

УДК 621.762:669.046.516.2

А.А. Буякина<sup>1</sup>, М.Н. Летников<sup>1</sup>, И.Ю. Ефимочкин<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОЙ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ВЖ175+TiCN

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-4-4

*Исследовано влияние основных параметров механического легирования в планетарной шаровой мельнице на текучесть и морфологию гранул металлокерамической композиции жаропрочного никелевого сплава ВЖ175 с наночастицами карбонитрида титана.*

*В качестве основы металлокерамической композиции использовали порошок сплава ВЖ175 с гранулометрическим составом <63 мкм, полученный методом газовой атомизации расплава; в качестве армирующего наполнителя – наночастицы карбонитрида титана, полученные методом плазмохимического синтеза.*

*Показано влияние скорости вращения размольных ювет и времени процесса на текучесть композиций и морфологию их частиц (средний диаметр и гранулометрический состав).*

*Определены оптимальные параметры для получения металлокерамической порошковой композиции с равномерным распределением наночастиц упрочнителя по поверхности гранул матрицы с сохранением их исходной сферической формы.*

**Ключевые слова:** композиционный материал, порошковая металлургия, механический синтез, карбонитрид титана, наночастицы, никелевый жаропрочный сплав.

*The influence of the main parameters of the mechanical alloying in the planetary ball mill on flowability and morphology of the metalceramic made from Ni-based superalloy VGH175 and nanoparticles of titanium carbonitride are investigated.*

*As the basis of metalceramic composition have been used powder of VGH175 superalloy with particle size less than 63  $\mu\text{m}$  produced by gas atomization; as the reinforcing filler have been used nanoparticles of titanium carbonitride produced by the plasma-chemical synthesis method.*

*The effect of the rotation speed of grinding jars and time process on flowability of compositions and morphology of the particles (average diameter and powder-size distribution) are presented.*

*The optimal parameters for producing metalceramic powders with the uniform distribution of the nanoparticles on the matrix granules surface with keeping their original spherical form are determined.*

**Keywords:** metalceramic composition, powder metallurgy, mechanical alloying, titanium carbonitride, nanoparticles, Ni-base superalloy.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

Одной из актуальных задач современного авиационного материаловедения является повышение рабочих температур и прочностных характеристик сплавов без существенного увеличения их плотности. Высоконагруженные детали ТВД и КВД авиационных газотурбинных двигателей, в том числе силовые и крепежные элементы, изготавливают из деформируемых жаропрочных никелевых сплавов, работоспособных до

температур 800°C. В настоящее время потенциал эксплуатационных характеристик этого класса материалов практически исчерпан. В то же время новое поколение материалов для газотурбинных двигателей должно обеспечить рабочую температуру до 1350°C [1–3].

Традиционный подход к улучшению жаропрочности никелевых сплавов заключается в комплексном легировании  $\gamma'$ -фазы и твердого раствора. Однако это неизбежно приводит к ухудшению обрабатываемости материалов и существенно увеличивает трудоемкость изготовления изделий из них [4]. В настоящее время для решения этой проблемы активно применяют аддитивные технологии, в том числе технологии послойного синтеза, позволяющие получать из порошковых материалов заготовки деталей сложного профиля, максимально приближенные по габаритам к конечному изделию. Для реализации данных технологий требуется создание порошковых материалов с высокой степенью сферичности, хорошей текучестью и гранулометрическим составом до 63 мкм.

Одним из перспективных путей решения этих задач является создание металлокерамических порошковых композиций (МКПК) на основе матриц жаропрочных никелевых сплавов, упрочненных дисперсными наноразмерными частицами тугоплавких соединений – карбидов, оксидов, боридов и т. д., имеющих температуру плавления >1400°C. Исследования металлокерамических твердых сплавов, жаропрочных сталей и дисперсионно-твердеющих сплавов на основе никеля показывают, что эффект упрочнения достигает максимума при размере вводимых частиц упрочняющей дисперсной фазы ~50 нм и расстоянии между ними ~100 нм [5–7]. Поэтому одно из главных требований при разработке новых МКПК – обеспечение равномерного распределения армирующего компонента по поверхности гранул матрицы [8–12].

Среди отечественных жаропрочных деформируемых сплавов на основе никеля сплав ВЖ175 (разработка ФГУП «ВИАМ») обладает наиболее высоким комплексом статических и циклических прочностных характеристик при комнатной и рабочей температурах [13, 14]. Однако, как и для сплавов такого класса, его прочностные свойства заметно снижаются при температуре >750°C. С другой стороны, создание МКПК с матрицей из сплава ВЖ175 позволит обеспечить высокие прочностные характеристики металлокерамической композиции, а дисперсное упрочнение тугоплавкими наноразмерными частицами повысит стабильность механических свойств при высоких температурах и увеличит рабочую температуру материала.

Наиболее распространенным методом получения металлокерамических композиций является их механический синтез или механическое легирование. Особенность этой технологии состоит в том, что в данном процессе исходные частицы подвергаются высокоэнергетическому размолу, в результате чего они приобретают осколочную форму. Такая форма частиц отрицательно сказывается на технологических свойствах порошка, таких как текучесть, насыпная плотность, плотность утряски, так как наиболее высокий уровень этих показателей достигается на порошках, имеющих сферическую или близкую к ней форму частиц [15]. Решением этой проблемы может служить подбор такого режима механического легирования, при котором не будут происходить деформирование и изменение формы гранул матрицы при соударении обрабатываемой смеси с помольными шарами и между собой. Косвенно энергию соударения можно оценить по изменению температуры внутри размольных стаканов во время механического синтеза – чем больше увеличиваются значения температуры, тем интенсивнее идет процесс механического легирования.

Цель данной работы – разработка оптимального режима получения металлокерамической порошковой композиции с равномерным распределением армирующих наночастиц на поверхности гранул матрицы из жаропрочного никелевого сплава ВЖ175 с минимальным изменением морфологии исходных гранул (сохранение сферической формы).

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12.1. «Металлические композиционные материалы (МКМ), армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбран жаропрочный сплав ВЖ175 на никелевой основе системы Ni–Co–Cr–Mo–W–Nb–Al–Ti–V.

Исходный металл получали путем вакуумно-индукционной выплавки на свежей шихте с использованием специальной разливочной оснастки в виде разъемного чугунового кокиля, обеспечивающего получение заготовок под распыление диаметром 30 мм.

Металлический порошок получали методом газовой атомизации (распылением расплава аргоном) на установке HERMIGA 10/100 VI, оснащенной вакуумным индукционным плавильным блоком с донным сливом. При распылении расплава инертным газом высокого давления размер образующихся гранул лежит в диапазоне – от нескольких мкм до 1 мм. Широкий разброс размеров не позволяет формировать однородный слой при селективном лазерном сплавлении (СЛС), а также приводит к неоднородному заполнению капсул при использовании в технологиях порошковой металлургии. В связи с этим после распыления проводят рассев (классификацию) для выделения оптимальной однородной фракции частиц независимо от назначения порошка.

Наиболее эффективными установками, на которых осуществляется разделение гранул по размерам, являются виброгрохоты с ткаными металлическими ситами с квадратной ячейкой. Однако нижняя граница получаемых фракций составляет 20 мкм, что связано с низкой эффективностью процесса отсева мелких частиц, быстрым засорением сит, а также их высокой стоимостью. Для отделения фракций размером менее 10–15 мкм применяют газодинамические циклонные классификаторы (сепараторы), которые позволяют с высокой производительностью отделять мелкие частицы от основной массы гранул вследствие зависимости параметров движения частиц в потоке среды от их массы.

Таким образом, пылевидную фракцию с размером частиц <10 мкм удаляли в циклонном классификаторе фирмы PSI, а фракцию <63 мкм выделяли с помощью установки лабораторного виброгрохота Analysette 3 Pro с тканым металлическим ситом с размером ячеек 63×63 мкм. Гранулометрический состав порошка определяли методом лазерной дифракции на приборе измерения размера частиц Analysette 22 Nanotecplus с общим диапазоном измерений 0,01–2000 мкм – по ГОСТ 8.777 «Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения».

В качестве армирующего наполнителя использовали наноразмерный порошок карбонитрида титана (TiCN). Порошок получали методом плазмохимического синтеза [16]. Синтез карбонитрида титана проводили в камере плазмохимического реактора с ограниченным струйным течением. В порошках карбонитрида титана содержание углерода находилось в диапазоне 7,5–13,6% (по массе), азота – в диапазоне 5,1–13,5% (по массе), при общем содержании углерода и азота 18,7–21,0% (по массе). Фракционный состав порошка 50–400 нм.

Механическое легирование проводили в лабораторной планетарной шаровой мельнице РМ400. Использовали стальные размольные кюветы (стаканы) и размольные шары из стали ШХ15. Для предотвращения окисления гранул обработку проводили в среде аргона. Размольные кюветы были оснащены датчиками температуры.

Исследование формы частиц и морфологии поверхности порошка сплава ВЖ175 проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM6490-LV.

Исследование текучести порошка проводили в соответствии с ГОСТ 20899–98 при помощи калиброванной воронки Холла с диаметром отверстия 2,5 мм и секундомера.

### Результаты

В начале эксперимента исследовали морфологию и текучесть порошка из сплава ВЖ175 после газоструйного распыления и выделения фракции размером 10–63 мкм. Исследование частиц методом растровой электронной микроскопии показало, что после распыления гранулы имеют дендритное строение и преимущественно правильную сферическую форму (рис. 1, а). Встречаются отдельные гранулы вытянутой формы. На поверхности некоторых гранул присутствуют дефекты в виде сателлитов и «аморфного панциря» (рис. 1, б), что характерно для гранул, полученных методом газовой атомизации. Средний диаметр гранул 44,8 мкм, текучесть 23,2 с.

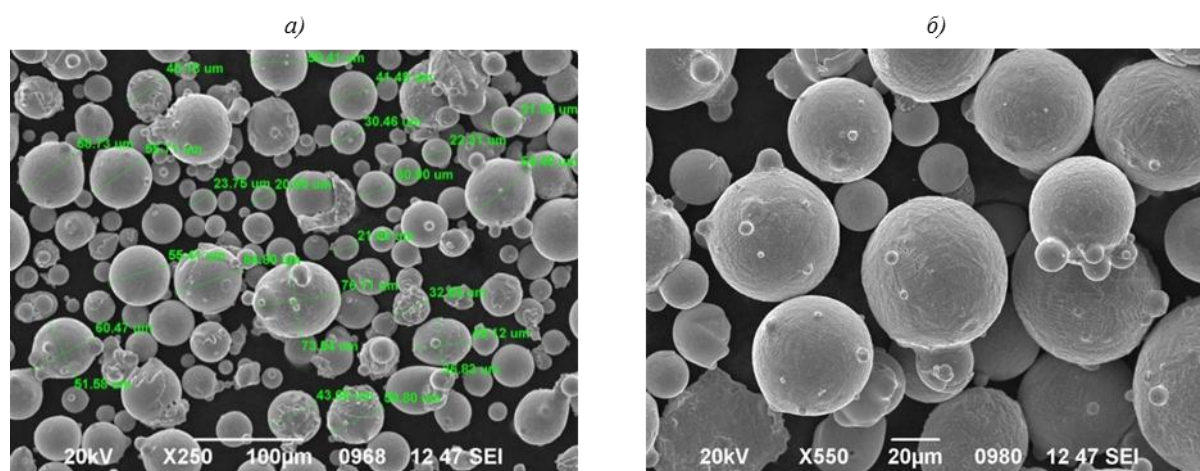


Рис. 1. Гранулы из сплава ВЖ175 после распыления: а – общий вид ( $\times 250$ ); б – дефекты на поверхности гранул ( $\times 550$ )

Наличие поверхностных дефектов сильно сказывается на текучести порошка. Гранулы за счет сателлитов «сцепляются» между собой, что сильно затрудняет процесс засыпки материала для последующего его компактирования, снижая насыпную плотность. В случае применения порошка для послойного синтеза (3D-печать) методом лазерной газопорошковой наплавки, он может застревать в системе подачи, а при СЛС – из такого порошка плохо формируются слои.

Для создания металлокерамической порошковой композиции в качестве армирующего наполнителя выбрали карбонитрид титана TiCN, который имеет когерентную с матрицей сплава ВЖ175 ГЦК-решетку, стабильную в широком интервале температур. Порошки матрицы и армирующих наночастиц взвешивали в соотношении 1:0,25% (по массе) соответственно. Данная концентрация позволила избежать образования плотного панциря частиц TiCN вокруг исходных гранул из сплава ВЖ175. Это условие необходимо для прохождения процессов рекристаллизации сплава-матрицы при термомеханической обработке материала.

Основными технологическими параметрами механического легирования являются скорость вращения размольных кювет и общее время обработки. Скорость вращения стаканов необходимо подбирать таким образом, чтобы энергия соударения частиц обрабатываемой смеси и размольных шаров не приводила к деформации матричных гранул из сплава ВЖ175. Время обработки должно быть достаточным для равномерного

распределения армирующих наночастиц по поверхности матричных гранул и минимальным для создания высокоэффективной технологии.

Таким образом, исследование влияния технологических параметров механического синтеза состояло из двух этапов: подбора скорости вращения размольных кювет и подбора времени обработки на установке.

Подбор скорости вращения размольных кювет проводили при одинаковом времени обработки (15 мин) в интервале скоростей – от 200 до 300 об/мин. Во время всего процесса механического синтеза регистрировали температуру в автоматическом режиме. Установлено, что при скорости вращения 200 об/мин температура внутри размольной кюветы увеличилась на 12°C, при скорости 250 об/мин – на 26°C, при 300 об/мин – на 45°C.

Исследование микроструктуры методом РЭМ показало, что частицы порошка из сплава ВЖ175 с наночастицами TiCN после механического синтеза при 200–250 об/мин имеют в основном форму, близкую к сферической (рис. 2, а, в). На поверхности гранул после размола дефектов в виде сателлитов и «аморфного панциря» практически не наблюдается. В междендритном пространстве гранул находятся армирующие наночастицы.

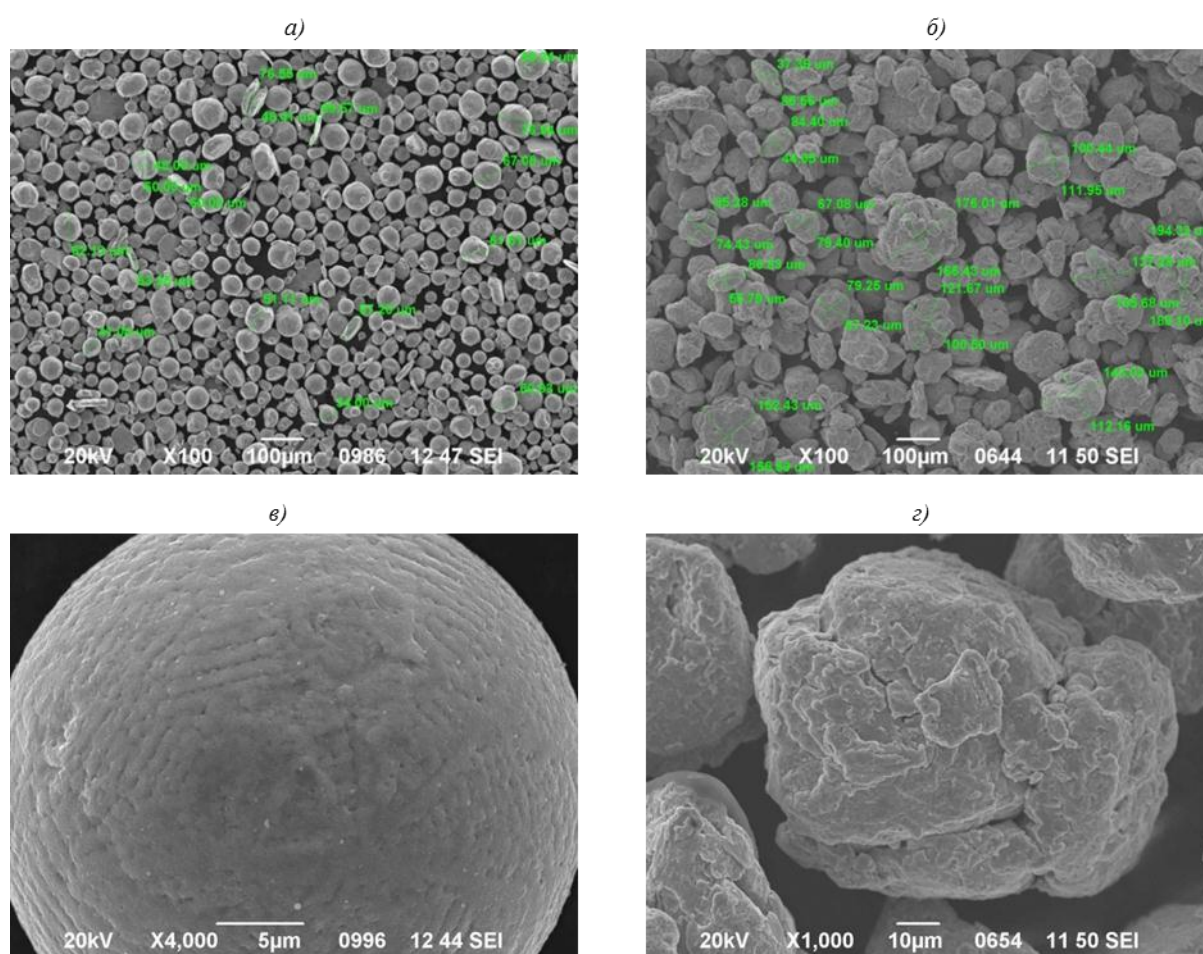


Рис. 2. Гранулы из сплава ВЖ175 после механического синтеза при скорости вращения кювет 200 (а, в) и 300 об/мин (б, г):

а, в – общий вид и размер гранул (а –  $\times 100$ ; в –  $\times 4000$ ); б, г – поверхность гранул (б –  $\times 100$ ; г –  $\times 1000$ )

Механическое легирование при 300 об/мин приводит к формированию осколочной формы частиц. В порошке присутствуют расколотые гранулы, а также агломераты размером до 200 мкм (рис. 2, б, г). На поверхности частиц присутствует большое количество дефектов в виде пор и трещин (рис. 2, г).

С увеличением скорости вращения размольных кювет увеличивается средний диаметр гранул и ухудшается текучесть МКПК (рис. 3). Очевидно, это связано с образованием агломератов матричных гранул при их соударении (рис. 2, з).

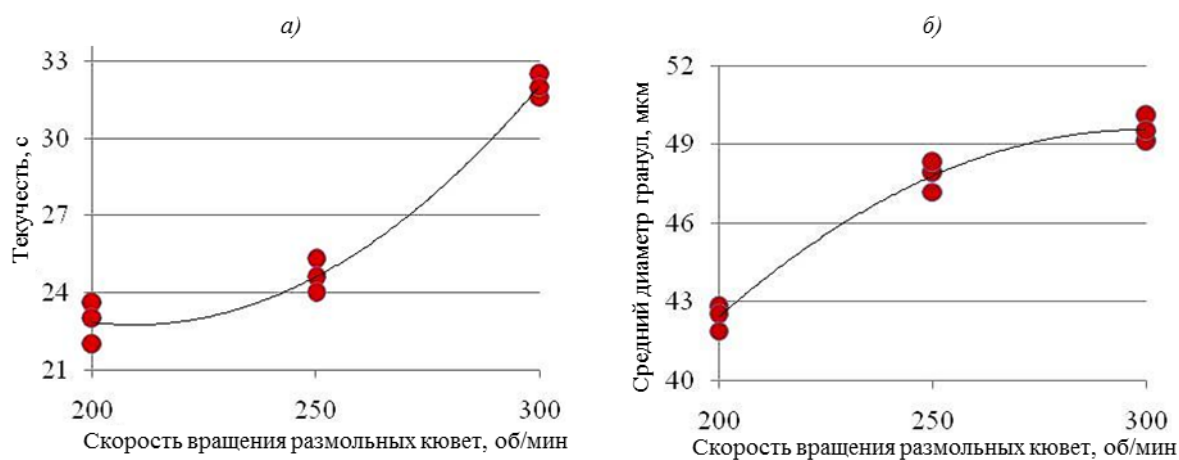


Рис. 3. Влияние скорости вращения размольных кювет на текучесть металлокерамической порошковой композиции (а) и средний диаметр гранул (б)

На рис. 4 представлены дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц МКПК, полученных при скорости вращения размольных кювет 200 (рис. 4, а) и 300 об/мин (рис. 4, б). Увеличение скорости приводит к уширению фракционного состава композиций. Максимальный диаметр гранул увеличивается с 90 до 130 мкм, что сильно снижает выход фракции, подходящей для применения композиций в качестве материала для послойного синтеза (предпочтительны гранулы диаметром <63 мкм). Кроме того, содержание пылевидной фракции (до 10 мкм) увеличивается с 5 до 15%.

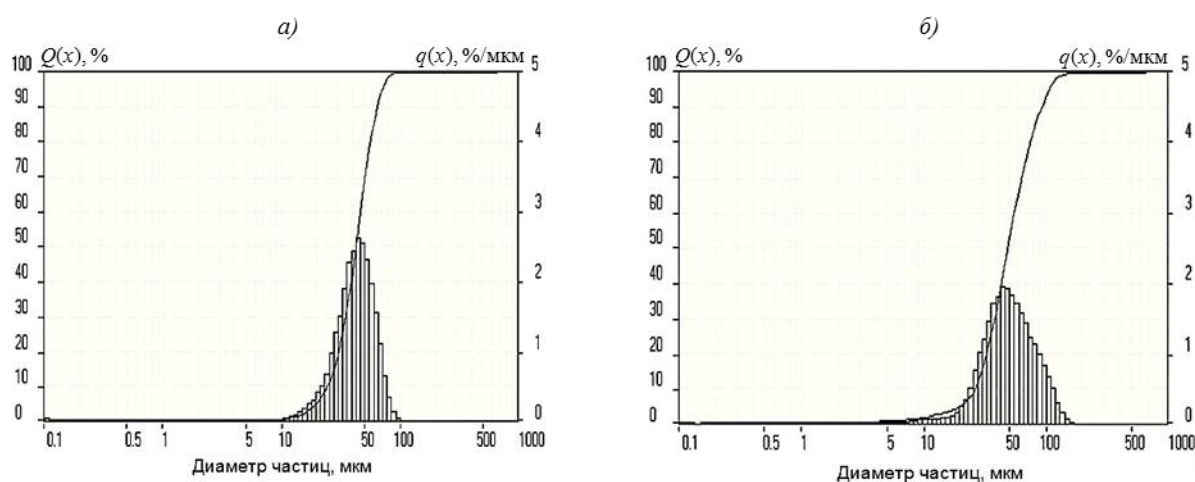


Рис. 4. Дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц металлокерамической порошковой композиции, полученной по режимам: а – 200 об/мин, 15 мин; б – 300 об/мин, 15 мин ( $Q(x)$  – содержание частиц, диаметр которых менее или равен текущему диаметру, %;  $q(x)$  – отношение содержания частиц в заданном диапазоне диаметров к данному диапазону, %/мкм)

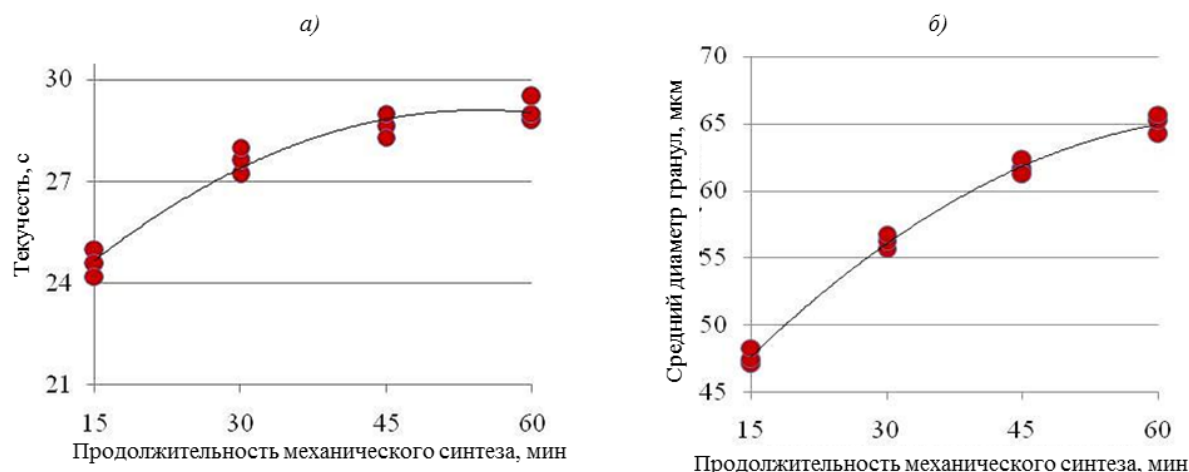


Рис. 5. Влияние времени механического синтеза на текучесть металлокерамической порошковой композиции (а) и средний диаметр гранул (б)

Для исследования влияния времени механического синтеза на свойства МКПК проведен механический синтез со скоростью вращения кювет 250 об/мин при времени процесса 15, 30, 45 и 60 мин. Исследование микроструктуры полученных композиций показало снижение сферичности гранул с увеличением времени обработки. Аналогичные результаты получены при исследовании текучести и гранулометрического состава данных металлопорошковых композиций (рис. 5).

### Обсуждение и заключения

Дисперсное упрочнение наночастицами тугоплавких соединений путем механического легирования жаропрочных никелевых сплавов является перспективным способом повышения их механических свойств и рабочей температуры. При создании МКПК методом механического синтеза возможно сохранение сферической формы исходных частиц. Гранулы получаемых МКПК за счет механического воздействия в процессе синтеза практически не имеют поверхностных дефектов в виде сателлитов и «аморфного панциря», армирующие наночастицы равномерно распределены по поверхности матрицы. Кроме того, обработка порошков в планетарной мельнице может быть эффективно использована для очистки от сателлитов поверхности гранул, предназначенных для 3D-печати.

Исходные гранулы жаропрочного никелевого сплава ВЖ175 после газовой атомизации и выделения фракции размером 10–63 мкм являются сферическими, однако часть гранул имеет на поверхности сателлиты. В результате обработки с оптимальной энергией поверхностные дефекты гранул могут быть устранены, что подтверждается результатами прямого исследования поверхности частиц, а также увеличением текучести порошка.

Механическое легирование с высокой энергией процесса (при скорости вращения кювет  $>250$  об/мин) приводит к пластической деформации и слипанию гранул матричного жаропрочного никелевого сплава, что значительно ухудшает технологические параметры МКПК и снижает равномерность распределения армирующих частиц в материале.

С увеличением времени механического синтеза гранулы начинают сильно истираться, раскалываются и принимают неправильную форму. Происходит также слипание гранул тонкой фракции (до 40 мкм), что подтверждается результатами измерения текучести и гранулометрического состава металлопорошковой композиции.

Путем сочетания основных параметров процесса (времени обработки и скорости вращения размольных кювет) возможно получать МКПК с гранулами, имеющими форму, близкую к сферической, с равномерным распределением наночастиц армирующего компонента, что делает такие композиционные металлопорошковые материалы пригодными для изготовления деталей методами аддитивных технологий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // *Пермские авиационные двигатели: информ. бюл.* 2014. №S. С. 43–47.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения // *Крылья Родины*. 2012. №3–4. С. 34–38.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Комплексная инновационная технология изотермической штамповки на воздухе в режиме сверхпластичности дисков из супержаропрочных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 129–141.
5. Цао Г., Ван И. *Наноструктуры и наноматериалы: синтез, свойства и применение*. М.: Научный мир, 2012. 515 с.
6. Быков Ю., Карпухин С. *Конструкционные наноматериалы, структура, свойства, способы получения*. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 84 с.
7. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А. *Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии*. М.: Либроком, 2012. 368 с.
8. Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Функциональные наноматериалы*. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
9. Родионов А.И., Ефимочкин И.Ю., Буякина А.А., Летников М.Н. Сфероидизация металлических порошков (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S1. С. 60–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-60-64.
10. Гращенков Д.В., Щетанов Б.В., Ефимочкин И.Ю. Развитие порошковой металлургии жаропрочных сплавов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2011. №5. С. 13–26.
11. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
12. Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю., Мурашева В.В. Механически легированные дисперсно-упрочненные композиционные материалы // *Конструкции из композиционных материалов*. 2015. №1 (137). С. 36–40.
13. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Летников М.Н., Мазалов И.С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.
14. Бакрадзе М.М., Овсепян С.В., Буякина А.А., Ломберг Б.С. Разработка композиции жаропрочного никелевого сплава с рабочей температурой до 800°C для дисков газотурбинных двигателей // *Вопросы материаловедения*. 2017. №1 (86). С. 64–74.
15. Гарибов Г.С., Гриц Н.М., Волков А.М., Востриков А.В., Федоренко Е.А. Металловедческие аспекты производства заготовок дисков из гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов методом ГИП // *Технология легких сплавов*. 2014. №3. С. 54–59.
16. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Цветков Ю.В. Равновесные энерготехнологические характеристики плазменных процессов получения нитрида, карбида и карбонитрида титана из хлорида титана // *Физика и химия обработки материалов*. 2015. №4. С. 18–24.