

УДК 621.762:669.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni_3Al , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

© 2024 г. Л. И. Шевцова^{1, *}, М. А. Есиков^{1, 2}, А. И. Гаврилов³, Е. А. Ложкина¹,
Д. Е. Шевцов¹, Я. А. Мерзликина¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт гидродинамики имени М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

*E-mail: edeliya2010@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2024

После доработки 13.05.2024

Принята к публикации 31.05.2024

Исследованы компакты, полученные в результате различной длительности механоактивации смесей, по составу соответствующих сплавов марок ВКНА-1В и ВКНА-4У, с последующим электроискровым спеканием. Максимальный уровень прочности при растяжении компактированных материалов состава ВКНА-1В составляет 1200 МПа, для ВКНА-4У — 1100 МПа, и достигнут после проведения 3.5 мин механоактивации.

Ключевые слова: интерметаллид Ni_3Al , сплав ВКНА, электроискровое спекание, механоактивация, легирование, прочность

DOI: 10.31857/S0367676524090173, EDN: OCWVZG

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день сплавы ВКНА (отечественные сплавы на основе Ni_3Al), полученные методом направленной кристаллизации, широко применяются в производстве авиационных газотурбинных двигателей для повышения срока службы деталей горячего тракта и снижения их веса [1]. Однако улучшение эксплуатационных характеристик материалов на основе Ni_3Al остается актуальной задачей современного материаловедения [1–5]. Создание материалов с микроструктурной структурой, обладающих высоконерасовесным состоянием, будет способствовать повышению их удельных характеристик [6]. Процесс предварительной непродолжительной механической активации (МА), помимо интенсивного перемешивания и диспергирования порошковой смеси, формирует высокодефектные структурные состояния, которые обеспечивают необходимые условия для реализации низкотемпературного твердофазного синтеза [7]. Добавление в порошковую смесь, содержащую никель

и алюминий, легирующих элементов, которые по химическому составу соответствуют сплавам марок ВКНА-1В и ВКНА-4У, проведение кратковременной МА и последующего электроискрового спекания (SPS) позволят синтезировать компактированный материал на основе интерметаллида Ni_3Al с повышенным комплексом механических свойств. В опубликованной ранее работе [5] были представлены результаты исследования сплава ВКНА-1В, сформированного указанным способом при различных температурах спекания. Выявлено, что рекомендуемой температурой спекания для получения компактированного материала состава ВКНА-1В с высоким уровнем прочности при изгибе (1640 МПа) является температура, равная 1150 °С. Целью данной работы является исследование влияния времени предварительной МА реагирующих компонентов и давления прессования в процессе SPS-спекания на структуру и прочность при растяжении компактированных материалов на основе Ni_3Al .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве материалов для исследований использовали объемные компакты, которые были получены спеканием подготовленных порошковых смесей, по составу соответствующих сплавам марок ВКНА-1В и ВКНА-4У (сплавы на основе Ni_3Al) [4, 5]. Предварительную механоактивацию смесей порошков чистых элементов, химический состав и дисперсность которых отражены в табл. 1, выполняли в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (Россия) с водяным охлаждением. Шары диаметром 8 мм взаимодействовали с реагентами с центробежным ускорением 40 g. Для планетарной мельницы АГО-2 отношение массы шаров к массе смеси составляет 1:20 (масса смеси равна 10 г; масса шаров – 200 г) [8]. В мельнице находятся два барабана объемом 160 см³ каждый. В качестве рабочей среды использовали аргон, который позволяет предотвратить окисление реагентов во время МА. Полученные в результате МА механокомпозиты вынимали из барабанов в боксе, наполненном аргоном.

Механоактивацию реагентов проводили при различной длительности работы мельницы: 1.5, 3.5 и 5 мин. Предложенный временной диапазон был определен из следующих соображений: при проведении МА свыше 5 мин происходил заметный натир мелющими телами, а при времени МА равном менее 1 мин не было обнаружено равномерного смешения реагентов. Время МА является важным параметром для формирования материалов в процессе синтеза [7, 9]. Образованные

механокомпозиты исследовали методами рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

Электроискровое спекание (SPS) механоактивированных смесей выполняли на установке LABOX-1575 (SinterLand, Япония). Режимы SPS были определены на основе данных проанализированной литературы и ранее проведенных исследований [4, 5, 8, 10]. Для повышения плотности компактов было решено увеличить давление прессования до 60 МПа. В графитовую пресс-форму засыпали 40 г порошковой смеси для каждого эксперимента по выбранным режимам, которые приведены в табл. 2. Графитовую бумагу толщиной 0.2 мм использовали в качестве защиты пресс-формы от взаимодействия со спекаемым материалом. Затем в камере создавали вакуум до 10⁻⁴ атм. Материал нагревали за счет пропускания непосредственно через пресс-форму постоянного пульсирующего тока с циклом: 40 мс вкл. – 12 мс выкл. Температуру на поверхности матрицы пресс-формы в области глухого отверстия определяли инфракрасным пирометром. Полученные компакты в виде таблеток имели высоту равную ~ 8 мм и диаметр 29 мм. Масса готовых образцов составила около 40 г. Далее методом гидростатического взвешивания определяли плотность компактов. Справочные значения плотности сплавов ВКНА-1В и ВКНА-4У были взяты равными 7.94 и 7.91 г/см³ соответственно [11].

Структурный анализ спеченных заготовок проводили с использованием методов оптической микроскопии на микроскопе Carl Zeiss Axio Observer

Таблица 1. Состав порошковых смесей, соответствующих маркам сплавов на основе Ni_3Al – ВКНА-1В и ВКНА-4У

Номер	Сплав	Состав, масс. %								
		Ni	Al	Cr	Mo	W	Ti	Co	C	Hf
1	ВКНА-1В	76.9	8.5	5.5	3.5	3.0	3.0	—	0.05	0,3
2	ВКНА-4У	74.4	8.5–9.5	4.5–5.5	5.0	2.5	0.6–1.2	3.5–4.5	0.02	—
Дисперсность порошка, мкм		5–10	20–60	80–120	5–10	10–30	10–30	20–40	15–50	60–80

Таблица 2. Характеристики режимов спекания методом SPS и плотность полученных образцов из сплавов на основе алюминида никеля

№ режима	Марка сплава	Температура спекания, °С	Давление прессования, МПа	Время выдержки, мин	Скорость нагрева °С/мин	Плотность, г/см³	Относительная плотность, %
1	ВКНА-1В	1150	40	5	70	7.72	97.28
2	ВКНА-4У					7.79	98.48
3	ВКНА-1В	1100	60		15	7.73	97.41
4	ВКНА-4У					7.75	97.98

Z1m в режиме светлого поля. Пробоподготовка включала в себя несколько основных операций: запрессовка исследуемых материалов в полимерную матрицу; последовательное механическое шлифование с использованием абразивных кругов различной зернистости (от 100 до 5 мкм) и полирование поверхности шлифов с использованием водного раствора оксида алюминия (с размером частиц ~ 3 мкм) и карбида кремния (с размером частиц 40 нм). Образцы для исследований были получены с использованием проволоочно-вырезного электроискрового станка Sodick AG400L. Выявление дефектов внутреннего строения компактированных материалов было выполнено на химически нетравленных шлифах. Из-за возможности формирования в процессе SPS анизотропной структуры, исследование структуры спеченных материалов было проведено в двух взаимно-перпендикулярных сечениях. Изучение морфологии механокомпозитов, структурных особенностей полученных компактов и фрактографические исследования образцов проводили с применением растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Merlin, оснащенного анализатором для микрорентгеноспектрального анализа.

Предел прочности при растяжении является важной характеристикой материалов на основе алюминидов, определяющей их способность сопротивляться деформации при нагрузке. Прочностные испытания исследуемых материалов в условиях одноосного растяжения при комнатной температуре были проведены на универсальной вакуумной испытательной машине типа Поляни с подвижным нижним захватом. Образцы для испытаний имели плоскую гантелеобразную форму с размерами рабочей части равными $13 \times 2 \times 0.7$ мм³. Скорость деформации при растяжении составляла $2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Для определения среднего значения прочности полученного материала было испытано пять образцов одного состава. Доверительный интервал рассчитывали с использованием методов статистической обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено ранее, механическую активацию порошковых смесей, по химическому составу соответствующих сплавов на основе алюминидов никеля, выполняли при различных временах

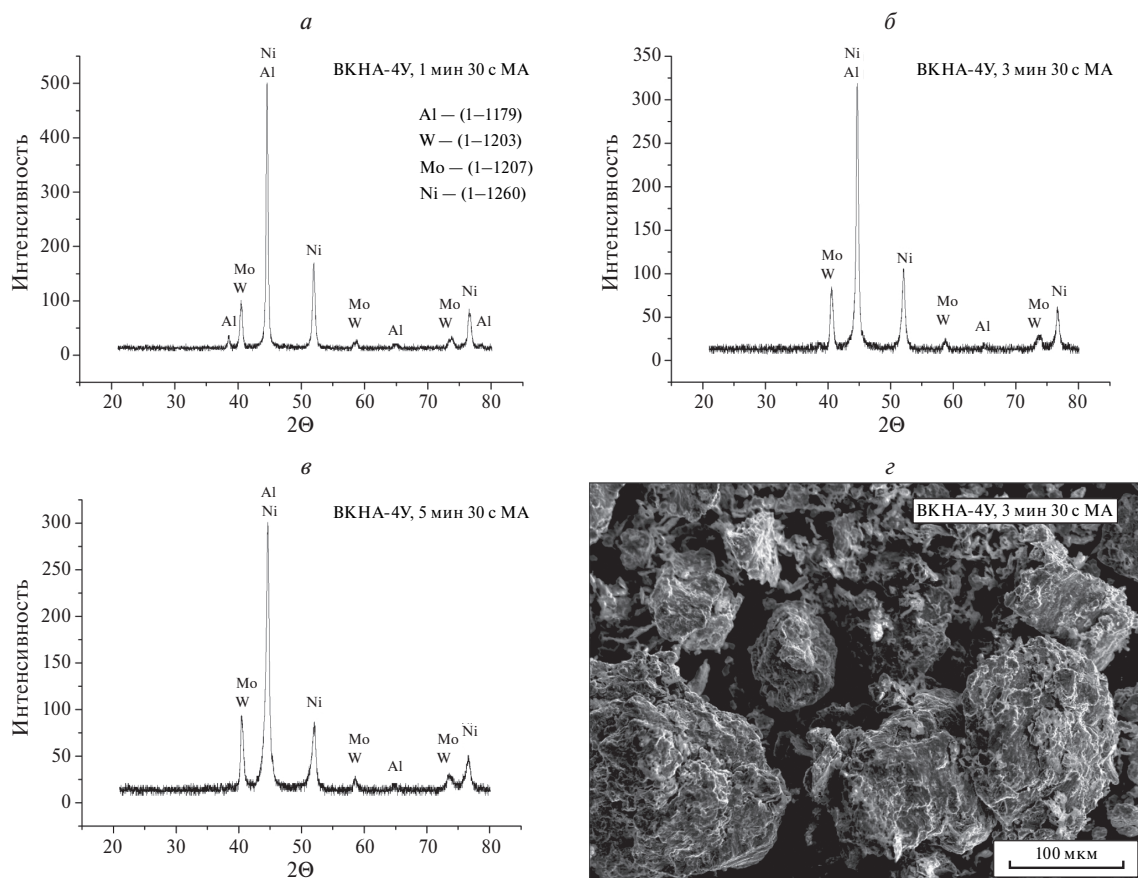


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированных при различных временах реакционных смесей состава ВКНА-1В (а, б); ВКНА-4У (в). Морфология механокомпозита состава ВКНА-4У после 3.5 мин МА.

активации. На примере смеси состава ВКНА-1В рассмотрим, как происходило формирование механокомпозитов. В результате 1.5 мин механоактивации смеси состава ВКНА-1В образуются заготовки механокомпозитов с низкой контактной поверхностью компонентов, как описано в работе [7]. На рентгенограмме, которая изображена на рис. 1а, зафиксированы пики основных элементов, таких как никель, алюминий, а также молибден и вольфрам. В результате последующего увеличения времени МА смеси до 3.5 мин образуются механокомпозиты пластинчатой формы (рис. 1з) [8]. При дальнейшем увеличении времени МА смеси состава ВКНА-1В до 5 мин на рентгенограмме (рис. 1в) было зафиксировано уширение и сглаживание пиков алюминия, что может быть связано с переходом алюминия в рентгеноаморфное состояние или формированием твердого раствора алюминия в никеле [12, 13]. Однако данный переход является нежелательным, так как в работе получение сплава предполагается непосредственно в процессе SPS из исходных реагентов. Таким образом, на основании проведенных с применением рентгенофазового анализа исследований определен оптимальный режим МА для формирования плотных объемных компактов состава ВКНА-1В и состава ВКНА-4У:

время МА составляет 3 мин 30 с, а центробежное ускорение шаров – 40 g.

Анализируя снимки структуры образцов из сплавов ВКНА (рис. 2), полученных методом SPS при различных режимах, можно сделать вывод о том, что их структура неоднородная. Крупные дефекты в виде трещин (рис. 2в и 2з) обнаружены у компактов двух составов, полученных спеканием при 1100 °С и повышенном давлении прессования (60 МПа). Таким образом, данный режим спекания не подходит для формирования малодефектных заготовок. Для всех исследуемых материалов характерно наличие дефектов в виде микропор. В структуре компактов двух различных составов присутствуют включения, отличающиеся по цвету от основного материала (на рис. 2 выделены стрелками). На снимках структуры спеченного сплава ВКНА-4У, полученных методом РЭМ, области этих включений светлее основного материала (рис. 3а). Аналогичные включения были зафиксированы в ранее опубликованной работе [14]. Представленные в указанной работе карты элементов подтверждают наличие вольфрама в центре светлой области, и вольфрама и молибдена по ее периферии.

В качестве примера на рис. 3а–3в представлены снимки структуры сплава ВКНА-4У,

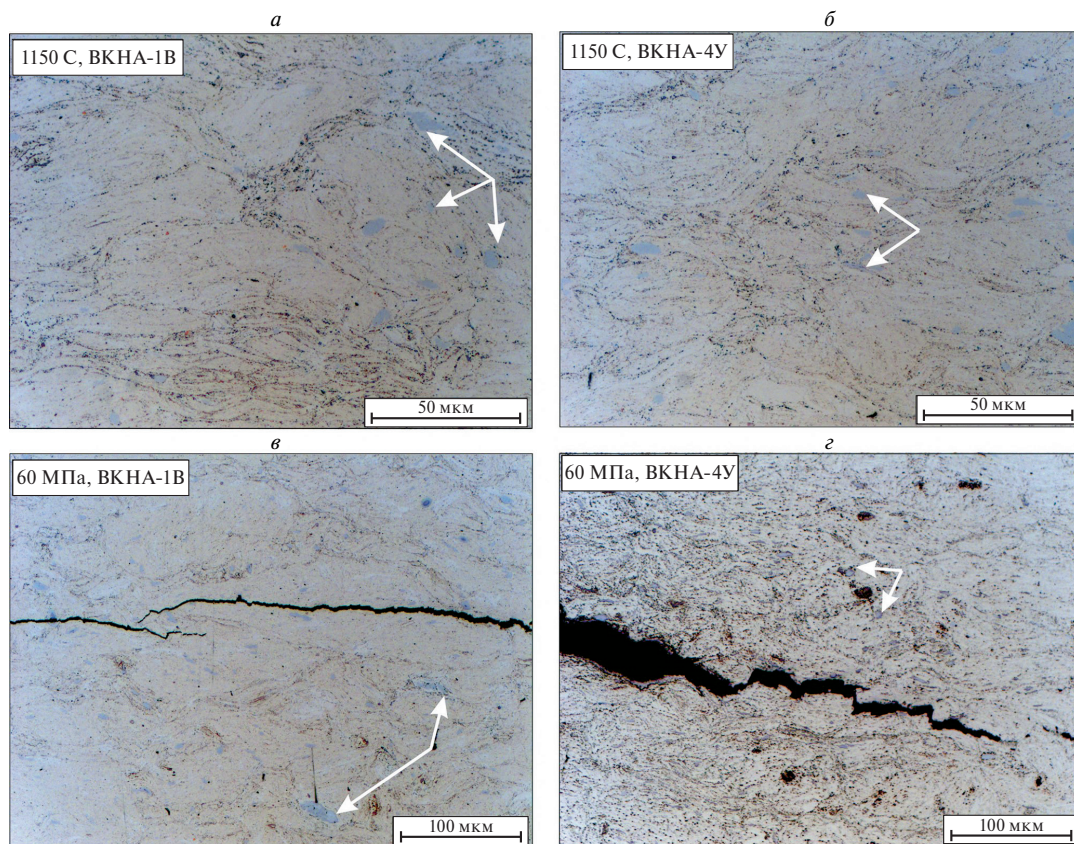


Рис. 2. Структура спеченных по различным режимам SPS материалов состава ВКНА-1В и ВКНА-4У. Оптическая микроскопия.

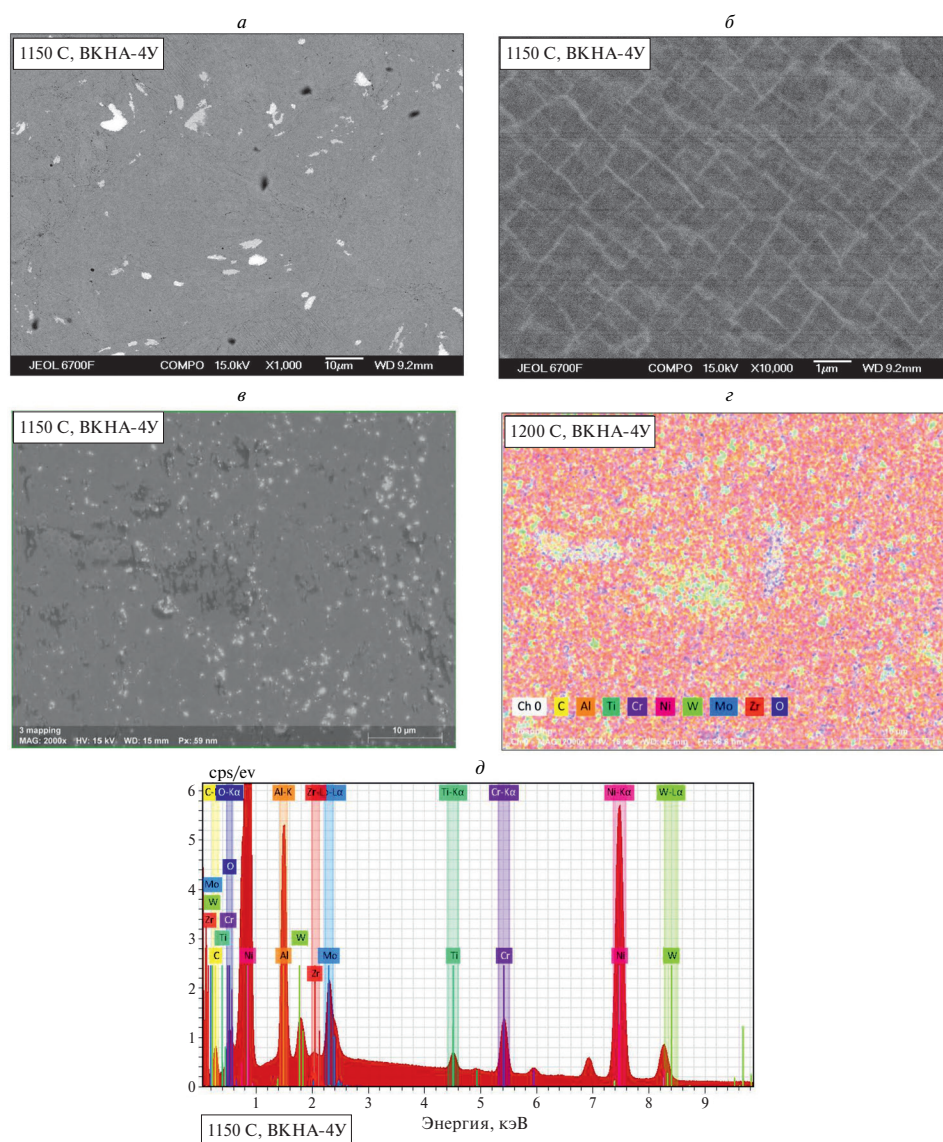


Рис. 3. Структура сплава ВКНА-4У, спеченного методом SPS при 1150 °С и 40 МПа (а–в), и результаты микрорентгено-спектрального анализа (г, д). Растровая электронная микроскопия.

Таблица 3. Распределение элементов в спеченном при 1150 °С и 40 МПа сплаве ВКНА-4У по результатам микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	C	Al	Ti	Cr	Ni	W	Mo	O	Co
Ат. номер	6	13	22	24	28	74	42	8	27
Мас. %	3.30	7.71	1.24	5.11	71.51	1.66	4.62	0.99	3.86

сформированного в результате спекания при 1150 °С и 40 МПа, полученные с применением РЭМ. Результаты проведенного микрорентгеноспектрального анализа исследуемых образцов отражены в табл. 3 и на рис. 3д. Из табл. 3 видно, что в структуре исследуемого компатированного материала зафиксировано наличие всех входящих в состав

элементов примерно в том же соотношении, которое было задано изначально. Основными элементами в исследуемой области являются никель и алюминий. Изображения, полученные при большем увеличении (рис. 3б), свидетельствуют о наличии частиц Ni_3Al кубовидной формы размером 0.5–2 мкм.

Таблица 4. Прочностные свойства материалов типа ВКНА, полученных спеканием механоактивированных порошков при различных режимах SPS

Номер режима	Марка сплава	Температура спекания, °С	Давление прессования, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа
1	ВКНА-1В	1150	40	1200±100
2	ВКНА-4У			1100±70
3	ВКНА-1В	1100	60	730±60
4	ВКНА-4У			1050±50

Результаты прочностных испытаний на одноосное растяжение образцов, полученных при спекании при различных режимах механоактивированных порошков сплавов марки ВКНА-1В и ВКНА-4У, отражены в табл. 4 и на рис 4а. Из табл. 4 видно, что материалы, полученные спеканием при 1150 °С, обладают высоким уровнем предела

прочности при растяжении при комнатной температуре. Предел прочности на растяжение компакта из интерметаллида Ni₃Al, сформированного в процессе SPS при аналогичных условиях, равен 400 МПа [8]. Спеченные при 1150 °С компакты с предварительной МА в течение 3.5 мин обладают наиболее высоким уровнем прочности при

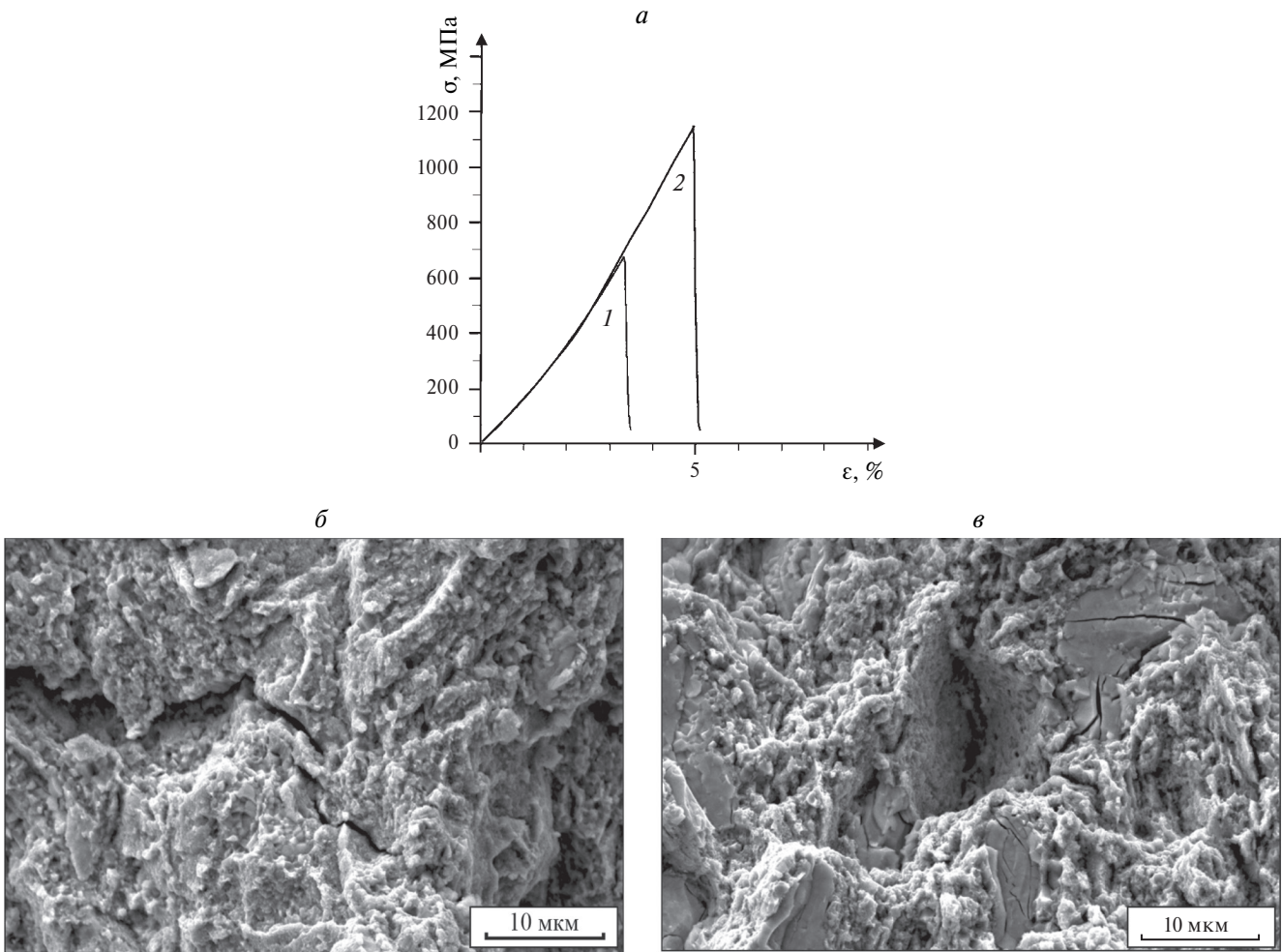


Рис. 4. Кривая ($\sigma - \epsilon$) деформации растяжения при температуре испытания 20 °С сплава ВКНА-1В (кривая 1) и ВКНА-4У (кривая 2), полученных методом SPS при 60 МПа (а). Фрактограммы после испытаний на одноосное растяжение спеченного при 60 МПа сплава ВКНА-1В (б); ВКНА-4У (в).

растяжении равным (1200 ± 100) МПа для сплава ВКНА-1В, и 1100 ± 70 МПа для сплава ВКНА-4У. Для сравнения полученных результатов были испытаны образцы из сплавов аналогичного состава, спеченных при 1150°C , но с предварительной МА в течение 1.5 мин. Предел прочности при растяжении таких материалов находится на уровне 1000 МПа. Это еще раз подтверждает правильность выбора длительности МА, равной 3.5 мин. Предел прочности при растяжении монокристаллического сплава ВКНА-1В с кристаллографической ориентацией [111] в термически обработанном (ТО) состоянии составляет 1350 МПа, а для ВКНА-4У — 1340 МПа [15]. Следовательно, прочность исследуемых материалов близка по значению прочности сплавов ВКНА, получаемых традиционным способом. Относительное удлинение при растяжении компактированного сплава составило 6%, что не отличается от значения пластичности сплава ВКНА, полученного литьем [16]. В работе [16] этот показатель для литого сплава после ТО удалось повысить до 16%. Таким образом, предлагаемый способ формирования компактированных материалов на основе Ni_3Al с применением МА и последующего SPS является перспективным. Вопрос влияния последующей термообработки на пластичность компактов является предметом дальнейших исследований.

Проведенный фрактографический анализ области разрыва исследуемых компактируемых материалов состава ВКНА после испытания на одноосное растяжение свидетельствует об их хрупком разрушении. Следует отметить, что при изучении изломов материалов двух типов, полученных спеканием при увеличении давления прессования до 60 МПа, наблюдается интеркристаллитное разрушение (рис. 4б и 4в). Этим можно объяснить снижение прочности сформированных при 60 МПа материалов. Для сплава ВКНА-1В, спеченного при 1150°C и давлении прессования, равном 40 МПа, характерен преимущественно транскристаллитный излом и, соответственно, наиболее высокие прочностные характеристики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа результатов проведенных исследований определен наиболее благоприятный режим механоактивации для формирования плотных спеченных материалов на основе интерметаллида Ni_3Al : МА в течение 3.5 мин с центробежным ускорением шаров равным 40 g. В результате спекания методом SPS получены компакты из порошковых композиций, соответствующих по составу маркам ВКНА-1В и ВКНА-4У, с плотностью до 98.5% от справочной плотности данных сплавов. Выявлено, что повышение давления прессования при спекании до 60 МПа приводит к образованию трещин в структуре компактированных материалов двух составов.

Установлено, что оптимальным режимом спекания является нагрев при максимальной температуре, равной 1150°C , с приложением давления 40 МПа. Существенной разницы между результатами спекания двух составов не наблюдается. Сплавы, полученные по такому режиму, обладают наиболее высоким уровнем прочности при растяжении, равным 1200 ± 100 МПа, для сплава ВКНА-1В и (1100 ± 70) МПа для сплава ВКНА-4У. Эти значения в три раза превосходят прочность интерметаллида Ni_3Al , полученного методом SPS при аналогичных условиях, и находятся на уровне прочности сплава ВКНА-1В, полученного традиционным способом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля. М: ВИАМ, 2018.
2. Mardiha P., Bahrami A., Mohammadnejad A. // Sci. Sinter. 2019. V. 51. P. 401.
3. Frage N., Kalabukhov S., Wagner A., Zaretsky E.B. // Intermetal. 2018. V. 102. P. 26.
4. Bazyleva O.A., Efimochkin I.Y., Arginbaeva E.G. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2021. V. 12. P. 307.
5. Шевцова Л.И. // Металлург. 2023. № 8. С. 63; Shevtsova L.I. // Metallurgist. 2023. V. 67. P. 1146.
6. Ковалевская Т.А., Данейко О.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 7. С. 776; Kovalevskaya T.A., Daneyko O.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 7. P. 776.
7. Шкодич Н.Ф., Кочетов Н.А., Рогачев А.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2007. Т. 71. № 5. С. 650; Shkodich N.F., Kochetov N.A., Rogachev A.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. No. 5. P. 650.
8. Шевцова Л.И., Корчагин М.А., Есиков М.А. и др. // Металлург. 2021. № 11. С. 56. Shevtsova L.I., Korchagin M.A., Esikov M.A. et al. // Metallurgist. 2022. No. 65. No. 11–12. P. 1273.
9. Собачкин А.В., Логинова М.В., Ситников А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 5. С. 629; Sobachkin A.V., Loginova M.V., Sitnikov A.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 5. P. 629.
10. Жезу М., Васильев А.Е., Иванов О.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 6. С. 687; Zhezhu M., Vasil'ev A.E., Ivanov O.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 6. P. 687.
11. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. машиностр. 2011. № SP2. С. 13.
12. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Корчагин М.А. // ФММ. 2011. Т. 111. № 2. С. 195.
13. Осипов Д.А. Микроструктура и физико-механические свойства сплавов на основе Ni_3Al в зависимости от условий предварительной обработки

- прекурсоров и синтеза. Автореферат дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2023. 29 с.
14. Шевцова Л.И., Есиков М.А., Малютин Ю.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2024. Т. 50. № 2. С. 3.
15. Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Буркина В.И. // Авиац. матер. и технол. 2015. № 1. С. 34.
16. Оспенникова О.Г., Базылева О.А., Евгенов А.Г. и др. // Авиац. матер. и технол. 2016. № 1. С. 36.

Investigation of the influence of mechanical activation time on the formation of the Ni₃Al-based high alloys obtained by spark plasma sintering

L. I. Shevtsova^{1, *}, M. A. Esikov^{1, 2}, A. I. Gavrilov³, E. A. Lojkina¹,
D. E. Shevtsov¹, Ya. A. Merzlikina¹

¹*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073, Russia*

²*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090, Russia*

³*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630128, Russia*
*e-mail: edeliya2010@mail.ru

Compacts obtained because of different times of mechanical activation of mixtures corresponding to alloys of VKNA-1V and VKNA-4U grades, with subsequent spark plasma sintering, were studied. The maximum level of tensile strength of compact materials of VKNA-1V is 1200 MPa, and for the VKNA-4U is 1100 MPa, and was achieved after 3.5 minutes of mechanical activation.

Keywords: Ni₃Al intermetallic compound, spark plasma sintering, mechanical activation, alloying, strength