

УДК 669.018.95

А.В. Шестаков¹, М.М. Карашаев¹, Н.С. Дмитриев¹

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПУТИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-12-20

Рассмотрены основные технологические подходы к получению жаропрочных и жаростойких материалов на основе интерметаллидных соединений системы Ni–Al с помощью методов порошковой металлургии, совмещенной с термомеханической обработкой, для их применения в перспективных изделиях авиационной и ракетной техники. Показано, что при получении материалов на основе соединений системы Ni–Al образуется фаза эвтектического происхождения на основе соединения Ni₃Al, которая снижает технологическую пластичность сплавов этой системы. Применение методов порошковой металлургии позволяет устранить подобные фазы нежелательного происхождения в структуре сплавов, получаемых с применением данной технологии.

Ключевые слова: интерметаллид, система Ni–Al, металлургия гранул, искровое плазменное спекание, горячее изостатическое прессование, термомеханическая обработка, механическая активация.

A.V. Shestakov¹, M.M. Karashaev¹, N.S. Dmitriev¹

TECHNOLOGICAL WAYS TO CREATE COMPOSITE MATERIALS BASED ON HEAT-RESISTANT REFRACTORY COMPOUNDS (review)

The article discusses the main technological approaches to obtain heat-resistant and heat-resistant materials based on compounds in the Ni–Al system in order to use them in promising products of aviation and rocket technology. It is shown that when receiving materials based on compounds in the Ni–Al system, a phase of eutectic origin is formed based on the Ni₃Al compound, which reduces the technological plasticity of the alloys of this system. The use of powder metallurgy methods eliminates such phases in the structure of alloys obtained using granule metallurgy technology, as well as with the use of special methods of powder metallurgy.

Technological approaches are presented to obtain similar materials using powder metallurgy methods combined with thermomechanical processing.

Keywords: intermetallide, Ni–Al system, metallurgy granules, spark plasma sintering, hot isostatic pressing, thermomechanical processing, mechanical activation.

¹Федеральное 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

В настоящее время одним из перспективных направлений развития современного авиационного материаловедения является разработка и создание технологии получения композиционных материалов на основе высокожаропрочных и жаростойких соединений – например, интерметаллидов или матриц на их основе, упрочненных тугоплавкими соединениями (оксидами, карбидами, нитридами или боридами). При этом известно, что материалы на основе тугоплавких

интерметаллидных соединений являются хрупкими и нетехнологичными, обладающими высоким порогом хладноломкости при комнатной температуре [1–4].

При рассмотрении соединений на основе системы Ni–Al известно, что в ней существует ряд интерметаллидных фаз, например, таких как NiAl, Ni₃Al и NiAl₃. Все эти соединения (кроме NiAl₃) являются достаточно тугоплавкими, но по указанным ранее причинам (пониженная пластичность при комнатной температуре) вопрос о применении данных материалов в качестве конструкционных остается открытым до сих пор.

В настоящее время лишь сплавы на основе соединения Ni₃Al нашли применение в качестве конструкционных материалов в перспективных изделиях для авиационных газотурбинных двигателей (ГТД). Данный класс материалов разработан во ФГУП «ВИАМ», а сплавы на основе этих соединений применяются в статорных деталях ГТД, а именно для сопловых лопаток, жаровых труб и элементов камеры сгорания, как наиболее жаропрочные и жаростойкие соединения, работающие при относительно малых нагрузках по сравнению с литейными жаропрочными никелевыми сплавами для рабочих лопаток ГТД, содержащих Re и Ru [5–8].

Применение материалов на основе интерметаллидных матриц в качестве роторных деталей для перспективных авиационных ГТД ранее не рассматривалось в связи с тем, что подобные материалы в настоящее время не обеспечивают высоких механических характеристик при комнатной и повышенных (вплоть до 900 °С) температурах.

В данной работе приведены основные технологические подходы, которые позволят разрабатывать материалы на основе интерметаллидных матриц, обладающих одновременно высоким пределом прочности при растяжении при комнатной температуре, а также жаропрочностью при повышенной температуре.

Особенности формирования структуры сплавов системы Ni–Al при кристаллизации

Для наглядного представления процессов структурообразования в системе Ni–Al при кристаллизации сплавов с различными скоростями охлаждения, следует рассмотреть участок диаграммы состояния, на которой представлена область существования сплавов на основе соединения Ni₃Al (рис. 1).

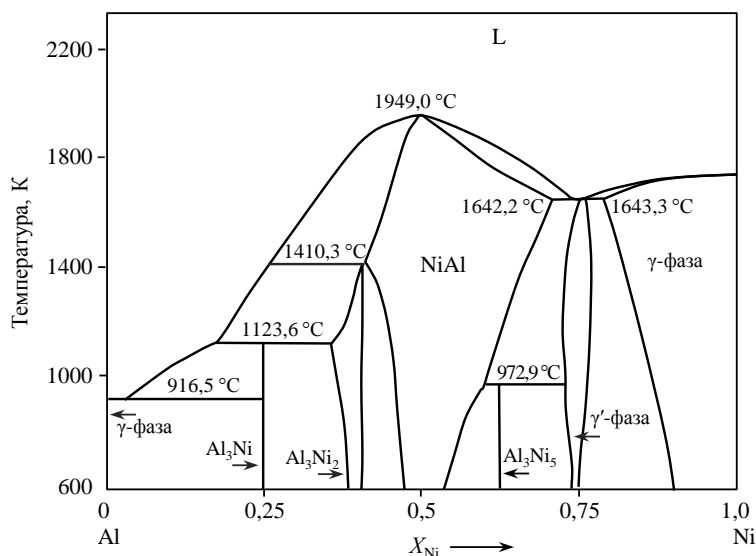


Рис. 1. Диаграмма состояния материала системы Ni–Al

Из анализа этой диаграммы состояния следует, что структура сплавов на основе соединения Ni_3Al при комнатной температуре будет определяться в основном скоростью кристаллизации и состоять из следующих структурных составляющих:

– дендритной матричной фазы на основе смеси соединения Ni_3Al и γ -твердого раствора, причем подобная матрица сплавов на основе γ'/γ -фаз будет образовываться при любых скоростях кристаллизации, соответствующих методам традиционной вакуумной индукционной выплавки или высокоградиентной направленной кристаллизации;

– междендритного пространства, в котором будет располагаться смесь γ'/γ -фаз, но с преобладанием γ -фазы и элементов, растворимых в ней. Следует отметить, что наличие в структуре сплавов подобного рода определенного количества γ -фазы дает возможность получать пластичность, которая способствует повышению технологичности сплава при его обработке различными методами с применением деформации;

– в межосных пространствах при кристаллизации в интервале температур 1395–1385 °С будет присутствовать γ' -фаза эвтектического происхождения, которая кристаллизуется по реакции $L \rightarrow L + \gamma'_{эвт}$ и будет способствовать снижению пластичности при комнатной температуре (рис. 2).

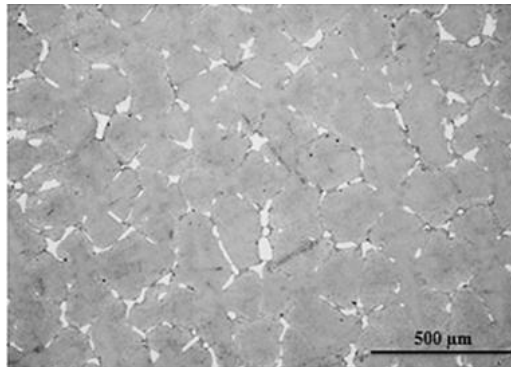


Рис. 2. Структура сплава на основе соединения Ni_3Al , полученная при направленной кристаллизации [8]

Таким образом, при анализе традиционных процессов кристаллизации, скорость которых не превышает 10^2 °С/с, основным структурным фактором, определяющим пониженную пластичность при комнатной температуре и, соответственно, низкую технологичность сплава, будет присутствие в структуре фазы эвтектического происхождения.

Поэтому актуальным является рассмотрение возможности управления структурообразованием сплава как при кристаллизации, так и на этапе его обработки, путем создания специальных термодинамически нестабильных неравновесных систем, обладающих пониженной энергией Гиббса. Одним из таких путей является диспергирование структурных составляющих при их кристаллизации, т. е. создание условий, когда при кристаллизации происходит быстрый теплоотвод и получаемая структура представляет собой пересыщенный легирующими компонентами твердый матричный раствор. Подобный подход реализован при производстве высокоответственных роторных деталей ГТД, например, таких как диски и валы, методом порошковой (гранульной) металлургии [9–12].

По существу, процесс высокоскоростной кристаллизации со скоростями охлаждения $\geq (10^3-10^4)$ °С/с заключается в том, что с увеличением скорости охлаждения

расплава повышается степень дисперсности формирующихся при кристаллизации структурных составляющих, т. е. происходит пересыщение матричного твердого раствора легирующими компонентами. Причиной измельчения структурных составляющих при повышении скорости кристаллизации является несоответствие скоростей тепло- и массопереноса. Это приводит к диспергированию всех структурных составляющих, входящих в систему легирования сплава [9–12].

Указанные положения свидетельствуют о том, что при разработке конструкционных материалов с матрицей на основе жаропрочного тугоплавкого соединения (например, интерметаллида) особое внимание следует уделять технологии их первичной обработки, т. е. процессу структурообразования при кристаллизации из жидкой фазы для последующей монолитизации в виде беспористого компактного материала с плотностью, близкой к теоретической. При этом, как ожидается, в структуре получаемого таким методом сплава будут отсутствовать нежелательные эвтектические или другие фазы, способствующие снижению технологической пластичности.

На рис. 3 представлена структура гранул сплава на основе соединения Ni_3Al , полученная методом газовой атомизации расплава.

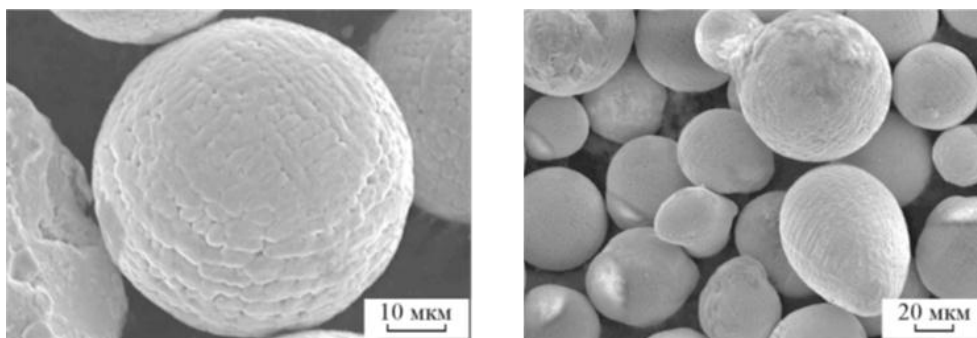


Рис. 3. Внешний вид гранул высокожаропрочного сплава с матрицей на основе соединения Ni_3Al , полученного методом газовой атомизации [13]

Видно, что такая структура гранул является дендритной, однако в них отсутствуют следы каких-либо других фаз, что подтверждает факт пересыщения матричного γ' -раствора на основе соединения Ni_3Al легирующими элементами.

Таким образом, из рассмотренного метода высокоскоростной кристаллизации расплава следует, что одним из путей достижения высокой однородности структуры и отсутствия в ней нежелательных фаз (например, эвтектического происхождения) можно добиться создавая высокие скорости охлаждения при кристаллизации.

Еще одним технологическим способом, позволяющим управлять структурообразованием рассматриваемых материалов, могут быть методы традиционной порошковой металлургии, а именно метод механической активации или механического легирования исходных порошков. Данные методы порошковой металлургии основаны на высокоэнергетической обработке исходных порошков в планетарной мельнице, причем в ряде работ [14–16] показаны основные технологические приемы создания материалов на основе тугоплавких соединений, армированных частицами оксидов.

Как известно, при создании структуры с одновременно высокими значениями предела прочности при растяжении при комнатной температуре и характеристиками жаропрочности при повышенной температуре, особый интерес представляют материалы на основе как тугоплавких соединений, так и тугоплавких металлов,

упрочненных неметаллическими частицами, например, в форме Al_2O_3 , которые наряду с хорошими показателями жаропрочности и жаростойкости не взаимодействуют с матрицей вплоть до температуры ее плавления. Теоретически введение и равномерное распределение в таких высокотемпературных матрицах дисперсных жаропрочных частиц Al_2O_3 может одновременно существенно снизить показатели высокотемпературной ползучести и увеличить показатели прочности при комнатной температуре.

Однако при этом возникают достаточно сложные технологические проблемы, связанные с получением дисперсных армирующих частиц в виде Al_2O_3 определенного размера, их внедрением и равномерным распределением по всему объему матрицы. Таким образом, разработка технологических основ получения подобного рода композиционных материалов, армированных равномерно распределенными частицами в виде Al_2O_3 , также является актуальной задачей.

В работах [14–16] показано, что с помощью метода механической активации возможно создание специальных неравновесных структур на основе исходных обрабатываемых порошков с повышенной внутренней энергией и площадью реакционного взаимодействия, способствующих при определенных условиях протеканию реакции и перегреву порошков матричного сплава до состояния расплавления, а армирующего компонента – до испарения с целью интенсивного перемешивания в газо-жидкой среде и формирования однородной первичной связанной смеси матричных и армирующих частиц. На рис. 4 представлены структуры материалов из работ [14–16] на основе тугоплавких соединений, полученных с помощью метода механической активации.

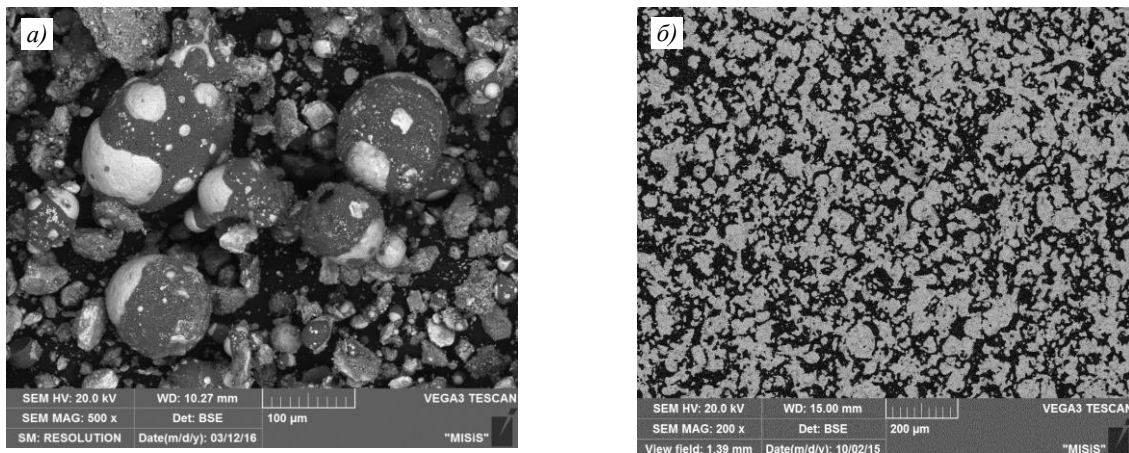


Рис. 4. Микроструктуры частиц композиционного порошка системы Nb–30 % (по массе) Al_2O_3 (а) и горячепрессованного композиционного материала системы «тугоплавкое соединение– Al_2O_3 » (б)

Видно, что структура полученных подобным образом материалов обладает высокой степенью однородности, однако главным вопросом остается создание промышленной технологии создания таких материалов, которые обеспечивали бы высокие механические характеристики во всем диапазоне используемых температур.

Таким образом, при рассмотрении технологических путей, при которых возможно создание специальных структур с матрицей на основе тугоплавких интерметаллидных соединений, выявлено, что основным фактором, способствующим снижению технологической пластичности, является наличие в структуре нежелательных фаз, снижающих технологическую пластичность.

Одним из путей устранения в структуре нежелательных выделений является высокоскоростная кристаллизация, в результате которой пересыщенный матричный раствор обогащается легирующими элементами, а также специальные методы традиционной порошковой металлургии, позволяющие контролировать структурообразование конечного материала на этапе высокоэнергетической механической активации исходных компонентов.

Исходя из вышеперечисленного, далее будут рассмотрены технологические пути получения образцов на основе тугоплавких высокожаропрочных соединений с помощью термомеханической обработки.

Технологические пути получения материалов на основе тугоплавких соединений

Одним из технологических путей получения конечных материалов из гранул является технология порошковой металлургии. Это основная технология получения полуфабрикатов в виде заготовок дисков и валов из жаропрочных никелевых сплавов для авиационных ГТД [17]. Получение полуфабрикатов с помощью этой технологии предусматривает следующие технологические этапы обработки.

Вначале методом вакуумной индукционной выплавки получают исходную литую заготовку заданного химического состава. Затем после механической обработки ее подвергают процессу плазменной плавки и центробежного распыления с получением гранул сплава (технология plasma rotation electrode process) при скоростях охлаждения $\sim 10^4$ К/с. Полученные гранулы подвергают физико-механической обработке в инертной среде (all inert). Операции физико-механической обработки заключаются в рассеве полученных гранул на фракции нужного гранулометрического состава, электростатической и магнитной сепарации от металлических и неметаллических включений. После этих операций производят засыпку гранул в стальные формообразующие капсулы и проводят операцию дегазации и герметизации капсул. Полученные таким образом формообразующие капсулы с гранулами передают на операцию горячего изостатического прессования (ГИП), а затем на окончательную термическую и механическую обработку.

Данная технология также предусматривает ряд особенностей, например, таких как образование дефектов в виде границ исходных гранул в структуре скомпактированного при ГИП материала. Данное обстоятельство может быть вызвано окислением поверхности гранул, что возможно при проведении процесса плазменной плавки и центробежного распыления, а также физико-механической обработки гранул в среде, в которой присутствуют кислород [O₂] и азот [N₂]. За рубежом, например, после операции ГИП проводят дополнительную термомеханическую обработку скомпактированного материала для более полной проработки структуры.

Если рассматривать технологический подход, который применяется в порошковой металлургии и реализован за рубежом, то следует учитывать тот факт, что технология прямого ГИП (as-NIP) отличается от технологии ГИП+деформация (gatorizing) в первую очередь методом производства гранул, а также наличием дополнительной деформационной обработки структуры после процесса ГИП.

Однако следует учитывать, что технология ГИП+деформация подразделяется на два метода:

– после ГИП скомпактированную заготовку подвергают экструзионной обработке на пресс-пруток с последующей горячей штамповкой в изотермических условиях;

– заготовку, полученную после ГИП, подвергают операции горячей штамповки без применения экструзионной обработки.

В методе ГИП+деформация процесс дополнительной деформации необходим в первую очередь для дополнительной проработки структуры материала [18, 19]. Однако с учетом природной хрупкости интерметаллидных соединений реализовать подобную схему получения материалов на их основе будет достаточно сложно, так как необходимо разработать теоретические принципы повышения технологической пластичности таких материалов.

Применительно к другим методам объединения порошковых смесей, полученных с помощью механической активации или высокоскоростной кристаллизацией расплавов, в практике порошковой металлургии широко применяют такие технологические методы, как горячее прессование в твердой или жидкой фазе [12], а также процесс импульсного плазменного спекания.

При проведении процесса горячего прессования порошковых материалов главной целью является повышение коэффициента уплотнения спекаемого материала, а жидкая фаза в случае ее присутствия может быть получена следующим образом:

- повышением температуры нагрева выше температуры солидус сплава;
- за счет введения в сплав специальных добавок – активаторов, снижающих температуру спекания за счет образования более легкоплавкой, по сравнению с основным материалом, прослойки.

Жидкая прослойка создает условия для ускоренного развития диффузионных процессов, что в конечном счете позволяет провести спекание при более низких температурах.

Другим методом объединения в компактированный материал является процесс искрового плазменного спекания (ИПС), который широко используют при получении как металлических, так и неметаллических композиционных материалов [20, 21]. Данный метод заключается в пропускании через спекаемый материал мощных импульсов постоянного тока, способствующих активации поверхности спекаемого порошка или гранул. Вследствие образования искровой плазмы формируется монокристаллический материал.

Эти два метода являются альтернативой процессу ГИП для получения плотного компактного материала. Еще одной особенностью данных методов является то, что технология горячего прессования и процесс ИПС (в отличие от процесса ГИП) позволяют проводить спекание без применения специальных формообразующих капсул в графитовых матрицах. Немаловажным фактором повышения механических свойств конечного материала может быть наличие в технологической цепочке процесса деформации, а именно экструзионной обработки или горячей штамповки. В данном случае необходимо обратить внимание на разработку специальных составов с определенной структурой материала, обладающего повышенной технологической пластичностью.

Заключения

Таким образом, в данной работе показано, что одним из актуальных направлений исследования тугоплавких соединений, позволяющим повысить их технологическую пластичность при комнатной температуре, являются процессы высокоскоростной кристаллизации подобных материалов, а также технологии традиционной порошковой металлургии, которые при определенных условиях

позволяют управлять процессом структурообразования с помощью метода высокоэнергетической механической активационной обработки исходной смеси.

Рассмотрены также основные технологические подходы, которые позволяют в дальнейшем при наличии теоретически обоснованной базы по обработке таких материалов реализовать на практике их получение с помощью процессов термомеханической обработки.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
2. 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.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // *Крылья Родины*. 2019. № 7–8. С. 54–58.
5. Базылева О.А., Туренко Е.Ю., Рассохина Л.И., Битюцкая О.Н., Шитиков А.В., Лапеев Б.С. Литые блоки соплового аппарата 2-й ступени ТВД из интерметаллидного сплава ВКНА-4-ВИ // *Литейное производство*. 2014. № 10. С. 7–10.
6. Базылева О.А., Унчикова М.В., Туренко Е.Ю., Багетов В.В., Шестаков А.В. Исследование влияния термической обработки на микроструктуру, параметры дендритной ликвации и время до разрушения интерметаллидного ренийсодержащего сплава на основе Ni_3Al // *Труды ВИАМ*. 2016. № 10 (46). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-4-4.
7. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Королев В.А., Аргинбаева Э.Г. Перспективы применения сплава на основе интерметаллида Ni_3Al типа ВКНА-4УР в аддитивных технологиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № S1 (43). С. 31–35. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-31-35.
8. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
9. Гарибов Г.С. Теория кристаллизации и технология гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2016. № 1. С. 107–118.
10. Гарибов Г.С., Гриц Н.М. В.И. Добаткин и металлургия гранул жаропрочных никелевых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2015. № 2. С. 34–39.
11. Эскин Г.И. К условиям формирования недендритной структуры в слитках и гранулах из жаропрочных никелевых сплавов // *Технология легких сплавов*. 2013. № 4. С. 147–159.
12. Гессингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов: пер. с англ. Челябинск: Металлургия, 1988. 320 с.
13. Bazyleva O.A., Efimochkin I.Y., Arginbaeva E.G., Kuptsov R.S., Karashaev M.M. Composite Material Based on Intermetallic Alloy of VKNA Type Reinforced With Oxide Particles // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2021. Vol. 12. No. 2. P. 307–312.
14. Абузин Ю.А., Карашаев М.М., Росляков С.И. Высокотемпературный композиционный материал на основе Nb, армированного Al_2O_3 // *Успехи современной науки*. 2016. Т. 3. № 6. С. 6–12.
15. Abuzin Yu.A., Karashaev M.M., Sokolov R.A. Evaluation of Energy Efficiency of the Aluminothermic Process of Producing Metal Composite Materials by the Criteria of the Maximum Self-Heating Temperature and the Aggregate State of Oxygen Exchange Reaction Products // *International Journal of Nanomechanics Science and Technology*. 2015. Vol. 6. No. 4. P. 299–304.

16. Абузин Ю.А., Карашаев М.М., Росляков С.И. Разработка основ технологии получения и методов управления структурой высокотемпературного композиционного материала системы Nb–Al₂O₃ // Технология легких сплавов. 2017. № 1. С. 60–68.
17. Гарибов Г.С. Научно-технический задел в области гранульной металлургии для создания перспективных авиационных двигателей // Технология легких сплавов. 2018. № 2. С. 63–71.
18. Reed R.C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 370 p.
19. Поварова К.Б., Ломберг Б.С., Филин С.А., Казанская Н.К., Школьников Д.Ю., Беспалова М.Д. Структура и свойства (β + γ)-сплавов системы Ni–Al–Co // Металлы. 1994. № 3. С. 77–81.
20. Житнюк С.В., Сорокин О.Ю., Журавлева П.Л. Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-50-59.
21. Севостьянов Н.В., Ефимочкин И.Ю., Басаргин О.В., Бурковская Н.П. Стадии процесса синтеза карбосилицида титана из простых элементов методом искрового плазменного спекания (SPS) // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. № 3 (777). С. 55–59.