

УДК 620.22

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-4-15-24

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ВЫСОКОБОРИСТОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2015 г. А.А. Зайцев, Ж.А. Сентюрин, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов,
В.Н. Санин, В.И. Юхвид, Д.Е. Андреев, М.А. Михайлов, Ю.Ю. Капланский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Научно-учебный центр СВС МИСиС–ИСМАН, г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
Московская обл.

Статья поступила в редакцию 30.04.15 г., подписана в печать 07.05.15 г.

Предложена комплексная технология производства заготовок из материала на основе высокобористого алюминид никеля. Она включает в себя изготовление полуфабрикатов сплава совмещенным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и центробежного литья из оксидного сырья и последующий вакуумный индукционный переплав с введением модифицирующих структуру лигатур на основе Al, содержащих наноразмерный ZrO_2 . Изучена эволюция микроструктуры и фазового состава на всех технологических переделах. По предложенной технологии получена литая цилиндрическая заготовка, модифицированная ZrO_2 , которая обладает высокой чистотой по газовым примесям (O – 0,005 мас.%, N – 0,0001 мас.%) и пригодна для дальнейшего получения гранул методом центробежного распыления.

Ключевые слова: алюминид никеля, гранулы, аддитивные технологии, центробежное распыление электрода, ликвация, СВС-литье, вакуумный индукционный переплав.

A complex manufacturing method of the billets from the material based on high-boron nickel aluminide is proposed. The method includes manufacturing the semifinished alloy products using a combined method of self-propagating high-temperature synthesis and centrifugal casting from oxide feedstock and subsequent vacuum induction remelting with introducing Al-based foundry alloys containing nanosized ZrO_2 and modifying the structure. The evolution of the microstructure and phase composition is investigated at all production stages. A cast ZrO_2 -modified cylindrical billet, which possesses high purity in regards to gas impurities (O – 0,005 wt.% and N – 0,0001 wt.%) and is suitable for the further production of powders by the plasma rotating electrode process, is fabricated according to the proposed technology.

Keywords: nickel aluminide, spherical powders, additive technologies, plasma rotating electrode process (PREP), liquation, SHS casting, vacuum induction remelting.

Зайцев А.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 236-32-91. E-mail: aazaitsev@bk.ru.

Сентюрин Ж.А. – инженер, аспирант НУЦ СВС. Тел.: (495) 955-22-26. E-mail: sentyurina_misis@mail.ru.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС. Тел.: (499)-236-32-91. E-mail: pogozhev@rambler.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, директор НУЦ СВС, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Санин В.Н. – докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории жидкофазных СВС-процессов и литых материалов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). Тел.: (496)52-46-355. E-mail: svn@ism.ac.ru

Юхвид В.И. – докт. техн. наук, зав. той же лабораторией. Тел.: (846) 335-18-24. E-mail: yukh@ism.ac.ru.

Андреев Д.Е. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (49652) 46-229. E-mail: ade@ism.ac.ru.

Михайлов М.А. – зав. лабораторией металлургии стали и ферросплавов (МСФ) МИСиС. E-mail: mikhailovma@mail.ru.

Капланский Ю.Ю. – лаборант НУЦ СВС. E-mail: ykaplansky@mail.ru.

Введение

В связи с активным развитием аддитивных технологий получения изделий сложной конфигурации увеличивается потребность в порошках-прекурсорах, удовлетворяющих требованиям современных установок для аддитивного производства. Для получения качественного изделия необходимы исходные порошки правильной сферической формы и регламентированной зернистости [1].

На сегодняшний день одним из самых перспективных методов получения высококачественных сферических порошков (гранул) является плазменное центробежное распыление расходуемой заготовки, которая представляет собой цилиндрический пруток или слиток [2]. По данной технологии в настоящее время успешно получают гранулы марочных сплавов на основе никеля, титана, хрома и др. [3–5].

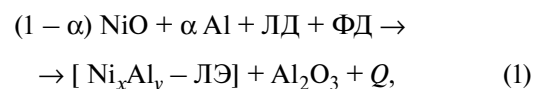
Для развития авиационно-космической техники требуется создание новых жаропрочных материалов, работающих в экстремальных условиях. Особое внимание уделяется сплавам на основе экзотического алюминид никеля, которые обладают уникальным сочетанием химических, физических и эксплуатационных свойств, таких как высокая температура плавления, химическая стабильность, низкая плотность, высокие жаростойкость и коррозионная стойкость [6, 7]. Однако, несмотря на вышеперечисленные достоинства, данные сплавы до сих пор не получили широкой промышленной реализации, что связано с их недостаточной технологичностью ввиду практически нулевой пластичности и низкой прочности при комнатной температуре.

Получение сплавов на основе NiAl классическими металлургическими методами с последующей механической обработкой осложнено высокой хрупкостью материалов и склонностью к растрескиванию в процессе обработки. Решение данной проблемы возможно за счет использования аддитивных технологий, позволяющих получить заготовку изделия, близкую к конечной форме и требующую минимальной последующей механической обработки [8]. Поэтому изготовление гранул на основе NiAl, пригодных для аддитивных технологий, в настоящее время является актуальной научно-технической задачей.

Для использования в этих целях метода центробежного распыления необходима заготовка в виде цилиндрического слитка диаметром 55–80 мм и

длиной 500–700 мм. При этом исходная заготовка должна иметь минимальную ликвацию, равномерную микроструктуру, отсутствие внутренних дефектов, а также обладать необходимым запасом прочности, для того чтобы выдерживать центробежные нагрузки при распылении со скоростями порядка $(16\div 20)\cdot 10^3$ об/мин.

Традиционно слитки на интерметаллидной основе получают по технологии вакуумного многостадийного переплава особо чистых компонентов [9], которая является весьма дорогостоящей и энергозатратной. Одним из относительно новых направлений получения жаропрочных материалов является СВС-металлургия [10–12], представляющая собой комбинацию двух материалообразующих процессов: самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [13] и металлотермии [14]. В качестве исходного сырья в СВС-металлургии используются смеси порошков оксидов металлов с восстановителем, способные к горению. В общем виде химическую схему для получения литых сплавов на основе алюминидов никеля методом СВС-металлургии можно представить как [15]



где ЛД — легирующие добавки (Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , MnO_2 и др.); ЛЭ — легирующие элементы (Cr, Mo, Co, V, Mn и др.); ФД — функциональные добавки (CaF_2 , CaO_2 , CaCrO_4 и др.).

Температура горения таких порошковых смесей может достигать 3000°C , что превышает температуру плавления конечных продуктов — металлического сплава и оксида алюминия, позволяя таким образом осуществить гравитационную сепарацию металлического расплава от шлака за счет разницы в их удельных весах и получить продукты в литом состоянии. Преимуществами данного способа являются использование оксидного сырья, которое значительно дешевле, чем порошок чистого металла, а также низкие энергетические затраты. Кроме того, метод СВС-металлургии позволяет получать полуфабрикаты жаропрочных материалов с гомогенной, безликвационной структурой. Однако данный способ не пригоден для изготовления длинномерных заготовок необходимых размера и геометрии.

В данной работе предложена инновационная комплексная технология получения заготовок на основе алюминид никеля для последующего из-

готовления гранул методом центробежного распыления, включающая в себя получение полуфабриката методом центробежного СВС-литья и его последующий вакуумный индукционный переплав (ВИП). На первом этапе СВС-металлургия обеспечивает изготовление полуфабрикатов из жаропрочных материалов на интерметаллидной основе с гомогенной, безликвационной структурой; на втором — полученные полуфабрикаты подвергаются ВИП с добавлением алюминиевых лигатур, содержащих нанодобавки в оптимальном количестве, что позволяет модифицировать структуру сплава и увеличить его прочностные характеристики.

Целью работы являлось изучение эволюции микроструктуры и фазового состава высокобористого сплава на основе эквивалентного алюминиды никеля на всех технологических переделах предложенной схемы производства заготовок для центробежного распыления.

Методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран сплав F-10H-3 на основе алюминиды никеля следующего состава, мас. %: 63,0 Ni, 13,6 Al, 14,7 Mo, 4,0 Cr, 0,4 Mn, 3,3 B и 1,0 Hf.

Для получения литого СВС-полуфабриката в работе использовались порошки бора, оксидов никеля, молибдена, хрома, марганца, а также металлов — алюминия и гафния. Основные их характеристики приведены в табл. 1.

Реакционная смесь готовилась при следующем соотношении компонентов, мас. %: 46,9NiO + 22,5Al + 11,7MoO₃ + 2,9Cr₂O₃ + 0,3MnO₂ + 0,1Hf + 1,7B + 10,6Al₂O₃ + 3,3Na₃AlF₆. Схема приготовления экзотермических составов включала их дозировку и смешивание в планетарном смесителе в течение 15 мин.

Готовая смесь помещалась в графитовую форму, внутренняя поверхность которой была защищена огнеупорным слоем из тугоплавкого неорганического соединения на основе корунда. Форма размещалась на роторе центрифуги, после чего смесь локально воспламенялась с помощью вольфрамовой спирали, и осуществлялся синтез в режиме го-

рения при центробежном ускорении 60±10 g. После завершения процесса СВС продукт охлаждался и извлекался из формы. Он представлял собой двухслойный слиток: сверху — оксидный раствор (шлак) на основе корунда, снизу — жаропрочный сплав на основе алюминидов никеля (целевой продукт) заданного состава.

Для переработки полуфабриката проводился двухстадийный переплав в защитной инертной атмосфере. На первой стадии осуществлялся рафинирующий индукционный переплав полуфабриката в индукционной печи. Его плавка происходила в периклазовом тигле при температуре 1680—1700 °С в атмосфере аргона марки ВЧ (99,995 % Ar), которым заполнялась камера печи после откачки до диффузионного вакуума (10⁻⁵ Па), при давлении 95 кПа. Скорость индукционного нагрева составляла 150±30 °С/мин. Для удаления газообразных примесей полученный расплав выдерживали при температуре 1680—1700 °С в течение 3 мин и разливали (при включенном индукторе) в графитовый тигель диаметром 50—100 мм, предварительно установленный в камере печи, в котором происходила кристаллизация слитка. По окончании процесса разливки индуктор отключался. Охлаждение полученного слитка из жаропрочного сплава на основе NiAl осуществлялось в камере печи в атмосфере аргона в течение 3—5 ч.

На второй стадии переплава проводился гомогенизирующий индукционный переплав получен-

Таблица 1
Характеристики исходных компонентов и функциональных добавок

| Вещество | Марка | ГОСТ, ТУ | Размер частиц, мкм, не более | Содержание, мас. % |
|---|-------------------|------------------|------------------------------|--------------------|
| Основные исходные компоненты | | | | |
| NiO | ОСЧ | ТУ 6-09-02439-87 | 40 | 99,0 |
| Al | ПА-4 | ГОСТ 60-58-73 | 140 | 98,0 |
| MoO ₃ | ЧДА | ТУ 6-09-4471-77 | 40 | 99,0 |
| Cr ₂ O ₃ | Ч | ТУ 6-09-4272-84 | 20 | 99,0 |
| MnO ₂ | ЭДМ | ГОСТ 25823-83 | 30 | 91,5 |
| Hf | ГФМ-1 | ТУ 48-4-176-85 | — | — |
| B | Термобор СВС-М | ТУ 88-1.134-89 | — | >82,2 |
| Функциональные добавки | | | | |
| Электрокорунд (Al ₂ O ₃) | Белый, 25А, F 320 | ГОСТ 28818-90 | 16—49 | 98—99 |
| Na ₃ AlF ₆ | КП | ГОСТ 10561-80 | — | — |

ного слитка с дополнительным легированием кусковым алюминием марки А99 (для компенсации содержания Al, испарившегося при рафинирующем переделе) и порошковыми лигатурами на его основе с наноразмерным модификатором в виде частиц ZrO_2 . В качестве последнего использовался плазмохимический порошок с удельной поверхностью 10–14 м²/г производства Северского химического комбината, Россия. Лигатуры Al + $ZrO_{2\text{нано}}$ вводились в расплав через вакуумный затвор в камере печи в количестве, обеспечивающем концентрацию наночастиц от 0,5 до 1,5 об. % и содержание алюминия $13,6 \pm 1,0$ мас.% в составе сплава.

Получение смесей для изготовления лигатуры осуществлялась в планетарной шаровой мельнице марки МПП-1 (фирма «Техника и технология дезинтеграции», Россия) с гравитационным фактором не менее 90 g путем смешивания алюминиевого порошка марки ПА-4 с наноразмерными частицами в соотношении 3 : 1 по массе. Диаметр размольных тел составлял 3–5 мм, соотношение масс шары : материал = 10 : 1, время обработки 5 мин. Компактная порошковая лигатура получалась холодным прессованием в стальной прессформе диаметром 20–50 мм при нагрузке 3–5 т/см², что обеспечивало относительную плотность на уровне 0,7–0,9.

Условия вторичного передела были идентичны первому ВИП. Индукционное перемешивание расплава обеспечивало равномерное распределение нанодобавок по объему слитка. Его разливка проводилась при включенном индукторе в графитовый тигель диаметром 50–100 мм с теплоизолированной прибыльной частью высотой 15–25 % от высоты электрода. Охлаждение полученного электрода осуществлялось в камере индукционной печи в атмосфере аргона в течение 3–5 ч, после чего он извлекался из изложницы, а поверхность очищалась от остатков литейной формы.

Микроструктуру полученных сплавов и их химический состав исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN, позволяющим проводить микроанализ рентгеновского спектра (МРСА). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) выполняли на установке ДРОН-3 (Россия) с использованием CoK_{α} - и CuK_{α} -излучения при углах $2\theta = 10 \div 110^\circ$. Концентрацию газовых примесей опре-

деляли путем восстановительного плавления с использованием анализатора ТС-436 фирмы «LECO» (США), а содержание алюминия в сплаве — методом аналитической химии. Твердость измеряли по методу Виккерса с применением твердомера HVS-50 («L.H. Testing Instruments CO. LTD.», Китай) при нагрузке 10 Н.

Экспериментальная часть

Особенности кристаллизации, структура и фазовый состав СВС-полуфабрикатов высокобористого сплава на основе NiAl

Результаты рентгенофазового анализа полуфабрикатов, полученных методом СВС-литья, выявили в составе образцов 3 фазы: NiAl, $Ni_{20}Al_3B_6$ и (Mo,Cr)B (рис. 1 и табл. 2). Примечательным является наличие около 30 мас.% $Ni_{20}Al_3B_6$, формирование которого стало возможным из-за значительного легирования сплава бором. Некоторые свойства τ -боридов на основе NiAl фаз обобщены в работах [16, 17], а возможность получения этой фазы методом СВС-литья показана в [15, 18]. Параметр решетки $a_{NiAl} = 2,869 \text{ \AA}$, что свидетельствует о формировании неэквивалентного соединения. Зависимость a_{NiAl}

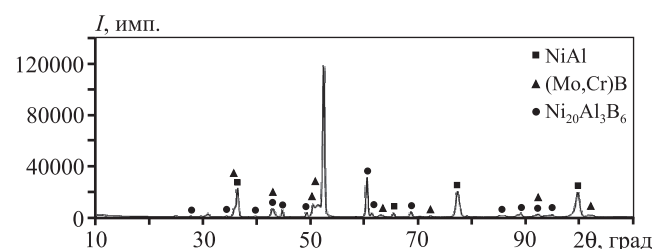


Рис. 1. Рентгеновский спектр образцов сплава F-10-N-3 после СВС-литья

Таблица 2
Результаты РФА СВС-полуфабрикатов сплава F-10-N-3

| Фаза | Структурный тип | Объемная доля, % | Массовая доля, % | Периоды решетки, \AA |
|------------------|-----------------|------------------|------------------|---|
| NiAl | cP2/1 | 68 | 62 | $a = 2,869$ |
| $Ni_{20}Al_3B_6$ | cF116/1 | 25 | 29 | $a = 10,519$ |
| (Mo,Cr)B | oC8/2 | 7 | 9 | $a = 3,106$ $b = 8,307$ $c = 3,033$ |

от содержания Ni (ат.%) описывается следующими уравнениями [19]:

$$a_{\text{NiAl}} = 0,266819 + 0,000438\text{Ni при } 45 \leq \text{Ni} \leq 50, \quad (2)$$

$$a_{\text{NiAl}} = 0,299839 - 0,000222\text{Ni при } 50 \leq \text{Ni} \leq 60. \quad (3)$$

Согласно расчету количество Ni в интерметаллиде с периодом решетки $a = 2,869 \text{ \AA}$ составляет 46 и 58 ат.% в случае его недостатка и избытка соответственно.

Исследование микроструктуры (РЭМ) полуфабрикатов, полученных методом СВС-литья (рис. 1), выявило наличие четырех структурных составляющих (рис. 2). Фаза (Mo,Cr)B представлена светлыми включениями преимущественно игольчатой формы с характерной длиной 20–80 мкм и диаметром зерен 5–15 мкм. Такая форма кристаллов обусловлена более чем в 2 раза отличающимися значениями параметров решетки орторомбической фазы a и c от b . Зерна (Mo,Cr)B характеризуются значительной ликвацией: их центральная часть обогащена более тугоплавким Mo, а периферия — менее тугоплавким Cr (рис. 3).

Матрица материала состоит из темных округлых зерен фазы NiAl, между которыми расположена самая легкоплавкая фаза в системе — $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$. Четвертая структурная составляющая сплава — фаза на основе гафния — представлена равноосными зерна-

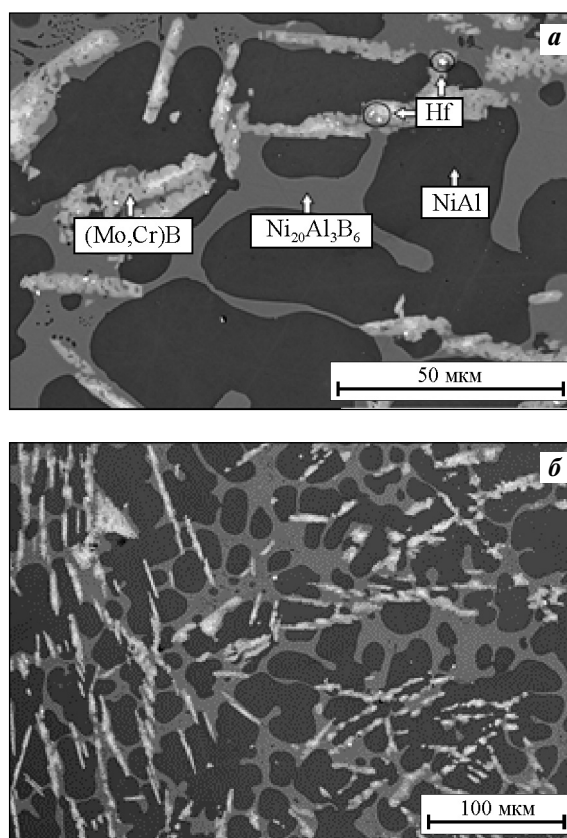


Рис. 2. Общий вид микроструктуры сплава F-10H-3 после СВС-литья

a — увеличение $1000\times$, b — $300\times$

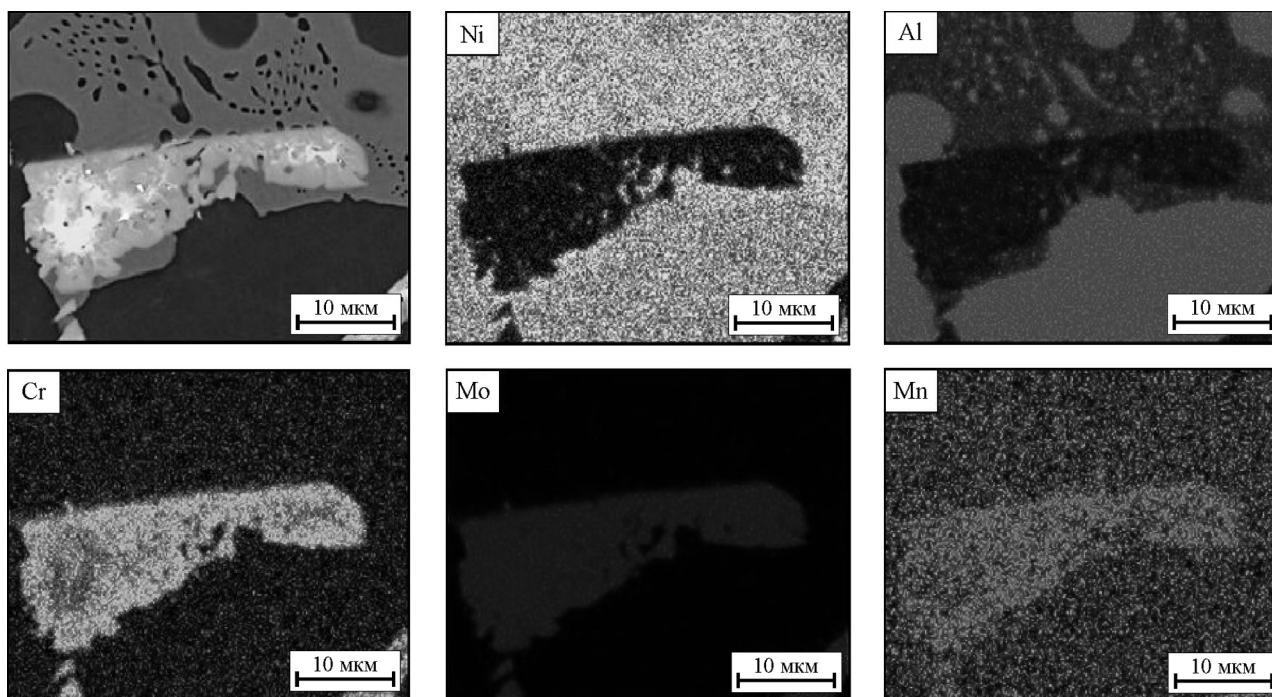


Рис. 3. Карта распределения элементов в сплаве F-10H-3

ми диаметром 0,5–2,0 мкм, находящимися преимущественно внутри или на границах зерен (Mo,Cr)B (рис. 4).

Анализ микроструктуры образцов после СВС-лития позволяет предположить стадийность кристаллизации. Первой при охлаждении кристаллизуется в виде мелких равноосных зерен фаза на основе Hf (вероятнее всего, это один из боридов гафния). Затем на ней, как на центрах кристаллизации, кристаллизуются огольчатые зерна (Mo,Cr)B, причем из-за процессов ликвации состав этой фазы изменяется от центра к периферии. После этого из расплава кристаллизуется в виде дендритов основная струк-

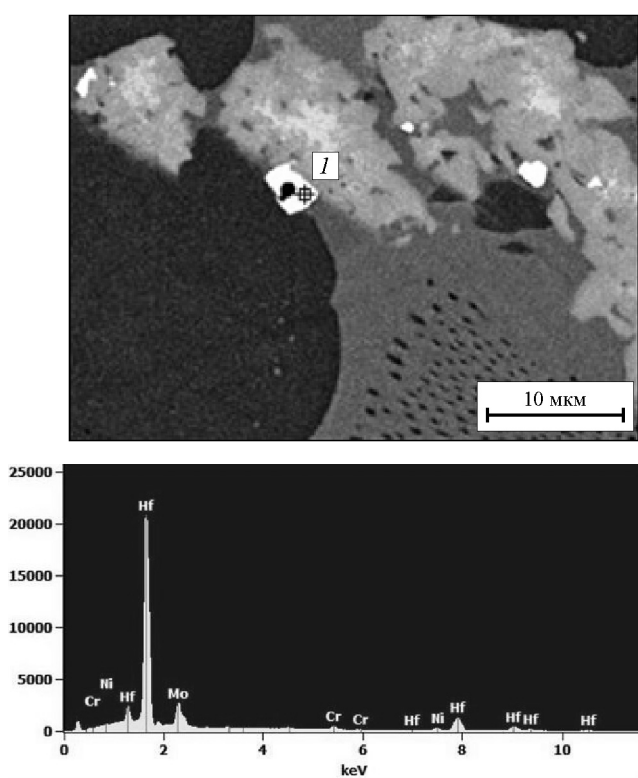


Рис. 4. Спектр МРСА фазы на основе Hf

турная составляющая сплава — NiAl, а при дальнейшем охлаждении в междендритном пространстве затвердевают соединения $Ni_{20}Al_3B_6$.

Подтверждением предложенного механизма кристаллизации являются преимущественное расположение зерен фазы на основе Hf внутри (Mo,Cr)B, «лепестковая» форма зерен NiAl, характерная для сечений дендритных колоний, а также почти полное отсутствие зерен (Mo,Cr)B внутри NiAl. Из этого можно сделать вывод, что в процессе роста дендритных колоний NiAl фаза (Mo, Cr)B перемещалась вместе с движущейся границей жидкость—твердое.

Кристаллизация фазы $Ni_{20}Al_3B_6$ также имеет свои особенности, предположительно связанные со скоростью охлаждения расплава. Из рис. 5 видно, что внутри ее крупных зерен встречаются колонии одновременной кристаллизации высокодисперсного интерметаллида NiAl (размер частиц менее 1 мкм) внутри τ -борида, в то же время при затвердевании тонких (менее ~15 мкм) прослоек $Ni_{20}Al_3B_6$ такие скопления не образуются.

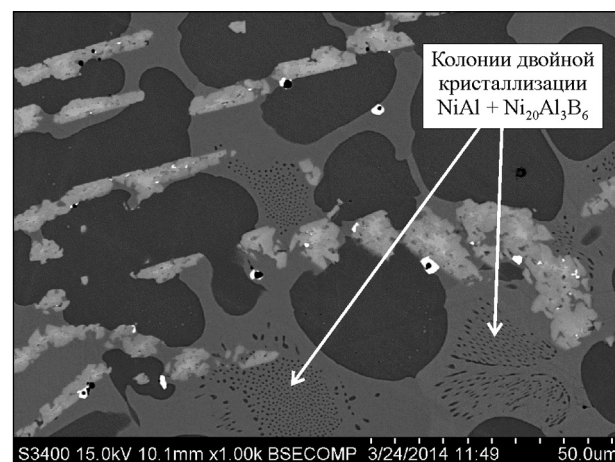


Рис. 5. Особенности кристаллизации фазы $Ni_{20}Al_3B_6$

Таблица 3
Элементный состав фаз по данным МРСА

| Элемент | NiAl | | (Mo,Cr)B (периферия зерна) | | (Mo,Cr)B (центр зерна) | | $Ni_{20}Al_3B_6$ | | Фаза, обогащенная Hf | |
|---------|-------|--------|-------------------------------|--------|---------------------------|--------|------------------|--------|-------------------------|--------|
| | ат. % | мас. % | ат. % | мас. % | ат. % | мас. % | ат. % | мас. % | ат. % | мас. % |
| 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 |

Элементный состав фаз, полученный с помощью МРСА, представлен в табл. 3. Метод не позволяет достоверно определять содержание легких элементов (В), и поэтому приведенные данные дают завышенную оценку. Результаты МРСА фазы NiAl позволяют однозначно утверждать, что концентрация Ni превышает 50 ат.%, поэтому для более точной ее оценки было использовано уравнение (3), и реальное содержание Ni в интерметаллиде составило 58 ат.%. Изменение соотношения Cr к Mo в периферийных и центральных областях фазы (Mo,Cr)B подтверждает гипотезу о сильной ликвации этой структурной составляющей.

Структура и фазовый состав высокобористого сплава на основе NiAl после вакуумного индукционного переплава

Одной из существенных проблем, связанных с получением интерметаллидных сплавов методом ВИП, является изменение их состава. Он варьируется по содержанию элементов и соединений, имеющих высокую упругость паров при температуре плавки, а в случае интерметаллидов на основе NiAl обеднение сплава происходит в первую очередь по алюминию. Это обусловлено высоким значением упругости паров Al по сравнению с Ni, а также ле-

тучестью субокислов алюминия при температуре плавки. В табл. 4 приведены результаты химического анализа содержания Al в исходном образце сплава после СВС-литья и ВИП.

В результате переплава зафиксирована убыль концентрации Al в сплаве почти на 10 мас.%, поэтому последующие плавки проводились с лигатурами, обеспечивающими дошихтовку расплава из расчета на 13,5 мас.% Al.

Рентгеновские спектры образцов, полученных ВИП без модификатора и с добавлением 1,5 об.% ZrO₂, представлены на рис. 6. Сплав характеризуется наличием 4 фаз: NiAl, Ni₂₀Al₃B₆, (Mo,Cr)B и HfB. Параметр решетки фазы NiAl после ВИП не изменился, и его зависимость от количества ZrO₂ в сплаве не выявлена. Примечательно, что с ростом содержания ZrO₂ от 0 до 1,5 об.% наблюдается значимое увеличение параметра решетки фазы HfB с 4,595 до 4,624 Å, а также общее ее содержание в сплаве (табл. 5).

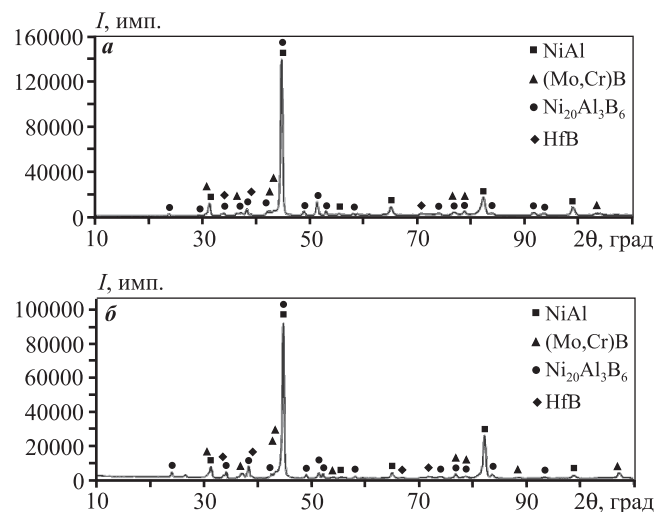


Рис. 6. Рентгеновские спектры образцов после ВИП

a – базовый сплав F-10H-3,
б – F-10H-3 + 1,5об.%ZrO₂

Таблица 4

Содержание газовых примесей и Al в образцах F-10H-3 до и после ВИП

| Процесс | Al, мас.% | O, мас.% | N, мас.% |
|--|-----------|----------|----------|
| СВС-литье | 12,9 | 0,301 | 0,0091 |
| ВИП при 1600 °С, без легирования | 3,1 | 0,014 | 0,0005 |
| Легирование 11,5 мас.% Al, ВИП при 1600 °С | 10,8 | 0,021 | 0,0005 |

Таблица 5

Результаты полуколичественного РФА сплава F-10H-3 после ВИП

| Фаза | F-10H-3 | | | F-10H-3 + 1,0об.%ZrO ₂ | | | F-10H-3 + 1,5об.%ZrO ₂ | | |
|---|-----------------|--------------|---------------------|-----------------------------------|--------------|---------------------|-----------------------------------|--------------|--|
| | Структурный тип | Мас. доля, % | Период <i>a</i> , Å | Структурный тип | Мас. доля, % | Период <i>a</i> , Å | Структурный тип | Мас. доля, % | Периоды, Å |
| NiAl | cP2/1 | 67,5 | 2,869 | cP2/1 | 61,3 | 2,869 | cP2/1 | 63,5 | <i>a</i> = 2,869 |
| Ni ₂₀ Al ₃ B ₆ | cF116/1 | 26,9 | 10,532 | cF116/1 | 34,5 | 10,530 | cF116/1 | 29,6 | <i>a</i> = 10,518 |
| (Mo,Cr)B | oC8/2 | 5,3 | – | oC8/2 | 3,7 | – | oC8/2 | 6,1 | <i>a</i> = 3,084 <i>b</i> = 8,247 <i>c</i> = 3,032 |
| HfB | cF8/2 | 0,3 | 4,595 | cF8/2 | 0,5 | 4,622 | cF8/2 | 0,8 | <i>a</i> = 4,624 |

Таблица 6
Результаты химического анализ на кислород и азот образцов F-10Н-3 после ВИП

| Состав образца, об.% | O, мас.% | N, мас.% |
|------------------------|----------|----------|
| Базовый | 0,023 | 0,0004 |
| + 0,5 ZrO ₂ | 0,007 | 0,0003 |
| + 1 ZrO ₂ | 0,006 | 0,0002 |
| + 1,5 ZrO ₂ | 0,005 | 0,0001 |

Практически важным является вопрос термодинамической стабильности оксида циркония в процессе переплава. По результатам химического анализа слитков после ВИП (табл. 6) с добав-

кой ZrO₂ содержание кислорода составляет менее 0,01 мас.%. Однако только за счет введения 1,5 об.% (1,34 мас.%) ZrO₂ его количество в сплаве должно быть не менее $1,34(2Ar_O/Ar_{ZrO_2}) = 0,35$ мас.%, что на 2 порядка превосходит экспериментальные данные. По-видимому, в процессе ВИП происходит восстановление оксида циркония, а сплав обогащается на $1,34(Ar_{Zr}/Ar_{ZrO_2}) = 0,99$ мас.% цирконием, активно реагирующим с прочими компонентами.

Несмотря на восстановление ZrO₂ в процессе плавки, наблюдается существенное модифицирование структуры слитка, зависящее от концентрации ZrO₂ в лигатуре, что подтверждается результатами РЭМ. Если в исходном сплаве фаза (Mo,Cr)B крис-

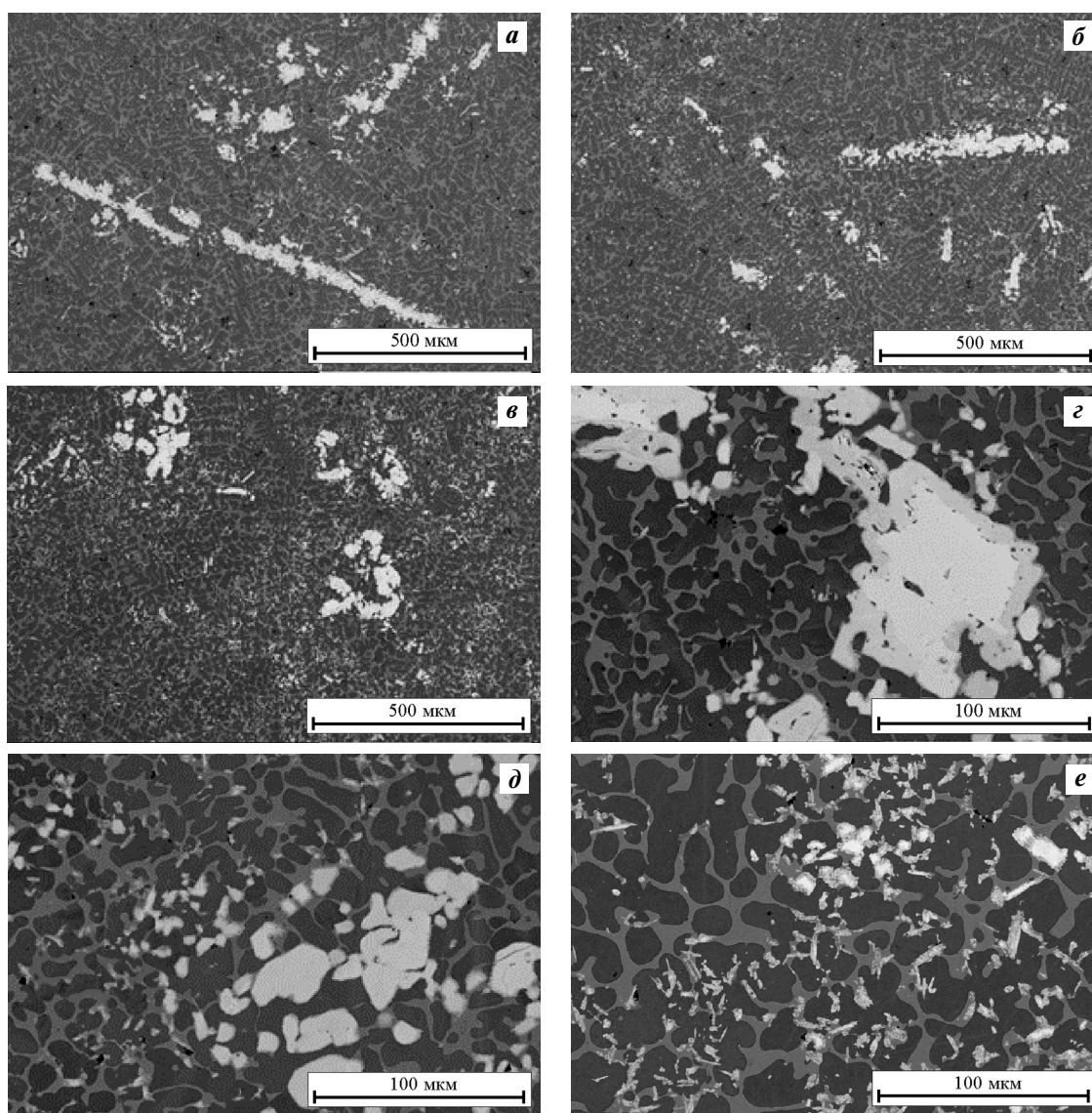


Рис. 7. Микроструктура сплавов после ВИП, легированных ZrO₂ в различных концентрациях, об. %: 0 (а, д), 1,0 (б, е), 1,5 (в, з)

а–в: увеличение 100[×], д–е – 500[×]

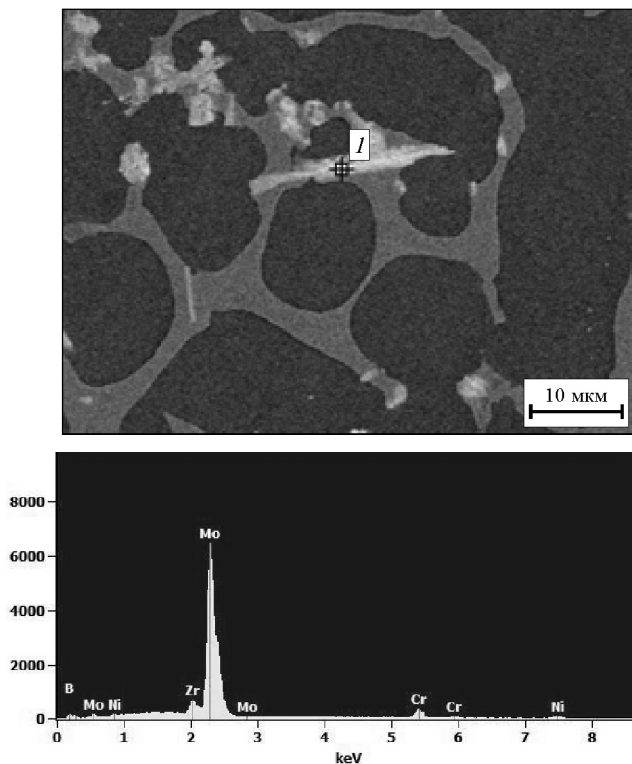


Рис. 8. Результаты локального МРСА в образце сплава F-10H-3, легированного 1 % ZrO_2

таллизуется преимущественно неравноосными частицами длиной до 600 мкм (рис. 7, а), причем распределена она достаточно неравномерно по объему материала, то в образце с 1,5 об.% ZrO_2 скопления (Mo,Cr)В имеют форму, близкую к равноосной, и не превышают в диаметре 200 мкм. Значительная доля этой фазы в модифицированном слитке кристаллизовалась равномерно распределенными по объему образца дисперсными выделениями размером менее 10 мкм (см. рис. 7, е). Результаты локального МРСА выявили наличие Zr в спектрах фазы (Mo,Cr)В (рис. 8). Это позволяет сделать предположение, что высокодисперсные частицы (Hf,Zr)В являются центрами кристаллизации для фазы (Mo,Cr)В.

Модифицирование сплава незначительно повлияло на абсолютное значение твердости: рост HV относительно базового образца не превосходит 15 ед., причем с увеличением концентрации легирующей добавки (ZrO_2) за счет равномерного распределения фазы (Mo,Cr)В наблюдается уменьшение стандартного отклонения от математического ожидания (рис. 9).

По результатам проведенных исследований из СВС-полуфабриката методом ВИП была изготовлена наномодифицированная заготовка длиной 530 мм и диаметром 57 мм, пригодная для дальней-

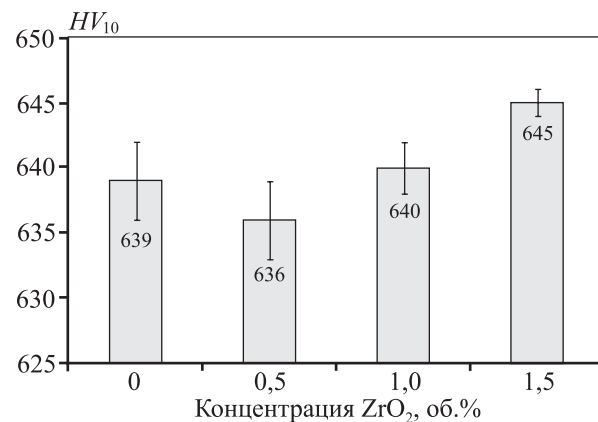


Рис. 9. Значения твердости образцов сплава в зависимости от концентрации в нем ZrO_2



Рис. 10. Внешний вид отливки электрода из наномодифицированного жаропрочного сплава на основе NiAl

шего получения гранул методом центробежного распыления (рис. 10).

Выводы

1. Методом СВС-литья изготовлен полуфабрикат из высокобористого сплава F-10H-3 на основе NiAl. Изучены микроструктура и фазовый состав сплава. Полуфабрикат имеет 4 структурных составляющих: NiAl, $Ni_{20}Al_3B_6$, (Mo,Cr)В и включения на основе Hf. Предложен механизм кристаллизации сплава.

2. В процессе вакуумного индукционного переплава (ВИП) происходит рафинирование сплава от газовых примесей (O, N), приводящее к уменьшению их концентрации более чем на порядок. Также наблюдается снижение содержания Al в сплаве на 10 мас.%, что требует дополнительного введения Al в расплав с целью корректировки состава.

3. После ВИП в микроструктуре сплава наблюдается неравномерное распределение фазы (Mo,Cr)В, кристаллизующейся в виде неравноосных зерен длиной до 600 мкм. Введение в расплав наномоди-

фикатора ZrO_2 в количестве от 0,5 до 1,5 об.% приводит к существенному измельчению зерен фазы (Mo,Cr)B. При этом значительная доля последней кристаллизуется равномерно распределенными по объему образца дисперсными выделениями размером менее 10 мкм. По результатам проведенных исследований выбрана оптимальная концентрация ZrO_2 , составившая 1,5 об.%.

4. Из СВС-полуфабриката методом ВИП изготовлена наномодифицированная заготовка из высокобористого сплава на основе NiAl, предназначенная для получения сферических гранул методом центробежного распыления. Сплав имеет высокую чистоту по газовым примесям (O — 0,005, N — 0,0001 мас.%) и обладает относительно равномерной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.578.21.0040, проект RFMEFI57814X0040, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы».

Литература

1. Murr L.E., Martinez E., Amato K.N. et al. Fabrication of Metal and Alloy Components by Additive Manufacturing: Examples of 3D Materials Science // J. Mater. Res. Technol. 2012. Vol. 1, № 1. P. 42—54.
2. Ahsana M. N., Pinkertona A.J., Moatb R.J. et al. A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti—6Al—4V powders // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528, № 25-26. P. 7648—7657.
3. Береснев А.Г., Логунов А.В., Логачева А.И. и др. Жаропрочные сплавы, получаемые методом металлургии гранул // Авиакосмическая техника и технология. 2008. № 2. С. 35—40.
4. Логунов А.В., Береснев А.Г., Логачева А.И. Проблемы и перспективы применения металлургии гранул для ракетно-космической техники // Двигатель. 2008. № 2. С. 8—10.
5. Логачева А.И., Сентюринна Ж.А., Логачев И.А. Сферические порошки перспективных никелевых и титановых 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.
6. Frommeyer G., Rablbauer R. High Temperature Materials Based on the Intermetallic Compound NiAl Reinforced by Refractory Metals for Advanced Energy Conversion Technologies // Mater. Technol., Steel Res. Intern. 2008. Vol. 79, № 7. P. 507—512.
7. Westbrook J.H., Fleischer R.L. Intermetallic Compounds, Structural Applications of Intermetallic Compounds. Wiley, 2000. Vol. 3.
8. Gibson I., Rosen D.W., Stucker B. Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. Springer Science and Business Media, 2009.
9. Pat. 100497700 (CN). NiAl—Cr(Mo) biphasic eutectic crystal intermetallic compound modified by Ta / Liu X., Gong S., Zhang Z., Tang L. 2007.
10. Merzhanov A.G. Self-propagating high temperature synthesis: Twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / Eds. Z.A. Munir, J.B. Holt et al. N.Y.: VCH, 1990. P. 1—53.
11. Yukhvid V.I., Sanin V.N., Merzhanov A.G. The Influence of High Artificial Gravity on SHS Processes // Processing by Centrifugation / Eds. L.L. Regel, W.R. Wilcox. N.Y.: Kluwer Academic, 2001. P. 185—200.
12. Sanin V., Andreev D., Ikornikov D., Yukhvid V. Cast Intermetallic Alloys by SHS Under High Gravity // J. Acta Phys. Polonica. A. 2011. Vol. 120, № 2. P. 331—335.
13. Merzhanov A.G. The Chemistry of SHS // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14, № 12. P. 179—191.
14. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Аллюминотермия. М.: Металлургия, 1978.
15. Санин В.Н., Икорников Д.М., Юхвид В.И., Левашов Е.А. Центробежная СВС-металлургия литых сплавов на основе алюминиды никеля, высоколегированных бором // Цветные металлы. 2014. № 11. С. 83—88.
16. Campbell C.E., Boettinger W.J. Transient liquid-phase bonding in the Ni—Al—B system // Metal. Mater. Trans. A. 2000. Vol. 31, № 11. P. 2835—2847.
17. Кудін В.Г., Осіпов О.С., Білявіна 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. С. 97—101.
18. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E. et al. Cast NiAl/Ni₂₀Al₃B₆ Composites by Centrifugal SHS // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2014. Vol. 23, № 4. P. 230—237.
19. Noebe R.D., Bowman R.R., Nathal M.V. Review of the Physical and Mechanical Properties and Potential Applications of the B2 Compound NiAl // NASA Technical Memorandum 105598. 1992. P. 126.