В процессе распыления происходит преобразование части механической энергии (E), сообщаемой расплаву при вращении, в свободную энергию поверхности образующихся металлических капель, которая равна работе против сил поверхностного натяжения расплава, что можно записать уравнением (14):

$$\eta E = \sigma S \quad (14)$$

где σ – поверхностное натяжение расплава;

S – величина образовавшейся поверхности;

$\eta < 1$ – имеет смысл коэффициента полезного действия при преобразовании энергии в процессе гранулирования.

Тогда выражение для среднего диаметра гранул, полученное с применением метода энергетического баланса будет иметь следующий вид:

$$d = \frac{2\sigma}{\eta \omega^2 R^2 \rho_m} \quad (15)$$

где σ – поверхностное натяжение расплава;

ρ_m – плотность распыляемого материала;

ω – угловая скорость вращения заготовки;

R – радиус заготовки;

η – коэффициента полезного действия, $0 < \eta < 1$.

Как и для уравнения (13), основным технологическим параметром, от которого зависит крупность получаемых гранул, является угловая скорость вращения электрода ω . Температура (мощность) плазменной струи не входит в уравнение (15) в прямом виде, однако за счет перегрева расплава оказывает влияние на плотность ρ и величину поверхностного натяжения расплава σ , как и в случае с уравнением (13).

Таким образом, основными технологическими параметрами, влияющими на размер гранул получаемых методом ПЦР расходуемой заготовки, являются частота вращения электрода и мощностью плазматрона. При этом стоит учитывать, что влияние параметра мощности плазматрона оказывается меньшим по сравнению с частотой вращения заготовки, что следует из формул (13) и (15).

5.1 Исследование процесса центробежного распыления заготовок из сплава F-10H-3

Самой чувствительной к изменению параметров процесса распыления характеристикой порошковых материалов является размер получаемых частиц. Поэтому гранулометрический состав порошков, полученных при разных режимах распыления, исследовался в первую очередь. Исследование процесса ПЦР проводилось на цилиндрических заготовках из сплава F-10H-3, модифицированного оксидом циркония.

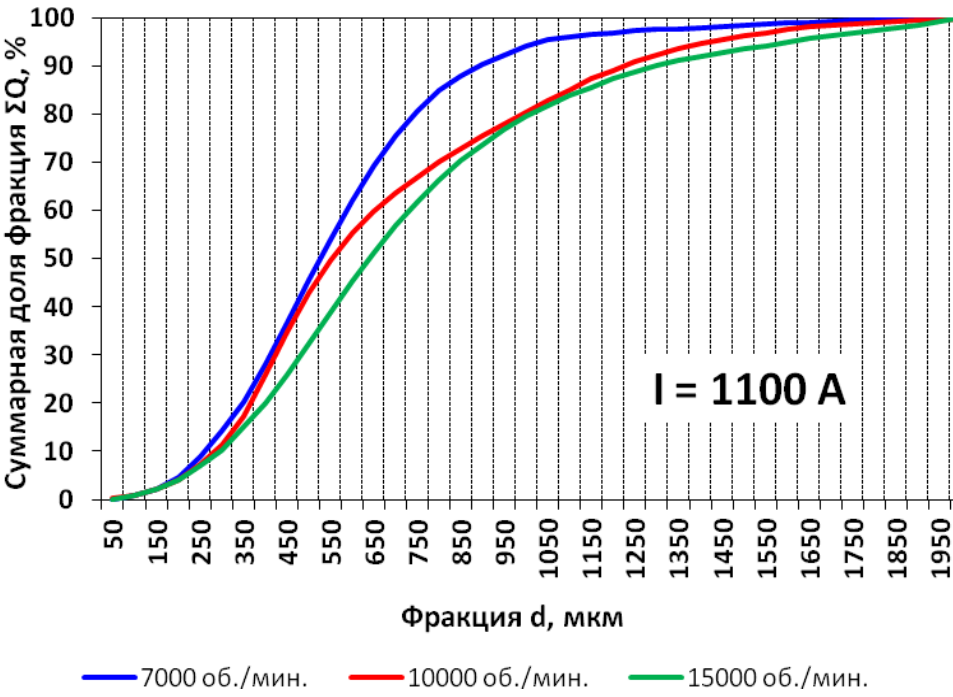
На рисунке 90 приведены совмещенные кумулятивные кривые фракционного состава порошков из сплава F-10H-3, полученных при различных частотах распыления заготовки и силе тока на плазмотроне 1100 А и 1300 А. Полученные данные несколько противоречат приведенным выше теоретическим моделям распыления. Так, увеличение частоты вращения электрода приводит к уменьшению угла наклона кумулятивных кривых, что свидетельствует об увеличении доли крупных фракций. Из данных, представленных на рисунке 90, можно заключить, что увеличение силы тока на дуге плазмотрона с 1100 до 1300 А несущественно влияет на кривые гранулометрического состава. Гранулометрические кривые при аналогичных частотах вращения заготовки имеют схожий вид. При этом наблюдается некоторое дополнительное укрупнение получаемого порошкового материала при увеличении силы тока до 1300 А.

Как видно из рисунка 91, для сплава F-10H-3 средний размер частиц после распыления слабо увеличивается с ростом частоты вращения электрода. При токе распыления $I=1100$ А зависимость среднего размера от частоты вращения описывается регрессионным уравнением $D[4;3] = 0,0193n + 407$, а при токе $I=1300$ А - уравнением $D[4;3] = 0,0084n + 541$. Следует отметить, что полученные зависимости достаточно необычны, поскольку согласно уравнению (13), с ростом скорости вращения, средний размер получаемых частиц должен уменьшаться.

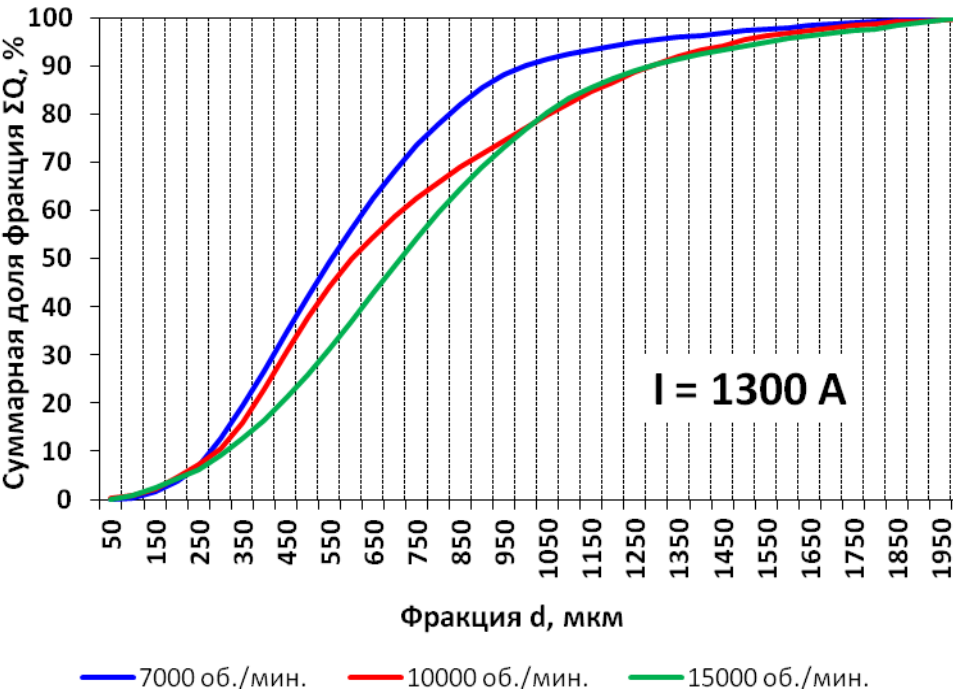
Стоит отметить, что полученные данные не являются типичными для процесса ПЦР и не соответствуют теоретическим и практическим результатам распыления никелевых и титановых сплавов, полученных в работах [133, 137-138, 175-176]. Внешний вид торца расходуемой заготовки из сплава F-10H-3, представленный на рисунке 92, свидетельствует о том, что процесс плавления и распыления происходил неравномерно. Так, торец не имеет гладкой литой поверхности и практически не имеет углубления. Воронкообразное углубление является характерным признаком удовлетворительного протекания процесса ПЦР.

Для выявления причин неправильного протекания процесса были проведены комплексные структурные исследования порошковых материалов из сплава F-10H-3. Из рисунка 93, на котором представлена макроструктура крупной фракции полученного порошка, можно заключить условия формирования капли на торце вращающегося электрода из сплава F-10H-3 были затруднены, что может быть связано со сложной композитной структурой сплава и существенной разницей в

температурах плавления его основных структурных составляющих. Порошок содержит высокую долю несферичных кусковых частиц.



а)



б)

Рисунок 90 – Кумулятивные кривые фракционного состава порошков из сплава F-10H-3, полученных по различным режимам распыления

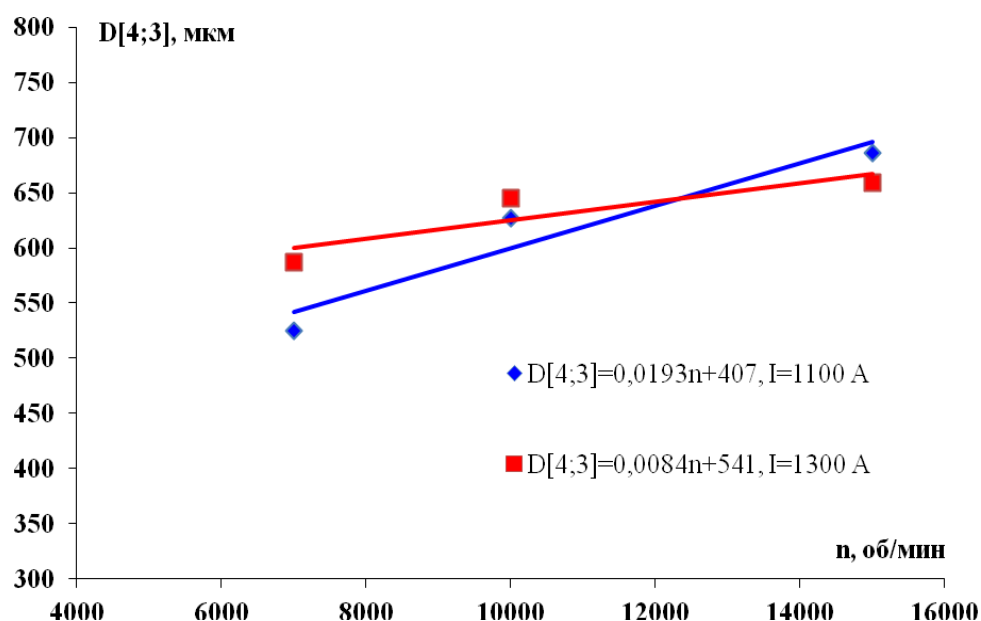


Рисунок 91 – Зависимость среднего размера получаемых порошков из сплава F-10H-3 от режимов распыления заготовок



Рисунок 92 – Внешний вид торца расходуемой заготовки из сплава F-10H-3 после распыления

Предположительно, в процессе распыления электродов из сплава F-10H-3, в результате эвтектического взаимодействия фаз $Ni_{20}Al_3B_6$ с $NiAl$ первоначально происходило расплавление межзеренной прослойки, ее вязкость резко понижалась, в то время как основная часть зерен и тугоплавких включений не успевала расплавиться. Под действием центробежных сил происходил отрыв зерен по межзеренной прослойке, в результате чего в полученных порошках присутствует

большое количество несферичных частиц достаточно крупного размера. При этом расплавленная часть материала закристаллизовывалась в виде сферичных или около сферичных гранул. Данное предположение хорошо согласуется с результатами гранулометрических анализов, полученных в ходе параметрических исследований.

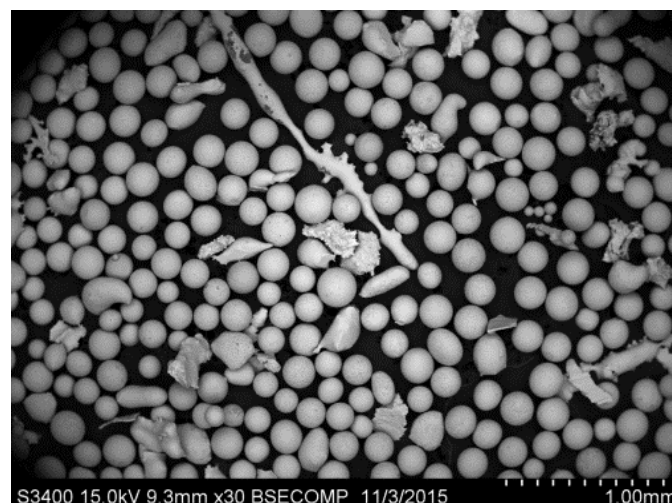


Рисунок 93 – Макроструктура крупной фракции порошка из сплава F-10H-3, полученного при $I = 1100 \text{ A}$, $n = 10000 \text{ об./мин.}$

На рисунке 94 представлены фотографии (СЭМ), отражающие морфологию частиц основных фракций порошков, полученных при частоте вращения 10000 об./мин. и силе тока дуги 1100 А и 1300 А, соответственно. Как в крупных ($> 250 \text{ мкм}$), так и в мелких ($< 250 \text{ мкм}$) фракциях можно выделить несколько разновидностей частиц: сферические гранулы, чешуйки и оплавленные порошковые частицы неправильной формы (зерна электрода, не подвергнутые полному расплавлению). Следует отметить, что аналогичная картина наблюдается в порошках, полученных при всех исследованных технологических режимах распыления заготовок из сплава F-10H-3. Используя современные методы отсева и сепарации (электростатическая или газодинамическая сепарация и др.), сферические гранулы возможно отделить от кусковой фракции, однако применительно к данным материалам выход годного будет невелик (4-6 % фракции 100-250 мкм). На рисунке 95 приведена выборка из сферичных порошков обеих фракций.



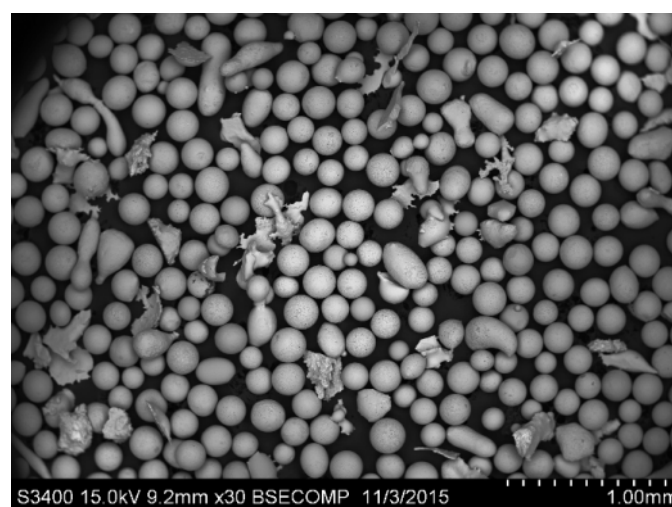
а) > 250 мкм



б) < 250 мкм



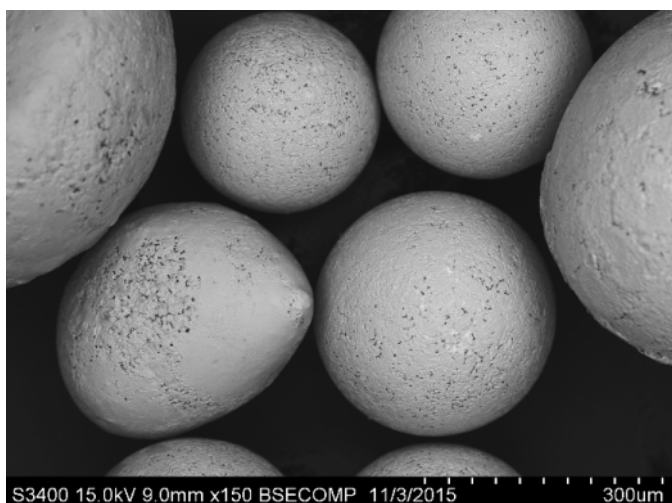
в) > 250 мкм



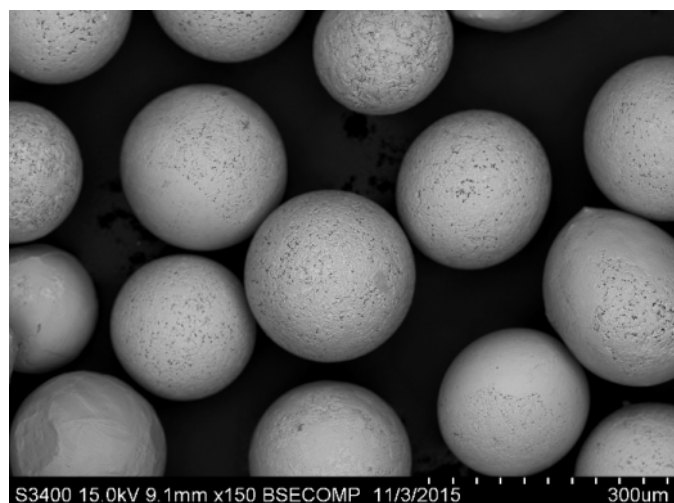
г) < 250 мкм

Рисунок 94 – Морфология основных фракций порошков, полученных из заготовок сплава F-10H-3 при частоте вращения электрода 10000 об./мин. и силе тока 1100 А (а,б) и 1300 А (в,г)

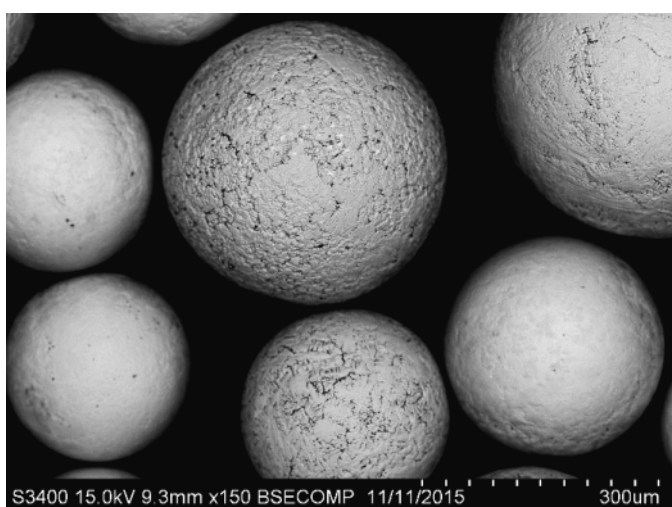
Помимо гранулометрического состава и морфологии, существенной характеристикой гранул, полученных методом ПЦР, является их структура. Однако структура гранул в первую очередь зависит от скоростей охлаждения материала, которые лимитируются размером получаемой гранулы и составом газовой среды, в которой происходит кристаллизация капель расплава. Таким образом, данная характеристика лишь косвенно зависит от параметров распыления электрода (частоты вращения электрода и мощности плазмотрона). Поэтому в рамках настоящих исследований в первую очередь определяли влияние размера гранулы на ее микроструктуру. Для этого гранулы различного фракционного состава исследовали методом СЭМ. Исследовалась как микроструктура поверхности гранулы (в состоянии свободной насыпки), так и внутренняя структура (шлиф гранул).



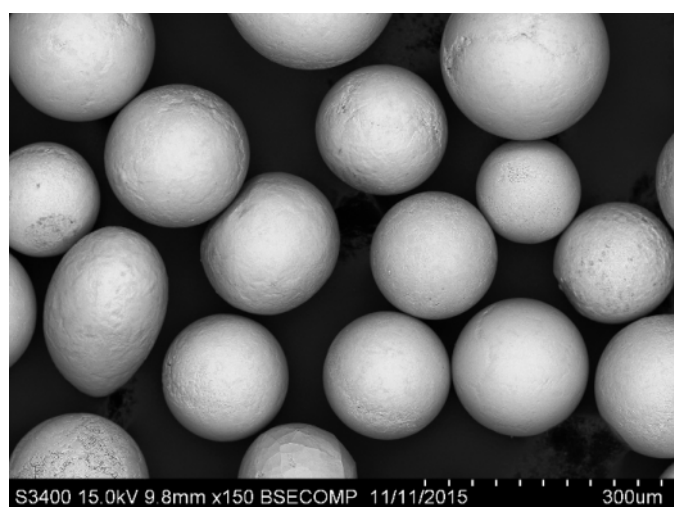
а) > 250 мкм



б) < 250 мкм



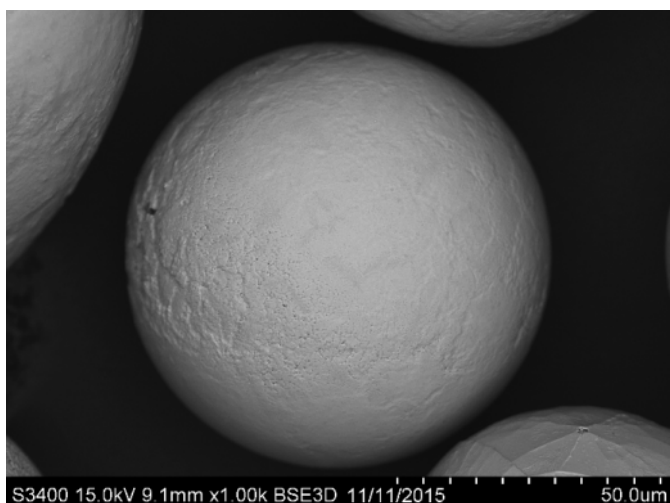
в) > 250 мкм



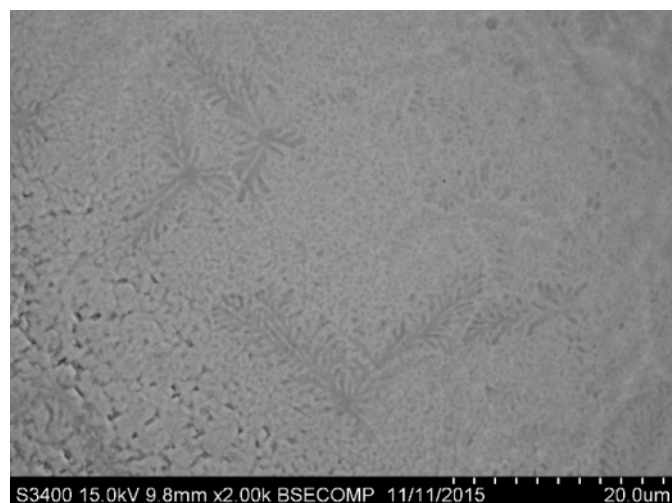
г) < 250 мкм

Рисунок 95 – Выборка из порошков сферичной и околосферичной формы, полученных из сплава F-10H-3 при частоте вращения электрода 10000 об./мин. и силе тока 1100 А (а,б) и 1300 А (в,г)

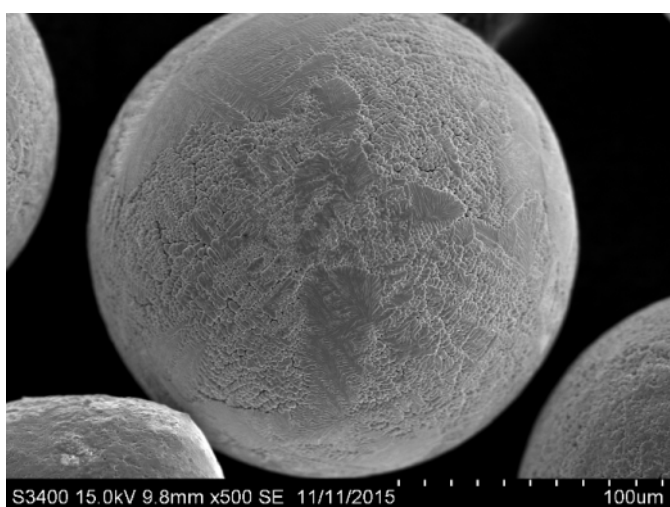
На рисунке 96 приведены типичные структуры сферичных гранул из трех основных фракций: < 100 мкм, 100-250 мкм и > 250 мкм. Под «типичными» подразумевается структуры, наиболее часто встречающиеся внутри одной фракции. Следует отметить, что структура любого типа может в ограниченных количествах встречаться в любой фракции. Из представленных на рисунке 96 данных можно сделать вывод, что с увеличением скорости охлаждения (уменьшение размера гранулы) наблюдается измельчение структурных составляющих гранулы. Так, в типичной структуре гранул фракции более 250 мкм зачастую наблюдаются крупные зерна, внутри которых можно выделить от 1 до 3-х дендритов с осью первого порядка свыше 40 мкм (рисунок 96 д,е). Дефекты, встречаемые в таких гранулах, как правило, отличаются крупными размерами, что демонстрирует рисунок 97.



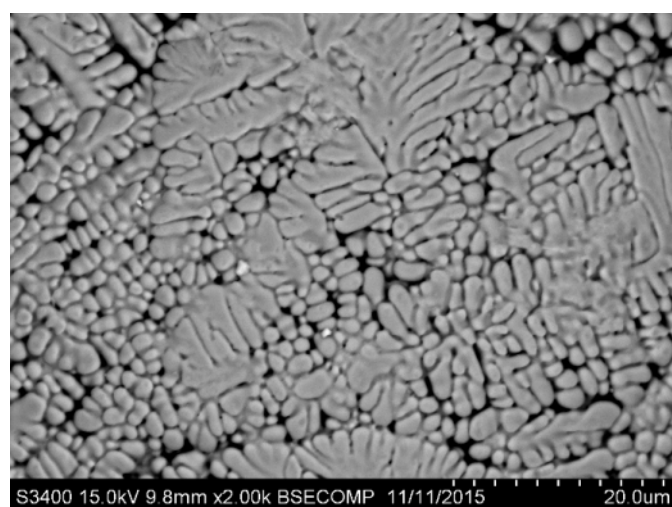
а) < 100 мкм (× 1000)



б) < 100 мкм (× 2000)



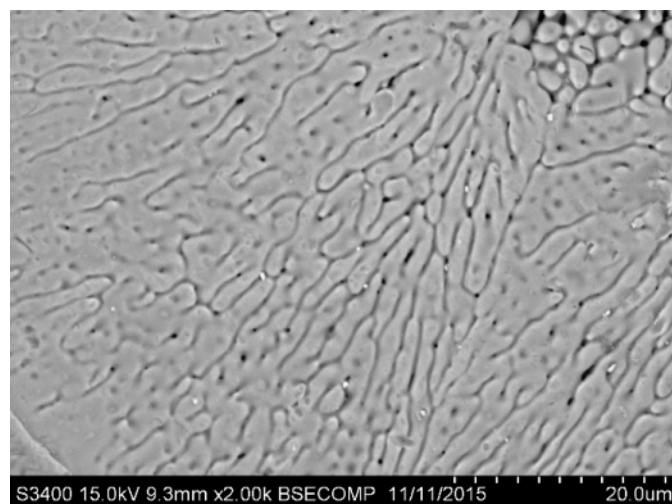
в) 100-250 мкм (× 500)



г) 100-250 мкм (× 2000)



д) > 250 мкм (× 500)



е) > 250 мкм (× 2000)

Рисунок 96 – Типичная микроструктура поверхности гранул из сплава F-10H-3 различной степени дисперсности (режим распыления I=1100 А; n=10000 об./мин.)

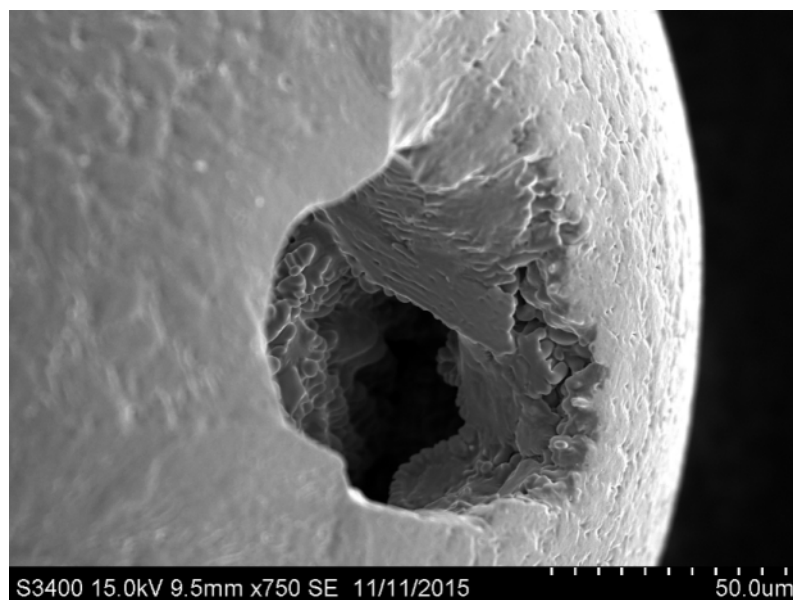
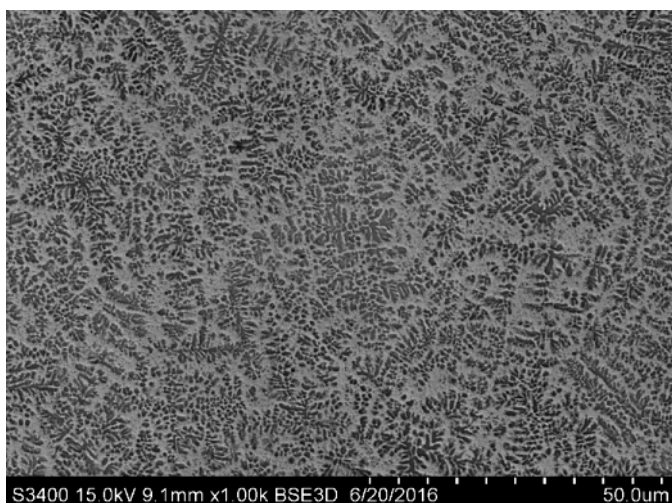


Рисунок 97 – Дефект в виде поры в грануле из фракции > 250 мкм

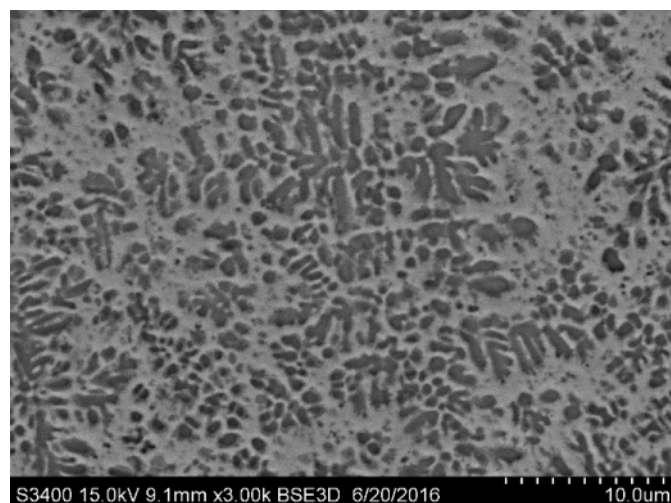
Уменьшение размера гранулы способствует изменению условий кристаллизации. Гранула, показанная на рисунке 96 в,г, представляет собой микрослиток с дендритными зернами, не превышающими 20-30 мкм. При этом в грануле наблюдается небольшая междендритная пористость усадочного происхождения. Крупные внутренние дефекты в гранулах фракции 100-250 мкм практически отсутствуют. Дальнейшее уменьшение размера гранул приводит к недендритной кристаллизации (рисунок 96 а,б). В данном случае скорости охлаждения настолько высоки, что рост ветвей дендритов практически подавляется и происходит формирование так называемой ячеистой структуры гранулы.

Причиной измельчения ветвей дендритов является возрастающее несоответствие скорости теплопереноса и скорости массопереноса; это несоответствие приводит к неизбежному диспергированию твердой фазы в переходной области и развитию микрорельефа фронта кристаллизации [136]. Наряду с ветвями дендритов, измельчаются все структурные составляющие, располагающиеся по их границам: частицы вторых фаз, эвтектические колонии, поры.

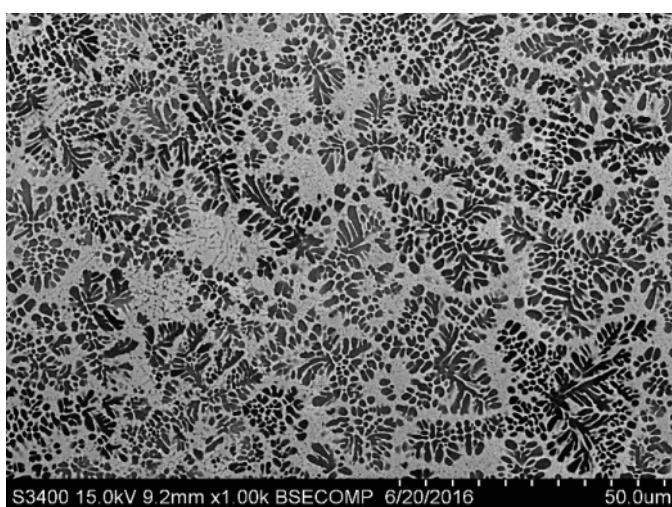
На рисунке 98 приведены типичные внутренние микроструктуры сферичных гранул из трех основных фракций. Внутренняя микроструктура гранул, как и структура поверхности, также зависят от скорости охлаждения, а, следовательно, от размера гранулы: с уменьшением размера гранул измельчаются их структурные составляющие. Большинство сферичных гранул всех фракций имеют двухфазную структуру, которая значительно отличается от структуры исходных прутковых заготовок из сплава F-10H-3. На рисунке 99 и в таблице 27 приведены результаты локального МРСА структурных составляющих внутренней микроструктуры гранулы из фракции 100-250 мкм.



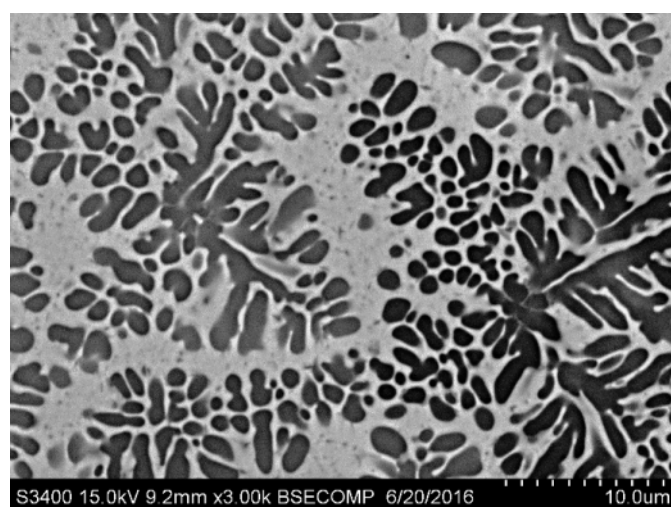
а) < 100 мкм (× 1000)



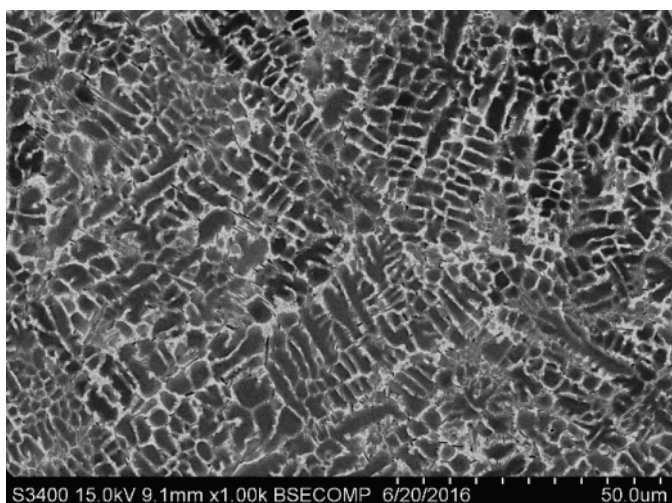
б) < 100 мкм (× 3000)



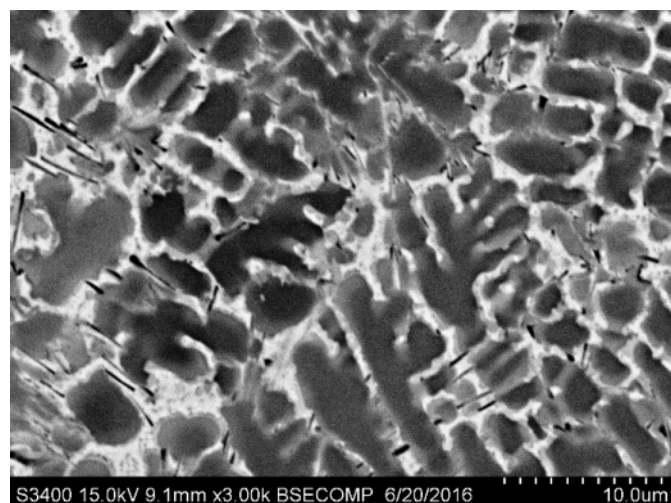
в) 100-250 мкм (× 1000)



г) 100-250 мкм (× 3000)



д) > 250 мкм (× 1000)



е) > 250 мкм (× 3000)

Рисунок 98 – Типичная внутренняя микроструктура гранул различной дисперсности на примере гранул, полученных по режиму: $I=1100$ А; $n=10000$ об./мин.

На основании полученных результатов можно предположить, что гранула состоит из 2-х основных фаз: $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ с растворенными в ней в некотором количестве Cr и Mo (светлая фаза) и фазы на основе NiAl (темная фаза).

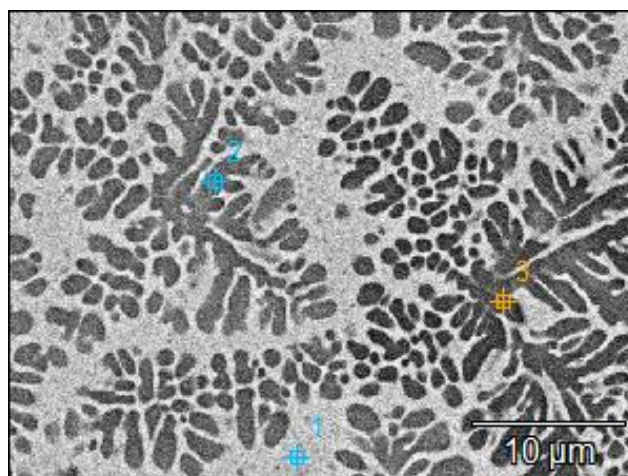


Рисунок 99 – Микроструктура гранулы из фракции 100-250 мкм с обозначенными областями, в которых проводился МРСА

Таблица 27 – Результаты МРСА (рисунок 99), % ат.

Область исследования	Al	Cr	Mn	Ni	Mo
точка 1	14.3	0.8	0.5	80.3	0.1
точка 2	39.5	-	-	58.7	-
точка 3	40.1	1.0	0.2	58.8	-

Таким образом, можно заключить, что в сферических гранулах наблюдается значительная нехватка тугоплавкой составляющей сплава F-10H-3, а именно боридной фазы (Mo,Cr)B. Некоторые следы данной фазы были обнаружены в гранулах дисперсностью свыше 100 мкм в виде небольших игольчатых или округлых включений, что подтверждают рисунки 100 и 101. Однако их доля по сравнению с исходной заготовкой очень мала.

Стоит отметить, что фаза (Mo,Cr)B встречается в некоторых гранулах в виде крупных включений, что демонстрирует рисунок 102, но ее распределение в общем объеме сферичных частиц крайне неравномерно.

Исследование несферичных частиц, полученных в процессе параметрических исследований, показали, что оплавленные частицы неправильной формы содержат большое количество боридных включений (рисунок 103 а,б). Внутренняя микроструктура несферичной частицы (рисунок 103 в) имеет вид, схожий со структурой литой заготовки, что также свидетельствует о механизме межзеренного разрушения электрода в процессе ПЦР.

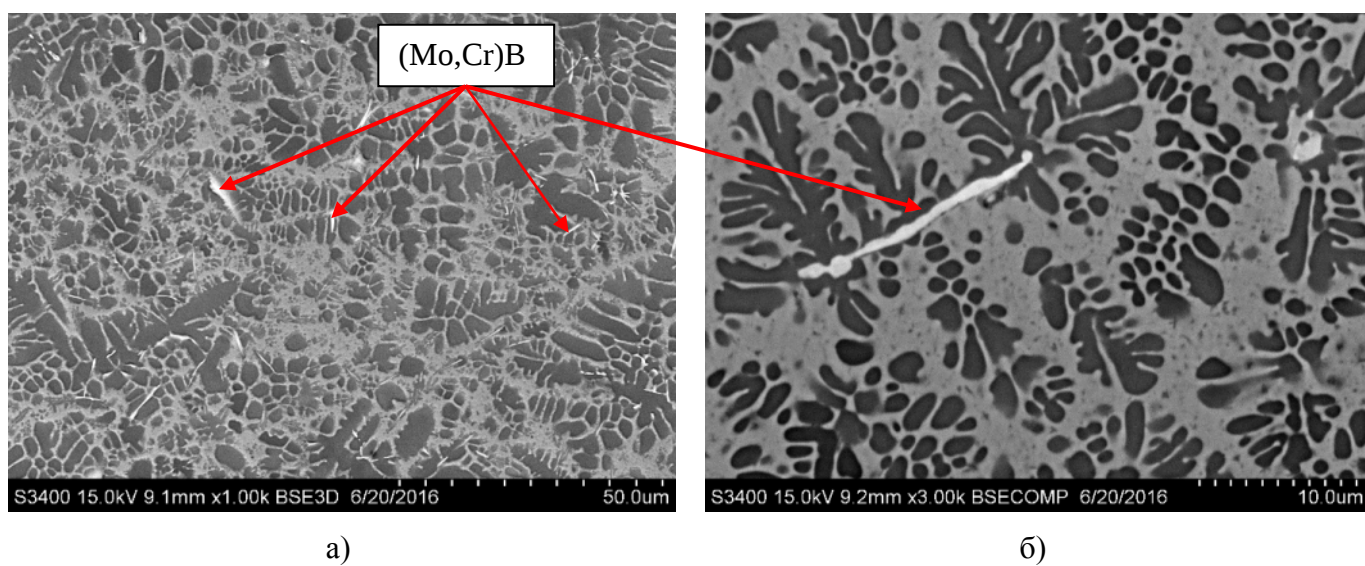


Рисунок 100 – Микроструктура гранул с мелкодисперсными включениями тугоплавкой боридной фазы (Mo,Cr)B

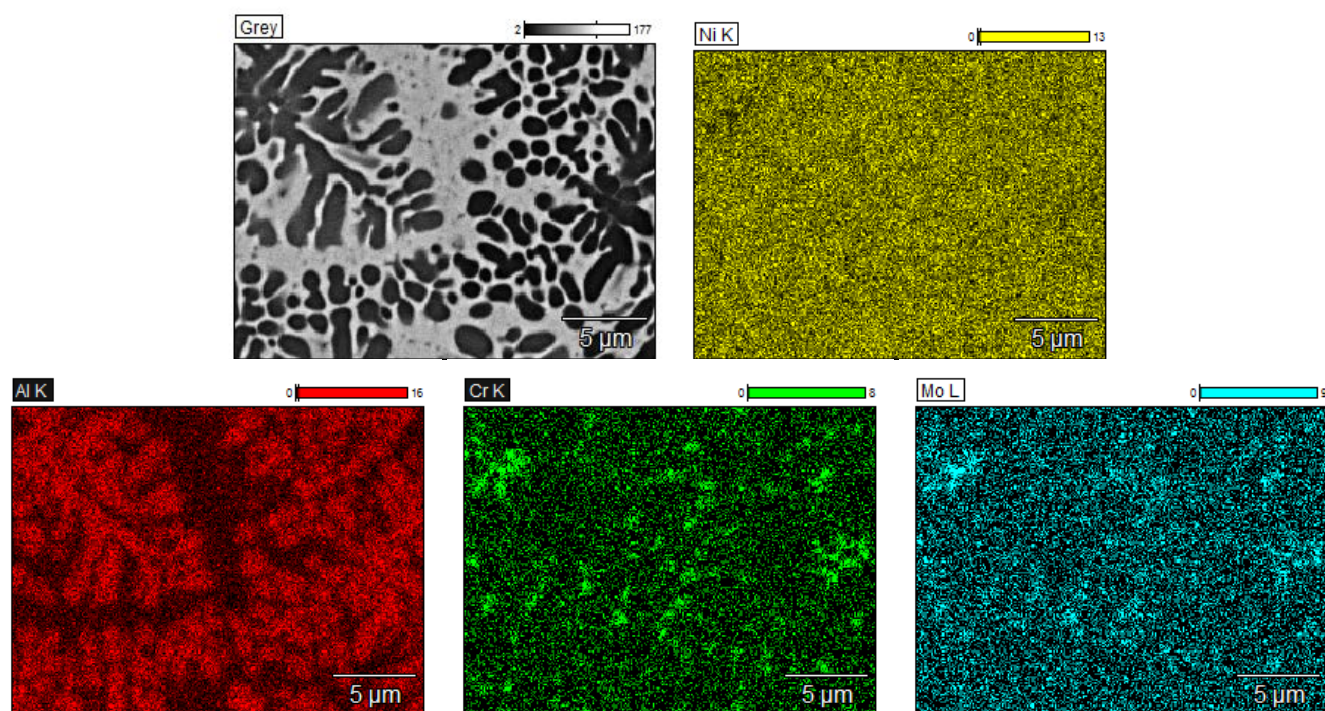


Рисунок 101 – Карта распределения элементов в микроструктуре гранулы дисперсностью > 100 мкм

Среднее содержание газовых примесей в полученных гранулах представлено в таблице 28. Концентрация всех элементов не превышает допустимых для данного класса материала значений.

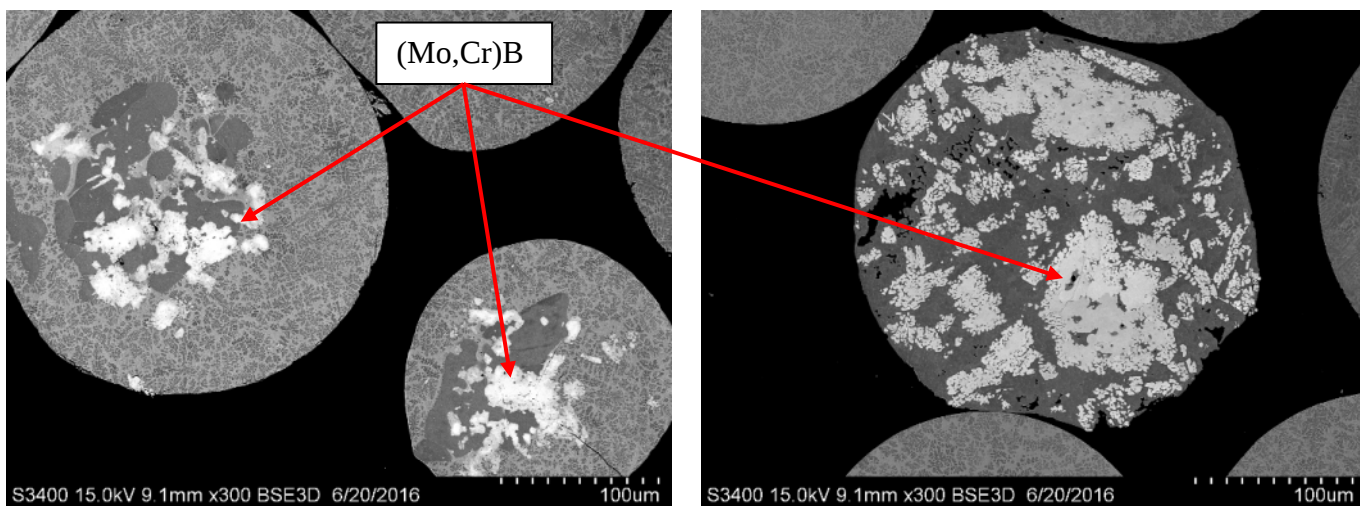
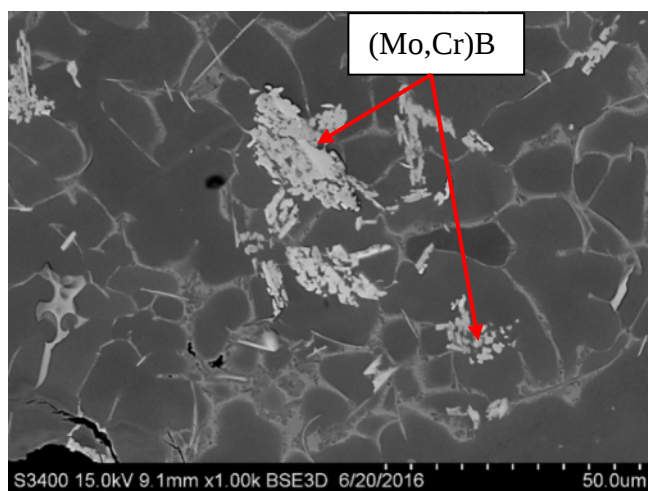
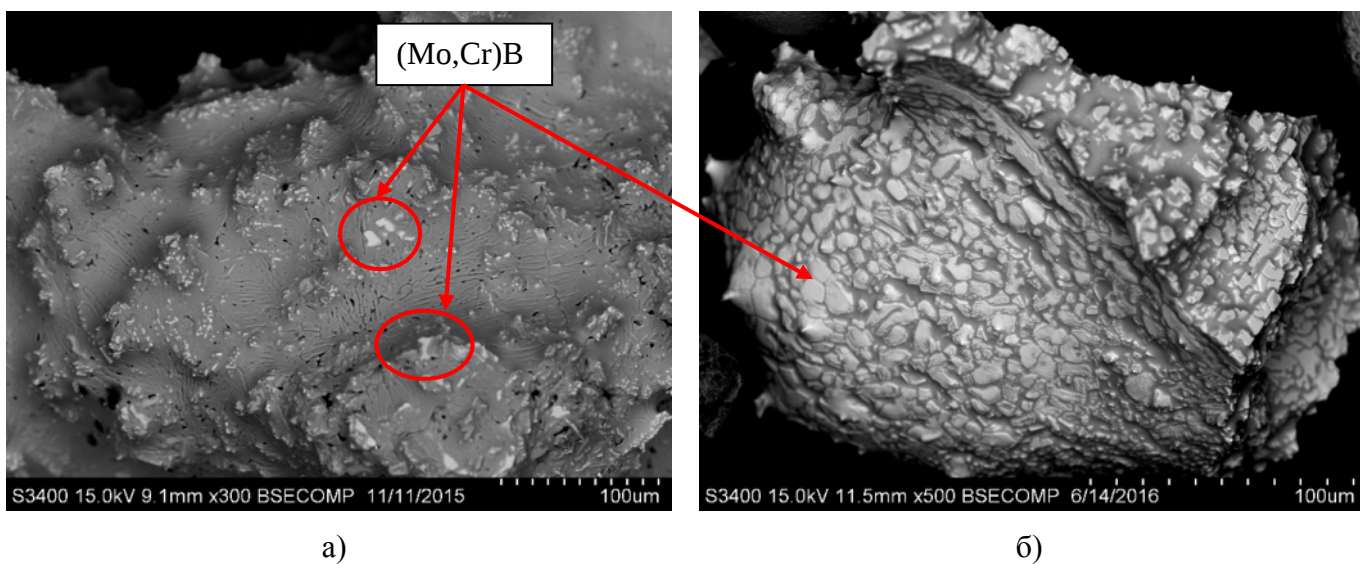


Рисунок 102 – Микроструктура гранул с крупными включениями тугоплавкой боридной фазы (Mo,Cr)B



в)

Рисунок 103 – Несферичные оплавленные частицы (а,б) с высокой долей тугоплавких включений боридной фазы (Mo,Cr)B и их внутренняя микроструктура (в)

Таблица 28 – Содержание примесей в гранулах из сплава F-10H-3

Метод получения	% масс		
	О	N	С
ПЦР	0,015	0,079	0,024

Таким образом, по результатам проведенных параметрических исследований центробежного распыления лабораторных образцов электродов из сплава F-10H-3 можно сделать важный технологический вывод о том, что при плазменном центробежном распылении сплавов, имеющих в своем составе структурные составляющие с сильно отличающейся температурой плавления, нарушаются условия формирования равномерной пленки расплава на торце вращающегося электрода. В процессе распыления электродов из сплава F-10H-3 реализуется механизм частичного расплавления материала (более легкоплавкая фаза по границам зерен) и последующее межзеренное разрушение торца электрода, в результате чего образуются как сферические гранулы (из легкоплавкой фазы), так и частицы осколочной формы (частично оплавленные зерна исходного электрода). При этом сферические гранулы, полученные в ходе распыления, сильно различаются по концентрации тугоплавких структурных составляющих от состава исходного электрода.

На основании полученных данных можно заключить, что для формирования сферических гранул равномерного химического состава методом ПЦР, в составе электродов не должны быть структурных составляющих, размер которых превышает толщину жидкой пленки расплава в кратере распыления и температура плавления которых более чем на сотню градусов (на величину перегрева) превышает температуру плавления матрицы сплава.

5.2 Исследование процесса центробежного распыления заготовок из сплава CompoNiAl

Поскольку сплава CompoNiAl более чем на 90 % состоят из фазы NiAl, которая обладает достаточно высокой температурой плавления (1638 °C), в ходе параметрических исследований использовали максимальную силу тока дуги на плазмотроне $I=1300$ А. Варьируемым параметром являлась частота вращения электрода, значения которой варьировались в интервале от 7000 до 15000 об./мин.

На рисунке 104 приведены гранулометрические кривые порошков, полученных при различных технологических режимах распыления заготовки из сплава CompoNiAl. С увеличением частоты вращения электрода происходит закономерное смещение накопительных кривых в сторону меньших значений размеров гранул, а угол наклона кривых к оси абсцисс увеличивается,

что говорит о сужении основного гранулометрического пика. Так, с ростом частоты вращения с $n = 7000$ об./мин. до $n = 15000$ об./мин. пик гранулометрического распределения смещается с 400 мкм до 180 мкм, при этом интенсивность пика увеличивается более, чем в два раза.

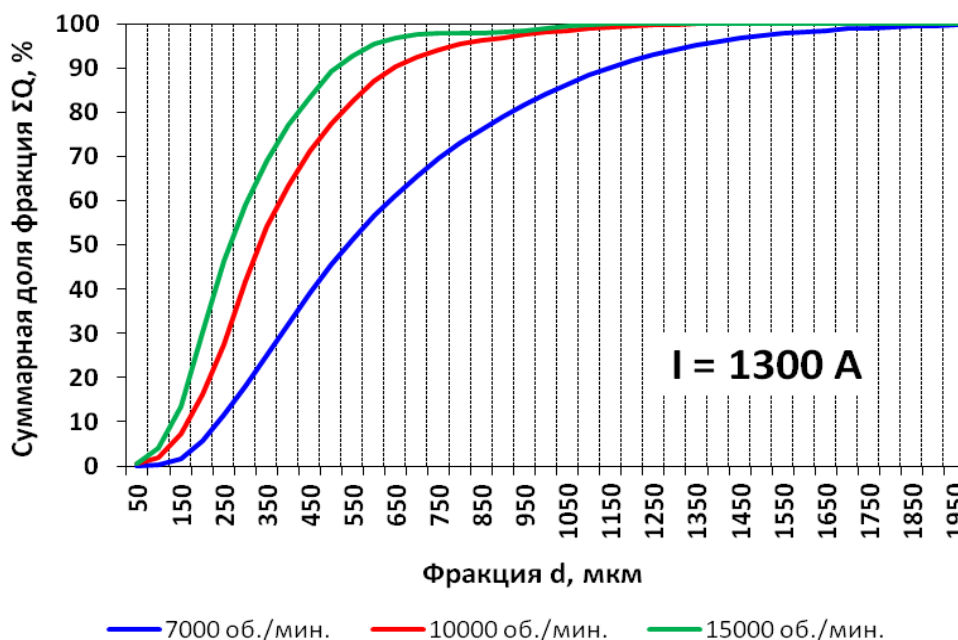


Рисунок 104 – Кумулятивные кривые фракционного состава гранул из сплава CoCrNiAl, полученных по различным режимам распыления

Из графика, приведенного на рисунке 105, видно, что средний размер частиц после распыления с ростом частоты вращения электрода уменьшается. Зависимость среднего размера гранул от частоты вращения электрода можно описать регрессионным уравнением $D[4;3] = -0,0317n + 772,29$. Полученные данные хорошо согласуются с предложенной выше теоретической моделью и качественно соответствуют результатам работ [133, 137-138, 175-176].

В результате изучения морфологии порошков различных фракций методом РЭМ было выявлено, что порошки всех фракция независимо от режимов распыления имеют преимущественно сферическую форму (рисунок 106). Следует отметить, что количество дефектных частиц растет при увеличении размера гранул свыше 500 мкм. На рисунке 106 г приведен типичный внешний вид дефектных гранул в крупных фракциях материала. Вероятно, гранулы особо крупных размеров (> 500 мкм) не успевают до конца кристаллизоваться в камере установки до момента столкновения с препятствием (стенка камеры распыления), в связи с чем, происходит их деформация.

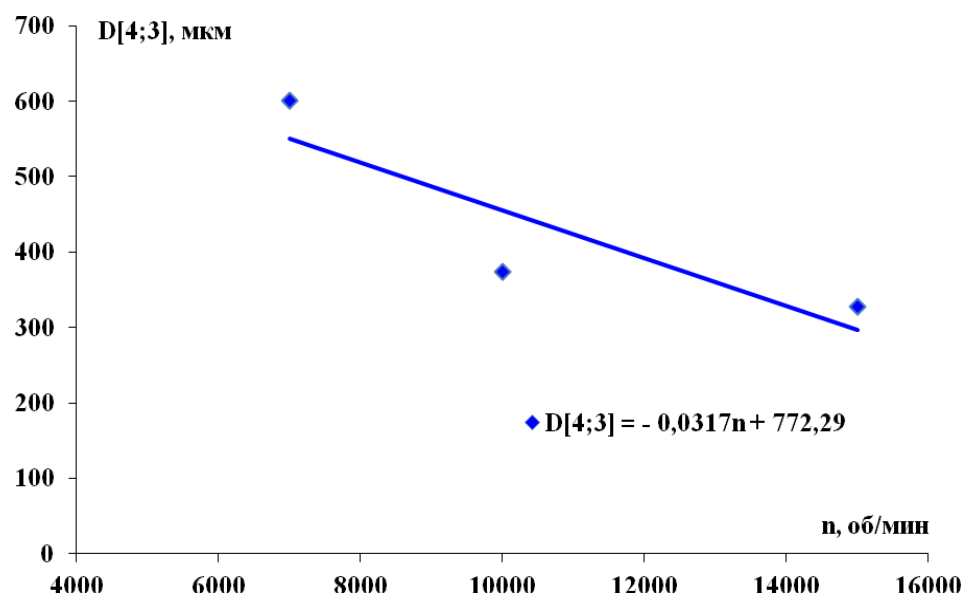
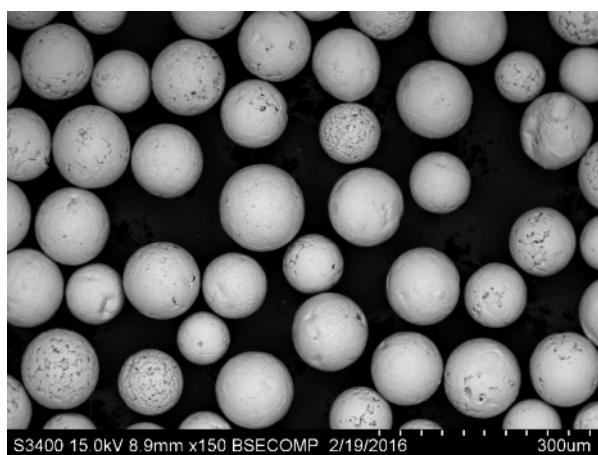
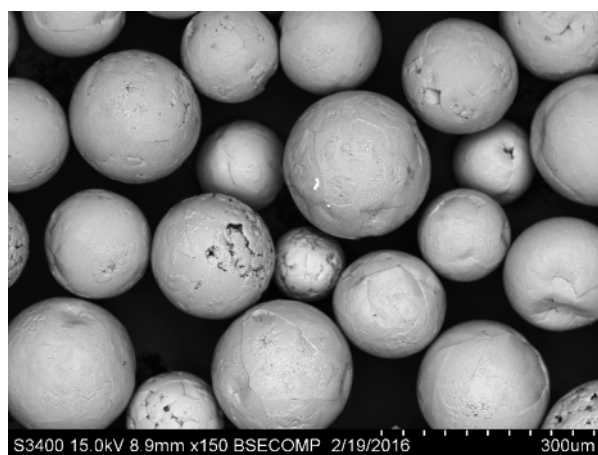


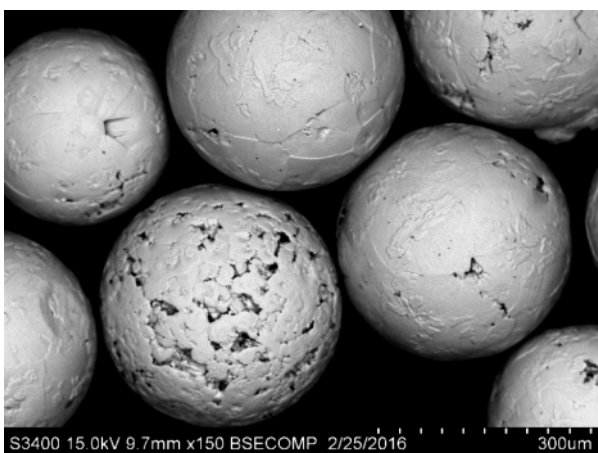
Рисунок 105 – Зависимость среднего размера гранул от режимов распыления заготовки



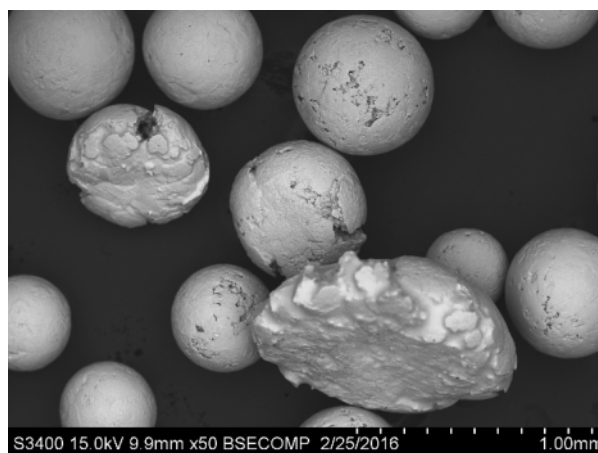
а) < 100 мкм



б) 100-250 мкм



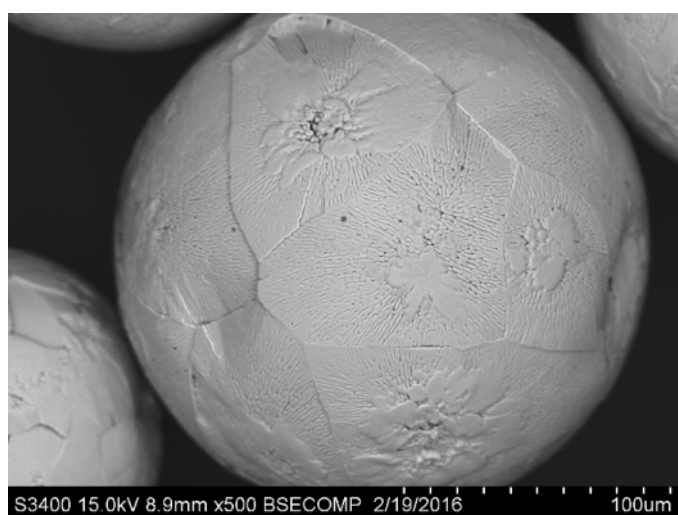
в) > 250 мкм



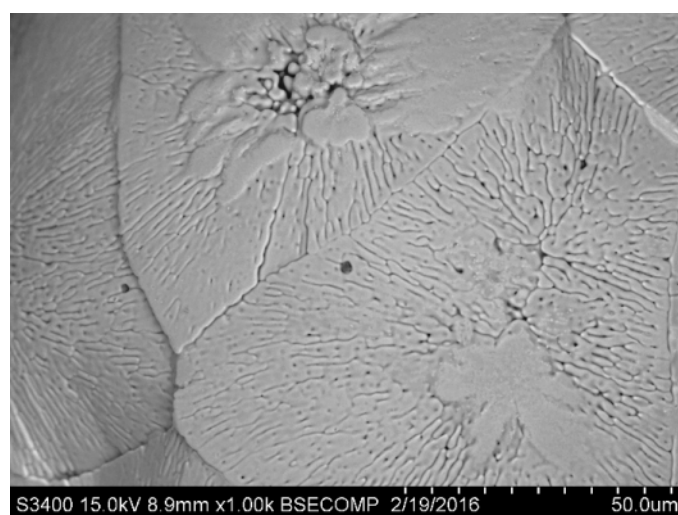
г) > 250 мкм

Рисунок 106 – Морфология основных фракций гранул из сплава CoCrNiAl , полученных при частоте вращения заготовки 10000 об./мин.

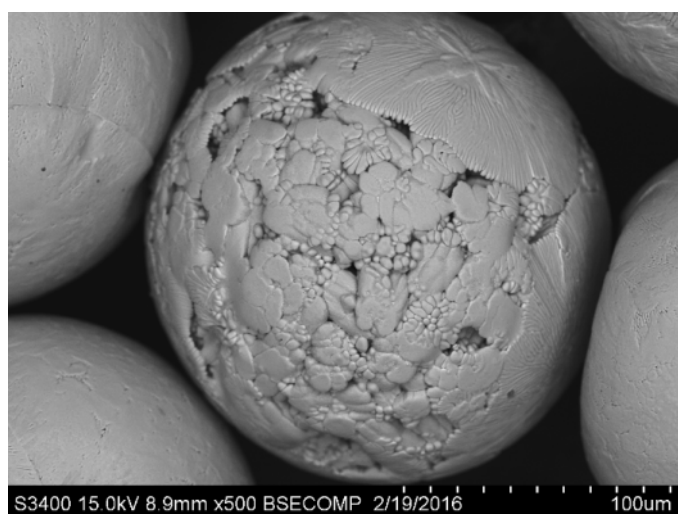
В ходе исследования микроструктуры гранул было выявлено два типа структур, характерных для гранул вне зависимости от их крупности. Так, на рисунке 107 представлены микроструктуры гранул дисперсностью менее 250 мкм, а на рисунке 108 – более 250 мкм. В обоих случаях можно выделить гранулы с выраженной зеренной структурой (рисунок 107 а,б; рисунок 108 а,б) и гранулы с дендритной структурой, отличающиеся высокой междендритной пористостью (рисунок 107 в,г; рисунок 108 в, г). Методом МРСА поверхности гранул с различной структурой был исследован интегральный химический состав гранул. В таблице 29 представлены результаты МРСА, из которых следует, что значительного различия в составе гранул, обладающих различными типами микроструктуры, не обнаружено. Кроме того, большая часть гранул из всех фракций обладает признаками и той, и другой структуры одновременно, что демонстрирует рисунок 109.



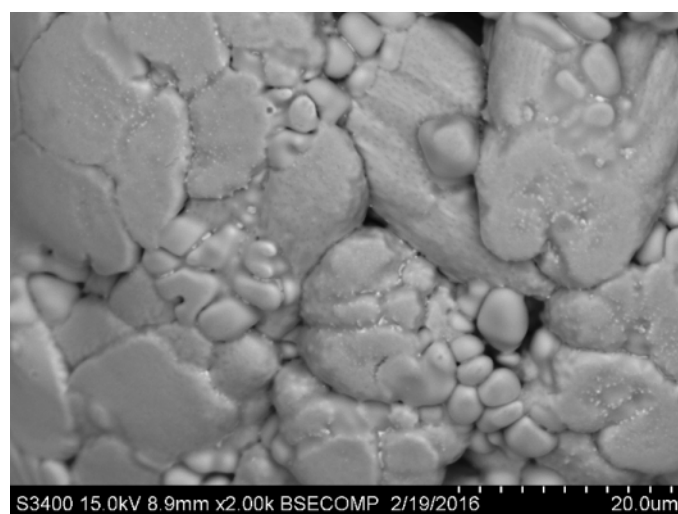
а) $\times 500$



б) $\times 1000$

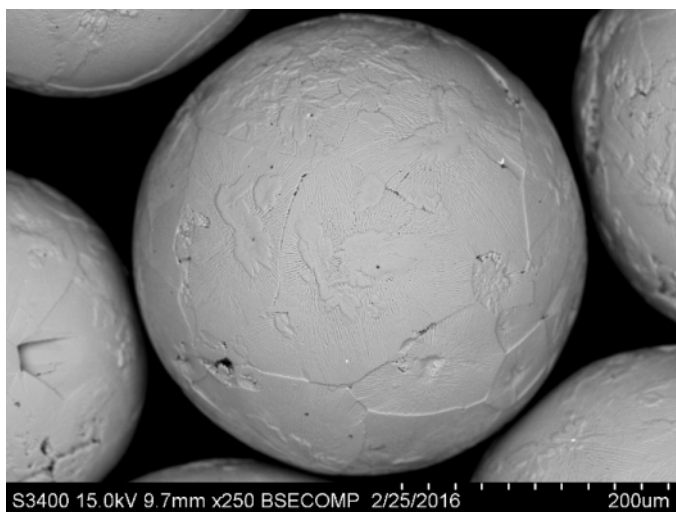


в) $\times 500$

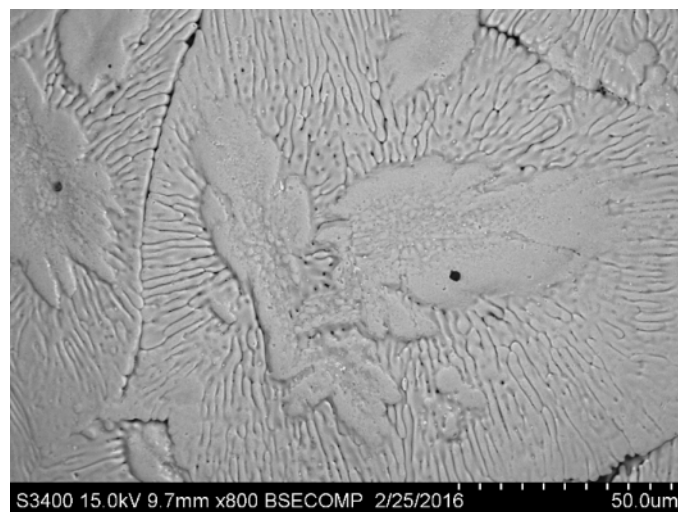


г) $\times 2000$

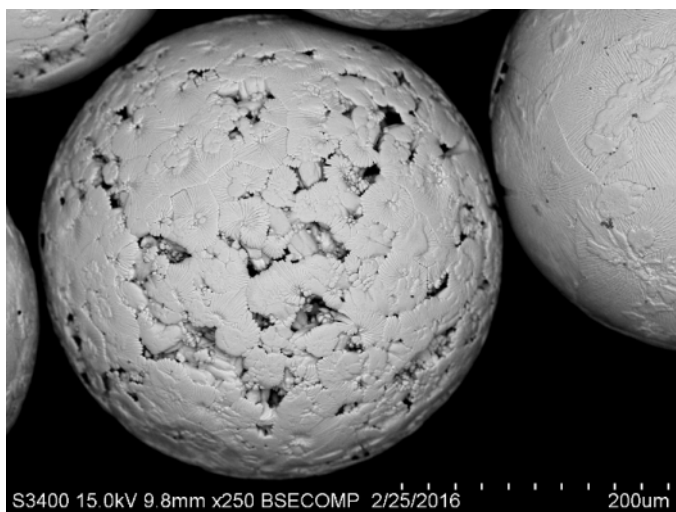
Рисунок 107 – Характерные типы микроструктур в гранулах из фракции < 250 мкм



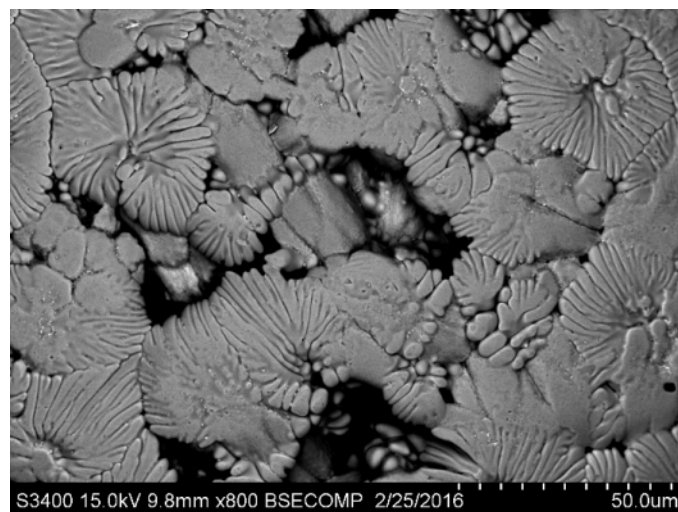
а) $\times 250$



б) $\times 800$



в) $\times 250$



г) $\times 800$

Рисунок 108 – Характерные типы микроструктур в гранулах из фракции > 250 мкм

Таблица 29 – Результаты МРСА с поверхности гранул с различной структурой, %ат.

Тип структуры гранулы	Фракция	Ni	Al	Co	Cr
Зеренная	< 250 мкм	46.8	44.5	5.3	3.4
Дендритная	< 250 мкм	48.3	43.0	5.3	3.4
Зеренная	> 250 мкм	47.1	45.5	4.8	2.7
Дендритная	> 250 мкм	48.2	44.2	5.5	2.1

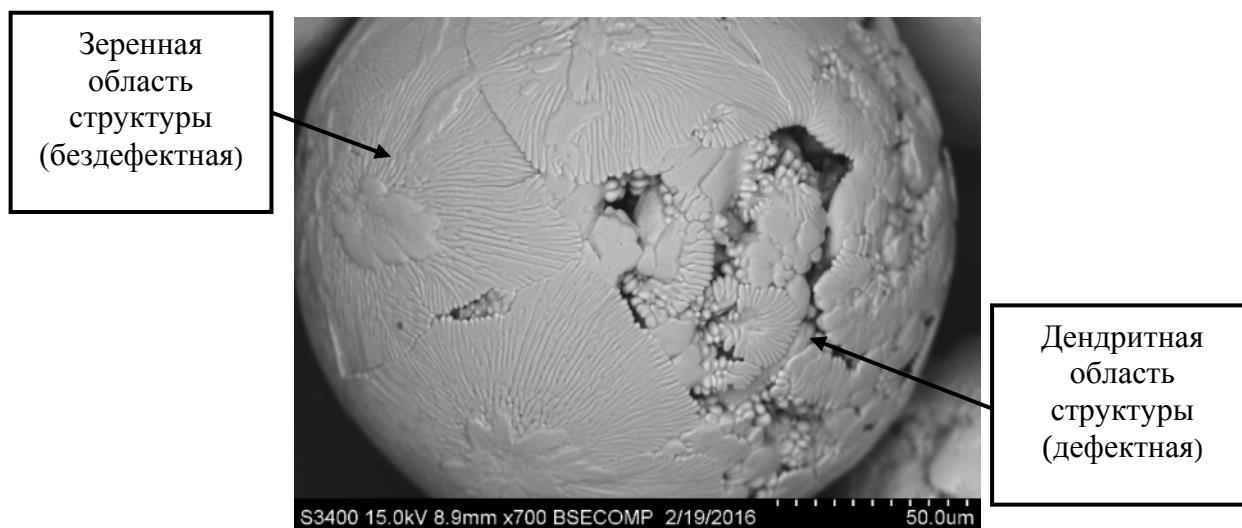
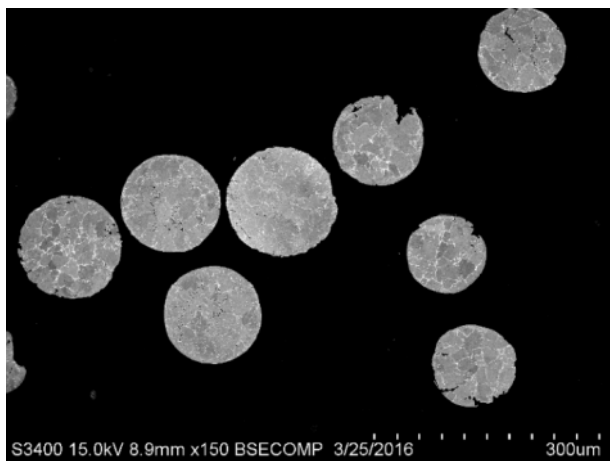


Рисунок 109 – Гранула, обладающая дуальной микроструктурой

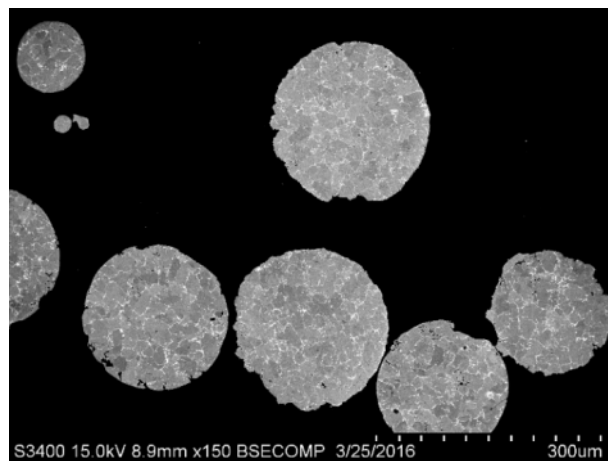
На рисунке 110 приведены типичные внутренние микроструктуры гранул из трех основных фракций. Некоторые гранулы не имеют зерен равноосного круглого сечения, что связано с высоким уровнем дефектности поверхности гранул. Гранулы всех размеров имеют качественно схожую внутреннюю микроструктуру. Как и в случае с гранулами из сплава F-10H-3, в гранулах из сплава ComproNiAl с увеличением размера наблюдается увеличение всех структурных составляющих, а также уровня междендритной пористости.

На рисунке 111 представлена микроструктура гранулы из фракции 100-250 мкм, снятая при высоком увеличении. Основные структурные составляющие гранулы, обозначенные на рисунке 111 б, были определены методом МРСА, результаты которого представлены на рисунке 112 и в таблице 30. Из полученных результатов можно сделать вывод, что гранула обладает микроструктурой, схожей с микроструктурой расходуемой заготовки из ComproNiAl, и имеет те же структурные составляющие: первичные зерна NiAl, эвтектическую составляющую NiAl/CrB и фазу на основе гафния, которая распределяется преимущественно по границам зерен. Однако в процессе распыления все структурные составляющие сплава измельчились, что способствовало более равномерному распределению фаз по объему сплава. Особенно значительным данный эффект измельчения оказался для фазы на основе гафния, которая равномерно распределена в материале гранул, независимо от их размера.

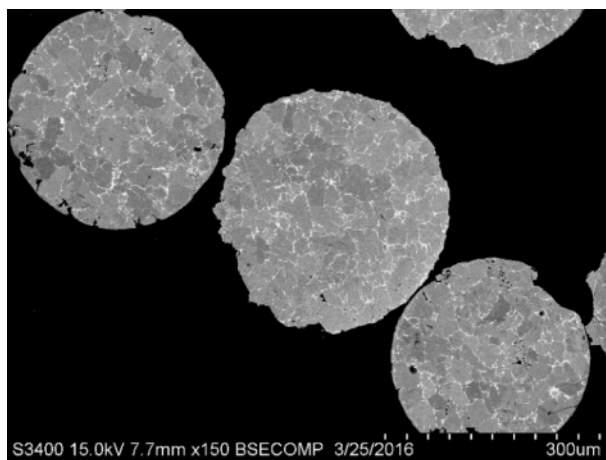
Среднее содержание газовых примесей в полученных гранулах представлено в таблице 31. Концентрация всех элементов не превышает допустимых значений.



а) < 100 мкм

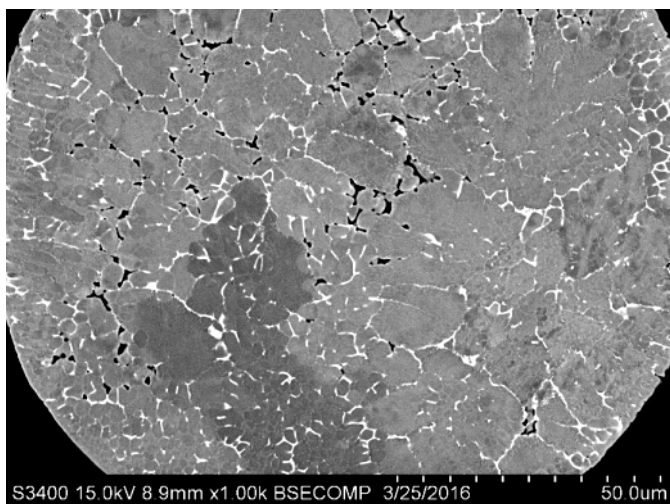


б) 100-250 мкм

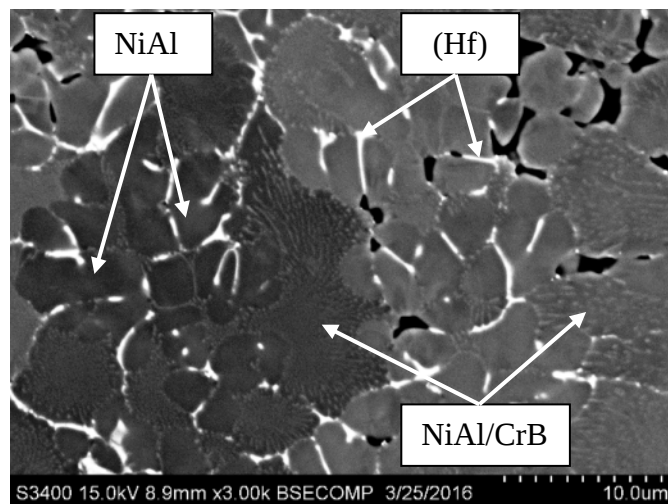


в) > 250 мкм

Рисунок 110 Внутренняя микроструктура гранул из сплава ComproNiAl различной дисперсности



а)



б)

Рисунок 111 – Микроструктура гранулы из сплава ComproNiAl

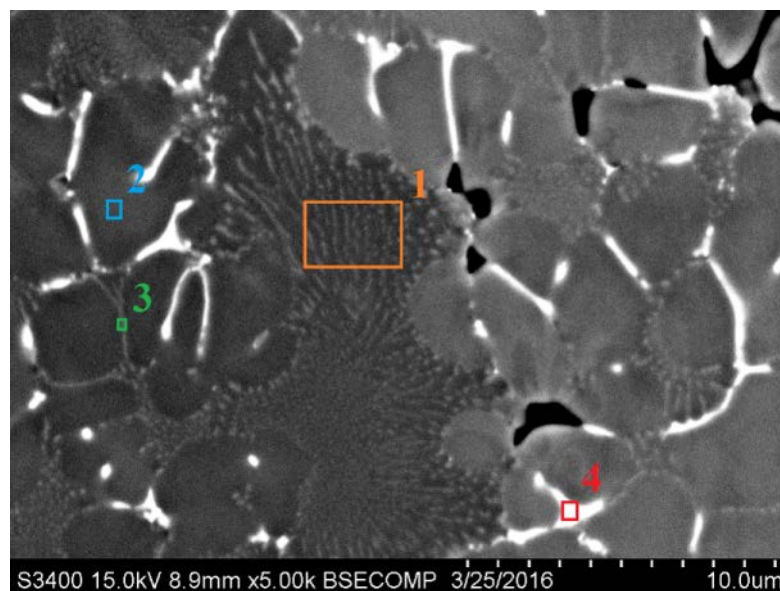


Рисунок 112 – Микроструктура гранулы из фракции 100-250 мкм с обозначением областей, в которых проводился локальный МРСА

Таблица 30 – Результаты МРСА шлифа гранулы (рисунок 112), % ат.

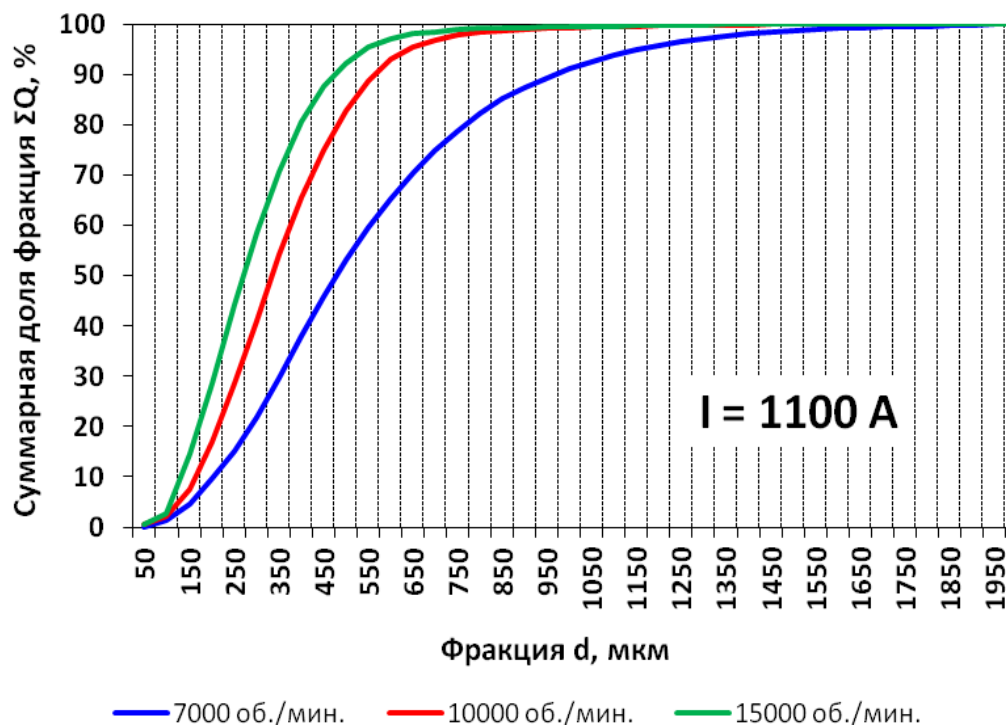
Область исследования	Ni	Al	Cr	Co	B	Zr	Hf
1	37.0	38.9	4.8	3.9	15.4	-	-
2	45.0	48.9	1.3	4.7	-	-	-
3	34.6	36.7	4.9	3.8	20.0	-	-
4	46.6	30.8	7.4	8.6	-	3.8	2.8

Таблица 31 – Содержание примесей в гранулах из сплава CompoNiAl

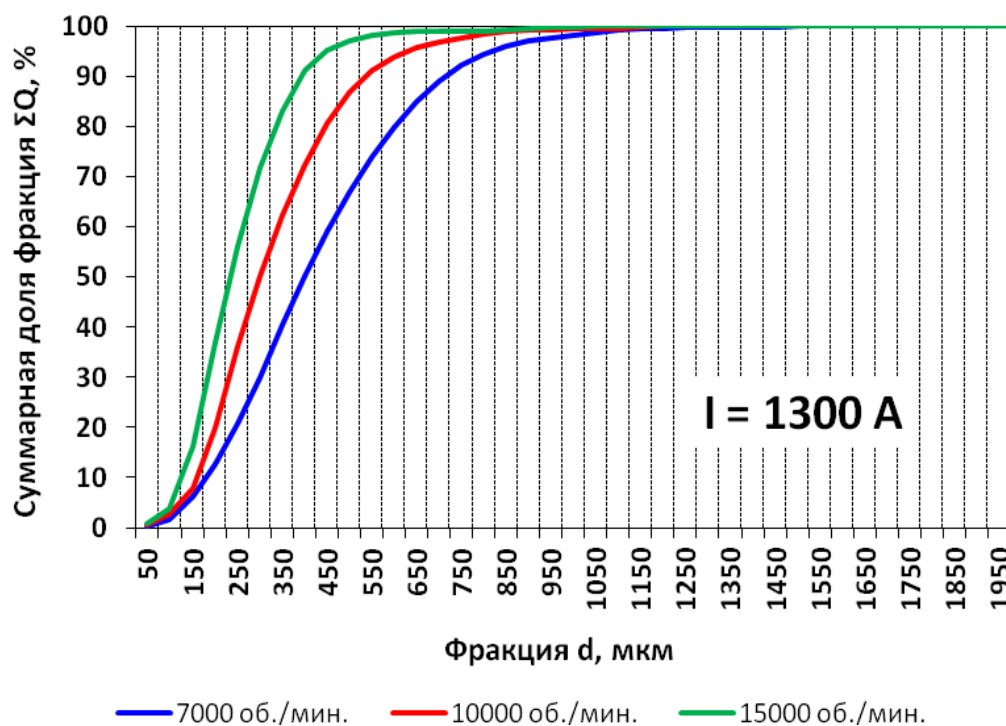
Метод получения	% масс		
	O	N	C
ПЦР	0,010	0,0016	0,012

5.3 Исследование процесса центробежного распыления заготовок из сплава CompoNiAl-M5

На рисунке 113 представлены кумулятивные кривые гранулометрического состава порошков из сплава CompoNiAl-M5, полученных по различным режимам распыления. Представленные данные наглядно демонстрируют смещение накопительных кривых в сторону меньших значений размеров гранул при увеличении частоты вращения электрода и при увеличении мощности плазмотрона.



а)



б)

Рисунок 113 – Кумулятивные кривые фракционного состава порошков из сплава $\text{Co}_{90}\text{Pr}_{10}\text{NiAl-M5}$, полученных по различным режимам распыления

Графики зависимости среднего размера гранул от режимов распыления лабораторных образцов электродов из сплава CompoNiAl-M5 приведены на рисунке 114. При токе распыления $I=1100$ А зависимость среднего размера от частоты вращения описывается регрессионным уравнением $D[4;3] = - 0,032n + 772$, а при токе $I=1300$ А – уравнением $D[4;3] = - 0,015n + 470$.

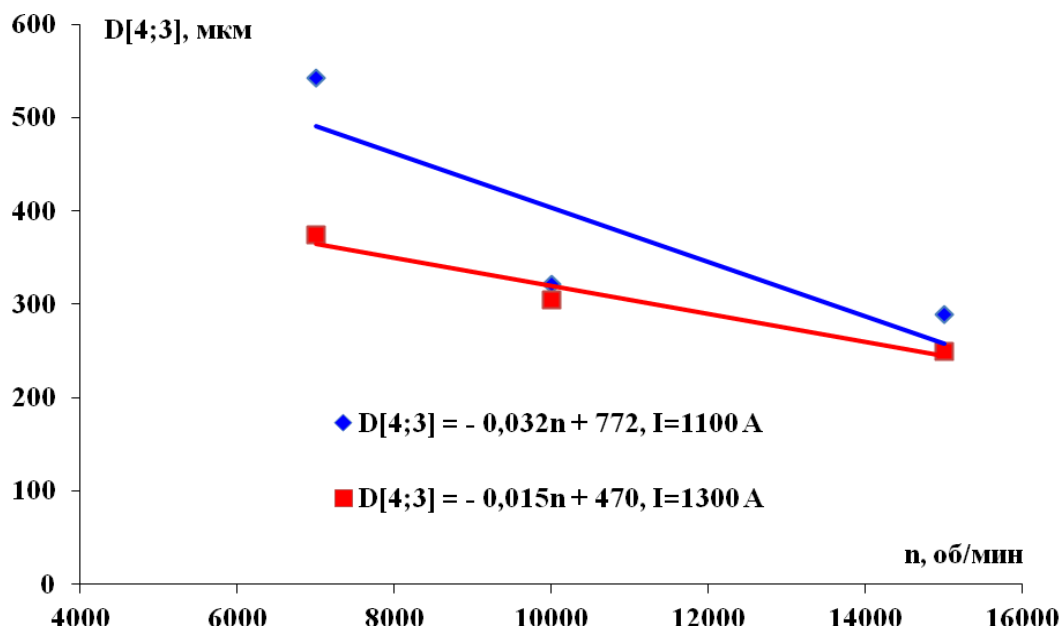
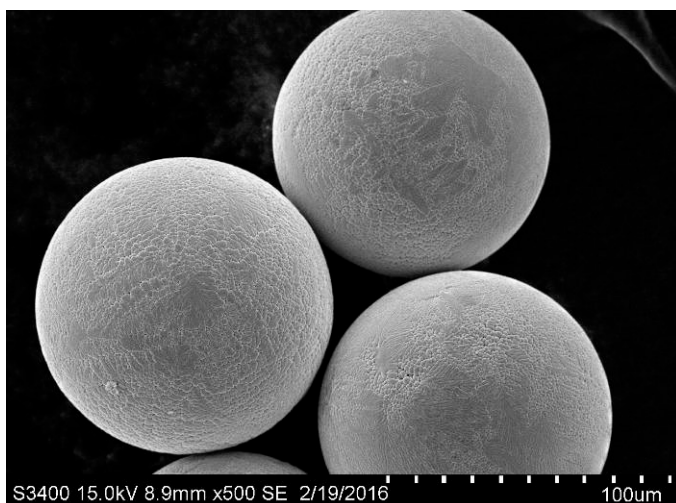


Рисунок 114 – Зависимость среднего размера получаемых гранул от режимов распыления заготовок из сплава CompoNiAl-M5

Морфология гранул различных фракций, представлена на рисунке 115. Большинство гранул всех исследованных фракций (<100, 100-250, >250 мкм) обладают сферической формой. Поверхность гранул свободна от нежелательных сателлитных частиц, а также не имеет дефектов кристаллизации в виде углублений (каверн), которые встречались в гранулах сплава CompoNiAl.

Из рисунков 116-117 видно, что гранулы из всех фракций обладают дендритной структурой. С ростом среднего размера гранулы наблюдается увеличение размеров дендритов, что связано с меньшими скоростями охлаждения более крупных частиц в процессе их кристаллизации. Скорость охлаждения зависит от удельной поверхности гранулы $S_{уд}$, которая для сферических частиц обратно пропорциональна радиусу частицы R : $S_{уд}=3/(\rho R)$, где ρ – плотность сплава.

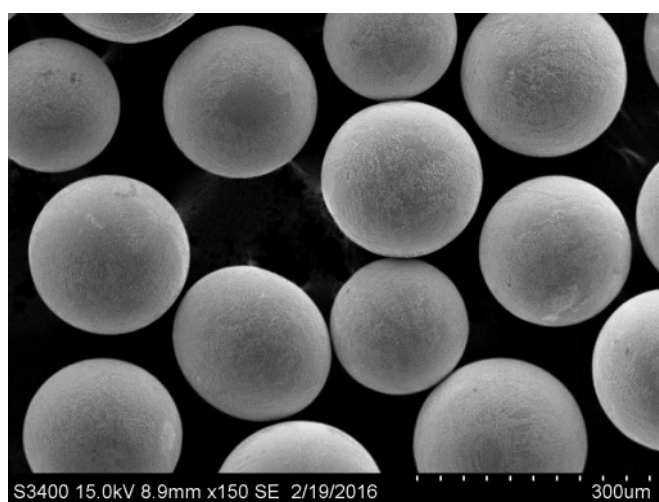
Содержание примесей в гранулах из сплава CompoNiAl-M5 составляет 0,01 % масс. по кислороду; 0,0011 % по азоту и 0,015 % по углероду.



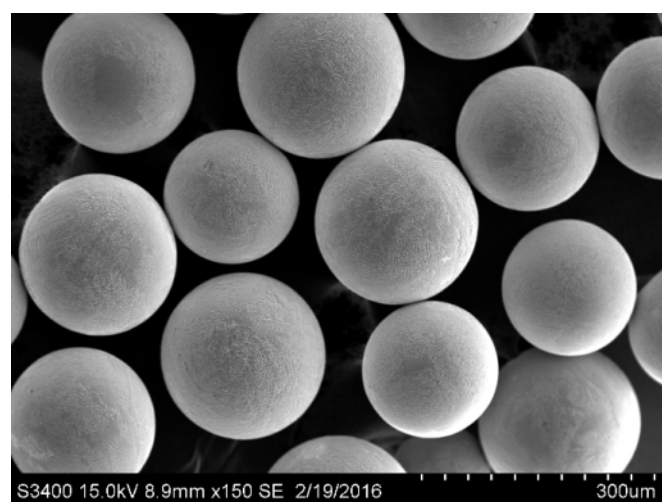
а) < 100 мкм (× 500)



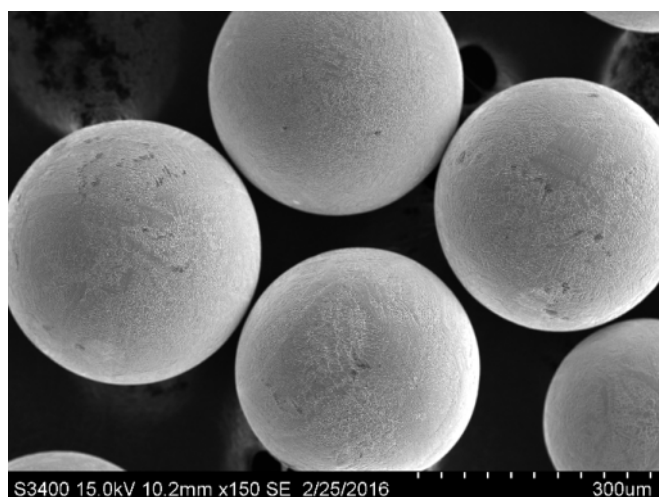
б) < 100 мкм (× 500)



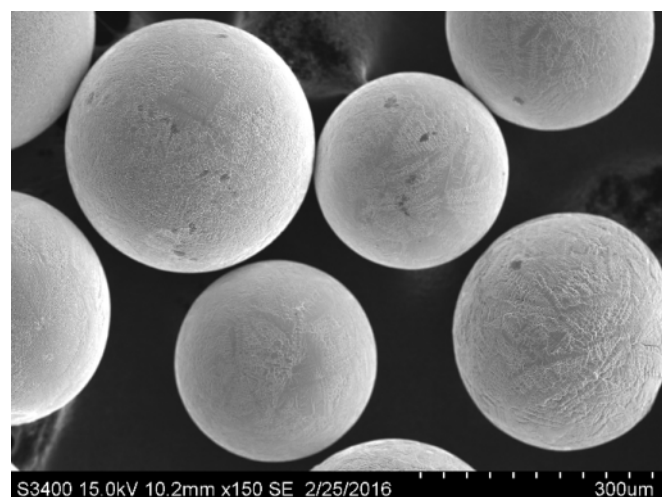
в) 100-250 мкм (×150)



г) 100-250 мкм (×150)

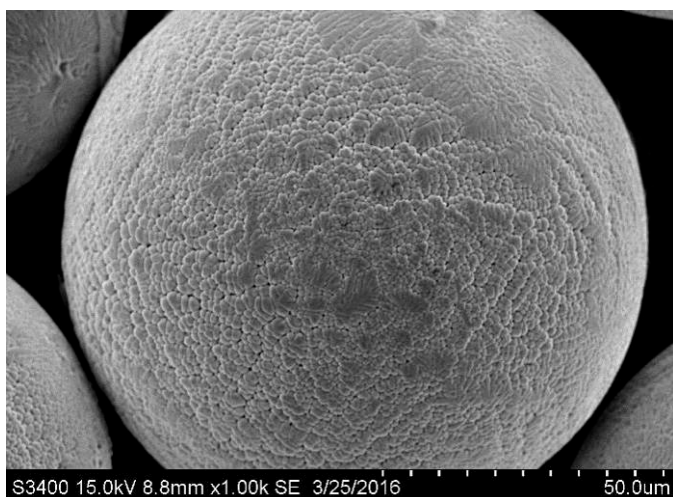


д) > 250 мкм (×150)

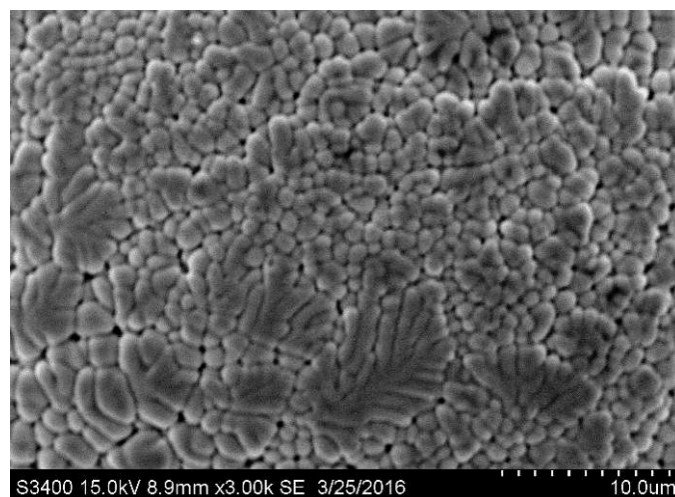


е) > 250 мкм (×150)

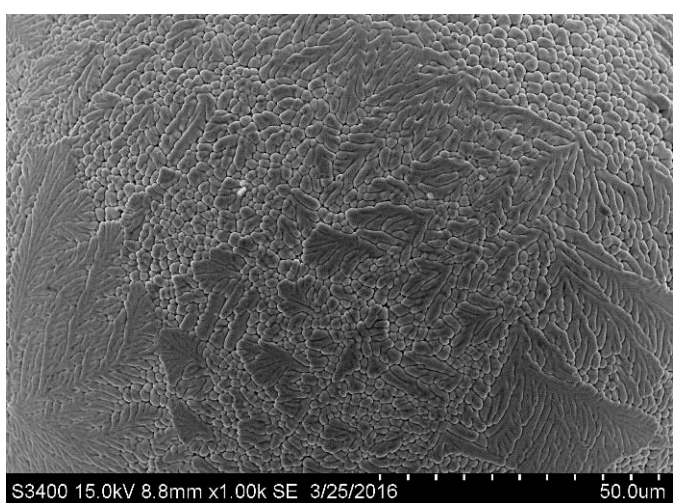
Рисунок 115 – Морфология гранул, полученных из сплава CoмрNiAl-M5 при частоте вращения электрода 10000 об./мин. и силе тока 1100 А (а,в,г) и 1300 А (б,г,е)



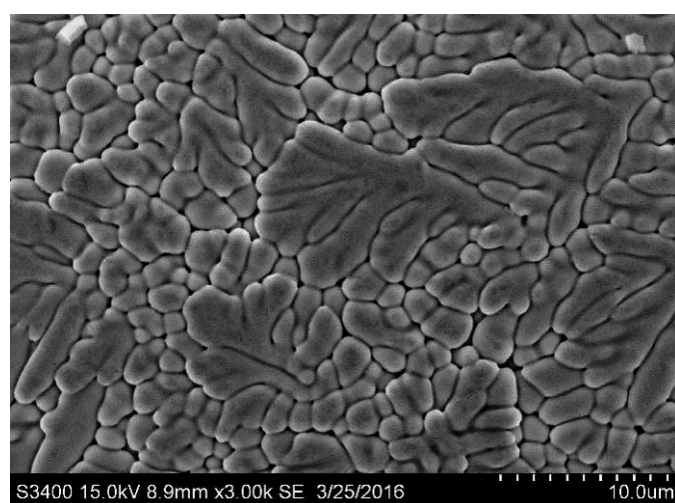
а) < 100 мкм (× 1000)



б) < 100 мкм (× 3000)



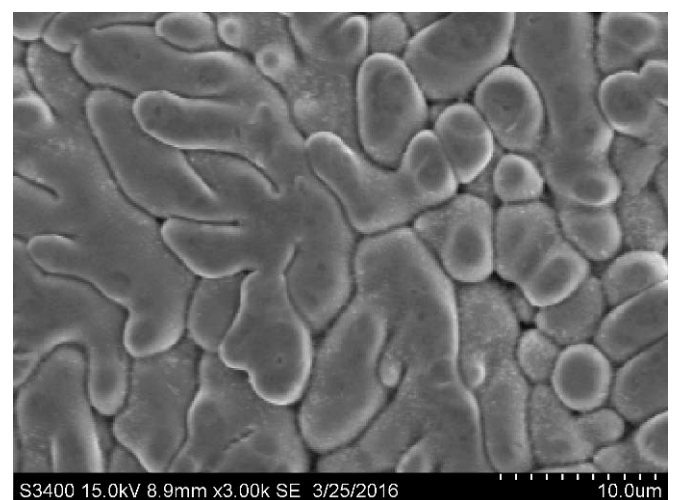
в) 100-250 мкм (× 500)



г) 100-250 мкм (× 3000)

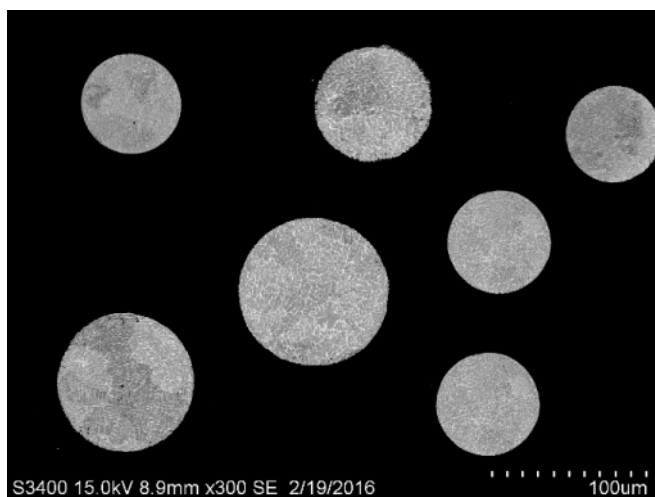


д) > 250 мкм (× 250)

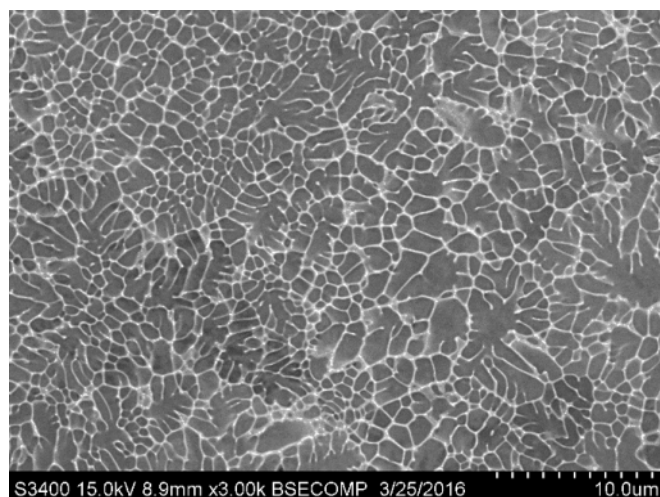


е) > 250 мкм (× 2000)

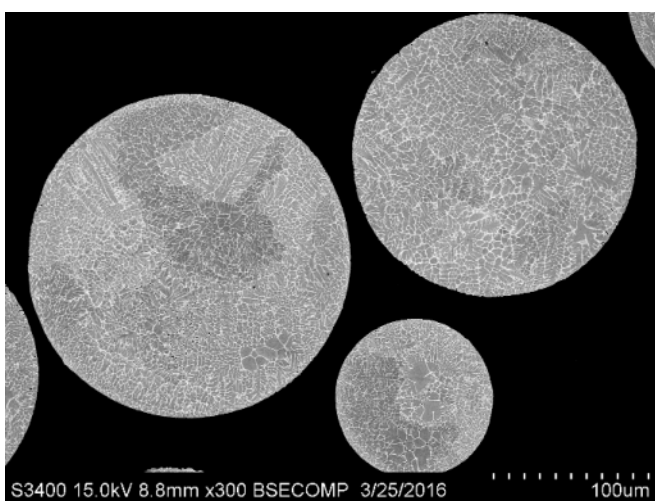
Рисунок 116 – Типичная микроструктура поверхности гранул CompoNiAl-M5 различной дисперсности, полученных по режиму: $I=1100$ А; $n=10000$ об./мин.



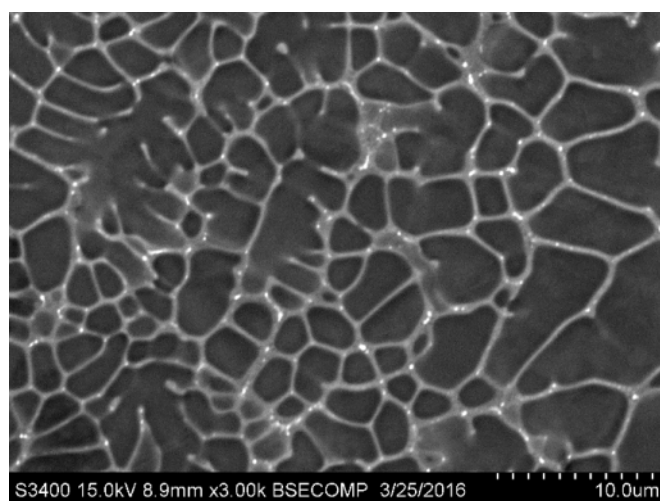
а) < 100 мкм (× 300)



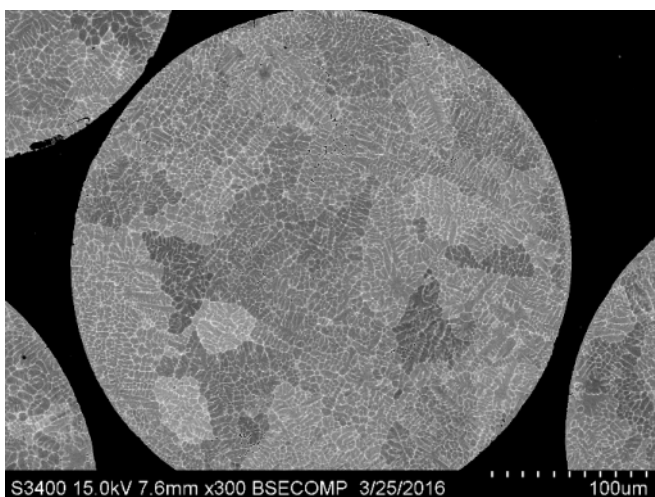
б) < 100 мкм (× 3000)



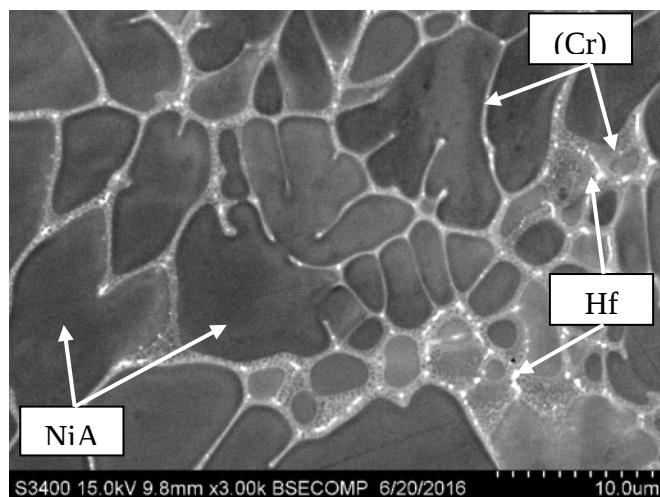
в) 100-250 мкм (× 300)



г) 100-250 мкм (× 3000)



д) > 250 мкм (× 300)



е) > 250 мкм (× 2000)

Рисунок 117 – Типичная внутренняя микроструктура гранул ComproNiAl-M5 различной дисперсности, полученных по режиму: $I=1100$ А; $n=10000$ об./мин.

Гранулы имеют три структурных составляющих, которые обозначены на рисунке 117 е. Основной структурной составляющей всех гранул являются дендритные зерна NiAl. Характерный размер дендритных ветвей 2-15 мкм. В междендритном пространстве кристаллизуется твердый раствор на основе хрома (светло-серая структурная составляющая на рисунке 117). Характерная толщина прослоек твердого раствора на основе хрома 0,5-2 мкм. Также в структуре гранул сплава CompoNiAl-M5 присутствуют высокодисперсные выделения фазы на основе гафния, которые расположены в междендритном пространстве. Таким образом, можно заключить, что гранулы из сплава CompoNiAl-M5 имеют наследственную от литой заготовки структуру, однако все структурные составляющие существенно измельчаются. Следует отметить, что гранулы обладают минимальной усадочной пористостью, а структура гранул однородна для всех исследованных фракций и всех режимов распыления.

На основании сравнительных исследований закономерностей плазменного центробежного распыления и гранулометрического состава, морфологии и микроструктуры гранул, полученных из сплавов трех исследованных систем, для промышленной апробации был выбран сплав CompoNiAl-M5 системы NiAl-Cr-Co-Hf с соотношением Cr/Co=2.

5.4 Получение на промышленной установке гранул из сплава CompoNiAl-M5 и их испытания

В ходе параметрических исследований процесса центробежного распыления расходуемой заготовки на установке УЦР-6К из сплава CompoNiAl-M5 были получены гранулы с высокой степенью сферичности и равномерной микроструктурой. Однако гранулометрический состав полученных гранул отличался высокой крупностью. Так, выход гранул менее 150 мкм при распылении заготовки на самом высокочастотном и высокоэнергетическом режиме (мощность плазмотрона 65 кВт, частота вращения заготовки 15000 об./мин.) составил около 17 %.

С целью повышения выхода годной фракции в ОАО «Композит» было произведено распыление прутковой заготовки из сплава CompoNiAl-M5, полученной по технологии центробежной СВС- металлургии с последующим ИП, на промышленной установке центробежного распыления нового поколения УЦР-9И производства Электромеханика (Ржев). Благодаря усовершенствованной конструкции установка УЦР-9И позволяет распылять заготовки при большей частоте вращения (до 35000 об./мин.) и большей мощности плазмотрона (до 150 кВт).

Центробежное распыление прутковой заготовки из сплава CompoNiAl-M5 на установке УЦР-9И проводили при частоте вращения заготовки 20000 об./мин. и мощности плазмотрона 85 кВт. В результате удалось повысить выход фракции 40-150 до 65 % (рисунок 118).

Фракционный состав полученных гранул, определенный на установке УЦР-9И представлен на рисунке 119. Содержание газовых примесей в полученных гранулах составляет 0,007 % по кислороду и 0,0012 % по азоту.

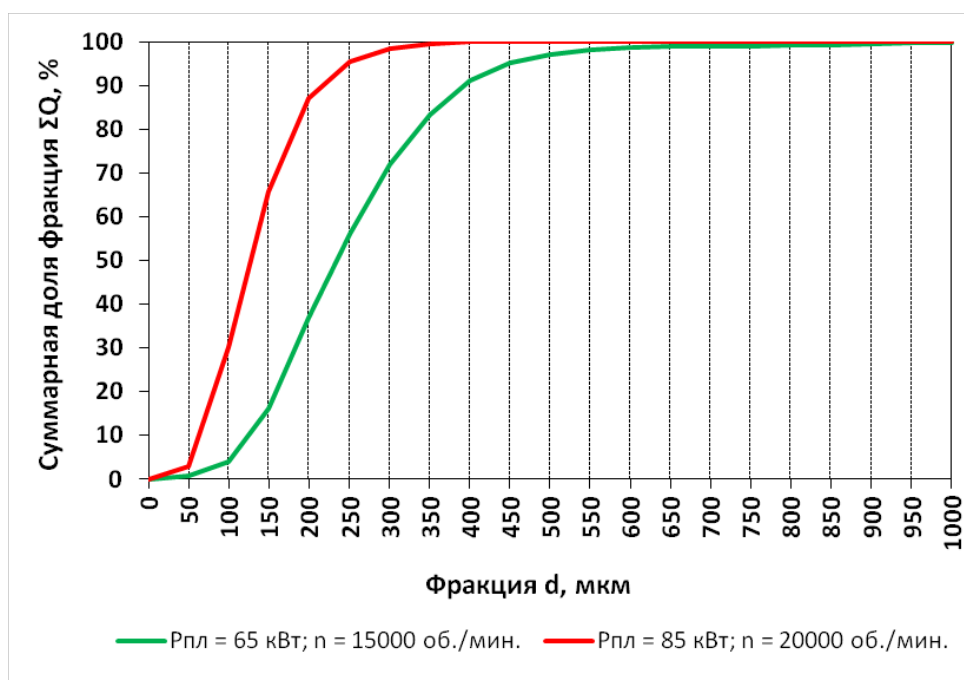


Рисунок 118 – Кумулятивные кривые фракционного состава гранул из сплава CoмрNiAl-M5, полученных по различным режимам на УЦР-6К и УЦР-9И

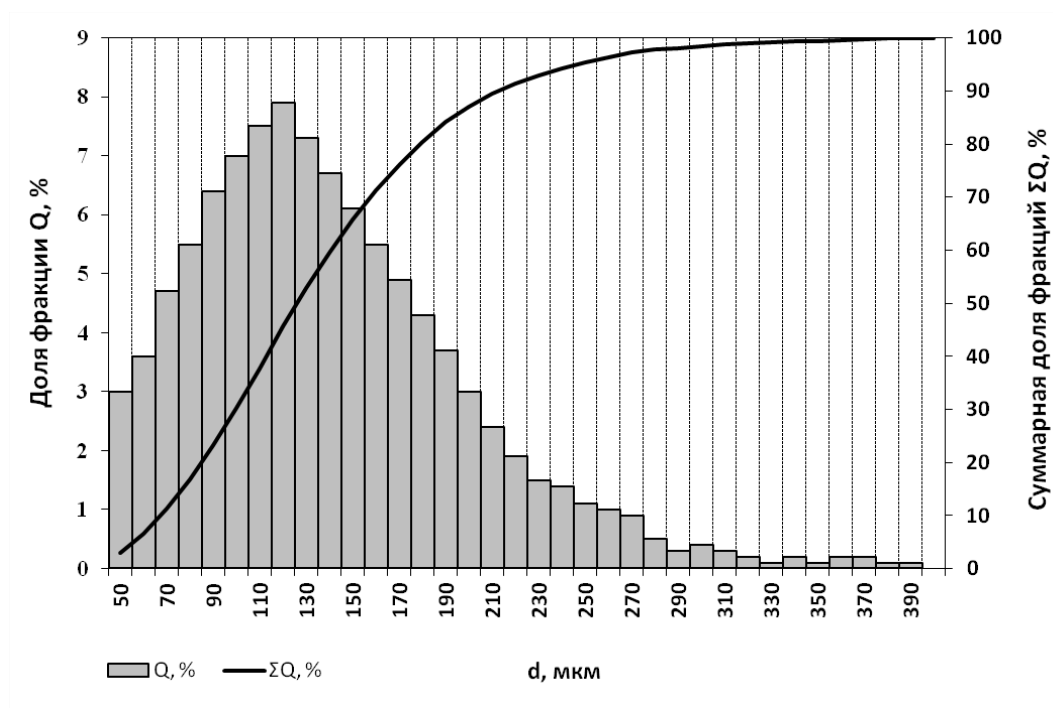
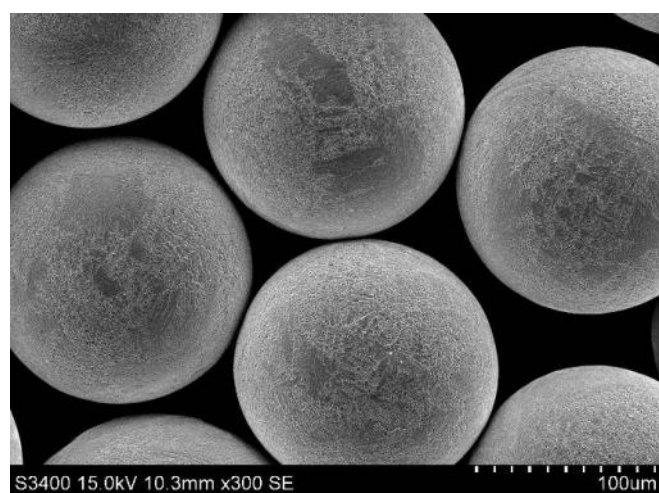
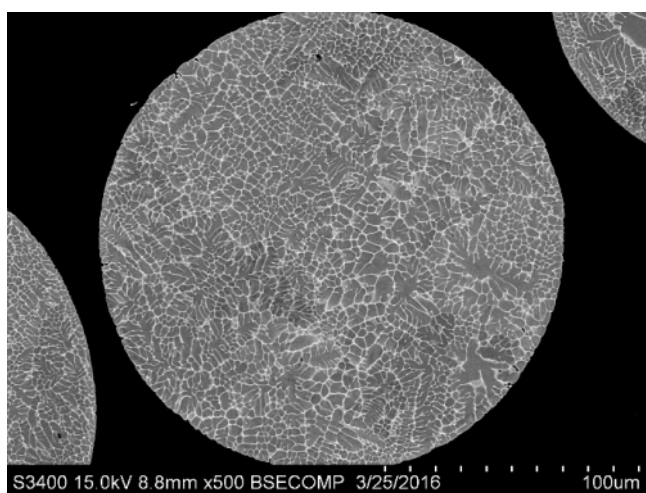


Рисунок 119 – Фракционный состав гранул из сплава CoмрNiAl-M5, полученных на УЦР-9И

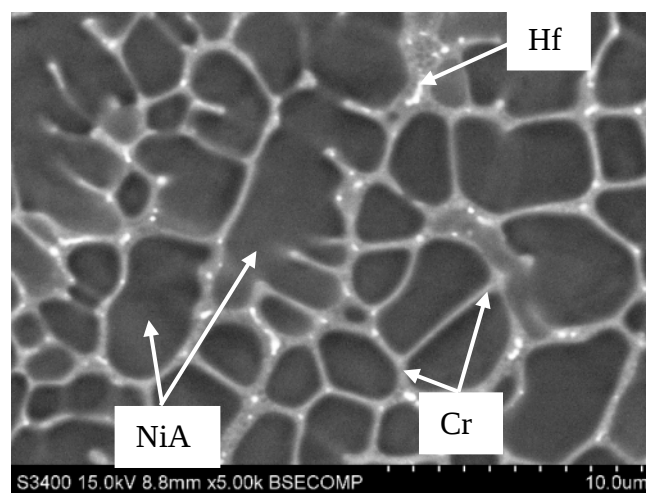
Характерная морфология и внутренняя микроструктура гранул представлена на рисунке 120. Карта распределения элементов по объему гранулы приведена на рисунке 121. Размер в сечении дендритных ветвей NiAl составляет 3-7 мкм. Выделение фазы на основе хрома происходит в междендритном пространстве в виде прослоек толщиной 0,3-1 мкм. Выделения гафния также расположены в междендритном пространстве и обладают высокой дисперсностью – размер выделений 50-300 нм. Пористость гранул, оцененная металлографическим методом, составила менее 0,1%.



а)



б)



в)

Рисунок 120 – Морфология (а) и внутренняя микроструктура гранул (б,в) из сплава CompoNiAl-M5, полученных на УЦР-9И

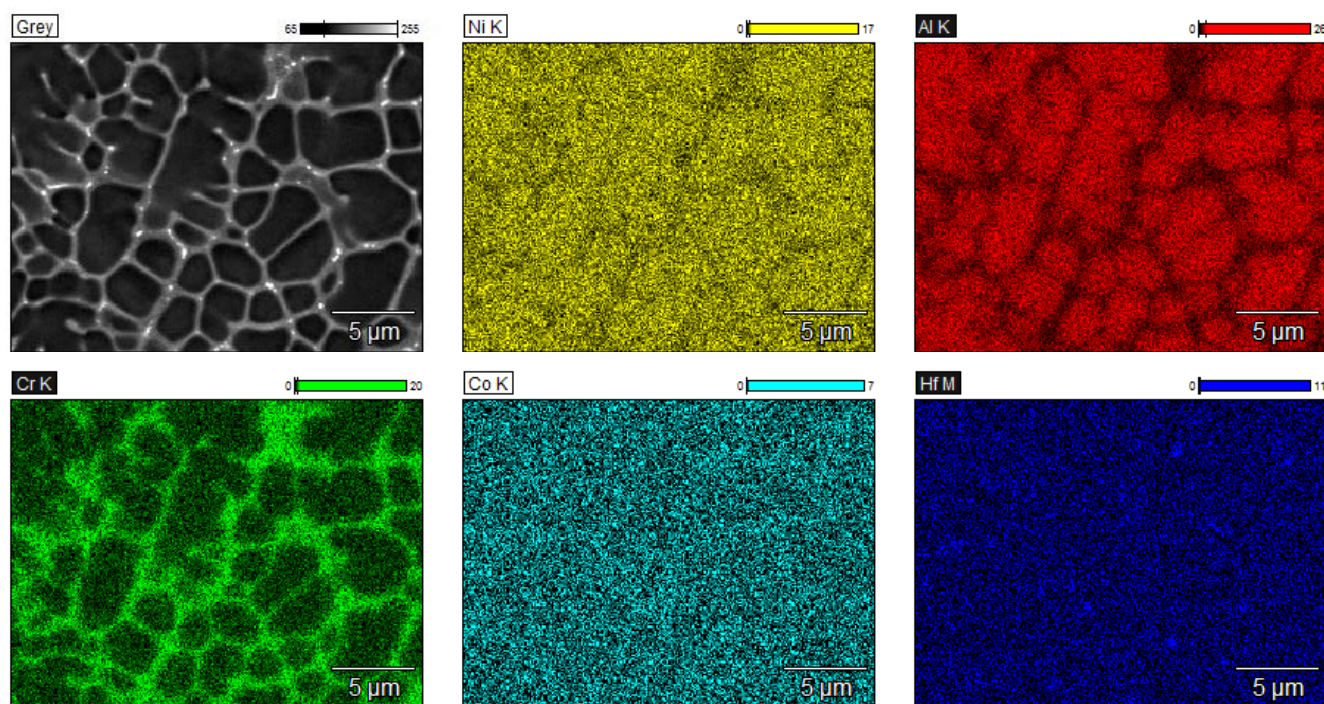


Рисунок 121 – Карты распределения элементов в структуре гранул из сплава CompoNiAl-M5

Испытания на насыпную плотность и текучесть гранул проводились по ГОСТ 19440-94 и ГОСТ 20899-98 соответственно [161, 162]. Текучесть гранул фракционного состава 40-100 мкм по результатам измерений в среднем равняется 10 секундам, фракции 40-150 – 8 секундам. Относительная насыпная плотность гранул фракции 40-100 мкм составила порядка 56 %, для фракции 40-150 – 58 %.

По результатам комплексной оценки свойств гранул из сплава CompoNiAl-M5-2 можно заключить, что полученные гранулы полностью удовлетворяет требованиям технологий гранульной металлургии и аддитивного производства и могут быть использованы для изготовления изделий методами гранульной металлургии, селективного электронно-лучевого сплавления и прямого лазерного нанесения материала.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработана интегральная технология получения сферических порошков на основе NiAl, включающая три основных передела: получение полуфабриката сплава методом центробежной СВС- металлургии из оксидного сырья; индукционный переплав полуфабриката для получения крупногабаритной заготовки; плазменное центробежное распыление заготовки, что позволило получить качественные гранулы фракционного состава 40-150 мкм с высоким коэффициентом равноосности, низким содержанием газовых примесей и отсутствием дефектов в виде внутренней пористости и налипших частиц.
2. Выявлены особенности фазо- и структурообразования сложнолегированных сплавов на основе NiAl в зависимости от содержания легирующих компонентов: для высоколегированного сплава NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf (сумма легирующих элементов ~26 % ат.) характерно формирование композитной структуры, в которой интерметаллидная матрица упрочнена боридными фазами двух типов – тугоплавким (Mo,Cr)B и пластичным $Ni_{20}Al_3B_6$; низколегированный сплав NiAl-Cr-Co-Hf-B (сумма легирующих элементов ~10 % ат.) отличается высоким содержанием основной фазы NiAl (более 90 % масс.), упрочненной боридными CrB и HfB; среднелегированные сплавы системы NiAl-Cr-Co-Hf (сумма легирующих элементов ~18 % ат.) обладают двухфазной структурой, в которой интерметаллидная матрица NiAl упрочнена мелкодисперсными выделениями на основе Cr. Отмечено наследование структуры сплавов на всех этапах процесса получения гранул.
3. Установлена экстремальная зависимость механических свойств от соотношения легирующих элементов Cr/Co в СВС- сплавах на основе системы NiAl-Cr-Co-Hf при их суммарном содержании 18 %. Наибольшие значения прочности на сжатие (σ_B), твердости (H), упругого восстановления (R) и параметров H/E , H^3/E^2 имеет сплав с соотношением Cr/Co=2.
4. Выявлено, что индукционный переплав СВС- полуфабрикатов способствует повышению характеристик прочности и жаростойкости материалов на основе NiAl за счет формирования более равновесной структуры сплавов, снижения концентрации газовых примесей и уменьшения количества дефектов в отливке.
5. На основе экспериментальных исследований структурных превращений в сплаве NiAl-Cr-Co-Hf в процессе нагрева в интервале температур 20-750°C установлено увеличение скорости растворения дисперсных включений на основе хрома в интерметаллидной матрице NiAl в интервале температур 500-750°C, что обусловлено интенсификацией зернограницной диффузии за счет фрагментации хромовых выделений на нанокристаллиты размером 20-100 нм.
6. Установлено, что введение в состав сплава NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf наночастиц ZrO_2 в количестве 1,5 % об. на стадии вакуумного индукционного переплава приводит к существенному измельчению фазы (Mo,Cr)B и повышает равномерность ее распределения в объеме отливки, что

способствует увеличению прочностных свойств сплава.

7. Установлено, что для сплавов на основе систем NiAl-Cr-Co-Hf и NiAl-Cr-Co-Hf-B увеличение частоты вращения заготовки в процессе плазменного центробежного распыления приводит к сужению диапазона крупности частиц и смещению пика гранулометрического распределения в области меньших размеров.

8. Выявлено, что сплав системы NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf имеет аномальную зависимость фракционного состава от частоты вращения заготовки из-за наличия в составе сплава структурных составляющих с сильно отличающимися температурами плавления ($\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ и $(\text{Mo,Cr})\text{B}$), что приводит к нарушению условий формирования тонкой пленки расплава.

9. В ОАО «Композит» по разработанному лабораторному регламенту № 351-2016 получены экспериментальные образцы гранул из сплава системы NiAl-Cr-Co-Hf, проведена комплексная оценка их свойств и подтверждено, что полученные гранулы полностью удовлетворяют требованиям технологий гранульной металлургии и аддитивного производства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Campbell F.C. Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials. – Elsevier, 2011, 616 p.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // Технология легких сплавов, 2007, №2, С. 6–16.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Литейные конструкционные сплавы на основе алюминидов никеля // Двигатель, 2010, № 4, С.22-26.
4. Scheppe F., Sahm P.R., Hermann W., Paul U., Preuhs J. Nickel aluminides: a step toward industrial application // Materials Science and Engineering A, 2002, Vol. 329–331, pp. 596–601.
5. Bochenek K., Basista M. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications // Progress in Aerospace Sciences, 2015, Vol. 79, P. 136-146.
6. Frommeyer G., Rablbauer R. High Temperature Materials Based on the Intermetallic Compound NiAl Reinforced by Refractory Metals for Advanced Energy Conversion Technologies // Materials Technology, Steel Research International, Vol. 79, No. 7, 2008, pp. 507- 512.
7. Povarova K.B., Kazanskaya N.K., Lomberg B.S., Bondarenko Yu.A., Shkolnikov D.Yu. High-temperature structural ($\beta+\gamma$) alloys based on NiAl with increased low-temperature plasticity // Metallurgist, 1996, Vol. 40, Is. 5, pp. 78-79.
8. Miracle D.B. NiAl and its Alloys / D.B. Miracle, R. Darolia // Intermetallic Compounds. 1995, Vol. 2, P. 55-74.
9. Noebe R.D., Bowman R.R. Review of the Physical and Mechanical Properties and Potential Applications of the B2 Compound NiAl // NASA Technical Memorandum 105598, 1992, p. 120.
10. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Базылева О.А. Конструкционные жаропрочные материалы на основе соединения Ni_3Al для деталей горячего тракта ГТД // Технология легких сплавов, 2007, № 2, с. 75-80.
11. Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? // Intermetallics, 2006, Vol. 14, pp. 1123-1129.
12. Hu X.L., Zhang Y., Lu G.H., Wang T., Xiao P.H., Yin P.G., Xu H. Effect of O impurity on structure and mechanical properties of NiAl intermetallics: A first-principles study // Intermetallics, 2009, Vol. 17, pp. 358–364.
13. Иноземцев А. А., Аношкин Н. Ф., Башкатов И. Г., Гарибов Г.С., Коряковцев А. С. Применение дисков из гранул жаропрочных никелевых сплавов в серийных ГТД авиационной и наземной техники // В кн.: Перспективные технологии легких и специальных сплавов – М.: ФИЗМАЛИТ, 2006. – С. 371-376.

14. Логачева А.И. Технологии порошковой металлургии для производства изделий из конструкционных и функциональных сплавов для авиакосмической техники // Конструкции из композиционных материалов, 2015, №4 (140), с. 15-25.
15. Бутрим В.Н., Логачева А.И. Металлургия гранул титановых сплавов в ОАО «Композит» // Технология легких сплавов, 2010, №1, с.187-190.
16. Yap C. Y., Chua C. K., Dong Z. L., Liu Z. H., Zhang D. Q., Loh L. E., Sing S. L. Review of selective laser melting: Materials and applications // Applied Physics Reviews, 2015, 2(4), 21 p.
17. Yadroitsev I., Smurov I. Selective laser melting technology: From the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape // Physics Procedia, 2010, 5(2), pp. 551-560.
18. Yadroitsev I. Selective laser melting: Direct manufacturing of 3D-objects by selective laser melting of metal powders // Lambert Academic Publishing AG & Co KG, 2009, 280 p.
19. Murr L.E., Gaytan S.M., Ramirez D.A. et al. Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies. Journal of Materials Science & Technology, 2012, Vol. 28 (1), pp. 1–14.
20. Murr L.E. Metallurgy of additive manufacturing: Examples from electron beam melting // Additive Manufacturing, 2015, 5, pp. 40–53.
21. Gong X., Anderson T., Chou K. Review on powder-based electron beam additive manufacturing technology // Manufacturing Rev., 2014, 1 (2), 11p.
22. Safdar A., He H.Z., Wei L.Y., Snis A. et al. Effect of process parameters settings and thickness on surface roughness of EBM produced Ti–6Al–4V // Rapid Prototyping Journal, 2012, Vol. 18 (5), pp.401–408.
23. Kovalev O.B., Zaitsev A.V., Novichenko D., Smurov I. Theoretical and experimental investigation of gas flows, powder transport and heating in coaxial laser Direct Metal Deposition (DMD) process // Journal of Thermal Spray Technology, 2011, Vol. 20(3), pp. 465-478.
24. Gladush G., Smurov I. Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment. Springer Series in Materials Science, 2011, Vol. 146, 534 p.
25. Ahsan M.N. et. al. A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti-6Al-4V powders // Materials Science and Engineering, Vol. 528, 2011, pp. 7648-7657.
26. Ahsan M.N. et. al. A comparison of laser additive manufacturing using gas and plasma-atomized Ti-6Al-4V powders // Innovative Developments in Virtual and Physical Prototyping. – London: Taylor & Francis Group, 2012.
27. Zhao X., Chen J., Lin X., Huang W. Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming Inconel 718 // Materials Science and Engineering: A, 2008, V. 478, pp. 119–124.

28. Qi H., Azer M., Ritter A. Studies of standard heat treatment effects on microstructure and mechanical properties of laser net shape manufactured Inconel 718 // Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, V. 40, pp. 2410–2422.
29. Dey G.K. Physical metallurgy of nickel aluminides // Sadhana, 2003, Vol. 28, P. 1&2, pp. 247–262.
30. Портной К.И., Бунтушкин В.П., Мелимевкер О.Д. Конструкционные сплавы на основе интерметаллида Ni_3Al // МиТОМ, 1981, №6, с. 16–23.
31. Singleton M.F., Murray J.L., Nash P. Binary alloy phase diagrams. – ASM, Metals Park, OH. – 1986. – p. 140.
32. Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Буркина В.И. Высокотемпературные жаропрочные сплавы на основе интерметаллида Ni_3Al для деталей горячего тракта ГТД // Авиационная промышленность, 2007, стр. 41 – 43.
33. Бадамшин И.Х., Кусова О.И. Температурная зависимость модуля упругости интерметаллидов TiAl и Ni_3Al – основных компонентов сплавов лопаток газовых турбин // Вестник УГАТУ. Авиационная и ракетно-космическая техника, Т. 6, № 5(50), 2012, с. 41-43.
34. Ковалев И.Д. Рентгенография процессов формирования фаз переменного состава в условиях СВС. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Черноголовка. – 2014.
35. Гринберг Б.А. Интерметаллиды Ni_3Al и TiAl : микроструктура, деформационное поведение / Б. А. Гринберг, М. А. Иванов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2002. – 358 с.
36. Косицын С.В., Косицына И.И. Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля // Успехи физики металлов, 2008, Т.9, №2, с. 195-258.
37. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А., Поварова К.Б., Грабовецкая Г.П., Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М., МИСиС, 2008, 327 с.
38. Sims Ch.Y., Stoloff N.S., Hagel W.C. Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power // John Wiley and Sons Ltd, 1987, 640 p.
39. Бунтушкин В.П., Каблов Е.Н., Базылева О.А. Новый литейный сплав ВКНА-1В // Авиационная промышленность, 1991, №12, с. 43
40. Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Туренко Е.Ю. Интерметаллидные сплавы на основе Ni_3Al // Все материалы. Энциклопедический справочник, Наука и Технологии, №5, 2012, с. 27-30.
41. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Жаропрочные литейные интерметаллидные сплавы // Авиационные материалы и технологии, 2012, № S. С. 57–60.
42. Базылева О.А., Бондаренко Ю.А., Калицев В.А., Аргинбаева Э.Г. Исследование влияния высокотемпературной газостатической обработки на структуру и свойства интерметаллидного сплава ВКНА-1В // Литейное производство, 2011, №9, с. 5–8.

43. Noebe R.D., Bowman R.R. Nathal M.V. Physical and Mechanical Metallurgy of NiAl // NASA Technical Paper 3398, 1994, p. 44.
44. Синельникова В.С. Алуминиды / В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин. – Киев : Наукова думка, 1965. – 242 с.
45. Поварова К.Б., Банных О.А. Принципы создания конструкционных сплавов на основе интерметаллидов // Материаловедение, 1999, №2, с. 27-33; №3, с. 29-37 (Ч.2)
46. Baker I., Shulson E.M. // Met. Trans., 1984, 15A, N6, p.1129-1136.
47. Поварова К.Б., Антонова А.В., Бурмистров В.И., Скачков О.А. Тройные диаграммы состояния Al-Ti(Ni, Ru)-Me как основа выбора слоистых композитов на основе алуминидов, содержащих вязкую составляющую // Металлы, 2005, № 3, с. 75 -82.
48. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Антонова А.В. Изучение возможности создания термически стабильных конструкционных материалов на базе алуминидов переходных металлов систем Ni-Al-X, Ru-Al-X, Ti-Al-X, где X — легирующий элемент или фаза // Металлы, 2005, № 2, с. 78 -88.
49. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е. Физико-химические закономерности взаимодействия алуминидов никеля с легирующими элементами. I. Образование твердых растворов на основе алуминидов никеля // Металлы. 2006. №5. С.58-71.
50. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е. Физико-химические закономерности взаимодействия алуминидов никеля с легирующими элементами. II. Взаимодействие алуминидов никеля с легирующими элементами и/или фазами внедрения // Металлы. 2007. №5. С.43-50.
51. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Скачков О.А., Морозов А.Е. Физико-химические подходы к разработке сплавов на основе NiAl для высокотемпературной службы // Металлы. 2011. №2. С.48-62.
52. Kainuma R., Ichinose M., Ohnuma I., Ishida K. Formation of γ'/β interface morphologies in Ni-Al-X ternary diffusion couples // Materials Science and Engineering: A, 2001, Vol. 312, Is. 1-2, pp 168-175.
53. Ishikawa K., Kainuma R., Ohnuma I., Aoki K., Ishida K. Phase stability of the X_2AlTi (X: Fe, Co, Ni and Cu) Heusler and B2-type intermetallic compounds // Acta Materialia, 2002, Vol. 50, Is 9, pp. 2233-2243.
54. Cao Y., Zhu P., Zhu J., Liu Y. First-principles study of NiAl alloyed with Co // Computational Materials Science, 2016, Vol. 111, pp. 34-40.
55. Lazar P., Podlucky R. Ductility and magnetism: An ab-initio study of NiAl-Fe and NiAl-Mn alloys // Intermetallics, 2009, Vol. 17, pp. 675–679.
56. Wang Y.L., Smallman R.E., Jones I.P. Effect of ternary iron addition on the creep behaviour of NiAl // Materials Science and Engineering A, 2002, Vol. 329–331, pp. 847–851.

57. Munroe P.R., George M., Baker I., Kennedy F.E. Microstructure, mechanical properties and wear of Ni–Al–Fe alloys // *Materials Science and Engineering A*, 2002, Vol. 325, pp. 1-8.
58. Colín J., Serna S, Campillo B., Rodríguez R.A., Juárez-Islas J. Effect of Cu additions over the lattice parameter and hardness of the NiAl intermetallic compound // *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, Vol. 489, pp. 26–29.
59. Frommeyer G., Rablbauer R., Schafer H.J. Elastic properties of B2-ordered NiAl and NiAl–X (Cr, Mo, W) alloys // *Intermetallics*, 2010, Vol. 18, pp. 299–305.
60. Li H.T., Guo J.T., Ye H.Q. Composition dependence of the precipitation behavior in NiAl–Cr(Mo)–(Ti,Hf) near eutectic alloys // *Materials Science and Engineering A*, 2007, Vol. 452-453, pp. 763-772.
61. Li H.T., Guo J.T., Ye H.Q. Wang Q., He J.C. Simultaneous improvement of strength and ductility in NiAl–Cr(Mo)–Hf near eutectic alloy by small amount of Ti alloying addition // *Materials Letters*, 2008, Vol. 62, pp. 61-64.
62. Du X.H., Guo J.T., Zhou B.D. Superplastic behavior in pseudo-eutectic NiAl–9Mo alloy // *Materials Letters*, 2002, Vol. 52, pp. 442–447.
63. Ren W.L., Guo J.T., Li G.S., Wu J.S. The critical temperature for brittle-to-ductile transition of intermetallic compound based on NiAl // *Materials Letters*, 2004, Vol. 58, pp. 1272–1276.
64. Ren W., Guo J., Li G., Wu J. Creep Characteristic of NiAl-9Mo Eutectic Alloy // *Materials Transactions*, 2004, Vol. 45, No. 5, pp. 1731-1737.
65. Brady M.P., Bei H., Meisner R.A., Lance M.J., Tortorelli P.F. Effect of Mo dispersion size and water vapor on oxidation of two-phase directionally solidified NiAl–9Mo in-situ composites // *Scripta Materialia*, 2014, Vol. 80, pp. 33–36.
66. Shang Zh., Shen J., Wang L., Du Y., Xiong Y., Fu H. Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl–Cr(Mo) eutectic alloy // *Intermetallics*, 2015, Vol. 57, pp. 25-33.
67. Sheng L.Y., Zhang W., Guo J.T., Zhou L.Z., Ye H.Q. Microstructure evolution and mechanical properties improvement of NiAl–Cr(Mo)–Hf eutectic alloy during suction casting and subsequent HIP treatment // *Intermetallics*, 2009, Vol. 17, pp. 1115-1119.
68. Sheng L., Zhang W., Guo J., Ye H. Microstructure and mechanical properties of Hf and Ho doped NiAl–Cr(Mo) near eutectic alloy prepared by suction casting // *J. Chem. Thermodynamics*, 2009, Vol. 41, pp. 610–616.
69. Liang Y.C., Guo J.T., Xie Y., Sheng L.Y., Zhou L.Z., Hu Z.Q. Effect of growth rate on the tensile properties of DS NiAl/Cr(Mo) eutectic alloy produced by liquid metal cooling technique // *Intermetallics*, 2010, Vol. 18, pp. 319-323.

70. Sheng L.Y., Yang F., Xi T.F., Zheng Y.F., Guo J.T. Microstructure and room temperature mechanical properties of NiAl-Cr(Mo)-(Hf, Dy) hypoeutectic alloy prepared by injection casting // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013, Vol. 23, pp. 983-990.
71. Sheng L.Y., Guo J.T., Ye H.Q. Microstructure and mechanical properties of NiAl-Cr(Mo)/Nb eutectic alloy prepared by injection-casting // Materials and Design, 2009, Vol. 30, pp. 964-969.
72. Hagihara K., Sugino Y., Umakoshi Y. The effect of Ti-addition on plastic deformation and fracture behavior of directionally solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic alloys // Intermetallics, 2006, Vol. 14, pp. 1326-1331.
73. Tang L., Zhang Zh., Li Sh., Gong Sh. Mechanical behaviors of NiAl-Cr(Mo)-based near eutectic alloy with Ti, Hf, Nb and W additions // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, Vol. 20, pp. 212-216.
74. Wang L., Shen J., Shang Zh., Zhang J., Du Y., Fu H. Microstructure and mechanical property of directionally solidified NiAl-Cr(Mo)-(Hf, Dy) alloy at different withdrawal rates // Materials Science & Engineering A, 2014, Vol. 607, pp. 113-121.
75. Cotton J.D., Noebe R.D., Kaufman M.J. The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part I. microstructures and mechanical properties // Intermetallics, 1993, Vol. 1, Is. 1, pp. 3-20.
76. Cotton J.D., Noebe R.D., Kaufman M.J. The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part II. Slip systems// Intermetallics, 1993, Vol. 1, Is. 2, pp. 117-126.
77. Johnson D.R., Chen X.F., Oliver B.F., Noebe R.D., Whittenberger J.D. Processing and mechanical properties of in-situ composites from the NiAl-Cr and the NiAl-(Cr,Mo) eutectic systems // Intermetallics, 1995, Vol. 3, I. 2, pp. 93-113.
78. Tiwari R., Tewari S.N., Asthana R., Garg A. Development of NiAl-based intermetallic alloys: effect of chromium addition // Materials Science and Engineering: A, 1995, Vol.192-193, Part 1, pp. 356-363.
79. Fischer R., Frommeyer G., Schneider A. Chromium precipitation in B2-ordered NiAl-2 at.% Cr alloys investigated by atom probe field ion microscopy // Materials Science and Engineering A, 2002, Vol. 327, pp. 47-53.
80. Chen R.S., Guo J.T., Zhou W.L., Zhou J.Y. Brittle-to-ductile transition of a multiphase intermetallic alloy based on NiAl // Intermetallics, 2000, Vol. 8, pp. 663-667.
81. Tian W.H., Han C.S., Nemotoc M. Precipitation of α -Cr in B2-ordered NiAl // Intermetallics, 1999, Vol.7, I 1, pp. 59-67.
82. Антонова А.В., Поварова К.Б., Дроздов А.А. Композиционные материалы с интерметаллидной матрицей на основе алюминидов никеля и титана, упрочненные частицами или волокнами оксидов // Металлы. 2011. №5. С. 79.
83. Поварова К.Б., Скачков О.А., Казанская Н.К., Дроздов А.А., Морозов А.Е., Макаревич О.Н. Порошковые сплавы NiAl. I. Получение порошков NiAl // Металлы. 2011. №5. С. 68-78.

84. Xu G.H., Zhang K.F., Huang Z.Q. The synthesis and characterization of ultrafine grain NiAl intermetallic // *Advanced Powder Technology*, 2012, Vol. 23, pp. 366–371.
85. Albiter A., Salazar M., Bedolla E., Drew R.A.L., Perez R. Improvement of the mechanical properties in a nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with Fe, Ga and Mo additions // *Materials Science and Engineering A*, 2003, Vol. 347, pp. 154-164.
86. Логачева А.И., Сентюрина Ж.А., Логачев И.А. Сферические порошки перспективных никелевых и титановых сплавов российского производства и аддитивные технологии производства изделий ответственного назначения из них // Сб. докл. 9-го Междунар. симп. «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». (Минск, Белоруссия, 8-10 апреля 2015 г.). Ч. 1. С. 146-152.
87. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла. Библиотечка литейщика, 2014, №8-9.
88. Логачева А.И. Аддитивные технологии для изделий РКТ: перспективы и проблемы применения // Тезисы V Международной молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль – М.: ИМЕТ РАН, 2014, с. 138-139.
89. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. – Springer Science & Business Media, 2009, 484 p.
90. Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении. Изд-во СПбГУ, 2013, 221 с.
91. Кузнецов П.А., Терещенко А.В., Савин В.И. и др. Технологии лазерного синтеза порошковых материалов для создания, восстановления и ремонта изделий сложной формы. Сборник докладов 8-го Международного симпозиума «Инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка.», Минск, 10-12 апреля 2013 г. Минск: Беларус. Навука, 2013, с. 117-123.
92. Волосова М.А., Окунькова А.А. Пути оптимизации процесса селективного лазерного плавления при помощи выбора стратегии обработки лазерным лучом. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2012, Т. 14, №4 (2), с. 587-591.
93. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. М.: ФИЗ-МАТЛИТ, 2009, 424 с.
94. Kruth J.P., Mercelis P., Van Vaerenbergh J. et al. Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. In: *Rapid Prototyping Journal*, 2005, 11/1, pp. 26–36.
95. Schleifenbaum H., Meiners W., Wissenbach K. et al. Individualized production by means of high power Selective Laser Melting. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2010, Vol. 2, No. 3, pp. 161-169.
96. Buchbindera D., Schleifenbaum H., Heidrich S. et al. High Power Selective Laser Melting (HP SLM) of Aluminum Parts. *Physics Procedia*, 2011, Vol. 12, Part A, pp. 271–278.

97. Назаров А. П. Перспективы быстрого прототипирования методом селективного лазерного спекания/плавления. Вестник МГТУ «Станкин», 2011, № 4, с. 46-51.
98. Назаров А. П. Особенности конструкции машин для селективного лазерного спекания. Вестник МГТУ «Станкин», 2013, № 1, с. 76-79.
99. Смуров И.Ю., Мовчан И.А., Ядройцев И.А. и др. Аддитивное производство с помощью лазера. Вестник МГТУ «Станкин», 2011, Т. 2, № 4, с. 144-146.
100. Campanelli S., Contuzzi N., Angelastro A., Ludovico A. Capabilities and Performances of the Selective Laser Melting Process. New Trends in Technologies: Devices, Computer, Communication and Industrial Systems, 2010, Chapter 13, pp. 234-252.
101. Loeber L., Biamino S., Ackelid U. et al. Comparison of Selective Laser and Electron Beam Melted Titanium Aluminides. Conference paper of 22nd International symposium “Solid freeform fabrication proceedings”, University of Texas, Austin, 2011, pp. 547-556.
102. Электронный ресурс: <http://www.arcam.com/> (официальный сайт компании Arcam AB)
103. Murr L.E., Gaytan S.M. Electron Beam Melting. Comprehensive Materials Processing, 2014, Vol. 10, pp. 135-161.
104. Логачева А.И., Сентюрина Ж.А., Логачев И.А. Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор) // Перспективные материалы, 2015, №4, стр. 5-16.
105. Attar E. Simulation of Selective Electron Beam Melting Processes. VDM Publishing, 2011, 152 p.
106. Murr L.E., Gaytan S.M., Ceylan A. et al. Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting. Acta Materialia, 2010, Vol. 58, pp. 1887–1894.
107. Электронный ресурс: <http://www.eos.info/en> (официальный сайт компании EOS GmbH)
108. Электронный ресурс: <http://www.concept-laser.de/en/> (официальный сайт компании Concept Laser GmbH)
109. Электронный ресурс: http://www.stage.slm-solutions.com/index.php?index_en (официальный сайт компании SLM Solutions)
110. Электронный ресурс: <http://www.realizer.com/> (официальный сайт компании Realizer)
111. Электронный ресурс: <http://www.phenix-systems.com/> (официальный сайт компании Phenix Systems)
112. Karlsson J., Snis A., Engqvist H., Lausmaa J. Characterization and comparison of materials produced by Electron Beam Melting (EBM) of two different Ti–6Al–4V powder fractions. Journal of Materials Processing Technology, 2013, Vol. 213 (12), pp. 2109–2118.
113. Safdar A., Wei L.Y., Snis A., Lai Z. Evaluation of microstructural development in electron beam melted Ti–6Al–4V. Materials Characterization, 2012, Vol. 65, pp. 8–15.

114. Biamino S., Penna A., Ackelid U et al. Electron beam melting of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy: microstructure and mechanical properties investigation. *Intermetallics*, 2011, Vol. 19, pp. 776–781.
115. Gu D.D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms. *International Materials Reviews*, 2012, Vol. 57 (3), pp. 133-164.
116. Song B., Dong S., Zhang B. et al. Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V. *Materials & Design*, 2012, Vol. 35, pp. 120–125.
117. Song B., Dong S., Coddet P. et al. Fabrication and microstructure characterization of selective laser melted FeAl intermetallic parts. *Surface and Coatings Technology*, 2012, Vol. 206, pp. 4704–4709.
118. Wang Z., Guana K., Gaoa M. The microstructure and mechanical properties of deposited-IN718 by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, Vol. 513, pp. 518–523.
119. 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.
120. Ничипоренко О.С., Найда Ю.И., Медведовский А.Б. Распыленные металлические порошки – Киев: Наукова думка, 1980. – 240 с.
121. Осокин Е. Н., Артемьева О.А. Процессы порошковой металлургии (курс лекций) – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 421 с.
122. Donachie M.J., Donachie S. J. Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition. – ASM International, 2002. –р. 439.
123. Behúlová M., Mesárošová J., Grgač P. Analysis of the influence of the gas velocity, particle size and nucleation temperature on the thermal history and microstructure development in the tool steel during atomization // *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 615, 2014, pp. 217-223.
124. Angelo P. C., Subramanian R. Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications. – PHI Learning Pvt. Ltd., 2008. – p. 312.
125. Шульга А.В. Вакуумная индукционная плавка. Учебное пособие. – М.: Изд-во МИФИ, 2010. – 64 с.
126. Зленко М.А., Забеднов П.В. Аддитивные технологии в опытном литейном производстве. Часть I. Литье металлов и пластмасс с использованием синтез-моделей и синтез-форм // *Металлургия машиностроения*, 2013. – №2. – с. 45-54.
127. 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.
128. Электронный ресурс: <http://web.ald-vt.de/cms/> (официальный сайт компании ALD Vacuum Technologies).

129. Bojarevics V., Roy A., Pericleous K. Numerical model of electrode induction melting for gas atomization // *The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, Vol. 30 (5), 2011, pp. 1455-1466.
130. Entezarian M., Allaire F., Tsantrizos P., Drew R. A. Plasma atomization: A new process for the production of fine, spherical powders // *The journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 48 (6), 1996, pp.53-55.
131. Bose A. *Advances in Particulate Materials Hardcover*. – Elsevier, 2013. – p. 422.
132. Neikov O., Naboychenko S., Mourachova I. et al. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications*. – Elsevier, 2009. – p. 634.
133. Логачева А.И. Разработка технологии гранульной металлургии комбинированных деталей для двигателей ракетно-космической и авиационной техники. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Королев. – 2008.
134. Москвичев Ю. Л., Панин В.И., Агеев С.В. и др. Гранульные композиты и эффективность их применения. // *Actual Conference*, № 1 (70), 2011, с. 44-48.
135. Белов А.Ф. Настоящее и будущее металлургии гранул // *Металлургия гранул*.– М.: ВИЛС, 1983.– вып. 1. – С. 5-13.
136. Добаткин В.И. Роль кинетических и термодинамических факторов при кристаллизации гранул // *Металлургия гранул*.– М.: ВИЛС, 1983.– вып. 1.– С. 23-33.
137. Мусиенко В.Т. Закономерности образования гранул при центробежном распылении вращающейся заготовки // *Металлургия гранул*.– М.: ВИЛС, 1983.– вып. 1. – С. 41-49.
138. Окмянский Ю.А. Влияние параметров центробежного распыления расплава на размер гранул титановых и никелевых сплавов // *Металлургия гранул*.– М.:ВИЛС, 1983.–вып.1. –С. 49-54.
139. Zang X., Jiang Z., Pan T. Development and investigation of electroslag continuous casting // *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, Vol. 14 (4), 2007, pp. 302–306.
140. Campbell F.C. *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*. – ASM International, 2008 – p. 656.
141. Mühlbauer A. Innovative Induction Melting Technologies: A Historical Review // *International Scientific Colloquium: Modelling for Material Processing*, Riga, June 8-9, 2006, pp. 13-20.
142. Blackburn M.J., Malley D.R. Plasma arc melting of titanium alloys // *Materials & Design*, Vol. 14 (1), 1993, pp. 19–27.
143. Mitchell A. The electron beam melting and refining of titanium alloys // *Materials Science and Engineering*, Vol. 263 (2), 1999, pp. 217–223.
144. Merzhanov A.G., Self-propagating high temperature synthesis: Twenty years of search and findings // *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, edited by Z..A.Munir and J.B.Holt, et al., pp. 1-53, New York: VCH, 1990.

145. Yuxhvid V.I. Modifications of SHS processes. // Pure and Appl. Chem., 1992, v.64, N 7, p.977-988.
146. Yuxhvid V.I., G.A. Vishnyakova, Silyakov S.L., Sanin V.N. and A.R. Kachin. Structural Macrokinetics of Alumothermic SHS Processes. International Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1996, Vol. 5, Number 1, pp. 93-105.
147. Yuxhvid V.I., Sanin V.N., and Merzhanov A.G. The Influence of High Artificial Gravity on SHS Processes. Processing by Centrifugation // Ed. by L.L. Regel. Kluwer Academic, 2001, ISBN 0-306-46654-6, p.185.
148. Andreev D.E., Sanin B.N., Yuxhvid V.I. SHS Metallurgy of Titanium Aluminides // International Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2005, Vol. 14, № 3, pp. 219-233.
149. Юхвид В.И. Влияние конвективного движения в волнах горения гетерогенных систем на структуру пламени в условиях естественной и искусственной гравитации. Физика горения и взрыва, 2009, № 4, с. 86-92.
150. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yuxhvid V. Cast Intermetallic Alloys and Composites Based on Them by Combined Centrifugal Casting-SHS Process // Open Journal of Metal, 2013, 3, p. 12-24 (DOI: 10.4236/ojmetal.2013.32A2003)
151. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yuxhvid V. Cast Intermetallic Alloys by SHS Under High Gravity // Journal Acta physica polonica A. v. 120, no. 2. 2011, p 331-335.
152. Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Получение литых сплавов на основе алюминидов титана методом центробежного CBC // Неорганические материалы, 2009, Том 45, № 8, Т. 934–940.
153. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Sachkova N.V., Yuxhvid V. I. Complex boride metal-matrix composites by SHS under high gravity // International Journal of SHS. July 2014, Volume 23, Issue 3, pp 151-160.
154. Sanin V.N., Andreev D.E., Yuxhvid V.I., Deev V.V., Ospennikova O.G.. SHS tecnology for small scale production of superalloys // Abstract of IX International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-2007), p.191., July 1-5, 2007, Dijon, France.
155. Санин В.Н., Юхвид В.И., Деев В.В., Оспенникова О.Г. Центробежная CBC- технология получения авиационного сплава на Со основе // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения», ФГУП «ВИАМ», 26-27 июня 2007 г.
156. Sanin V. N., Ikornikov D. M., Andreev D. E., Yuxhvid V. I. Centrifugal SHS Metallurgy of Nickel Aluminide Based Eutectic Alloys. ISSN 1067-8212, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2014, Vol. 55, No. 6, pp. 613–619.
157. Sanin V. N., Ikornikov D. M., Andreev D. E. et al. Cast NiAl/Ni₂₀Al₃B₆ Composites by Centrifugal SHS. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2014, Vol. 23, No. 4, pp. 230–237.

158. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Pogozhev Yu.S. etc. Fabrication of cast electrodes from nanomodified nickel aluminide-based high-boron alloy to fabricate spherical powders using the plasma rotating electrode process // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2015, Vol. 56, Is.e 5, pp. 505-515.
159. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ, 2000, № 8, с. 16 – 19.
160. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСиС, 2002.
161. ГОСТ 20899-98 - Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла).
162. ГОСТ 19440-94 - Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки.
163. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. — М.: Машиностроение–1, 2007, 471 с.
164. Санин В.Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС- технологий. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – Черноголовка. – 2007.
165. Campbell C. E., Boettinger W. J. Transient liquid-phase bonding in the Ni-Al-B system. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, Vol. 31, Is. 11, pp 2835-2847.
166. Кудін В.Г., Осіпов О.С., Білявина Н.М. и др. Синтез бориду $Ni_{23-x}Al_xB_6$ реакційним спіканням в умовах високого тиску та температури. Доповіді Національної академії наук України, 2011, №6, стр. 97-101.
167. Санин В.Н., Икорников Д.М., Юхвид В.И., Левашов Е.А. Центробежная СВС-металлургия литых сплавов на основе алюминида никеля, высоколегированных бором. Цветные металлы, 2014, № 11, стр. 83-88.
168. Sanin V.N., Yukhvid V.I., Merzhanov A.G. The influence of high-temperature melt infiltration under centrifugal forces on SHS processes in gasless systems // International Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2002, Vol. 11, Number 1, pp. 31-44.
169. Sanin V.N., Yukhvid V.I., Merzhanov A.G. The effect of gravity on SHS in elemental and thermite systems // Abstracts of Centrifugal Materials Processing, Fourth International Workshop on Materials Processing at High Gravity, Clarkson University, Potsdam (NY), USA, 29 May-2 June 2000.
170. Cotton J.D., Noebe R. D., Kaufman M. J. NiAl-Rich Portion of the NiAl-Cr pseudobinary eutectic system // Journal of Phase Equilibria, 1993, vol. 15, No 5, pp. 579-582.
171. Свойства элементов. Справочник п/р М.Е. Дрица. М., Metallurgia, 1985.

172. Bei H., George E.P. Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl–Mo eutectic alloy // *Acta Materialia* 53 (2005) 69–77.
173. Smallman R.E., Ngan A.H.W. *Modern Physical Metallurgy*, (2014) 8th Revised edition / Butterworth-Heinemann Ltd (Verlag) (ISBN 978-0-08-098204-5)
174. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов: Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.
175. Мусиенко В.Т. Некоторые закономерности формирования гранул при центробежном распылении вращающейся заготовки. *Порошковая металлургия*, 1979, №8, с. 1-7.
176. Сафронов В.П. Метод энергетического баланса при анализе процессов гранулирования. В кн.: *Металлургия гранул*. Выпуск 1. -М., ВИЛС, 1983, с. 63-67.



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):

Состав и способ получения электродов из жаропрочного сплава на основе алюминид никеля NiAl для плазменного центробежного распыления гранул правильной сферической формы и регламентированной зернистости для использования в аддитивных 3d-технологиях

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Левашов Евгений Александрович, Погожев Юрий Сергеевич, Сентюрина Жанна Александровна, Зайцев Александр Анатольевич, Кудряшов Александр Евгеньевич, Санин Владимир Николаевич, Юхвид Владимир Исаакович, Андреев Дмитрий Евгеньевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 8-340-2016 ОИС от “ 08 ” апреля 2016 г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р.Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приложение А

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСИС»

СОГЛАСОВАНО

Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»



А.Н. Тимофеев

«15» апреля 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям



М.Р. Фидонов

«15» апреля 2016 г.

**МЕТОДИКА
ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ В ВИДЕ ГРАНУЛ
№ 349-2016**

От ОАО «Композит»

Заместитель директора
Института новых металлургических
технологий

А.И. Логачева

От НИТУ «МИСиС»

Заведующий кафедрой ПМиФП,
директор НУЦ СВС

Е.А. Левашов

Доцент кафедры ПМиФП,
с.н.с. НУЦ СВС

Ю.С. Погожев

Инженер НУЦ СВС

Ж.А. Сентюринна

Москва 2016

Инов. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инов. № дубл.	Подп. и дата

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1 Вводная часть _____	240
2 Технологическая схема экспериментальных образцов в виде гранул _____	241
3 Характеристика основных и вспомогательных материалов _____	242
4 Характеристика основного оборудования, приборов и приспособлений _____	244
5 Описание технологического процесса получения экспериментальных образцов в виде гранул _____	247
5.1 Подготовка электродов к распылению на УЦР _____	247
5.2 Подготовка установки плазменного центробежного распыления _____	247
5.3 Плазменное центробежное распыление электродов (лабораторных образцов электродов) из ЖМ на основе алюминида никеля _____	249
5.4 Классификация экспериментальных образцов ЖМ на основе алюминида никеля в виде гранул _____	250
5.5 Приемка, контроль и упаковка экспериментальных образцов ЖМ на основе алюминида никеля в виде гранул _____	251
6 Требования к экспериментальным образцам ЖМ на основе алюминида никеля в виде гранул _____	254
7 Основные правила техники безопасности _____	255
8 Перечень нормативно-технической документации _____	256

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата.	МЕТОДИКА № 349-2016			
Разраб.	Сентюрина			15.04.16	ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ЖАРОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ В ВИДЕ ГРАНУЛ	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Погожев			15.04.16			2	19
№ контр.	Петржик			15.04.16		НИТУ «МИСиС»		
Утверд.	Филонов			15.04.16				

ПРИЛОЖЕНИЕ В

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСИС»

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КОМПОЗИТ»

СОГЛАСОВАНО
Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»

А.Н. Тимофеев
«15» апреля 2016 г.

УТВЕРЖДАЮ
Проректор ННТУ «МИСиС»
по науке и инновациям

М.Р. Филонов
«15» апреля 2016 г.

**ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ
НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ГРАНУЛ НА
ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕГРАЛЬНОЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕПОЧКИ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ СИНТЕЗ ПОЛУФАБРИКАТА,
ПЕРЕПЛАВ ПОЛУФАБРИКАТА, ЦЕНТРОБЕЖНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ
№ 351-2016**

Изм. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Изм. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

От ОАО «Композит»

Заместитель директора Института
новых металлургических технологий


А.И. Логачева

От ННТУ «МИСиС

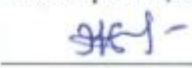
Заведующий кафедрой ПМиФП,
директор НУЦ СВС


Е.А. Левашов

Доцент кафедры ПМиФП,
с.н.с. НУЦ СВС


Ю.С. Погожев

Инженер НУЦ СВС


Ж.А. Сентюрина

Москва 2016

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»



А.Н. Тимофеев

09 2016 г.

Акт испытаний

от 12.09.2016 № 0102-203

Объект испытаний: гранулы из сплава CompoNiAl-M5-2 фракцией менее 150 мкм, полученные по интегральной технологии согласно лабораторному регламенту № 351-2016.

Цель испытаний: комплексная оценка свойств объекта исследования.

Методика испытаний. В ходе испытаний определены следующие характеристики объекта испытаний:

- химический состав гранул на содержание основных компонентов методом энергодисперсионной спектроскопии, содержание газовых примесей методом восстановительного плавления;
- гранулометрический состав согласно Методике определения размеров частиц (гранул) 932.0102.126 – 2015 и в соответствии со стандартом ISO 13320;
- сферичность по ГОСТ 25849-83 «Порошки металлические. Метод определения формы частиц»;
- относительная пористость с помощью комплекса программно-аппаратного анализа Thixomet (ТУ 4400-001-72417059);
- относительная насыпная плотность по ГОСТ 19440-94 «Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки»;
- текучесть по ГОСТ 20899-98 «Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла)».

Результаты испытаний приведены в протоколах № 0102-191, № 0102- 192 от 07.09.2016 г. и №№ 0102-193, 0102-194, 0102-195 от 08.09.2016 г.

В ходе испытаний:

- определен химический состав гранул, представленный в таблице 1;

Таблица 1 – Химический состав гранул из сплава CompoNiAl-M5-2

Содержание элемента, % масс							
Ni	Al	Cr	Co	Hf	O	N	C
основа	23,7	11,1	6,5	0,96	0,007	0,0012	0,017

- определен фракционный состав гранул, представленный в таблице 2;

Таблица 2 – Фракционный состав гранул из сплава CompoNiAl-M5-2

Выход фракции, %				
< 30 мкм	30-60 мкм	60-90 мкм	90-120 мкм	120-150 мкм
0,5	10,0	25,3	34,1	30,6

- выявлено что гранулы имеют сферичную форму с коэффициентом неравноосности 0,99 %;
- установлено, что внутренняя пористость гранул не превышает 0,1 %;
- установлено, что относительная насыпная плотность гранул фракции менее 150 мкм составляет 58 %;
- показатель текучести гранул составляет 8 секунд.

Закключение: Объект испытаний полностью удовлетворяет требованиям технологий гранульной металлургии и аддитивного производства и может быть использован для изготовления изделий методами гранульной металлургии, селективного электронно-лучевого сплавления и прямого лазерного нанесения материала.

Начальник отдела –

Заместитель Директора ИНМТ



А.И. Логачева