

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель:

Левашов Евгений Александрович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Карпов Михаил Иванович

доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Институт физики твердого тела
Российской академии наук
(ИФТТ РАН), г. Черноголовка
Заведующий Лабораторией материаловедения
ИФТТ РАН

Шляпин Сергей Дмитриевич

доктор технических наук, профессор,
Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)
МАИ (НИУ), г. Москва
Профессор кафедры Материаловедения и технологии
обработки материалов

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Самарский
государственный технический университет»
(СамГТУ), г. Самара

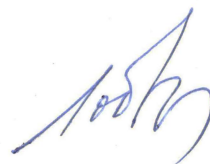
Защита диссертации состоится «14» декабря 2016 года в 14-30 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан « » октября 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т. А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Интерметаллид NiAl является перспективной основой для создания легковесных высокотемпературных конструкционных материалов, применяемых в авиационной и ракетно-космической отраслях промышленности. Однако получение сплавов на основе NiAl традиционными металлургическими методами с последующей механической обработкой осложнено из-за высокой твердости NiAl, а также склонности материалов на его основе к растрескиванию и выкрашиванию в процессе обработки.

В качестве альтернативного метода получения изделий из труднообрабатываемых сплавов на основе NiAl большими перспективами обладают технологии, позволяющие получать заготовки изделия, близкие к конечной форме. К таким технологиям относятся гранульная металлургия и активно развивающиеся аддитивные технологии (АТ) селективного лазерного и электронно-лучевого сплавления, а также технологии прямого лазерного нанесения материала. 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 России 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 самых 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.

Исследование процессов центробежной СВС- металлургии, последующего индукционного переплава в инертной атмосфере и плазменного центробежного распыления применительно к новым композициям жаропрочных сплавов на основе NiAl позволит создать комплексную интегральную технологию получения высококачественных сферических интерметаллидных гранул, удовлетворяющих требованиям аддитивных технологий.

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 № К2-2016-002 «Многоуровневый дизайн и химический синтез перспективных материалов с иерархической структурой» в рамках повышения конкурентоспособности 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 $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ 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 зернограничной 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 $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ 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 расплаве (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 алюминид 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 алюминида 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.

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 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 8 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, 1 “Ноу-хау”.

Достоверность 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.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 4 приложений. Диссертация изложена на 168 страницах, содержит 32 таблицы, 121 рисунок, 15 формул. Список использованной литературы содержит 176 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором приведены общие сведения об алюминиды никеля, проанализированы преимущества и недостатки эквиатомного NiAl, предложены подходы к его легированию для повышения прочностных характеристик. На основе анализа данных о взаимодействии легирующих элементов с NiAl и результатов исследований микроструктуры и свойств многокомпонентных сплавов, приведенных в литературных источниках, для исследования в рамках данной работы предложены новые композиции интерметаллидных сплавов различной степени легированности на основе систем NiAl-Cr-Co-Hf, NiAl-Cr-Co-Hf-B и NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf.

Рассмотрены основные виды аддитивных технологий и сформулированы требования к порошковым материалам для них. На основании изучения рынка материалов для АТ установлено, что на сегодняшний день большинство предлагаемых порошков являются импортными, при этом их номенклатура весьма ограничена, из чего можно заключить, что получение отечественных порошковых материалов из высокотемпературных материалов является крайне актуальной стратегической задачей.

Проведен анализ перспективных методов получения сферических порошков для АТ, рассмотрены технологические особенности различных вариантов центробежной и газовой атомизации. Показано, что технологии плазменного центробежного распыления расходуемой заготовки позволяют получать наиболее качественные порошки для АТ. Сформулированы требования к заготовке для распыления и проанализированы способы ее получения. Показана перспективность использования энергоэффективного метода центробежного СВС- литья для синтеза полуфабриката из сплавов на основе NiAl из оксидного сырья.

В результате анализа литературных данных показана перспективность разработки методов получения интерметаллидных порошков, удовлетворяющих требованиям АТ, и предложена инновационная интегральная технология их получения, 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.

Во второй главе дано описание исходных материалов, технологического и аналитического оборудования, приведены методики исследования.

Целевые составы предложенных для исследования сплавов на основе NiAl представлены в таблице 1. Для синтеза сплавов готовили высоко экзотермические реакционные смеси, состоящие из порошков оксидов металлов, алюминия, гафния и бора. Характеристики исходных порошков приведены в таблице 2. Функциональные добавки использовались для снижения температуры горения (Al_2O_3) и вязкости оксидной среды (Na_3AlF_6).

Смешение компонентов шихты осуществляли в планетарном смесителе при соотношении масс размольных тел и шихты 1/10 в течение 20 мин. В качестве размольных тел использовали шары диаметром 30 мм из легированной стали и цилиндры из нержавеющей стали. Синтез сплавов осуществляли в графитовой форме с использованием центробежной СВС- установки радиального типа. На стенки тигля предварительно наносили защитный слой из корунда. Горение смеси инициировали с помощью вольфрамовой спирали. Значение перегрузки в ходе исследований варьировалось от 50 до 300 g путем изменения частоты вращения ротора центрифуги. Температура горения смесей составляла 2200-2350 °С в зависимости от состава, что

обеспечивало полное расплавление продуктов синтеза (металлического сплава и оксида алюминия) и их гравитационную сепарацию за счет разницы в удельных весах.

Таблица 1 – 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	-

Таблица 2 – Характеристика исходных компонентов и функциональных добавок

№	Вещество	Марка	ГОСТ / ТУ	Размер частиц, мкм	Химический состав, %
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
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	-	-

Индукционный переплав (ИП) СВС- полуфабриката осуществляли с использованием вакуумной индукционной печи ВИПИ-5-18 («ВакЭТО», Россия) с рабочей камерой объемом 1800 л. ИП проводили 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. Модифицирование структуры сплава F-10H-3 проводили путем введения в расплав 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 (3-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). Термическую обработку (ТО) отливок проводили при температуре 860°C в течение 3-х часов в вакуумной печи марки СНВ-1.3.1 (АО «НПО «ЦНИИТМАШ», Россия).

Параметрические исследования процесса ПЦР проводили на установке УЦР-6К («Электромеханика», Россия) при варьировании мощности плазмотрона в интервале 55-65 кВт, частоты вращения заготовки (7-15)·10³ об./мин.

Фазовый состав литых образцов исследовали методом РФА на дифрактометре ДРОН-4 (Россия) с использованием монохроматического $\text{Co}_{K\alpha}$ и $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучений, при углах $2\theta = 10\text{--}110^\circ$. Структуру и химический состав литых и порошковых образцов изучали методами оптической микроскопии (ОМ) на металлографическом микроскопе AXIO Imager A1 (Carl Zeiss, Германия), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония) с системой микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) NORAN, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 (JEOL, Япония). Концентрацию примесей кислорода и азота определяли на анализаторе TC-136 (LECO, США), углерода – на CS-230 IH (LECO, США).

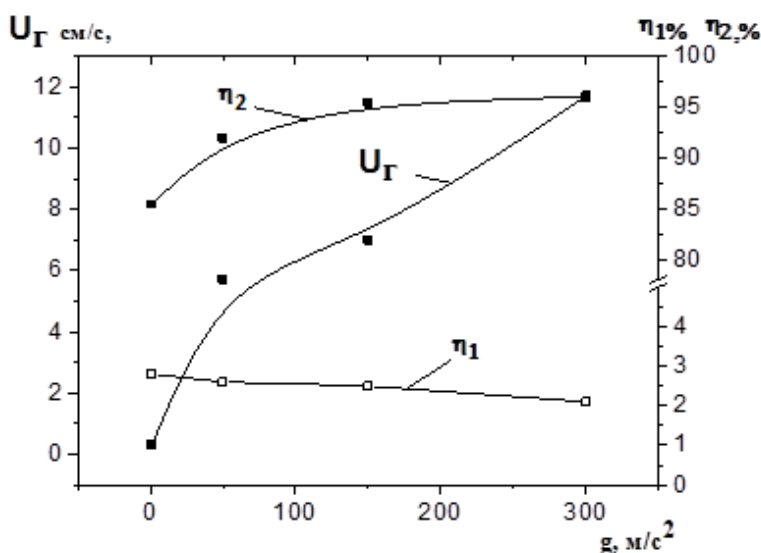
Механические испытания прочности на сжатие отливок проводили с использованием испытательной машины LN100kN (Walter+Bai, Швейцария) на цилиндрических образцах диаметром 6 мм и высотой 9 мм. Модуль упругости и микротвердость структурных составляющих сплавов определяли методом матричного индентирования при малых нагрузках с использованием высокопрецизионного нанотвердомера Nano-Hardness Tester (NHT) (CSM Instruments, Швейцария). В качестве индентора использовали алмазную трехгранную пирамиду, нагрузка на которую составляла 4 мН при скорости нагружения 8 мН/мин. и времени выдержки под нагрузкой 5 с. Термомеханические испытания проводили с использованием комплекса «Gleeble System 3800» производства компании DSI (США). Жаростойкость оценивали по привесу окисленных на воздухе в электропечи марки SNOL7,2/1200 (Россия) образцов на основании ГОСТ 6130-71.

Гранулометрический состав полученных порошков определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц «ANALYSETTE 22 MicroTec plus» (FRITSCH, Германия) в соответствии с ISO 13320.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса СВС- литья, особенности фазо- и структурообразования сплавов всех исследуемых систем, а также экспериментально установленные зависимости структуры и свойств сплавов системы

NiAl-Cr-Co-Hf (CompoNiAl-M5) от соотношения легирующих элементов Cr/Co при их неизменном суммарном содержании 18 %.

Установлено, что наиболее интенсивный рост скорости горения (U_{Γ}) в процессе СВС-литья сплава системы NiAl-Cr-Co-Hf-B (CompoNiAl) наблюдался в интервале перегрузки от 1 до 150 г (рисунок 1, а), что обусловлено принудительной фильтрацией высокотемпературного расплава в исходную смесь. При этом наблюдалось снижение величины разброса (η_1), а глубина выхода целевого продукта (η_2) в слиток приближалась к расчетному значению. Слитки, полученные в интервале перегрузок 150-300г, имели литой вид без заметных дефектов. На основании этого в качестве оптимального значения перегрузки было выбрано значение 150г. Для сплавов F-10Н-3 и CompoNiAl-M5 зависимости имеют аналогичный характер.



а)



б) 1 г



в) 50 г



г) 150 г



д) 300 г

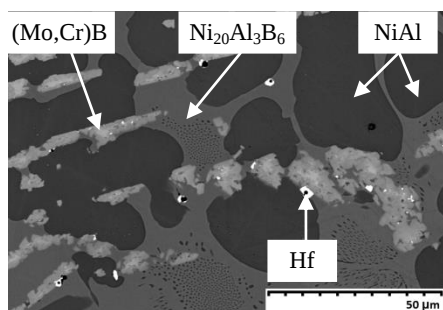
Рисунок 1 – Зависимость влияния перегрузки на скорость горения (U), разброс смеси (η_1) и полноту выхода металлической фазы в слиток (η_2) при синтезе сплава CompoNiAl (а) и внешний вид слитков (б-д)

Результаты комплексных структурных исследований позволили предположить стадийность кристаллизации для всех сплавов. Так, сплав системы NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf (F-10Н-3), отличающийся высоким содержанием бора, после СВС-литья имеет композиционную структуру, где матрица на основе NiAl упрочнена боридами двух типов: тугоплавким (Mo,Cr)B и пластичным τ -боридом $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ (таблица 3, рисунок 2 а). Также в структуре присутствуют округлые включения на основе гафния. 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 (Mo,Cr)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

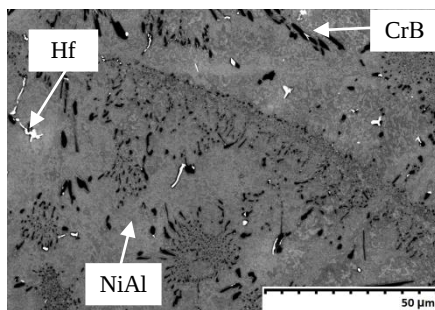
дальнейшем охлаждении в междендритном пространстве затвердевает соединение $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$. Подтверждением предложенного механизма кристаллизации являются: преимущественное расположение зерен фазы на основе Hf внутри $(\text{Mo,Cr})\text{B}$; «лепестковая» форма зерен NiAl, характерная для сечений дендритных колоний; 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-твёрдое».

Таблица 3 – Фазовый состав СВС- отливок из сплавов F-10H-3 и CompoNiAl

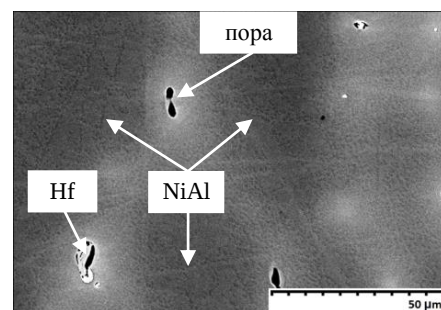
Фаза	Стр. тип	F-10H-3		CompoNiAl	
		Вес.доля, %	Периоды, нм.	Вес.доля, %	Периоды, нм.
NiAl	cP2/1	62	a= 0,2869	98	a = 0,2891
$\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$	cF116/1	29	a=1,0519	-	-
$(\text{Mo,Cr})\text{B}$	oC8/2	9	a= 0,3106 b= 0,8307 c= 0,3033	-	-
CrB	oC8/2	-	-	1,6	a = 0,2969 b = 0,7875 c = 0,2927
$\text{HfB}_{(1-x)}$	cF8/2	-	-	0,6	-



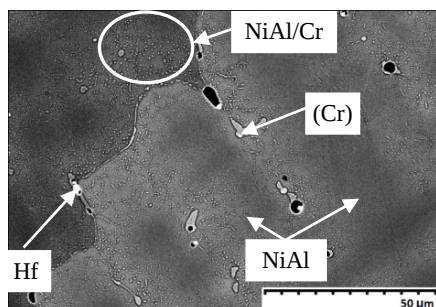
а) F-10H-3
(NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf)



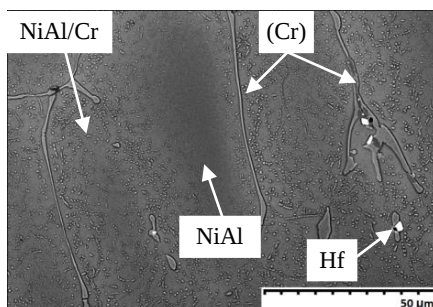
б) CompoNiAl
(NiAl-Cr-Co-Hf-B)



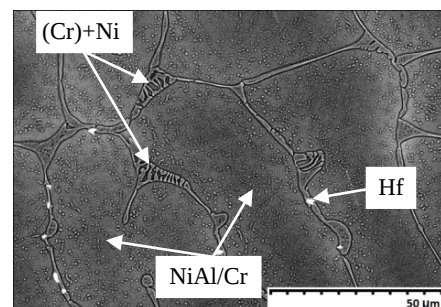
в) CompoNiAl-M5-05
(Ni₄₁Al₄₁Cr₆Co₁₂)



г) CompoNiAl-M5-1
(Ni₄₁Al₄₁Cr₉Co₉)



д) CompoNiAl-M5-2
(Ni₄₁Al₄₁Cr₁₂Co₆)



е) CompoNiAl-M5-3
(Ni₄₁Al₄₁Cr₁₄Co₄)

Рисунок 2 – Микроструктуры сплавов всех исследуемых систем после СВС- литья

В сплаве системы NiAl-Cr-Co-Hf-B (CompoNiAl) выявлены три фазы: NiAl, CrB и $\text{HfB}_{(1-x)}$ (таблица 3). Период решетки NiAl существенно увеличен, что связано с внедрением атомов легирующих элементов. Структура сплава достаточно равномерная со средним размером зерна 30-60 мкм, при этом матрицу сплава составляет фаза NiAl, в котором распределены игольчатые выделения CrB и включения $\text{HfB}_{(1-x)}$ (рисунок 3 б). Предложен следующий механизм кристаллизации: первоначально из расплава выделяются первичные кристаллы NiAl в виде светлых зерен полиэдрической формы; при дальнейшем остывании расплава вокруг первичных зерен кристаллизуется эвтектика NiAl-Cr, при этом весь бор, находящийся в расплаве, диффундирует в области эвтектических колоний и взаимодействует с хромом, образуя борид хрома.

Для исследования зависимости структуры и механических свойств сплавов CompoNiAl-M5 системы NiAl-Cr-Co-Hf от соотношения Cr/Co и оптимизации состава было синтезировано 4 образца с различным содержанием Cr/Co (рисунок 3 в-е). Сплавы с содержанием Cr/Co более 0,5 содержат две фазы – NiAl и твердый раствор на основе хрома Cr (рисунок 3 г-е). Обе фазы характеризуются кубической сингонией и имеют близкие периоды решетки, что является причиной наложения рефлексов от основных кристаллографических направлений на дифрактограмме, поэтому количественный анализ спектров затруднителен.

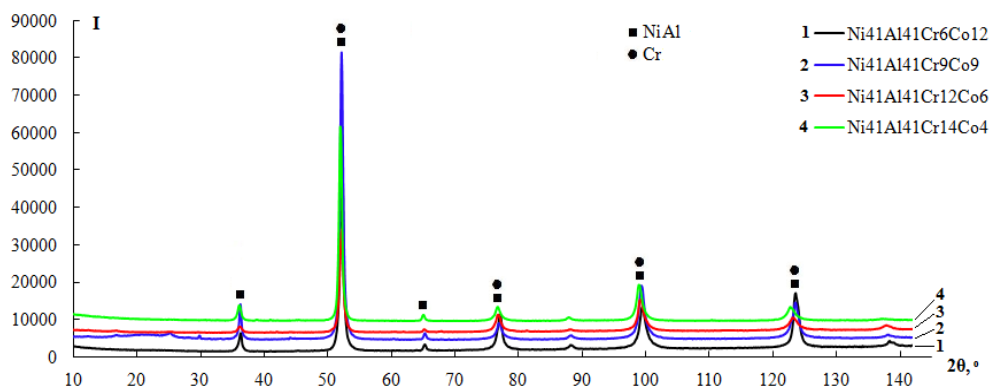


Рисунок 3 – Дифрактограммы образцов сплавов на основе NiAl после СВС- литья

Детальный анализ структуры сплавов системы NiAl-Cr-Co-Hf методом ОП, СЭМ и ПЭМ выявил наличие иерархической трехуровневой структуры в сплавах с $\text{Cr/Co} > 0,5$. Первый уровень структуры формируют крупные вытянутые зерна размером 1-3 мм, состоящие из колоний со-направленных дендритов на основе NiAl. 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, а для сплава $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{14}\text{Co}_4$ – 150-200 мкм. 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. Второй уровень характеризует структуру в пределах

одного дендрита. Показано, 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 Ni₄₁Al₄₁Cr₆Co₁₂ обогащена хромом, однако его количества еще недостаточно для формирования отдельной фазы (рисунок 2 в). С увеличением концентрации хрома в составе сплавов в междендритном пространстве начинается кристаллизация тонких прослоек (1 – 2 мкм) твердого раствора на основе хрома (рисунок 2 г-д), а в теле дендрита NiAl формируются мелкодисперсные хромистые выделения. При Cr/Co = 3,5 прослойки утолщаются, наблюдается появление участков двойной кристаллизации (рисунок 2 е). Гафний распределяется в объеме сплава преимущественно в междендритном пространстве в виде дисперсных равноосных выделений размером 1-3 мкм. В качестве третьего уровня структуры исследуемых сплавов можно выделить нанодисперсные выделения на основе хрома, распределенные в матрице NiAl. Размер дисперсных выделений в сплавах с соотношением Cr/Co>0,5 лежит в интервале от 20 нм до 500 нм. По результатам структурных исследований предложена стадийность кристаллизации сплавов с соотношением Cr/Co>1 (таблица 4).

Таблица 4 - Стадийность кристаллизации сплавов с соотношением Cr/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 , (Cr) _e	Эвтектическое превращение $L_e \rightarrow \text{NiAl} + (\text{Cr})_e$. Кристаллизация вырожденной эвтектики (при соотношении Cr/Co<3.5) в междендритном пространстве
$T_{\text{room}} < T < T_e$	Hf _s , NiAl _s ^I , (Cr) _e , (Cr)	Выделение высокодисперсных частиц (Cr) в зернах NiAl, из-за температурного изменения растворимости.

По результатам механических испытаний выявлено, что из всех сплавов участок пластического течения имеет только сплав с соотношением Cr/Co=2 (рисунок 4 а). Установлено, что при увеличении соотношения Cr/Co от 0,5 до 2, наблюдается увеличение предела прочности на сжатие с 1420 до 2260 МПа. Это связано с появлением дисперсных выделений на основе Cr в интерметаллидной матрице NiAl. Дальнейшее увеличение Cr/Co до 3,5 ведет к уменьшению предела прочности на сжатие, что связано с формированием толстых хромовых прослоек на границе интерметаллидных зерен, разупрочняющих сплав. После ТО участок пластического течения появляется у всех составов кроме первого при соотношении Cr/Co=0.5 (рисунок 4 б). Вероятная причина увеличения пластичности в результате ТО - релаксация внутренних напряжений и дисперсионное упрочнение сплава, приводящее к укрупнению выделений хромистой фазы, а также появлению мелких нановыделений избыточной фазы Cr.

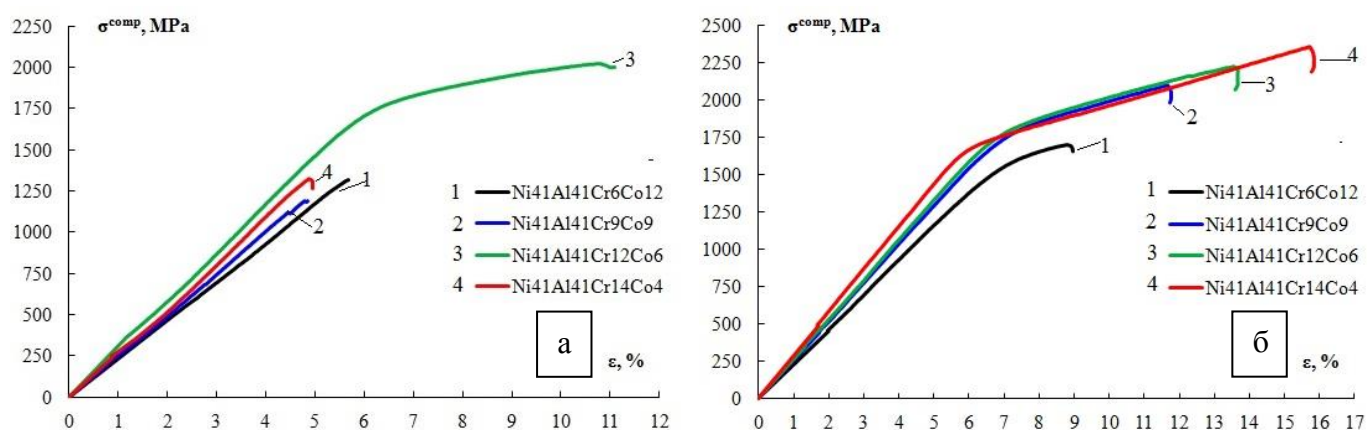


Рисунок 4 - Характерные кривые «напряжение-деформация» при испытаниях на сжатие сплавов с различным соотношением Cr/Co: а – без ТО; б – после ТО

По результатам измерительного индентирования установлены зависимости твердости, упругого восстановления (R) и параметров H/E (сопротивление к упругой деформации), H^3/E^2 (сопротивление к пластической деформации) от содержания Cr/Co, которые носят экстремальный характер. Наибольшие значения твердости $H=7,1$ ГПа, а также параметров R , H/E , H^3/E^2 имеет образец с соотношением Cr/Co=2. Зависимость модуля Юнга (E) от соотношения Cr/Co имеет более сложный характер. После ТО наблюдается увеличение E с ростом соотношения Cr/Co, при этом экстремум не наблюдается. Таким образом, по результатам комплексных исследований структуры и свойств сплавов системы NiAl-Cr-Co-Hf в качестве оптимального выбран сплав CompoNiAl-M5-2 ($Ni_{41}Al_{41}Cr_{12}Co_6$).

Концентрация нежелательных примесей в СВС-литых сплавах всех исследованных систем представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Содержание примесей в СВС-литых сплавах

Сплав	% масс		
	О	N	С
F-10H-3	0,301	0,0085	0,084
CompoNiAl	0,083	0,0044	0,031
CompoNiAl-M5	0,129	0,0045	0,040

В четвертой главе приведены результаты исследований эволюции фазового состава, микроструктуры и свойств сплавов на основе исследуемых систем после индукционного переплава СВС-полуфабриката.

В ходе ИП СВС-полуфабриката из сплава F-10H-3 выявлено, что сплав существенно очищается от газовых примесей: концентрация кислорода и азота снижается 21 и 18 раз, соответственно. Однако вместе с тем была зафиксирована убыль алюминия на уровне 10 %, что

предположительно связано с образованием летучих субоксидов алюминия AlO . Повторный переплав сплава с дошихтовкой необходимого количества алюминия скорректировал химический и фазовый состав сплава, однако структурные исследования выявили существенную неоднородность распределения тугоплавкой фазы $(Mo,Cr)B$, которая в процессе кристаллизации образовала крупные агломераты. Для устранения этого эффекта сплав модифицировали наночастицами ZrO_2 в интервале концентраций 0,5-1,5 % об.

По результатам РФА все модифицированные образцы характеризуются наличием 4х фаз: $NiAl$, $Ni_{20}Al_3B_6$, $(Mo,Cr)B$ и HfB (таблица 6). 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 выросло.

Практически важным является вопрос термодинамической стабильности оксида циркония в процессе переплава. По результатам химического анализа слитков после переплава (таблица 7), образцы с добавкой ZrO_2 имели концентрацию кислорода 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 происходило восстановление оксида циркония, сплав обогащался на $1,34\% \times (m_{Zr}/m_{ZrO_2}) = 0,99\%$ масс цирконием, активно реагирующим с боридом гафния.

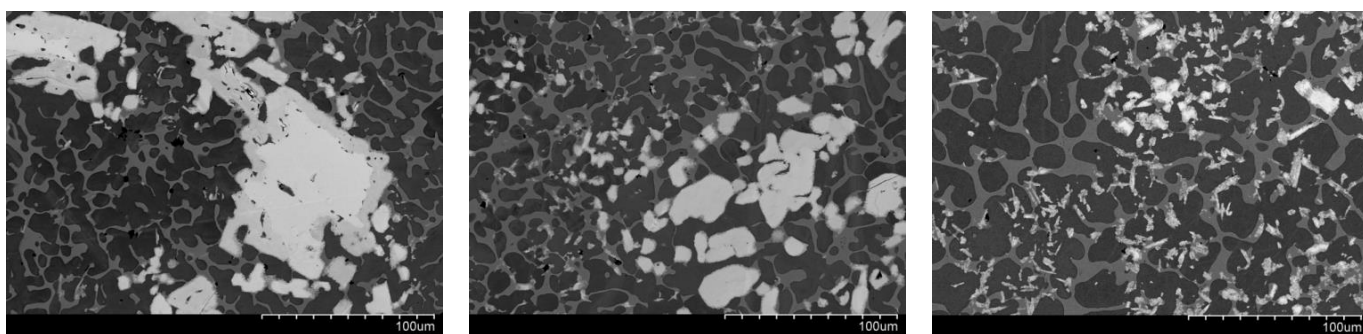
Таблица 6 – Фазовый состав образцов сплава F-10H-3, модифицированного ZrO_2

Фаза	(F-10H-3)-0,5% об ZrO_2			(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
$Ni_{20}Al_3B_6$	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
$(Hf,Zr)B$	cF8/2	0.3	a = 4.595	cF8/2	0.5	a = 4.622	cF8/2	0.8	a = 4.624

Таблица 7 – Химический анализ на кислород и азот образцов сплава F-10H-3 после двойного ИП

Обр., №	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

Несмотря на восстановление ZrO_2 в процессе ИП, наблюдается существенное модифицирование структуры слитка, зависящее от концентрации ZrO_2 в лигатуре (рисунок 5). Если в исходном сплаве фаза $(Mo,Cr)B$ кристаллизовалась преимущественно неравноосными частицами длиной до 600 мкм, неравномерно распределяясь по объему образца, то в образце с 1,5% об. ZrO_2 скопления $(Mo,Cr)B$ имели близкую к равноосной форму и не превышали 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 5 в). Результаты СЭМ и МРСА позволяют сделать предположение о том, что высокодисперсные частицы на основе Zr активно реагируют с боридом гафния, увеличивая количество тугоплавкой фазы $(Hf,Zr)B$, которая является центром кристаллизации для фазы $(Mo,Cr)B$. Это способствовало значительному измельчению фазы $(Mo,Cr)B$ и увеличению равномерности ее распределения по объему отливки. При этом наблюдался рост прочности сплава на сжатие с 1400 МПа (без модифицирования) до 1671 МПа (1,5% об ZrO_2).



а) 0,5 % ZrO_2

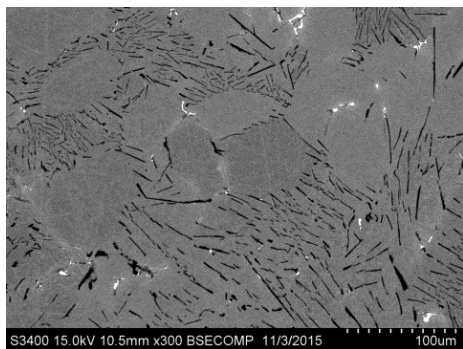
б) 1 % ZrO_2

в) 1,5 % ZrO_2

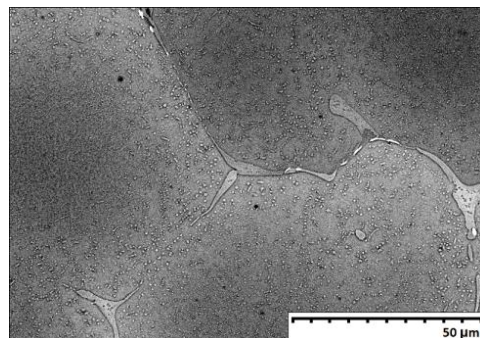
Рисунок 5 – Микроструктура сплава F-10H-3 (NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf) после ИП, легированного ZrO_2 в различных концентрациях

В процессе ИП сплавов ComproNiAl и ComproNiAl-M5-2 значительной убыли алюминия не происходило. Данные сплавы после ИП имели наследственную от СВС- полуфабриката структуру (рисунок 6) и аналогичный фазовый состав. Единственным отличием является размер зерна и структурных составляющих, которые по сравнению с СВС- сплавом увеличиваются в среднем в 3-5 раз. Полученные данные о жаростойкости материалов до и после ИП (рисунок 7) свидетельствуют о том, что после ИП жаростойкость сплавов значительно повысилась в обеих системах. Так, удельная скорость окисления СВС- образцов из сплава ComproNiAl после 30 часов испытаний составляет 19×10^{-5} г/(м²×с), аналогичная характеристика для материала электрода – 12×10^{-5} г/(м²×с). Для сплава ComproNiAl-M5-2 удельная скорость окисления после СВС- синтеза и ИП составила 20×10^{-5} г/(м²×с) и 5×10^{-5} г/(м²×с), соответственно. Полученные данные свидетельствуют о значительном улучшении качества материала после ИП. Кроме того, в

интерпретации результатов следует учитывать меньший размер зерна СВС- полуфабриката, что также может способствовать ухудшению жаростойкости сплава.

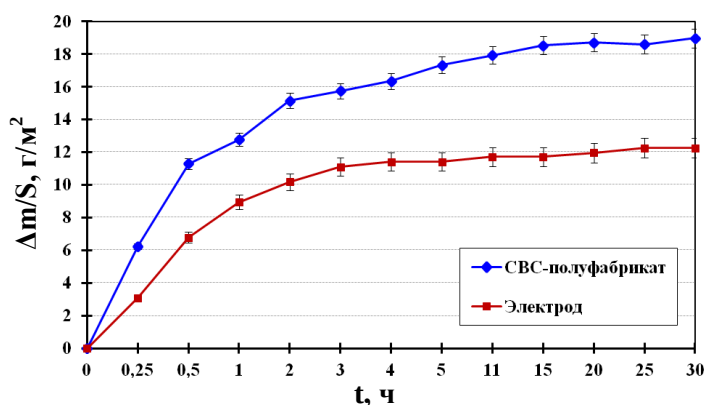


а) CompoNiAl (NiAl-Cr-Co-Hf-B)

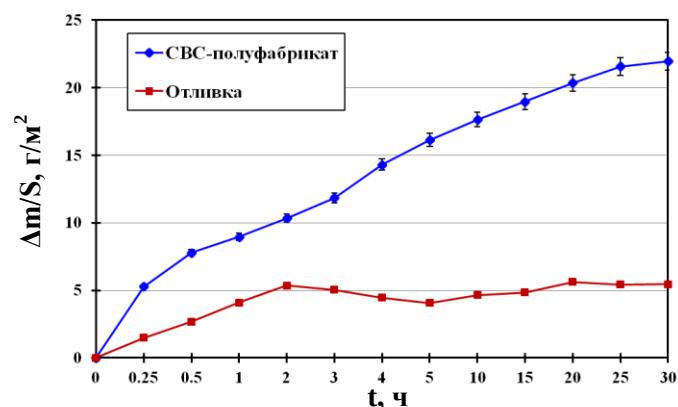


б) CompoNiAl-M5-2 (NiAl-Cr-Co-Hf)

Рисунок 6 – Микроструктура сплавов систем NiAl-Cr-Co-Hf-B (а) и NiAl-Cr-Co-Hf (б) после ИП



а) CompoNiAl (NiAl-Cr-Co-Hf-B)



б) CompoNiAl-M5-2 (NiAl-Cr-Co-Hf)

Рисунок 7 – Зависимость изменения массы образца от продолжительности окисления для сплавов систем NiAl-Cr-Co-Hf-B (а) и NiAl-Cr-Co-Hf (б)

По результатам исследований прочностных свойств сплава CompoNiAl после ИП отмечено увеличение предела прочности на сжатие с 790 до 1040 МПа, что связано уменьшением количества дефектов и снижением концентрации газовых примесей. Последующая ТО способствует дальнейшему увеличению предела прочности до 1280 МПа.

Прочностные свойства сплава CompoNiAl-M5-2 после ИП несколько ухудшились. Так, предел прочности на сжатие уменьшился с 2260 МПа (для СВС- полуфабриката) до 1710 МПа, что связано с укрупнением структурных составляющих из-за меньшей скорости кристаллизации расплава по сравнению с центробежным СВС- литьем. Термообработка слабо повлияла на предел прочности сплава, однако увеличила участок пластической деформации.

Для более подробного изучения структурных превращений в сплаве CompoNiAl-M5-2 при нагреве и понимания процессов, происходящих при ТО, с помощью метода ПЭМ высокого

разрешения были исследованы структурные изменения, происходящие при выдержке (25 мин) непосредственно в колонне электронного микроскопа на температурах 20, 350, 550 и 750 °C (рисунок 8). При комнатной температуре дисперсные выделения хрома имели преимущественно сферическую форму с характерным размером менее 100 нм. Выделения равномерно распределены в матрице NiAl. Выдержка при 350 °C не оказывала заметного влияния на микроструктуру сплава. Заметные изменения отмечались при выдержке выше 500 °C. Из рисунка 8 в-г 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. С ростом температуры от 20 до 750 °C происходил рост L_D с 10 до 20 нм, что обусловлено термической активацией диффузионного процесса растворения хрома в NiAl.

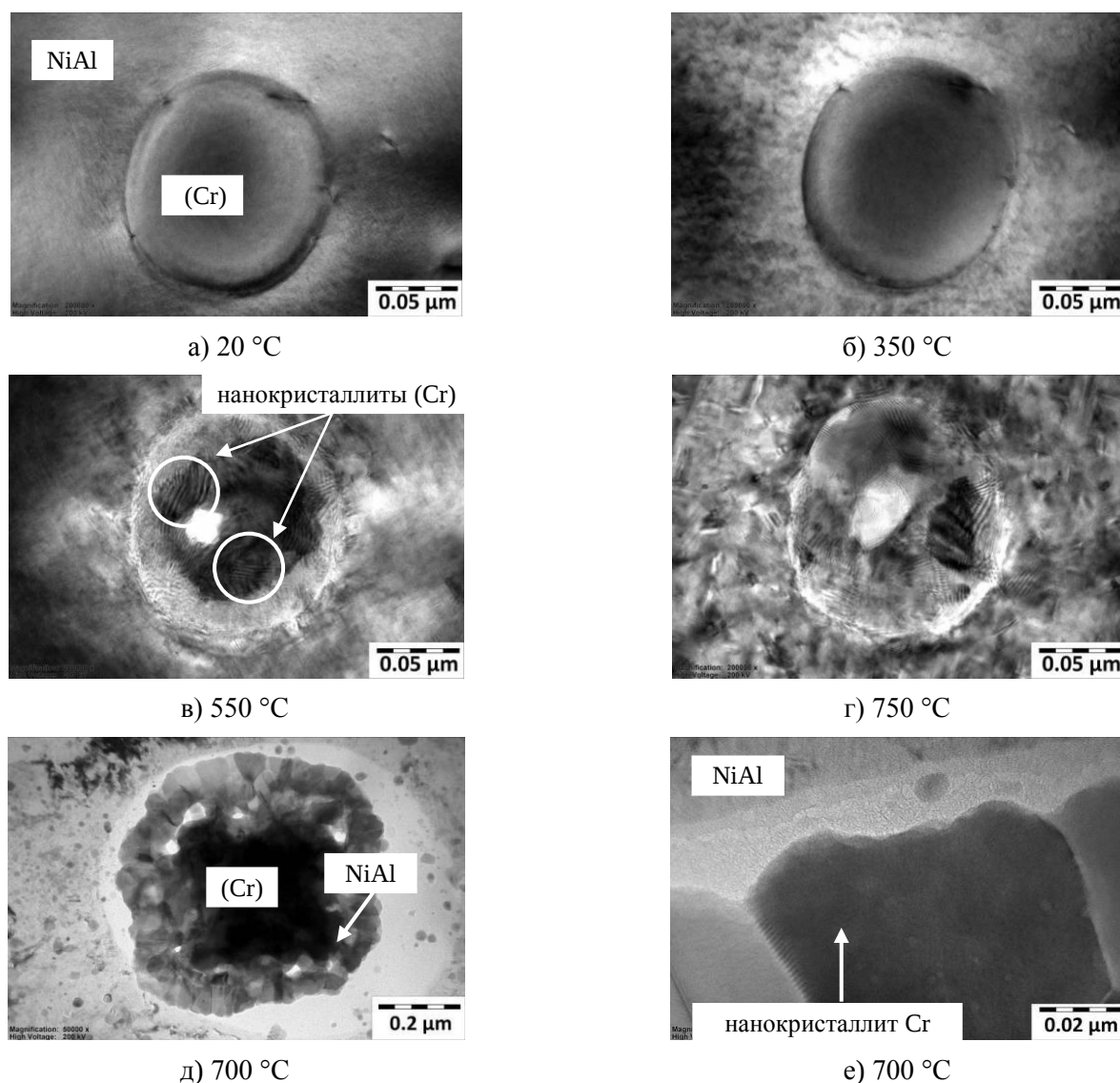


Рисунок 8– Структурные превращения внутри нано- (а-г) и субмикронных (д,е) выделений Cr сплава ИП при выдержке в течение 25 мин на температурах 20 (а), 350 (б), 550 (в), 750 (г) в колонне ПЭМ

Другой характерной особенностью является фрагментация выделений Cr при выдержке на 750 °С. На рисунке 8 в внутри выделений образуются нанокристаллиты размером 10-30 нм, свидетельствующие о протекании рекристаллизации внутри фазы хрома. 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. С ростом температуры наблюдается процесс собирательной рекристаллизации нанокристаллитов Cr, приводящий при 850 °С к формированию монокристаллов размером около 100 нм. Следует отметить, что фрагментация наблюдается как на наноразмерных включениях, так и на субмикронных (рисунок 8 д, е).

При выдержке сплава CompoNiAl-M5-2 при температуре выше 700 °С в интерметаллидной матрице наблюдались зоны Генье-Престона (ГП), которые имели типичную тонкопластинчатую форму с характерной длиной ~30 нм, равномерно распределенные в матрице NiAl. У исследуемого сплава зоны ГП оказались устойчивы в интервале температур 700-850 °С. Следует отметить, что ниже 500 °С зоны ГП не наблюдались. 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.

Результаты механических испытаний сплава CompoNiAl-M5-2 при температурах в интервале 800-1100 °С приведены на рисунке 9. Для всех исследуемых образцов 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.

Температурную зависимость скорости ползучести ($\Delta\varepsilon/\Delta\tau$) определяли при фиксированной нагрузке 200 МПа, записывая в реальном времени диаграмму ползучести при трёх значениях температуры. Скорость ползучести определялась по углу наклона линейной зависимости истинной деформации от времени (tga). В результаты были установлены температурные зависимости ползучести образцов из сплава после СВС- литья и после ИП, которые описываются

регрессионными уравнениями $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau} = 7 \times 10^{-12} \times e^{0.0342T}$ и $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\tau} = 5 \times 10^{-13} \times e^{0.0369T}$, соответственно.

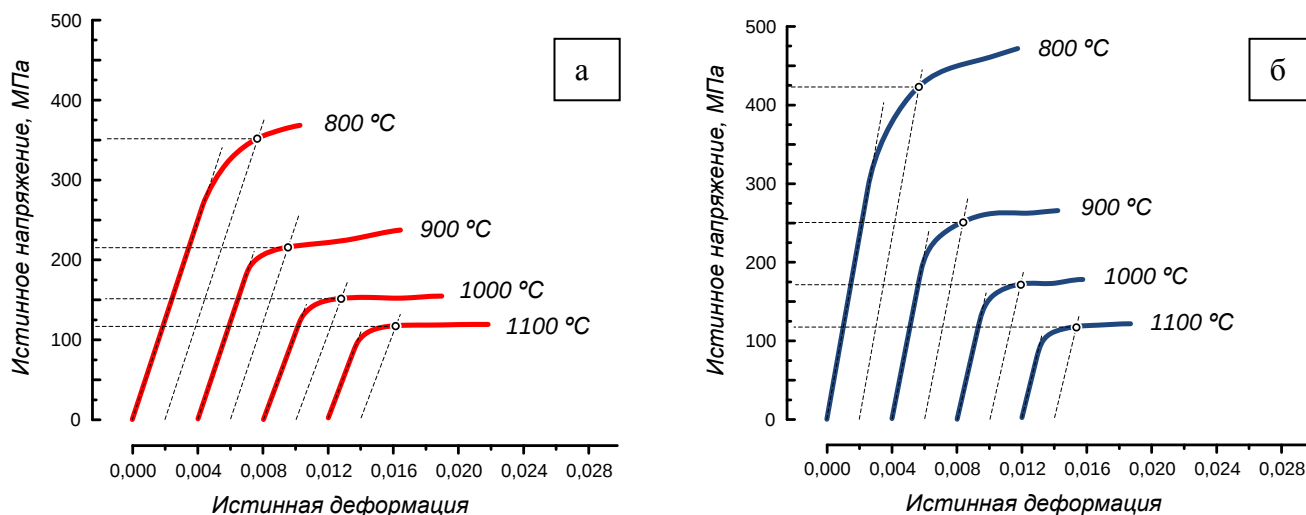


Рисунок 9 – Диаграммы деформации сплава ComproNiAl-M5-2 после СВС- литья (а) и ИП (б) при сжатии в диапазоне температур 800-1100 °С

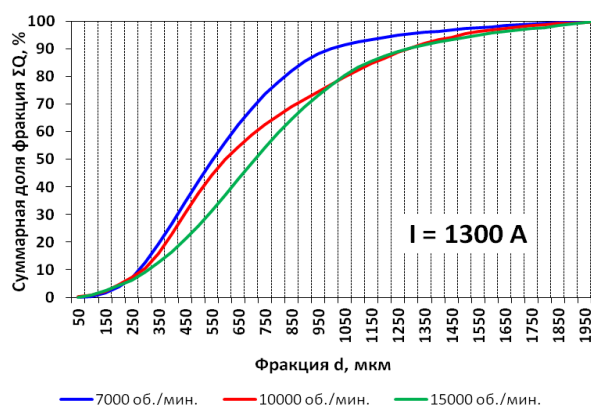
Полученные результаты определения термомеханических свойств сплава ComproNiAl-M5-2 позволили сделать вывод о том, что образец после ИП обладал меньшей высокотемпературной ползучестью, а, следовательно, большей жаропрочностью по сравнению с образцом после СВС-литья. Эти экспериментальные данные можно 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 $T_{исп.} > 0,4 T_{пл.}$ Во-вторых, увеличение стойкости к высокотемпературной ползучести в сплаве после ИП 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 способствовало росту жаропрочности.

В пятой главе приведены установленные зависимости влияния технологических параметров плазменного центробежного распыления на гранулометрический состав и микроструктуру получаемых порошков, а также результаты распыления интерметаллидной заготовки на промышленной установке и испытания полученных порошков.

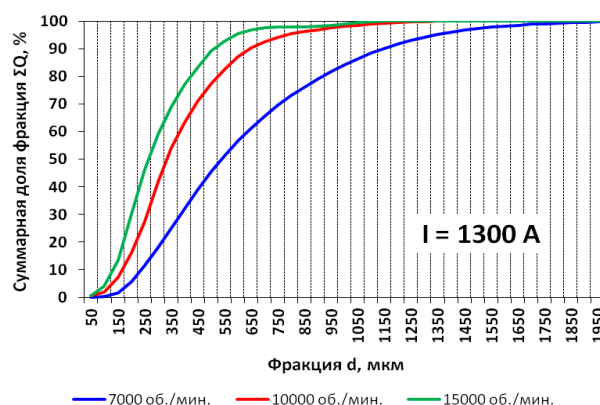
В ходе параметрических исследований было установлено, что сплав F-10Н-3 имеет аномальную зависимость фракционного состава от параметров процесса (рисунок 10 а). Так, увеличение скорости вращения заготовки в процессе ПЦР привело к увеличению среднего размера частиц распыляемых гранул, что объясняется нарушением условия формирования равномерной пленки расплава на торце вращающегося электрода из-за наличия в составе электрода фаз с сильно отличающимися температурами плавления (легкоплавкая фаза τ -борида $Ni_{20}Al_3B_6$, тугоплавкие фазы $NiAl$ и $(Mo,Cr)B$). В процессе распыления фаза $Ni_{20}Al_3B_6$ проплавлялась на

большую глубину, чем остальные составляющие сплава, в результате чего происходило межзеренное разрушение электрода. По результатам исследований морфологии и микроструктуры гранул было выделено два вида частиц: сферические или околосферические, состоящие преимущественно из фаз NiAl и $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$, а также неравноосные кусковые частицы, состоящие преимущественно из фаз NiAl и (Mo,Cr)B.

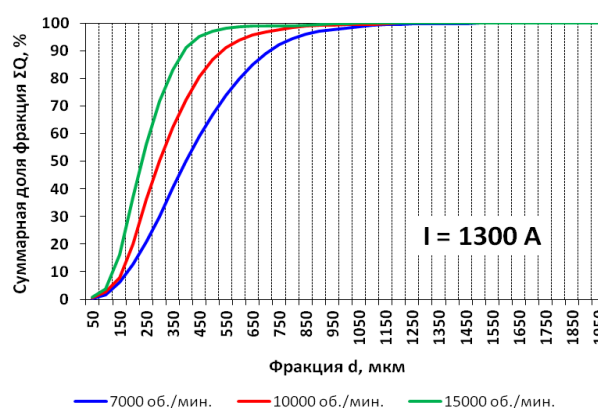
Зависимости фракционного состава от параметров распыления заготовок из сплавов CompoNiAl и CompoNiAl-M5 имели классический вид (рисунок 10 б-в). При прочих равных условиях, увеличение частоты вращения заготовки, привело к смещению кривой гранулометрического распределения в области более мелких фракций. Следует отметить, что сплав CompoNiAl-M5-2 оказался более чувствителен к изменению параметров в области высокочастотных режимов. Это связано с тем, что данный сплав имеет меньшую температуру плавления и меньшую вязкость расплава.



а) F-10H-3 (NiAl-Mo-Cr-B-Mn-Hf)



б) CompoNiAl (NiAl-Cr-Co-Hf-B)



в) CompoNiAl-M5-2 (NiAl-Cr-Co-Hf)

Рисунок 10 – Результаты параметрических исследований процесса ПЦР

По результатам исследования морфологии и микроструктуры гранул выявлено, что гранулы в целом имеют наследственную от расходимой заготовки структуру с теми же

структурными составляющими (рисунок 11). Так, гранулы из сплава ComproNiAl состоят из первичных зерен NiAl, эвтектической составляющей NiAl/CrV и фазы на основе гафния, которая распределяется преимущественно по границам зерен. Однако в процессе распыления все структурные составляющие сплава измельчаются, что способствует более равномерному распределению фаз. Особенно значительным данный эффект измельчения оказался для фазы на основе гафния, которая равномерно распределена в материале гранул, независимо от их размера. Гранулы из сплава ComproNiAl-M5-2 также имели три структурных составляющих: дендритные зерна NiAl с характерным размером ветвей дендрита 2-15 мкм, межзеренные прослойки и прослойки твердого раствора на основе хрома толщиной 0,5-2 мкм и высокодисперсные выделения фазы на основе гафния, которые равномерно распределены в хромовых прослойках.

Таким образом, 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 ComproNiAl-M5-2 системы NiAl-Cr-Co-Hf с соотношением Cr/Co=2.

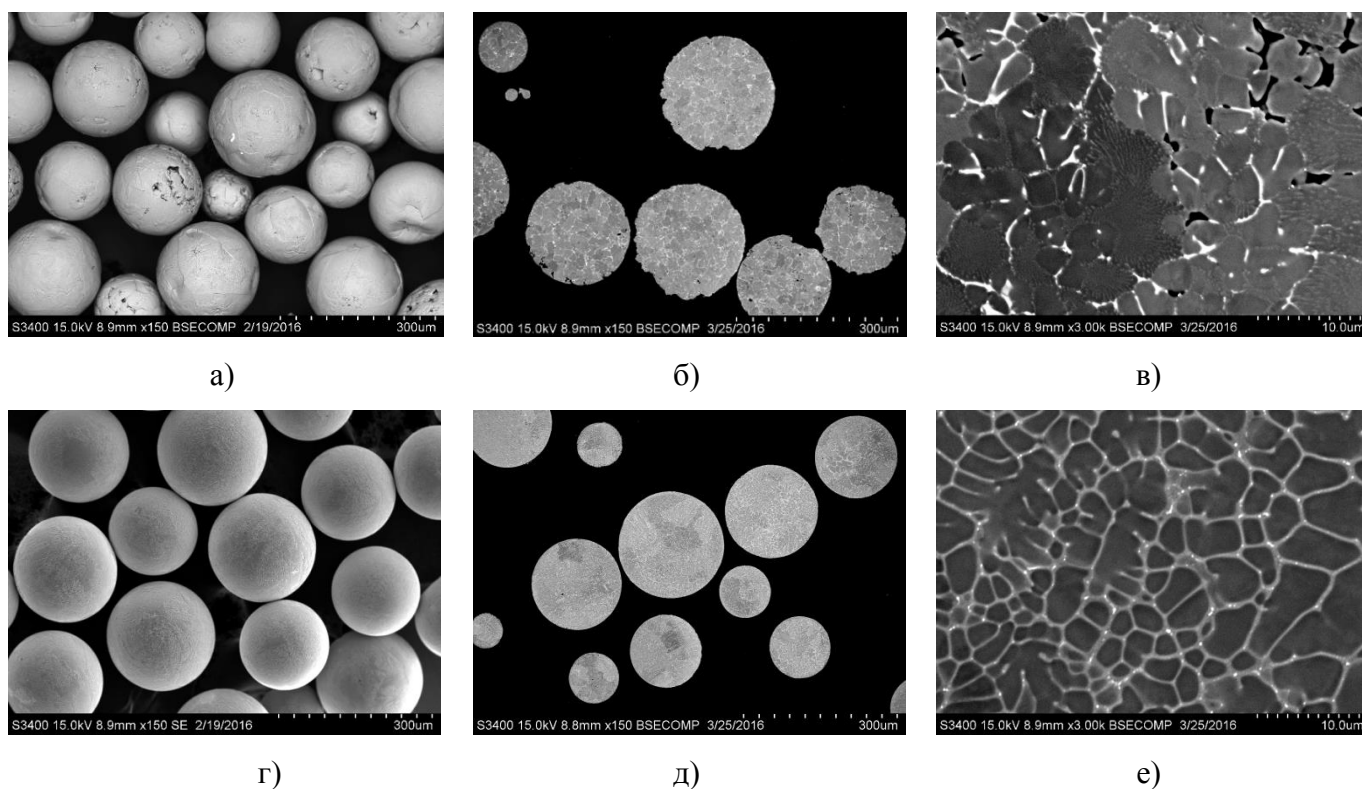


Рисунок 11 – Морфология и структура гранул из сплавов ComproNiAl (а-в) и ComproNiAl-M5-2 (г-е)

С целью повышения выхода годной фракции в ОАО «Композит» было произведено распыление прутковой заготовки из сплава ComproNiAl-M5-2, 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 позволила распылить заготовки при большей частоте вращения (до 35000 об./мин.) и большей мощности плазмотрона (до 150 кВт). В результате ПЦР заготовки из сплава CompoNiAl-M5-2 на установке УЦР-9И удалось повысить выход фракции 40-150 до 65 %.

Содержание газовых примесей в полученных гранулах составило 0,007 % по кислороду и 0,0012 % по азоту. Пористость гранул, оцененная металлографическим методом, составила менее 0,1%. Текучесть гранул фракционного состава 40-150 мкм в среднем равняется 8 секундам. Относительная насыпная плотность гранул фракции 40-150 мкм составила 58 %.

По результатам комплексной оценки свойств гранул из сплава CompoNiAl-M5-2 можно заключить, что полученные гранулы полностью удовлетворяют 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 структурообразовании 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 ZrO₂ 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 (Ni₂₀Al₃B₆ и (Mo,Cr)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.

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Логачева А.И., Сентюрина Ж.А., Логачев И.А. Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор) // Перспективные материалы. 2015. №4. с. 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.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science:

4. Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhhik 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>.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

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 – М.: МИСиС, 2015, с. 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 моноалюминиды 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 – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015, с. 1346-1355.
7. Levashov E., Pogozhev Y., Sanin V., Yuxhvid 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., Yuxhvid 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, 2015, с. 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 – М.: ИМЕТ РАН, 2016, с. 274-275.
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 – М.: ИМЕТ РАН, 2016, с. 99-101.

Свидетельство Ноу-хау:

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.