МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

КАПЛАНСКИЙ ЮРИЙ ЮРЬЕВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ УЗКОФРАКЦИОННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор Е. А. Левашов

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	
введение	7
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	17
1.1 Свойства моноалюминида никеля NiAl	17
1.2 Способы модифицирования структуры для повышения свойств NiAl	22
1.2.1 Управление структурой сплавов	22
1.2.2 Влияние легирующих добавок на структуру и свойства сплавов	24
1.3 Особенности структуры и термомеханические свойства перспективных жаропрочных	сплавов
на основе алюминида никеля NiAl	30
1.4 Механизмы высокотемпературной ползучести дисперсионно-твердеющих сплавов	34
1.4.1 Напряжение Орована	36
1.4.2 Переползание дислокаций	38
1.4.3 Межфазное упрочнение	41
1.4.4 Упрочнение за счет когерентности выделений	42
1.4.5 Упрочнение за счет рассогласованности модулей	43
1.4.6 Упрочнения за счет образования дефекта упаковки	43
1.4.7 Упрочнение порядка	44
1.5 Способы получения порошков из сплавов на основе NiAl	46
1.5.1 Распыление расплавов (газовая атомизация)	47
1.5.2 Плазменное центробежное распыление	49
1.5.3 Плазменная сфероидизация порошков	52
1.6 Аддитивные производственные технологии получения изделий сложной геометрии	55
1.6.1 Селективное лазерное сплавление	58
1.6.2 Влияние параметров СЛС на микроструктуру, остаточные напряжения и с	войства
консолидированных материалов	59
1.6.3 Анизотропия структуры и свойств СЛС- изделий	63
1.7 Выводы по литературному обзору и постановка задач диссертационной работы	64
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАН	ИЯ64
2.1 Исходные материалы	69
2.2 Центробежное CBC- литье	70
2.3 Выплавка электродов	71

	2.4 Плазменное центробежное распыление	71
	2.5 Магнитная сепарация и классификация распыленных порошков	72
	2.6 Механическое активирование компонентов реакционной смеси	72
	2.7 Формование реакционной смеси	74
	2.8 СВС из элементов	74
	2.9 Измельчение спеков	76
	2.10 Воздушная классификация порошков	76
	2.11 Плазменная сфероидизация порошка	77
	2.12 Горячее изостатическое прессование	78
	2.13 Селективное лазерное сплавление	79
	2.14 Исследование гранулометрического состава порошка	81
	2.15 Измерение текучести и насыпной плотности	82
	2.16 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	83
	2.17 Определение содержания примесей кислорода и азота	84
	2.18 Сканирующая электронная микроскопия	84
	2.19 Просвечивающая электронная микроскопия	85
	2.20 Изготовление тонких фольг	85
	2.21 Рентгеноструктурный фазовый анализ	86
	2.22 Определение теплофизических свойств	86
	2.23 Определение пористости	87
	2.24 Компьютерная томография	88
	2.25 Измерительное индентирование	88
	2.26 Термомеханические испытания	89
Γ	ГЛАВА 3. ПЛАЗМЕННОЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ПОРОШКОВ ИЗ ЖАРОПРОЧ	ных
(СПЛАВОВ НА СОНОВЕ NiAl И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ГИП И СЛС	91
	3.1 Сплав CompoNiAl-M5-3	93
	3.1.1 Структура и свойства интерметаллидных порошков, полученных центробе	жным
	плазменным распылением	93
	3.1.2 Структура и свойства сплава, полученного с помощью ГИП и СЛС. Влияние термич	еской
	обработки на структуру и свойства.	96
	3.1.3 Термомеханические свойства ГИП образцов	104
	3.1.5 In-situ исследования эволюции микроструктуры при нагреве СЛС образцов	108
	3.2 Сплав Ni ₂₇ Fe ₂₆ Al ₃₂ Cr ₁₀ Co ₅	112

3.2.1 Структура и свойства композиционных порошков, полученных центробежным
плазменным распылением
3.2.2 Структура и свойства сплава, полученного с помощью ГИП композиционных порошков
115
3.2.3 Влияние закалки и старения на структуру и механические свойства сплава, полученного с
помощью ГИП118
3.2.4 Влияние термообработки на термомеханические свойства ГИП образцов126
3.2.5 Поведение сплава при деформации ползучести
3.2.6 ПЭМ исследования дислокационной структуры сплава после испытаний на
высокотемпературную ползучесть
3.2.7 Оптимизация технологических режимов СЛС применительно к композиционным порошкам Ni ₂₇ Fe ₂₆ Al ₃₂ Cr ₁₀ Co ₅
3.2.8 Влияние старения на эволюцию структуры и механических свойств СЛС- образцов 146
3.2.9 In-situ исследования эволюции микроструктуры СЛС образцов при нагреве150
3.3 Выводы по главе
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МА СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОЕ
ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА CompoNiAl-M5-3153
4.1 Поиск оптимального режима МА многокомпонентной реакционной смеси порошков для
снижения масштаба гетерогенности и роста однородности продуктов синтеза154
4.1.1 Изучение распределения элементов в МА реакционных смесях
4.1.2 Изучение структурной и химической однородности продуктов МА СВС161
4.2 Получение, структура, состав и свойства микропорошков сплава CompoNiAl-M5-3166
4.3 Выводы по главе
ГЛАВА 5 ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ УЗКОФРАКЦИОННОГО СВС-ПОРОШКА
ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА CompoNiAl-M5-3172
5.1 Оптимизация параметров плазменной сфероидизации микропорошка
5.2 Состав и микроструктура сфероидизированного порошка
5.3 In-situ исследования эволюции структуры сфероидизированного микропорошка при нагрево
методами ПЭМ
5.4 Выводы по главе
ГЛАВА 6. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА CompoNiAl-M5-3, ПОЛУЧЕННОГО С
ПОМОЩЬЮ ГИП СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО МИКРОПОРОШКА184

6.1 Исследование влияния температуры I'ИII на микроструктуру, пористость и механические
свойства консолидированных образцов
6.2 Структурные особенности консолидированных образцов сплава Ni ₄₁ Al ₄₁ Cr ₁₂ Co ₆ 188
6.3 In-situ исследования методами ПЭМ структурно-фазовых превращений в жаропрочном сплаве
СотроNiAl-M5-3 при нагреве
6.4 Теплофизические и термомеханические свойства сплава CompoNiAl-M5-3 в сравнении с
Inconel 718
6.5 Выводы по главе
ГЛАВА 7 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ СЛС МОДЕЛЕЙ РОТОРНОЙ
ЛОПАТКИ ТУРБИНЫ ИЗ СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО СВС- ПОРОШКА ЖАРОПРОЧНОГО
СПЛАВА Ni41Al41Cr12Co6
7.1 Влияние параметров лазерного сканирования и объемной плотности энергии лазера на
пористость и микроструктуру компактного материала
7.2 Лазерный синтез моделей роторной лопатки турбины высокого давления208
7.3 Влияние старения и ГИП на структуру и свойства СЛС- моделей роторной лопатки турбины
210
7.3.1 Характеристики структуры
7.3.2 Термомеханическое поведение
7.4 Выводы по главе
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ222
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ224
ПРИЛОЖЕНИЕ А ТИ 48-11301236-2019 на процесс изготовления узкофракционных СВС-порошков
из сплавов на основе моноалюминида никеля241
ПРИЛОЖЕНИЕ Б ТУ 24.45.30-041-11301236-2020 «Узкофракционные СВС-порошки из
жаропрочных сплавов на основе моноалюминида никеля»242
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт изготовления сферических микропорошков жаропрочных сплавов на основе
алюминида никеля – заготовок для получения экспериментальных образцов деталей сложной формы
с использованием аддитивных производственных технологий
ПРИЛОЖЕНИЕ Г ТИ 08-367-2018 на процесс изготовления узкофракционного металлического
сферического микропорошка жаропрочного сплава на основе алюминида никеля по схеме
элементного синтеза при использовании промышленной установки плазменной сфероидизации
металлических порошков

ПРИЛОЖЕНИЕ Д Патент РФ № 2681022 «Способ получения узкофракционных сферических
порошков из жаропрочных сплавов на основе алюминида никеля»
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Ноу-хау «Технологический процесс изготовления методом селективного
лазерного плавления (СЛП) изделий сложной формы из узкофракционных сферических порошков
жаропрочного никелевого сплава на основе моноалюминида никеля»
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Акт о проведении испытаний моделей роторной лопатки № 0111-258247
ПРИЛОЖЕНИЕ И XXI Московский международный Салон изобретений и инноваций «Архимед-
2018» Золотая медаль НИТУ МИСиС за разработку «Способ получения электродов из сплавов на
основе алюминида никеля»252

ВВЕДЕНИЕ

Переход от жаропрочных сталей к никелевым суперсплавам в производстве сопловых и роторных лопаток ступеней среднего и высокого давления для газотурбинных установок наземного и воздушного применения позволил повысить степень сжатия компрессора до 35:1 и температуру сгорания воздушно-газовой смеси на входе в турбину с 1173 до 1700 К, что снизило выбросы NO_x и увеличило тепловую эффективность с 29 до 44 % в простом цикле. Данный эффект создает предпосылки дальнейшего повышения температуры энергоносителя в турбинных установках и обуславливает необходимость создания принципиально новых жаропрочных сплавов, способных заменить используемые высоколегированные никелевые суперсплавы.

В качестве альтернативы никелевым суперсплавам рассматриваются легкие интерметаллические сплавы на основе моноалюминида никеля (NiAl) с рабочей температурой до $1000~^{\circ}$ С. Данные материалы обладают превосходной теплопроводностью ($\lambda \approx 50$ -90 BT/(м·K)), относительно низкой плотностью ($<6,5~\text{г/см}^3$), высокой температурной стабильностью и стойкостью к окислению. Применение указанного класса жаропрочных сплавов для деталей и узлов горячего тракта газотурбинных установок в перспективе приведет к уменьшению выбросов парниковых газов, повышению тепловой эффективности и удельной мощности, снижению центробежных нагрузок и момента инерции ротора. Тем не менее, промышленное применение большинства литых NiAl-сплавов ограничено их низкой пластичностью и трещиностойкостью при нормальных условиях.

В последние годы предложены различные составы и способы производства литых жаропрочных сплавов на основе NiAl с улучшенными эксплуатационные свойствами, что достигается путем уменьшения размера структурных составляющих и формирования иерархических многоуровневых структур с упорядоченным распределением упрочняющих выделений, в том числе Гейслера и Лавеса. Из литературы известна высокая эффективность легирования NiAl-сплавов хромом в количестве до 30 ат. % для повышения пластичности и трещиностойкости за счет формирования гетерофазных эвтектических структур с характерными выделениями вдоль границ зерен избыточной вязкой фазы типа Cr(Mo/Co), препятствующей транскристаллитному разрушению под воздействием внешних напряжений. Однако литейные технологии зачастую приводят к формированию грубой дендритной структуры зерен NiAl, появлению дефектов роста и ликвации, что значительно снижает пластичность и ударную вязкость, делая материал восприимчивым к зарождению и распространению микротрещин. Это исключает использование фрезерной обработки литых деталей для соблюдения необходимых допусков, и тем самым, ограничивает применение традиционных литейных технологий.

Одним из перспективных методов получения высоколегированных жаропрочных NiAl-сплавов в виде литых полуфабрикатов и порошков является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Данный метод позволяет синтезировать химически однородные соединения и композиты при высокой энергоэффективности и относительно низкой себестоимости продукта. С использованием методов СВС получен широкий спектр in-situ дисперсионно-упрочненных карбидами, оксидами и нитридами жаропрочных сплавов в системах NiAl-WC, NiAl-Y2O3 и NiAl-AlN, обладающих повышенным сопротивлением высокотемпературной ползучести при температурах более 1273 К. Тем не менее, синтезированные сплавы имели недостаточную пластичность при нормальных условиях и, как следствие, низкую технологичность.

Осуществить технологический прорыв в промышленном освоении новых жаропрочных сплавов для нужд энергетики и авиационной техники позволяют современные аддитивные технологии (селективное лазерное сплавление, селективное электронно-лучевое сплавление) и горячее изостатическое прессование при использовании узкофракционных сферических порошков. Поэтому разработка технологий получения сферических порошков из перспективных NiAl- сплавов и передовых производственных технологий послойного синтеза изделий сложной геометрии является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит реализовать промышленный потенциал интерметаллидных материалов для теплонагруженных элементов газотурбинных установок и значительно расширить номенклатуру жаропрочных порошковых сплавов.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета по следующим проектам:

- Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0260 от «26» сентября 2017 г. в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2014 2020 годы» по теме: «Разработка функциональных металлических сферических микропорошков из материалов нового поколения для получения деталей сложной формы с использованием аддитивных технологий».
- Проект Российского научного фонда № 19-79-10226 «Разработка нового класса жаропрочных интерметаллидных сплавов и технологий получения узкофракционных порошков для аддитивных технологий производства ответственных деталей газотурбинных двигателей», 2019-2022.
- Проект № 0718-2020-0034 «Разработка иерархически структурированных дискретноармированных и дисперсно-упрочненных термостабильных материалов для теплонагруженных узлов перспективной ракетно-космической техники», выполняемых коллективами научных лабораторий образовательных организаций высшего образования в рамках государственного

задания Минобрнауки России в сфере науки по созданию лаборатории «In situ диагностики структурных превращений».

Целью работы является разработка эффективных способов получения сферических узкофракционных порошков жаропрочных сплавов на основе моноалюминида никеля с иерархической структурой и их апробация в технологии селективного лазерного сплавления (СЛС).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1. Получение с помощью технологии плазменного центробежного распыления электродов в стальной оболочке двух типов сферических порошков: из композиционного сплава с пластичной (Fe, Ni)Al матрицей и из иерархически-структурированного сплава CompoNiAl-M5-3 состава NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf (ат. %).
- 2. Изучение влияния параметров процессов горячего изостатического прессования (ГИП) и СЛС при использовании сферических композиционных и интерметаллидных порошков на микроструктуру и механические свойства компактных материалов.
- 3. In-situ исследования методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и дифракции электронов процессов нуклеации упрочняющих фаз и эволюции структуры при нагреве исследуемых материалов.
- 4. Исследование влияния термической обработки на структуру и деформационное поведение сплавов при испытаниях на высокотемпературную ползучесть. Экспериментально-расчетная оценка действующих механизмов деформации и рабочих температур эксплуатации сплавов. Разработка практических рекомендаций по применению порошков в технологиях ГИП и СЛС.
- 5. Исследование влияния режимов смешивания и механического активирования (MA) на масштаб гетерогенности реакционной смеси порошков из расчета образования сплава CompoNiAl-M5-3 и на химическую однородность продуктов CBC.
- 6. Отработка режимов механического измельчения продуктов синтеза и воздушной классификации, обеспечивающих получение химически однородного микропорошка заданного состава с распределением частиц по размерам в диапазоне 20-45 мкм.
- 7. Разработка оптимальных параметров процесса сфероидизации синтезированного узкофракционного порошка в потоке термической плазмы для его последующего применения в технологии СЛС. Исследование состава, структуры и свойств порошка.
- 8. Исследование влияния параметров процесса СЛС на пористость, шероховатость поверхности и микроструктуру компактного материала. Получение моделей роторной лопатки

турбины высокого давления и анализ внутренних дефектов методом рентгеновской микрокомпьютерной томографии (МКТ).

9. Изучение влияние параметров процесса ГИП и термической обработки на микроструктуру и термомеханические свойства СЛС- материала. Оценка доминирующего механизма пластического течения и рабочей температуры изделий. Выдача рекомендаций по применению в технологии СЛС сферических порошков CompoNiAl-M5-3.

Научная новизна

- 1. Установлены два механизма формирования в сплаве CompoNiAl-M5-3 выделений упрочняющих наночастиц α -Cr: (1) гомогенная нуклеация и рост зон Гинье-Престона из пересыщенного твердого раствора по механизму спинодального превращения в интервале температур 250-450 °C; (2) гетерогенная нуклеация и рост нанокристаллитов на дислокационных петлях в интервале 750 850 °C.
- 2. Установлен эффект уменьшения скорости деформации, увеличения сопротивления ползучести в интервале температур 773-1073 К, двукратного роста показателей пластичности и прочности при комнатной температуре при переходе от литейных технологий получения сплава СотроNiAl-M5-3 к ГИП узкофракционных сферических порошков в результате уменьшения на порядок размера зерен и формирования иерархической многоуровневой структуры с упорядоченным распределением дисперсных выделений α-Сr в матрице и фазы Гейслера состава Ni₂AlHf вдоль межзеренных границ.
- 3. Показано, что термическая обработка жаропрочного сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅, полученного по технологии ГИП из порошка размером 110-180 мкм, увеличивает пластичность при комнатной температуре на 56 % и сопротивление вязкопластическому течению более, чем на 100 МПа при 973 К, в результате уменьшения на порядок размера когерентных выделений избыточной Fe(Cr) фазы, увеличения их объемной доли и образования частиц ТПУ σ -FeCr фазы по границах зерен.
- 4. Установлено, что одним из эффективных механизмов роста сопротивления ползучести в сплаве $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ является ингибирование роста субзерен частицами σ -фазы и гафния вследствие закрепления матричных дислокаций на их границах. Обосновано возникновение пороговых напряжений при деформации сплава в результате локального подъема дислокаций $a/2[\bar{1}11]$ над высокодисперсными когерентными выделениями избыточной фазы.
- 5. Установлено, что ГИП обработка сложнопрофильных СЛС изделий приводит к смене доминирующего механизма вязкопластического течения путем скольжения дислокаций на их

переползание, что увеличивает рабочую температуру на 80-85 °C за счет устранения текстуры роста зерен и выделения высокодисперсных частиц избыточной α -Cr фазы.

Практическая значимость

- 1. Разработан способ получения узкофракционных сферических порошков регламентированного фракционного состава из жаропрочных иерархически-структурированных сплавов на основе алюминида никеля, патент РФ № 2681022 от 26.06.2018, Бюллетень изобретения № 7 от 01.03.2019.
- 2. Установлены оптимальные технологические режимы СЛС, обеспечивающие воспроизводимое построение сложнопрофильных моделей роторной лопатки турбины высокого давления из сплава CompoNiAl-M5-3 с минимальной остаточной пористостью и отсутствием микротрещин. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хау № 05-340-2018 от 19 июля 2018 г «Технологический процесс изготовления методом селективного лазерного сплавления (СЛС) изделий сложной формы из узкофракционных сферических порошков жаропрочного никелевого сплава на основе моноалюминида никеля». Результаты интеллектуальной деятельности переданы по лицензионным договорам индустриальному партнеру АО «Полема» для промышленного освоения и коммерциализации.
- 3. Получен новый сплав Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ дисперсионно-твердеющего типа для ответственных деталей паровых турбинных установок с повышенной на 200 K рабочей температурой (973 K при нагрузке 100 МПа) по сравнению с жаропрочными мартенситными 9-12 %Cr сталями X22CrMoV 12 1 и X18CrMoVNbB 91.
- 4. Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технологические условия ТУ 24.45.30-041-11301236-2020 «Узкофракционные СВС-порошки из жаропрочных сплавов на основе моноалюминида никеля». Разработана технологическая инструкция ТИ 48-11301236-2019 на процесс изготовления узкофракционных СВС-порошков из сплавов на основе моноалюминида никеля.
- 5. В АО «Композит» (г. Королев) проведены испытания моделей роторной лопатки турбины высокого давления из сплава СотроNiAl-M5-3, изготовленных методом СЛС, на соответствие геометрических размеров, механических и теплофизических свойств, остаточной пористости. По результатам испытаний составлен Акт № 0111-258. Учитывая общий уровень механических характеристик, в сочетании с улучшенными физическими свойствами и пониженной плотностью, разработанный материал может быть рекомендован для изготовления теплонагруженных изделий, в том числе сопловых лопаток двигательных установок, камер сгорания и других изделий ракетно-космической техники.

Теоретическую значимость имеет экспериментально подтвержденная и теоретически обоснованная доминантная роль механизма локального подъема дислокаций над высокодисперсными когерентными выделениями избыточной фазы при деформации ползучести сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₆, а также предложенная регрессионная модель ползучести, позволяющая спрогнозировать скорость деформации и рабочую температуру сплава в зависимости от приложенного напряжения.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 15 Международный симпозиум по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС-2019, Россия, Москва, 16-20 сентября 2019); 13-ая международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (HOMATEX-2018, Беларусь, Минск, 16–18 мая 2018); VII Международная конференция "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (ФНМ2018, Россия, Суздаль, 1-5 октября 2018); Международная научная конференция «Современные материалы и передовые производственные технологии» (СМППТ-2019, Санкт- Россия, Петербург, 25-28 июня 2019); 11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (Беларусь, Минск, 10-12 апреля 2019); Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Россия, Москва, 5-8 ноября 2019); VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Россия, Москва, 19-22 ноября 2019); VII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2020» (Россия, Москва, 18-22 мая 2020)

Основные положения, выносимые на защиту

- 1. Взаимосвязь структуры и термомеханического поведения при испытаниях на осадку и высокотемпературную ползучесть жаропрочных сплавов CompoNiAl-M5-3 и Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅, полученных с помощью ГИП и СЛС из сферических порошков дисперсностью менее 180 мкм.
- 2. Закономерности влияния режимов термической обработки сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ на эволюцию структуры, термомеханическое поведение и механизмы упругого взаимодействия между когерентными наноразмерными выделениями избыточной фазы и подвижными матричными дислокациями, контролирующими скорость вязкопластического течения.
- 3. Технологические режимы механического активирования реакционных смесей для получения методом СВС сплава CompoNiAl-M5-3, измельчения и классификации порошков и их последующей сфероидизации в потоке термической плазмы, обеспечивающие получение химически однородных порошковых материалов для технологий СЛС.
- 4. Технологические особенности лазерного синтеза моделей роторной лопатки турбины высокого давления при использовании сфероидизированного узкофракционного порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3.
- 5. Результаты комплексных исследований влияния режимов постобработки на структуру и термомеханические свойства СЛС- моделей роторной лопатки при испытаниях на осадку и высокотемпературную ползучесть в интервале температур 873-1373 К.

Публикации

По материалам диссертации имеется 22 публикации, в том числе 7 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 13 тезисов докладов в сборниках трудов международных конференций, 1 "Hoy-xay" зарегистрировано в депозитарии НИТУ «МИСиС» и 1 патент Российской Федерации.

<u>Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных</u> Web of Science u Scopus:

- 1. **Yu.Yu. Kaplanskii**, E.A. Levashov, A.V. Korotitskiy, P.A. Loginov, Z.A. Sentyurina, A.B. Mazalov, Influence of aging and HIP treatment on the structure and properties of NiAl-based turbine blades manufactured by laser powder bed fusion // Additive Manufacturing 31 (2020) 100999. Doi: https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100999
- 2. **Yu.Yu. Kaplanskii**, P.A. Loginov, A.V. Korotitskiy, M.Y. Bychkova, E.A. Levashov, Influence of heat treatment on the structure evolution and creep deformation behavior of a precipitation hardened B2-

- (Ni, Fe)Al alloy // Materials Science and Engineering: A, 786 (2020) 139451. Doi: https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139451
- 3. **Yu.Yu. Kaplanskii**, A. V. Korotitskiy, E.A. Levashov, Z.A. Sentyurina, P.A. Loginov, A. V. Samokhin, I.A. Logachev, Microstructure and thermomechanical behavior of Heusler phase Ni₂AlHf-strengthened NiAl-Cr(Co) alloy produced by HIP of plasma-spheroidized powder, Materials Science and Engineering: A, 729 (2018) 398-410.

Doi: https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.087

- 4. **Yu.Yu. Kaplanskii**, Z.A. Sentyurina, P.A. Loginov, E.A. Levashov, A. V. Korotitskiy, A.Y. Travyanov, P. V. Petrovskii, Microstructure and mechanical properties of the (Fe,Ni)Al-based alloy produced by SLM and HIP of spherical composite powder, Materials Science and Engineering: A, 743 (2019) 567–580. Doi: https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.104
- 5. **Yu.Yu. Kaplanskii**, A.A. Zaitsev, E.A. Levashov, P.A. Loginov, Z.A. Sentyurina, NiAl based alloy produced by HIP and SLM of pre-alloyed spherical powders. Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperatures, Materials Science and Engineering: A, 717 (2018) pp. 48-59. Doi: https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.057
- 6. Y. V. Tsvetkov, A. V. Samokhin, N. V. Alekseev, A.A. Fadeev, M.A. Sinaiskii, E.A. Levashov, **Yu.Yu. Kaplanskii**, Plasma Spheroidization of Micropowders of a Heat-Resistant Alloy Based on Nickel Monoaluminide, Doklady Chemistry, 483 (2018) 312–317

Doi: https://doi.org/10.1134/S0012500818120030

7. V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, E.A. Levashov, **Yu.Yu. Kaplanskii**, A. V. Samokhin, Fabrication of Narrow-Fraction Micropowders of NiAl-Based Refractory Alloy CompoNiAl-M5-3, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 27 (2018) 236-244 Doi: https://doi.org/10.3103/S1061386218040027

Пантенты и и свидетельсва «Hoy-Xay»:

- 1. Левашов Е.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Фадеев А.А., **Капланский Ю.Ю.**, Синайский М.А., Рупасов С.И. Способ получения узкофракционных сферических порошков из жаропрочных сплавов на основе алюминида никеля. Патент РФ № 2681022 от 26.06.2018, опубликован 01.03.2019, бюл. изобр. № 7
- 2. Левашов Е.А., **Капланский Ю.Ю.**, Пацера Е.И., Бычкова М.Я. Технологический процесс изготовления методом селективного лазерного плавления (СЛП) изделий сложной формы из узкофракционных сферических порошков жаропрочного никелевого сплава на основе моноалюминида никеля. Зарегистрировано в депозитарии Ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 05-340-2018 19 июля 2018 г.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

- 1. Е.А. Левашов, **Ю.Ю. Капланский**, Ж.А. Сентюрина, А.В. Коротицкий. Перспективные жаропрочные никелевые сплавы на основе моноалюминида никеля и их применение в аддитивных технологиях // Сборник тезисов Восьмой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», г. Москва, Россия, 2019, с. 45
- 2. **Ю.Ю. Капланский**, Е.И. Пацера, А.В. Коротицкий, Е. А. Левашов. Перспективные жаропрочные сплавы на основе NiAl и их применение в аддитивных технологиях // Тезисы докладов Междунар. научной конф. "Современные материалы и передовые производственные технологии" (СМППТ-2019), г. Санкт-Петербург, Россия, 2019, с. 84
- 3. **Ю.Ю. Капланский**, А.В. Коротицкий, Е.А. Левашов, Е.И. Пацера. Влияние ГИП на микроструктуру и термомеханические свойства ответственных деталей, изготовленных методом СЛС из сферических порошков на основе NiAl // Сборник тезисов VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва, Россия, 2019, с. 393
- 4. А. Самохин, Ю. Цветков, Н.Алексеев, А. Фадеев, М. Синайский, Е. Левашов, **Ю. Капланский**. Плазменная сфероидизация микропорошков жаропрочного сплава на основе моноалюминида никеля // Доклады Академии наук, г. Москва, Россия, 2018, Т. 483 № 4, с. 403-408.
- 5. Е.А. Левашов, **Ю.Ю. Капланский**, В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, А.В. Самохин, А.А. Фадеев, Д.А. Мартынов, А.В. Гурских, А.Н. Чупеева. Новое поколение жаропрочных никелевых сплавов с иерархической структурой и их применение в аддитивных технологиях // Сборник тезисов 13-й Международной научно-технической конференции НОМАТЕХ: Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы. г. Минск, Беларусь, 2018, с. 62-66
- 6. Е.А. Левашов, **Ю.Ю. Капланский**. Создание инновационных жаропрочных сплавов на основе моноалюминида никеля и опыт их применения в аддитивных технологиях // Сборник докладов 11-го Международного симпозиума «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», г. Минск, Беларусь, 2019, с. 292-298
- 7. **Yu.Yu. Kaplanskii**, E.A. Levashov, Zh.A. Sentyurina, P.A. Loginov, A.V. Korotitskiy, E.I. Patsera. Production of spherical micropowder of the high-temperature strength NiAl- based alloy using combustion synthesis and their application in the selective laser melting technology // Сборник тезисов XV INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SELF-PROPAGATION HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS September, 16-20, 2019, Moscow, Russia. p. 153.
- 8. Е.А. Левашов, **Ю.Ю. Капланский**, Е.И. Пацера, П.А. Логинов, А.В. Самохин, Д.А. Мартынов, А.Б. Мазалов. Жаропрочные сплавы на основе NiAl и их применение в аддитивных

- технологиях // Сборнике материалов Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы порошкового материаловедения», посвященной 85-летию со дня рождения академика В.Н. Анциферова. Под редакцией А.А. Ташкинова. г. Пермь, Россия, 2018, с. 38-42.
- 9. **Ю.Ю. Капланский**, Е.А. Левашов, Е.И. Пацера, А.В. Самохин. Получение сферических микропорошков из перспективного сплава на основе NiAl и их применение в технологии селективного лазерного плавления // Сборник материалов VII международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», (ФНМ2018), г. Суздаль, Россия, 2018, с. 250-251.
- 10. **Ю.Ю. Капланский**, Е.А. Левашов, Е.И. Пацера, Ж.А. Сентюрина, Д.А. Мартынов, А.Б. Мазалов, А.В. Самохин. Получение сферических порошков из перспективного сплава на основе NiAl для аддитивных технологий послойного синтеза // Сборнике материалов V Международной конференции «Аддитивные технологии: настоящее и будущее», г. Москва, 2019, с. 176-185.
- 11. **Ю.Ю. Капланский**, Е.А. Левашов, А.В. Коротицкий, М.Я. Бычкова. Влияние термической обработки на эволюцию структуры и механические свойства дисперсионно-твердеющего сплава на основе B2-(Ni, Fe)A1 // Сборник материалов VII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО2020», г. Москва, Россия, 2020, с. 230-231
- 12. E.I. Patsera, V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, **Yu.Yu. Kaplanskii**, A.V. Samokhin. Obtaining close cut fraction spherical micropowder of heat-resistant alloy based on nickel monoaluminide // Сборник тезисов международной конференции «Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations 14th International Symposium» (EPNM-2018), г. Санкт-Петербург, Россия, 2018, с. 164-166.
- 13. E.I. Patsera, V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, **Yu.Yu. Kaplanskii**, A.V. Samokhin. MASHS Technology for spherical powder of a heat proof NiAl based alloy production for additive technologies // Сборник тезисов международной конференции «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies The Book of Abstracts of the V International Conference». г. Новосибирск, Россия, 2018, с. 84.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 8 приложений. Диссертация изложена на 252 страницах, содержит 34 таблицы, 125 рисунков. Список использованной литературы содержит 229 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Свойства моноалюминида никеля NiAl

Интерметаллическое соединение моноалюминид никеля (NiAl) представляет наибольший интерес для различных технических применений, в частности для паровых и газовых турбин, по причине его высокой температуры плавления (1638 °C), превосходной теплопроводности ($\lambda \approx 90 \, \mathrm{Bt/(m \cdot K)}$), высокой жесткости, низкой плотности (6,5 - $5,35 \, \mathrm{r/cm^3}$) и хорошей коррозионной стойкостью при температурах более $800 \, ^{\circ}\mathrm{C}$ [1-4]. Моноалюминид никеля имеет упорядоченную B2 (CsCl) структуру, состоящую из двух взаимопроникающих примитивных кубических ячеек, где атомы Al занимают углы куба одной подрешетки, а атомы Ni углы второй подрешетки (рисунок 1a).

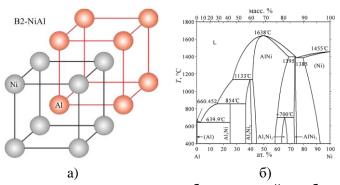


Рисунок 1-(a) Две взаимопроникающие примитивные кубические ячейки, образующие упорядоченную B2-структуру. (б) Фазовая диаграмма состояния Ni-Al [1]

NiAl имеет широкую область гомогенности от 45 до 58 ат % Al (рисунок 16), что дает возможность значительно повысить свойства интерметаллида, за счет изменения соотношения Ni/Al и легирования. Плавится NiAl конгруэнтно при 1638 °C, что почти на 300 °C выше, чем температура плавления никелевых суперсплавов. Плотность NiAl в зависимости от содержания алюминия колеблется от 6,5 до 5,35 г/см³ [1, 5].

Ограничивающим фактором для промышленного применения NiAl в качестве жаропрочного материала для теплонагруженных деталей турбин является его хрупкость при нормальных условиях и низкое сопротивление ползучести выше 773К по причине сильного влияния объемной диффузии [1, 5-7]. Неудовлетворительная пластичность NiAl в условиях низких температур и растягивающих напряжений является следствием отсутствия пяти независимых систем скольжения, удовлетворяющих критерию совместимости фон Мизеса для поликристаллов. В NiAl действует только три независимых систем скольжения группы {110}<001> [1, 8]. Инженерные диаграммы

деформации для образцов NiAl с содержанием алюминия от 47 до 51,5 ат. %, полученные при скорости деформации равной 1,41·10⁻³ с⁻¹ в интервале 298 – 873 K, показаны на рисунке 2. Нестехиометрические соединения разрушались хрупко без пластической деформации при 673 K, тогда как при 873 K все образцы имели очень высокую пластичность и низкую прочность мене 400 МПа. При комнатной температуре в NiAl преобладает межзеренное разрушение. Механизм внутризеренного разрушение начинается при 473 K и становится доминирующим при 673 K, а при 873 K разрушение, как правило, пластичное. Таким образом, температура играет ключевую роль в повышении пластичности NiAl [1].

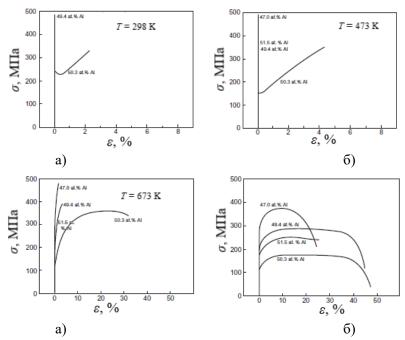


Рисунок 2 — Инженерные графики напряжение (σ , МПа)-деформация (ε , %) для NiAl в зависимости от температуры и содержания Al при испытаниях на растяжение со скоростью деформации 1,41·10⁻³ c⁻¹ [1]

Для промышленного применения механические свойства NiAl и сплавов на его основе должны превосходить, или быть сопоставимы (при меньшем удельном весе) со свойствами никелевых суперсплавов, таких марок как: Rene 80, B1900 или MarM 200, которые более 20 лет используются в качестве материалов лопаток газотурбинных двигателей [1, 2, 9]. Температурная зависимость предела текучести при растяжении монокристаллического и поликристаллического стехиометрического NiAl, а также NiAl упрочненного малыми добавками Hf в сравнении с Rene 80, приведена на рисунке 3. Из представленной зависимости видно, что предел текучести поликристаллов и монокристаллов <110> NiAl слишком низок, как при комнатной, так и при повышенных (до 1100 °C) температурах, чтобы представлять интерес в стехиометрическом,

нелегированном состоянии. Напротив, монокристалл <100> NiAl имеет высокую (\sim 1400 МПа) прочность при нормальных условиях, но при 800 °C предел текучести резко падает до 200 МПа, тогда как для Rene 80 тот же показатель составляет \sim 800 МПа.

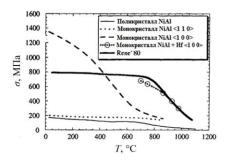


Рисунок 3 - Температурная зависимость предела текучести на растяжении для поликристаллического и монокристаллического NiAl и Rene 80 [9]

Скорость ползучести одна из наиболее значимых характеристик жаропрочных сплавов для теплонагруженных деталей турбин, позволяющая оценить их рабочую температуру, при которой степень пластической деформации будет ≤1 % под воздействием напряжении эквивалентного 100 МПа. Скорость ползучести обычно описывают модифицированным уравнением Аррениуса [1, 10-12]:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{k \cdot T}\right) \tag{1}$$

где $\dot{\varepsilon}$ — скорость ползучести [c⁻¹]; A — численная постоянная; n — степенной показатель напряжения матрицы; σ — приложенное напряжение, [МПа]; $Q_{\rm c}$ — энергия активации ползучести [Дж·моль⁻¹]; k — постоянная Больцмана, [Дж/(моль·К)]; и T — температура, [K].

Согласно исследованиям скоростей стационарной ползучести [12] значение степенного показателя напряжения матрицы отражает преобладающий механизм пластического течения в сплаве при заданных условиях испытаний. Например, если n=1, то основным механизмом накопления пластической деформации — является диффузионная ползучесть. Когда n=3, то ползучесть обусловлена скольжением дислокаций, а при n=5, контролируется переползанием дислокаций.

Большинство данных о ползучести NiAl были получены при испытаниях по схеме одноосного сжатия с постоянной нагрузкой и скоростью деформации. Данные испытаний на растяжение ограничены, так как стандартные образцы имеют относительно сложную геометрию, что затрудняет их изготовление из хрупкого NiAl. Общепринято, что ползучесть в однофазном NiAl контролируется

диффузией. Это следует из анализа значений степенного показателя напряжения и энергий активации ползучести, приведенных в таблице 1. В большинстве случаев *п* составлял от 4 до 7,5, а Q_c от 283 до 314 кДж·моль⁻¹. Значения энергий активации во многих исследованиях близки к 291 кДж·моль⁻¹ — значению энергии активации для объемной диффузии атомов Ni в NiAl, а в структуре деформированного сплава наблюдается образование субзерен, что согласуется с механизмом переползания дислокаций. Указанный механизм определяется скоростью диффузии [12, 13]. Для повышения сопротивления ползучести NiAl применяют дополнительные механизмы упрочнения. Твердорастворное упрочнение при легировании малыми добавками Fe, Nb, Ta, Ti и Zr обеспечивает лишь незначительное повышение уровня сопротивления вязкопластическому течению. Поэтому твердорастворное упрочнение необходимо сочетать с другими механизмами упрочнения, чтобы достичь необходимого сопротивления ползучести. Одним из таких механизмов является дисперсионное-упрочнение при макролегировании добавками Nb, Ta или Ti образующими в NiAl- матрице более устойчивые к ползучести фазы Гейслера и Лавеса. Тем не менее, необходимого сочетания физико-механических свойства не достигается [12, 13-18].

Таблица 1 – Параметры ползучести для NiAl [12]

АІ, ат. %	Размер зерна, мкм	T, °C	n	$Q_{ m c}$, кДж $^{\cdot}$ моль $^{-1}$
48,25	5-9	727-1127	6,0-7,5	313
44-50,6	15-20	727-1127	5,75	314
50	12	927-1027	6	350
50	450	800-1045	10,2 – 4,6	283
50	500	900	4,7	-
50,4	1000	802-1474	7,0 – 3,3	230 - 290
50	монокристалл	750-950	7,7 – 5,4	-
50	монокристалл	750-1055	4,0 – 4,5	293
49,8	39	727	5	260

Альтернативным, более эффективным методом упрочнения является дисперсионное упрочнение оксидными частицами. Артц и Грале [12, 19] получили дисперсно-упрочненный оксидами (ДУО) NiAl с высоким сопротивлением ползучести до 1427 °C путем механического легирования. Результаты по сопротивлению ползучести ДУО сплава NiAl- Y₂O₃ при 1200 °C сопоставлены со свойствами ферритного ДУО суперсплава марки MA 956 и сплава NiAl с упрочняющими выделениями AlN (рисунок 4). При заданной температуре сплав NiAl-Y₂O₃ оказался более устойчивым к деформации ползучести, чем суперсплав MA 956 и дисперсионно-упрочненный NiAl-AlN при низких скоростях деформации. Артц и Грале [12, 19] установили, что на поведение ползучести ДУО NiAl существенное влияние оказывает размер зерна. Например, деформация

ползучести крупнозернистого (средний размер зерна около 100 мкм) ДУО сплава NiAl-Y2O3 характеризуется высокими значениями $n\approx 17$ и $Q_{\rm c}\approx 576$ кДж моль⁻¹, присущими дисперсионно-упрочненным системам. Напротив, при среднем размере зерна 0,9 мкм для NiAl-Y2O3 наблюдаются низкие значения $n\approx 5$ и очень высокая энергия активации $Q_{\rm c}\approx 659$ кДж моль⁻¹. Такие значение не могут быть объяснены с помощью стандартных механизмов упрочнения частицами. Артц предположил, что распределенные вдоль границ зерен частиц оксидов препятствуют диффузионной ползучести Кобла путем закрепления зернограничных дислокаций, тем самым повышая сопротивление ползучести.

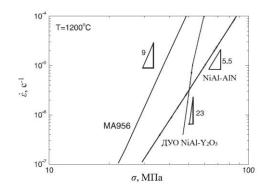


Рисунок 4 - Сравнение скорости ползучести крупнозернистого ДУО сплава NiAl с суперсплавом MA956 и с дисперсионно-упрочненным NiAl-AlN [12]

Считается [1, 12 19-23], что скорость ползучести в NiAl сплавах, независимо от реализуемого способа упрочнения, преимущественно контролируется механизмом переползания дислокаций, что подтверждается результатами ПЭМ- исследований дислокационной структуры сплавов после деформации.

Из выше сказанного следует, что для реализации потенциала промышленного применения NiAl с перспективой замены никелевых суперсплавов необходимо применять комплексный подход, направленный на одновременное увеличение сопротивления ползучести по нескольким механизмам упрочнения (твердорастворное и дисперсионное), повышение пластичности путем легирования такими элементами, как: Мо, Nb, Hf, Fe, Cr, Co и др. и создания мелкозернистой структуры. На сегодняшний день NiAl используется при производстве высокоточных вакуумных выключателей, поверхности катализаторов и для металлизации перспективных полупроводниковых гетероструктур [1, 12].

1.2 Способы модифицирования структуры для повышения свойств NiAl

Недостаточный уровень сопротивления высокотемпературной ползучести и низкая пластичность NiAl при комнатной температуре могут быть значительно улучшены за счет формирования мелкозернистой структуры, применения микро- и макролегирования в сочетание с термической обработкой [1, 24-30].

1.2.1 Управление структурой сплавов

Измельчение зерен NiAl является одним из наиболее простых и эффективных способов повышения низкотемпературной пластичности и вязкости разрушения [28, 31]. Данный подход был предложен Шульсоном и Баркером (1983 г) для перехода от хрупкого к вязкопластическому разрушению поликристаллического NiAl [1]. Подход основан на концепции, что в мелкозернистом материале напряжение, необходимое для зарождения трещин, меньше, чем для их распространения, которое возникает после пластического течения, и происходит удлинение. Чем меньше размер зерна, ниже некоторого критического значения, тем выше ожидаемая пластичность. Критический размер зерна, $d_{\kappa p}$ определяют из выражения [1]:

$$d_{\rm kp} = \frac{Y \cdot K_{1c} - k_{\rm y}}{\sigma_{\rm i}} \tag{2}$$

где Y - геометрический фактор порядка единицы; K_{1c} - вязкость разрушения материала; k_y и σ_i — параметры Холла-Петча, которые являются мерой эффективности сопротивления дислокационному скольжению границами зерен и кристаллической решеткой, соответственно.

Степень пластической деформации (удлинение) на растяжение при температуре $400\,^{\circ}$ С и скорости деформации $1\cdot10^{-4}\,$ с⁻¹ в зависимости от размера зерна для стехиометрического NiAl, показана на рисунке 5. Наблюдалось увеличение удлинения с 3 % при среднем размере зерна $(d)-125\,$ мкм до $41\,$ % при $d=8\,$ мкм. Независимо от степени удлинения, изломы образцов NiAl демонстрировали смесь механизмов межзеренного и внутрезеренного разрушения. Критический размер зерен NiAl, ниже которого пластичность при растяжении резко возрастает, составляет $20\,$ мкм. В наноструктурированных сплавах при размере зерен менее $100\,$ нм достигается одновременное повышение предела прочности, предела текучести, пластичности и вязкости разрушения при

комнатной температуре. Это обусловлено сменой механизма пластического течения с классического дислокационного (при d > 100 нм.) на низкотемпературное зернограничное проскальзывание, когда размер зерен становится менее 100 нм [32].

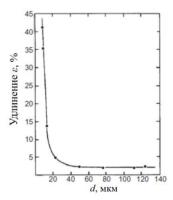


Рисунок 5 — Удлинение в зависимости от размера зерна NiAl, испытанного на растяжение при 400 °C со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ [1]

В связи с вышесказанным наноструктурированный NiAl в последние два десятилетия стал предметом подробного исследования. Универсальной и наиболее распространенной технологией наноструктурирования NiAl является механическое легирование (МЛ). Сущность метода заключается в длительной высокоэнергетической обработке смеси порошков Ni и Al (50Ni/50Al at. %) в планетарной центробежной мельнице в защитной среде аргона при центробежном ускорении до 150g. Время обработки смеси может достигать 24 часов. Это позволяет реализовать диффузионное взаимодействие двух или нескольких компонентов с образованием твердых растворов или требуемой фазы. После цикла высокоэнергетической обработки исходных компонентов, на выходе получают порошок моноалюминида никеля с размером зерен в диапазоне от 13 до 100 нм [33-36].

Порошки моноалюминида никеля, полученные механическим легированием, имеют сильно искаженную кристаллическую решетку с высокой плотностью дефектов, таких как: дислокации, полосы сдвига, вакансии, и аморфные микрозоны NiAl в частицах порошка. В результате МЛ порошок NiAl формируется во взрывоопасную экзотермическую смесь из-за большой теплоты образования интерметаллида. В работах [37-41] показана возможность получения компактных образцов NiAl методом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) из МЛ- порошка.

Высокие механические свойства наноструктурированного NiAl были достигнуты в работе [34]. МЛ- порошок NiAl консолидировали методом горячего прессования в графитовой матрице при 1180 °C и давлении 48 МПа в течение 60 мин в среде аргона (0,1 МПа). Размер зерен компактного

материала находится в диапазоне 0,1-1 мкм. Предел прочности и условный предел текучести при испытаниях на сжатие достиг 2117 ± 90 и 1478 ± 79 МПа, соответственно. Вязкость разрушения составила 6 ± 0.06 МПа.

Наноструктурированный NiAl со схожим уровнем механических свойств был получен в работе [33]. Компактные образцы получали методом холодного прессования МЛ- порошка NiAl при давлении 10 МПа и последующем вакуумным (10⁻² Па) спеканием под давлением. Температура спекания для оптимальных свойств материала была установлена равной 1300 °C в течение 60 минут при давлении 25 МПа. Наноструктурированный NiAl с размером зерна около 100 нм имел следующий уровень механических свойств на сжатие при комнатной температуре: предел прочности от 2143 до 2278 МПа; предел текучести 1427 – 1506 МПа и степень пластической деформации от 32.2 до 28.9 %. Кроме того, неструктурированный NiAl обладает повышенной стойкостью к окислению при 900 °C [35].

Однако, главным недостатком повышения низкотемпературной пластичности NiAl за счет измельчения зерна до наноразмерного состояния является резкое снижение сопротивления высокотемпературной ползучести при температурах выше $0.5T_{\rm пл}$ из-за интенсивного развития диффузионных процессов на границах зерен и зернограничного проскальзывания. Поэтому наноструктурированный моноалюминид никеля без легирующих добавок не нашел промышленного применения в качестве жаропрочного конструкционного материала [12, 40-43].

1.2.2 Влияние легирующих добавок на структуру и свойства сплавов

Альтернативный подход к повышению пластичности, позволяющий избежать указанный недостаток наноструктурированного поликристаллического NiAl, одновременно повысив вязкость разрушения и сопротивление ползучести, основан на комплексном легировании, направленном на формирование гетерофазной структуры, представляющей собой матрицу NiAl упрочненную пластичными волокнами и/или выделениями второй фазы [2, 44-47]. Гетерофазная структура может быть сформирована in-situ методом направленной кристаллизации NiAl сплавов эвтектического состава [44]. В литературе [47-54], легирующие элементы, применяемые в сплавах на основе NiAl, условно разделяют на три основные группы:

- элементы VIII группы (Fe, Co, ...), обладающие высокой растворимостью в NiAl-матрице, существенно повышают ее прочность и пластичность;
- Cr, Mo, W, Re и V имеют относительно низкую растворимость в NiAl-матрице и образуют псевдобинарные эвтектические системы;

- элементы IIIB (Y,..), IVB (Hf, ...) и VB (Nb, ...) подгрупп имеют ограниченную растворимость в NiAl и образуют интерметаллические упрочняющие фазы типа Ni₂AlX (Гейслера) и NiAlX (Лавеса), где X – Hf, Nb, Ti и др., которые повышают высокотемпературные механические свойства.

Легирование Мо, Cr, W, Nb и др. тугоплавкими элементами одновременно повышает вязкость разрушения и сопротивление ползучести NiAl- сплавов вследствие формирования эвтектической композиционной структуры [7, 47, 51, 55-59]. Наиболее высокие механические свойства в широком интервале температур демонстрируют эвтектические сплавы системы NiAl-(12-36)Cr и NiAl-(28-36)Cr-(1-6)Mo [3, 26, 58-64]. Применение методов направленной кристаллизации эвтектических сплавов обеспечивает высокую структурную однородность, где матричная фаза – NiAl и вязкая составляющая эвтектической смеси – ламели / волокна Cr или Cr(Mo) растут в направлении теплоотвода. При этом упрочняющие высокодисперсные частицы фаз Гейслера и / или Лавеса распределяются преимущественно вдоль границ эвтектических ячеек и на границе зерен NiAl. Касательно сопротивления разрушению, то ламельная морфология более желательна, чем волокнистая структура, поскольку фронт трещины не имеет непрерывного доступа к хрупкой матрище.

Стабильные интерметаллические фазы Гейслера и Лавеса, преимущественно выделяющиеся на границах зерен, значительно повышают сопротивление высокотемпературной ползучести NiAl, при этом резко снижая пластичность при комнатной температуре [17, 18, 65-70]. Наиболее эффективной упрочняющей добавкой в NiAl-сплавах является ниобий, образующий наночастицы фазы Лавеса состава Cr2Nb вдоль границ зерен, что значительно повышает уровень сопротивления высокотемпературной ползучести сплава [30, 44, 66]. В работах [6, 71] показано, что равномерное распределение фаз на основе гафния улучшает ударную вязкость и сопротивление ползучести. Сочетание технологий направленной кристаллизации расплава и горячего изостатического прессования (ГИП) для сплавов систем NiAl-Cr(Mo)-Nb, Hf, Ti позволяет уменьшить размер структурно-фазовых составляющих сплава и улучшить распределение интерметаллических упрочняющих фаз на основе Hf, Ti и Nb, тем самым повысив термомеханические свойства [67-70].

Легирование NiAl кобальтом является одним из наиболее распространенных способов повышения свойств. В зависимости от концентрации кобальт обеспечивает упрочнение за счет образования непрерывного ряда твердых растворов с NiAl и изоструктурных соединений. Сплавы системы Ni-Al-Co обычно состоят из нескольких фазы: β -NiAl, γ - Co(Ni) и γ '-Ni₃Al [72, 73].

В работе [74] исследовали сплавы составов: (1) 41Ni-29Al-30Co; (2) 39Ni-26Al-35Co и 36Ni-18Al-46Co, ат. %, полученные по технологии вакуумного индукционного переплава с последующими технологическими операциями горячей экструзии и вакуумного отжига. Сплав 1

состоял из равноосных зерен NiAl размером около 700 мкм с равномерно распределенными вдоль границ частицами γ -фазы размером около 1 мкм. В сплаве 2 рост зерен NiAl контролировался выделениями округлой формы и прослойками γ -фазы, поэтому размер зерен составлял 10-20 мкм. В структуре сплава 3 наблюдались первичные зёрна γ -фазы размером 50-500 мкм и выделений β -фазы в распределенные в направлении экструзии по границам γ -фазы.

Механические свойства рассматриваемых сплавов сведены в таблице 2. Сплав 1 с наименьшим содержанием кобальта обладал низкой технологичностью и хрупко разрушался при комнатной температуре по причине крупного зерна и недостаточного содержания вязкой фазы. Поэтому несмотря на неплохие свойства при 800 °C данный сплав не может применяться в промышленности. Значения условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$), характеризующего сопротивление пластической деформации, при комнатной температуре и 800 °C для сплавов 2 и 3 находились примерно на одном уровне. Напротив, характер пластической деформации сплавов с повышением температуры сильно отличается. Для сплава 2 наблюдается увеличение степени деформации с 31 % при 20 °C до 114 % при 900 °C, тогда как сплав 3 при 800 °C охрупчивается, что связано с их структурными особенностями.

Исходя из вышеизложенного авторы [74] считают сплав 2 состава 39Ni-26Al-35Co (ат %) перспективным материалом основой для создания жаропрочных деформируемых (β + γ)- сплавов.

Таблица 2 – Механические свойства деформированных сплавов системы Ni – Al – Со после термической обработки [74]

Сплав	T _{исп} , °C	$\sigma_{\scriptscriptstyle m B},$ МПа	σ _{0,2} , ΜΠα	ε, %	ψ, %
1	20	Хрупкое разрушение			
1	800	240	230	49	75
	20	1060	490	31	31
2	800	240	230	33	54
	900	100	90	114	40
	20	1090	490	30	31
3	3 800 400	250	1	1	
	900	160	150	12	12

В работе [75] исследовались структура и свойства NiAl, легированного 7 и 14 ат. % кобальта. Сплав NiAl–7Co состоял из β и γ ' фаз, а в сплаве состава NiAl–14Co дополнительно содержал NiAl-мартенсит. Механические свойства исследуемых сплавов на сжатие при комнатной температуре в сравнении с NiAl приведены в таблице 3. Наиболее высокий уровень механических свойств показал сплав с 14 % Co, что обусловлено твердорастворным упрочнением.

Таблица 3 – Результаты испытаний на сжатие при комнатной температуре сплавов NiAl [75]

Сплав	σ _в , MΠa	σ _{0,2} , ΜΠα	arepsilon, %
NiAl-7Co	2594	546	31,4
NiAl-14Co	2770	656	34,0
NiAl	632	429	4,0

Легирующая добавка железа в количестве до 25 ат. % дает положительный эффект на увеличение пластичности NiAl благодаря активации дополнительных систем скольжения дислокаций и обеспечивает дисперсионное упрочнение когерентными выделениями ОЦК- железа [59, 76-79].

В работе [78] авторы оценивали влияние температуры старения (273-873 K) на предел текучести закаленного сплава Ni-24,1Al-18,2Fe, ат. % в условиях сжимающих напряжений при комнатной температуре. Закаленный сплав имел две характерных стадии текучести при 287 МПа и 1219 МПа. Степень пластической деформации до момента полного разрушения образца составляла около 30 %. Показано, что температура старение оказывает существенное влияние на механические свойства сплава. Наибольшее напряжение на первой стадии текучести достигалось после старения сплава при 873 K в течение 1 часа. Авторами [76] также было установлена взаимосвязь температуры старения, структуры и свойств сплава Ni-25Al-24Fe-1V, ат. %. Наибольший упрочняющий эффект достигался при промежуточной (673 K) температуре старения, что было связано с дисперсионным упрочнением сплава наноразмерными частицами α-Fe.

В работе [77] исследовали структуру и механические свойства эвтектических сплавов 52,4Ni-43,5Al-4,1Cr и 51,1Ni-42,2Al-4,1Cr-2,6Fe, ат. %, полученных методом направленной кристаллизации. Размер эвтектических ячеек составлял около 35 мкм. Средняя толщина дискретных прослоек Cr(Fe)-фазы составляла приблизительно 550 нм, тогда как без легирующей добавки железа прослойки Cr непрерывны. Однако, при добавлении железа содержание упрочняющей фазы увеличивается с 34,0 до 42,5 %, что положительно влияет на механические свойства. Добавка железа в количестве 2,6 ат. % повысила механические свойства сплава NiAl-4,1Cr на сжатие: предел прочности с 1026 ± 29 до 1220 ± 37 МПа и степень пластической деформации с $9,3 \pm 0,5$ до $11,8 \pm 1,4$ %.

В работе [80] подробно изучено влияние легирования железом на микроструктуру и механические свойства NiAl при испытаниях на растяжение. Исследовалась серия литых сплавов Ni-25Al-(20-40)Fe, ат. % после стабилизирующего отжига. При 20 ат. % Fe сплав обладал характерной дендритной структурой зерен NiAl с вырожденной эвтектической смесью γ - и β - фаз, тогда как добавка 40 ат. % Fe изменила структуру зерен на равноосную и сплав представлял собой непрерывный ряд твердых растворов Fe в NiAl.

Увеличение концентрации железа с 20 до 35 ат. % обеспечило повышение условного предела текучести с 550 до 590 МПа при незначительном улучшении пластичности. Максимальная пластичность (ε , \approx 7 %) наблюдалась для сплава с 27,5 % Fe при меньшем значении предела текучести порядка 525 МПа и прочности разрушения \sim 1150 МПа. Таким образом, сплав Ni-25A1-27,5Fe является наиболее привлекательным с точки зрения сочетания пластичности и прочности на растяжение.

Микролегирование элементами, образующими твердые растворы замещения и/или упрочняющие интерметаллидные фазы Гейслера и Лавеса, - один из эффективных способов повышения механических свойств NiAl. Авторы работы [81] считают, что твердые растворы проявляют выраженную корреляцию между упрочняющим эффектом и разностью атомных радиусов, электроотрицательностью атомов легирующих элементов и замещенных атомов (АІ и/или Ni). Максимальный эффект упрочнения достигается при замещении атомов алюминия в ОЦК решетке NiAl атомами электроположительных легирующих элементов, атомные радиусы которых больше, чем радиус атомов алюминия и способны образовывать упрочняющие фазы Гейслера. Упрочнение NiAl может быть значительным даже при легировании малыми добавками Ti, Hf, Zr, Nb, V и Та [82]. Растворимость (ат. %) тугоплавких элементов, замещающих позиции атомов Al в кристаллической решетке B2-NiAl, увеличивается при 1100 °C и составляет: ≤0,1 для W или Mo, 1,4 Hf, 1,7 Nb, \sim 2,5 Ta, 7.8 Cr или Ti и \sim 12 V, что хорошо согласуется с размерным фактором. В этом случае, максимум растворимости легирующих элементов смещается в сторону увеличения содержания Ni относительно стехиометрического NiAl. Чем больше разность между атомными радиусами легирующих элементов и замещенными атомами Al, тем больше деформация сдвига. Кобальт, железо, рутений замещает атомы в Ni-подрешетке B2-NiAl, поскольку являются электроотрицательными, как и сам никель. Эти элементы способны образовывать непрерывные ряды твердых растворов с NiAl и изоморфные интерметаллические соединения типа MeAl [2].

Авторы [83] продемонстрировали, что введение редкоземельных элементов, таких как: Y, Ce, Nd и Dy, существенно повышает механические свойства литого эвтектического сплава Ni–33Al–28Cr–5,5Mo–0,5Hf (ат.%) при комнатной температуре (рисунок 6).

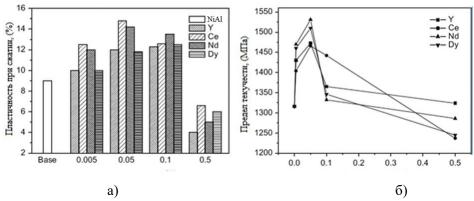


Рисунок 6 – Зависимость механических свойств сплава Ni–33Al–28Cr–5,5Mo–0,5Hf на сжатие от содержания редкоземельных элементов: (а) степень пластической деформации и (б) предел текучести [83]

Из использованных добавок наибольшее влияние на увеличение предела текучести оказал Nd, причем максимальное ($\sigma_{0.2}\approx 1535\,$ МПа) сопротивление пластической деформации было достигнуто при концентрации модифицирующей добавки 0,05 ат. %. Степень пластической деформации при указанной концентрации Nd составляла ~14 %. Стоит отметить, что при концентрации редкоземельных металлов >0,05 ат % механические свойства сплава резко падали. Поэтому применение микролегирования подобными элементами требует предварительной оптимизации состава NiAl- сплавов для предотвращения ухудшения механических свойств.

Легирование молибденом (0,5-9 ат. %) часто применяют для улучшения термомеханических свойств NiAl в широком интервале температур. Сплавы системы NiAl-Mo демонстрируют повышенное сопротивление ползучести и улучшенную пластичность относительно стехиометрического NiAl за счет замедления диффузии и дисперсионного упрочнения выделениями вязкой α-Mo фазы [84-86]. Например, сплав NiAl-2Mo (ат. %), полученный методом горячей экструзии спеченных порошковых заготовок [84], показал увеличение предела текучести на сжатие с 292 до 340 МПа и пластичности с 12 до 26 %.

Микроструктура и механические свойства сплава Ni-45,5Al-9Mo (ат. %) на растяжение в интервале 600 – 1000 °C были исследованы в работе [85]. Сплав был получен методом направленной кристаллизации и обладал эвтектической структурой, состоящей из 14 об. % волокон Mo-10,1Al-3,9Ni квадратного сечения, встроенных в NiAl- матрицу. Размер сечения волокон составлял 400 нм при размере ячеек NiAl около 1 мкм. С повышением температуры испытания на растяжение от 600 до 1000 °C пластичность сплава увеличивалась от 4 до 28 % (удлинение до момента разрушения), а прочность на разрыв уменьшалась от 487 до 209 МПа в связи с развитием диффузионных процессов.

Основываясь на рассмотренных способах повышения термомеханических и технологических свойств поликристаллического NiAl, целесообразным представляется применения комплексного

легирования и технологий производства, обеспечивающих создание мелкозернистого (размер зерна <20 мкм) гетерофазного сплава, в котором реализуется твердорастворное (Co, Fe) и дисперсионное упрочнение хрупкой матрицы вязкой фазой (Cr, Cr(Mo) или Fe) и стабильными нановыделениями фаз Гейслера и Лавеса.

1.3 Особенности структуры и термомеханические свойства перспективных жаропрочных сплавов на основе алюминида никеля NiAl

На сегодняшний день наиболее перспективными системами для создания новых жаропрочных NiAl- сплавов с рабочей температурой выше 750 °C считаются NiAl-Cr и NiAl-Cr(Mo), как показано в разделе 1.2 настоящей работы.

В работе [87] исследована структура и механические свойства эвтектического сплава NiAl–28Cr–5,7Mo–0,3Hf (ат. %), полученного по технологиям ВИП и литья под давлением. Часть литых под давлением образцов подвергались ГИП- обработке при1300 °C и давлении 150 МПа в течение 3 часов.

Сплав после ВИП (рисунок 7a) состоит из фазы NiAl черного цвета, окруженной серыми прослойками Cr(Co) и фазы Гейслера состава Ni₂AlHf (выделения белого цвета), в основном распределенной по границам эвтектических ячеек.

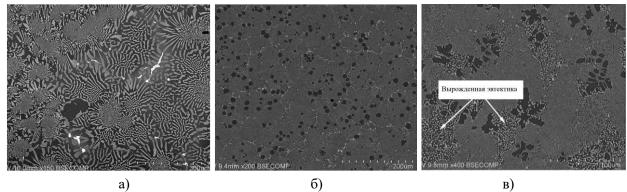


Рисунок 7 – Микроструктура сплава NiAl–28Cr–5,7Мо–0,3Hf после ВИП (а), литья под давлением (б) и литья под давлением с последующей ГИП- обработкой (в) [87]

Микроструктура литого под давлением сплава (рисунок 76), претерпевала значительные изменения. Размер эвтектических ячеек (NiAl-Cr(Mo)), первичной NiAl-фазы и выделений Ni2AlHf становится существенно меньше, причем частицы Ni2AlHf равномерно перераспределяются вдоль границ ячеек. После ГИП- обработки (рисунок 7в) структурные составляющие сплава укрупняются. Образуются локальные зоны с вырожденными NiAl и Cr(Mo) ламелями вблизи границы эвтектических ячеек; внутри зерен NiAl наблюдаются выделения Cr(Mo) сферической формы.

Распределение фазы Ni₂AlHf на границах эвтектических ячеек становится более выраженным, а их объемная доля уменьшается. Кроме того, по границам зерен образуются дисперсные выделения (Hf).

Исследованный сплав показал высокий уровень механических свойств на сжатие при комнатной температуре и $1100\,^{\circ}$ С. Степень пластической деформации и предел текучести литого под давлением сплава составили около $16\,\%$ и $1450\,\mathrm{M}\Pi\mathrm{a}$, соответственно, что значительно выше по сравнению с ВИП- сплавом. По уровню сопротивления пластической деформации литой под давлением сплав и после ГИП- обработки находились на одном, тогда как степень деформации увеличилась до $\sim\!27\,\%$. ГИП- обработка литого под давлением сплава также способствовала повышению предела текучести от $388\,$ до $512\,\mathrm{M}\Pi\mathrm{a}$ при $1100\,^{\circ}\mathrm{C}$ при скорости деформации $1,2\cdot10^{-3}\,\mathrm{c}^{-1}$.

Из рассмотренной работы [87] следует, что применение технологии литья под давлением сплава системы NiAl-Cr(Mo) с последующей ГИП- обработкой слитков, позволяет существенно повысить пластичность при комнатной температуре и сопротивление пластическому течению при 1100 °C, благодаря формированию мелкозернистой структуры и равномерному распределению упрочняющих фаз Ni₂AlHf и (Hf).

Авторы [88] исследовали высоколегированный эвтектический сплав NiAl-28Cr-5,94Mo-0,05Hf-0,01Ho (ат. %), полученный по технологии ВИП с направленной кристаллизацией расплава со скоростью роста кристаллов 10 мм/мин. Сплав имел характерную эвтектическую структуру, схожую с описанной выше. Отличительной особенностью являлись дефекты роста в эвтектических ячейках, представляющие собой дискретные ламелей Cr(Mo). Кроме того наблюдалось образование дополнительных (лишних) ламелей между регулярными Cr(Mo)- ламелями. Эти дефекты могут являться источниками преждевременного зарождения микротрещин в NiAl при приложенной нагрузке. Предел текучести на сжатие данного сплава при 1100 °C достиг 280 МПа, что на 26 % выше, чем у сплава NiAl-28Cr-5,5Mo-0,5Hf (ат. %), полученного методом высокоскоростной кристаллизации со скоростью роста кристаллов 5 мм/мин. Степень пластической деформации достигала порядка 30 %.

Однако, высокотемпературные свойства данного эвтектического сплава существенно ниже, чем для аналогичного сплава, исследованного в работе [87]. Основной причиной является неоднородность структуры, вызванная дефектами роста.

В работе [30] изучен сплав Ni-32,5Al-28Cr-6Mo-1Nb (ат. %), полученный методом ВИП и литья под давлением. Сплав после ВИП и литья под давлением имел схожую со сплавами-аналогами [87, 88] эвтектическую структуру, с размером ячеек 100 – 200 и 20 – 30 мкм, соответственно. Литой под давлением сплав содержал частицы упрочняющей фазы Лавеса состава Cr₂Nb, распределенные по граница эвтектических ячеек. Механические свойства сплава на сжатие при комнатной

температуре, 1000 и 1100 °C приведены в таблице 4. Предел текучести и прочности литого под давлением сплава достигают 1525 и 2137 МПа, соответственно, что примерно на 50 и 40% выше, чем ВИП- сплава. Пластичность литого под давлением сплава также существенно выше.

Таблица 4 – Механические свойства сплава Ni-32,5Al-28Cr-6Mo-1Nb [30]

Технология	$T_{\text{исп.}}$, °С	$\sigma_{0.2}, \mathrm{M}\Pi\mathrm{a}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle m B}$, МПа	ε , %
	25	995	1557	18
ВИП	1000	354	424	>25
	1100	280	348	>25
Путу о тот	25	1525	2137	37
Литье под	1000	390	463	>30
давлением	1100	300	368	>30

При высокотемпературных испытаниях литой под давлением сплав также показал более высокие свойства. Тем не менее, разница в свойствах незначительная, что авторы объясняют большим количеством первичной фазы NiAl и низкой прочностью границ раздела эвтектических ячеек.

Термомеханические свойства сплавов системы NiAl-28Cr-6Mo-X (X – Fe, Nb и Ti в количестве 0.1, 1 и 4, ат. %), полученных методом вакуумного дугового переплава (ВДП), были подробно изучены в работе [89]. Полученные слитки подвергали гомогенизирующему отжигу при 1300 °C в течение 24 часов в среде аргона. Все полученные сплавы имели типичную эвтектическую структуру. Помимо эвтектики NiAl-Cr(Mo) на границах ячеек выделялись упрочняющие фазы Cr2Nb и Ni2AlTi. Добавка Nb не привела к существенному изменению эвтектической структуры сплава. Напротив, модифицирующая добавка Ti привела к образованию крупных Cr(Mo)- дендритов и твердого раствора Ti в NiAl.

Механические свойства сплавов на сжатие при комнатной температуре и 1000 °C приведены в таблице 5. Скорость деформации при высокотемпературных испытаниях составляла $5\cdot10^{-3}$ с⁻¹. При нормальных условиях испытаний лучшими показателями пластичности (ε = 27,71 %), сопротивления течению (σ _{0.2} = 1548 МПа) и прочности (σ _в = 3430 МПа) в условиях деформации сжатия обладал сплав, модифицированный титаном. Напротив, при 1000 °C самые высокие свойства были достигнуты при легировании ниобием, что авторы связывают с фазы Лавеса Cr₂Nb. Однако, данный сплав имеет недостаточную пластичность при комнатной температуре, что делает его менее технологичным по сравнению с NiAl-28Cr-6Mo-4Ti. Поэтому, авторы считают более перспективным сплав с добавкой титана.

Таблица 5 – Термомеханические свойства сплавов на сжатие [89]

Сплав	$T_{\text{исп.}}$, °С	σ _{0.2} , ΜΠα	<i>σ</i> _в , МПа	ε , %
NiAl-28Cr-6Mo	25	902	2285	24.00
NIAI-28CI-0W0	1000	268	292	5.60
NiAl-28Cr-6Mo-0,1Fe	25	950	2206	23.40
NIAI-28CI-01010-0,1Fe	1000	262	357	6.80
Ni-32Al-28Cr-6Mo-1Nb	25	1120	2231	19.06
NI-32AI-28CI-0MO-1ND	1000	325	398	5.90
Ni-29Al–28Cr–6Mo-4Ti	25	1548	3430	27.71
NI-29AI-28CI-0M0-411	1000	293	340	-

В работе [90] были получены четыре сплава системы NiAl-xCr-yCo-0,25Hf (x = 6-14; y = 4-12 при неизменном суммарном содержании x + y = 18 % ат. %) по технологии центробежного СВСлитья из оксидного сырья. Все полученные сплавы имели дендритную структуру с размером колоний 1-3 мм. С увеличением содержания хрома степень разветвленности дендритов увеличивалась, что авторы объясняют ростом интервала кристаллизации. Дендриты представляли собой пересыщенный твердый раствор Cr и Co в NiAl. При содержании хрома 9-18 ат. % в междендритном пространстве выделялись тонкие (1-2 мкм) прослойки Cr(Co), а внутри зерен – частицы α -Cr фазы. Дискретные выделения (Hf) были преимущественно распределены внутри прослоек Cr(Mo).

Прочность на сжатие сплавов системы NiAl-Cr-Co-Hf до и после вакуумного отжига при 860° C в течение 3 часов приведены в таблице 6. Наиболее высокими показателями прочности на сжатие обладал сплав NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf (σ_B = 2260 ± 210 МПа). Термообработка повысила прочность примерно на 300 МПа. На основании результатов исследований микроструктуры и механических свойств сплавов системы NiAl-Cr-Co-Hf, авторы делают вывод, что выделение фазы на основе хрома в виде тонких прослоек в междендритном пространстве и дисперсных частиц в теле дендритов повышают свойства NiAl, а наиболее перспективным сплавом является NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf.

Таблица 6 – Предел прочности на сжатии образцов сплавов до и после отжига [90]

Сплав	Cr/Co	Отжиг	$\sigma_{\scriptscriptstyle m B},$ МПа
NiAl-6Cr-12Co-0,25Hf	0,5	-	1420±160
NiAl-9Cr-9Co-0,25Hf	1		1520±210
NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf	2		2260±210
NiAl-14Cr-4Co-0,25Hf	3,5		1380±130
NiAl-6Cr-12Co-0,25Hf	0,5	860°C, 3 ч., 10 ⁻⁵ Па.	1700±150
NiAl-9Cr-9Co-0,25Hf	1		2100±170
NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf	2		2280±260
NiAl-14Cr-4Co-0,25Hf	3,5		2360±150

Продолжением данных исследований стала работа [91], посвященная получению литых электродов из сплава NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf для плазменного центробежного распыления сферических порошков. Крупногабаритные электроды были получены путем вакуумного индукционного переплава СВС-литых заготовок. Сплав после ВИП имел иерархическую структуру и высокую химическую однородность. Первый уровень (матрица) был образован дендритными колониями NiAl размером 5-10 мм. Второй уровень – дендритные ячейки размером 50-450 мкм с равномерно распределенными субмикронными выделениями α-Сr и прослойки вырожденной Cr(Co)_e эвтектики, содержащие выделения гафния. Третий уровень – упорядоченные когерентные выделения α-Cr диаметром менее 100 нм. Формирование иерархических многоуровневых структур с упорядоченным распределением упрочняющих выделений способствует значительному улучшению термомеханических свойств.

Прочность сплава на сжатие достигла 1710 ± 90 МПа при степени пластической деформации около 8,5 %, что значительно меньше по сравнению с показателями прочности сплава после СВСлитья. Ухудшение механических свойств связано с укрупнением структурных составляющих сплава из-за меньших скоростей кристаллизации расплава и охлаждения крупногабаритной отливки. При 800 °C предел текучести составил 415 МПа и 180 МПа при 1000 °C, что на 10-20 % выше, чем у СВС-литого сплава. Это объясняется увеличением объемной доли дисперсионно-упрочняющих выделений α -Cr фазы при распаде пересыщенного твердого раствора Cr в NiAl.

Все рассмотренные сплавы [87-91] обладают достаточно высоким уровнем механических свойств в диапазоне 25-1100 °C. Тем не менее, наиболее перспективными представляются сплавы NiAl-28Cr-5,7Mo-0,3Hf и NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf, сочетающие высокую пластичность и прочность в интервале 25-1100 °C.

1.4 Механизмы высокотемпературной ползучести дисперсионно-твердеющих сплавов.

Большинство марок жаропрочных сплавов, применяемых для теплонагруженных деталей и узлов современных турбинных установок, являются дисперсионно-упрочненными, т. е. представляют собой композиционный материал, состоящий из матрицы с равномерно распределенными в ней частицами второй фазы [92, 93]. Таким сплавам характерны некоторые отличительные особенности поведения при деформации ползучести, а именно: (1) пониженная скорость ползучести на установившейся стадии относительно матричного сплава без выделений второй фазы при аналогичных условиях испытаний; (2) значения степенного показателя напряжения матрицы находятся в диапазоне 7-13, что обусловлено сильным взаимодействием подвижных дислокаций с выделениями второй фазы; (3) энергия активации ползучести значительно превышает энергию

самодиффузии в матричной фазе; (4) дисперсионно-упрочненные сплавы, как правило, показывают наличие пороговых напряжений, ниже которых деформация ползучести не наблюдается [12, 94].

Высокие значения степенного показателя напряжения матрицы для дисперсионноупрочненных сплавов обычно указывают на сильное взаимодействие между выделениями второй фазы и подвижными матричными дислокациями, которое может быть описано пороговым напряжением, ниже которого деформация ползучести не поддается измерению. Пороговое напряжение ($\sigma_{\text{пн}}$) может быть оценено с использованием модифицированного уравнения ползучести Мукерджи – Берда – Дорна [95-98]:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_{\Pi H}}{G}\right)^{n} exp\left(-\frac{Q_{c}}{k \cdot T}\right)$$
(3)

где $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации ползучести, [c⁻¹]; σ – приложенное напряжение, [МПа]; $\sigma_{\Pi H}$ – пороговое напряжение ползучести, [МПа]; G – модуль сдвига матрицы, [ГПа]; k – постоянная Больцмана, [Дж/(моль·К)]; Q_c – энергия активации ползучести, [Дж·моль⁻¹]; T – температура, [K].

Ключевыми аспектами теорий деформации ползучести дисперсионно-упрочненных сплавов является оценка значений энергии активации ползучести, степенного показателя напряжения, численной постоянной и пороговых напряжений для определения регрессионной модели, достоверно описывающих скорость ползучести материала в заданных условиях испытаний. Рабочая модель деформации ползучести позволяет корректно определить основной механизм упрочнения (тип взаимодействия дислокация-выделение), контролирующий скорость ползучести сплава [12, 94].

Повышение сопротивления ползучести для сплавов с выделениями избыточной фазы может быть обусловлено несколькими основными механизмами [94-99]: (1) переползание дислокаций, (2) образование дислокационных петель Орована, (3) перерезание (сдвиг) выделений дислокациями, (4) когерентные деформации, (5) рассогласованность модулей и (6) упрочнение границ зерен дисперсными частицами.

При образование когерентных выделений основной вклад в повышение сопротивления ползучести в зависимости от их размера достигается за счет действия механизма Орована, переползания дислокаций либо сдвига выделений. Келли и Николсон [94] утверждали, что механизм Орована характерен для сплавов с дисперсионным упрочнением оксидами и не наблюдается при взаимодействии дислокаций с когерентными выделениями. Однако, пороговые напряжения могут определяться механизмом Орована не зависимо от когерентности, если выделения превышают

некоторый критический размер при объемной доле более 10 %, а значение их модуль сдвига с учетом упругих деформаций решетки на границе раздела фаз достаточно велико для предотвращения их сдвига. Считается, что критический размер выделений, выше которого механизм упрочнения сплава сменяется со сдвига на образование дислокационных петель Орована, составляет ~10 нм [98, 100].

Ползучесть, наблюдаемая при приложенных напряжениях значительно ниже критического напряжения Орована, свидетельствует о преобладающем действие механизмов переползания дислокаций над упрочняющими выделениями, что также приводит к пороговым напряжениям в сплаве. При этом величина пороговых напряжений обычно в два раза меньше напряжения Орована [12, 98, 100, 101]. Расчет критических напряжений для возможных механизмов деформации ползучести с учетом структурных особенностей дисперсионно-упрочненного сплава и их сопоставление со значениями пороговых напряжений при заданных условиях испытаний позволяет определить доминирующий механизм вязкопластического течения [96, 98].

1.4.1 Напряжение Орована

При пластическом течении дисперсионно-упрочненных сплавов скользящие дислокации могут взаимодействовать с выделениями по механизму Орована изгибаясь и преодолевая поля упругих напряжений между частицами второй фазы под действием приложенного касательного напряжения [98-101]. В результате вокруг частиц образуются дислокационные петли, как показано на рисунке 8. Критическое напряжение течения (напряжение Орована), необходимое для преодоления скользящими дислокациями полей упругих напряжений путем их изгиба между частицами (зона с наименьшим уровнем деформаций), определяется как [95]:

$$\sigma_{\rm Op} = \frac{0.4 \cdot M \cdot G \cdot b}{\pi \sqrt{(1-\mu)}} \cdot \ln\left(\frac{1.63 \cdot r}{b}\right) \cdot \frac{1}{L} \tag{4}$$

где M=2,9 — фактор Тейлора; G — модуль сдвига матрицы, [ГПа]; b — вектор Бюргерса для матрицы, [нм]; r — средний радиус частиц, [нм]; μ — коэффициент Пуассона; $L=0,82 \cdot r \cdot ((\pi/f)^{0.25}-2)$ — среднее расстояние между частицами, [нм]; f — объемная доля частиц.

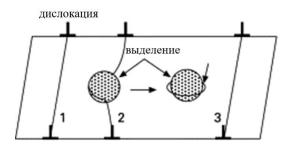


Рисунок 8 – Иллюстрация обхода дислокациями выделений по механизму Орована [101]

Приведенная формула (2) используется для расчета критического напряжения Орована в жаропрочных сплавах при условии, что упрочняющие выделения второй фазы имеют сферическую морфологию. С уменьшением расстояния между частицами при увеличении их объемной доли и среднего размера до некоторых оптимальных значений наблюдается повышение напряжения течения, так как происходит увеличение полей упругих напряжений вокруг упрочняющих выделений, что затрудняет скольжение дислокаций. Образующиеся вокруг частиц дислокационные петли создают обратные поля упругих напряжений, сужая зону минимальных внутренних напряжений между частицами, тем самым замедляя скольжение последующих дислокаций. При этом во время испытаний наблюдается деформационное упрочнение сплава. Накопление дислокационных петель на недеформируемых частицах при пластической деформации приводит к образованию ячеистой структуры с частицами, преимущественно расположенными на границах дислокационных стенок. Таким образом, рост ячеек и субзерен контролируется упрочняющими частицами путем закрепления на них стенок дислокаций, что способствует росту уровня сопротивления деформации ползучести. Данный механизм широко используется в порошковых дисперсионно-упрочненных сталях. Тем не менее, поля упругих напряжений в частицах и вокруг них могут быть ослаблены путем активации вторичных систем скольжения в матрице [12, 99, 102].

В работе [103] рассмотрен альтернативный механизм взаимодействия дислокационных петель и упрочняющих выделений, согласно которому, петли Орована, образовавшиеся при прохождении первой краевой дислокации между выделениями, удаляются второй дислокацией при обходе выделений по механизму Хирша путем образования четырех призматических дислокационных петель. Образованные призматические петли подвижны и могут удаляться от частиц, перемещаясь в матрице под действием приложенных касательных напряжений. По механизму Хирша [103-105] винтовые компоненты дислокационной петли поперечно скользят в направлении дислокационных полей напряжения сжатия или растяжения относительно исходной плоскости скольжения, как показано на рисунке 9. Эти винтовые компоненты характеризуются

одним и тем же вектором Бюргерса, но противоположным направлением скольжения. В результате их взаимодействия из одной дислокационной петли сдвига образуется две призматических петли вакансионного и интерстициального типа. Проявление механизма Хирша для краевых дислокаций, как установил Хатано [106], обусловлено асимметричностью полей упругих напряжений относительно плоскости скольжения при больших расстояниях между плоскостью скольжения и плоскостью, содержащей центр выделения.

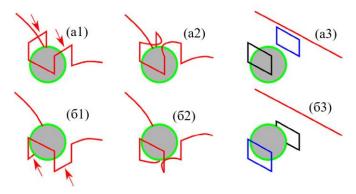


Рисунок 9 — Обход дислокацией выделений по механизму Хирша при движении винтовых компонент петли в направлении полей напряжения сжатия (a1-3) и растяжения (б1-3) с образованием призматических петель вакансионного (синяя линия) и интерстициального (черная линия) типа [103]

В случае устойчивых к деформациям упрочняющих частиц последовательность взаимодействия дислокаций, следующая: нечетные дислокации (1, 3, ...) оставляют петлю сдвига вокруг осадка, а четные (2, 4, ...) дислокации, скользящие по механизму Хирша, преобразуют вновь сформировавшуюся петлю Орована в две призматические петли. Рассмотренный механизм предполагает уменьшение уровня деформационного упрочнения сплавов, так как накопления дефектов вокруг частиц второй фазы не происходит [103].

1.4.2 Переползание дислокаций

Деформация ползучести дисперсионно-упрочненных жаропрочных сплавов в условиях воздействия высоких температурах и относительно низких напряжений контролируется переползанием краевых дислокаций. Переползание дислокаций (перемещение по нормали к плоскости скольжения) над когерентными выделениями второй фазы, устойчивой к сдвигу, осуществляется путем диффузии атомов с кромки экстраплоскости для чего требуется повышенная концентрация вакансий вблизи линии дислокации. Данный процесс является термически активируемым и наблюдается при пластической деформации в условиях высоких (0,5-0,9T_{пл.})

температур. Необходимый уровень концентрации вакансий вблизи линии дислокации поддерживается за счет их притяжения полями упругих напряжений сжатия над краем экстраплоскости [94-99, 102].

Выделяют два механизма переползания дислокаций над осадком: локальный и общий подъем, как схематически показано на рисунке 10. При локальном подъеме (рисунок 10а) сегмент дислокации между частицами остается в плоскости скольжения, а центральная часть линии дислокации образует профиль поверхности частицы при их подъеме. Сопротивление подъему обусловлено увеличением длины дислокационной линии и, следовательно, энергии упругой деформации, что замедляет ползучесть [12]. Когда приложенное касательное напряжение меньше приращения энергии упругой деформации от линии дислокации, подъем дислокации невозможен, и деформация ползучести прекращается. Таким образом, возникают пороговые напряжения, ниже которых пластическое течение в дисперсионно-упрочненных сплавах не наблюдается. Пороговые напряжения ($\sigma_{\rm n}$) при локальном подъеме краевой дислокации над выделением составляют $\sigma_{\rm n} \approx 0.4\sigma_{\rm op}$, что согласуется с результатами испытаний на высокотемпературную ползучесть [12, 94].

Однако механизм локального подъема линии дислокации представляется маловероятным, поскольку натяжение линии дислокации должно инициировать общий подъем, как показано на рисунке 10(6). Прирост длины дислокационной линии в общем подъеме намного меньше, чем при локальном подъеме. Поэтому необходимый для активации ползучести уровень приложенных напряжений ниже в модели общего подъема и наблюдаемые пороговые напряжения составляют $\sigma_{\Pi} \approx 0.1\sigma_{Op}$, что значительно ниже большинства экспериментальных значений [12, 94, 98].

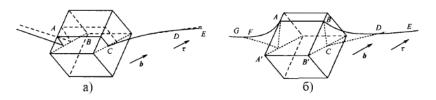


Рисунок 10 – Переползание краевой дислокации над выделением: (а) локальный и (б) общий подъем [94]

Арцт и Эшби предложили модель, которая позволяет предсказать пороговое напряжение ползучести и преобладающий механизм подъема дислокации. Модель предполагает неоднородное распределение упрочняющих выделений на плоскости скольжения вдоль линии дислокации. Дислокация преодолевает препятствия по механизму переползания в том случае, когда расстояние между выделениями меньше некоторого критического значения, при котором образование петель Орована становится невозможным. Напротив, неоднородное распределение упрочняющей фазы

подразумевает наличие частиц, расположенных друг от друга на расстоянии большем критического, что делает возможным проход части дислокаций по механизму Орована. Тем не менее, если приложенное напряжение меньше напряжения Орована, ползучесть возможна только путем подъема дислокаций [12, 94]. Согласно модели Артца и Эшби пороговые напряжения ползучести для случайного распределения частиц могут быть определены как [94]:

$$\sigma_{\rm II} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \cdot \sigma_{\rm Op} \tag{5}$$

где $\alpha = \mathrm{d}L/\mathrm{d}x$ — сопротивление увеличению длины линии дислокации при наборе высоты, $\mathrm{d}L$ — изменение длины дислокации при подъеме; $\mathrm{d}x$ — перемещение дислокация вдоль плоскости скольжения.

Значение показателя α зависят от расстояния между частицами, их радиуса и расстояния между центром выделения и плоскостью скольжения. Сделанные расчеты [94] показали, что пороговые напряжения составляют: $\sigma_{\rm II} = (0.3 - 0.45) \cdot \sigma_{\rm Op} - {\rm пр}{\rm H}$ локальном $\sigma_{\text{п}} = (0.07 - 0.16) \cdot \sigma_{\text{Op}} - \text{для}$ общего подъема, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Пороговые напряжение в жаропрочных сплавах возникают главным образом по причине локального подъема дислокаций. Несмотря на это, ползучесть не может быть объяснена только локальным подъемом, так как натяжение линии дислокации должно приводить к общему подъему над частицей и меньшим напряжениям. Локальный подъем допускается при взаимодействии дислокаций с некогерентными частицами, которые имеют границу раздела с матрицей способную скользить подобно механизму зернограничного проскальзывания при высоких температурах. Такие частицы способны притягивать дислокации, тем самым уменьшая энергию упругой деформации и, следовательно, свободную энергию системы [12].

В работе [98] сплав системы Fe–10Cr–10Ni–5,5Al–3,4Mo–0,25Zr–0,005В (масс. %), упрочненный сферическими частицами NiAl, подвергали деформации ползучести в интервале 600-700 °C и исследовали механизмы взаимодействия дислокаций с выделениями второй фазы. Наблюдаемые пороговые напряжения ползучести соответствовали критическим напряжениям для локального подъема дислокаций. Однако, авторы считают общий подъем дислокаций более вероятным, так как натяжение линии дислокации должно ослабляться диффузией, что будет способствовать ее полному переходу из плоскости первичного скольжения в плоскость над выделением. При этом критические напряжения на порядок меньше. Предполагаемый механизм был подтвержден результатами ПЭМ- исследований дислокационной структуры сплава после

деформации при 700 °C. Завышенные значения пороговых напряжений объясняются полем упругих (когерентных) напряжений на границе раздела матрица-частица из-за несоответствия параметров решеток, приводящим к силе отталкивания дислокации. Такое упругое взаимодействие выделение-дислокация может значительно повышать пороговые напряжения. Напротив, в работе [95] значения пороговых напряжений ползучести для стали марки ASME Grade 92, нормированные по напряжению Орована, были обусловлены локальным подъемом дислокаций при 600 и 750 °C и затем сменялись на общий подъемом при 800 °C по причине увеличения диффузионного потока.

Завышенные значения пороговых напряжений ползучести при общем подъеме дислокаций также могут быть обусловлены действием дополнительных механизмов упрочнения: межфазное, когерентные деформации и рассогласованность модулей [98].

1.4.3 Межфазное упрочнение

Межфазное (химическое) упрочнение обусловлено избыточной энергии, необходимой для создания границы раздела матрица-частица при сдвиге неупорядоченного выделения матричной дислокацией. Критическое напряжение сдвига для сферических частиц с неупорядоченной структурой при условии идентичности вектора Бюргерса для упрочняющей и матричной фаз определяется как [99]:

$$\sigma_{\rm M} = \frac{1,793 \cdot \gamma^{\frac{3}{2}}}{d} \cdot \left(\frac{b \cdot f}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

где $\gamma = \frac{G \cdot \theta \cdot b \cdot (A - \ln \theta)}{4\pi \cdot (1 - \mu)}$ — межфазная энергия, [Дж·м-²]; d — средний диаметр частиц; θ — угол разориентации между матрицей и частицей; A = 0.45 — постоянная; $T \approx Gb^2/2$ — натяжение линии дислокации.

При таких условиях сдвиг частицы не приводит к образованию парных дислокаций или дислокаций несоответствия на границе раздела матрица/частица и работа сдвига будет идентична энергии новой межфазной границы. Увеличение объемной доли выделений, уменьшение их среднего диаметра и расстояния между ними повышает критическое напряжение сдвига и сопротивление ползучести, что часто реализуется в дисперсионно-упрочненных алюминиевых сплавах путем закалки с последующим старением. Поскольку межфазная энергия для когерентных выделений обычно находится в диапазоне 0,01–0,1 Дж м⁻², а их объемная доля редко превышает 0,15

расчетные значения критического напряжения сдвига составляют менее 5 МПа. Поэтому оценкой межфазного упрочнения для сплавов с когерентными выделениями обычно пренебрегают. Кроме того, при высоких температурах и относительно невысоких напряжениях поля упругих напряжений на границе раздела когерентных фаз препятствуют сдвигу выделений, что делает другие механизмы взаимодействия дислокация-частица более предпочтительными [94, 98, 99].

1.4.4 Упрочнение за счет когерентности выделений

Образующиеся при распаде пересыщенного твердого раствора наноразмерные выделения второй фазы, как правило, когерентны с матричной фазой. Если параметры ячейки кристаллической решетки когерентной частицы отличаются от соответствующих параметров матрицы, то возникают поля упругих (когерентных) напряжений. Поля когерентных напряжений вокруг выделений, связанные с деформациями несоответствия решетки, взаимодействуют с полем упругих напряжений дислокации, вызывая увеличение предела текучести. Критическое напряжение сдвига для рассматриваемого механизма определяется как [98, 99]:

$$\sigma_{\kappa} = M \cdot \chi \cdot (\varepsilon \cdot G)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{r \cdot f \cdot b}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{7}$$

где $\chi = 2,6$ – константа; ε – параметр несоответствия решетки

Параметр несоответствия решетки (мисфит) рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \left| \frac{a_{\rm B} - a_{\rm M}}{a_{\rm M}} \right| \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot G \cdot (1 - 2 \cdot \mu_{\rm B})}{G_{\rm B} \cdot (1 + \mu_{\rm B})} \right) \tag{8}$$

где $a_{\rm B}$ и $a_{\rm M}$ – параметры решетки выделения и матрицы, [нм]; G и $G_{\rm B}$ – модуль сдвига матрицы и выделения, [ГПа]; $\mu_{\rm B}$ – коэффициент Пуассона выделения.

По мере диффузионного роста когерентных выделений поля упругих напряжений возрастают, что выражается в увеличении предела текучести. Однако, при достижении выделениями некоторого критического размера, когда энергия когерентных напряжений становится значительно выше энергии межфазных границ, несоответствие параметров решеток фаз может компенсироваться дислокациями несоответствия. Это приводит к образованию полукогерентных границ,

способствующих уменьшению свободной энергии системы. В результате наблюдается уменьшение условного предела текучести сплава [107].

1.4.5 Упрочнение за счет рассогласованности модулей

Дополнительный вклад в упрочнение дисперсионно-твердеющих сплавов обусловлен изменением энергии натяжения линии дислокации, когда скользящая дислокация переходит из матрицы в выделение с другим значением модуля сдвига. Кроме того, при перерезании выделений линия дислокации может изгибаться, что приводит к увеличению ее длины и энергии полей упругих напряжений [100]. Существует ряд теоретических подходов, предложенных разными исследователями. Например, модель Рассела-Брауна использовалась в недавних исследованиях [108, 109] для расчета изменения критического напряжения сдвига, вызванного выделениями Си и NiAl в сталях. Этот подход требует оценки среднего расстояния между частицами *L*, которая может вносить значительную (до 50 % согласно Расселу и Брауну) ошибку [110]. Напротив, подход Меландера-Перссона [111], который использовался для оценки напряжений сдвига в упрочненных алюминием сплавах [112, 113], не требует определения *L* согласно следующему выражению [100]:

$$\sigma_{G} = 0.0055 \cdot M \cdot (\Delta G)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{f}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{r}{b}\right)^{\frac{3m}{2}-1}$$

$$\tag{9}$$

где m = 0.85 – константа; ΔG – разница модулей сдвига между выделением и матрицей.

В случае незначительной разницы в модулях сдвига между матрицей и выделениями рассматриваемым механизмом упрочнения пренебрегают. Необходимо отметить, что упрочнение за счет когерентных деформаций и рассогласованности модулей, а также межфазное упрочнение обычно рассматривается в качестве дополнительных механизмов упрочнения сплава [98].

1.4.6 Упрочнения за счет образования дефекта упаковки

В ГЦК сплавах полные дислокации диссоциируют на две частичные дислокации Шокли с величиной векторов Бюргерса меньше параметра решетки, что в случае скольжения по плотноупакованной плоскости (111) будет соответствовать реакции [102]:

$$a/2[1\ 0\ \overline{1}] \rightarrow a/6[2\ \overline{1}\ \overline{1}] + a/6[1\ 1\ \overline{2}]$$

Такая реакция является энергетически выгодной, поскольку сумма значений энергии упругой деформации для пары частичных дислокаций меньше значения энергии деформации полной дислокации. При этом в плоскости скольжения между парными дислокациями Шокли формируются дефекты упаковки (ДУ) с избыточной энергией относительно нормальной решетки. Энергия дефекта упаковки удерживает частичные дислокации на некотором равновесном расстоянии, не давая им разойтись под действием сил отталкивания. В этом случае пластическая деформация сплавов определяется скоростью скольжения парных дислокаций с дефектом упаковки [94, 102, 114].

Когда энергия дефекта упаковки для выделения и матричной фазы различаются, ширина разделения частичных дислокаций (дефекта упаковки) будет отличаться в матрице и частице, что приведет к увеличению сопротивления пластическому течению. Критическое напряжение сдвига для данного механизма упрочнения определяют как [94]:

$$\sigma_{\text{xy}} = \Delta \gamma_{\text{xy}}^{3/2} \cdot \left(\frac{3\pi^2 \cdot f \cdot r}{32T \cdot b^2}\right)^{1/2} \tag{10}$$

где $\Delta \gamma_{ду}$ – разница в энергии дефекта упаковки матрицы и частицы, [Дж·м-2].

Согласно данной теории, критические напряжение сдвига увеличивается с увеличением разницы в энергиях дефекта упаковки матрица/выделение и объемной доли выделений. Следует отметить, что уравнение (10) справедливо при выполнении условия $2r < \omega$, где ω – ширина дефекта упаковки в матрице. Ширина области расщепления дислокаций зависит от энергии дефекта упаковки. Высокие значения энергии дефекта упаковки обеспечивают действие различных механизмов и систем скольжения дислокаций.

1.4.7 Упрочнение порядка

Упрочнение порядка происходит, когда матричные дислокации сдвигают структурноупорядоченные выделения, создавая антифазную границу (АФГ) на плоскости скольжения в выделениях упрочняющей фазы. Антифазная граница представляет собой области кристаллической решетки с нарушенным порядком атомов в упорядоченных интерметаллидных фазах. Энергия АФГ на единицу площади в плоскости скольжения представляет собой силу на единицу длины, противодействующую дислокации, сдвигающей выделение [94, 99, 102, 115, 116].

Наиболее важным типом сплавов, упрочненных выделениями с упорядоченной структурой, являются никелевые суперсплавы, упрочненные γ '-фазой (Ni₃Al). В суперсплавах дислокации

обычно перемещаются парами, причем вторая дислокация восстанавливает идеальный порядок на плоскости скольжения в γ '-фазе, нарушенный первой дислокацией. Деформация ползучести в Ni₃Alфазе происходит путем скольжения сверхдислокаций, состоящих из двух частичных дислокаций Шокли (a/6[211] и a/6[121]) и АФГ между ними, что является наиболее энергетически выгодной конфигурацией. Процесс сдвига упорядоченного γ ' выделения показан на рисунке 11. Вначале две полных дислокации a/2<110> взаимодействуют с образованием дислокации a/2[112] в неупорядоченной никелевой матрице, которая затем диссоциирует на две частичные дислокации Шокли по реакции [102, 115, 116]:

$$a/2[011] + a/2[\overline{1}01] \rightarrow a/2[\overline{1}12] \rightarrow a/3[\overline{1}12] + a/6[\overline{1}12]$$

Ведущая частичная дислокация Шокли $a/3[\overline{1}12]$ сдвигает упрочняющую фазу на плоскости скольжения (111), оставляя внутренний дефект упаковки сверхструктуры, а замыкающая дислокация $a/6[\overline{1}12]$ остается на границе раздела матрица-выделение. Следующая матричная дислокация $a/2[\overline{1}12]$, диссоциируя на частичные, инициирует переход $a/6[\overline{1}12]$ дислокации и внутреннего дефекта упаковки в γ '-фазу. В результате образуется антифазная граница между $a/6[\overline{1}12]$ дислокациями внутри γ '-фазы и внешний дефект упаковки сверхструктуры между второй $a/6[\overline{1}12]$ дислокацией и $a/3[\overline{1}12]$ дислокации, оставшейся на границе раздела фаз [116].

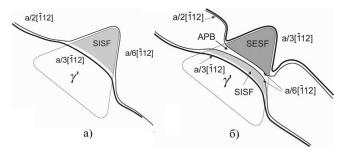


Рисунок 11 — Иллюстрация механизма сдвига γ'-фазы сверхструктурной дислокацией во время деформации ползучести [116]

Поскольку прирост критического напряжения сдвига в случае парных (сверхструктурных) дислокаций не отличается в значительной степени от такового для полной дислокации, зачастую принимают упрощенные модели взаимодействия частица-дислокация. С учетом силы отталкивания двух параллельных частичных дислокаций Шокли, критическое напряжение сдвига по Фриделю определяется как [116]:

$$\sigma_{A\Phi\Gamma} = \frac{2 \cdot M \cdot T}{b \cdot r} \cdot \sqrt{\frac{f}{\pi \cdot \omega_1}} \left(\frac{\gamma_{A\Phi\Gamma} \cdot \omega_2 \cdot r}{T} \right)^{\frac{3}{2}} \tag{11}$$

где $\gamma_{A\Phi\Gamma}$ — энергия антифазной границы, [Дж·м-²]; $\omega_1=0.75$ и $\omega_2=0.82$ — безразмерные константы.

Иногда, вместо энергии АФГ используют значения близкой по величине межфазной энергии. При расчете критического напряжения сдвига для механизма упрочнения порядка часто используют упрощенную формулу, дающую адекватные значение [94]:

$$\sigma_{A\Phi\Gamma} = \frac{\gamma_{A\Phi\Gamma}}{b} \cdot \left(\frac{3 \cdot \pi \cdot \gamma_{A\Phi\Gamma} \cdot f \cdot r}{32 \cdot T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{12}$$

При постоянной объемной доли упрочняющих выделений критическое напряжение сдвига, согласно приведенным зависимостям, возрастает с ростом среднего размера выделений. Когда система скольжения дислокаций в матричной фазе не соответствует системе скольжения в упрочняющих выделениях, сдвиг частицы становится возможен в том случае, если поле упругих напряжений, созданное накоплением дислокаций на границе раздела фаз, активирует новую систему скольжения в решетке выделения [102].

1.5 Способы получения порошков из сплавов на основе NiAl

Получение высоколегированных NiAl- сплавов классическими металлургическими методами зачастую приводит к формированию грубой дендритной структуры, дефектам роста и неоднородности химического и фазового составов по объему слитка вследствие ликвационных явлений [17, 55, 60, 87, 88, 117]. Последующие операции термической обработки позволяют существенно гомогенизировать состав сплава, однако грубая крупнозернистая структура негативно отражается на механических свойствах материала, в частности, существенно снижает их пластичность и ударную вязкость. Кроме того, крупные (>20 мкм) зерна NiAl, несмотря на увеличение общей прочности и пластичности сплавов при легировании, сохраняют восприимчивость к зарождению и распространению микротрещин под воздействием напряжений. Поэтому лезвийная обработка литых деталей приводит к неизбежным локальным разрушениям в виде микротрещин [1, 118].

Устранить указанные недостатки можно путем применения ГИП и аддитивных производственных технологий, таких селективного лазерного сплавления (СЛС) и селективное электронно-лучевое сплавление (СЭЛС), которые позволяют получать изделия, не требующие операций точения [119-123]. Вышеперечисленные технологии в качестве исходного материала используют сферические порошки металлов и сплавов, от качества которых во многом зависят конечные свойства изделий и стабильность производственного процесса. К порошку предъявляют следующие требования: сферическая форма частиц (>90%); высокие показатели текучести и насыпной плотности; содержание кислорода менее 0,2 масс. %; отсутствие сателлитов и газовой пористости; однородный химический состав. В отличие от метода ГИП, в аддитивных технологиях СЛС и СЭЛС используют порошки строго регламентированного гранулометрического состава: 10-50 мкм для СЛС и 45-105 мкм для СЭЛС [124-127].

В настоящее время сферические порошки из NiAl- сплавов получают по трем основным технологиям: газовая атомизация; центробежное плазменное распыление вращающегося электрода и плазменная сфероидизация, что обусловлено требованиями к исходным материалам для ГИП и аддитивных машин [122, 128-135]. Данные технологии относятся к методом быстрой кристаллизации расплава со скорость охлаждения в диапазоне 10⁵-10⁷ К/с. Основными эффектами быстрой кристаллизации являются уменьшение размера зерна, повышение однородности и растворимости в твердом состоянии. В этих методах сферический порошок получается благодаря приобретению каплями расплава сферической формы под действием сил поверхностного натяжения, которая сохраняется благодаря высокой скорости кристаллизации [129, 136, 137].

1.5.1 Распыление расплавов (газовая атомизация)

Распыление расплава инертным газом с использованием установок вакуумного индукционного плавления широко применяют для получения сферических порошков как элементных металлов, так и высоколегированных жаропрочных сплавов [129, 133-135]. Все технологические операции процесса распыления расплава проводят в инертной среде (вакуум и аргон), тем самым поддерживая высокую чистоту производимого порошка. Приготовление расплава осуществляют методом ВИП исходных компонентов (слитки элементных металлов или заготовки требуемого состава) при остаточном давлении в вакуумной плавильной камере порядка 10⁻⁵ Па или в среде аргона (~3·10⁵Па) высокой чистоты. Во время ВИП происходит гомогенизация и рафинирование расплава от газовых примесей, ухудшающих эксплуатационные свойства сплавов. Температура плавления в газовых атомайзерах компании ALD Vacuum Technologies GmbH

(Германия) достигает 1900 °С, что позволяет производить широкий спектр порошков, в том числе тугоплавких металлов и сплавов. Применяют поворотные тигли, так и тигли с донным сливом. Плавление осуществляют в керамических или графитовых тиглях с донным сливом или поворотного типа. Готовый расплав через металлоприемник подают в форсуночный узел с индукционным обогревом сопла. Высокоскоростной (~200 м/с) поток аргона, выходящий из сопла, создает локальные зоны разряжения и сжатия, вытягивая расплав в зону нормального давления, где происходит диспергирование (взрыв) сжатой струи расплава проникшим внутрь газом. Образующиеся капли расплава кристаллизуются во время свободного падения через камеру сбора, заполненную аргоном. Скорости охлаждения распыленного инертным газом порошка достигают 10^5 °С/с, а расчетное время затвердевания составляет 0,1 с. [129, 133, 138, 139]. Порошок имеет сферическую форму частиц с широким распределением по размерам, как правило, в диапазоне 10-200 мкм и содержит сателлиты. Параметры распыления (расход газа/расплава) могут быть скорректированы с учетом требуемых характеристик порошка. Основные преимущества – химическая однородность продуктов и высокие текучесть и насыпная плотность [129, 133].

Газовую атомизацию применяют для производства интерметаллических порошков с температурой плавления ниже 1700 °C в том числе: Fe₃Al, NiAl, Ni₃Al, NiAl₃ и TiAl. Структура и фазовый состав порошков при прочих равных зависят от скорости охлаждения, что отражается зависимостью от размера частиц. В структуре порошков могут наблюдаться поры из-за захваченного газа или усадки во время затвердевания [129]. Распыленный порошок NiAl марки NI706011 со средним размером частиц 45 мкм при номинальном диаметре 150 мкм производит компания Goodfellow Company (Англия).

Сферический порошок сплава 33Ni-33Al-31Cr-2,8Mo-0,2Hf (ат. %) фракции 8 – 22 мкм при среднем размером частиц 17 мкм был получен методом распыления расплава аргоном с последующей ситовой классификации [134]. Морфология и структура порошка приведены на рисунке 12. Порошок имеет сферическую форму и содержит сателлиты на поверхности крупных частиц. Порошок обладает однородной эвтектической структурой. Размер эвтектических ячеек составлял 2-5 мкм. В эвтектических ячейках ламели фазы NiAl (размер <1 мкм) и Cr(Mo) демонстрировали упорядоченную радиальную структуру, где ламели растут из центра к периферии дендритного кристалла. Распыленный порошок сплава NiAl-28Cr-6Mo-0,1Dy-0,01Be (ат. %) имеющий аналогичные характеристики был получен в работе [135].

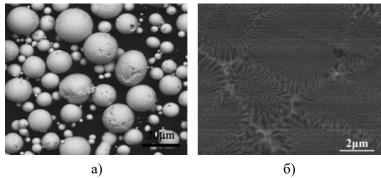


Рисунок 12 – (a) Морфология и (б) микроструктура распыленного порошка из сплава NiAl-Cr(Mo, Hf) [134]

В работе [122] порошок сплава 42Ni-51Al-3Cr-4Mo (ат. %), полученный методом распыления расплава аргоном, успешно применили в технологии селективного лазерного сплавления для получения образцов компактного материала. Морфология и распределение частиц по размерам приведены на рисунке 13. Частицы порошка имели околосферическую форму и содержали небольшое количество сателлитов. Средний размер частиц был равен 20 мкм. Содержание кислорода в порошке не превышало 0,007 масс. %.

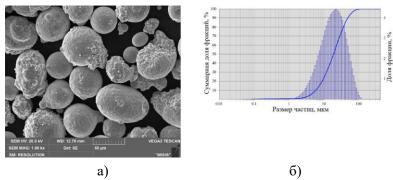


Рисунок 13 – (a) Морфология и (б) гранулометрический состав распыленного порошка системы NiAl-Cr(Mo) [122]

1.5.2 Плазменное центробежное распыление

В настоящее время в РФ широкое промышленное применение получила технология плазменного центробежного распыления электрода в среде инертных газов (Ar, He) по которой получают высококачественные сферические порошки сталей, никелевых, хромистых, титановых и жаропрочных сплавов. Кроме того, данную технологию успешно применяют в экспериментальном производстве порошков NiAl- сплавов [129, 131-133].

Литые электроды, изготавливаемые из того материала, который требуется перевести в порошкообразное состояние, представляют собой прутковые цилиндрические заготовки диаметром 55-80 мм и длиной 400-700 мм [129, 131].

В процессе ПЦР на оплавляемом потоком термической плазмы торце электрода, вращающегося с частотой до 50 000 мин⁻¹, образуется тороидальный валик расплава толщиной 10-30 мкм, удерживаемый вблизи края электрода силами поверхностного натяжения. По мере накопления расплава в валике, когда действующая на него центробежная сила превысит силы поверхностного натяжения, происходит отрыв отдельных капель расплава и их кристаллизация в атмосфере инертного газа. Скорости охлаждения капель расплава в среде аргона за счет конвекции и излучения достигают порядка 10^6 °C/c, благодаря чему, сохраняется их сферическая форма, обусловленная действием сил поверхностного натяжения при их падении [129, 131-133, 138].

Отличительной особенностью и преимуществом метода ПЦР по сравнению с технологиями газовой атомизации является полное исключение контакта расплава с тиглем, что обеспечивает отсутствие керамических включений в получаемых порошках. Порошок характеризуется высокой химической однородностью и чистотой по примесям, идеальной сферической формой частиц и отсутствием сателлитов.

Распределение частиц ПЦР- порошков по размерам, как правило, находится в интервале 50-400 мкм и при прочих равных зависит от частоты вращения электрода. С увеличением линейной скорости отрыва капель расплава от торца электрода возрастает выход мелкой фракции. Ожидаемый размер частиц можно оценить по уравнению [140]:

$$d_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{12 \cdot Q \cdot \sigma_{\mathbf{p}}}{\omega \cdot d_{\mathbf{g}} \cdot \gamma_{\mathbf{p}}}} \tag{13}$$

где ω – угловая скорость электрода; $\sigma_{\rm P}$ – поверхностное натяжение; $\gamma_{\rm P}$ – плотность расплава; $d_{\rm S}$ – диаметр электрода; $Q\approx 1$ – постоянная.

В работе [131] предложена технология получения сферического порошка из сплава NiAl-(3,5-4)Co-(3,5-4)Cr-(0,8-1)Hf, включающая в себя изготовление электродов и их плазменное центробежное распыление. Электроды изготавливали методом ГИП из МЛ- порошка требуемого состава. МЛ элементных порошков (Ni, Al, Co, Cr и Hf) с размером частиц 40-100 мкм проводили в планетарной центробежной мельнице и аттриторе. Время обработки смеси составляло 720 мин. Затем, методом ГИП МЛ- порошков при 1250-1300 °C и времени 3 часа (давление не указано) были изготовлены электроды. Распыление электродов проводили на установке УЦР-9И (ПАО «Электромеханика», Россия) при частоте вращения ~27·10³ мин⁻¹. По данным исследований получен сферический порошок с размером частиц в диапазоне 20-200 мкм. Выход фракции 20-100 мкм составил около 41 %. Порошок преимущественно имел сферическую форму, низкий уровень

пористости, сателлиты отсутствовали. В зависимости от размера частицы имели равноосную или дендритную структуру зерен по причине разных скоростей охлаждения. На основании проведенных исследований авторы сделали вывод, что полученные сферические порошки могут использоваться как в классической технологии ГИП, так и в аддитивных технологиях.

Сферический порошок сплава CompoNiAl-M5-3 состава NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf также был получен по технологии плазменного центробежного распыления электрода на установке УЦР-9И [132]. Электроды диаметром 60 мм и длиной 550 мм получали по технологии, подробно описанной в работе [91]. Распыление электродов проводилось в смеси инертных газов Ar и He, взятых в соотношении 1:9. Сферический порошок фракции 40-160 мкм из общей массы продукта распыления выделяли методом ситовой классификации. Морфология и микроструктура распыленного порошка приведены на рисунке 14. Полученный методом ПЦР порошок из NiAl-сплава характеризовался идеальной сферической формой, отсутствием сателлитов и крупных пор, выходящих на поверхность. Квантиль распределения D50 составляла 115 мкм при среднем размере частиц ~120 мкм. Насыпная плотность порошка — 3,8 г/см³, угол естественного откоса 19,6°. Порошок имел однородную дендритную микроструктуру. Размер дендритов NiAl составлял 2-4 мкм и зависел от скорости охлаждения частиц сферического порошка и, следовательно, от размера частиц. Пористость сферических частиц менее 0,3 % об, причем диаметр пор менее 0,5 мкм. По границам дендритов выделялись непрерывные прослойки (Cr) толщиной 350-500 нм, в которых выделись дисперсные частицы (Hf) размером менее 100 нм.

Полученный сферический порошок авторы рекомендуют использовать в технологиях: СЭЛС и ГИП, а также для жаростойких покрытий методами наплавки.

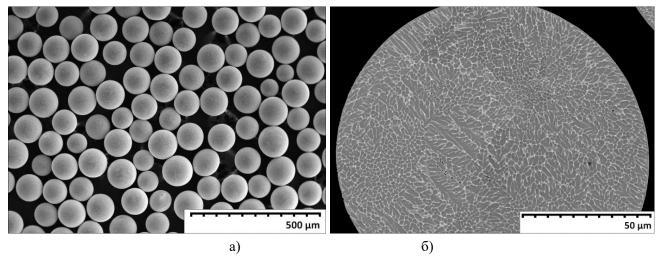


Рисунок 14 – (а) Морфология и (б) микроструктура сферического порошка [132]

1.5.3 Плазменная сфероидизация порошков

Активно развивающееся аддитивное производство изделий сложной геометрии и одновременно низкая эффективность технологий распыления расплава (газовая и центробежная атомизация) при производстве порошков дисперсностью 10-50 мкм обуславливают потребность промышленности в разработке альтернативных методов получения мелкодисперсных узкофракционных сферических порошков [139, 141, 142].

Особый интерес представляет метод сфероидизации порошков с неправильной формой частиц путем их оплавления в потоке термической плазмы. Данный метод является эффективным дополнением технологических схем классических методов производства металлических порошков, особенно на основе тугоплавких материалов [137, 141-144]. Спектр промышленно выпускаемых сферических порошков, производимых с использованием метода плазменной сфероидизации, весьма широк: тугоплавкие металлы и их соединения (Мо, W, Ta, WC), алюминиевые, титановые и никелевые сплавы (Inconel 625, 718, Ti64, AlSi(7-10)Mg) и многие другие [145-148]. Технология успешно применяется в экспериментальной производстве интерметаллических порошков на основе Ni3Al, TiAl, NiAl и FeAl [149-150].

Большинство промышленных установок плазменной сфероидизации построены на базе электродуговых (ЭД) или высокочастотных (ВЧ) плазматронов [144-153]. В качестве плазмообразующего газа используют смесь аргона с водородом. Водород повышает энтальпию потока плазмы и обеспечивает рафинирование порошков по кислороду за счет восстановления оксидов. Порошок подается в плазму транспортирующим газом (аргоном) с помощью гравиметрических дозаторов. Вводимые в поток термической плазмы частицы поглощают тепловую энергию в результате чего происходит их плавление. Фронт плавления распространяется внутрь. В зависимости от размера частицы и энтальпии плазмы может происходит их оплавление или полный переплав. Переплав частиц является предпочтительным, так как позволяет устранить внутренние дефекты, гомогенизировать и измельчить структуру. Переплавленные частицы (капли расплава) приобретают сферическую форму из-за действия сил поверхностного натяжения. При выходе капель расплава из плазы происходит их кристаллизация со скоростями охлаждения порядка 107 °С/с, достигаемыми во время свободного падения через реакционную камеру, заполненную аргоном. Сфероидизированный порошок поступает в специальный сборник в нижней части реактора [149-150, 154].

При сфероидизации порошков с широким гранулометрическим составов мелкие частицы, обычно субмикронных размеров, испаряются при полном переплаве основной фракции и конденсируются на поверхности крупных частиц. В результате порошок покрывает слой

наноразмерных частиц. Наличие таких частиц приводит к уменьшению текучести порошка и окислению при контакте с воздухом. С целью минимизации испарения и увеличения степени сфероидизации применяют классификацию порошков с выделением узкой фракции, например, 10-50 мкм. Тем не менее, избежать полного испарения материала невозможно и для удаления окисленных наночастиц применяют ультразвуковую очистку в жидкости с последующей вакуумной сушкой [137, 149-151, 154].

Степень сфероидизации и технологические свойства порошка в значительной степени определяются такими параметрами процесса, как энтальпия плазмы и удельные энергозатраты на единицу массы обрабатываемого порошка. Увеличение мощности на плазматроне повышает энтальпию плазменной струи (температуру) и долю сферических частиц при постоянном расходе порошка. При постоянной энтальпии потока плазмы увеличение расхода порошка снижает температуру ионизированного газа, что приводит к уменьшению доли сферических частиц и ухудшению свойств порошка. Увеличение скорости потока плазмы при прочих равных оказывает аналогичное влияние на свойства порошка, так как уменьшается время обработки частиц [149-151].

В работах [149, 151] исследовалась возможность получения сферических порошков на основе интерметаллидных соединений NiAl и FeAl обработки МЛ- порошков в потоке термической плазмы. Порошки NiAl и FeAl были получены с использованием ЭД плазменного реактора с номинальной мощностью 40 кВт производства компании Ion Arc machines Pvt. Ltd. (Индия). МЛ осуществляли путем высокоэнергетической обработки элементных порошков в ПЦМ. Морфология МЛ- порошков показана на рисунке 15(a, б). Размер частиц NiAl и FeAl составлял менее 120 и 20 мкм, соответственно. Плазменную сфероидизация NiAl- порошка проводили при мощности дуги на плазматроне 10, 15 и 20 кВт при расходе плазмообразующего газа (смесь Ar и N_2) и порошка – 15 и 20 л/мин и 7 и 14 г/мин, соответственно. В ходе исследований морфологии сфероидизированных порошков авторами было установлено, что максимальна доля сферических частиц достигается при мощности дуги – 20 кВт и расходе плазмообразующего газа – 15 л/мин. Морфология NiAl- порошка показана на рисунке 15(в). Частицы NiAl- порошка имели сферическую форму и содержали конденсированные наночастицы Al_2O_3 поверхности, что требовало ультразвуковой очистки порошка. Морфология порошка FeAl, полученного при мощности плазматрона – 15,3 кВТ, расходе плазмообразующего газа и порошка -8 л/мин и 14 г/мин, показана на рисунке $15(\Gamma)$. Порошок характеризовался сферической формой частиц с распределением 30-70 нм.

Таким образом, авторы данных работ показали возможность получения узкофракционных сферических микро- и нанопорошков методом плазменной сфероидизации при правильном подборе распределения частиц по размерам в исходных порошках.

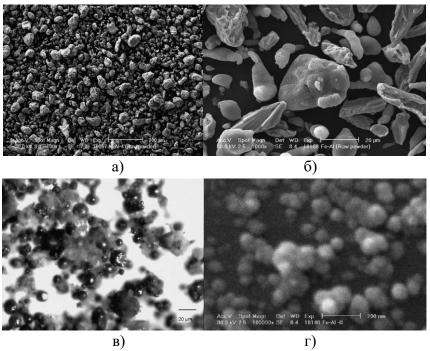


Рисунок 15 – Порошки (а, в) NiAl и (б, г) FeAl до и после плазменной сфероидизации [149, 151]

Процесс получения сферического порошка жаропрочного титанового интерметаллического сплава состава Ti-22Al-25Nb-0,3Mo-1Zr-0,3Si-0,2Hf-0,4Ta (ат.%) с применением методов МЛ и плазменной сфероидизации был исследован в работе [150]. Элементные порошки (Ti, Al, Nb, Mo, Zr, Si, Hf и Ta) чистотой 99,9 % механически легировали в ПЦМ Fritsch Pulverisette 4 при центробежном ускорении 22g и времени обработки 12 часов. МЛ-порошок имел широкое распределение частиц по размерам: D10 = 2 мкм, D50 = 181,8 мкм и D90 = 431,4 мкм. Поэтому перед обработкой в потоке плазмы порошок просеивали через сито с размером ячеек 125 мкм. Затем порошок сфероидизировали на установке Tekna TEK-15 с индуктивно связанной плазмой при мощности ВЧ- плазматрона 15 кВт. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь Ar-He. Скорость подачи порошка составляла 15 г/мин. В результате был получен сферический порошок на основе TiAl (рисунок 16) характеризующийся высокой степенью сфероидизации, структурной и химической однородностью. После плазменной обработки распределение частиц по размерам стало уже: D10 = 24,4 мкм, D50 = 63,2 мкм и D90 = 98,7 мкм. Авторы предлагают использовать полученный порошок в технологиях СЛС и прямого лазерного выращивания. Однако, в зависимости от используемой аддитивной технологии требуется дополнительная классификация порошка.

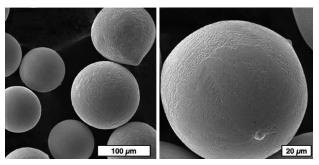


Рисунок 16 — СЭМ-изображения частиц порошка Ti-22Al-25Nb-0,3Mo-1Zr-0.3Si-0,2Hf-0,4Ta после плазменной сфероидизации [150]

Результаты анализа литературных источников [136-154] свидетельствуют о том, что наиболее эффективным способом получения сферических порошков интерметаллидных сплавов крупностью менее 50 мкм с выходом годного близким к 100 % является технология сфероидизации порошков в потоке термической плазмы.

1.5.4 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Технологию плазменной сфероидизации применяют для улучшения технологических свойств порошков путем изменения неправильной формы частиц на сферическую. Поэтому необходимо предварительно получить NiAl- порошок. Существуют два наиболее распространенных способа получение интерметаллидных порошков с размером частиц менее 50 мкм – МЛ элементных порошков и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [149-151, 155-159].

Второй способ является более предпочтительным, так как позволяет синтезировать химически однородные соединения и сплавы при высокой энергоэффективности и низкой стоимости продукта. Реакцию горения в формовках из экзотермической смеси элементных порошков инициируют по двум различным режимам: тепловой взрыв (горение начинается при нагреве всего объема формовки до температуры горения) и послойное горение, когда реакция начинается при локальном нагреве поверхности формовки [160, 161]. Не зависимо от выбранного режима горения применяют предварительной механическое активирование (МА) порошковой смеси реагентов в ПЦМ при центробежном ускорении 22-150g для усиления кинетики реакции [157–163]. Время МА смесей обычно варьируется в интервале 10-30 мин. Кроме того, МА позволяет снизить температуру начала реакции и повысить тепловыделение, тем самым делая возможным синтез сплавов из низкоэкзотермичных смесей. Затем МА-порошки формуют в цилиндрических пресс-формах при давлении, дающем пористость формовки порядка 40 % для отвода газообразных продуктов реакции [164].

Послойный синтез сплавов осуществляют в водохлаждаемых СВС- реакторах постоянного в инертной среде аргона для предотвращения окисления продуктов при их разогреве при интенсивном тепловыделении. Максимальная температура синтеза NiAl- сплавов в результате теплового эффекта реакции может превышать 1540 °C [164]. Реакцию горения в порошковых формовках инициируют путем пропускания электрического тока через вольфрамовую проволоку, закрепленную на поверхности «химической печки» (высокоэкзотермичная смесь) реакция горения которой сопровождается тепловым эффектом, достаточным для инициирования горения в формовках с образованием NiAl- сплава. Горение протекает в тонком слое смеси реагентов и распространяется по объему формовки благодаря теплопередаче от горячих продуктов к "не нагретым" исходным веществам [164]. Напротив, в методе теплового взрыва инициирование реакции происходит во всем объеме материала, так как формовку из реагентов помещают в муфельную или трубчатую печь, разогретую до температуры (<1200 °C) начала горения [155-158]. Рабочая зона печи также заполняется инертным газом. В работах [156, 164] было продемонстрированно, что движущей силой самораспространяющегося высокотемпературного синтеза NiAl является растворение частиц никеля в расплаве алюминия. При этом тугоплавкие легирующие элементы (Cr, Mo, Hf) не участвуют в образование соединений по экзотермическим реакциям и, следовательно, снижают тепловой эффект реакции. По завершению процесса СВС получают пористые спеки сплава требуемого состава, которые затем измельчают до состояния порошка и классифицируют на фракции. Химическая однородность СВС- порошков зависит от масштаба гетерогенности МА- смеси реагентов [164-166].

В работах [155-161] показана возможность получения композиционных сплавов на основе NiAl с низким содержанием нежелательных примесей. Синтез композита NiAl-WC из MA- смеси элементных порошков (Ni, Al, W и C) с размером частиц компонентов менее 50 мкм был успешно реализован в работе [157] методом теплового взрыва. Формовки MA- смеси реагентов помещали в печь нагретую до 900 °C. В результате был получен гомогенный NiAl-сплав с дисперсной упрочняющей фазой WC, равномерно распределенной в матрице. Авторы работы [156] синтезировали NiAl по аналогичной схеме. Отличительной особенностью являлось реализация теплового взрыва путем предварительного индукционного нагрева до начала реакции с использованием специализированного реактора в токе аргона, что предотвращает окисление продуктов реакции. Полученный спек имел достаточно высокую плотность и высокую однородность. По сравнению с обычными способами производства NiAl, такими как литье и порошковая металлургия, методы СВС являются быстрыми и эффективными при получении NiAl- сплавов в виде компактов или порошков [155-166].

1.6 Аддитивные производственные технологии получения изделий сложной геометрии

Существуют две основные технологии аддитивного производства металлических изделий: селективное лазерное сплавление и селективное электронно-лучевое сплавление. По стандарту ISO/ASTM52900-15 данные методы относят к категории Powder Bed Fusion (синтез на подложке), объединяющей системы, в которых тепловая энергия лазера или электронного луча избирательно сплавляет области порошкового слоя. Термин СЛС является коммерческим и используется применительно к аддитивным машинам. Тогда как, процесс построения изделий – лазерный синтез на подложке [119, 139, 167-169].

Наиболее широкое промышленное применение получили СЛС- машины. Это обусловлено рядом существенных преимуществ над методом СЭЛС, а именно:

- 1. Возможность построения изделий с внутренними тонкостенными элементами (каналы охлаждения с сечением <1 мм, теплообменники) благодаря сплавлению очень тонких (10-50 мкм) слоев порошка и небольших (<80 мкм) диаметров лазерного пятна.
- 2. Высокая точность изготовления изделий и относительно низкая шероховатость поверхности, в связи с чем не требуется фрезерование для достижения требуемых допусков.
- 3. Открытые параметры, предлагаемые производителями, дают возможность разработки процесса для новых материалов.
- 4. Оставшийся после производства порошок может быть использован снова после простой операции просева через сита.

В аддитивных машинах СЭЛС при минимальном диаметре пятна 140 мкм используются порошки крупностью 45-105 мкм, что и определяет относительно низкую точность процесса и высокую шероховатость поверхности. СЭЛС- изделия, как правило, подвергают фрезерованию на ЧПУ станках для довода до требуемых допусков. Кроме того, порошковый слой перед селективным сплавлением полностью спекается для поддержки детали. Поэтому неиспользованный порошок требует обработки (дробление, термическая обработка в вакуумной печи или восстановительной атмосфере) перед его повторным использованием. При использовании титанового сплава ВТ6 наблюдается испарение легких элементов из-за высокого давления их паров в высоком вакууме, что может ухудшать свойства деталей [139, 168, 169].

На основании проведенного анализа аддитивных производственных процессов использование СЭЛС было решено исключить, поэтому дальше будет рассматриваться процесс лазерного синтеза на подложке.

1.6.1 Селективное лазерное сплавление

Аддитивные машины, работающие по технологии СЛС, применяют для построения изделий заданными геометрией и конечными свойствами путем послойного избирательного сплавления частиц лазерным лучом в соответствие с разработанной трехмерной моделью в формате STL, содержащей технологические параметры процесса. Для СЛС- систем номинальная мощность лазера варьируется в интервале 200 — 1000 Вт, размер лазерного пятна составляет 35-100 мкм. Используют порошки крупностью 10-50 мкм при толщине наносимого слоя 20-50 мкм. Эти параметры обуславливают высокую точность построения деталей.

Схема установки лазерного сплавления приведена на рисунке 17. Фокусировка и управление движением пятна лазерного луча на поверхности порошкового слоя в направлениях X-Y осуществляется с помощью системы линз и сканирующего зеркала. Лазер нагревает слой порошка посредством поглощения фотонов. После построения первого сечения детали платформа опускается вниз на заданную толщину слоя, рекоатер наносит новый слой порошка из питателя, полностью покрывая поверхность детали, и процесс лазерного сканирования повторяется. Процесс лазерного синтеза проводят в инертной среде аргона или азота, что необходимо для предотвращения потенциального воспламенения мелкодисперсного порошка и окисления металлов и сплавов. По завершению процесса построения, деталь охлаждают до комнатной температуры в рабочей камере установки и извлекают. Готовую деталь отправляют на пескоструйную или дробеструйную обработку для удаления спекшихся частиц и повышение качества поверхности. В некоторых случаях требуется полировка для доведения детали до нужного класса чистоты поверхности [139, 168, 169].

В зависимости от свойств сплавляемого материала может потребоваться цикл термообработки конечного изделия при температуре $(0,4-0,6)T_{\rm пл}$ для снятия внутренних напряжений, которые накапливаются из-за локального быстрого плавления и охлаждения порошка при его сплавлении с предыдущим сечением детали. Большинство СЛС- систем имеют возможность нагревать опорную плиту до 200-500 °C во время построения, что снижает накопление внутренних напряжений и позволяет использовать плохо свариваемые материалы, подверженные накоплению внутренних напряжений в микроструктуре. Однако нагрев опорной плиты не позволяет полностью устранить внутренние напряжения, поэтому операция термообработки обязательна. Только после термообработки деталь направляют на операцию удаления поддержек и, если необходимо, фрезерование. Структуры поддержки являются обязательным элементом при лазерном сплавлении в порошковом слое, позволяющим предотвратить деформацию детали вследствие термических деформаций из-за высоких внутренних напряжений [139, 168-170].

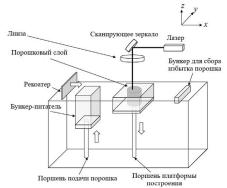


Рисунок 17 – Схема СЛС- установки [168]

Для каждого типа материала или сплава необходимо создавать новый набор параметров аддитивной машины для оптимизации производства деталей с заданными свойствами. Параметры процесса лазерного синтеза включают стратегию сканирования (траектория и последовательность, по которой лазер сплавляет порошок), интервал сканирования, скорость сканирования и мощность лазерного луча. Параметры могут быть дополнительно оптимизированы для конкретной геометрии, толщины стенок, требуемой шероховатости поверхности, пористости [119, 139, 167-170].

1.6.2 Влияние параметров СЛС на микроструктуру, остаточные напряжения и свойства консолидированных материалов

Конечные свойства деталей и технологическая эффективность производства определяются соотношением между параметрами процесса лазерного синтеза при использовании конкретного порошка. В связи со сложностью учета влияния всех параметров лазерного синтеза на свойства деталей предварительную оптимизацию процесса принято выполнять с учетом объемной плотности энергии лазера, *VED*, [Дж/мм³], которую можно рассчитать, как [122, 139, 167, 171, 172]:

$$VED = \frac{P}{v \cdot h \cdot t \cdot d} \tag{14}$$

где P — мощность лазера [Bт], v — скорость сканирования [мм/с], h — интервал сканирования, [мм], t — толщина порошкового слоя [мм], d — диаметр лазерного луча [мм].

Использование уравнения (14) позволяет учесть переменные параметры и тем самым ускорить процесс оптимизации. После нахождения оптимального значения *VED*, при котором достигаются наилучшие свойства, проводят дополнительную корректировку соотношения

параметров P/v и стратегии сканирования. Стратегия сканирования влияет на уровень остаточных напряжений и текстуру зерен, поэтому также является чрезвычайно важным параметром синтеза, требующем отдельной оптимизации. Выбор режима в первую очередь основывается на определении параметров синтеза, при которых достигается наименьший уровень остаточной пористости близкий к нулю, что во многом будет определять конечные свойства изделия [173-175].

Влияние параметров лазерного синтеза и последующего отжига на структуру и свойства сплава Cr₂₁Fe₂₁Co₂₃Ni₃₅ (ат. %) исследовали в работе [176]. Исходный материал: распыленный аргоном сферический порошок фракции 20-65 мкм при $d_{cp} = 38$ мкм. Процесс синтеза цилиндрических образцов диаметром 5 мм и высотой 20 мм проводили на установке TruPrint 1000 (Trumpf, Германия). Мощность лазера и скорость сканирования варьировали в диапазоне 60–150 Вт и 100–1500 мм/с, соответственно. Влияние параметров на пористость и твердость оценивали через *VED* (рисунок 18a). Увеличение VED от 100 до 160 Дж/мм³ снижает пористость с 1 % до менее 0,5 %. Минимальная пористость достигалась при $VED = 250 \, \text{Дж/мм}^3$ и составляла $0.09 \, \%$. При увеличении энергии с $480 \, \text{до}$ 1500 Дж/мм³ наблюдалось увеличение пористости до 11,8 %. Такая зависимость является характерной для сталей, титановых, магниевых, никелевых и др. сплавов [173, 177-179]. Установленную зависимость авторы объясняют особенностями теплового воздействия на ванну расплава и подтверждают структурным анализом (рисунок 18б). Поры неправильной формы при низкой VED можно объяснить небольшой плавильной ванной, недостаточной для полного переплава порошка. С другой стороны, высокая VED приводит к нарушению стабильности ванны расплава (закипанию) и захвату молекул аргона в результате образуются сферические газовые поры при кристаллизации. Пористость также оказывает влияние на твердость материала. Оптимальное сочетание твердости и пористости получил при P = 150 Вт и v = 600 мм/с, что соответствовало VED = 250 Дж/мм³.

Образцы, полученные по оптимальному режиму, имели характерную микроструктуру и кристаллографическую текстуру зерен (рисунок 19). Наблюдался преимущественный рост столбчатых зерен вдоль оси z в результате теплообмена. Текстура зерен наблюдалась вдоль направлений <001> и <011> в направлении построения. Доля малоугловых границ составляла более 70 %, что указывало на напряжения в материале из-за высокой скорости охлаждения ~10⁷ °С/с, создаваемой тепловым градиентом. Бимодальная структура наблюдалась в обоих сечениях. Дисперсия размера зерен имела пики 23 и 52 мкм в х-у сечении, 49 и 90 мкм в направлении оси z. Анизотропия структуры в сплавах при лазерном синтезе образуется в результате теплового градиента и характерна для сталей и никелевых суперсплавов с ГЦК структурой. Анизотропия влияет на свойства компакта, например, предел текучести на растяжение в продольном направлении ниже, чем в поперечном [180].

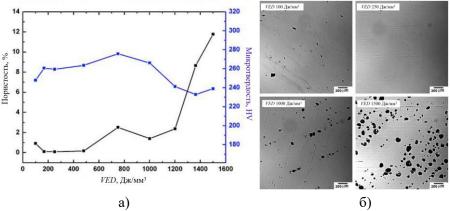


Рисунок 18 – Влияние *VED* на (а) пористость, твердости и (б) структуру синтезированных образцов из сплава $Cr_{21}Fe_{21}Co_{23}Ni_{35}$ [176]

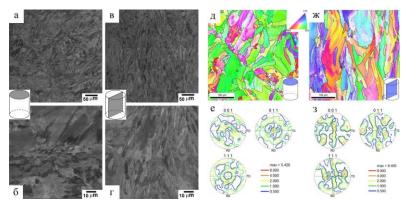


Рисунок 19 — Микроструктура и кристаллографическая текстура зерен синтезированных образцов из сплава $Cr_{21}Fe_{21}Co_{23}Ni_{35}$ [176]

По результатам испытания на растяжение синтезированный сплав имел: $\sigma_{\rm B} = 691$ МПа, $\sigma_{0.2} = 600$ МПа и $\varepsilon = 38$ %. Предел текучести к примерно в два раза выше, чем у горячекатаного сплава [181], и в три раза выше, чем у литого сплава [182]. В диапазоне температур 25-300 °C предел текучести синтезированного сплава был на 300 МПа выше, чем у горячекатаного материала при каждой точке испытаний. Авторы объясняют этот эффект высокими внутренними напряжениями в материале. Отжиг при 750 °C снизил предел текучести на ~100 МПа и повысил пластичность за счет релаксации внутренних напряжений.

В работе [183] было установлено аналогичное влияние *VED* на остаточную пористость и механические свойства синтезированных образцов из распыленного порошка Inconel 718. Особенностью являлся эпитаксиальный рост столбчатых кристаллов в направлении построения через несколько слоев (ванн расплава) из-за температурного градиента. При этом наблюдалось изменение направления роста кристаллов между треками и границами ванн расплава. В ходе испытаний на растяжение синтезированных образцов авторы установили, что по причине анизотропии структуры направление нагружения оказывает решающее влияние на механические свойства аддитивных

материалов. Лучшее сочетание механических свойств достигается в случае приложения нагрузки вдоль направления роста столбчатых кристаллов.

Понимание влияния стратегии сканирования на характеристики СЛС- деталей является чрезвычайно важно при работе с плохо свариваемыми материалами, склонными к накоплению остаточных напряжений. Влияние стратегии сканирования на пористость и остаточные напряжения было рассмотрено в работе [174] на примере построения образцов (30х30х10 мм) из порошка ВТ6. Схема исследованных стратегий сканирования приведена на рисунке 20. При стратегии S1 пористость образцов составляла 0,3 %, тогда как использование S1 снизило пористость до 0,1 %. Авторы объясняют уменьшение пористости за счет увеличения длины вектора при повороте на 90° и, следовательно, уменьшению остаточного теплового эффекта от предыдущих векторов сканирования. Снижение температуры из-за увеличения длины вектора сканирования также сообщалось в работе [175]. При использовании стратегии S3 увеличение площади сегмента уменьшает пористость по тем же причинам. Изменение стратегии S4 на S5 также уменьшает пористость. Стратегия S5 относительно S3 понижает пористость, однако, длинна векторов не изменяется. Данный эффект может быть обусловлен более равномерным переплавом порошкового слоя. Оценка остаточных напряжений в зависимости от стратегии сканирования дала следующие результаты: S1-110 МПа; S2-107 МПа; S3-278 МПа; S4-313 МПа и S5-224 МПа. При использовании стратегии S3 (90° шахматная) уменьшение длины вектора с 5 до 2 мм снизило остаточные напряжения с 278 до 173 МПа.

Таким образом, авторы установили, что наименьшие остаточные напряжения достигаются при стратегии двунаправленного сканирования с поворотом на 90°. Однако, данную стратеги можно применять для построения образцов квадратного сечения. При построении длинномерных изделий наиболее эффективной считается стратегия – 90° шахматная доска, так как, уменьшает продольные напряжения, приводящие к деформации (изгибу) детали [184-186].

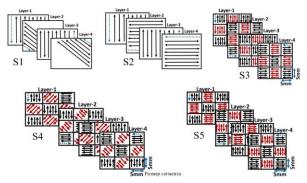


Рисунок 20 — Схема стратегий сканирования: S1, S2 — двунаправленное с поворотом на 45° и 90°; S3 — 90° шахматная доска; S4, S5 — 90° шахматная доска с поворотом на 45° и 90° внутри сегментов [174]

1.6.3 Анизотропия структуры и свойств СЛС- изделий

Формирование кристаллографической текстуры при эпитаксиальном росте кристаллов в направлении теплоотвода (вдоль оси z), характерное для процесса лазерного синтеза на подложке, приводит к анизотропии механических свойств деталей [180]. Поэтому оценка анизотропной структуры и деформационного поведения при растяжении для СЛС- деталей из жаропрочных сплавов необходима для определения условий эксплуатации. Анизотропия механических свойств СЛС- образцов из сплава Inconel 718 была подробна исследована в работе [187]. Для оценки влияния текстуры на свойства сплава были построены продольные (плоскость z-x) и поперечные (плоскость у-х) образцы под растяжение. Эпитаксиальный рост столбчатых кристаллов у- фазы демонстрирует карта кристаллографической ориентации зерен в вертикальном (плоскость z-x) и горизонтальном (плоскость y-x) сечениях образцов из Inconel 718 (Рисунок 21). Аналогичный рост зерен также наблюдался в работах [173, 180, 183, 188]. Авторы [180, 183, 188] отмечают, что в процессе лазерного сплавления порошкового слоя происходит дополнительная гомогенизация сплава, измельчение структуры и преимущественное ориентирование фаз вдоль оси z по причине высокого градиента теплообмена. Высокодисперсные упрочняющие выделения γ' - Ni₃(Al, Ti) и γ'' -Ni₃Nb равномерно распределяются вдоль границ зёрен у- фазы (рисунок 21 в, г), что обеспечивало повышение сопротивления деформациям.

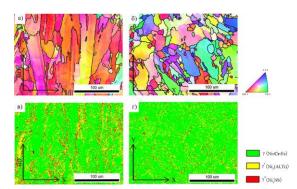


Рисунок 21 — Кристаллографическая текстура роста кристаллов и распределение упрочняющих фаз γ '- Ni₃(Al, Ti) и γ "-Ni₃Nb в сечениях: (a, в) z-х и (б, г) y-х [187]

Кристаллографическая текстура эпитаксиального роста зерен для никелевых суперсплавов типа Inconel 718 наблюдается вдоль направлений <100> ГЦК кристалла, параллельных направлению построения (ось z), что показано в [188, 189].

Многочисленные результаты механических испытаний на растяжение СЛС- образцов из Inconel 718 [173, 180, 183] демонстрирую значительное влияние ориентации образцов (направления

построения) на механические свойства. Например, авторы [187] показали, что продольные СЛС-образцы имеют более низкую прочность и сопротивление деформациям при растяжении ($\sigma_B = 1101 \, \mathrm{M\Pi a}$, $\sigma_{0,2} = 710 \, \mathrm{M\Pi a}$), но более высокое удлинение ($\varepsilon = 24,5 \, \%$), чем поперечные ($\sigma_B = 1167 \, \mathrm{M\Pi a}$, $\sigma_{0,2} = 850 \, \mathrm{M\Pi a}$ и $\varepsilon = 21,5 \, \%$) из-за текстуры зерен. Анизотропия прочности и пластичности объясняется <100> текстурой столбчатых зерен, обуславливающую особенности распределения остаточных напряжений и скоплений дислокаций в поперечном и продольном сечениях. При нагружении образца в поперечном сечении (у-х) плотность дислокация значительно выше из-за существенно меньшего размера сечения столбчатых зерен (протяженность границ зерен больше), что стимулирует рост прочности и образование микротрещин вдоль границ зерен. В результате наблюдается снижение пластичности в поперечных образцах.

Устранение анизотропии свойств является необходимой технологической задачей для возможности эксплуатации СЛС- деталей из жаропрочных сплавов. В работе [188] было рассмотрено влияние постобработки СЛС- образцов из Inconel 718 методами ГИП и отжига на текстуру зерен и анизотропию свойств. Цилиндрические образцы отжигали при 982 °C в течение 0,5 ч в вакууме для релаксации остаточных напряжений. Затем подвергали ГИП при 1163 °C и давлении 100 МПа в течение 4 ч в аргоне. Авторами отмечено рекристаллизация зерен и перекристаллизация избыточных упрочняющих фаз через твердый раствор с выделением в у- матрице преимущественно когерентных сферических или кубоидных наночастиц у'-Ni3(Al, Ti) и у"-Ni3Nb. Испытания на растяжение продольных (z-x) и поперечных (y-x) образцов после операций постобработки (ГИП + отжиг) показали существенное снижение уровня анизотропии механических свойств благодаря описанным структурным изменениям. Предел прочности, условный предел текучести и степень пластической деформации составили: 1140МПа, 850 МПа и 28 % – при нагружении вдоль оси z против 1200 МПа, 890 МПа и 28 % –при нагружении вдоль оси z, соответственно.

Таким образом, из анализа источников информации [180-189] показана необходимость применения постобработки СЛС- деталей методами ГИП и отжига с целью снятия напряжений и устранения анизотропии механических свойств при одновременном повышении их основных показателей.

1.7 Выводы по литературному обзору и постановка задач диссертационной работы

Проведенный анализ научно-технической литературы позволяет сделать вывод, что интерметаллическое соединения NiAl представляет наибольший промышленный интерес при создания нового класса легких жаропрочных сплавов для различных технических применений, в

частности для теплонагруженных деталей паровых и газовых турбин с целью повышения их тепловой эффективности и уменьшения удельного веса. Показано, что промышленное применение NiAl ограничено его высокой хрупкостью при нормальных условиях и низким сопротивлением ползучести выше 500 °C.

Анализ способов повышения термомеханических и технологических свойств поликристаллического NiAl, а также механизмов упрочнения жаропрочных сплавов при деформации ползучести, показал целесообразность применения интегрального подхода, основанного на комплексном легировании в сочетании с технологиями производства, обеспечивающими создание химически однородного мелкозернистого сплава, в котором будут реализованы механизмы твердорастворного и дисперсионного упрочнения хрупкой матрицы посредством выделения избыточной вязкой фазы типа Cr(Mo/Co) и наноразмерных частиц высокотемпературных интерметаллических соединений Гейслера и Лавеса.

В качестве основного объекта исследований настоящей диссертационной работы выбран иерархически-структурированный сплав CompoNiAl-M5-3 состава NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf (ат. %), обладающий высоким потенциалом для улучшения эксплуатационных свойств в интервале 25 – 900 °C путем оптимизации микроструктуры. Кроме того, низкое содержание легирующих элементов и относительно высокая пластичность в литом состоянии (~8 %) делают выбранный сплав перспективным кандидатом для промышленного применения в аддитивном производстве ответственных деталей сложной геометрии.

Рассмотрено влияние производственных технологий на однородность структуры и механические свойства высоколегированных NiAl-сплавов, что позволило определить направление исследований и способы получения выбранного сплава CompoNiAl-M5-3. Литейные технологии зачастую приводят к формированию грубой дендритной структуры, дефектам роста и ликвации, значительно снижая пластичность и ударную вязкость, делая материал восприимчивым к зарождению и распространению микротрещин под воздействием напряжений. Это исключает применение фрезерной обработки литых деталей из NiAl- сплавов для соблюдения требуемых допусков. Осуществить технологический прорыв в промышленном освоении жаропрочных NiAl-сплавов для нужд энергетики и авиационной технике позволят современные аддитивные технологии синтеза на подложке и ГИП сферических порошков в формообразующей оснастке.

Поэтому разработка технологий получения сферических порошков из перспективных NiAlсплавов и передовых производственных технологий послойного синтеза изделий сложной геометрии является крайне актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит реализовать промышленный потенциал интерметаллидных жаропрочных материалов для теплонагруженных элементов турбин.

По результатам обзора возможностей современных аддитивных производственных процессов синтеза на подложке для выполнения настоящего проекта решено использовать технологию селективного лазерного сплавления порошков, обладающую рядом определяющих преимуществ, в том числе высокая точность построения тонких элементов конструкций и полное исключение операции фрезерования. Кроме того, синтезированные материалы обладают мелкозернистой структурой и высокой химической однородностью, благодаря быстрой кристаллизации расплава, что положительно влияет на свойства материала.

Показано, что мощность лазера и скорость сканирования оказывают значительное влияние на структуру и свойства компактного материала и требуют оптимизации при использовании новых порошков или внесении изменений в геометрию детали.

Особенностью процесса лазерного синтеза является кристаллографическая текстура и эпитаксиальный рост кристаллов вдоль оси z по причине высокого температурного градиента, что обуславливает анизотропию механических свойств в разных сечениях. Показан положительный эффект применения операций отжига и ГИП на стабилизацию структуры и устранение анизотропии прочности и пластичности в СЛС- деталях из жаропрочных сплавов.

Обзор технологий получения порошков из NiAl-сплавов для аддитивного производства позволил определить, что наиболее эффективным способом получения сферических порошков дисперсностью 20-45 мкм, применяемых в процессе лазерного синтеза на подложке, является сфероидизация порошков в потоке термической плазмы. Поэтому данная технология выбрана в настоящей работе.

Основываясь на сделанном анализе работ по получению порошков NiAl и особенностях плазменной сфероидизации для производства порошков из сплава CompoNiAl-M5-3 выбран метод СВС, который в сочетании с механическим активированием многокомпонентной порошковой смеси позволяет синтезировать химически однородные композиты при высокой энергоэффективности и сравнительно низкой себестоимости продукта.

Учитывая особенности процесса лазерного синтеза на подложке и технологические приемы повышения эксплуатационных свойств NiAl, предложена универсальная технологическая цепочка производства интерметаллидных сферических порошков, в том числе отобранных составов, включающая в себя: (1) элементный синтез (МА СВС) с получением пористых спеков; (2) измельчение спеков до состояния порошка; (3) выделение целевой фракции 20-45 мкм методом

воздушной классификации; (4) сфероидизация порошка в потоке термической плазмы и (5) ультразвуковая обработка порошка в кавитационном режиме с последующей вакуумной сушкой.

Основными преимуществами данной технологической цепочки являются химическая однородность, мелкозернистая структура и высокая степень сфероидизации узкофракционных (20-45 мкм) порошков с выходом годного до 100 %. Кроме того, универсальность технологии позволяет получать сферические порошки из микро- и высоколегированных NiAl- сплавов различного гранулометрического состава, в том числе субмикронные для аддитивных и МІМ технологий.

Для промышленной апробации предложенной технологии необходимо выполнение следующих научно-технических задач:

- исследование влияния режимов MA на масштаб гетерогенности многокомпонентной реакционной смеси порошков из расчета образования сплава CompoNiAl-M5-3 и на химическую однородность продуктов CBC.
- отработка режимов механического измельчения продуктов синтеза и воздушной классификации, обеспечивающих получение химически однородного микропорошка заданного состава и дисперсностью 20-45 мкм.
 - изучение микроструктуры, состава и технологических свойств СВС-порошка;
- разработка оптимальных параметров процесса сфероидизации синтезированного узкофракционного порошка в потоке термической плазмы для его последующего применения в технологии СЛС. Исследование состава, структуры и свойств порошка.

В работе также использована вторая технология получения двух типов сферических порошков дисперсностью менее 180 мкм (интерметаллидных из сплава CompoNiAl-M5-3 и композиционных с пластичной (Fe, Ni)Al матрицей) с помощью плазменного центробежного распыления электродов в стальной оболочке (Патент РФ № 2644702). Данный способ выбран, как один из перспективных для получения высококачественных сферических порошков из оксидного сырья, применяемых в производстве деталей с помощью горячего изостатического прессования. Технологический цикл производства порошков включает следующие основные операции: (1) центробежное СВС- литье полуфабрикатов из оксидного сырья; (2) вакуумно-индукционный переплав СВС- полуфабриката с последующей отливкой длинномерных электродов со стальной оболочкой; (3) плазменное центробежное распыление электродов; (4) магнитная сепарация и классификация распыленных порошков с выделением целевой фракции. Основными преимуществами использования СВС- литья для получения полуфабрикатов является высокая химическая однородность продуктов синтеза, благодаря чему не требуется многократный переплав для гомогенизации состава электродов, а также использование оксидного сырья, что снижает себестоимость сферических порошков.

Для разработки рекомендаций по температурно-силовым условиям возможной эксплуатации деталей из сферических порошков жаропрочных сплавов, полученных по предложенным технологиям, необходимо проведение комплексных исследований, включающих в себя:

- изучение влияния параметров процессов ГИП сферических порошков на микроструктуру и механические свойства компактных материалов;
 - исследование эволюции микроструктуры сплавов на всех технологических этапах;
- in-situ исследования методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и дифракции электронов процессов нуклеации упрочняющих фаз и эволюции структуры при нагреве исследуемых материалов;
- исследование влияния термической обработки на структуру и деформационное поведение сплавов при испытаниях на высокотемпературную ползучесть. Экспериментально-расчетная оценка действующих механизмов деформации и рабочих температур эксплуатации сплавов. Разработка практических рекомендаций по применению порошков в технологии ГИП.

Заключительным этапом работы являлась разработка технологических параметров процесса лазерного синтеза моделей роторной лопатки турбины высокого давления при использовании сфероидизированных порошков жаропрочного интерметаллидного сплава, реализация которого потребует выполнения ряда научно-технических задач:

- исследование влияния параметров процесса СЛС на остаточную пористость, шероховатость поверхности и микроструктуру компактного материала. Получение моделей роторной лопатки турбины высокого давления и анализ внутренних дефектов;
- изучение влияние параметров процесса ГИП и термической обработки на микроструктуру и термомеханические свойства СЛС- материала. Оценка доминирующего механизма пластического течения и рабочей температуры изделий. Выдача рекомендаций по применению в технологии СЛС узкофракционного (20-45 мкм) сферического порошка сплава CompoNiAl-M5-3.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основным объектом исследований настоящей работы являлся жаропрочный иерархическиструктурированный сплав CompoNiAl-M5-3, как перспективный материал для использования в аддитивной технологии лазерного синтеза теплонагруженных деталей турбинных установок. Химический состав сплава приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Химический состав выбранного сплава, ат. %.

Сплав	Элемент					
	Ni	Al	Cr	Co	Hf	
CompoNiAl-M5-3	41,4±0,60	40,5±0,14	12,0±0,11	5,9±0,09	$0,2\pm0,02$	

2.1 Исходные материалы

В зависимости от технологии получения сферических порошков в качестве исходных материалов использовали промышленно выпускаемые в Российской Федерации высокочистые порошки никеля, хрома и кобальта либо их оксиды, порошки алюминия и гафния. Характеристики исходных компонентов для приготовления реакционных смесей указаны в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики исходных компонентов

Марка порошка	Элемент	ГОСТ / ТУ	Размер частиц, мкм	Химический состав, %				
Основные компоненты								
ПНК-УТЗ	Ni	ГОСТ 9722-97	<20	99,90				
ПА-4	Al	ГОСТ 6058-73	<140	98,00				
ПМ-ЭРХ-0	Cr	ТУ 14-22-164-2002	56-160	99,99				
ПК-1у	Co	ГОСТ 9721-79	1,2–1,5	99,70				
ГФМ-2	Hf	ТУ 48-4-176-85 (97)	<30	99,90				
ОСЧ 8-2	NiO	ТУ 6-09-02-439-87	< 40	99,90				
ЧДА	Cr2O3	ТУ 6-09-4272-84	< 20	99,30				
ЧДА	Co3O4	ГОСТ 4467-79	< 10	99,90				
ГФИ-1	Hf	ТУ 48-4-502-88	-	99,90				
Функциональные добавки								
КА, сорт высший	Na ₃ AlF ₆	ГОСТ 10561-80	-	-				
25A	Al_2O_3	ГОСТ 28818-90	16-50	99,67				

2.2 Центробежное СВС- литье

Процесс СВС- литья проводили в цилиндрическом графитовом тигле диаметром 80 мм с использованием центробежной СВС- установки радиального типа (рисунке 22).



Рисунок 22 – Внешний вид центробежной СВС- установки радиального типа

МА реакционной смеси реагентов для синтеза сплава CompoNiAl-M5-3 проводили в полупромышленной ПЦМ «Активатор-4М» («Активатор», Россия). Доля компонентов реакционной смеси указана в таблице 9. Смесь готовили в стальных барабанах объемом 1 л. В качестве размольных тел использовали стальные шары диаметром 2-8 мм. Отношение масс размольных тел к материалу — 10:1. Смешивание проводили при значение центробежного ускорения — 150g в течение 20 мин.

Таблица 9 – Состав реакционной смеси, масс. %

Сплав	Основной компонент				Функциональная добавка		
	NiO	Al	Cr ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Hf	Al_2O_3	Na ₃ AlF ₆
CompoNiAl-M5-3	54,62	17,28	14,58	7,71	0,71	4,66	0,44

Предварительно подготовленную реакционную смесь загружали в графитовый тигель, покрытый с внутренней стороны защитным слоем корунда. Реакцию горения смеси инициировали путем пропускания тока через вольфрамовую спираль в момент достижения центробежного ускорения 50g. Скорость горения смеси достигала 1,6 см/с при температуре горения порядка 2300 °C. В процессе синтеза происходило образование расплава с последующим гравитационным разделением основного продукта (сплав заданного состава) и шлака (оксиды) под воздействием центробежной силы [90].

Поверхность СВС- полуфабрикатов массой 300-400 г каждый была покрыта тонким слоем шлака, который удаляли путем механической обработки на шлифовальном кругу. На выходе получали гомогенные по составу и структуре слитки сплава CompoNiAl-M5-3.

2.3 Выплавка электродов

Электроды из жаропрочного сплава СотроNiAl-M5-3 были получены путем переплава СВС-полуфабрикатов общей массой 12 кг в вакуумной индукционной печи ВИПИ-5-18 (ВакЭТО, Россия). Плавку осуществляли в переклазовом тигле при температуре 1700-1750 °С в защитной среде аргона (ВЧ 99,995 %) при давлении $0.9 \cdot 10^5$ Па. Расплав разливали в предварительно нагретую до 700 °С трубу из стали марки Ст3 с внутренним диаметром 90 мм и толщиной стенки 5 мм, установленную в графитовой изложнице. Стальная оболочка предназначена для обеспечения роста прочности электродов из интерметаллидного сплава и предотвращения их разрушения в процессе ЦПР при частоте более 15000 мин⁻¹. Слиток охлаждали до комнатной температуры вместе с печью в течении 5-7 часов. После электроды подвергали чистовому точению твердосплавными резцами марки ВК6ОМ с глубиной резания 0,5 мм.

В результате были получены электроды в стальной оболочке длинной 380 ± 50 мм и диаметром 55 ± 5 мм (рисунке 23) для их последующего плазменного центробежного распыления на сферические порошки.

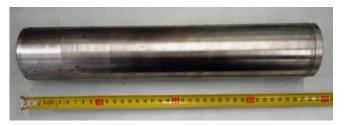


Рисунок 23 – Внешний вид электрода в стальной оболочке

2.4 Плазменное центробежное распыление

Изготовленные электроды подвергали процессу ПЦР на сферические порошки в среде аргона при частоте вращения 17000 мин⁻¹ на установке УЦРТ-6 (рисунок 24а) производства компании «Электромеханика», Россия. Во время ПЦР электродов поддерживалась постоянная мощность плазматрона равная 75 кВ.

В процессе ПЦР на оплавляемом потоком плазмы торце электрода формируются две области отрыва капель (рисунок 246). В первой области, отстоящей от края электрода на расстоянии толщины стенки оболочки, происходит отрыв капель расплава состава CompoNiAl-M5-3. Во второй

области, совпадающей с краем электрода – смешивание расплава материала оболочки с расплавом на основе алюминида никеля, отрыв капель и их кристаллизация в атмосфере инертного газа.

Таким образом, происходит получение в один цикл центробежной атомизации двух типов сферических порошков: композиционных состава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ и интерметаллидных из сплава CompoNiAl-M5-3 [91, 190].

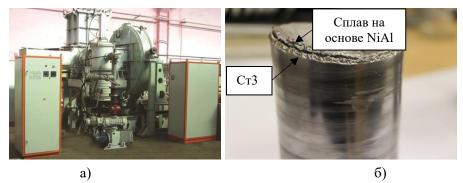


Рисунок 24 – Установка плазменного центробежного распыления УЦРТ-6 (а) и огарок электрода (б)

2.5 Магнитная сепарация и классификация распыленных порошков

Разделение сферических порошков проводили методом магнитной сепарации на лабораторном сепараторе непрерывного действия марки СМС (ООО "Электрозаряд-Нанотехнологии", Россия), поскольку магнитные свойства стальной оболочки наследовались композиционными порошками.

Сферические порошки, прошедшие операцию магнитной сепарации, классифицировали методом ситового анализа с использованием вибросита ВА 200N (CISA, Испания). Просев осуществляли через набор стандартных сит диаметром 200 мм и размером ячеек латунной сетки 0,18; 0,16; 0,1 и 0,04 мм в соответствие с методикой, описанной в ГОСТ 18318-94.

2.6 Механическое активирование компонентов реакционной смеси

Параметрические исследования процесса МА реакционной смеси реагентов проводили с использованием ПЦМ марок Pulverisette 5/2 (Fritsch, Германия), МПП-1 (Техника и технология дезинтеграции, Россия) и Активатор-4М (Активатор, Россия) и шаровой валковой мельницы (ШВМ) марки «WiseMix SBML», показанных на рисунке 25. Состав реакционной смеси для СВС сплава СотроNiAl-M5-3 из элементных порошков указан в таблице 10.



Рисунок 25 – ПЦМ марок МПП-1 (a); Pulverisette 5/2 (б) и Активатор-4М (в) и ШВМ «WiseMix SBML» (г)

Таблица 10 – Состав реакционной смеси из элементных порошков, масс. %.

Сплав	Ni	Al	Cr	Co	Hf
CompoNiAl-M5-3	53,83	23,71	13,71	7,77	0,98

Режимы механического активирования реакционной смеси указаны в таблице 11. Масса реакционной смеси для каждого режима смешивания составляла 200 г. Исходные компоненты взвешивали на лабораторных весах ВЛТЭ-500 (ГОСМЕТР, Россия) с точностью 0,01 г и последовательно загружали в стальные барабаны. В качестве размольных тел использовали стальные шары диаметром 4-10 мм. Отличительной особенностью МА в ПЦМ «Активатор-4М» и ШВМ являлось применение аргона в качестве инертной среды, предотвращающего окисление исходных компонентов (Al, Cr и Hf), обладающих высоким сродством к кислороду.

Таблица 11 – Режимы механического активирования реакционной смеси

Мельница	№ режима	Время МА, мин	Центробежное ускорение	Отношение масс размольных тел к материалу	Среда	
THIM AMELIA	1	3	20		воздух	
ПЦМ «МПП-1»	2	9	28			
ПЦМ	3	15	22	10:1		
«Pulverisette 5/2»	4	30	22	10:1		
МЦМ	5	9	150		Аргон,	
«Активатор-4М»	6	12	150		0,4 МПа	
Приготовление реакционной смеси с использованием ШВМ «WiseMix SBML»						
ШВМ	7	480	перекатывание	6:1	Apron	
ШВМ + ПЦМ	8	Смешивание реагентов по режиму №7 с предварительным МА порошков Сr и Hf по режиму №6			Аргон, 0,4 МПа	

Экспериментальные исследования по получения гомогенной реакционной смеси в ШВМ проводили с целью повышения технологической эффективности производства сферических порошков. Согласно режиму №7, исходные компоненты последовательно загружают в стальной барабан, закрывают крышкой, вакуумируют и затем заполняют аргоном до давления 0,4 МПа.

Коэффициент заполнения барабанов (φ) — 0,45. Смешивание компонентов проводили по режиму перекатывания [140] для их измельчения и более равномерного распределения в объеме смеси.

По режиму №8 предварительно проводят МА смеси порошков хрома и гафния (Cr:Hf = 14:1 по массе) в ПЦМ Активатор-4М для увеличения их удельной поверхности. Однако вместо аргона использовали размольную жидкость – гексан в количестве 10 % от массы материала.

Пробы порошковых смесей отбирали по методу квартования (ГОСТ 23148-98) с использованием калибровочной воронки с отверстием диаметром 12 мм, пластины размером 200×200×1 мм и крестовины с взаимно перпендикулярными ребрами, выполненных из неокисляющегося и немагнитного материала. Для отбора пробы порцию полученного порошка (массой не менее 100 г) насыпают на чистую горизонтальную плиту конусом через воронку, затем конус уплотняют пластиной до 1/4 его высоты, и разделяют на четыре равные части крестовиной. Для получения пробы отбирают порошок из двух противоположных секторов крестовины, смешивают и взвешивают необходимую массу.

2.7 Формование реакционной смеси

Формование МА- реакционных смесей проводили по методу холодного прессования в стальной цилиндрической пресс-форме на гидравлическом прессе ДА-1532Б. Давление прессования и время выдержки под давлением подбирались в зависимости от массы навески и геометрических размеров пресс-формы, таким образом, чтобы обеспечить получение формовки с пористостью ~40 %. Указанный уровень пористости гарантирует высокую проницаемость среды для отвода газообразных продуктов реакции горения. Для экспериментальных исследований использовали пресс-форму с внутренним диаметром 35 мм. Масса навески составила 70±1 г. Давление формования – 30 МПа, время выдержки под нагрузкой – 30 с. При наработке партии СВС- порошка из сплава СотроNiAl-M5-3 для последующей сфероидизации, реакционную смесь, полученную по оптимальному режиму МА, формовали в пресс-форме с внутренним диаметром 78 мм. Масса навески – 720 г, давление формования – 50 МПа, время выдержки под давлением – 30 с.

2.8 СВС из элементов

Синтез сплава CompoNiAl-M5-3 из MA- реакционных смесей проводили методом послойного горения в лабораторном CBC- реакторе (рисунок 26а) и промышленном (рисунок 26б) марки CBC-30 (ИСМАН, Россия) с объемом реакционной камеры 30 литров. Лабораторный реактор

использовали для синтеза исследовательских образцов массой $\sim 70 \, \text{г}$. Последовательность технологических операций не зависит от размера реактора.

Вначале осуществляют сборку садки. Для этого формовки (5 штук) из реакционной смеси массой 70 или 720 г каждая устанавливают вертикально в графитовый тигель так, чтобы они были расположены соосно. Затем сверху формовок устанавливают «химическую печь», предназначенную для инициирования реакции горения реагентов. «Химическая печь» представляет собой брикет из высокоэкзотермической смеси порошков аморфного бора и титана, взятых в стехиометрическом соотношении на TiB₂. Во избежание химического взаимодействия между поджигающей смесью и образцом прокладывают перфорированную графитовую бумагу толщиной 0,2 мм.



Рисунок 26 – Лабораторный реактор (а) и промышленный реактор марки СВС-30 (б)

Графитовый тигель с размещенными в нем брикетами устанавливается в рабочую камеру СВС- реактора и подводят к поверхности «химической печки» вольфрамовую спираль, предназначенную для инициирования реакции горения поджигающей смеси при пропускании через нее электрического тока. Для более плотного контакта спираль присыпают стехиометрической смесью исходных порошковых компонентов TiB₂.

После того как садка собрана камеру герметизируют, вакуумируют и наполняют аргоном до давления 3×10^5 Па. Затем пропусканием электрического тока через вольфрамовую спираль инициируется реакция горения. Окончание процесса горения контролируется по показаниям манометра, регистрирующего стабилизацию давления в реакционной камере.

Охлаждение пористых спеков происходит в водоохлаждаемой камере CBC- реактора в течение 1-1,5 часов после окончания процесса синтеза. Затем рабочую камеру заполняют воздухом до атмосферного давления, реактор открывают и извлекают тигель с пористыми спеками состава CompoNiAl-M5-3.

Перед измельчением поверхность спеков зачищают от графитовой бумаги и шлака на точильно-шлифовального станка марки ТШ-332A.

2.9 Измельчение спеков

Дробление спеков осуществляют с помощью щековой дробилки VEB LKS5 (Schwermaschinenbau, Германия). Пористые спеки загружают в щековую дробилку сверху. Размер щели выходного отверстия регулируют таким образом, чтобы размер частиц измельченного материала на выходе был менее 1 мм.

Далее измельченный материал методом ситовой классификации с использованием вибросита ВА 200N (CISA, Испания) разделяют на фракции: -40, -120+40; -500+120 и +500 мкм. Порошок фракции -40 мкм отправляют на воздушную классификацию. Остальной порошок дополнительно измельчают в ПЦМ «Активатор -4М» для увеличения выхода целевой фракции. При размоле используются стальные шары диаметром 6-10 мм. Соотношение массы измельчаемого материала к массе размольных тел составляет 1:6. Загрузка в один барабан составляла 400 граммов, время размола – 40 с. На указанную массу материала вводили 50 мл гексана. Скорость вращения барабанов и диска задавалась в зависимости от крупности измельчаемого материала, что позволяет уменьшить содержания частиц размером менее 10 мкм, снижающих текучесть порошка целевой фракции.

Для фракции +500 мкм скорость вращения диска составляла 640 об/мин, барабанов – 960 об/мин. Фракцию -500+120 мкм измельчали при 560 об/мин диска и 840 об/мин барабанов. Для фракции -120+40 мкм: диск – 480 об/мин; барабаны – 720 об/мин. После измельченный порошок классифицируют на две фракции -40 и +40 мкм. Фракцию +40 измельчают повторно по режиму: скорость вращения диска – 480 об/мин; барабанов – 720 об/мин.

Полученный порошок фракции -40 мкм (размер ячеек сита) отправляют на дальнейшую воздушную классификацию для выделения порошка крупностью 20-45 мкм, так как после ситовой классификации порошок содержит частицы размером до 100 мкм, что обусловлено их вытянутой морфологией.

2.10 Воздушная классификация порошков

Воздушную классификацию СВС- порошка осуществляли на лабораторном центробежновоздушном классификаторе порошковых материалов Гольф-2 (Рисунок 27) производства ЗАО «Центр прикладной механохимии «Гефест» (Россия). Частоту вращения ротора узла сепарации подбирали так, чтобы после классификации содержание частиц крупностью 20-45 мкм составляло не менее 70 %. Для удаления частиц размером менее 20 мкм на частотном преобразователе установки задавали 20 Гц (2800 об/мин). Скорость подачи порошка устанавливали 100 г/мин. В

бункер подачи засыпали 1 кг порошка. После этого производили запуск установки, и происходило разделение порошка на фракции -20 мкм и +20 мкм. Фракция +20 мкм попадала в первый приемочный бункер, фракция -20 мкм попадала во второй и третий бункеры. После завершения цикла классификации некондиционную фракцию -20 мкм извлекали и упаковывали в герметичную пластиковую тару. Фракцию +20 мкм извлекали из первого бункера и направляли на повторную классификацию. Операцию повторяли 3 раза.



Рисунок 27 – Внешний вид на лабораторного центробежно-воздушного классификатора Гольф-2

Затем из фракции +20 мкм удаляют частицы размером более 45 мкм при частоте вращения ротора — 12 Гц (680 об/мин). После завершения цикла классификации фракцию +45 мкм извлекают из первого бункера и отправляют на повторное измельчение. Целевую фракцию 20-45 мкм извлекают из второго и третьего бункера, смешивают и подвергают повторной классификации. На выходе получают порошок дисперсностью 20-45 мкм пригодный для последующей сфероидизации в потоке термической плазмы. Мелкодисперсный порошок фракции -20 мкм отправляют на операции прессования, вакуумного спекания и последующей переработки спеков с выделением порошка целевой фракции для увеличения выхода годного.

2.11 Плазменная сфероидизация порошка

Эксперименты по оптимизации параметров плазменной сфероидизации СВС- порошка сплава СотроNiAl-M5-3 фракции 20-45 мкм проводили совместно с Институтом металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН и АО «Полема» на промышленной индукционноплазменной установке ТЕКSPHERO 200 фирмы Tekna Plasma Systems Inc. (Канада), показанной на рисунке 28. Номинальная мощность ВЧ плазматрона 200 кВт. В качестве плазмообразующего газа используется аргон либо смесь аргона с водородом. Установка предназначена для производства сферических порошков с размером частиц в интервале 20-150 мкм. Порошок, находящийся в

бункере питателя, подается на поверхность вращающегося диска и затем попадает в конический адаптер откуда порошок подается в плазму с потоком транспортирующего газа – аргона.



Рисунок 28 – Индукционно-плазменная установка сфероидизации порошков TEKSPHERO 200

Сфероидизированный порошок собирается в циклонном сепараторе и затем поступает в разгрузочный контейнер объемом 2,8 л. В процессе плазменной сфероидизации часть материала испаряется и конденсируется на поверхности сферических частиц, образуя слой наноразмерных оксидов. Поэтому порошок подают в модуль ультразвуковой очистки SC07, которым оснащаются установки плазменной сфероидизации компании Tekna Plasma Systems Inc. Очистка порошка происходит в жидкости при мощности ультразвукового генератора достаточной для реализации кавитационного режима диспергирования. Время очистки 15-30 мин. Затем проводят центрифугирование суспензии и вакуумную сушку сферического порошка при 60 °C.

В ходе исследований оценивали влияние мощности плазматрона $P_{\text{пл.}} = 150\text{-}170$ кВт и расхода порошка $V_{\text{п}} = 10-7$ кг/ч на его свойства: степень сфероидизации (Φ , %), содержание конденсированных наночастиц ($M_{\text{нч}}$, масс. %), гранулометрический состав, химический состав, текучесть, насыпная плотность. Отбор проб для дальнейшего анализа порошка осуществляли методом квартования по ГОСТ 23148-98.

2.12 Горячее изостатическое прессование

ГИП сферических порошков проводили на газостате HIRP-70/150-200-1300 фирмы ABRA AG, Швейцария. Средой, передающей давление, служил аргон технической чистоты.

Распыленные сферические порошки сплавов CompoNiAl-M5-3 и Ni $_{27}$ Fe $_{26}$ Al $_{32}$ Cr $_{10}$ Co $_{5}$ крупностью 40-180 мкм консолидировали по стандартному режиму ГИП: давление газа в рабочей камере – 145 МПа, температура изотермической выдержки – 1250 °C [191].

Параметрические исследования процесса консолидации сфероидизированного порошка целевой фракции 20-45 мкм из сплава CompoNiAl-M5-3 проводили при постоянном давлении – 145 МПа и температуре: 850, 1000, 1150 и 1300 °C.

Перед операцией ГИП сферические порошки засыпали в формообразующую оснастку — заранее изготовленные цилиндрические капсулы (внутренний диаметр — 12 мм, толщина стенки — 3 мм, H=65 мм) из низкоуглеродистой стали 20, после чего на капсулу приваривали крышку с горловиной с применением электронно-лучевой сварки и выполнением вакуумплотного сварного шва. Далее капсулу помещали в вакуумную установку УЗГК (СНВ-6.12.12/341) и выдерживали при температуре $350\,^{\circ}$ С в течение 2 часов для удаления адсорбированных газов. После окончательной герметизации горловину капсулы закрывали заранее заготовленным диском и заваривали электронным лучом.

Методом электроэрозионной обработки на электроискровом проволочно-вырезном ЧПУ станке GX-360L (CHMER, Тайвань) из данных заготовок вырезали (по высоте) цилиндрические образцы ($Ø5\times10$ мм), необходимые для дальнейших исследований микроструктуры и механических свойств сплавов на сжатие.

2.13 Селективное лазерное сплавление

Процесс лазерного синтеза на подложке при использовании полученных порошков проводили на СЛС- машинах SLM 280HL (SLM Solution, Германия), оснащенной одним YLR-волоконным лазером номинальной мощностью 400 Вт, показанной на рисунке 29.



Рисунок 29 – Установки СЛС (a) SLM 280HL

На установке SLM 280HL апробировали центробежно-распыленный композиционный порошок дисперсностью 110-180 мкм и сфероидизированный порошок (20-45 мкм) сплава CompoNiAl-M5-3. Параметры процесса лазерного синтеза на подложке оптимизировали на примере

послойного синтеза исследовательских образцов размером 10x10x10 мм. Режимы построения образцов приведены в таблице 12. В ходе экспериментов применяли стратегию двунаправленного сканирования – 90° шахматная доска с поворотом на 20° .

При использовании крупнозернистого композиционного порошка варьировали мощность лазера (P) и скорость сканирования (v) в интервалах 200-325 Вт и 250-600 мм/сек. Постоянные параметры: толщина порошкового слоя t=0,16 мм, интервал сканирования h=0,12 мм, диаметр пятна лазерного луча d=0,08 мм.

Параметры лазерного синтеза моделей роторной лопатки турбины высокого давления при использовании сфероидизированного порошка оптимизировали по мощности лазера и скорости сканирования в интервалах $175-330~{\rm Br}$ и $200-500~{\rm mm/c}$. Постоянные параметры: $t=0,05~{\rm mm}$; $h=0,11~{\rm mm}$; $d=0,08~{\rm mm}$, нагрев подложки до $100~{\rm ^{\circ}C}$. Совокупность влияния технологических параметров СЛС на свойства компактного материала оценивали через показатель VED (формула 14).

Для контура и тела кубиков применяли одинаковые режимы лазерного синтеза, что было сделано для исключения дополнительных факторов влияния на структуру и свойства. При построении кубиков и моделей роторной лопатки применяли решетчатый тип структуры поддержек с размером ячеек 0.5×0.5 мм. Структуру поддержек строили по режиму B2 при VED = 1500 Дж/мм³. Режимы CJC - B2, D3 и E4 применяли для определения возможности повышения производительности процесса без ухудшения свойств изделий за счет увеличения скорости сканирования при некотором оптимальном значении VED = const.

Таблица 12 – Режимы лазерного синтеза для построения образцов из полученных порошков

	Режим									
\mathcal{N}_{2}	A	В	С	D	E	F				
		VED, Дж/мм³								
	Распыленный композиционный порошок сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$									
1	846	769	705	651	605	564				
2	781	710	651	601	558	521				
3	716	651	597	551	512	477				
4	651	592	543	501	465	434				
5	586	533	488	451	419	391				
6	521	473	434	401	372	347				
	Сфероидизированный порошок CompoNiAl-M5-3									
1	1989	2273	2557	-	-					
2	1326	1500	1705	-	-					
3	994	1136	1278	1500	-					
4	-	-	-	-	1500					

Послойный лазерный синтез моделей роторной лопатки турбины высокого давления проводили по режиму D3 при $VED = 1500 \, \text{Дж/мм}^3$. STL- модель лопатки представлена на Рисунке 30. Заданная высота моделей лопатки составляла 90 мм от основания хвостовика при длине пера $-70 \, \text{мм}$.



Рисунок 30 – STL модель роторной лопатки турбины высокого давления

После лазерного синтеза исследовательские образцы и модели роторной лопатки турбины подвергали старению перед их снятием с платформы построения для релаксации остаточных напряжений, предотвращения коробления и выделения избыточной второй фазы. Термообработку проводили в вакуумной печи сопротивления с вольфрамовыми нагревателями Термионик Т1-2000-160 (ООО «Термионика», Россия) при остаточном давлении 1,3·10⁻⁵ Па, температуре 850 или 1150 °C и времени выдержки 3 часа. Половину образцов и деталей подвергали постобработке методом ГИП при 1250°С и давлении 145 МПа на газостате HIRP70/150-200-1300 (ABRA AG, Швейцария). Данная операция предназначена для уменьшения пористости, возможных дефектов в виде микротрещин, устранения анизотропии структуры и свойств.

2.14 Исследование гранулометрического состава порошка

Гранулометрический состав порошков определяли методом дифракции лазерного луча в жидкости по ASTM B822 - 17 на приборе ANALYSETTE 22 MicroTec plus фирмы Fritsch GmbH (Германия). Диапазон измерений размера частиц в жидкости 0.08 - 1000 мкм. Анализатор состоит из блоков пробоподготовки сухих порошковых материалов и в жидкой среде, и оптико-аналитического блока.

Принцип действия основан на регистрации оптического излучения, рассеянного частицами в проточной измерительной ячейке. В качестве источников света используются два полупроводниковых лазера, один с излучением зеленого цвета ($\lambda = 532$ нм), для измерения частиц

малого размера, и инфракрасный лазер с $\lambda = 850$ нм — для крупных частиц. Рассеянное под разными углами излучение регистрируется с помощью высокочувствительной фотодиодной матрицы. По измеренной зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния осуществляется расчет распределения частиц по размерам. Результаты измерений представляются в виде интегральных и дифференциальных кривых распределения частиц по размерам.

Вначале в ванну ультразвукового диспергатора подается жидкость (дистиллированная вода) и затем добавляется исследуемый порошковый материал (масса пробы 5 – 10 г) до оптимального значения световой проницаемости суспензии, соответствующего зеленому цвету на шкале интенсивности в управляющей программе. Время диспергирования порошка – 1 минута. Готовая суспензия прокачивается через измерительную ячейку с помощью центробежного насоса мощностью 100 Вт. Для точного измерения размера частиц одну пробу измеряют 5 раз. При этом однородность суспензии поддерживают путем ультразвукового диспергирования между измерениями. Время измерения одной пробы составляет 5-7 мин.

2.15 Измерение текучести и насыпной плотности

Текучесть порошков измеряли по стандарту ASTM-B213 2017 с помощью прибора Холла. Измерения проводились с использованием калиброванной воронки с диаметром отверстия 2,5 мм. Согласно стандарту воронку, закрепленную в штативе горизонтально рабочей поверхности, заполняют порошком. Масс одной пробы составляет 50±1 г. При этом калибровочное отверстие воронки прикрывают сухой пластиной из немагнитного материала. После заполнения воронки порошком открывают отверстие и засекают время полного истечения порошка. Измерения проводят на трех стандартных пробах, отобранных методом квартования. Среднеарифметическое значение по результатам трех измерений соответствует текучести порошка.

Насыпная плотность была измерена в соответствии с ИСО 3923-1: 2008. Измерения проводят с помощью калиброванной воронки Холла. Воронку устанавливают в держатель горизонтально рабочей поверхности. Под воронкой соосно с калиброванным отверстием диаметром 2,5 мм устанавливают стандартный цилиндр объемом 25 см³ выполненный из нержавеющей стали. Цилиндр заполняют порошком через воронку Холла до образования конуса из порошка. Затем лишний порошок удаляют с помощью линейки из немагнитного материала путем одноразового движения от края цилиндра. При выравнивании поверхности линейка должна быть повернута ребром к верхнему торцу емкости. После окончания данной процедуры производят измерение массы порошка в цилиндре с точностью до 0,01 г/см³. Насыпная плотность определяется как отношение

массы порошка в цилиндре к его объему. Насыпная плотность порошка соответствует среднеарифметическому значению результатов трех измерений.

2.16 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Химический состав порошков, определяли по методу масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой (ИСП-МС) на квадрупольном спектрометре iCAP RQ производства компании Thermo Fisher Scientific, (США). Диапазон регистрируемых масс, а.е.м.: 4-255. Разрешение в стандартном режиме, а.е.м.: 0,65-0,85. Изотопическая чувствительность, имп/сек: 10^5-10^6 для легких изотопов; 10^7-10^8 для средних и тяжелых. Точность измерения изотопных отношений прибора (относительное стандартное отклонение результатов измерений изотопного отношения) менее 0,1 %.

Количественный анализ концентрации элементов в образцах проводили по внешней калибровке («калибровка по стандартам») с использованием стандартных калибровочных растворов: IV-STOCK-4 и ICP-MS-68A Solution В. Калибровочные растворы содержат ряд элементов с известной концентрацией, что позволяет определять их содержание в пробе.

Анализ концентрации элементов в твердой пробе требует ее перевода в раствор путем кислотного разложения. Разложение навески проб полученных порошков на основе NiAl проводили в смеси концентрированных кислот: 9HCl+3HNO₃+0,5Hf (объемное соотношение) в автоклавах микроволновой системы Milestone ETHOS ONE (Италия) при температуре 220 °C и времени изотермической выдержки 25 мин. Масса навески для одной пробы – 50-100 мг. Готовили три пробы на один образец порошка. Полученный концентрированный раствор разбавляют в 1000-2000 раз деионизированной водой так, чтобы предполагаемая концентрация основного компонента сплава не превышала 1 ррт. Исследуемый раствор (проба) с помощью перистальтического насоса подается в распылитель и потоком аргона превращается в аэрозоль. Аэрозоль через центральный канал плазменной горелки попадает в плазму и диссоциирует на атомы, которые затем ионизируются. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через систему ионной оптики в квадрупольный анализатор, где происходит фильтрация ионов по массе и детектирование интенсивности ионного потока. Полученный сигнал трансформируется в зависимость интенсивности от величины m/z. Расчет концентраций элементов производит программа QTegra в автоматическом режиме по отношению интенсивности (имп/сек) их изотопов (аналитов) в пробе и калибровочном растворе. По завершению измерений аналитов и расчета их концентраций программа формирует отчет в виде таблицы.

2.17 Определение содержания примесей кислорода и азота.

Содержание примесей кислорода и азота измеряли по методу восстановительного плавления в соответствии с ASTM E1019 - 18 на приборе TC-600 (Leco, CША). Масса пробы – 1,0±0,2 г. Проба помещается в графитовый тигель, установленный в индукционной печи анализатора. Плавление проводят в токе газа-носителя (гелия) при температуре на 100-150 °C выше температуры плавления порошка. Во время плавления расплав насыщается углеродом, который взаимодействует с кислородом из пробы с образование монооксида углерода – CO. Азот (N2) из пробы выделяется в виде молекулярного газа. Анализируемые газообразные продукты реакции транспортируются гелием из печи в аналитический блок прибора. Кислород определяется с помощью инфракрасной адсорбции. Вначале газы попадает в модуль с инфракрасными ячейками, где происходит измерение CO. Затем газы проходят через окись меди, которая преобразует CO в CO2 и снова поступают в модуль с инфракрасными ячейками для измерения общего кислорода по содержанию углекислого газа. По окончанию процедуры измерения концентрации кислорода газы пропускают через специальные ловушки CO2, заполненные аскаритом и ангидроном и только после этого через детектор теплопроводности для определения концентрации азота.

2.18 Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе модель S-3400N фирмы "Hitachi" (Япония). Прибор оснащен детекторами вторичных (SE) и обратнорассеянных (BSE) электронов, и энергодисперсионным спектрометром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System (Thermo Scientific, США) для локального полуколичественного анализа состава образца и его структурно-фазовых составляющих путем измерения интенсивности характеристического рентгеновского излучения, эмитируемого при неупругом взаимодействии электронов первичного пучка с электронами на атомных орбиталях элемента [192].

Разрешающая способность данного микроскопа составляет около 100 нм. Первичный пучок электронов генерируется вольфрамовым катодом посредством термоэлектронной эмиссии и ускоряется до 0,2-30 кэВ за счет разности потенциалов. Изображение формировали по силе тока обратнорассеянных и вторичных электронов при ускоряющем напряжение первичного пучка электронов 15 кэВ и увеличениях от х100 до х15000 крат.

2.19 Просвечивающая электронная микроскопия

Кристаллическую структуру фазовых составляющих сплавов CompoNiAl-M5-3 и Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ изучали на атомном уровне методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и дифракции электронного луча [192, 193] на электронном микроскопе JEM-2100 компании Jeol, Япония. Изображения тонкой структуры получали в светлопольном режиме путем выделения объективной апертурой прямого пучка электронов, прошедшего через исследуемый образец - тонкую фольгу толщиной <100 нм в анализируемой области. Проекция кристаллической структуры образца, сформированная прошедшим через образец и провзаимодействовавший с ним пучком электронов, регистрируется на флуоресцентном экране. Съемку изображений структуры осуществляли с помощью торцевой ССD камеры Quemesa компании Olympus Soft Imaging Solutions GmbH (Германия) с разрешением 11 МП. Микроскоп оснащен кремний-дрейфовым SDD детектором X-Max80 T компании Oxford Instruments (Великобритания) для энергодисперсионного микроанализа.

Измерение элементного состава структурно-фазовых составляющих и изучение тонкой структуры сплавов при нормальных условиях проводили в держателе фольг Gatan 650 Single Tilt Rotation Analytical Specimen Holder (Gatan, Inc., USA).

In-situ исследования механизмов нуклеации и роста упрочняющих выделений второй фазы методами ПЭМ ВР и дифракции электронов проводили в держателе фольг Gatan 652 Heating In-Situ Holder (Gatan, Inc., USA). Съемку структуры вели во время изотермических выдержек на температурах: 20, 350, 450, 550, 650, 750 и 850 °C в течение 15-20 мин. Нагрев фольги осуществляли со скоростью 100 °C/мин.

Анализ ПЭМ ВР изображений осуществляли в программе RADIUS 2.0 (EMSIS GmbH, Германия) методами быстрой Фурье-трансформации (ФТ) и для получения информации о кристаллической структуре материала и обратной Фурье-трансформации (ОФТ) для анализа линейных дефектов кристаллического строения исследуемого материала.

2.20 Изготовление тонких фольг

Тонкие фольги для ПЭМ изготавливали методом ионного травления на прецизионной установке двухлучевого ионного травления PIPS II System компании Gatan, Inc. (USA). Фольги травили одновременно с двух сторон под углами $\pm 4^{\circ}$ при ускоряющем напряжении 5,5 кВ и скорости вращения образца 6 об·мин⁻¹. Давление рабочего газа (аргон) составляло 0,2 МПа, расход газа

регулируется автоматически в зависимости от задаваемого значения энергии ионного пучка и при $5.5\,$ кВ составлял около $0.1\,$ см 3 /ч. Рабочее давление в камере $-\,8\cdot10^{-5}\,$ Па. Заготовка под фольгу представляет собой диск диаметром 3 мм и толщиной 50 мкм, которая изготавливается путем механического утонения на шлифовальной бумаге крупностью 800 меш с использованием Disc Grinder model 623 и Disc Punch model 659 производства компании Gatan, Inc.

2.21 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Идентификацию фаз, информацию о их кристаллической структуре и процентном соотношение в образцах исследуемых жаропрочных сплавов определяли методом порошковой дифракции рентгеновских лучей по аналогии с ASTM C1365 - 18 на порошковом дифрактометре D2 PHASER компании Bruker AXS GmbH, (Германия). Съемку рентгенограмм проводили с использованием рентгеновской трубки оснащенной медной мишенью с длинной волны монохроматического излучения CuK = 1,5418 Å в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 20 - 140^{\circ}$ с шагом 0,1; времени съемки – 1,5 ч при времени измерения интенсивности излучения на точку – 0,6 с. Полученные дифрактограммы анализировали в программе DIFFRAC.EVA (Bruker), позволяющей осуществлять одновременный поиск в нескольких справочных базах данных, таких как базы данных ICDD PDF2 и PDF4.

2.22 Определение теплофизических свойств

Теплоемкость образцов из сплава CompoNiAl-M5-3 определяли в соответствии с ASTM Е 1269 на приборе DSC 404 С Pegasus (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Для измерений использовали платинородиевые тигли со вставками из оксида алюминия. В качестве стандартного образца с известной температурной зависимостью теплоемкости использовали сапфировый образец диаметром 5,2 мм (толщина 1 мм). При проведении измерений в печи прибора поддерживалась динамическая атмосфера аргона со скоростью продувки 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений – от 40 до 825 °C. Скорость нагревания – 20 °С/мин.

Температуропроводность сплава CompoNiAl-M5-3 измеряли методом лазерной вспышки по ASTM E1461 - 13 на приборе LFA 457 MicroFlash (NETZSCH, Германия). Процесс определения температуропроводности происходит в два этапа: 1) регистрация прецизионным инфракрасным датчиком роста температуры тыльной стороны плоскопараллельного образца как функции времени после облучения его фронтальной стороны коротким мощным импульсом лазерного излучения; 2)

расчет температуропроводности с использованием выбранной математической модели. Образцы представляли собой плоскопараллельные диски (диаметр 12,65 мм, толщина 2,45 мм). Измерения проводили в атмосфере аргона. Скорость продувки ~ 50 мл/мин. Температурная программа состояла из изотермических участков, на которых проводились измерения (по 5 вспышек) и динамических участков нагрева со скоростью 10 °С/мин. Для расчета температуропроводности использовалась математическая модель «Саре-Lehmann + коррекция импульса», учитывающая фронтальные и радиальные потери тепла. В приборе установлен датчик на основе InSb. Использовали следующие настройки прибора: напряжение лазера – 1538-2114 В; порог стабильности базовой линии 1,00 В/10с; порог температурного отклонения – 1,0 °С. Теплопроводность (λ, Вт/(м·К)) определяли по формуле:

$$\lambda = \rho \cdot \alpha \cdot Cp \tag{15}$$

где ρ - плотность, г/см³; α — температуропроводность, мм²·с¹¹; C_{p} — теплоемкость, Дж/(г·К).

2.23 Определение пористости

Пористость и плотность образцов из исследуемых жаропрочных сплавов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах фирмы AND (Япония) модель AD-1653 с точностью — 0,0001 грамм, по ГОСТ 25281-82. Сущность метода заключается в измерении массы образцов вначале на воздухе и после закрытия пор олеофобным веществом (вазелином) на воздухе и в воде. Плотность образца, не пропитанного маслом, $(\rho, \Gamma/\text{см}^3)$, вычисляют как:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_{\rm B}}{m_{\rm B} - m_{\rm B}} \tag{16}$$

где m — начальная масса образца для испытания, не пропитанного маслом, г; m_a — масса образца с закрытыми порами на воздухе, г; m_B — масса образца с закрытыми порами в воде, г; ρ_B — плотность воды при температуре взвешивания, г/см³.

Пористость образцов (Π , %) вычисляли по формуле:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\rm k}}\right) \tag{17}$$

где $\rho_{\mbox{\tiny K}}$ – теоретическая плотность исследуемого сплава, г/см 3

В качестве теоретической плотности сплава при расчете пористости использовали

пикнометрическую плотность. Пористость и плотность соответствовали среднему арифметическому значению результатов трех определений.

2.24 Компьютерная томография

Анализ распределения дефектов (закрытой пористости) в объеме трехмерных физических объектов, полученных путем лазерного синтеза на подложке из сферических порошков, проводили методом микрокомпьютерной томографии по ASTM E1441 - 19 с использованием рентгеновского томографа XT H 225 ST Nikon Metrology (Nikon, Япония). Прибор оснащен микрофокусным источником рентгеновского излучения 225 кВ NanoTech номинальной мощностью 225 Вт с мишенью поворотного типа и размером фокального пятна — 3 мкм. Разрешающая способность зависит от плотности материала и размера анализируемого образца. Для образцов размером 10х10х10 мм выполненных никелевых сплавов разрешающая способность 3 мкм.

Исследуемый объект помещают на предметный столик с функцией поворота на 360° между источником рентгеновского излучения и цифровым плоскопанельным детектором Varian 2520 для захвата изображения. В процессе микрокомпьютерной томографии образца происходит измерение разницы ослабления рентгеновского излучения разнородными материалами. Детектор фиксирует проекцию объекта исследования, сформированную прошедшими через него рентгеновскими лучами. В результате получают снимки с различными оттенками серого, насыщенность которых зависит от плотности материала и толщины сегмента образца. Например, в образец из железа бездефектные участки будут выглядеть темнее, чем включения менее плотных веществ, в том числе пор. Для трехмерной визуализации объекта исследования с внутренними дефектами производят его непрерывную съемку в процессе вращения на 360°. Полученные изображения обрабатывают с использованием программного продукта VG Studio MAX3.0.0. Полученная 3D- модель образца позволяет произвести анализ размера и распределения пор, оценить их объемное содержание, выявить несоответствия геометрии детали требованиям.

2.25 Измерительное индентирование

Твердость (H, $\Gamma\Pi a$), модуль Юнга (E, $\Gamma\Pi a$) и упругое восстановление (R, %) структурнофазовых составляющих исследуемых сплавов определяли методом измерительного индентирования по стандарту ИСО 14577 на приборе Nanohardness Tester (CSM Instruments, Швейцария). Измерения с использованием индентора Берковича (алмазная трехгранная пирамида с углом 65,30° между осью

и гранью) проводили при следующих параметрах: нагрузка — 20 мH, скорость нагружения — 40 мH/мин, время выдержки под нагрузкой — 5 сек.

В процессе индентирования происходит непрерывная запись диаграмм нагружения и разгрузки в координатах приложенная нагрузка-перемещение индентора. Полученные диаграммы обрабатывают по методу Оливера Фарра [194]. Модуль Юнга определяют по диаграмме разгрузки. Твердость определяют по диаграмме нагружения как отношение максимальной нагрузки к проекции площади контакта при этой нагрузке. Площадь контакта при максимальной нагрузке определяется функцией площади проекции отпечатка от глубины проникновения индентора.

2.26 Термомеханические испытания

Объектами механических испытаний являлись образцы исследуемых жаропрочных сплавов, полученные с помощью ГИП и процесса лазерного синтеза на подложке из центробежнораспыленных и сфероидизированных порошков.

Испытания на глубокую осадку образцов (Ø5×10 мм) проводили в соответствии с ГОСТ 25.503-97 на универсальной испытательной машине LF-100 kN (Walter + Bai AG, Швейцария) при скорости деформации ($d\varepsilon/dt$) ~0,001 c⁻¹. Максимальная нагрузка машины – 10 т, точность составляет 0,5 % от приложенной нагрузки. В процессе испытаний записывали кривую деформации в координатах «нагрузка (кH) – деформация (мм)» После чего кривую деформации перестраивали в координатах «истинное напряжение (σ , МПа) – логарифмическая деформация ($\ln \varepsilon$)» с учетом жесткости испытательной машины для оценки истинных значений показателей механических свойств исследуемых материалов.

Термомеханические испытания по схеме одноосного сжатия и растяжения проводили в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па на многофункциональном испытательном комплексе Gleeble System 3800 (Dynamic Systems Inc., USA), представленном на рисунке 31(a).

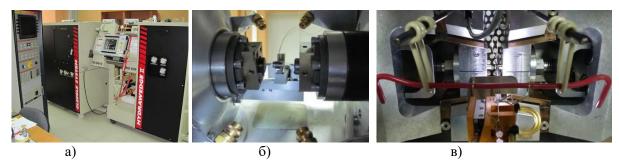


Рисунок 31 - (a) Испытательный комплекс Gleeble System 3800, (б) модуль Hydrawedge II (a) для высокотемпературных испытаний на осадку и (в) модуль PocketJaw для испытаний на растяжение

Для проведение высокотемпературных испытаний на осадку установку оснащали специальным модулем Hydrawedge II (рисунке 31б). Диаграммы горячей деформации цилиндрических образцов ($Ø5\times10$ мм) при воздействие сжимающих напряжений снимали в широком диапазоне температур 473 – 1573 К при $d\varepsilon/dt\approx0,001\,\mathrm{c}^{-1}$ и $d\varepsilon/dt\approx0,01\,\mathrm{c}^{-1}$. Скорость деформации ползучести измеряли в диапазоне 773 – 1200 К при постоянных сжимающих напряжениях равных: 150, 200, 250 и 300 МПа. Испытания на глубокую осадку образцов, ограниченную по степени логарифмической деформации до значения не более 0,6, проводили при 1023 К и $d\varepsilon/dt\approx0,01\,\mathrm{c}^{-1}$. В ходе испытаний снимали температурные зависимости модуля Юнга (E), условного предела текучести ($G_{0.2}$) и коэффициент скоростной чувствительности (m). При испытаниях на глубокую осадку дополнительно оценивали предел прочности ($G_{0.0}$) и пропорциональности ($G_{0.0}$).

Перед испытаниями на растяжение установку переоснащали модулем PocketJaw (рисунок 31в), предназначенным для высокотемпературных испытаний в условиях растягивающих напряжений. Для проведения испытаний из заготовок композиционного сплава после постобработки по схеме ГИП+ТО на станке MAZAK VARIAXIS i-700 (Yamazaki Mazak, Япония) вытачивали специальные цилиндрические образцы, приведенные на рисунке 32.

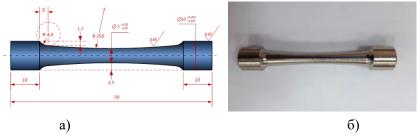


Рисунок 32 – (a) Чертеж и (б) цилиндрический образец под растяжение на испытательном комплексе Gleeble System 3800

Для оценки механических свойств на растяжение для сплава CompoNiAl-M5-3 использовали стандартные цилиндрические СЛС- образцы, полученные из сфероидизированных порошков на аддитивной установке TruPtint 1000. В ходе испытаний осуществляли автоматический контроль и регулировку температуры по показаниям термопары, приваренной к центральной части образца. Диаграммы деформации образцов снимали при температурах 973 и 1073 К и $d\varepsilon/dt \approx 0.5 \cdot 10^{-3} \, c^{-1}$. При этом проводили оценку логарифмической деформации по сужению в центральной части образца, т. е. в области с максимально достигаемым по длине механическим напряжением.

ГЛАВА 3. ПЛАЗМЕННОЕ ЦЕНТРОБЕЖНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ПОРОШКОВ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА СОНОВЕ NIAI И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИЯХ ГИП И СЛС

На сегодняшний день паровые и газовые турбинные установки широко используются в электроэнергетической, нефтеперерабатывающей, химической, судостроение и других отраслях промышленности [195-198]. Наиболее ответственными деталями турбин являются рабочие лопатки. Лопатки турбин должны выдерживать длительное воздействие высоких давления, температур и центробежных нагрузок в агрессивной рабочей среде. Рабочая температура жаропрочных материалов для сопловых и роторных лопаток в зависимости от типа турбины варьируется в интервале 800-1173 К и во многом определяется сопротивлением ползучести. Деформация ползучести материала за 100 000 ч при напряжении 100 МПа и предельно допустимой температуре возможной эксплуатации детали не должна превышать 1 %. Кроме того, материал должен обладать хорошей жаростойкостью при рабочей температуре [93, 196-198].

Сопловые и роторные лопатки ступеней низкого и среднего давления для паровых турбин изготавливают из жаропрочных 9-12 % Сг сталей марок X20CrMoV12-1, X12CrNiTi18-9, 15H12WMF и др. [197-201]. Рабочая температура указанных сплавов не превышает 873 K, что постепенно становится недостаточным для повышения тепловой эффективности современных паровых установок и сокращения выбросов парниковых газов. Например, с повышением сверхкритических параметров пара на современных турбинных установках электростанций от 813 K / 18.5 МПа до 873 K / 30 МПа тепловая эффективность возросла более чем на 7 % при одновременном снижении на 20 % выбросов CO₂, что несомненно оказало положительный эффект на экологию окружающей среды [198, 199].

Аналогичные лопатки для газотурбинных установок изготавливают из никелевых суперсплавов типа Inconel 718, 740 и др. с рабочей температурой порядка 1173 К [197, 198]. Тепловая эффективность газовой турбины зависит от степени сжатия компрессора и температуры сгорания воздушно-газовой смеси. Повышение температуры на входе в турбину с 1173 до 1700 К благодаря применению никелевых суперсплавов при коэффициенте сжатия 35:1 позволило снизить выбросы NOx и повысить тепловую эффективность с 29 до 44 % в простом цикле и с 43 до 60% в конфигурациях с комбинированным циклом [197].

Выше сказанное обуславливает важность дальнейшего повышения температуры энергоносителя в турбинных установках и, следовательно, разработки и внедрения принципиально

новых жаропрочных сплавов, способных заменить используемые высоколегированные стали или никелевые суперсплавы.

С учетом существующих условий эксплуатации паровых турбин, наиболее перспективными материалами для теплонагруженных элементов, в том числе статорных и роторных лопаток, считаются дисперсионно-твердеющие сплавы системы Ni-Fe-Al. Рабочая температура сплавов данной системы при относительно низкой плотности (менее 6,7 г/см³) составляет 650-750 °C, что существенно выше наиболее применяемых 9-12 % Сг сталей. Кроме того, данные сплавы обладают высокой жаростойкостью, термостойкостью, теплопроводностью и химической стабильностью [76-79, 95, 117, 202]. В связи с чем, в настоящей работе будет рассмотрена перспектива применения композиционного сплава с пластичной (Fe, Ni)Al матрицей для теплонагруженных деталей и узлов паровых турбин.

В качестве альтернативы никелевым суперсплавам многие исследователи рассматривают легкие интерметаллические сплавы на основе систем NiAl-Cr и NiAl-Cr(Mo) с рабочей температурой до $1100\,^{\circ}$ С. Данные материалы обладают превосходной теплопроводностью ($\lambda \approx 50$ -90 Bt/(м·K)), относительно низкой плотностью менее 6,5 г/см³, высокой температурной стабильностью и хорошей стойкостью к окислению [1-4, 6, 33]. Поэтому жаропрочный интерметаллический сплава CompoNiAl-M5-3 рассматривается для изготовления деталей и элементов конструкции горячего тракта газотурбинных установок.

Применение рассматриваемых в данной работе жаропрочных сплавов для деталей и узлов турбин низкого и среднего давления в перспективе приведет к уменьшению выбросов парниковых газов, повышению тепловой эффективности и удельной мощности турбинных установок, снижению центробежных нагрузок момента инерции ротора.

Детали из жаропрочных дисперсионно-упрочненных сплавов в обязательном порядке подвергают старению при температурах, выше рабочей. Это необходимое условие для упрочнения применяемых сплавов выделениями второй фазы, формированию стабильной структуры при заданных параметрах эксплуатации компонентов турбин и достижения необходимого уровня сопротивления высокотемпературной ползучести [197, 198].

Общеизвестно, что сопротивление высокотемпературной ползучести сплавов напрямую зависят от размера, объемной доли и величины мисфита упрочняющих выделений второй фазы, что регулируется режимами старения [76, 79, 95, 202]. Поэтому одним из основных этапов в разработке новых сплавов является оптимизация режимов термообработки, что было реализовано для полученных интерметаллических сплавов.

В разделе 1.7 настоящей работы обоснована необходимость получения изделий из интерметаллических NiAl- сплавов с применением ГИП и аддитивных технологий, что в первую

очередь связано с необходимостью формирования мелкозернистой структуры и минимизации или полного исключения операции фрезерования для достижения требуемых допусков по детали.

Сферические композиционные и интерметаллидные порошки будут получены в один производственный цикл по патенту РФ № 2644702 с использованием технологии плазменного центробежного распыления электрода. По результатам сравнительного анализа, проведенного в работах [126, 127, 203], можно заключить, что использование ПЦР- порошков для аддитивных производственных процессах и ГИП, обеспечивает более гомогенную мелкозернистую структуру и высокие свойства конечного изделия, чем использование распыленных инертным газом порошков.

Настоящий раздел посвящен исследованиям взаимосвязи структуру и термомеханических свойств компактных образцов перспективных жаропрочных сплавов, полученных с помощью процессов ГИП и лазерного синтеза на подложке из центробежно-распыленных (композиционного и интерметаллидного) порошков дисперсностью до 180 мкм. Особое внимание уделено in-situ исследованиям механизмов нуклеации и роста упрочняющих выделений второй фазы методами ПЭМ и дифракции электронов при нагреве фольг. Исследовалось влияния закалки и старения на эволюцию структуры и термомеханического поведения сплавов. Кроме того, были определены механизмы взаимодействия дислокация-выделение, контролирующие скорость установившейся ползучести в исследуемых сплавах. Отдельно изучалось влияние параметров лазерного синтеза при использовании композиционных сферических порошков на структуру и свойства компактного материала. По результатам испытаний на высокотемпературную ползучесть проводилась оценка температурносиловых условий возможной эксплуатации деталей из исследуемых интерметаллических сплавов.

3.1 Сплав CompoNiAl-M5-3

3.1.1 Структура и свойства интерметаллидных порошков, полученных центробежным плазменным распылением

Результаты исследований морфологии (рисунок 33 а, б) предварительно легированного ПЦРпорошка крупностью 40-160 мкм из сплава CompoNiAl-M-5-3 показали, что все частицы
преимущественно сферические с фактор неравноосности $\Phi_{\rm H} = 1,025\pm0,018$, не содержат сателлитов
и газовой пористости. По данным лазерной дифракции (рисунок 33 в) полученный сферический
порошок фракции имел одномодальное распределение частиц с максимумом, приходящимся на
фракцию 120-130 мкм, квантиль распределения D50 приходился на 114 мкм.

Важными характеристиками порошковых материалов, используемых в аддитивных технологиях и классическом методе ГИП, являются насыпная плотность и угол естественного откоса. Угол естественного откоса служит основным показателем текучести порошка и зависит от формы и гранулометрического состава. Результаты измерений показали, что используемый порошок имеет насыпную плотность 4,0 г/см³ и характеризуются углом естественного откоса в состояние покоя 19,3°.

Химический состав порошка (таблица 13), измеренный методом ИСП-МС, полностью соответствовал сплаву CompoNiAl-M5-3. Содержание основных компонентов (Ni и Al) находится в области гомогенности B2-NiAl и исключает возможность образования γ -Ni₃Al, снижающего рабочую температуру сплава. Концентрация примесей кислорода и азота в порошке не превышает 0,0043 и 0,00061 масс. %, соответственно.

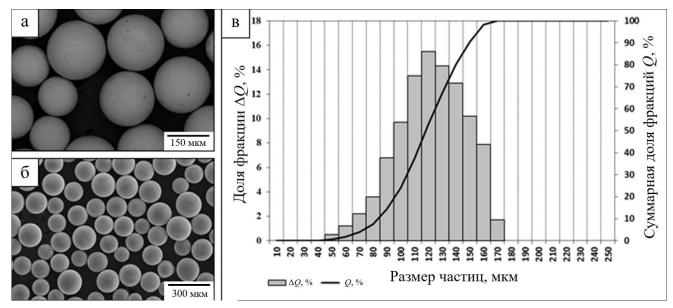


Рисунок 33 – (а, б) Морфология и (в) гранулометрический состав предварительно легированного сферического ПЦР- порошка из сплава CompoNiAl-M5-3

Таблица 13 – Химический состав сферического порошка сплава CompoNiAl-M5-3, ат. %

Ni	Al	Cr	Co	Hf	Fe
42,39±0,25	38,31±0,24	12,57±1,2	6,51±0,81	$0,22\pm0,06$	-

Микроструктура поверхности и поперечного сечения сферического порошка приведена на рисунке 34. Частицы имели характерную дендритную структуру зерен. Дендриты состояли из ветвей первого и второго порядка размером 1-5 мкм. По данным ЭДС анализа центральная часть дендритов представляла собой пересыщенного твердый раствор Cr и Co в B2-NiA1. Содержание легирующих элементов хрома и кобальта в теле дендритов составляло порядка 6 ат. % каждого.

Повышенное содержание хрома в сплаве, превышающее предел растворимости (~5,5 ат. %) в B2-NiAl, а также неравновесная кристаллизация привели к образованию тонких прослоек (толщиной 400-500 нм) вырожденной Cr(Co)_e эвтектики в междендритном пространстве. То есть, зародыши NiAl, входящие в состав эвтектики NiAl-Cr(Co), кристаллизовались на поверхности первичных дендритных кристаллов NiAl, тогда как в междендритном пространстве кристаллизовалась твердый раствор Cr(Co)_e. Кроме того, наблюдалась перекристаллизация наноразмерных (≤150 нм) частиц (Hf) в прослойках вырожденной эвтектики.

Светлопольное ПЭП изображение тонкой структуры сферического порошка, просматриваемое вдоль общей оси зоны [-111] для NiAl матрицы и высокодисперсных выделений (предположительно α -Cr), представлено на рисунке 35(a). Размер выделений находится в диапазоне 20-45 нм. ЭДС анализ выделений показал: 82,28Cr-8,98Al-5,5Ni-3,24Co (ат. %). Состав выделений указывает на образование α -Cr, что характерно для сплавов NiAl с высоким содержанием хрома [24-27, 30]. Деформационный контраст Эш-Брауна в сечении высокодисперсных выделений α -Cr предполагает их когерентность с B2-NiAl матрицей [204].

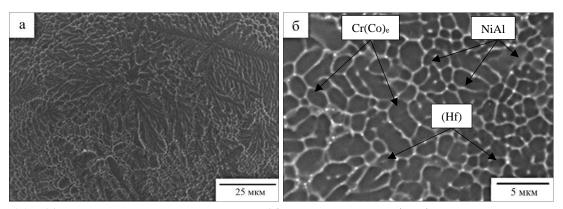


Рисунок 34 - (a) Микроструктура поверхности и (6) поперечного шлифа сферического порошка сплава CompoNiAl-M5-3

Темный контраст вдоль границы раздела NiAl / α -Cr указывает на деформированное состояние кристаллической решетки. Также контраст некоторых участков NiAl матрицы связан с дефектами кристаллической решетки, в основном вызванными флуктуациями концентрации Cr, которые происходят при кристаллизации капли расплава во время ПЦР и фиксируются из-за высокой (\sim 10⁵ °C/c) скорости охлаждения.

ПЭМ ВР изображение (рисунок 35 б) границы раздела NiAl / α -Cr, снятое вдоль [-111] оси зоны, подтверждает когерентность кристаллических решеток исследуемых фаз. Дифракционная картина ПЭМ (рисунок 35 в) с границы раздела матрица-выделение, обозначенной пунктирной

линией на рисунке 35(6), не содержит дополнительных рефлексов, что также подтверждает полную когерентность фаз. По данным дифракции период решетки составляет 0,2885 нм, что соответствует B2-NiAl. Рентгеноструктурный фазовый анализ сферических порошков не выявил фазы α -Cr и показал 100% содержание моноалюминида никеля с периодом решетки 0,2887 нм, что хорошо согласуется с данными дифракции электронов. Количественное определение фазовых составляющих сплава по рентгеновскому спектру затруднительно, так как кристаллы α -Cr и NiAl имеют ОЦК сингонию и очень близкие параметры элементарных ячеек.

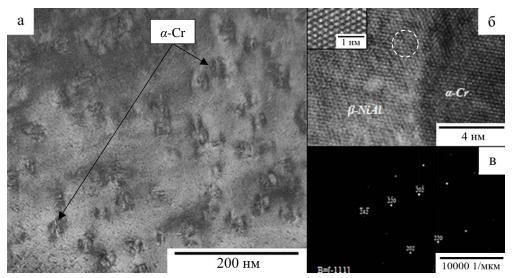


Рисунок 35 — Тонкая структура сферического порошка сплава CompoNiAl-M5-3: ПЭМ изображение выделений α-Cr в NiAl- матрице; (б) ПЭМ ВР изображение кристаллической структуры на границы раздела NiAl/α-Cr фаз; (в) Дифракционная картина ПЭМ, снятая вдоль оси зоны [-111] NiAl

3.1.2 Структура и свойства сплава, полученного с помощью ГИП и СЛС. Влияние термической обработки на структуру и свойства.

Характерная микроструктура компактного материала, полученного с помощью ГИП и лазерного синтеза на подложке из сферических ПЦР- порошков сплава СотроNiAl-M5-3, представлена на рисунке 36. Сплав после ГИП (рисунок 36 а, б) обладал однородной, мелкозернистой структурой, состоящей из трех фаз, которые представляют собой темно-серые и серы зерна NiAl матрицы с равномерно распределенными в ней выделениями α -Сг и дисперсными включения (белая фаза) твердого раствора гафния (Hf). Размер зерен NiAl матрицы находится в диапазоне 15-40 мкм. Формирование данного типа микроструктуры в процессе ГИП происходит за счет активации диффузии, способствующей проявлению механизмов высокотемпературной пороговой ползучести, а именно зернограничного проскальзывания и аккомодации зерен,

приводящих к разрушению дендритов в предварительно легированных сферических порошках и, следовательно, первоначальному измельчению структуры. Дальнейшая изотермическая выдержка приводит к укрупнению всех структурных составляющих сплава из-за действия собирательной рекристаллизации. Состав NiAl, α-Cr и (Hf) фаз, идентифицированных методом ЭДС, приведен в таблице 14. Контраст зерен NiAl матрицы был вызван их разной кристаллографической ориентацией. Легирующие элементы (хром и кобальт) в NiAl растворены в равных (~7 ат. %) долях, что характерно для данного сплава.

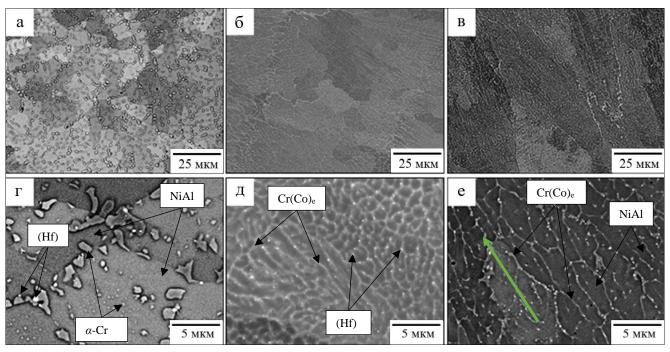


Рисунок 36 — Микроструктура компактного материала, из сферического ПЦР- порошка сплава CompoNiAl-M5-3 после: (а, г) ГИП; (б, д) СЛС; (в, е) СЛС + старение (T = 850 °C, 3 ч). Зеленая стрелка на рисунке 4(е) указывает направление построения СЛС- образца.

В отличие от сферических порошков исследуемый сплав после ГИП не содержал тонкопластинчатой вырожденной $Cr(Co)_e$ эвтектики. Различие в фазовом составе связано с температурным режимом консолидации сферических порошков. Согласно псевдобинарной фазовой диаграмме состояния «NiAl-Cr» [205], в процессе ГИП при 1250 °C и концентрации хрома ~13 ат. % происходит растворение прослоек $Cr(Co)_e$ фазы в NiAl- матрице и полной гомогенизация сплава. Последующее медленное охлаждение способствует гомогенной нуклеации выделений α -Cr, выявленной в сплавах на основе моноалюминида никеля с высоким (более 7 ат. %) содержанием хрома. Распределенные вдоль границ зерен крупные (2 — 5 мкм) включения α -Cr неправильной формы, вероятно были образованы из тонких прослоек вырожденной $Cr(Co)_e$ эвтектики в результате

ее сегрегация под действием высоких температуры и давления в процессе ГИП. Сферические выделения α -Cr размером менее 2 мкм были распределены в объеме зерен и образовывались при распаде пересыщенного твердого раствора хрома в NiAl- матрице. Наноразмерные частицы (Hf) размером 100-500 нм выделялись иррегулярно в крупных включениях α -Cr. Частицы (Hf) обычно наблюдаются в сплавах системы NiAl-Cr(Co, Mo)-хHf при $x \le 0,2$ ат.% [6], что согласуется с представленными данными.

Микроструктурные исследования поперечных шлифов (рисунок 36 б, д) и поверхности построения СЛС- образцов (рисунок 37а) показали, что в процессе лазерного синтеза на подложке сплав приобретает характерную дендритную структуру зерен, схожую со структурой сферического порошка. Лазерный синтез исследовательских образцов при использовании сферических ПЦРпорошков крупностью 40-160 мкм из сплава CompoNiAl-M5-3 проводили на аддитивной машине SLM 280 HL при $VED = 635 \, \text{Дж/мм}^3$. Сформировавшиеся дендриты (рисунок 37a) размером 30 - 80мкм в продольном направлении, как правило, состояли из ветвей первого и второго порядков. Дендритные зерна имели разную ориентацию, что дало возможность оценить размер ветвей дендритов в поперечном и продольном сечениях. Характерный размер поперечного сечения ветвей дендритов первого порядка составляет 1-3 мкм, ветвей второго порядка менее 1 мкм. ЭДС анализ фазовых составляющих (таблица 14) подтвердил, что состав центральной части дендритов соответствует твердому раствору легирующих элементов в NiAl. Содержание хрома в дендритах NiAl превышает предел растворимости и составляет 8,7 ат. %, а концентрация кобальта (~ 7 ат. %), не зависимо от метода консолидации, остается постоянной. Толщина прослоек вырожденной Сr(Со)е эвтектики между ветвями первого порядка находится в пределах 400-500 нм, между ветвями второго и третьего порядков менее 150 нм. Дисперсные наночастицы (Hf), размером менее 100 нм, систематически выделяются в тонких прослойках вырожденной эвтектики, что вероятно обусловлено перекристаллизацией гафния через жидкую фазу на основе хрома.

Рисунок 36 (в, е) показывает, что старение СЛС- образцов при 850 °С в течение 5 часов приводит к рекристаллизации зерен и гомогенизации структуры. При этом направление роста зерен при рекристаллизации, вероятно, совпадает с вектором остаточных напряжений, накапливаемых в материале при лазерном синтезе на подложке. В результате наблюдалась характерная кристаллографическая текстура роста зерен. Размер зерен составлял 3-5 мкм в продольном сечении. ЭДС анализ (таблица 14) центральной части дендритов показал, что старение приводит к диффузии избыточного хрома (~1 ат.%) из NiAl фазы в междендритное пространство, вследствие чего концентрация хрома уменьшает с 8,7 до 7,5 ат. %, однако остается выше предела растворимости матричной фазе. Кроме того, концентрация Ni и Al в тонких прослойках вырожденной эвтектике

уменьшалась, что, вероятно, связано с их диффузией к поверхности дендритов NiAl во время старения. Эти процессы увеличивают концентрацию хрома в вырожденной Cr(Co)_e эвтектике до 82,4 ат. %, что делает ее более выраженной. Существенных изменений в наноразмерных частицах (Hf) не выявлено.

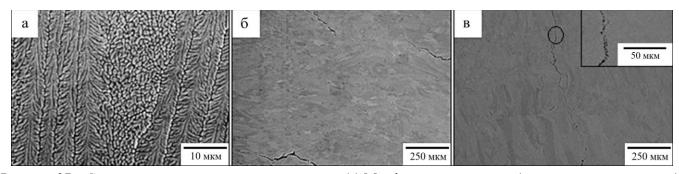


Рисунок 37 — Структура синтезированного материала: (a) Морфология дендритов (поверхность построения); (б) макроструктура поперечного сечения исходного СЛС- образца и (в) после старения

Результаты микроструктурных исследований и данные псевдобинарной фазовой диаграммы состояния «NiAl-Cr», позволяют предположить стадии формирования микроструктуры в сферических порошках и СЛС- образцах из NiAl- сплавов с содержанием хрома более 7,5 ат. %. Высокая степень переохлаждения при скорости теплоотвода порядка 10⁴ − 10⁶ °С/с как в технологиях ПЦР и СЛС [126, 173] приводит к неравновесной кристаллизации расплава. На первой стадии происходит зарождение и рост кристаллов наиболее тугоплавкой NiAl-фазы (оси первого порядка) из жидкости в направление теплоотвода. Вторая стадия − формирование осей второго и третьего порядков на дефектных участках поверхности первичных кристаллов. Заключительная стадия − кристаллизация вырожденной Сг(Со) эвтектики из жидкости состава NiAl-Cr(Со), вытесненной в междендритное пространство. Данный процесс заключается в первоначальном осаждение зародышей NiAl из легкоплавкой эвтектической композиции на поверхности дендритных кристаллов NiAl и последующей кристаллизации в междендритном пространстве только Сг(Со) фазы.

Жаропрочные сплавы на основе интерметаллического соединения NiAl обладают восприимчивостью к зарождению микротрещин под воздействием внешних напряжений [27]. Использование относительно крупных сферических порошков из сплава CompoNiAl-M5-3 с размером частиц 40 – 160 мкм, а также закалочные скорости кристаллизации микрообъемов расплава по причине высокого градиента температур вдоль оси z при лазерном синтезе на подложке привели к накоплению остаточных напряжений, зарождению И распространению микротрещин материале(рисунок 37(б)). Зарождение трещин происходило на стадии кристаллизации ванны расплава в зоне теплового воздействия, а именно на границе раздела твердое-жидкое между треками. Трещины распространялись преимущественно вдоль оси z через несколько поперечных слоев синтезированного материала. Наблюдалось преимущественно транскристаллитное разрушение NiAl матрицы. Судя по характеру распространения трещин можно утверждать, что при критических нагрузках детали из интерметаллического NiAl- сплава, полученные по технологии лазерного синтеза на подложке при использовании крупных сферических порошков, будут разрушаться без заметной пластической деформации. Действие вибрации на синтезированный материал в процессе резания приводил к открытию микротрещин и последующему разрушению. Однако, после старения образец поддается резанию, что свидетельствует о снятии термических напряжений и залечивании микротрещин. Рисунок 37(c) показывает, что поверхность трещины, образовавшейся при лазерном синтезе компактного материала, сглаживается, ее ширина уменьшается, а некоторые участки практически исчезают за счет активации диффузии в процессе старения. Таким образом, операция термической обработки СЛС- деталей из плохо свариваемых материалов типа NiAl, подверженных накоплению остаточных напряжений, является обязательной для повышения их эксплуатационных свойств.

Таблица 14 – Состав фазовых в сплаве после: ГИП, СЛС и СЛС + ТО, измеренный методом ЭДС, ат. %

Состояние сплава	Фаза	Ni- <i>K</i> α	Al-Kα	Cr-Kα	Co-Kα	Hf-Kα
	B2-NiAl	44,6	40,9	7,3	7,2	-
ГИП	α-Cr	6,2	7,6	82,7	3,5	-
	(Hf)	7,5	1,7	4,9	1,4	84,6
СЛС	B2-NiAl	43,9	40,1	8,7	7,3	-
	Cr(Co) _e	9,4	10,8	75,6	4,2	-
	(Hf)	8,5	1,5	5,4	2,1	82,5
СЛС + старение	B2-NiAl	44,4	40,6	7,5	7,4	-
	Cr(Co) _e	5,7	8,6	82,4	3,3	-
	(Hf)	6,5	1,8	6,4	2,8	82,4

На рисунке 38(а) показано ПЭМ изображение тонкой структуры образцов, полученных с помощью ГИП сферического порошка сплава СотроNiAl-M5-3, полученное вдоль оси зоны [$\overline{1}11$] NiAl. Внутри зерен были обнаружены высокодисперсные когерентные выделения α -Cr размером порядка 40 нм. Вдоль границ зерен преимущественно выделялись некогерентные частицы хрома диаметром ~ 250 нм, что обусловлено снижением свободной межфазной энергии при гетерогенной нуклеации избыточной фазы на дефектах. Электронограмма (рисунок 38(6)), полученная с зоны скопления высокодисперсных выделений α -Cr внутри зерна NiAl, подтверждает их когерентность с матрицей, поскольку векторы узлов обратных решеток (рефлексы) рассматриваемых фаз совпадают. ПЭМ ВР изображение (рисунок 388) показывает, что расположенные по границам зерен наночастицы α -Cr некогерентны матрице, так как отсутствует сопряжение кристаллических решеток на межфазной границе. Некоторые зерна NiAl состояли из

субзерен размером менее 5 мкм, что указывает на деформированное состояние матрицы и протекание процесса полигонизации во время ГИП сферических порошков.

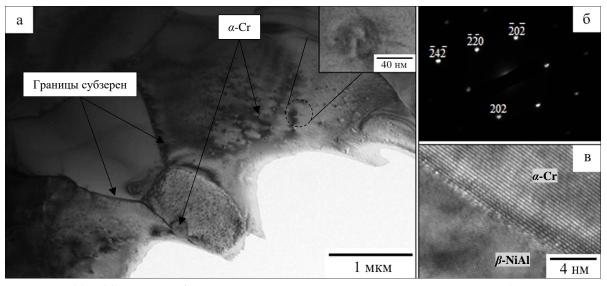


Рисунок 38 — (a) ПЭМ изображение тонкой структуры сплава CompoNiAl-M5-3 после ГИП; (б) электронограмма с границы раздела α -Cr / NiAl внутри зерна и ПЭМ ВР изображение границы раздела α -Cr / NiAl на периферии зерен.

ПЭМ изображение тонкой структуры СЛС- образцов, снятое вдоль оси зоны [001] NiAl, представлено на рисунке 39. Показано (рисунке 39а), что в синтезированном материале дисперсные наночастицы (Hf) размером 40 - 80 нм расположены вдоль границ дендритов внутри тонких прослоек вырожденной Cr(Co)_е эвтектики толщиной менее 250 нм. Высокодисперсные выделения α-Cr в теле дендритных зерен NiAl, характерные для распыленных порошков интерметаллического сплава CompoNiAl-M5-3, не обнаружены. Темный контраст наноразмерных зон на ПЭМ ВР изображении кристаллической структуры NiAl матрицы указывает на высокую плотность дефектов и упругие деформации кристаллической решетки. В структуре наблюдаются кластеры вакансий, некоторые из которых сгруппированы вдоль основных кристаллографических направлений. Кроме того, контраст матрицы дополнительно вызван флуктуациями концентраций легирующих элементов, преимущественно хрома. Данные структурные различия демонстрируют, что закалочные скорости кристаллизации микрообъемов расплава при лазерном синтезе исследовательских образцов подавляют нуклеацию высокодисперсных выделений α -Cr, что также приводит к фиксированию зон с разной концентрацией хрома внутри NiAl зерен. Поэтому, для повышения механических свойств СЛС- деталей необходимо применять старение при температурах, обеспечивающих снятие термических напряжений и выделение избыточной упрочняющей фазы.

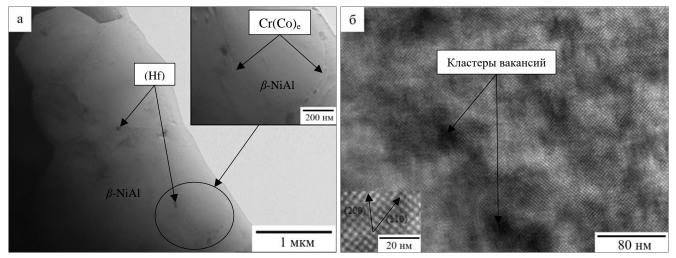


Рисунок 39 – (а) ПЭМ структура СЛС- образца из сплава CompoNiAl-M5-3 и (б) ПЭВ ВР изображение NiAl матрицы вдоль оси зоны [001]

Механические свойства образцов сплава CompoNiAl-M5-3, полученных с помощью ГИП и лазерного синтеза, оценивали методом измерительного индентирования. Полученные значения показателей твердости, модуля Юнга и упругого восстановления материала приведены в таблице 15. Размер проекции отпечатка индентора при нагрузке 20 мН находился в диапазоне 1,5-2,5 мкм, что превышало площадь поперечного сечения ветвей дендритов второго и третьего порядка и высокодисперсных выделений α -Cr в синтезированном материале. Поэтому данные, полученные при анализе кривых индентирования, будут усредненными по свойствам α -Cr, NiAl и вырожденной $Cr(Co)_c$ эвтектики. Свойства ГИП- образцов, также будут усреднены по фазам α -Cr и NiAl.

Таблица 15. Результаты измерительного индентирования сплава CompoNiAl-M5-3

Свойство	ГИП	СЛС	СЛС + старение
HV	659±15	787±35	724±25
E, ГПа	200±10	202±12	204±9
R, %	27±2	31±5	29±3

Старение СЛС- образцов повысило пластичность сплава (таблица 15), о чем свидетельствует снижение степени упругого восстановления (R, %) и твердости с 787 до 724 HV, поскольку твердость отражает способность материала сопротивляться пластической деформации. Повышение пластичности после термообработки связано с релаксацией остаточных напряжений, накапливаемых в материале по мере построения изделия из-за высокого градиента температур вдоль оси z. Самую низкую твердость имели ГИП- образцы, что обусловлено наименьшими внутренними напряжениями по сравнению с синтезированным материалом. Стоит отметить, что модуль Юнга у всех образцов с учетом погрешности измерения одинаковый, так как определяется силами межатомной связи.

Цилиндрические образцы сплава CompoNiAl-M5-3, полученные с помощью ГИП сферических порошков крупностью 40-160 мкм, были испытаны на сжатие при нормальных условиях и скорости леформации 0.001 с⁻¹. Истинная лиаграмма деформации сплава приведена на рисунке 40. Основные параметры диаграммы, характеризующие механические свойства сплава в упругопластической зоне $E = 180 \pm 1 \, \Gamma\Pi a$; деформации, достигли следующих значений: $\sigma_{0.2} = 1253 \pm 25$ МΠа $\sigma_{\text{пп}} = 960 \pm 12 \text{ M}$ Па. Предел прочности сплава достиг $2420 \pm 96 \text{ M}$ Па при степени пластической деформации 14.7 ± 1 %, что значительно превосходит уровень механических свойств, достигнутых в СВС- полуфабрикате [90] и сплаве после ВИП [91]. Например, литой сплав со средним размером дендритных ячеек 100 мкм и размером колоний порядка 5 мм имел предел прочности 1720 ± 100 МПа при степени пластической деформации около 8 %.

Исходя из результатов структурных исследований, улучшение пластичности и прочности сплава CompoNiAl-M5-3 при переходе от литейных технологий к ГИП узкофракционных сферических порошков обусловлено уменьшением на порядок размера зерен и формированием иерархической трехуровневой структуры: 1й уровень — зерна NiAl размером менее 40 мкм с некогерентными микронными частицами α -Cr вдоль межзеренных границ; 2й — упрочняющие субмикронные частицы α -Cr и Hf внутри зерен NiAl; 3й — субзерна с когерентными высокодисперсные выделения α -Cr диаметром менее 45 нм.

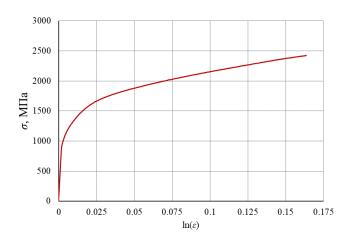


Рисунок 40 — Диаграмма «истинное напряжение (σ)-логарифмическая деформация ($\ln(\varepsilon)$)» при сжатии для ГИП- образцов сплава CompoNiAl-M5-3

Полученные результаты исследований показывают положительное влияние сочетания технологий ПЦР и ГИП на повышение прочности и пластичности интерметаллического сплава CompoNiAl-M5-3 путем формирования однородной мелкозернистой структуры.

3.1.3 Термомеханические свойства ГИП образцов

С целью определения температурно-силовых условий возможного применения деталей из сплава CompoNiAl-M5-3, полученных с помощью ГИП из сферических ПЦР- порошков, были проведены испытания на высокотемпературную ползучести при приложенных напряжениях 150, 200, 250 и 300 МПа в интервале 600 – 925 °C. Температурные зависимости установившейся скорости ползучести при заданных напряжения деформации приведены на рисунке 41(а). Скорость ползучести описывали с использованием модифицированного уравнения Аррениуса (формула 1). Соответствующие зависимости имеют характерный экспоненциальный вид, смещаясь в сторону более низких температур с увеличением приложенного напряжения. С целью определения энергии активации ползучести $Q_{\rm c}$ полученные экспериментальный данные были спрямлены в координатах $R \cdot \ln \dot{\epsilon} - 1/T$ (рисунок 41(б)), а регрессионные уравнения (таблица 16) были определены методом наименьших квадратов. Полученные зависимости логарифма скорости деформации от обратной температуры (рисунок 41(б)) достоверно описываются линейной функцией, поскольку коэффициент детерминации R^2 для всех найденных уравнений не менее 0,9967. При напряжениях от 150 до 250 MПа оцененые значения энергии активации ползучести лежат в интервале 291 - 351 кДж/моль. При нагрузке 300 МПа энергия активации ползучести заметно снизилась до 196 кДж, что свидетельствует о смене преобладающего механизма деформации ползучести.

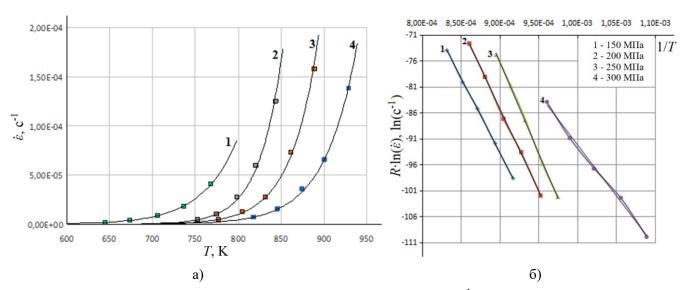


Рисунок 41 – (а) Температурная зависимость скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$, с⁻¹ при приложенной нагрузке от 300 МПа (кривая 1) до 150 МПа (кривая 4); (б) График Аррениуса $R \cdot \ln(\varepsilon)$ от 1/T

Таблица 16 — Определение энергии активация ползучести (Q_c)

σ , ΜΠ a	Уравнение вида: $R\cdot \ln \dot{arepsilon} = a\cdot 1/T + b$	Коэффициент детерминации R^2	$Q_{ m c}$, [кДж/моль]
150	y = -290784x + 167,9	0,9996	291
200	y = -317095x + 200,1	0,9994	317
250	y = -351252x + 240,0	0,9989	351
300	y = -196300x + 104,1	0,9967	196

С целью определения коэффициента скоростной чувствительности m для температур 800, 825 и 850 °C построены зависимости $\ln \sigma - \ln \dot{c}$ (рисунок 42). Коэффициент скоростной чувствительности m имеет значения около 0,23, причем наблюдается слабая зависимость от температуры, подчиняющаяся уравнению $m = 6 \times 10^{-5} T + 0,1813$. При этом степенной показатель напряжения матрицы n составил 4,3 — указывает на доминирующее действие одновременно двух механизмов накопления пластической деформации: скольжение и переползание дислокаций над упрочняющими выделениями избыточной фазы. Скорость установившейся ползучести достоверно описывается регрессионной моделью вида [\dot{c} = 1,60E-03· $\sigma^{4,3}$ ·exp(-320E+3/(8,31·T)]. Предложенная модель ползучести позволяет спрогнозировать рабочую температуру для образцов сплава CompoNiAl-M5-3, полученных с помощью ГИП сферических порошков крупностью 40-160 мкм. По результатам расчета температурная область применения ограничивается 890 °C, т.е. деформация ползучести за 100 000 часов при приложенном напряжении 100 МПа не превышает 1 %.

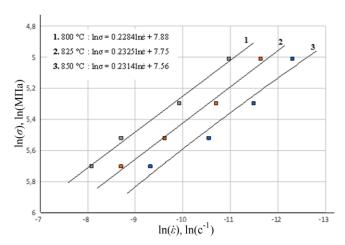


Рисунок 42 - 3ависимость $\ln \sigma$ от $\ln(\dot{\varepsilon})$ в интервале температур 800-850 °C

Для исследования температурной зависимости условного предела текучести $\sigma_{0.2}$, характеризующего сопротивление пластической деформации, были проведены испытания на сжатие в интервале 700 - 1100 °C (рисунок 43(a)) при небольших (до 1%) степенях пластической

деформации. Скорость деформации задавали около 0,01 с⁻¹. Полученные температурная зависимость условного предела текучести приведена на рисунке 44а. С ростом температуры от 700 до 1100 °C условный предел текучести монотонно снижается более чем в 4 раза с 663 до 153 МПа причем зависимость близка к линейной. Снижение сопротивления вязкопластическому течению обусловлено развитием диффузионной ползучести.

По сравнению с термомеханическими свойствами сплава Inconel 718 [206], представленными на рисунке 43(6), образцы сплава CompoNiAl-M5-3, полученные с помощью ГИП сферических порошков фракции 40-160 мкм, при одинаковых условиях испытаний (T = 1000 °C, скорость деформации 0.01 с⁻¹) имели повышенные на ~60 МПа значения предел текучести, что является достаточно высоким показателем.

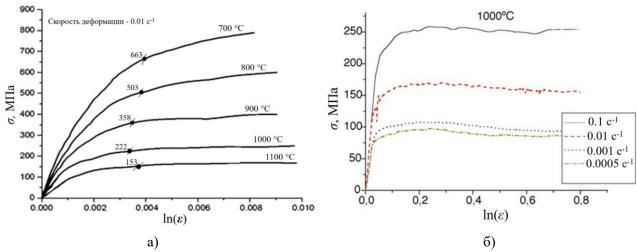


Рисунок 43 — Кривые напряжение-деформация для сплава: (а) — CompoNiAl-M5-3 в интервале 700-1100 °C и (б) — Inconel 718 при 1000 °C [206]

Необходимо отметить, что для рисунка 44(а) скорости деформации не были постоянными и при температурах 700, 900, 1000 и 1100 °C составляли, соответственно, $5,90\times10^{-3}$; $11,4\times10^{-3}$; $19,0\times10^{-3}$; $22,3\times10^{-3}$ и $32,4\times10^{-3}$ с⁻¹. Зная температурную зависимость коэффициента скоростной чувствительности m был рассчитан истинный условный предел текучести при скоростях деформации: 0,1; 0,01 и 0,001 с⁻¹ (рисунок 44(6)).

С целью валидации расчетных значений условного предела текучести (рисунок 44(б)) испытания на глубокую осадку были проведены при температуре 750 °C и скорости деформации 0,01 с⁻¹ (рисунок 45). Условный предел текучести при испытаниях на глубокую осадку составил 615 МПа, что хорошо согласуется с расчетными значениями (610 МПа, см. рисунок 44(б)). После испытания образцы приобрели бочкообразную форму и имели несколько разрывов по образующей

цилиндра, но центральная часть образцов не была разрушена. Предел прочности сплава при накопленной деформации 7 % составил 580 МПа. Образцы слава CompoNiAl-M5-3, полученные с помощью ГИП из сферического порошка крупностью 40-160 мкм, характеризуются повышенной жаропрочностью на 80-100 МПа по сравнению со свойствами сплава после ВИП [91] в результате уменьшения размера зерен и формирования иерархической структуры с упорядоченным распределением упрочняющих фаз.

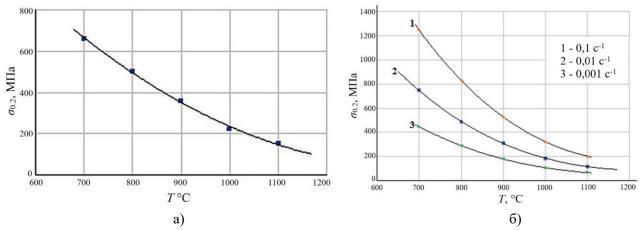


Рисунок 44 — Температурная зависимость условного предела текучести $\sigma_{0.2}$ для ГИП образцов сплава CompoNiAl-M5-3: (а) экспериментальная при различных скоростях деформации и (б) расчетная для скоростей деформации от 0,1 до 0,001 с⁻¹

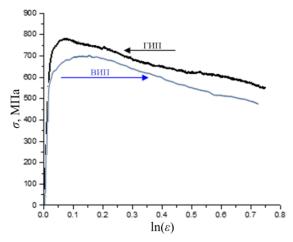


Рисунок 45 — Диаграмма «истинное напряжение (σ)-логарифмическая деформация ($\ln(\varepsilon)$)», полученная при 750 °C и скорости деформации 0,01 с⁻¹ для сплава CompoNiAl-M5-3 после ГИП и ВИП [91]

Основываясь на результатах термомеханических испытаний, можно сделать вывод, что рабочая температура жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3, полученного с применением технологий ПЦР электрода в стальной оболочке и последующего ГИП сферического порошка крупностью 40-160 мкм не превышает 900 °C. Однако, для теплонагруженных деталей горячего

тракта газовой турбины, как правило, применяется принудительное охлаждение, что в сочетании с высокой теплопроводностью интерметаллического сплава позволит повысить температуру сгорания воздушно-топливной смеси и тепловую эффективность газотурбинной установки.

3.1.5 In-situ исследования эволюции микроструктуры при нагреве СЛС образцов

Проведенные методами ПЭМ и ПЭМ BP in-situ исследования эволюции тонкой структуры СЛС- образцов из интерметаллического сплава СомроNiAl-M5-3 при нагреве фольг (рисунок 46) позволили изучить механизмы нуклеации высокодисперсных выделений α-Cr внутри зерен NiAl матрицы и выявить три характерных температурных интервала: 20-450, 450-650 и 650-850 °C, в которых происходят наиболее значимые структурно-фазовые превращения. На ранней стадии старения (20 – 450 °C) внутри дендритных ячеек NiAl наблюдалось гомогенное выделение зон Генье-Престона (ГП) по механизму спинодального распада на флуктуациях концентрации легирующих добавок (рисунок 46 а, б). Образовавшиеся ГП-зоны, обогащенные хромом, имели характерную дискообразную форму и размер менее 5 нм. Кроме того, выделение упрочняющих ГПзон происходило путем гетерогенной нуклеации на дефектах упаковки кристаллической решетки и дислокациях в NiAl матрице. Спинодальный распад [207] представляет собой непрерывную гомогенную сегрегацию второй фазы, богатой растворенными веществами (зоны Гинье-Престона), путем спонтанного разделения пересыщенного твердого раствора матричной фазы, что обусловлено близкодействующей диффузией. В статьях [102, 207-210] выделение упрочняющих зон Гинье-Престона по механизму спинодального распада, а также их влияние на механические свойства сплавов подробно изучено на примере систем Cu-Ag, Al. -Mg, Fe-Cr, Cu-Ag. Не смотря на обширные исследования, анализ статей показал, что осаждение зон Гинье-Престона путем спинодального распада в NiAl- сплавах ранее не обсуждалось.

С повышением температуры до 650 °C (рисунок 46в) размер предвыделений α-Сг увеличивается, а их количество на единицу площади уменьшается, что указывает на протекание собирательной рекристаллизации относительно крупных (3-6 нм) выделений или выделений, образованных в зонах NiAl матрицы с высокой энергией дефекта упаковки, за счет диффузионного поглощения близлежащих выделений, размер которых не превышает 3 нм. Данный процесс обусловлен стремлением системы к минимуму свободной энергии Гиббса за счет уменьшения суммарной протяженности межфазных границ и, следовательно, поверхностной энергии, достигается путем уменьшения числа выделений.

Дальнейшее увеличение температуры до $850\,^{\circ}$ С приводит к преобразованию ГП-зон (рисунок 46г) в высокодисперсные (20-60 нм) упрочняющие выделения α -Сr, стабильные в интервале температур от $650\,$ до $850\,^{\circ}$ С.

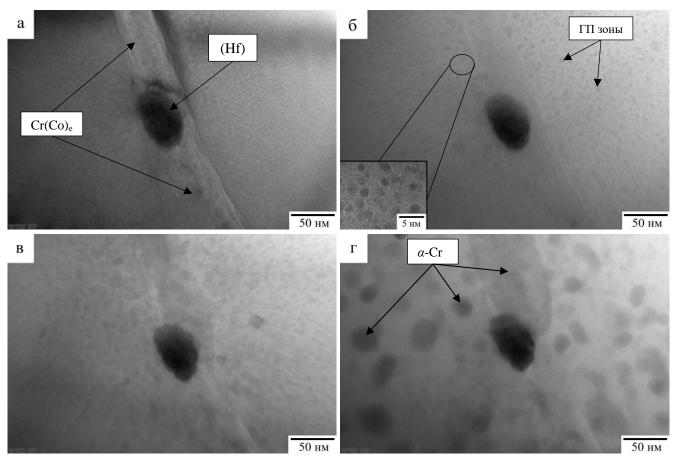


Рисунок 46 — Эволюция тонкой структуры СЛС- образца из сплава CompoNiAl-M5-3 при нагреве фольги в колонне ПЭМ: 20 (а), 450 (б), 650 (в) и 850 °C (г). Ориентация вдоль оси зоны [011] NiAl

Подробное изучение структурно-фазовых превращений, происходящих в сплаве при изотермической выдержке на температурах 750 и 850 °C (рисунок 47) позволил выявить стадийность процесса нуклеации и роста наночастиц α-Сг в теле зерна NiAl. Обнаружено образование призматических дислокаций с дефектом упаковки из кластеров вакансий при 750 °C в NiAl матрице (рисунок 47а). Характерный размер образовавшихся призматических дислокаций в продольном направлении составляет 10-25 нм. Предположительно эти дислокационные петли могут выступать в качестве центров нуклеации ГП-зон, обогащенных хромом [102]. Затем при 850 °C на призматических дислокациях происходило гетерогенная нуклеация и рост призматических нанокристаллитов (рисунок 47 б, в), размером 20 – 50 нм в продольном направлении. По данным ЭДС анализа (таблица 17) состав нанокристаллитов соответствует α-Сг фазе. Преимущественная

ориентация нанокристаллитов α -Cr зависит от исходной ориентации призматических дислокаций и соответствует кристаллографическим направлениям $\{001\}$ и $\{112\}$ в NiAl матрице. Помимо призматических нанокристаллитов в NiAl матрице выделяются сферические (рисунок 476) наночастицы α -Cr диаметром от 15-45 нм. Также обнаружено, что из тонких прослоек вырожденной $Cr(Co)_e$ эвтектики вдоль границ дендритных ячеек выделяются крупные частицы α -Cr вытянутой морфологии. Длинна таких выделений достигает 200 нм при поперечном размере 60-80 нм. Напряжения вокруг крупных выделений α -Cr, возникающие из-за разницы в коэффициенте теплового расширения и модулях сдвига для фаз α -Cr и NiAl, инициируют зарождение дислокаций на границе раздела (рисунок 47 б). Наблюдаемые структурные превращения также характерны для сплава СотроNiAl-M5-3 после ГИП.

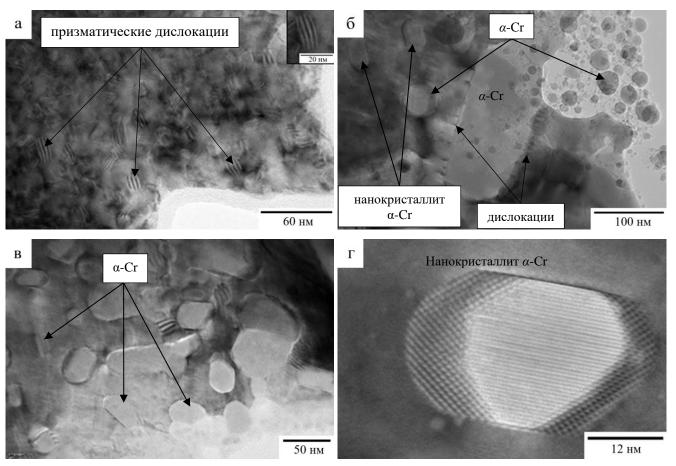


Рисунок 47 — Структурные особенности формирования нанокристаллитов хрома в СЛС- образцах сплава СомроNiAl-M5-3 при температурах: (a) 750 °C; (б-г) 850 °C

ПЭМ ВР изображение (рисунок 47 г) показывает, что центральная часть нанокристаллитов α-Сг имеет пластинчатую структуру, а их вершины обладают упорядоченной ОЦК структурой. Большинство нанокристаллитов изначально имеют пластинчатую структуру, потому что энергия деформации является самой низким для этой формы [102]. С увеличением времени изотермической выдержки при 850 °С наблюдаемая неоднородность строения нанокриталлов постепенно устраняется, и они приобретают упорядоченную ОЦК- структуру.

Таблица 17 – Состав нанокристаллитов, образовавшихся в СЛС- образцах при 850 °C

Области ЭПС аманиза	Спектр	Содержание элемента, ат. %				
Область ЭДС анализа		Ni	Al	Cr	Co	
Ó	1	4,91	10,12	82,35	2,62	
å	2	5,35	9,38	82,77	2,51	
. 100 ma	3	6,24	7,46	82,60	3,70	

исследований нуклеации особенности Результаты И выявленные структурные нанокристаллитов α-Cr позволяют предположить основные стадии их зарождения и роста в NiAl матрице сплава CompoNiAl-M5-3 после СЛС и ГИП. Первая стадия (750 °C) – образование призматических дислокаций из кластеров вакансий. Затем, происходит гетерогенная нуклеация пластинчатых ГП-зон на призматических дислокациях в интервале температур 750-850 °C, что соответствует второй стадии. В работе [102] отмечают, что данный процесс обусловлен повышенной концентрацией атомов легирующих элементов (в данном случае хрома и кобальта) вдоль дислокационных петель и меньшей энергией активации диффузии, чем в объеме зерна. Завершающая стадия (~850 °C) – интенсивный диффузионный рост пластинчатых ГП-зон и образование нанокристаллитов α -Cr с упорядоченной кристаллической структурой.

Подводя итог по результатам in-situ исследований, можно сделать вывод, что термическую обработку старением для интерметаллических NiAl- сплавов с повышенным содержанием хрома, в том числе CompoNiAl-M5-3 следует проводить при $850\,^{\circ}$ C, т. к. данный температурный режим обеспечивает достаточную диффузионную подвижность атомов Cr в кристаллической решетке NiAl, способствующую интенсивному зарождению $\Gamma\Pi$ -зон, которые впоследствии преобразуются в высокодисперсные упрочняющие выделения α -Cr фазы.

3.2 Сплав Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅

3.2.1 Структура и свойства композиционных порошков, полученных центробежным плазменным распылением

Морфология композиционного порошка, полученного по технологии ПЦР электрода в стальной оболочке [190], показана на рисунке 49 (а). Показатель сферичности частиц — фактор неравноосности $\Phi_{\rm H} = 1,05 \pm 0,02$, сателлиты и поры отсутствовали, что является характерным для порошков, получаемых по технологии ПЦР электродов. По данным лазерной дифракции (рисунок 49(б)) полученный композитный порошок имел одномодальное распределение с основной фракцией 135-150 мкм. Диапазон размеров частиц составлял 110-180 мкм при квантиле распределения D50 = 142 мкм. Измеренные значения текучести и насыпной плотности порошка составили 25 с и 4,2 г/см³, соответственно. Пикнометрическая плотность сплава — 6,73 г/см³.

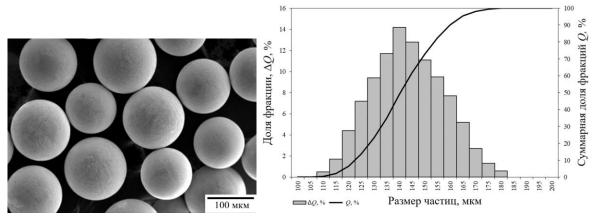


Рисунок 49 – (а) Морфология и (б) гранулометрический состав композиционного порошка

Химический состав сплава (таблица 18), измеренный методом ИСП-МС, соответствовал сплаву состава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$. Соотношение концентраций Ni и Al относится к области гомогенности моноалюминида никеля. Железо обладает неограниченной растворимостью в NiAl и образует непрерывный ряд твердых растворов. Концентрация железа в сплаве составляет ~ 26 ат. %, что значительно повышает пластичность при комнатной температуре [77–211].

Таблица 18 -Химический состав сферического композиционного порошка сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$, ат. %

Ni	Fe	Al	Cr	Co	Hf	О
$27,0\pm0,67$	25,7±0,36	31,8±0,41	10,1±0,32	5,3±0,17	$0,1\pm0,02$	0,0074

Микроструктурные исследования поверхности композитных сферических порошков из сплава на основе (Ni, Fe)Al показали, что все частицы обладают дендритной структурой зерен, характерной для методов быстрой кристаллизации расплава (рисунок 50(a, 6)). Размер дендритов в продольном направлении составлял 7-20 мкм и зависел от размера сферических частиц порошка. Дендриты состоят из ветвей первого и второго порядков с размером ячеек 1-5 мкм.

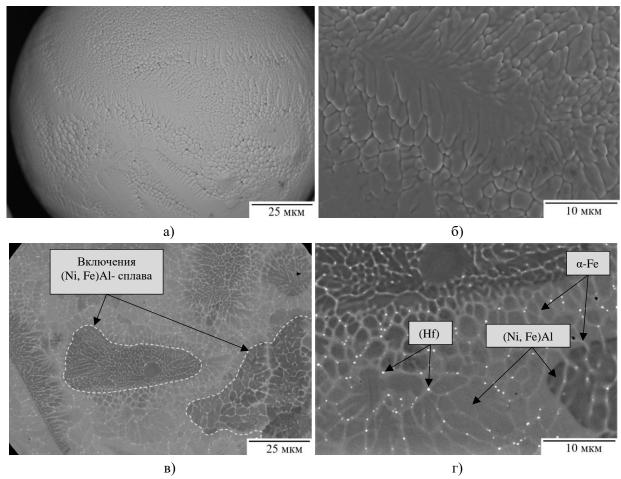


Рисунок 50 — Микроструктура поверхности (а, б) и поперечного сечения (в, г) композиционного сферического порошка сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$

Характерная микроструктура поперечного сечения композиционных сферических порошков показана на рисунке 50(в, г). Независимо от скорости кристаллизации капли, а также скорости вращения электрода, композиционный порошок состоял из пластичной матрицы, образованной (Fe, Ni)Al- сплавом с высоким содержанием железа (светло-серые области на рисунке 50в), и включений (Ni,Fe)Al размером 20-80 мкм с низким содержанием железа (темно-серые области на рисунке 50в). Элементный состав матрицы и включений, измеренный методом ЭДС, приведен в таблице 19. Исходя из отношения концентраций никеля и алюминия в матрице (их суммарное

содержание \sim 46 ат. %) и условий неограниченной растворимости железа в NiAl, справедливо утверждать, что образовался твердый раствор замещения (Fe, Ni)Al. Ожидалось, что состав включений будет соответствовать сплаву CompoNiAl-M5-3, однако было выявлено повышенное содержание Fe (4,7 %) и дефицит Cr. Отклонение состава обусловлено взаимной диффузией атомов железа из матрицы в NiAl фазу включений, а атомов хрома из включений в стальную матрицу. Выравнивающая диффузия в сферических композиционных порошках не успевает пройти по причине закалочных скоростей охлаждения (10^4 - 10^6 K/c) капель расплава при ПЦР. На периферии дендритных ячеек внутри пластичной матрицы имеются прослойки твердого раствора α -Fe толщиной 250-600 нм (рисунке 50г) и упрочняющие частицы (Hf) размером менее 400 нм (белый контраст), расположенные на границах зерен.

Рентгенограмма сферического композиционного порошка приведены на рисунке 51. Данные РФА подтверждают формирование в качестве основной фазы твердого раствора на основе моноалюминида никеля (В2 структура с параметром ячейки a = 2,879 Å) и ОЦК α -Fe с параметром ячейки a = 2,886 Å. Количественная оценка фаз по рентгенограмме не может быть выполнена по причине близких параметров решеток и наложения пиков интенсивности от основных кристаллографических плоскостей исследуемых фаз.

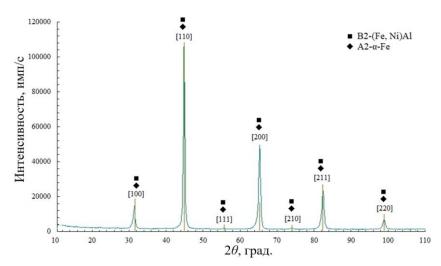


Рисунок 51 — Рентгенограмма композиционного ПЦР- порошка фракции 110-180 мкм из сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$

Таблица 19 – Состав матрицы и включений в композиционных ПЦР- порошках по данным ЭДС анализа, ат. %

Область ЭДС анализа	Ni-K	Al-K	Fe- <i>K</i>	Cr-K	Co-K
Включение	43,2	36,0	4,7	9,5	6,6
Матрица	24,9	20,4	42,0	9,1	3,6

Образование тонких прослоек α -Fe на периферии дендритных ячеек в случае композиционных порошков вызван неравновесной кристаллизацией капель расплава при скорости охлаждения $\sim 10^6$ °C/c, а также избыточным содержанием легирующих элементов. Процесс структурофазообразования композиционных ПЦР- порошков можно условно разделить на две основные стадии. Первая стадия – зарождение и рост дендритных кристаллов NiAl из расплава в направлении наибольшего градиента температур. По завершению первой стадии междендритное пространство остается заполненным расплавом состава α - фазы. Вторая стадия включает кристаллизацию тонких прослоек α -Fe в междендритном пространстве.

3.2.2 Структура и свойства сплава, полученного с помощью ГИП композиционных порошков

Характерная микроструктура поперечного шлифа из образца сплава $Ni_{27}Fe_{26}AI_{32}Cr_{10}Co_5$, полученного с помощью ГИП композиционных сферических порошков, показана на рисунке 52. Сплав имел равноосную структуру зерен и состоял из матрицы (Ni, Fe)Al (темный контраст), крупных выделений γ -Fe вдоль границ зерен (серая фаза), а также выделений α -Fe и дисперсных включений (Hf), равномерно распределенных внутри зерен. Размер зерна находился в диапазоне 30-80 мкм. Состав фаз по данным ЭДС анализа приведен таблице 20. Контраст между зернами NiAl обусловлен их различной кристаллографической ориентацией. Вторичные α -выделения и γ фаза имели схожие составы. Выделения α -Fe обладали кубической морфологией и были ориентированы вдоль направлений (Ni, Fe)Al <100>, что снижает поля упругих напряжений вокруг избыточной фазы, при когерентных деформациях кристаллических решеток на межфазной границе [117, 212]. Объемная доля упрочняющей α -фазы, оцененная по микрофотографиям структуры, составляла 40–50%. Данный тип структуры является характерным для жаропрочных никелевых суперсплавов с γ - фазой.

Таблица 20 – Состав фаз в ГИП- образцах сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$, измеренный методом ЭДС анализа, ат. %

Фаза	Fe- <i>Kα</i>	Ni- <i>Kα</i>	Al-Kα	Cr-Ka	Co-Ka	$Hf-K\alpha$
(Fe, Ni)Al	27,3	35,0	29,4	4,3	4,0	
α-Fe	59,9	15,4	7,4	14,1	2,9	
γ-Fe	58,2	15,7	8,0	14,3	3,8	
ssHf	1,4	8,2	-	5,1	-	86,2

На рисунке 53(а) показано ПЭМ- изображение структуры сплава, снятое вдоль оси зоны [001] (Ni, Fe)Al. Анализ кубоидов α-фазы и (Ni, Fe)Al - матрицы с использованием электроннолучевой дифракции позволил определить следующее ориентационное соотношение между решетками исследуемых фаз: [001] (Ni, Fe)Al || [001] α-Fe и {200} (Ni, Fe)Al || {200} α-Fe, т.е. они

полностью когерентны, о чем свидетельствует совпадение рефлексов от основных кристаллографических плоскостей обеих фаз (рисунок 53(б, г)).Периоды кристаллических решеток фаз, рассчитанные по электронограммам, совпали и составили 2,875 Å, что хорошо согласуется с данными рентгеновской дифракции.

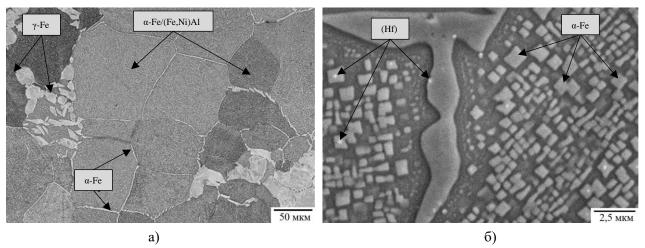


Рисунок 52 - Микроструктура ГИП- образцов сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$

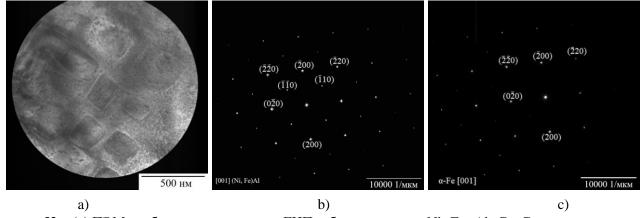


Рисунок 53 — (а) ПЭМ изображение структуры ГИП- образцов сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$, полученное вдоль оси зоны [001] (Ni, Fe)Al. Электронограммы: (б) матрицы (Ni, Fe)Al и (в) выделений α -Fe

Данные РФА анализа (рисунок 54) дополнительно подтверждают образование B2-(Ni, Fe)Al (постоянная решетки a=2,880 Å и ГЦК γ -Fe (типа A1, a=3,609 Å). Объемная доля γ -фазы составляла 10 %. Повышенное содержание гамма стабилизирующих элементов (кобальта и никеля) является возможной причиной образования аустенита в исследуемом сплаве. Наложение пиков интенсивности от основных кристаллографических плоскостей β - и α - фаз можно объяснить кубической сингонией (ОЦК) с очень близкими параметрами решетки. Кроме того, вторичные выделения α -Fe (тип A2, a=2,879 Å) когерентны матрице, поэтому трудно количественно определить содержание этих фаз по ренттенограмме.

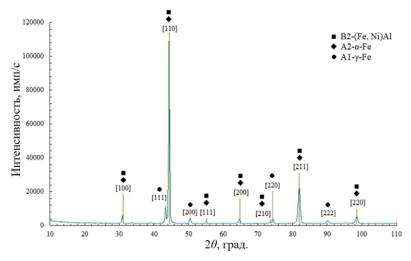


Рисунок 54 — Рентгенограмма ГИП- образца сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$

Важно отметить, что наследование композиционной структуры порошков в консолидированных образцах не наблюдалось. Структурные отличия связаны с режимом консолидации сферических порошков. Одновременное воздействие высокой температуры (1250 °C) и давления (145 МПа) на порошковый материал при ГИП привело к интенсивной собирательной рекристаллизации дендритных кристаллов (Fe, Ni)Al и NiAl, формированию равноосной зернистой структуры и гомогенизации сплава.

Согласно псевдобинарной фазовой диаграммы состояния «NiAl-Fe» [211] при 1250 °C, сплав находился в однофазной области существования твердого раствора (Ni, Fe)Al, что привело к протеканию выравнивающей диффузии в объеме композиционного материала, растворению первичных выделений α-Fe и полной гомогенизации сплава. Нуклеация когерентных выделений избыточной α- фазы происходила на стадии охлаждения сплава, как результат распада пересыщенного твердого раствора на основе (Ni, Fe)Al.

Морфология вторичных выделений α -Fe зависит от разницы между поверхностной энергией межфазных границ и упругой энергией когерентных деформаций и, следовательно, от мисфита β/α фаз. На начальной стадии охлаждения вторичная α -фаза зарождается в виде сферических предвыделений. Поскольку при малых размерах частиц (менее 100 нм) поверхностная энергия преобладает над энергией когерентной деформации, которая не зависит от масштабного фактора. По мере их диффузионного роста происходит увеличение мисфита β/α и возрастание энергии когерентной деформации, способствующей трансформации сферических частиц в когерентные кубоиды, ограниченные {100} плоскостями. Размер кубоидов вторичной α -фазы изменялся от 0,15 до 1,5 мкм.

Наноразмерные частицы (Hf) выделись иррегулярно внутри вторичных выделений α -фазы и на границе раздела γ/β фаз, что является характерным для данного типа сплавов [6].

Когерентные кубоиды избыточной фазы обеспечат повышение прочности сплава благодаря торможения матричных дислокаций при их взаимодействии с полями упругих напряжений вокруг выделений и пластичности за счет активации дополнительных систем скольжения при растворении добавки железом в матричной фазе.

Механические свойства ГИП- образцов сплава Ni₂₇Fe₂₆AI₃₂Cr₁₀Co₅ оценивали при испытаниях на сжатие цилиндрических образцов со скоростью деформации 0,001 с⁻¹. Результирующая кривая сжатия в координатах «истинное напряжение-логарифмическая деформация» для исследуемого сплава показана на рисунке 55. Основные параметры диаграммы деформации достигли значений: модуль Юнга E = 150 ГПа предел прочности $\sigma_{\rm B} = 1765 \pm 50$ МПа; условный предел текучести $\sigma_{0,2} = 872$ МПа, предел пропорциональности $\sigma_{\rm пц} = 694$ МПа и логарифмическая деформация $\ln(\varepsilon) = 0,1774 \pm 0,01$, что соответствовало $16,3 \pm 0,8$ % пластической деформации.

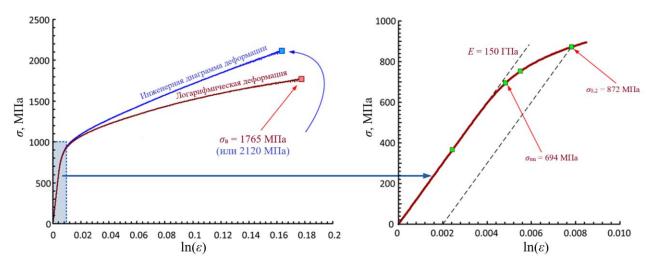


Рисунок 55 – (а) Инженерная диаграмма сжатия и в координатах «истинное напряжение (σ) – логарифмическая деформация ($\ln(\varepsilon)$)»; (б) фрагмент истинной диаграммы деформации в упругопластической зоне

Сопоставление механических свойств на сжатие для образцов сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_{5}$, полученных с помощью ГИП композиционных сферических порошков фракции 110-180 мкм, с достигнутыми значениями аналогичных показателей прочности для литого сплава состава, % ат.: 51,1Ni-42,2Al-4,1Cr-2,6Fe ($\sigma_{B} = 1220 \pm 37$ МПа и $\varepsilon = 11,8 \pm 1,4$) [77], показывает значительное преимущество первого и подтверждает эффективность применения технологий производства, обеспечивающих химическую однородность и мелкозернистую структуру для повышения эксплуатационных свойств интерметаллических NiAl- сплавов.

3.2.3 Влияние закалки и старения на структуру и механические свойства сплава, полученного с помощью ГИП

Основной целью данного раздела являлось изучение влияния закалки с последующим старением на эволюцию структуры и механических свойств дисперсионно-упрочненного сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$, полученного с помощью ГИП.

Консолидированные образцы интерметаллического сплава, находящиеся в герметичных стальных капсулах, подвергали термообработке (ТО) по схеме: отжиг с закалкой + старение. Гомогенизирующий отжиг сплава проводили в муфельной печи сопротивления при 1423 К в течении 6 часов с последующей быстрой закалкой в воде для фиксирования пересыщенного твердого раствора (Ni, Fe)Al. Старение половины закаленных образцов проводили в вакуумной печи сопротивления Термионик Т1-2000-160 (ООО «Термионика», РФ) при остаточном давлении 1,3·10⁻⁵Па, температуре 1123 К и времени изотермической выдержки 1,5 часа с целью выделения избыточной фазы.

Рисунок 56 показывает влияние технологических операций закалки и старения на микроструктуру сплава $Ni_{27}Fe_{26}AI_{32}Cr_{10}Co_5$, полученного с помощью ГИП композиционных сферических порошков. Отжиг сплава (1423 K, 6 ч) с последующей закалкой в воду способствовал растворению кубоидов избыточной α -фазы, наблюдаемых в ГИП- образцах, и фиксированию метастабильной структуры. Сплав состоял из пересыщенного твердого раствора β -(Ni, Fe)Al со средним размером зерен около 50 мкм, крупных (до 10 мкм) выделений α -Fe и упрочняющих частиц (Hf). Характерных островковых сегрегаций γ -Fe, иррегулярно распределенных вдоль границ зерен, обнаружено не было. Размер и разветвленная морфология выделений α фазы указывает на отсутствие когерентности с матрицей. ЭДС анализ крупных выделений α -Fe показал: 53,6Fe; 24,1Cr; 12,0Ni; 6,2Al и 4,1Co (ат. %). Исследования [199, 213] показывают, что легирование жаропрочных сталей хромом и никелем улучшает их жаростойкость и механические свойства при рабочих (до 923 K) температурах. Из этого следует, что образование пересыщенного твердого раствора хрома и никеля в α фазе повысит структурную стабильность сплава в условиях воздействия высоких температур и напряжений.

По данным РФА анализа, образцы исследуемого сплава после закалки и старения (Рисунок 57) состояли из β -(Ni, Fe)Al фазы, имеющей кубическую кристаллическую решетку типа В2 с уточненным параметром $a \approx 2,878$ Å и ОЦК α -Fe (тип A2, $a \approx 2,879$ Å). ГЦК γ -Fe обнаружено не было. Количественная оценка фазового состава сплава по X-гау спектру затруднена, так как β и α фазы имеют близкие параметрами кристаллических решеток. Это приводит к суперпозиции пиков интенсивности от их основных кристаллографических плоскостей. По этой же причине старение закаленных образцов исследуемого сплава не привело к изменениям в рентгенограмме.

Идентификация кристаллической структуры частиц (Hf) диаметром <300 нм при их содержании \sim 0,1 % невозможна из-за недостаточной разрешающей способности рентгеноструктурного метода анализа. По данным микроструктурного анализа объёмная доля не растворившихся выделений α -Fe в матрице, идентифицированных методом ЭДС, составляла порядка 15 %.

Необходимо отметить, что при температуре отжига сплав длительное время находился в области существования B2-фазы [214] вследствие чего феррит должен был образовать непрерывный ряд твердых растворов с NiAl. Наблюдаемые крупные выделения α -Fe в исследуемом сплаве было вызвано введением в сплав легирующих добавок хрома и кобальта. Кобальт, как и железо, замещает атомы Ni в решетке NiAl тем самым ограничивая его растворимость. Хром в свою очередь повышает температуру полиморфного перехода α в γ железо, стабилизируя феррит. Таким образом, избыточное содержание хрома в сплаве Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅, превышающее предел (5,5 ат. %) растворимости в NiAl, способствовало диффузионной трансформации ГЦК кристаллической решетки аустенита в ОЦК модификацию железа в процессе отжига, образованию и стабилизации крупных выделений α -Fe.

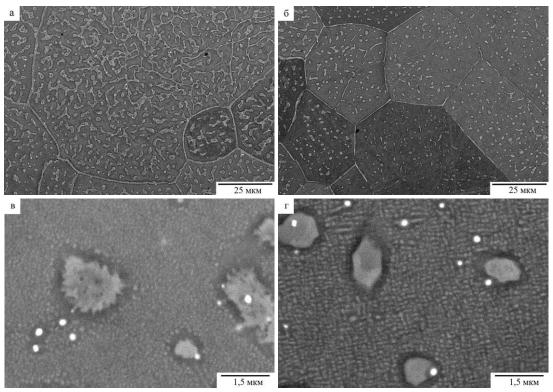


Рисунок 56 — Микроструктура сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ после закалки (а, в) и TO (б, г)

Старение закаленных HIP-образцов из сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ стабилизировало структуру (Рисунок 56 б, г) за счет концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора на основе β -(Ni, Fe)Al с выделением упрочняющих высокодисперсных частиц избыточной α фазы размером

менее 200 нм. При этом было зафиксировано уменьшение концентрации железа в матричной фазе с \sim 26 до 14 ат.%. Данный процесс сопровождался уменьшением размера и изменением морфологии первичного феррита, наблюдаемого в закаленном сплаве. Это обусловлено диффузионным перераспределением железа при гомогенной нуклеации вторичных выделений α фазы, приводящей к уменьшению концентрации железа в матричной фазе. В результате чего, первичные выделения α фазы могут частично растворяться в матрице, стремясь принять форму близкую к сферической и тем самым уменьшить поверхностную энергию системы, одновременно поддерживая диффузионный рост выделений α фазы. Вероятно, рост упрочняющих выделений за счет диффузии атомов железа от первичной α фазы к границе раздела матрица-наночастица может ограничить собирательную рекристаллизацию и, следовательно, повысить их численную плотность.

В структуре сплава после старения также были обнаружены микронные (1-2 мкм) частицы состава: 53,2Fe; 44,2Cr; 1,1Ni; 1,1Co; 0,4Al (ат. %), отвечающего интерметаллидной ТПУ σ -FeCr фазе Франка-Каспера. Наиболее вероятным механизмом образования σ -фазы является перестройка ОЦК кристаллической решетки α феррита при диффузии атомов хрома и/или эвтектоидная реакция типа $\delta \rightarrow \gamma + \sigma$, контролируемая нуклеацией FeCr [215, 216]. Изменений структуры и состава дисперсных частиц (Hf) после закалки и старения установлено не было.

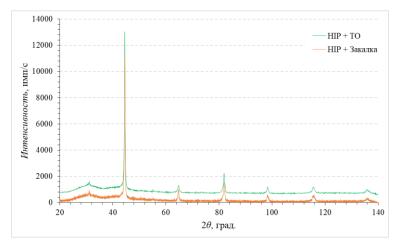


Рисунок 57 – Рентгенограмма сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ после закалки и TO

Рисунок 58(а) показывает ПЭМ изображение структуры закаленного сплава, снятое вдоль [001] (Ni, Fe)Al. В исследуемом образце наблюдалось высокое содержание частиц σ фазы размером 0,5-2,5 мкм, преимущественно распределенных вдоль границ зерен. Причиной гетерогенной нуклеации частиц σ фазы на границах зерен — дефектах является уменьшение свободной межфазной энергии [99]. Средний размер матричной фазы составлял 5 мкм. Параметры ячейки B2-(Ni, Fe)Al фазы по данным электронограммы (дифракционная картина ДК (электронограмма), вставка на

рисунке 58(a)) подтверждает ОЦК кристаллическую структуру с a = 2,814 Å. Уменьшение 2,46 % относительно табличного (a = 2.887 Å)параметра ячейки на значения стехиометрического NiAl вызвано образованием непрерывного ряда твердых растворов замещения в системе NiAl-Fe. Рассчитанные параметры тетрагонального кристалла по данным [110] ДК (рисунок 58(б)) составили: a = 8,528 Å и c = 4,686 Å, что соответствует σ фазе. Табличные значения параметров a и c для σ фазы состава Fe_{1.01}Cr_{0.99} равны 8,796 и 4,558 Å, соответственно. Несоответствие параметров может быть обусловлено отклонением состава от стехиометрии и/или деформациями кристаллической решетки, возникающими при диффузионном росте частиц с значительно большим размером элементарной ячейки кристалла относительно матричной фазы.

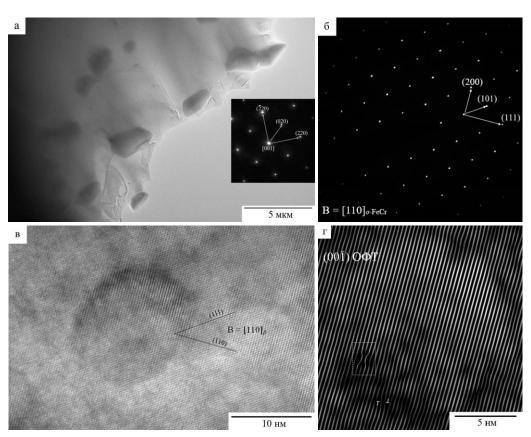


Рисунок 58 — (а) ПЭМ изображение закаленного сплава со вставкой ДК, снятое вдоль оси зоны [001] (Ni, Fe)Al. (б) ДК снятая вдоль [110] σ -FeCr. (в) [110] ПЭМ ВР изображение высокодисперсного выделения α -Fe и (г) соответствующая ОФТ по плоскости (00 $\overline{1}$), показывающая дислокации несоответствия и дефект упаковки

Рисунок 58(в) показывает ПЭМ ВР изображение кристаллической структуры высокодисперсного выделения α -Fe, полученное вдоль оси зоны [110] (Ni, Fe)Al. Плоскости кристаллических решеток на границе раздела β/α фаз полностью сопряжены, что подтверждает когерентность между матрицей и дисперсионно-упрочняющими нановыделениями. Наличие в

зернах β фазы выделений вторичной α фазы диаметром 10-20 нм указывает на недостаточную скорость закалки для полного подавления концентрационных флуктуаций в сплаве, приводящих к неполному распаду пересыщенного твердого раствора и росту вторичных выделений.

ОФТ фильтрация ПЭМ ВР изображения по плоскости ($00\overline{1}$) (рисунок $58\,$ г) демонстрирует незначительные когерентные деформации ОЦК решетки α фазы (угол разориентации \sim 1,3°) на границе раздела матрица-выделение. Тем не менее, обнаружено две дислокации несоответствия, обозначенных как Т, которые способствуют уменьшению упругих напряжений. К образованию дислокаций могли привести термические напряжения, возникающие во время закалки и усиливающиеся за счет разницы в коэффициенте теплового расширения между стальной оболочкой капсулы и образцом. В кристаллической структуре частицы был обнаружен дефект упаковки, выделенный пунктирными линиями. Этот дефект упаковки с двумя плоскостями в контакте, вероятно, был образован коллапсом дискообразного кластера вакансий [102].

ПЭМ изображение структуры состаренного сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅, полученное вдоль оси зоны [$\overline{1}$ 11] (Ni, Fe)Al, показано на рисунке 59(a). Старение способствовало увеличению размера и численной плотности когерентных α выделений внутри зерен β фазы, обусловленное активацией диффузии. Средний размер и объемная доля выделений вторичной α фазы составляли порядка 87 нм и 32 %, соответственно. Сделанный расчет параметра кристаллической решетки матрицы по ДК (вставка на рисунке 59(a)) показал увеличение размеров ячейки до a = 2,828 Å после старения сплава, что подтверждает распад пересыщенного твердого раствора железа. По данным ЭДС анализа, β -фазы содержала: 38,75Ni; 14,31Fe; 40,54Al; 4,55Co; 1,84Cr (ат. %). Состав матрицы указывает на ряд твердых растворов Fe, Co и Cr в NiAl стабильных при температуре старения. Это объясняет по-прежнему высокое отклонение параметра ячейки β фазы от табличного значения.

Рост дисперсионно-упрочняющих выделений мог привести к частичной компенсации несоответствия решеток за счет дислокаций и, следовательно, к понижению сопротивления вязкопластическому течению. Однако, [$\bar{1}11$] ПЭМ ВР изображение α выделения размером \sim 110 нм (рисунок 59(б)), снятое из обозначенной пунктирной линией области на рисунке 59(а), подтверждает когерентность между матрицей и вторичной α фазой после старения. Наблюдаемый темный контраст локальных зон в кристаллической структуре упрочняющих выделений вызван дефектами, приводящими к упругим деформациям решетки. ОФТ по плоскости (011) с а темной области, обозначенной пунктирной линией, показанная в виде вставки на рисунке 59(б), подтвердила образование краевых дислокаций, генерирующих поля упругих напряжений вокруг ядра.

Когерентные выделения α-Fe в состаренном сплаве имели сферическую форму, тогда как в ГИП- образцах та же самая фаза выделялась в виде кубоидов, ориентированных вдоль направлений

(Ni, Fe)Al <100>. Причиной изменения морфологии выделений α -Fe является снижение энергии когерентных деформаций с уменьшением их размера.

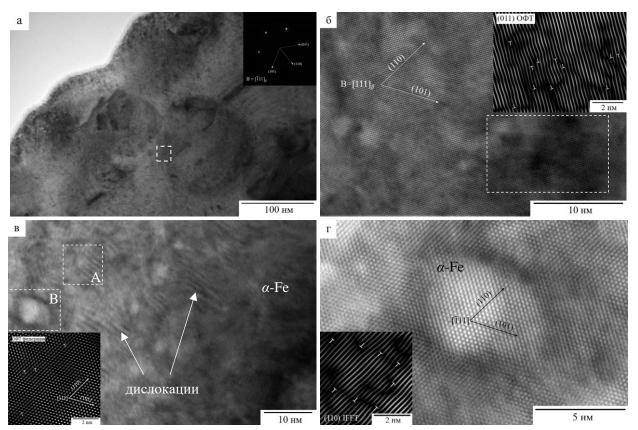


Рисунок 59 — (а) ПЭМ ВР изображение состаренного сплава с ДК- вставкой, снятое вдоль оси зоны [111]. (б) ПЭМ ВР изображение выделения α-Fe из области, обозначенное пунктирной линией на рисунке 59(а). ОФТ решетки по плоскости (011) из выделенной области (вставка в правом углу). (в) [111] ПЭМ ВР изображение матрицы с окруженными дефектами нановыделениями α фазы. ОФТ- фильтрация области, обозначенной буквой А на рисунке 59(в). (г) Увеличенное ПЭМ ВР изображение области В и соответствующая ОФТ по плоскости (110), показанное в виде вставки

При более детальном изучении тонкой структуры состаренного сплава были обнаружены наноразмерные выделения α фазы размером 5-20 нм, что показывает ПЭМ ВР изображение β фазы, снятое вдоль оси зоны [$\overline{1}11$] (рисунок 59в). Кристаллическая структура матрицы характеризовалась высокой плотностью линейных дефектов в виде чередующихся дискретных линий с темным и светлым контрастом, ориентированных вдоль $<01\overline{1}>$ (Ni, Fe)Al. ОФТ- фильтрация [$\overline{1}11$] ПЭМ ВР изображения кристаллической структуры из области, обозначенной как A на рисунке 59(в), подтверждает образование краевых дислокаций $a/2[\overline{1}\overline{1}0]$ с одинаковыми экстраплоскостями.

Увеличенное ПЭМ ВР изображение (рисунок 59г) из области, обозначенной A на рисунке 59(в), демонстрирует наличие упругих деформаций вокруг наночастицы размером около

5 нм. Искажения решетки на границе раздела фаз были вызваны a/2<101> дислокациями несоответствия, что подтверждает ОФТ фильтрация ПЭМ ВР изображения по плоскости (110) (рисунок 59г). Наличие полукогерентных границ между матричной β фазой и наноразмерными выделениями ОЦК железа может быть объяснено их гетерогенной нуклеацией в зонах упругих напряжений от скоплений дислокаций. Данный процесс является выгодным с точки зрения понижения свободной энергии Гиббса и требует меньшей энергии активации диффузии по причине повышенной концентрации легирующих элементов вблизи дислокации, чем внутри зерен [102].

Основываясь на полученных результатах структурных исследований сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ после термической обработки, можно ожидать повышения уровня сопротивления пластической деформации.

Механические свойства дисперсионно-упрочненного сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ после старения оценивали при нормальных условиях по диаграмме деформации «истинное напряжение сжатия — логарифмическая деформация», представленной на рисунок 60. Исследуемый сплав показал высокий уровень сопротивления деформации и превосходную пластичность для интерметаллидных сплавов: модуль Юнга $E = 150 \pm 3$ ГПа, предел прочности $\sigma_{\rm B} = 2325 \pm 55$ МПа, условный предел текучести $\sigma_{0.2} = 1031 \pm 34$ МПа и полная логарифмическая деформация $\ln(\varepsilon) = 0.29 \pm 0.01$ (пластичность 25 ± 0.8 %).

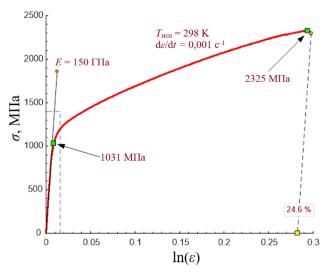


Рисунок 60 — Диаграмма «истинное напряжение сжатия (σ) — логарифмическая деформация (ln(ε))» для сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ после ГИП + ТО при 298К и скорости деформации ~0,001 с⁻¹

Из полученных данных следует, что термическая обработка сплава по выбранным режимам позволяет повысить предел прочности на 24 %, предел текучести на 18 % и пластичность на 56 %. Основной причиной повышения механических свойств ГИП- образцов сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ в

результате старения, вероятно, стало одновременное уменьшение размера и увеличение объемной доли когерентных выделений α -Fe, препятствующих движению матричных дислокаций, а также образование частиц σ -FeCr фазы по границам зерен. Высокая пластичность сплава при нормальных условиях обусловлена растворением железа в матричной фазе. Известно, что легирование B2-NiAl сплавов железом повышает их пластичность благодаря снижению критического напряжения для подвижных $<001>\{110\}$ дислокаций и созданию дополнительных $<111>\{110\}$ систем скольжения. Эти явления связаны с уменьшением энергии дефекта упаковки при растворении железа в NiAl и расширением решетки, вызванным магнитной связью между атомами. Дополнительные системы скольжения в основном активируются при повышении температуры испытания. При нормальных условиях в сплавах (Ni, Fe)Al активна система скольжения $<001>\{110\}$ [76, 117].

3.2.4 Влияние термообработки на термомеханические свойства ГИП образцов

Данный раздел посвящен изучению влияния термической обработки на механические свойства дисперсионно-упрочненного сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅, полученного с помощью ГИП из композиционного сферического порошка крупностью 110-180 мкм, в широком диапазоне температур и различных скоростях деформационного воздействия.

3.2.4.1 Испытания по схеме одноосного сжатия

Оценку основных физико-механических характеристик ГИПобразцов сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ в интервале температур от 600-1100 °С проводили методом испытаний на осадку при степени наведенной пластической деформации ~0,3 % и скоростях деформации порядка 0,001 с⁻¹. Анализ полученных диаграмм горячей деформации позволил нам определить значения и температурные зависимости для модуля Юнга (E), условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$), предела условной упругости $(\sigma_{0.05})$ И предела пропорциональности $(\sigma_{\Pi I})$ (рисунок 61, таблица 21). Температурная зависимость модуля Юнга (рисунок 61 (а)) приведена в сравнение с соответствующей зависимостью для сплава Ni₄₁Al₄₁Cr₁₂Co₆. Из представленных диаграмм деформации, приведенных на рисунке 61, видно, что соответствующие зависимости основных показателей прочности исследуемого материала носят нисходящий характер в заданном интервале температур. Уровень сопротивления упругой и пластической деформациям для исследуемого сплава на основе (Ni, Fe) А1 резко снижаются при температурах выше 873 К. По сравнению со сплавом CompoNiAl-M5-3, сопротивление упругой деформации (рисунок 61a) для исследуемого сплава значительно ниже, что обусловлено введением легирующей добавки железа и наличием островковых сегрегаций остаточного аустенита. Снижения сопротивления сжимающим напряжениям с ростом температуры (рисунок 61(б)) обусловлено проявлением диффузионной ползучести в дополнение к существующему дислокационному механизму накопления пластической деформации. Вид полученных зависимостей для обоих материалов имеет схожий характер, но по уровню сопротивления сжимающим напряжениям в исследуемом диапазоне температур сплав Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ имеет более низкие значения, чем CompoNiAl-M5-3. Причина заключается в выделении когерентных частиц вязкой фазы α-Fe, которые имеют одинаковую систему скольжения дислокаций <001> {011} с матричной фазой и слабо препятствуют их движению при температурах выше 873 K, так как увеличивается растворимость железа в NiAl. Кроме того, легирующая добавка железа способствует увеличению коэффициента диффузии в сплаве на основе NiAl, тем самым снижая сопротивление ползучести сплава.

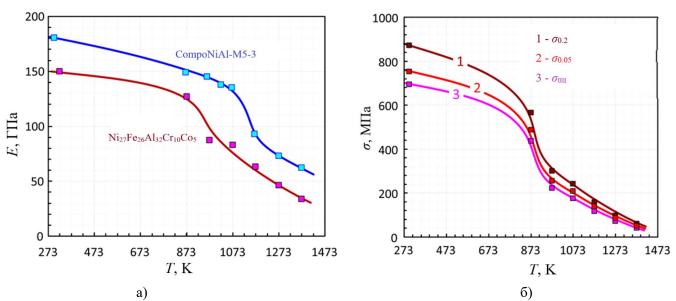


Рисунок 61 — Температурные зависимости основных показателей механических свойств ГИП-образцов сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ при воздействии напряжений сжатия и скорости деформации ~0,001 с⁻¹: (а) — модуль Юнга; (б) — $\sigma_{0.2}$, $\sigma_{0.05}$ и σ_{mq}

Механические свойства дисперсионно-упрочненного сплава на основе (Ni, Fe)Al B свойствами исследуемом диапазоне температур соотнесли co ранее изученного интерметаллического сплава CompoNiAl-M5-3 и наиболее близкого по составу и структуре промышленно выпускаемого жаропрочного сплава марки ЭП747 (ХН45Ю). Для этого были проведены аналогичные высокотемпературные испытания сплава ЭП747 на осадку в тех же температурно-силовых условиях воздействия. Экспериментально полученные температурные

зависимости условного предела текучести для указанных сплавов приведены на рисунок 62. Из представленных зависимостей видно, что сплав $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ по уровню сопротивления пластической деформации в диапазоне 873–1373 К превосходит ЭП747 ($\sigma_{0.2}$ при 973 К равен 300 МПа против 200 МПа для ЭП747), но заметно уступает сплаву CompoNiAl-M5-3. Таким образом, разработанный сплав можно рекомендовать для замены ЭП747 в теплонагруженных элементах конструкций.

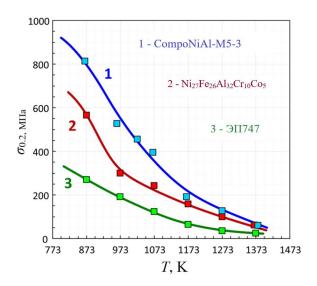


Рисунок 62 — Температурные зависимости условного предела текучести для сплавов: (1) CompoNiAl-M5-3; (2) Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ и (3) ЭП747

Таблица 21 — Термомеханические свойства ГИП-образцов сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$

Условия 1	испытаний	Механические свойства					
<i>T</i> , K	$d\varepsilon/dt \approx 0,002,$ $10^{-3}, c^{-1}$	Е, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{0,05},\mathrm{M}\Pi\mathrm{a}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle{\Pi II}}$, МПа		
298	1,10	150	872	753	694		
873	1,18	127	566	488	436		
973	1,44	87	300	256	222		
1073	1,74	83	242	209	176		
1173	1,78	63	158	139	117		
1273	1,94	46	98	86	72		
1373	1,82	34	61	51	40		

Основные показатели физико-механических свойств дисперсионно-упрочненного сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ после Γ ИП + ТО при температурах 473 – 1573 К определяли методом испытаний на сжатие в пределах упругопластической зоны (ε ~0,3 %) и скоростях деформации ($d\varepsilon$ /dt) – 0,01 и 0,001 с⁻¹. Полученные температурные зависимости модуля Юнга и условного предела текучести приведены на рисунке 63 в сравнении с соответствующими данными для Γ ИП- образцов из

аналогичного сплава. Рисунок 63(а) показывает, что в заданном интервале температур значения модуля Юнга для образов сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$, полученных по схемам ГИП и ГИП + ТО, сопоставимы и лежат на одной линии тренда. Это связано с тем, что в микрокристаллических материалах величина E определяется силами межатомных связей и слабо зависит от структуры и степени деформации [217].

Сравнительный анализ температурных зависимостей условного предела текучести (рисунок 63(б)) при одинаковых скоростях деформации показал, что после термической обработки исследуемый сплав демонстрирует значительное повышение сопротивления деформации в интервале 298 – 973 К. Например, при 973 К и $d\varepsilon/dt \approx 0,001 \text{ c}^{-1}$ было зафиксировано увеличение $\sigma_{0.2}$ с 300 до 411 МПа. Однако, при температурах испытаний выше 973 К разница в сопротивлении сжимающим напряжениям уменьшалась и при 1373 К оцененные значения $\sigma_{0.2}$ находились в пределах погрешности измерений.

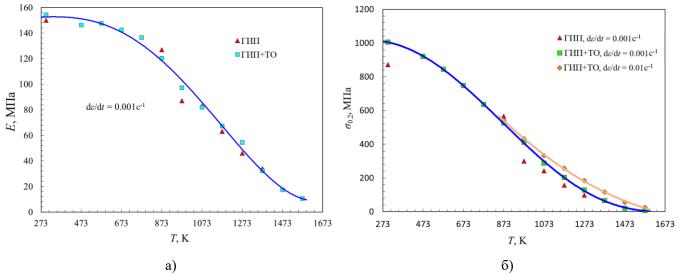


Рисунок 63 — Температурные зависимости (а) модуля Юнга и (б) условного предела текучести для сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ после ГИП и ГИП + TO, оцененные при напряжениях сжатия

Изменение характера деформационного поведение сплава обусловлено структурными превращениями, вызванными термической обработкой. Улучшение сопротивления деформации сплавом при температурах до 1073 К вызвано увеличением объемной доли когерентных высокодисперсных выделений α фазы и, следовательно, уровня упругих напряжений на границе раздела фаз, способствующих торможению подвижных матричных дислокаций. Интенсивное разупрочнение состаренного сплава при превышении 1073 К происходит по причине растворения высокодисперсных когерентных α выделений в матричной фазе, сопровождающееся переходом от

дислокационных механизмов деформации ползучести к диффузионным. Помимо когерентных деформаций вклад в общее упрочнение сплава вносят образованные вдоль границ зерен частицы интерметаллической σ -фазы за счет блокировки зернограничных дислокаций и подавления ползучести Кобла. Однако, эффект упрочнения σ -фазой может наблюдаться только до ~1093 K, так как при данной температуре начинается их распад.

Таким образом, полученные результаты термомеханических испытаний на сжатие указывают на целесообразность проведения термической обработки сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ для улучшения сопротивления пластическому течению в интервале $298-973~\mathrm{K}$.

Кривая сопротивления пластической деформации для образцов после Γ ИП + Γ О (рисунок 63(б)), полученная по результатам испытаний на сжатие при $d\varepsilon/dt$ до 0,01 с⁻¹ в интервале 873-1573 K, демонстрирует упрочнение исследуемого сплава с увеличением скорости деформации. Установленная восприимчивость исследуемым сплавом к изменению скорости деформации в большей степени обусловлена увеличением скорости образования линейных дефектов и, следовательно, ограничением по времени на протекание процессов разупрочнения при постоянной температуре.

На основании данных о темпе изменения предела текучести при различных скоростях деформационного воздействия ($d\varepsilon/dt \approx 0,001$ и 0,01 с⁻¹) в исследуемом интервале температур были вычислены значения коэффициента чувствительности к скорости деформации ($m = \frac{d(\ln \sigma_T)}{d(\ln \varepsilon_T)}$) [12, 218] и построена его температурная зависимость (рисунок 64). Величина коэффициента m является одной из важнейших характеристик жаропрочных сплавов, отражающая способность материала сопротивляться пластической деформации. Рисунок 64 показывает, что с ростом температуры от 873 до 1573 К значение коэффициента m изменяется в пределах 0.013 - 0.63, причем при нагреве выше 1373 К чувствительность к скорости деформации резко возрастает. Полученные данные указывают на развитие интенсивного вязкопластического течения (m > 0,0625) при температурах выше 1073 К и позволяет оценить примерный диапазон (873-973 K) рабочих температур сплава, в котором преобладает ползучесть, контролируемая переползанием дислокаций.

Исследуемый сплав дополнительно был испытан на сжатие при 1023 К и заданной степени логарифмической деформации не более 0,6 для уменьшения влияния сил трения на регистрируемые значения сопротивления деформации. Полученная диаграмма в координатах «истинное напряжение – логарифмическая деформация» представлена на Рисунок 65. По основным параметрам диаграммы деформации были оценены механические свойства сплава при заданных температурно-скоростных

условиях воздействия напряжений сжатия: E, 92 ГПа; $\sigma_{0.2}$, 409 МПа; $\sigma_{в}$, 463 МПа при $\ln(\varepsilon) = 0.065$ (или 6,32 % пластичность) и полная логарифмическая деформация $\ln(\varepsilon) = 0.596$ (44,9 %).

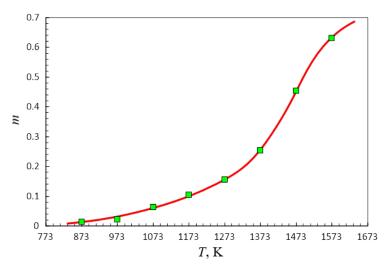


Рисунок 64 – Температурная зависимость коэффициента скоростной чувствительности (т)

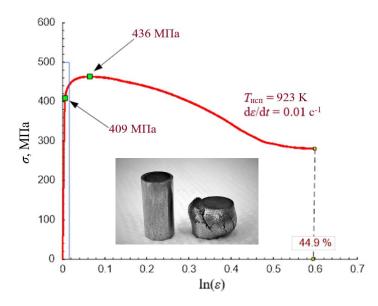


Рисунок 65 — Диаграмма «истинное напряжение сжатия (σ) — логарифмическая деформация ($\ln(\varepsilon)$)» для сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ после ГИП + ТО при 923 К и d ε /dt \approx 0,01 c⁻¹

Анализ работ [219-222] показал, что разработанный дисперсионно-твердеющий сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ при одинаковых условиях испытаний ($T_{\text{исп}} = 873 - 1373$ K and $d\varepsilon/dt \approx 0,001, 0,01 \text{ c}^{-1}$) значительно превосходит по сопротивлению деформации промышленные жаропрочные стали: 42CrMo, 28CrMnMoV, 3Cr23Ni8Mn3N, FB2 и 15-5 PH, применяемые для теплонагруженных деталей турбин.

3.2.4.2 Испытания по схеме одноосного растяжения

Сопротивление деформации под воздействием растягивающих напряжений при 973 и 1073 К для сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$, полученного методом ГИП композиционного сферического порошка крупностью 110-180 мкм с последующей термической обработкой, определяли в упругопластической зоне до наведенной деформации около 2 % по результирующим кривым «истинное напряжение – логарифмическая деформация», показанным на рисунке 66. Сплав продемонстрировал достаточно высокие свойства на растяжение — значения предела упругости (ε = 0.05 %) и предела текучести изменялись от 213 и 274 МПа при 973 К до 184 и 229 МПа при 1073 К, соответственно.

Достигнутые значения условного предела текучести на растяжение при заданных температурах и скоростях деформации также превышают аналогичный показатель для жаропрочных сталей 9–12% Cr [198, 200, 219].

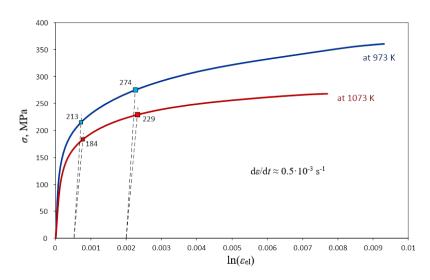


Рисунок 66 — Диаграмма «истинное растягивающее напряжение (σ) — логарифмическая деформация ($\ln(\epsilon)$)» для сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ в упругопластической зоне при температуре испытаний 923 и 1073 К и $d\epsilon/dt \approx 0.5\cdot 10^{-3}~c^{-1}$

Результаты термомеханических испытаний образцов дисперсионно-упрочненного сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$, полученных по схемам ГИП и ГИП + ТО из композиционного сферического порошка крупностью 110-180 мкм, показали значительный вклад применения термической обработки (закалка с последующим старением) в повышение механических свойств за счет оптимизации структуры сплава. Таким образом, технологическая операция термической обработки по указанным режимам для исследуемого жаропрочного сплава является обязательной.

3.2.5 Поведение сплава при деформации ползучести

В данном разделе рассмотрено деформационное поведение дисперсионно-упрочненного сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ при испытаниях на высокотемпературную ползучесть. Образцы исследуемого сплава были получен с помощью ГИП из композиционного сферического порошка крупностью 110-180 мкм с применением термической обработкой по ранее выбранным режимам.

Скорость деформации ползучести сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ измеряли для оценки его возможной рабочей температуры и механизмов пластического течения. Скорость установившейся деформации ползучести ($\hat{\epsilon}$) в зависимости от температуры при приложенных напряжениях эквивалентных 150, 200, 250 и 300 МПа показана на рисунке 67. Схожий характер кривых ползучести свидетельствует о стабильности микроструктурных изменений в исследуемом сплаве при заданных условиях испытаний. На скорость ползучести значительное влияние оказывает структура, размер и свойства выделений второй фазы. Song с соавторами [107] установил увеличение на порядок скорости ползучести сплава при потере когерентности упрочняющих выделений. Резкое возрастание скорости деформации ползучести при превышении значения около 3,5E-5 с⁻¹ (рисунок 67) для всех приложенных напряжений указывает на изменение структуры и свойств когерентных выделений α -Fe(Cr).

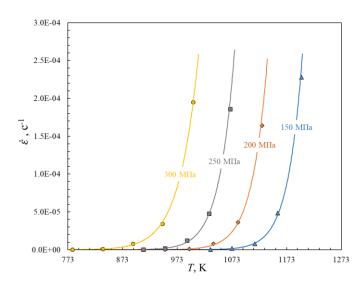


Рисунок 67 — График скорости установившейся ползучести ($\dot{\epsilon}$) от температуры (T) для сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ после ТО при приложенных напряжениях равных 300, 250, 200 и 150 МПа

Экспериментальные данные о скорости деформации ползучести на установившейся стадии аппроксимировали степенным уравнением Аррениуса (1) [9-12]. Численные значения степенного показателя напряжения (n) и энергии активации ползучести (Q_c) из уравнения Аррениуса отражают

действующие механизмы вязкопластической деформации сплава в заданных температурно-силовых условиях воздействия. Значения степенного показателя n предварительно оценивали из соотношения $[\delta \ln(\dot{\varepsilon})/\delta \ln(\sigma)]_T$ [220]. В интервале 700-1200 К значения степенного показателя напряжения матрицы изменялись от 18,8 до 7,4, соответственно. Уменьшение значений n с ростом температуры испытаний вероятно обусловлено снижением уровня упругих напряжений на границе раздела β/α фаз вследствие потери полной когерентности между их кристаллическими решетками при диффузионном росте упрочняющих выделений α -Fe(Cr).

Энергию активации ползучести для каждого приложенного напряжения определяли по тангенсу угла наклона зависимостей $-R \cdot \ln(\dot{\varepsilon}) - 1/T$ на графике Аррениуса (рисунок 68). Рассчитанные значения Q_c при приложенных напряжениях 150 - 300 МПа составляли 417 ± 29 , 347 ± 30 , 317 ± 39 и 212 ± 32 кДж/моль, соответственно. Полученные данные свидетельствуют о сильной зависимости энергии активации ползучести от уровня приложенного напряжения. Значительное снижение Q_c при максимальном напряжении, характеризующееся изменением угла наклона соответствующей зависимости на графике Аррениуса (рисунок 68), обусловлено сменой преобладающего механизма пластического течения сплава. Основываясь на данных о энергии активации самодиффузии Ni в решетке NiAl равной 232 - 291 кДж/моль [221], можно утверждать, что деформация ползучести исследуемого сплава при $Q_c = 212 \pm 32$ кДж/моль и $\sigma = 300$ МПа будет контролироваться скоростью диффузии. Изменение лимитирующего механизма деформации вероятно обусловлено активацией дополнительных систем скольжения дислокаций при повышении сжимающих напряжений от 250 до 300 МПа в исследованном диапазоне температур.

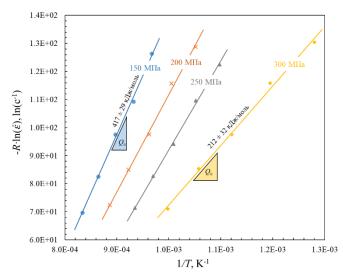


Рисунок 68 – График Аррениуса логарифмической скорости ползучести как функции обратной температуры

Эффективное значение энергии активации ползучести (Q_c), степенной показатель напряжения (n) и численная постоянная (A) были определены по уравнению деформации ползучести (1) с учетом $\Delta Q_c = 323 \pm 33$ кДж/моль и корреляции между расчетными и экспериментальными данными о скорости ползучести (\dot{c}) при заданных условиях испытаний (Fig. 69). Максимальная степень согласованности данных была достигнута при $Q_c = 335$ кДж/моль, n = 8,3 и A = 5,08E-08. Достоверность предложенной регрессионной модели, описывающей скорость установившейся деформации ползучести исследуемого сплава в зависимости от температурно-силовых условий воздействия, подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции (r = 0,8946) и детерминации ($R^2 = 0,8002$) статистических данных. Однако, выбранная модель наиболее точно ($R^2 = 0,9227$, r = 0,9606) описывает скорость деформации ползучести при $\sigma \le 250$ МПа, так как сохраняется единый механизм пластического течения.

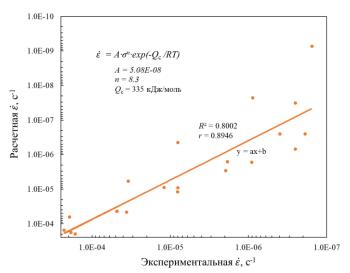


Рисунок 69 — Корреляция между расчетной и экспериментальной скоростями ползучести для определения числовой постоянной (A), уточнения показателя напряжения (n) и энергии активации ползучести (Q_c)

Оцененное значение Q_c при n=8,2, близкое к 291 кДж/моль — энергии объемной диффузии Ni в монокристаллах NiAl [12, 221], свидетельствуют о взаимодействие подвижных дислокаций с упрочняющими нановыделениями α -Fe в матрице при условии, что деформация ползучести контролируется механизмом подъема дислокаций. Повышенное относительно объемной диффузии эффективное значение Q_c обусловлено дополнительной тепловой энергией, расходуемой на подъем дислокаций над нановыделениями второй фазы, т. к. для реализации данного процесса требуется увеличение концентрации вакансий вблизи экстраплоскасти.

Вклад упругого взаимодействия между когерентными нановыделения и подвижными дислокациями в уровень сопротивления пластическому течению оценивали через пороговые

напряжения (σ_n), ниже которого деформация ползучести в исследуемом сплаве при заданных условиях испытаний не наблюдается. Причиной возникновения σ_n при деформации сплава путем подъема дислокаций, является увеличение длины дислокационной линии и энергии упругой деформации, что в свою очередь понижает скорость ползучести сплава. Пороговое напряжение ползучести учитывает уравнение Мукерджи-Берда-Дорна (3) для дисперсионно-упрочненных сплавов. Численные значения σ_n для сплава на основе β -(Ni, Fe)Al при заданных условиях испытаний на ползучесть определяли путем линейной аппроксимации зависимостей $\dot{\varepsilon}^{1/n} - \sigma$, для которых был использован показатель n=8,3 (рисунок 70). Значения в точках пересечения регрессионных линий с осью приложенных напряжений соответствуют σ_n равным 94, 70 и 33 МПа при 873, 973 и 1073 К. Наблюдаемое понижение порогового напряжения ползучести с ростом температуры происходило из-за уменьшения уровня сопротивления упругим деформациям когерентными нановыделениями α фазы, что облегчает движение дислокаций. Кроме того, вклад упругих взаимодействий межу дислокациями и выделениями в упрочнение сплава может становиться менее значительным по причине уменьшения когерентной деформации между α/β фазами при увеличении размера выделений до критического, когда несоответствие решеток периодически компенсируется дислокациями несоответствия.

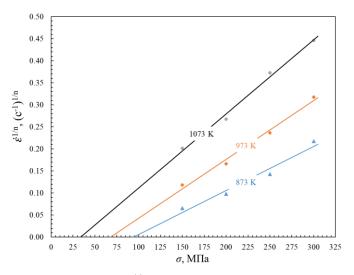


Рисунок 70 — Линейный график $\dot{\varepsilon}^{1/n}$ — σ для определения пороговых напряжений

Наличие пороговых напряжений в исследуемом сплаве с когерентными выделениями избыточной фазы может быть обусловлено действием следующих механизмов дисперсионного упрочнения, определяющих деформационное поведение сплава при установившейся ползучести: (1) сдвиг выделений с образованием $A\Phi\Gamma$ ($\sigma_{A\Phi\Gamma}$); (2) образование дислокационных петель Орована (σ_{Op}) и (3) переползание дислокаций (σ_{II}) [93, 95]. Поэтому для определения преобладающего механизма

деформации ползучести были рассчитаны напряжения, достигаемые при действие указанных механизмов деформации в интервале 873-1073 К.

Упрочнение порядка обусловлено дислокационным сдвигом выделений, результатом которого является образование дополнительной границе раздела фаз с избыточной энергией, препятствующей движению матричных дислокаций. Критическое напряжение сдвига, $\sigma_{\Lambda\Phi\Gamma}$, [МПа], при упрочнении порядка рассчитывали с использованием уравнения (12) [94]. При расчете использовали следующие значения параметров структуры исследуемого сплава: b=0,26 [нм] – вектор Бюргерса для матрицы; f=0,32 – объемная доля когерентных выделений; r=46,5 [нм] - средний радиус выделений; G=46,7;37,7 и 31,7 [ГПа] – модуль сдвига матрицы при 873, 973 и 1073 K, соответственно. Межфазная энергия, используемая для расчета критического напряжения, уменьшалась с ростом температуры и при угле разориентации между α/β фазами $\theta\approx1,33$ составила 0,30; 0,24 и 0,20 Дж·м·². Объемную долю выделений α фазы определяли по ПЭМ изображениям тонкой структуры сплава. Проведенная оценка критических напряжений сдвига для исследуемого сплава на основе β -(Ni, Fe)Al дала значения 475, 384 и 323 МПа при 873, 973 и 1073 K, соответственно. Полученные критические напряжения сдвига значительно превышают пороговые напряжения, что исключает деформацию ползучести сплава по механизму сдвига выделений.

Напряжения Орована, σ_{Op} , [МПа] для дисперсионно-упрочненного интерметаллического сплава на основе β -(Ni, Fe)Al определяли по уравнению (4) [95]. Сделанный расчет показал, что для прохождения дислокаций между когерентными выделениями α -Fe с образованием петель Орована при 873, 973 и 1073 К требуются напряжения эквивалентные 273, 220 и 185 МПа, соответственно, что также превышает пороговые напряжения ползучести. Поэтому, деформация ползучести сплава по механизму Орована при заданных условиях испытаний невозможна.

Наиболее вероятным механизмом деформации ползучести с учетом сделанных теоретических расчетов является подъем дислокаций над выделениями, так как данный процесс требует меньших напряжений по сравнению с образованием петель Орована. Модель Арцта-Эшби [12] позволяет предсказать экспериментальные значение порогового напряжения ползучести при переползании дислокаций по механизмам локального и общего подъема. Согласно предложенной модели, пороговое напряжение при локальном подъеме определяется, как: $\sigma_{\Pi} = (0.3 - 0.45) \cdot \sigma_{Op}$ и $\sigma_{\Pi} = (0.07 - 0.16) \cdot \sigma_{Op}$ при общем подъеме дислокаций. Пороговые напряжения деформации ползучести для исследуемого сплава, нормализованные по напряжениям Орована, $\sigma_{th} / \sigma_{Or}$, составили 0,34; 0,32 и 0,18 при 873, 973 и 1073 K, соответственно. Полученные нормализованные значения пороговых напряжений ползучести соответствуют деформации по механизму локального подъема дислокаций над выделениями при температурах ниже 1073 K и общему подъему выше

1073 К. Таким образом, сделанные теоретические расчеты подтвердили предполагаемый механизм деформации ползучести для дисперсионно-упрочненного жаропрочного сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅.

Рабочую температуру жаропрочных сплавов для теплонагруженных деталей турбинных установок определяют по степени деформации ползучести, которая не должна превышать $1\,\%$ за $100\,000\,$ ч испытаний при приложенном напряжении $100\,$ МПа. Длительная прочность для сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ при $873,\,923\,$ и $973\,$ K, спрогнозированная с помощью предложенной регрессионной модели ползучести [$\dot{\varepsilon}=5,08E-8\cdot\sigma^{8,3}\cdot\exp(-335E+3/(8,31\cdot T)]\,$ до $1\,\%$ наведенной деформации за $100\,000\,$ ч, составляет $182,\,135\,$ и $104\,$ МПа, соответственно. Полученные расчетные данные ограничивают температурную область применения разработанного сплава до $973\,$ K. Таким образом, предполагаемая рабочая температура (Ni, Fe)Al- сплава на $100\text{-}200\,$ K выше, чем для жаропрочных мартенситных $9\text{-}12\,$ %Cr сталей (X22CrMoV $12\,$ 1, X18CrMoVNbB 91) или аустенитных сталей (Super $304H,\,347HFG$) [$199,\,222$], что делает предложенный сплав весьма перспективным материалом для ответственных деталей паровых турбинных установок. Кроме того, рассматриваемый сплав может быть значительно улучшен по сопротивлению деформации в области

3.2.6 ПЭМ исследования дислокационной структуры сплава после испытаний на высокотемпературную ползучесть

высоких температур путем оптимизации системы легирования.

Для подтверждения деформации ползучести жаропрочного сплава $Ni_{27}Fe_{26}AI_{32}Cr_{10}Co_5$ по механизмам подъема дислокаций над выделениями α -Fe были проведены ПЭМ исследования дислокационной субструктуры деформированных образцов после испытаний на высокотемпературную ползучесть.

Рисунок 71 показывает ПЭМ изображение субструктуры сплава, полученное вдоль плоскости [011] (Ni, Fe)Al в фольге из образца после деформации сжатия при 1023 К и $d\varepsilon/dt \approx 0,01$ с⁻¹ до полной $\ln(\varepsilon)$ оf 0,596. В структуре горячедеформированного сплава на основе B2-фазы (рисунок 71а, б) наблюдается образование субзерен размером 2 – 6 мкм. Наличие субзерен указывает на высокие значения энергий АФГ и ДУ для исследуемого сплава, препятствующие диссоциации краевых дислокаций на частичные, тем самым делая возможным подъем дислокаций. В работах [95, 100] значения $\gamma_{\text{АФГ}}$ и $\gamma_{\text{ДУ}}$ для сплавов на основе NiAl указывают в пределах 0,2-0,7 Дж·м-², что хорошо согласуется со сделанными расчетами межфазной энергии между α/β фазами. Структурные наблюдения (рисунок 71а) показали, что рост субзерен контролировался в локальных зонах субмикронными частицами σ -фазы и (Hf) вследствие закрепления дислокаций на их границах. Это

говорит о возможности уменьшения размера субзерен и повышения сопротивления ползучести путем увеличения концентрации стабильных субмикронных частиц.

Протекание процесса полигонизации обусловлено снижением энергии упругой деформации при перестройке дислокационной субструктуры путем поперечного скольжения и подъема краевых дислокаций, причем второй механизм является преобладающим [12]. Таким образом, наблюдаемые дислокационные стенки (рисунок 71б) указывают на деформацию ползучести, контролируемую механизмом переползания дислокаций, что согласуется с экспериментальными данными о деформационном поведении β -(Ni, Fe)Al alloy в интервале 873-1073 К и результатами теоретических расчетов, определяющих преобладающий механизм вязкопластического течения в материале.

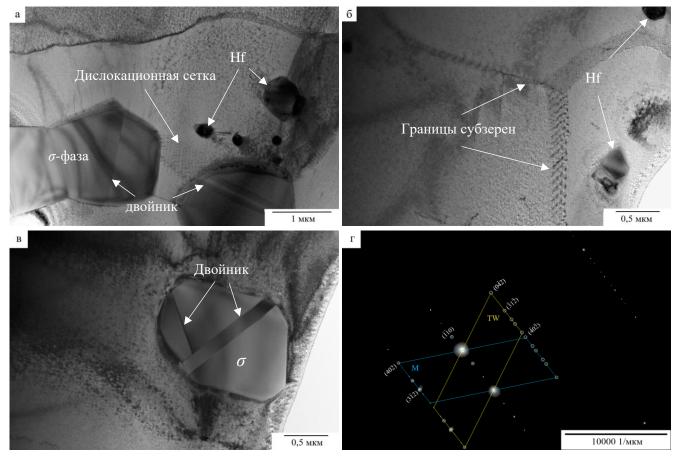


Рисунок 71 — (а, б) ПЭМ изображение структуры сплава после испытаний на сжатие при 923 К и $d\varepsilon/dt\approx 0,01~{\rm c}^{-1}$. (в) Двойник внутри частицы σ -FeCr и (г) [$\overline{1}12$] электронограмма, подтверждающая двойникование

Во всех исследованных частицах σ -фазы наблюдались деформационные двойники шириной 150-210 нм (рисунок 71а, в), тогда как признаков сдвига в частицах (Hf) обнаружено не было. Представленная на рисунке 71г электрогограмма подтверждает пластическую деформацию кристаллов FeCr двойникованием. Процесс сдвига, связанный с деформационным двойникованием,

свидетельствует о низкой $\gamma_{\rm JV}$ упрочняющей фазы, так как происходит в результате протекания реакции диссоциации полных дислокаций на двойниковые дислокации (a/6) и частичные дислокации a/3 – неподвижные в направлении двойникования [102, 223]. Двойники деформации в σ -фаз были образованы движением a/6 < 112 > двойникующих дислокаций под воздействием внешних напряжений. Как правило, гетерогенная нуклеация ТПУ фаз на высокоэнергетических поверхностях раздела, таких как границы зерен и дефекты упаковки, приводит к интеркристаллитному разрушению жаропрочных сплавов по причине накопления напряжений, зарождению и распространению микротрещин под внешней нагрузкой. Однако, наблюдаемая пластическая деформация двойникованием частиц ТПУ σ -фазы, преимущественно распределенных вдоль границ зерен, будет способствовать частичной релаксации накопленных напряжений на границе раздела σ/β и тем самым предотвращать зарождение микротрещин и, вероятно, облегчать аккомодацию зерен.

Рисунок 72 показывает ПЭМ изображение тонкой структуры сплава, полученное вдоль оси зоны [110] (Ni, Fe)Al в фольге, изготовленной из образца после испытаний на ползучесть в диапазоне 773-1200 К и приложенном напряжении 200 МПа. Показано взаимодействие подвижных матричных дислокаций с когерентными выделениями α -Fe при деформации ползучести под воздействием напряжений сжатия. Заметных изменений морфологии и среднего размера $(r = 97 \pm 18 \text{ мкм})$ большинства упрочняющих выделений α фазы не наблюдалось, что свидетельствует о их структурной стабильности и доминировании механизмов подъема дислокаций в заданных условиях испытаний. Подавляющее большинство дислокаций преодолевали когерентные выделения путем локального подъема, однако общий подъем дислокаций также был обнаружен. Структурные наблюдения полностью согласуются с результатами анализа данных о пороговых напряжениях для деформации (раздел 3.2.5), которые предполагают локальный подъем высокодисперсными выделениями избыточной фазы в качестве основного механизма деформации разработанного сплава.

Параметр ячейки ОЦК решетки матричной β -фазы по данным электронограммы, полученной вдоль оси зоны [110], показанной в виде вставки на рисунке 72(а), примерно такой же, как состаренного сплава и составляет $a=2,885\pm0,01$ Å. Это говорит о минимальном уровне дальнодействующих внутренних напряжений после горячей деформации образца, не приводящего к значительным искажениям кристаллической решетки матричной фазы.

Необходимо отметить, что помимо подъема дислокаций при деформации ползучести очевидно действовал механизм сдвига, о чем свидетельствует сильно деформированная частица α - Fe с характерными полосами сдвига, обозначенная «А» на рисунке 72(а). Тем не менее, данный

механизм упрочнения оказывает незначительное влияние на характер вязкопластического течения сплава, так как сдвиговым деформациям подвергались частицы α -Fe размером около 200 нм, численная плотность которых в структуре крайне мала.

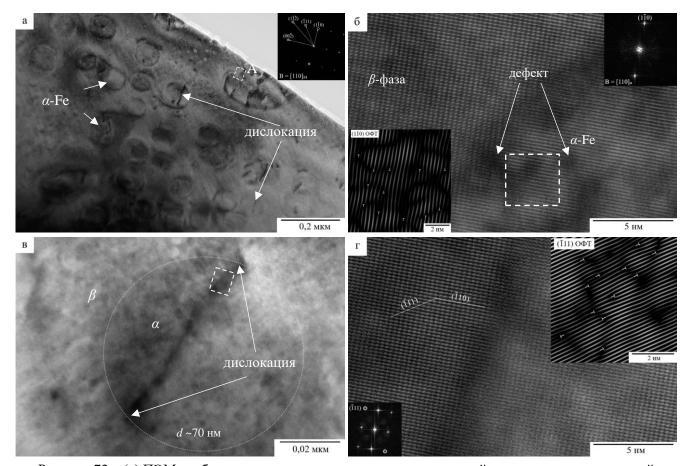


Рисунок 72 — (а) ПЭМ изображение структуры сплава после испытаний на ползучесть со вставкой электронограммы. (б) ПЭМ ВР изображение границы раздела фаз $\alpha/\beta[110]$ из области, обозначенной пунктирной линией на рисунке 72(а). Вставка ФТ-изображения с крупного выделения α фазы в правом верхнем углу. ОФТ- изображение по плоскости ($1\overline{1}0$) из области, выделенной пунктирной линией, показанное в виде вставки в левом нижнем углу. (в) Взаимодействие дислокация-выделение по механизму подъема. (г) ПЭМ ВР изображение фрагмента дислокации над выделением из области, обозначенной пунктирной линией на рисунке 72(в). Соответствующая ОФТ по плоскости ($\overline{1}11$), показывающая ядра дислокаций. ФТ с выделения, приведенная в левом нижнем углу для подтверждения согласованности кристаллических решеток фаз

ПЭМ ВР изображение (рисунок 72(б)) границы раздела α/β фаз из области, обозначенной пунктирной линией на рисунке 72(а), демонстрирует отсутствие полной когерентности между матрицей и упрочняющей частицей, содержащей массив дислокаций. Это приводит к уменьшению уровня сопротивления деформации ползучести. Причиной потери когерентности рассматриваемым типом частиц могла стать их интенсивная пластическая деформация, повышающая упругие напряжения на межфазной границе и количество дефектов. Высокую плотность дислокаций

(около $9,92 \cdot 10^{16} \,\mathrm{m}^{-2}$) в кристаллической структуре деформированных частиц α - фазы, подтверждает ОФТ по плоскости ($1\overline{1}0$) в левом нижнем углу на рисунке 72(6), полученное из области, обозначенной пунктирной линией. Тем не менее, кристаллические решетки деформированных частиц и матрицы сохраняли сопряжение плоскостей ($1\overline{1}0$). Ориентационное соотношение NiAl ($1\overline{1}0$)[110] || Fe ($1\overline{1}0$)[110] было установлено с помощью ФТ (вставка на рисунке 726).

Локальный подъем дислокации над когерентным выделением α -Fe диаметром \sim 70 нм показан на рисунке 72(в). Когерентность между β -(Ni, Fe)Al матрицей и сферическими выделениями α -Fe размером 20-120 нм, взаимодействующими с подвижными краевыми дислокациями, подтверждает ФТ- изображение, полученное вдоль оси зоны [100] на границе раздела фаз (вставка на рисунке 72г). ПЭМ ВР изображение (рисунок 72г) кристаллической структуры α выделения вблизи линии дислокации из области, обозначенной пунктирной линией на рисунке 72(в), демонстрирует сильные искажения решетки в направлении [111] и высокую плотность дефектов, в том числе кластеров вакансий. Это дополнительно подтверждает подъем дислокаций над выделениями, приводящий к деформации сжатия кристаллической решетки при направленной диффузии атомов с кромки экстраплоскости, что требует высокой концентрации вакансий. Вставка $O\Phi T$ по плоскости ($\overline{1}11$) на рисунке $72(\Gamma)$ демонстрирует высокую (около $3.51 \cdot 10^{11}$ м⁻²) плотность краевых дислокаций $a/2[\overline{1}11]$, образованных экстраплоскостями преимущественно одного знака. В других системах скольжения краевые дислокации практически не наблюдались, что обусловлено более высоким энергетическим барьером для менее плотноупакованных плоскостей. При оцененной плотности дислокаций на напряжение течения сплава будет оказывать влияние их упругое взаимодействие, приводящее к торможению / замедлению подвижных матричных дислокаций.

Полученные результаты ПЭМ исследований дислокационной субструктуры сплава после высокотемпературных испытаний подтвердили достоверность предложенной регрессионной модели для оценки установившейся скорости ползучести, контролируемой подъемом дислокаций.

3.2.7 Оптимизация технологических режимов СЛС применительно к композиционным порошкам Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅

Оптимизацию технологических параметров процесса лазерного синтеза на подложке при использовании композиционных сферических порошков жаропрочного дисперсионно-упрочненного сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ крупностью 110-180 мкм проводили по режимам из таблицы 12. С целью предотвращения влияние дополнительных переменных на процесс лазерного

синтеза исследовательских образцов (таблица 12), значения P и v для построения контура были заданы постоянными и составляли 350 Вт и 700 мм/с соответственно. Такой подход позволяет установить влияние режимов СЛС на свойства компактного материала.

Оптимальный режим СЛС должен обеспечивать получение деталей с заданными геометрическими параметрами и свойствами. Выбор режима в первую очередь основывался на определении достигаемого уровня остаточной пористости (не более 0,2 %) при условии отсутствия дефектов: микротрещин, расслоев и внутриструктурных образований в виде не переплавленных сферических частиц. Причина внутриструктурных дефектов — сочетание слишком высокой скорости сканирования и мощности лазера, что приводит к нарушению сплошности пленки над поверхностью ванны расплава и формированию сферических капель под действием сил поверхностного натяжения с их последующей кристаллизацией.

Вначале проводили визуальный осмотр построенных СЛС- образцов на наличие видимых дефектов, по результатам которого были отобраны образцы A1-F1, A2-A4 и B2-B4. На остальных режимах образцы имели расслои, трещины и непроплавы. Характерная макроструктура исследовательских образцов в сечениях хz и хy, полученных по низкоэнергетическим (VED <45 Дж/мм³) режимам, показана на рисунке 73. Причиной образования трещин и расслоев является накопление остаточных напряжений по мере построения деталей. К накоплению остаточных напряжений приводит высокий градиент температур вдоль оси z из-за высоких скорости охлаждений (\sim 106 °C/c) микрообъемов расплава в процессе лазерного синтеза, а также перегрев материала при недостаточной теплопередаче от материала к платформе построения и/или высокой плотности подводимой энергии.

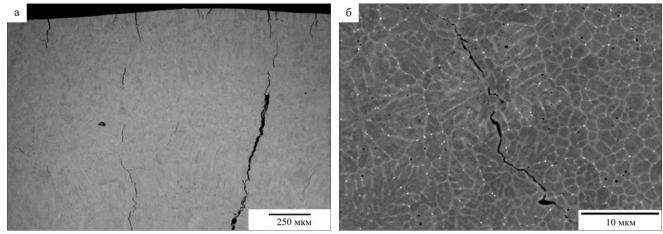


Рисунок 73 – (a) Макроструктура в сечении х
г и (б) микроструктура в сечении ху для СЛС- образца, построенного по режиму Е4

Однако, данные дефекты были вызваны низкой плотностью подводимой энергии, что при использовании относительно крупных фракций (110-180 мкм) композиционного сферического порошка приводит к высокой пористости, уменьшению теплопередачи материала и росту термических напряжений, зарождению и распространению микротрещин.

Зарождение трещин происходило в зонах теплового воздействия в направлении наибольшего градиента температур (вдоль оси z) из-за накопления растягивающих напряжений. В образцах преобладает транскристаллитное разрушение материала вдоль границ зерен (Ni, Fe)Al (рисунок 736). Характер распространения трещин указывает на хрупкое разрушение материала с минимальной величиной зоны пластической деформации. Поэтому для увеличения пластичности материала необходимо проводить последующую термическую обработку в вакууме или защитной среде.

Рисунок 74 (а) показывает трехмерную визуализацию внутренних дефектов – пор по данным томографии СЛС- образцов, микрокомпьютерной построенных при значениях $VED = 28 - 68 \, \text{Дж/мм}^3$. Полученные 3D-модели позволили без разрушения образцов оценить размер, объемную долю и распределение дефектов в объеме материала (таблица 22). Установлено, что увеличение плотности подводимой (рисунок 74б) энергии способствует уменьшению объемной доли пор в компактном материале, т. е. более равномерному переплаву порошкового слоя. Пористость в исследовательских образцах, синтезированных при $VED < 45 \text{ Дж/мм}^3$, превышала 2 % при объеме отдельных пор более 0,1 мм³. Это указывает на то, что величина объемной плотности энергии была недостаточной для полного переплава гранул. Наилучший результат (пористость 0,02 %) был достигнут на режиме А1 при максимальной плотности подводимой энергии. Трехмерная МКТ- визуализация (рисунок 75) образца, построенного по лучшему режиму лазерного синтеза – А1, показала преимущественное распределение пор в приповерхностных слоях. Это связано с тем, что отработку параметров для контура детали не проводили. В центральной области пор не наблюдалось. Поэтому режим А1 был принят за оптимальный для лазерного синтеза физических объектов из композиционных сферических трехмерных порошков Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ крупностью 110-180 мкм. Тем не мене, может потребоваться дополнительная корректировка технологических параметров синтеза для контура и в случае перехода к построению изделий высокой сложности с внутренней структурой.

Полученные результаты показывают возможность применения крупнозернистых композиционных сферических порошков (до 180 мкм) в аддитивном производстве крупногабаритных деталей с целью повышения производительности процесса.

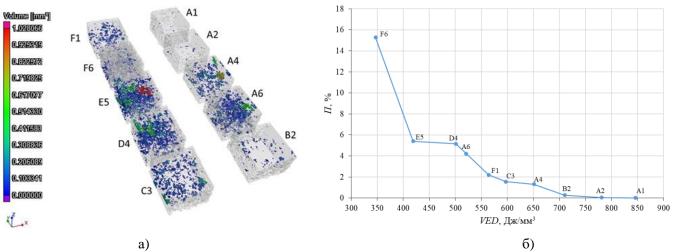


Рисунок 74 — Влияние параметров лазерного синтеза на объемную долю остаточной пористости в компактном материале: (а) МКТ-визуализация СЛС- образцоы и (б) зависимость пористости материала от объемной плотности энергии лазерного луча

Таблица 22 – Пористость СЛС- образцов из сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ по данным МКТ

Режим	<i>P</i> , Вт	<i>v</i> , мм/сек	VED, Дж/мм³	П, %
A1	325	250	846	0,02
A2	300	250	781	0,04
B2	300	275	710	0,28
A4	250	250	651	2,2
C3	275	300	597	1,55
F1	325	375	564	1,31
A6	200	250	521	5,16
D4	250	325	501	4,22
E5	225	350	419	5,41
F6	200	375	347	15,27

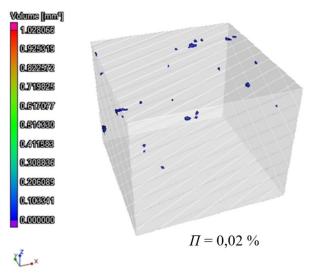


Рисунок 75 – МКТ- визуализация распределения пор в СЛС- образце (режим А1)

При аддитивном производстве ответственных деталей по технологии лазерного синтеза на подложке при использовании порошков жаропрочных никелевых и титановых сплавов проводят обязательную операцию последующей термической обработки с целью релаксации остаточных напряжений и устранения анизотропии свойств в материале. Термическую обработку (старение) СЛСобразцов из сплава на основе (Ni, Fe)Al проводили в вакуумной печи сопротивления Термионик Т1-2000-160 при остаточном давлении 1,3·10⁻⁵ Па и температурах 1123 К и 1523 К в течение 3 часов. Оптимальный режим старения должен снизить остаточные напряжения в синтезированном материале и реализовать дисперсионное-упрочнение выделениями избыточной фазы.

Эволюция микроструктуры компактного материала, полученного по оптимальным параметрам (режим A1) лазерного синтеза из композиционных сферических порошков сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_{5}$, после старения при 1123 и 1520 K, показана на рисунке 76. Исходный СЛС- образец имел характерную дендритную структуру с размером ячеек 0,3-2 мкм (рисунок 76 а, б). Дендритная морфология зерен также, как и в порошках, обусловлена неравновесными условиями кристаллизации ванны расплава в процессе лазерного синтеза. По данным ЭДС анализа (таблица 23) ветви дендритов состоят из пересыщенного твердого раствора (Fe, Ni)Al. По данным РФА период решетки B2 фазы составляет 2,883 Å, что хорошо согласуется с предыдущими результатами. На периферии дендритных ячеек образуются непрерывные прослойки α -Fe толщиной 150-600 нм. Дисперсно-упрочняющие наночастицы Hf размером менее 100 нм систематически выделяются внутри прослоек фазы α -Fe, что связано с особенностями роста дендритов, вытесняющих расплав легкоплавкой фазы и частицы (Hf) в междендритное пространство при неравновесной кристаллизации.

Старение сплава на основе (Ni, Fe)Al после СЛС при $850\,^{\circ}$ С приводит к рекристаллизации дендритов, формированию кристаллографической текстуры зерен и гомогенизации сплава, что видно из рисунок $76\,(\mathrm{B},\mathrm{r})$. Направление роста зерен при рекристаллизации совпадает с вектором остаточных деформаций (указано на рисунке $76\mathrm{B}$), возникших в процессе построения образцов. Как результат, зерна приобретают вытянутую форму. Размер зерен в продольном направлении составляет $10\text{-}40\,\mathrm{M}\mathrm{K}\mathrm{M}$. При распаде пересыщенного твердого раствора (Ni, Fe)Al внутри зерен выпадают выделения α фазы с нерегулярно удлиненной морфологией, образуя «лабиринт». Изогнутые грани осадков указывают на отсутствие когерентности на границе α/β фаз [117]. Это может быть связано с тем, что при температуре $850\,^{\circ}\mathrm{C}$ сплав находился в двухфазной области $B2\text{-}(\mathrm{Fe},\mathrm{Ni})\mathrm{Al} + \alpha\text{-Fe}$, что привело к выделению зародышей вторичной α фазы на поверхности первичных некогерентных выделений (прослоек) $\alpha\text{-Fe}$, присутствующих в композитных сферических порошках. Кроме того, при достижении выделениями

некоторого критического размера компенсация несоответствия кристаллических решеток между α/β фазами за счет упругих деформации становится энергетически невыгодной. Происходит потеря когерентности, а несоответствие решеток компенсируется дислокационным полем, что также влияет на морфологию выделений.

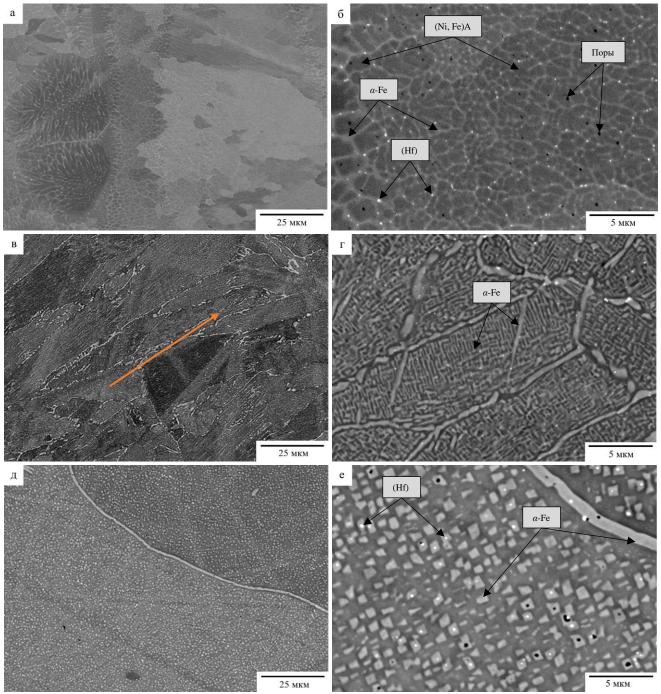


Рисунок 76 — Микроструктура СЛС- образцов (режим A1) из композиционных сферических порошков сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$: исходных (a, б); после старения при 1123 K, 3 ч (в, г); 1523 K, 3 ч (д, е). Стрелка на рисунке 10 в указывает направление построение образца.

После старения при 1523 К сплав имел равноосную структуру зерен с упрочняющими когерентными выделениями α фазы кубической морфологии, характерную для исследуемого сплава на основе (Ni, Fe)Al, полученного с помощью ГИП (рисунок 76д, e). Результатом интенсивной рекристаллизации дендритных кристаллов стал неконтролируемый рост зерен до 100-300 мкм. Размер когерентных выделений не превышал 1,5 мкм. Причины образования кубоидов избыточной α фазы те же, что и при ГИП. Таким образом, установлено, что морфология упрочняющий выделений в исследуемом сплаве является температурно-зависимой характеристикой. В процессе старения на границах газовых пор в СЛС- образцах происходило зарождение кристаллов α фазы, что приводит к порам внутри некоторых кубоидов (рисунок 76 е). Элементный состав структурных составляющих после старения приведен в таблице 23. С увеличением температуры старения возрастает концентрация хрома во вторичных α -выделениях. Изменение состава α фазы также может оказывать влияние на мисфит между α/β фазами и, следовательно, на морфологию кристаллов. При термообработке в результате распада твердого раствора B2-(Ni, Fe)Al концентрация железа внутри зерен уменьшается с ~32 до 21 %. Значимых изменений в составе и структуре наноразмерных частиц (Hf) при термообработки не наблюдалось, что указывает на их термическую стабильность в заданном диапазоне температур.

Таблица 23 — Состав фаз в сплаве $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$, измеренный с помощью ЭДС, ат. %

Образец	Фаза	Fe-Ka	Ni-Ka	Al-Ka	Cr-Ka	Со-Ка	Hf-Ka
	(Ni, Fe)Al	32,7	30,3	23,5	9,0	4,5	-
СЛС	α-Fe	55,6	17,1	12,0	10,5	4,8	-
	(Hf)	1,3	8,6	-	4,3	1	85,8
CHC.TO	(Ni, Fe)Al	26,4	34,8	30,1	4,5	4,2	-
СЛС+ТО 1123 K	α-Fe	56,0	16,8	11,5	10,8	5,0	-
1123 K	(Hf)	1,5	7,9	-	5,1	1	85,5
CHC.TO	(Ni, Fe)Al	23,5	36,8	31,4	4,0	4,3	
СЛС+ТО 1523 K	α-Fe	57,3	11,7	9,8	17,9	3,4	
1323 K	(Hf)	1,8	8,4	-	4,7	-	85,1

Результаты микроструктурных исследований позволяют предположить, что оптимальное сочетание прочности и пластичности сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ будет достигнуто после старения при 1520 K, так как происходит рекристаллизация зерен приводит к устранению кристаллографической текстуры и приводит к выделению когерентных кубоидов α фазы.

Влияние режимов старения на механические свойства сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ оценивали при комнатной температуре с помощью испытаний на сжатие цилиндрических образцов при скорости деформации $0,001\ c^{-1}$. Результаты испытаний приведены в таблице 24.

Предел прочности и условный предел текучести исходных СЛС- образцов находились на одном уровне: $\sigma_{\rm B}=1490\pm34$ и $\sigma_{0.2}=1470\pm25$ МПа. В момент превышения $\sigma_{0.2}$ исследуемого материала происходило хрупкое разрушение образца при незначительной степени деформации $\varepsilon=1,2$ % в упругопластической зоне. Такое поведение материала свидетельствует о высоких остаточных (продольных) напряжениях в сплаве, возникающих по причине высокого градиента температур вдоль оси z в процессе лазерного синтеза на подложке. Модуль Юнга, твердость и величина упругого восстановления синтезированного материала по данным измерительного индентирования составляют 768 HV, 183 ± 4 ГПа и 22 %, соответственно.

Старение СЛС- образцов при 1123 К позволила повысить пластичность и предел прочности материала до 6,2 % и 1520±27 МПа, соответственно, за счет релаксации остаточных напряжений, аннигиляции кристаллографических дефектов и распада пересыщенного твердого раствора В2-(Fe, Ni)Al, сопровождаемого сегрегацией фазы α -Fe в виде удлиненных пластин, образующих «лабиринт». После старения на 1520 К наблюдался дополнительный рост показателей прочности и пластичности: $\sigma_{\rm B} = 1650 \pm 41$ МПа при $\varepsilon = 8,0$ %. Дополнительное увеличение прочности сплава обусловлено образованием когерентных α выделений кубической морфологии. Снижение предела текучести СЛС- образцов из сплава на основе (Ni, Fe)Al после старения происходит в результате релаксации внутренних напряжений.

Таблица 24 – Механические свойства СЛС- образцов из жаропрочного сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$

Старение	σ _b , ΜΠ a	$\sigma_{0.2},\mathrm{M}\Pi\mathrm{a}$	arepsilon, %
-	1490±45	1470±15	1,2±0,4
850 °С, 3 ч	1520±27	972±11	6,2±1,0
1250 °C, 3 ч	1650±41	926±17	8,0±0,8

Таким образом, показано положительное влияние операции старения при 1520 К на устранение кристаллографической текстуры зерен и повышение механических свойства образцов сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅, полученных с помощью лазерного синтеза на подложке из композиционных сферических порошков крупностью 110-180 мкм. Достаточно высокий уровень механических свойств материала, полученного по схеме СЛС + старение (1520 K) обуславливает перспективу применения полученных порошков в аддитивном производстве ответственных деталей. В тоже время прочность СЛС образцов заметно уступает сплаву, полученного с помощью горячего изостатического прессования, из чего следует вывод о целесообразности постобработки ответственных СЛС- деталей методом ГИП.

3.2.9 In-situ исследования эволюции микроструктуры СЛС образцов при нагреве

In-situ исследования нуклеации когерентных кубоидов избыточной α фазы в образцах жаропрочного сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅, полученных путем лазерного синтеза на подложке при использовании композиционного сферического порошка, проводили методом ПЭМ в интервале температур 25-850 °C. Структуру сплава изучали в области, ориентированной вдоль оси зоны [100](Ni, Fe)Al. Результаты исследований (рисунке 77) позволили определить основной механизм образования и некоторые структурные особенности высокодисперсных выделений α фазы на начальной стадии старения.

Рисунок 77(а) показывает ПЭМ изображения тонкой структуры сплава в месте стыка нескольких дендритных ячеек. Показано, что в структуре сплава внутри зерен (Ni, Fe)Al матрицы отсутствуют нановыделения α -Fe. Наночастицы (Hf) размером 20-120 нм распределены вдоль границ ячеек и находятся в тонких (40-160 нм) прослойках первичной α фазы.

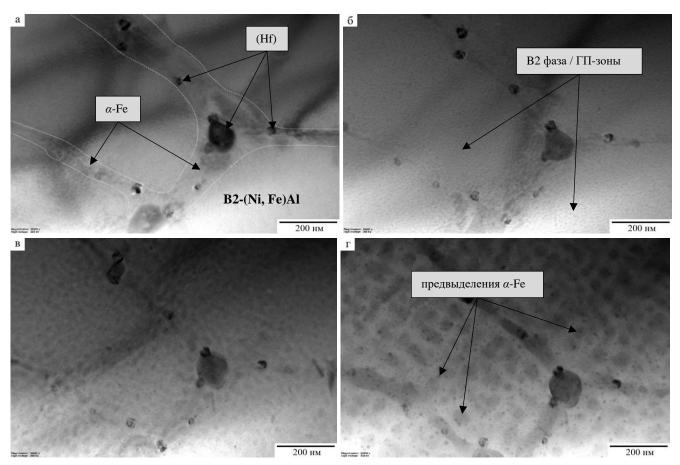


Рисунок 77 — ПЭМ изображение тонкой структуры СЛС- образца из сплава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ при 25 (а), 450 (б), 650 (в), and 850 °C (г)

На ранней стадии старения в интервале 450-650 °C был зафиксирован спинодальный распад пересыщенного твердого раствора (рисунок 77 б, в) матричной (Ni, Fe)Al фазы и, как результат, гомогенная сегрегация предвыделений α -Fe, обогащенных железом и хромом. Спинодальный распад обусловлен близкодействующей диффузией, приводящей к концентрационному расслоению пересыщенного твердого раствора и выделению наночастиц избыточной фазы [207]. Образовавшиеся предвыделения упрочняющей α фазы размером менее 3 нм имеют характерную форму, близкую к сферической и равномерно распределены внутри дендритных ячеек β фазы. Рост температуры старения до 850 °C сопровождается резким увеличением размера предвыделений α -Fe до 30 – 60 нм за счет большей диффузионной подвижности атомов легирующих элементов в кристаллической решетке B2 фазы, а также дополнительным образованием предвыделений, размер которых не превышал 10 нм (рисунок 77г).

Таким образом, результаты in-situ исследований структурно-фазовых превращений в исследуемом сплаве при нагреве подтвердили сферическую морфологию упрочняющих выделений α -Fe на начальной стадии формирования, вследствие низкой энергии когерентных деформаций относительно межфазной энергии.

3.3 Выводы по главе

- 1. С помощью технологии ПЦР электродов в стальной оболочке получены однородные по структуре порошки дисперсностью до 180 мкм из сплава на основе моноалюминида никеля состава CompoNiAl-M5-3 и композиционные состава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅. Порошки характеризуются отсутствием сателлитов и газовых пор, содержанием кислорода и азота не превышает 0,0074 и 0,00061 масс. %, соответственно.
- 2. Показано, что сплав CompoNiAl-M5-3 обладает иерархической структурой: 1й уровень составляют зерна NiAl размером менее 40 мкм с некогерентными микронными частицами α-Cr вдоль межзеренных границ; 2й упрочняющие субмикронные частицы α-Cr и Hf в объеме зерна; 3й субзерна с когерентными высокодисперсные выделения α-Cr диаметром менее 45 нм.
- 3. Установлено увеличение пластичности и прочности до значений $\varepsilon = 14,7 \pm 1~\%$ и $\sigma_{\text{B}} = 2420 \pm 96~\text{М}\Pi a$ в случае ГИП- образцов CompoNiAl-M5-3 из центробежно-распыленных порошков по сравнению с литым состоянием ($\sigma_{\text{B}} = 1720 \pm 96~\text{M}\Pi a$, $\varepsilon \approx 8~\%$) по причине уменьшения на порядок размера зерен и образования высокодисперсных когерентных выделений α -Cr в матричной фазе.
 - 4. Изучены термомеханические свойства сплава CompoNiAl-M5-3 в интервале температур

- 600 925 °C, при напряжениях 150, 200, 250 и 300 МПа, в результате чего установлена область применения сплава, ограничиваемая температурой 890 °C.
- 5. Обнаружены два механизма образования наночастиц α-Cr внутри зерен NiAl: (1) спинодальный распад пересыщенного твердого раствора при 250-450 °C, приводящий к сегрегации зон Гинье-Престона и их последующему преобразованию в α-Cr наночастицы размером 25-170 нм; (2) гетерогенное зародышеобразование и рост нанокристаллитов α-Cr длинной 7 40 нм на призматических дислокационных петлях в интервале 750 850 °C.
- 6. Из композиционного сферического порошка состава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ по технологии ГИП (1250 °C, 145 МПа) с последующей термообработкой по схеме закалка с 1150 °C в воду с последующим старением при 850 °C получен новый сплав дисперсионно-твердеющего типа. За счет уменьшения размера когерентных выделений α -Fe(Cr) фазы, увеличения их объемной доли и образования вдоль границ зерен частиц ТПУ σ -FeCr фазы термообработка увеличила предел прочности на 24 %, предел текучести на 18 % и пластичность на 56 % по сравнению с исходным состоянием (σ _B = 1765 \pm 50 МПа, σ _{0.2} = 872 \pm 21 МПа и ε = 16 \pm 0,8 %). Сопротивление пластическому течению при 973 К было улучшено более, чем на 100 МПа.
- 7. Экспериментально и теоретически обоснована доминантная роль механизма локального подъема дислокаций над когерентными выделениями α-Fe(Cr) при деформации ползучести сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ в интервале 773 1073 К. При температурах выше 1073 К скорость ползучести контролируется механизмом общего подъема дислокаций. Согласно оценкам, рабочая температура сплава ограничена 700 °C, что на 100-200 °C выше, чем для жаропрочных мартенситных сталей с 9-12 %Cr. По результатам термомеханических испытаний полученный сплав может рассматриваться в качестве перспективного для ответственных деталей паровых турбинных установок.
- 8. С помощью in-situ исследований в колонне электронного микроскопа структурных превращений в СЛС-образцах при нагреве до $850\,^{\circ}$ С установлено, что на начальной стадии кубоиды вторичной α -фаза зарождаются в виде сферических предвыделений, вследствие низкой энергии когерентных деформаций кристаллических решеток относительно межфазной энергии при размере выделений менее $100\,$ нм.
- 9. Оптимизированы параметры процесса лазерного синтеза трехмерных объектов при использовании крупнозернистого композиционного порошка сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ с уровнем остаточной пористости 0,02–0,08% при отсутствии микротрещин и дефектов плавления.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МА СВС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА CompoNiAl-M5-3

производство теплонагруженных деталей турбин Аддитивное требует использования однородных составу структуре сферических порошков жаропрочных ПО регламентированного гранулометрического состава для предотвращения образования дефектов и ухудшения термомеханических свойств синтезированного материала. Гомогенность порошковых сплавов, получаемых с использованием различных методов СВС, определяется масштабом гетерогенности реакционной смеси. Из литературы [164] известно, что движущей силой экзотермической реакции горения смеси элементов с образованием NiAl является растворение частиц никеля в расплаве алюминия при их контактном плавлении. В случае синтеза NiAl сплавов, легированных тугоплавкими элементами (Cr, Mo, Hf и др.), не участвующими в образовании соединений по экзотермическим реакциям применяют механическое активирование смеси реагентов для гомогенизации, повышения энтальпии и снижения температуры инициализации реакции горения смеси за счет увеличения плотности дефектов кристаллической структуры и удельной поверхности исходных компонентов. Это позволяет повысить гомогенность продуктов горения в результате интенсификации процесса растворения легирующих элементов в расплаве алюминия и их перераспределения в объеме материала под действием капиллярных сил в системе твердое-жидкое. В результате получают конструкционные материалы с высоким уровнем эксплуатационные свойств.

Поэтому разработка эффективного способа MA CBC для получения узкофракционного порошка иерархически-структурированного сплава CompoNiAl-M5-3, характеризующегося высокой химической однородностью и низким содержанием примесей, является чрезвычайно важной научнотехнической задачей, решение которой, позволит применить сфероидизированный порошок в процессе лазерного синтеза элементов горячего тракта турбинных установок.

Настоящий раздел посвящен исследований влияния режимов МА на масштаб гетерогенности смеси реагентов (Ni, Al, Cr, Co, Hf) и химическую однородность целевого продукта реакции горения. Представлены результаты исследований структуры и физико-технологических свойств полученного порошка CompoNiAl-M5-3 фракцией 20-45 мкм.

4.1 Поиск оптимального режима MA многокомпонентной реакционной смеси порошков для снижения масштаба гетерогенности и роста однородности продуктов синтеза

4.1.1 Изучение распределения элементов в МА реакционных смесях

Исследуемые режимы МА и состав многокомпонентной реакционной смеси порошков из расчета образования сплава CompoNiAl-M5-3 в качестве целевого продукта реакции горения указаны в разделе 2.6 настоящей работы.

Микроструктурные исследования реакционной смеси показали, что увеличение времени МА в ПЦМ марки "МПП-1" от 3 мин до 9 мин при центробежном ускорении 28g (таблица 11, режим 1, 2) повышает однородность смеси (рисунок 78). При 9 мин МА смеси образовывались композиционные частицы слоистой структуры с уменьшенным масштабом гетерогенности в результате интенсивной пластической деформации, сопровождающейся увеличением реакционной поверхности, нагревом материала и диффузионной сваркой компонентов. ЭДС карты распределения элементов в реакционной смеси после 3 и 9 мин МА приведены на рисунке 79. После 3 мин МА (рисунок 79 а, в) частицы представляют собой макрокомпозит, в алюминиевой матрице которого неравномерно распределены округлые частицы Cr, Ni, Co и Hf размером <25 мкм.

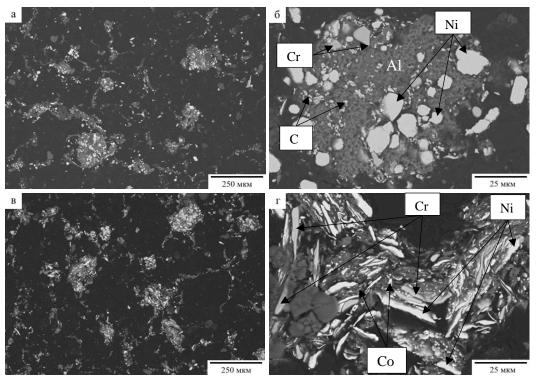


Рисунок 78 — Микроструктура реакционной смеси элементных порошков после МА в ПЦМ марки "МПП-1" в течение 3 мин (а, б) и 9 мин (в, г)

В структуре композиционных частицах после 9 мин МА реакционной смеси наблюдались чередующиеся слои Ni, Al и Cr длиной менее 30 мкм при поперечном размере не более 4 мкм (рисунок 79 в, г). Это способствовало уменьшению гетерогенности смеси. Независимо от режима МА легирующая добавка кобальта с размером исходных частиц менее 1,5 мкм, равномерно распределялась в объеме смеси. Проанализировать характер распределения гафния в реакционных смесях не представлялось возможным по причине его малой концентрации и недостаточной разрешающей способности энергодисперсионного спектрометра.

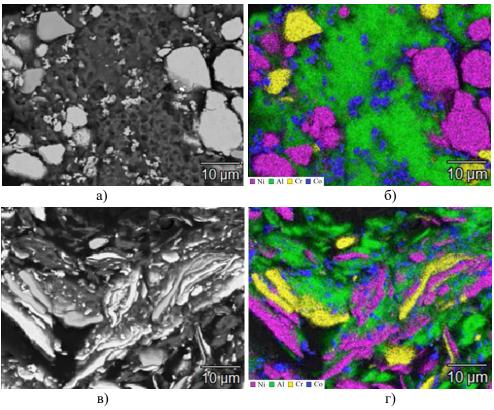


Рисунок 79 – ЭДС карта распределения элементов в композиционных частицах реакционной смеси после МА в ПЦМ марки "МПП-1" в течение 3 (a, б) и 9 мин (в, г)

Микроструктура реакционной смеси порошков после МА в ПЦМ «Pulverisette 5/2» в течение 15 и 30 минут при центробежном ускорении 22g показана на рисунке 80. После 15 мин МА композиционные частицы имели слоистую структуру при толщине слоев менее 8 мкм (рисунок 80 а, б). Тем не менее, в смеси присутствовали свободные частицы хрома размером около 20 мкм, что окажет негативное влияние на гомогенность продуктов синтеза. Увеличение времени МА до 30 мин позволило устранить наличие свободных частиц легирующих элементов и повысить однородность реакционной смеси, при этом наблюдалось увеличение размера композиционных частиц размера с 20-50 до 30-80 мкм (рисунок 80 в, г).

ЭДС карта распределения элементов (рисунок 81 а, б) в композиционных частицах с характерной слоистой структурой демонстрируют низкую однородность реакционной смеси после 15 мин МА. В алюминиевой матрице частиц в основном чередовались слои никеля с дискретными прослойками кобальта. Кроме того, в структуре присутствовали агломераты Ni и Cr размером более 10 мкм, что недопустимо при применении метода СВС из элементов для синтеза химически однородного сплава Ni₄₁Al₄₁Cr₁₂Co₆.

Напротив, реакционная смесь после 30 мин МА (рисунок 81 в, г) состояла из частиц с последовательно чередующимися слоями Ni, Cr и дискретных прослоек Со между ними. Увеличение времени МА привело к измельчению исходных частиц легирующих элементов (кобальт, хром) и их более равномерному перераспределению. При этом наблюдалось уменьшение толщины слоев до 1-5 мкм, свободные частицы Cr отсутствовали. Данный режим позволил значительно снизить масштаб гетерогенности реакционной смеси.

Стоит отметить, что масштаб гетерогенности смеси реагентов после 30 мин МА в ПЦМ "Pulverisette 5/2" значительно меньше относительно смеси, полученной с использованием "МПП-1" в течение 9 мин МА (рисунок 79 и 81 в, г).

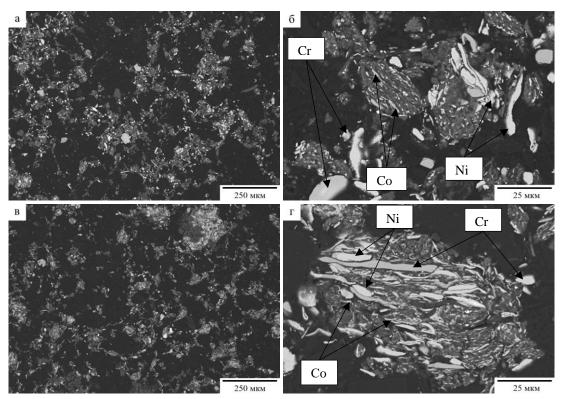


Рисунок 80 — Микроструктура реакционной смеси элементных порошков после MA в ПЦМ марки "Pulverisette 5/2" в течение 15 мин (a, δ) и 30 мин (b, Γ)

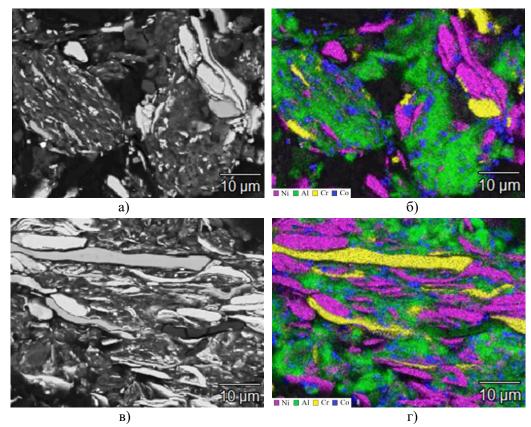


Рисунок 81 — ЭДС карта распределения элементов в композиционных частицах реакционной смеси после МА в ПЦМ марки "Pulverisette 5/2" в течение 15 мин (а, б) и 30 мин (в, г)

Микроструктура реакционных смесей после МА в течение 9 и 12 минут с использованием ПЦМ «Активатор-4М», представлена на рисунке 82. Установлено повышение гомогенности смеси и реакционной поверхности основных компонентов за счет формирования однородных по составу композиционных частиц слоистой структуры с минимальным масштабом гетерогенности при увеличении времени МА до 12 минут. ЭДС карты распределения элементов в МА приготовленных смесях приведены на рисунке 83. При МА смеси в течение 9 мин установлено образование неоднородных композиционных частиц, представляющих собой алюминиевую матрицу с округлыми включениями никеля и хрома размером 10-20 мкм. Образования частиц слоистой структуры не наблюдалось. Кроме того, все легирующие элементы включая кобальт были распределены неравномерно, поэтому ожидается наследование химической неоднородности в продуктах синтеза, в первую очередь по хрому. Гомогенность целевого продукта синтеза по хрому будет определяться размером исходных частиц и равномерностью их распределения в МА смеси, так как хром не участвует в экзотермических реакциях горения, а перераспределяется через жидкую фазу. Поэтому, уменьшение размера частиц хрома повышает скорость его растворения в расплаве основных

компонентов при номинальной температуре реакции горения смеси из расчета образования сплава CompoNiAl-M5-3 около 1600 К и, следовательно, химическую однородность продукта.

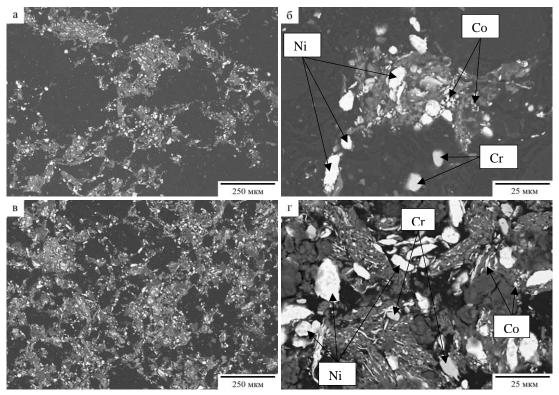


Рисунок 82 — Микроструктура реакционной смеси элементных порошков после МА в ПЦМ марки «Активатор-4М» в течение 9 мин (а, б) и 12 мин (в, г)

Оптимальное время МА многокомпонентных порошковых смесей в ПЦМ «Активатор-4М» до образования однородных по составу композиционных частиц с минимальным масштабом гетерогенности составило 12 мин. Частицы в основном состояли из последовательно чередующихся дискретных прослоек Ni, Cr и Co толщиной 0,5 – 2 мкм. Увеличение времени МА повысило однородность смеси по хрому и способствовало его значительному измельчению относительно исходного состояния. Данный эффект окажет положительное влияние на процесс растворения хрома в жидкой фазе благодаря повышенной удельной/реакционной поверхности частиц. Тем не менее, в структуре композиционных частиц присутствуют крупные (5-10 мкм) включения хрома и никеля. Свободные частицы исходных компонентов, наблюдаемые после 9 мин МА, отсутствовали. Дальнейшее увеличение времени смешивания компонентов приводило к натиранию Fe до 1%, что будет негативно сказываться на сопротивлении высокотемпературной ползучести жаропрочного иерархически-структурированного сплава СотроNiAl-M5-3.

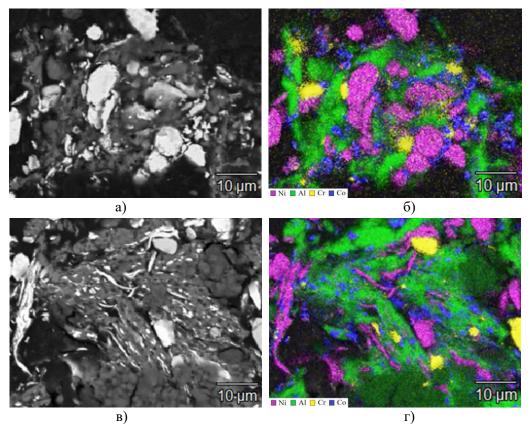


Рисунок 83 – ЭДС карта распределения элементов в композиционных частицах реакционной смеси после МА в ПЦМ марки «Активатор-4М» в течение 9 мин (а, б) и 12 мин (в, г)

С целью повышения технологической эффективности производства сферических узкофракционных (20-45 мкм) порошков жаропрочного сплава СотроNiAl-M5-3 были проведены эксперименты по оптимизации режимов приготовления многокомпонентной реакционной смеси элементных порошков с использованием ШВМ в среде аргона (таблица 11, режим 7, 8) Необходимо отметить, что формирования композиционных частиц слоистой структуры, характерных для реакционных смесей после МА с использованием ПЦМ, происходить не будет, так как достигаемая кинетическая энергия размольных тел в ШВМ по режиму перекатывания не достаточна для развития интенсивной пластической деформации частиц исходных порошков и их диффузионной сварке. Однако, используемый режим смешивания эффективен для равномерного распределения исходных порошков [140].

Результаты микроструктурных исследований реакционной смеси (рисунок 84 а, б) показали, что смешивание исходных компонентов по режиму перекатывания в течение 480 мин в ШВМ не приводит к заметному измельчению и равномерному перераспределению реагентов в объеме смеси. Размер частиц хрома в смеси составлял 40 – 60 мкм, что соответствовало исходному состоянию.

Напротив, применение предварительного механического активирования порошков хрома и гафния в ПЦМ «Активатор-4М» в течение 12 мин значительно повысило однородность многокомпонентной реакционной смеси, полученной с использованием ШВМ (рисунок 84 в, г).

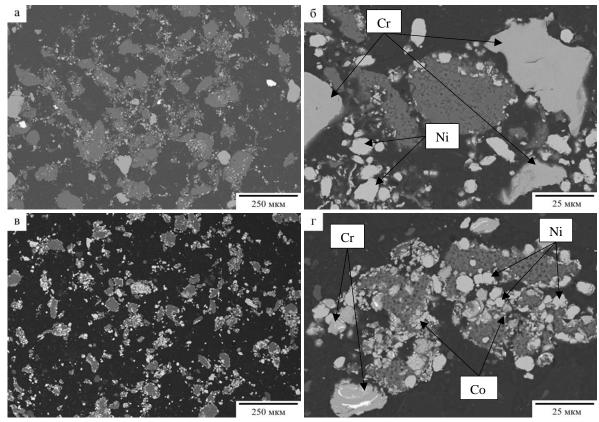


Рисунок 84 — Микроструктура реакционной смеси после обработки в ШВМ по режиму 7 (а, б) и по режиму 8 с предварительным МА порошков хрома и гафния в «Активатор-4М» при12 мин (в, г)

ЭДС карты распределения элементов в реакционных смесях приведены на рисунке 85. Показана высокая неоднородность распределения элементов после 8 часов обработки смеси в ШВМ (рисунок 85 а, б) по причине низкой удельной поверхности частиц легирующих компонентов. В смеси наблюдались области, не содержащие легирующей добавки хрома. Это приведет к снижение однородность продуктов синтеза и, следовательно, механических свойств конечных изделий.

Установлено, что приготовление реакционной смеси в ШВМ по схеме с предварительным МА порошков хрома и гафния в ПЦМ «Активатор-4М» (таблица 11, режим 8), обеспечивает равномерное распределение реагентов с образованием композиционных частиц (рисунок 85 в, г). Характерный размер частиц хрома составлял менее 5 мкм, однако встречались их агломераты (до 10 мкм). Уменьшение масштаба гетерогенности реакционной смеси обусловлено увеличением удельной

поверхности порошков хрома и гафния при МА, что повышает их численную плотность на единицу объема основных компонентов.

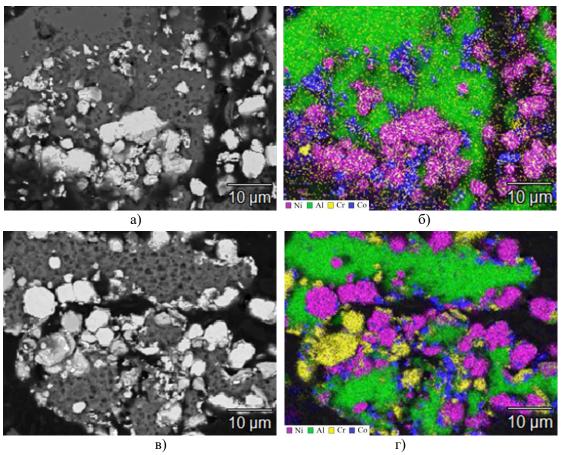


Рисунок 85 — ЭДС карта распределения элементов в реакционной смеси, полученной с помощью: ШВМ (а, б) и ШВМ + МА порошков Cr и Hf в ΠUM (в, Γ)

Проведенный анализ структуры и распределения легирующих элементов в композиционных частицах многокомпонентной реакционной смеси элементных порошков, полученной по различным режимам МА с использованием ПЦМ и ШВМ, позволил установить оптимальные режимы для каждого типа мельниц. Наименьшим масштабом гетерогенности обладали реакционные смеси после 9, 30 и 12 мин МА с использованием ПЦМ марок "МПП-1", "Pulverisette 5/2" и "Активатор-4М", соответственно. Указанные режимы МА, включая смешивание компонентов реакционной смеси в ШВМ с предварительным МА порошков хрома и гафния (таблица 11, режим 8), были выбраны для дальнейших исследований.

Выбор оптимального способа приготовления реакционной смеси будет произведен на основании результатов исследований влияния выбранных режимов МА реагентов на структурную и химическую однородность продуктов СВС – сплава CompoNiAl-M5-3.

4.1.2 Изучение структурной и химической однородности продуктов МА СВС

Особенностью процесса СВС в системе Ni-Al является необходимость получения формовок с заданным уровнем пористости для обеспечения оптимальных условий послойного горения реакционной смеси. Методика формования реакционной смеси описана в разделе 2.7 настоящего отчета. Процесс МА смеси реагентов (Ni, Al, Cr, Co, Hf) осуществляли в оптимальных параметрах работы мельниц по режимам 2, 4, 6 и 8 (таблица 11). Синтез сплава СотроNiAl-M5-3 проводили в лабораторном СВС реакторе постоянного давления в среде аргона по методике, описанной в разделе 2.8. Для проведения микроструктурных исследований пористые спеки измельчали с помощью щековой дробилки VEB LKS5 до крупности менее 1 мм и классифицировали с выделением частиц размером менее 100 мкм.

Результаты исследования микроструктуры продуктов синтеза показали, что независимо от способа МА реакционной смеси, полученные порошки жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 имели характерную мелкозернистую (3-12 мкм) структуру NiAl матрицы с распределенными в ней выделениями α-Сr и Hf размером <400 нм (рисунок 86). Состав структурных составляющих порошков по данным ЭДС анализа приведен в таблице 25. Вдоль границ зерен наблюдались дискретные прослойки вырожденной Cr(Co)_e эвтектики толщиной 0,5-2 мкм, образованные вследствие неравновесных условиях кристаллизации расплава в процессе СВС и избыточного содержания хрома, превышающего предел растворимости (~5,5 ат. %) в матричной фазе.

Порошки исследуемого сплава, полученные по технологии МА СВС с использованием ПЦМ марок "МПП-1" и "Pulverisette 5/2", обладали гетерогенной микроструктурой (рисунок 86 а, б). В частицах наблюдалось неравномерное распределение межзеренных прослоек вырожденной Cr(Co)_e эвтектики, что указывает на химическую неоднородность продуктов синтеза. Это обусловлено наличием крупных частиц хрома, которые не успевают раствориться в расплаве алюминия, образованном вследствие протекания реакции горения никеля и алюминия со скоростью ~20 м/с, и перераспределиться в объеме материала под действием капиллярных сил.

Напротив, МА многокомпонентной реакционной смеси исходных порошков в течение 12 мин при центробежном ускорении 150g с использованием ПЦМ "Активатор-4М" повышает химическую однородность продуктов синтеза, о чем свидетельствует равномерное распределение в теле зерна NiAl частиц избыточной α -Cr фазы и выделение тонких (\sim 0,5 мкм) прослоек вырожденной Cr(Co)_e эвтектики вдоль межзеренных границ (рисунок 86 в).

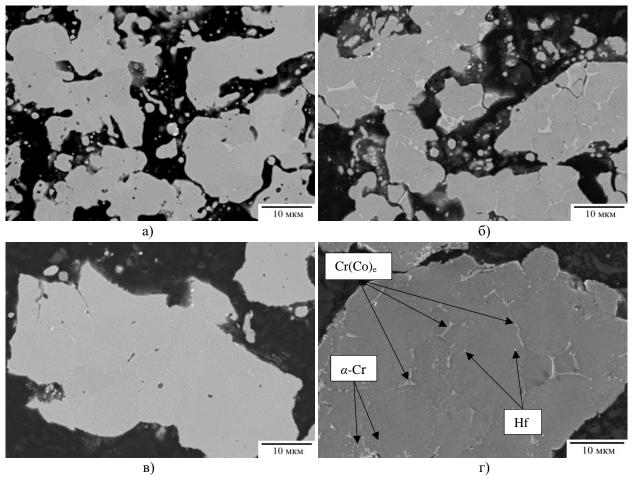


Рисунок 86 – Микроструктура сплава CompoNiAl-M5-3, синтезированного из реакционных смесей после MA по режимам: №2 – 9 мин в "МПП-1" (а); №4 – 30 мин в "Pulverisette 5/2" (б); №6 – 12 мин в "Активатор-4М" (в) и №8 – 480 мин в ШВМ по схеме с предварительным MA хрома и гафния

Таблица 25 – Состав характерных структурных составляющих целевого продукта МА СВС, масс. %

Область ЭДС анализа	C	Элемент, масс. %					
	Спектр	Ni	Al	Cr	Co	Hf	
8.	1	60,8	21,1	11,4	6,6	0,1	
* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	2	10,4	2,8	81,5	5,0	0,3	
	3	9,0	3,0	20,2	2,2	65,6	
	4	9,9	2,3	82,1	5,7	-	
	5	35,8	11,5	46,7	6,0	-	

Наиболее высокая степень структурной однородности целевого продукта МА СВС была достигнута при смешивании исходных компонентов реакционной смеси в ШВМ по схеме с предварительным МА порошков хрома и гафния в ПЦМ "Активатор-4М" (таблица 11, режим 8), что демонстрирует рисунок 86 (г). Порошок сплава CompoNiAl-M5-3 состоял из равноосных зерен NiAl, дисперсионно-упрочняющих выделений избыточной α -Cr фазой размером менее 250 нм и

межзеренных прослоек вырожденной эвтектики толщиной 0,5-1,5 мкм. Дисперсные включение (Hf) размером менее 0,5 мкм, как правило, выделялись по границам зерен и внутри вырожденной эвтектике в результате перекристаллизации через жидкую фазу. Средний размер зерен составлял ~ 10 мкм.

Химическую однородность порошков сплава CompoNiAl-M5-3, полученных с использованием различным способов МА СВС, оценивали по ЭДС картам распределения элементов (рисунок 87) и по усредненным результатам 20 измерений концентраций элементов в продуктах горения сформованных реакционных смесей элементных порошков (таблице 26).

Порошки, синтезированные из реакционных смесей после МА по режимам 2 и 4 (таблица 26), характеризовались высокой химической неоднородностью по никелю, хрому и гафнию. Согласно требованиям (таблица 7), содержание гафния в синтезированном порошке должно составлять 0.9 ± 0.05 масс. %. Легирующая добавка гафния вводится в NiAl-сплав с целью рафинирования матричной фазы по кислороду, повышения прочности межзеренных границ и улучшения сопротивления высокотемпературной ползучести. Поэтому концентрация гафния синтезированном порошки должна строго соответствовать заданной во избежание снижения свойств сплава. Однако, в продуктах горения доля гафния не превышала 0,23±0,24 масс. %, что указывает на его сегрегацию в объеме реакционной смеси. Также было установлено наличие непрореагировавших частиц хрома размером до 5 мкм, что демонстрируют ЭДС карты распределения элементов в синтезированных порошках (рисунок 87 а-г). Неоднородность продуктов СВС, полученных с использование МА реакционных смесей по режимам 2 и 4, приведет к неизбежному ухудшению свойств компактного материала, в связи с чем, указанные режимы не подходят для получения высококачественных порошков жаропрочных NiAl-сплавов.

МА реакционной смеси в ПЦМ "Активатор-4М" по режиму 6 способствовало значительному повышению химической однородности продуктов синтеза (таблица 26, рисунок 87 д, е) за счет образования композиционных частиц слоистой структуры с уменьшенным масштабом гетерогенности по хрому, гафнию и никелю. Хром полностью прореагировал с жидкой фазой, образованной при контактном плавлении никеля и алюминия во время послойного горения формовок из реакционной смеси, и при охлаждении спеков выделился в виде дисперсных частиц и межзеренных прослоек. Тем не менее, состав отдельных частиц полученного порошка заметно различался по содержанию элементов. Например, отклонение состава по хрому составляло $\pm 1,36$ %, при этом были обнаружены частицы, не содержащие прослоек вырожденной эвтектики вдоль границ зерен, повышающих пластичность и трещиностойкость сплава при нормальных условиях.

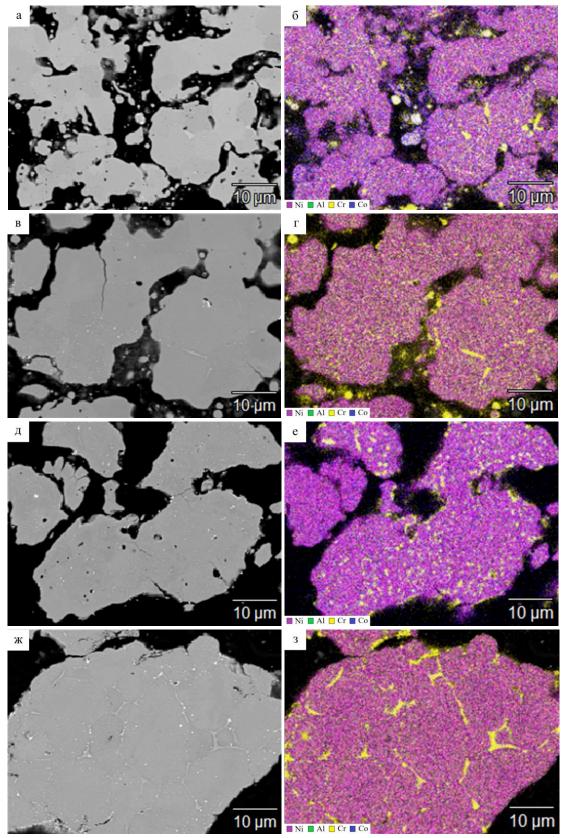


Рисунок 87 — ЭДС карты распределения элементов в продуктах СВС из МА реакционных смесей в режимах: №2 — 9 мин в "МПП-1" (а); №4 — 30 мин в "Pulverisette 5/2" (б); №6 — 12 мин в "Активатор-4М" (в) и №8 — 480 мин в ШВМ по схеме с предварительным МА хрома и гафния

Таблица 26 – Состав сплава CompoNiAl-M5-3, полученного в различных режимах MA CBC

Можими	Режим	Элемент, масс. %						
Мельница	ГСЖИМ	Ni	Al	Cr	Co	Hf		
ПЦМ «МПП-1»	2	58,73±2,41	21,74±1,53	11,54±1,46	$7,95\pm1,26$	$0,18\pm0,07$		
ПЦМ «Pulverisette 5/2»	4	57,46±1,79	21,63±0,85	14,14±1,69	$6,54\pm0,78$	0,23±0,16		
ПЦМ «Активатор-4М»	6	55,01±1,35	23,21±0,67	13,16±1,36	$7,79\pm0,56$	$0,83\pm0,19$		
ШВМ + ПЦМ	8	54,40±0,91	23,40±0,52	13,05±0,53	8,47±0,38	$0,87\pm0,08$		

Химически однородный порошок с равномерным распределением межзеренных прослоек вырожденной эвтектики был получен из реакционной смеси, приготовленной в ШВМ по режиму 8 с применением предварительного МА порошков хрома и гафния (таблица 26, рисунок 87 ж, з). Гомогенизации продуктов синтеза в значительной мере способствовало увеличение скорости растворения легирующих добавок Cr и Hf в жидкой фазе за счет повышенной реакционной поверхности и плотности дефектов кристаллического строения после МА смеси их порошков. По данным ИСП-МС анализа, химический состав продуктов синтеза (41,57±0,37Ni-40,30±0,37Al-11,99±0,32Cr-5,90±0,13Co-0,24±0,02Hf, ат. %) полностью соответствовал сплаву CompoNiAl-M5-3. Компоненты механически активированной смеси, обладающие высоким сродством к кислороду (Нf, Cr и Al), могут окисляться при разгрузке барабанов на воздухе из-за повышенной реакционной поверхности, свободной от окисной пленки. Поэтому важно контролировать содержание газовых примесей (О2, N2), снижающих технологические свойства жаропрочных сплавов при сегрегации их атомов на межзеренных границах. Концентрация примесей кислорода и азота в синтезированном сплаве не превышала 0,096 и 0,0025 масс. %, соответственно. Таким образом, суммарная концентрация O_2 и N_2 в жаропрочном NiAl-сплаве отвечает требованию – <0,2 %, предъявляемому к исходным порошкам для аддитивных машин.

На основании проведенного комплекса исследований установлено, что наиболее эффективным способом МА реагентов для синтеза однородных по составу и структуре микропорошков сплава CompoNiAl-M5-3 является приготовление реакционной смеси в ШВМ по схеме с предварительным МА порошков хрома и гафния в ПЦМ«Активатор-4М».

4.2 Получение, структура, состав и свойства микропорошков сплава CompoNiAl-M5-3

Пористые спеки сплава CompoNiAl-M5-3 получали в оптимальном режиме MA CBC. Пористые брикеты из многокомпонентной реакционной смеси массой 720 ± 10 г формовали в стальной пресс-форме диаметром 78 мм по методике в разделе 2.7. Синтез пористых спеков проводили в специализированном реакторе марки CBC-30 в среде аргона при давлении 0,2 Па. Для

предотвращения окисления горячие продукты синтеза охлаждали в течение 40 минут в реакционной камере в среде аргона. Методика синтеза подробно описана в разделе 2.8 настоящей работы. Внешний вид сформованных брикетов и пористых СВС- спеков сплава CompoNiAl-M5-3 приведен на рисунке 88.

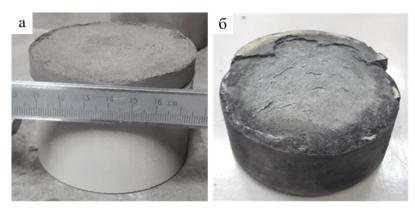


Рисунок 88 – Брикет из реакционной смеси (a) и CBC-спек сплава CompoNiAl-M5-3 (б)

Полученные спеки общей массой 15 кг последовательно измельчали с использованием щековой дробилки (до крупности 1-3 мм) и ПЦМ до фракции менее 100 мкм. Скорость вращения барабанов и планетарного диска задавалась в зависимости от крупности измельчаемого материала, что позволило снизить содержания частиц дисперсностью <10 мкм, ухудшающих текучесть порошка целевой фракции. Размол проводили с добавлением гексана в качестве размольной жидкости в соответствии с разработанной (раздел 2.9) методикой.

Узкофракционный порошок дисперсностью 20-45 мкм выделяли из общей массы измельченных продуктов синтеза методом ситового анализа по ГОСТ 18318-94 с последующей воздушной классификацией на установке центробежного типа Гольф-2 при частоте ротора – 20 Гц и 12 Гц для удаления частиц фракции -20 и +45 мкм, соответственно. Фракция 20-45 мкм, предварительно выделенная методом ситового анализа, содержала около 30 % частиц крупностью <10 мкм и 10-15% более 60 мкм в силу их осколочной морфологии. Применение воздушной классификации позволило сузить гранулометрический состав порошка. Кроме того, использование исходных узкофракционных порошков неправильной морфологии уменьшает испарение материала, стабилизирует теплофизические параметры плазмы и повышает степень сфероидизации [149-151].

Морфология полученного узкофракционного порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 с иерархической структурой, плоказана на рисунке 89. Частицы порошка размером менее 60 мкм имели характерную осколочную морфологию и в отдельных случаях пористую структуру, что связано с особенностями технологии их получения.

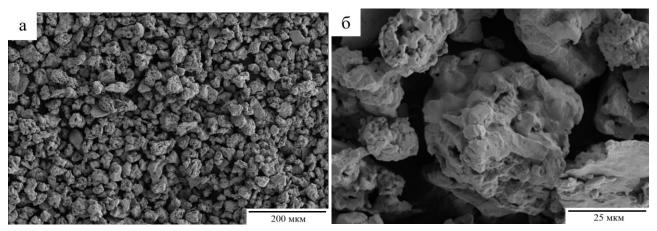


Рисунок 89 — Морфология узкофракционного CBC- порошка сплава CompoNiAl-M5-3

По данным лазерной дифракции (рисунок 90) полученный порошок имел одномодальное распределение с максимумом приходящимся на фракцию 29-33 мкм. Размер частиц находился в диапазоне 12 – 78 мкм. Квантили распределения частиц по размерам D10, D50 и D90 составляли 19±1, 35±1 и 54±3 мкм, соответственно. Средний размер частиц D_{ср} был равен 34,7 мкм. Неправильная форма частиц синтезированного порошка приводила отделению небольшой доли частиц с номинальным размером более 45 мкм в целевую фракцию, так как классификация в воздушном сеператоре происходит в основном по массе частиц. Присутствие частиц размером менее 20 мкм объясняется разветой поверхностью частиц и их механическим сцеплением. Текучесть порошка составляла 38 сек, насыпная плотность — 2,35 г/см³. Относительно высокие значения физикотехнологических свойств порошка обусловлены отсутствием субмикронных частиц после воздушной классификации.

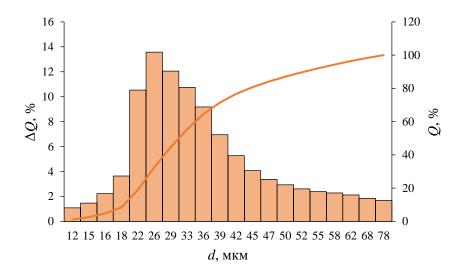


Рисунок 90 — Гранулометрический состав CBC- порошка сплава CompoNiAl-M5-3

По данным РФА полученный порошок состоял из B2-NiAl фазы (91,3 масс. %) имеющей кубическую решетку с уточненным параметром a=2,884Å и α -Cr (ОЦК, a=2,867Å) в количестве 8,7 масс. % (рисунок 91). Идентифицированные фазы относятся к одной сингонии и имеют близкие парамтеры кристаллических решеток, что приводит к наложению пиков интенсивности от основных кристаллографических плоскостей. Поэтому количественная оценка фаового состава по рентгенограмме является приблизительной.

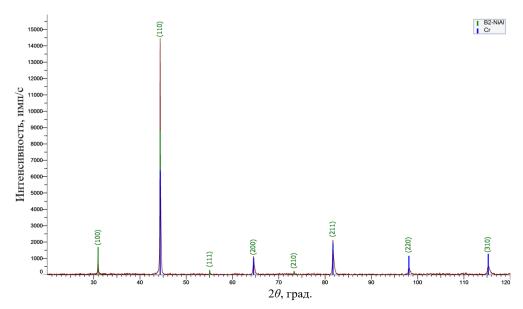


Рисунок 91 — Рентгенограмма СВС- порошка сплава CompoNiAl-M5-3

В ходе микроструктурных исследований поперечных шлифов (рисунок 92) было установлено, что порошок представляет собой NiAl матрицу в которой растворены кобальт и частично хром. Состав структурных составляющих, измеренный методом ЭДС анализа, приведен в таблице 27. Концентрация хрома растворенного в матричной фазе составляла около 5,5 ат. % и не превышала предел растворимости (~7 ат. %) [90, 91]. Средний размер зерен NiAl составлял около 10 мкм. Избыточная коцентрация хрома в сплаве превышающая предел растворимости (7 ат. %) в NiAl способствовала образованию дисперсионно-упрочняющих выделений α-Cr размером <250 нм и дискретных межзеренных прослоек вырожденной Cr(Co)_e эвтектики толщиной 0,5-1,5 мкм. Гафний выделялся по границам зерен в виде дисперсных частиц размером менее 0,5 мкм.

Результаты проведенных исследований демонстрируют возможность получения с помощью МА СВС однородных по составу и структуре порошков высоколегированных жаропрочных NiAl-сплавов, характеризующихся низким содержанием газовых примесей.

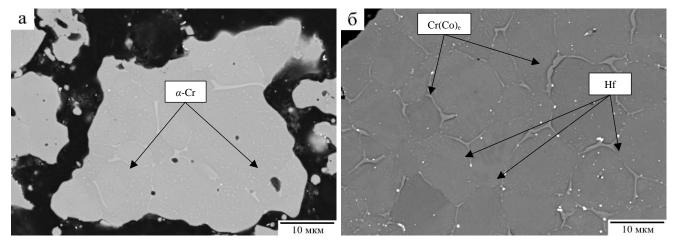


Рисунок 92 – Микроструктура CBC-порошка сплава CompoNiAl-M5-3

Таблицы 27 – Состав фаз в синтезированном порошке сплава CompoNiAl-M5-3, ат. %

Фаза	Ni-Ka	Al-Ka	Cr-Ka	Со-Ка	Hf-Kα
NiAl	46,37	42,14	5,41	6,07	-
Cr(Co) _e	6,46	8,25	82,27	3,02	-
Hf	8,43	1,28	5,62	-	84,67

В оптимальных режимах МА СВС, измельчения и классификации продуктов синтеза было получено 12 кг узкофракционного порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 целевой фракции для последующей сфероидизации в потоке термической плазмы с целью улучшения текучести, насыпной плотности и устранения пористости. Это позволит использовать сплав в аддитивных технологиях синтеза на подложке.

4.3 Выводы по главе

- 1. Исследовано влияние режимов смешивания и механического активирования (MA) с использованием различных типов мельниц на масштаб гетерогенности многокомпонентной реакционной смеси порошков из расчета образования сплава CompoNiAl-M5-3 и на химическую однородность продуктов CBC.
- 2. Найден наиболее эффективный способ приготовления смеси реагентов (Ni, Al, Cr, Co, Hf) для синтеза однородных по составу и структуре пористых спеков из сплава CompoNiAl-M5-3 включающий в себя: (1) предварительное МА смеси порошков хрома и гафния, взятых в соотношении 14:1 по массе, в ПЦМ «Активатор-4М» в течение 12 мин при перегрузке 150g с добавлением 10 % гексана в качестве размольной жидкости; (2) смешивание исходных реагентов (Ni, Al, Co) и МА порошков хрома и гафния в ШВМ по режиму перекатывания в течение 480 мин в

среде аргона при давлении 0,2 МПа. Состав целевого продукта горения по результатам химического анализа полностью соответствовал требованиям. Концентрация примесей кислорода и азота в спеках не превышала 0,096 и 0,0025 масс. %, соответственно.

- 3. В оптимальных режимах МА СВС измельчения и классификации продуктов синтеза получен узкофракционный порошок жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 с квантилями распределения частиц осколочной морфологии по размерам $D10 = 19\pm 1$ мкм; $D50 = 35\pm 1$ мкм и $D90 = 54\pm 3$ мкм. Текучесть порошка 38 сек, насыпная плотность 2,35 г/см³. По совокупности свойств порошок пригоден для последующей сфероидизации в потоке термической плазмы.
- 4. По результатам проведенных исследований разработана технологическая инструкция ТИ 48-11301236-2019 на процесс изготовления узкофракционных СВС-порошков из сплавов на основе моноалюминида никеля (Приложение А). Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технологические условия ТУ 24.45.30-041-11301236-2020 «Узкофракционные СВС-порошки из жаропрочных сплавов на основе моноалюминида никеля» (Приложение Б).

ГЛАВА 5 ПЛАЗМЕННАЯ СФЕРОИДИЗАЦИЯ УЗКОФРАКЦИОННОГО СВС-ПОРОШКА ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА CompoNiAl-M5-3

В процессе лазерного синтеза на подложке используются сферические порошки строго регламентированного гранулометрического состава, что обусловлено требованиями к физикотехнологическим свойствам исходных материалов. Сферическая форма частиц при характерном распределении по размерам в диапазоне 20-45 мкм определяет высокие показатели текучести и насыпной плотности, необходимые для формирования однородного порошкового слоя заданной толщины на платформе построения. Кроме того, указанные свойства порошка важны при построении сложнопрофильных деталей с большим поперечным сечением для равномерного заполнения структуры поддержек порошком, что помогает предотвратить их перегрев и деформацию детали. Низкая текучесть порошков увеличивает вероятность образования дефектов в деталях и ухудшает качество поверхности. Поэтому полученный в количестве 12 кг узкофракционный СВС-порошок CompoNiAl-M5-3 с осколочной формой частиц подвергали сфероидизации в потоке термической плазмы с использованием промышленной индукционно-плазменной установки ТЕКSPHERO 200 (Tekna Plasma Systems Inc., Канада) на предприятии индустриального партнера АО «Полема» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.578.21.0260 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 — 2020 годь».

В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния параметров процесса плазменной сфероидизации на структуру, состав и свойства узкофракционного СВС- порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3. При этом используемые режимы плазменной обработки нового порошка являются коммерческой тайной и в работе не раскрываются. С помощью in-situ методов ПЭМ получены данные о стадийности структурообразования в сферических порошках при нагреве в колонне электронного микроскопа.

5.1 Оптимизация параметров плазменной сфероидизации микропорошка

Параметрические исследования процесса плазменной сфероидизации узкофракционного СВС-порошка СотроNiAl-M5-3 на промышленной индукционно-плазменной установке ТЕКSPHERO 200, проводили совместно с Институтом металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН и АО «Полема». В качестве плазмообразующего газа использовали смесь Ar — H2. Водород вводился в количестве до 10 об. % для улучшения теплофизических свойств потока плазмы и рафинирования обрабатываемого порошка по кислороду при полном плавлении исходных частиц.

Мощность на плазматроне и расход порошка являются одними из основных параметров процесса сфероидизации, влияющих на энтальпию потока плазмы и, следовательно, сферичность порошка. Обработка частиц порошка в потоке термической плазмы приводит к неизбежному испарению материала и последующей конденсации на поверхности порошка в виде наночастиц. Это явление значительно ухудшает физико-технологические свойства сферического порошка и повышает содержание кислорода в результате окисления наночастиц при контакте порошка с воздухом. Поэтому основными критериями выбора оптимального режима плазменной сфероидизации являются максимально возможная степень сфероидизации при минимальном содержании конденсированных наночастиц.

В ходе экспериментов оценивали влияние мощности плазматрона ($P_{пл.}$, кВт) и расхода порошка ($V_{п}$, кг/ч) на его свойства: степень сферичности (Φ , %), содержание конденсированных наночастиц ($M_{\text{нч}}$, масс. %), гранулометрический состав, химический состав, текучесть, насыпная плотность. Полученные зависимости приведены на рисунке 93.

Увеличение мощности плазмотрона $P_{\text{пл}}$ со 150 до 160 кВт при постоянном расходе порошка $V_{\rm II} = 10$ кг/ч способствовало увеличению степени сферичности $\Phi = 80.0 - 87.6 \%$ в результате роста энтальпии (температуры) плазменной струи (рисунок 93, режим А1, А2). При этом наблюдалось неизбежное повышение доли испаренного материала $M_{\rm HH} = 4-6 \,\%$. Установлено, частицы исходного порошка размером менее 10 мкм испаряются при попадании в плазменную струю и конденсируются в виде свободных наночастиц. Снижение расхода порошка $V_{\rm II} = 10-7$ кг/ч при мощности плазмотрона $P_{\text{пл}} = 160 \text{ кB}$ т позволило получить пригодный для применения в аддитивных технологиях пробный образец порошка со степенью сферичности $\Phi = 97.8 \%$ (рисунок 93, режим A3). Дополнительного увеличения доли испаренного материала ($M_{\rm HH}=6$ %) не наблюдалось. Улучшение степени сферичности СВС-порошка CompoNiAl-M5-3 при уменьшении его расхода обусловлено повышением плотности энергии потока плазмы на единицу площади поверхности порошкового материла. Дальнейшее повышение мощности на плазматроне до 170 кВт при $V_{\rm II} = 7$ кг/ч ухудшает степень сферичности $\Phi = 95,6 \%$ и повышает показатель $M_{\rm H^{II}}$ до 8 %, что естественно снижет свойства пороша (рисунок 93, режим А4). Вероятной причиной ухудшения степени сферичности порошка послужило возрастание интенсивности испарения материала при увеличении мощности на плазматроне (энтальпии плазменной струи) в результате нарушения стабильности теплофизических параметров Ar-H₂ плазмы.

Изменение морфологии и степени сферичности СВС- порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 с иерархической структурой в зависимости от расхода порошка и мощности на плазматроне отражает рисунок 94. Перед микроструктурным анализом поверхность сферических

частиц была очищена от конденсированных наночастиц путем ультразвуковой обработки порошка в жидкости с использованием модуля ультразвуковой очистки SC07 при реализации кавитационного режима диспергирования. В объеме порошка, обработанного в потоке термической плазмы по режимам A1 ($P_{\Pi\Pi}$ = 150 кВт, V_{Π} = 10 кг/ч) и A2 ($P_{\Pi\Pi}$ = 160 кВт, V_{Π} = 10 кг/ч) наблюдалось высокое (20-10 %) содержание несферических частиц исходной осколочной морфологии (рисунок 94 а-г). Морфология большинства исходных частиц размером >50 мкм сохранялась несмотря на повышение мощности плазматрона до 160 кВт при постоянном расходе порошка по причине недостаточной удельной плотности потока энергии Ar-H₂ плазмы. Наличие частиц неправильной формы оказывало негативное влияние на текучесть и насыпную плотность сфероидизированного порошка. При уменьшении расхода СВС- порошка до 7 кг/ч (рисунок 94 д, е, режим А3) большинство частиц (~100 %) были подвергнуты полному плавлению и приобрели сферическую форму под действием сил поверхностного натяжения по причине повышения удельной плотности энергии плазменной струи. Однако, в порошке присутствовали относительно крупные частицы (~60 мкм), которые лишь оплавлялись в потоке плазмы, приобретая форму близкую к сферической. Такие частицы не оказывают заметного влияния на физико-технологические порошка и их наличие допускается. Напротив, повышение мощности на плазматроне до 170 кВт (режим А4) привело к возрастанию доли оплавленных частиц неправильной морфологии, что показывает рисунок 94(ж, з). Не зависимо от используемых параметров работы плазменной установки, полученные экспериментальные образцы сфероидизированного СВС-порошка не содержали сателлитов, наличие которых, характерно для распыленных энергоносителем порошков.

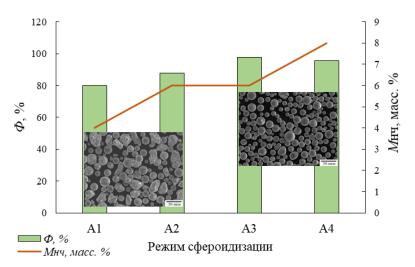


Рисунок 93 — Влияние режимов плазменной обработки на степень сфероидизации, морфологию и долю наночастиц

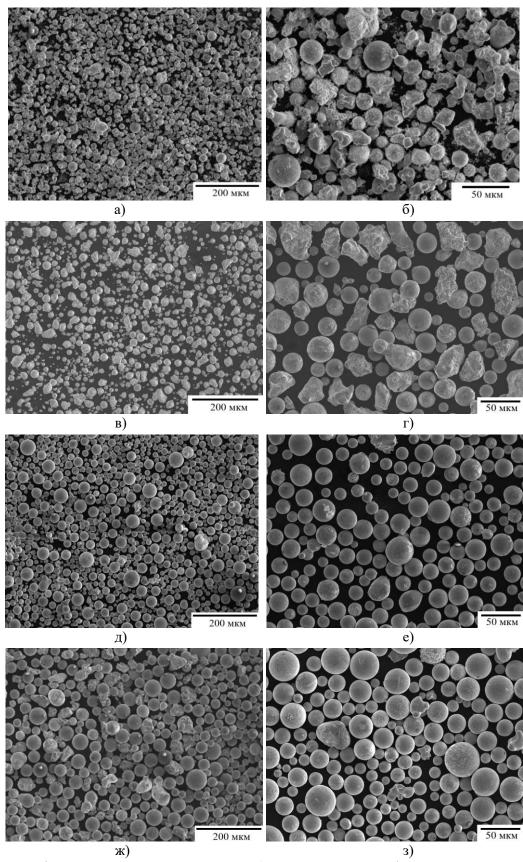


Рисунок 94 — Морфология порошка CompoNiAl-M5-3 после плазменной сфероидизации по режимам: (а, б) $A1-P_{\Pi\Pi}=150~\text{кВт},\ V_{\Pi}=10~\text{кг/ч};\ (\text{в, г})\ A2-P_{\Pi\Pi}=160~\text{кВт},\ V_{\Pi}=10~\text{кг/ч};\ (\text{д, e})\ A3-P_{\Pi\Pi}=160~\text{кВт},\ V_{\Pi}=7~\text{кг/ч};\ (\text{ж, 3})\ A4-P_{\Pi\Pi}=170~\text{кВт},\ V_{\Pi}=7~\text{кг/ч}$

По данным лазерной дифракции (рисунок 95а) сфероидизированный при $P_{\Pi\Pi}=150$ кВт, $V_{\Pi}=10$ кг/ч (режим A1) порош СВС- порошок имел бимодальное распределение частиц в диапазоне 1-76 мкм. Квантили распределения D10, D50 и D90 составили 14, 34 и 52 мкм. Увеличение мощности на плазмотроне до 160 кВт при одновременном снижении расхода порошка $V_{\Pi}=10-7$ кг/ч (рисунок 956, режим A3) позволило сузить диапазон распределения частиц по размерам до 4-57 мкм, что обусловлено интенсивным испарением мелких (<10 мкм) частиц и более высокой степенью сфероидизации путем плавления крупных частиц осколочной морфологии с последующим приобретением ими сферической формы. Квантили распределения сферических частиц по размерам составили: D10 = 11 мкм; D50 = 38 мкм и D90 = 50 мкм.

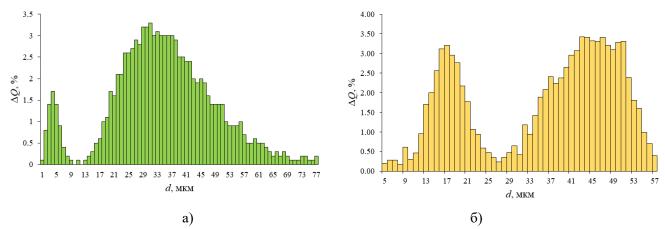


Рисунок 95 — Гранулометрический состав сфероидизированного при (а) $A1-P_{\text{пл}}=150$ кВт, $V_{\text{п}}=10$ кг/ч и (б) $A3-P_{\text{пл}}=160$ кВт, $V_{\text{п}}=7$ кг/ч порошка сплава CompoNiAl-M5-3

Важными физико-технологическими свойствами порошков, определяющими возможность их применения в аддитивных технологиях, являются текучесть и насыпная плотность. Показатели текучести и насыпной плотности сфероидизированного СВС-порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 с иерархической структурой были улучшены с 28 с и 3,4 г/см³ (режим А1) до 19 с и 4,1 г/см³ (режим А3), соответственно.

Результаты проведенных исследований показали, что наибольшая эффективность плазменной обработки СВС-порошка до степени сфероидизации порядка 98 % была достигнута при $P_{\Pi\Pi}=160~{\rm kBT}$ и $V_{\Pi}=7~{\rm kr/q}$ (режим А3). По совокупности свойств, а именно сферичности частиц, отсутствие сателлитов, высокие показатели насыпной плотности и текучести, полученные в оптимальных условиях сферические порошки сплава CompoNiAl-M5-3, можно рекомендовать для применения в аддитивной технологии послойного лазерного синтеза сложнопрофильных деталей.

Используя оптимальные параметры плазменной сфероидизации получено 10 кг узкофракционного порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 с иерархической структурой для последующей оптимизации параметров лазерного синтеза моделей роторной лопатки турбины высокого давления. По факту изготовления сферического порошка CompoNiAl-M5-3 с указанными свойствами составлен Акт, представленный в Приложении В.

5.2 Состав и микроструктура сфероидизированного порошка

При обработке порошков в потоке термической плазмы зачастую наблюдается отклонение состава сплава от заданного в результате испарения легких элементов с высоким давлением паров, что может привести к изменению эксплуатационных свойств конечных изделий. Поэтому необходимо проводить контроль химического состава исходного и сфероидизированного порошка. Структурный и химический анализ проводили для сферического порошка сплава CompoNiAl-M5-3, полученного в оптимальных параметрах плазменной сфероидизации.

Химический состав исходного СВС-порошка CompoNiAl-M5-3 и после сфероидизации в потоке термической плазмы, измеренный методом ИСП-МС, приведен в таблице 28. Установлено, что концентрация элементов в обоих порошках совпадает, т. е. плазменная сфероидизация не приводит к отклонению состава от заданного. Концентрация наиболее вероятной примеси Fe, понижающей сопротивление высокотемпературной ползучести, в полученном сферическом порошке исследуемого меньше предела обнаружения.

Таблица 28 – Химический состав синтезированного (1) и сфероидизированного (2) порошка, ат. %

Образец	Ni	Al	Cr	Co	Hf	Fe
1	41,03±0,60	40,25±0,14	$11,99\pm0,11$	5,90±0,09	$0,21\pm0,03$	-
2	41,31±0,37	40,76±0,37	11,79±0,32	5,92±0,13	$0,22\pm0,03$	-

Содержание переконденсированных наночастиц оказывало влияние на концентрацию кислорода в сфероидизированном порошке. По результатам химического анализ при наличии наноразмерных частиц содержание кислорода в сферическом порошке составляло 0,6 масс. %, тогда как исходный СВС-порошок содержал примеси кислорода и азота в количестве 0,1 и 0,0023 масс. %, соответственно. Дополнительная стадия удаления субмикронных частиц в жидкости с наложением ультразвукового поля снизила содержание газовых примесей: 0,08 масс. % О2 и 0,0012 масс. % N2. Таким образом, установлен эффект рафинирования порошка по примесям кислорода и азота в процессе плазменной сфероидизации.

Результаты исследований морфологии и микроструктуры поверхности сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 показали, что частицы преимущественно без сателлитов, имели сферическую форму и дендритную микроструктуру зерен (рисунок 96 а, б). На поверхности сферических порошков вдоль границ дендритов наблюдались дисперсные наночастицы гафния, вытесненные кристаллизующимися объемами расплава.

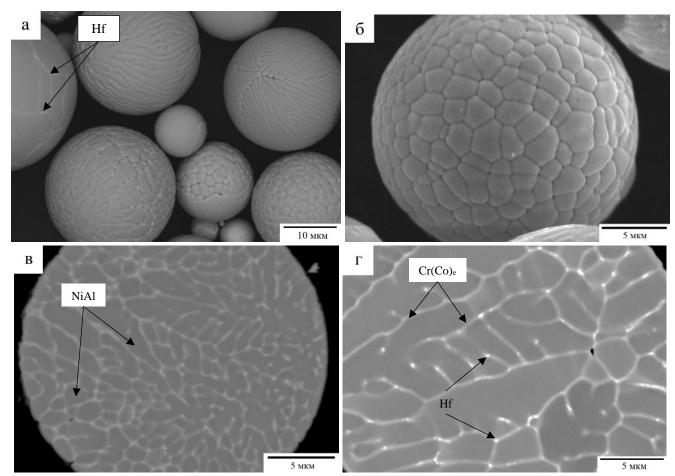


Рисунок 96 — Микроструктура поверхности (a, δ) и поперечного шлифа (b, r) сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3

Характерная микроструктура поперечного сечения сфероидизированного СВС-порошка CompoNiAl-M5-3 представлена на рисунке 96(в, г). Дендритные зерна NiAl преимущественно состояли из ветвей первого и второго порядка. Размер дендритных ячеек составлял 0,5 – 2 мкм. Длинна дендритов в продольном сечении варьировалась в пределах 7 – 18 мкм и зависела от диаметра частиц. Центральные области дендритных ячеек состояли из NiAl фазы. В междендритном пространстве наблюдались непрерывные прослойки вырожденная $Cr(Co)_e$ эвтектики толщиной менее 400 нм внутри которых выделялись дисперсные наночастицы твердого раствора на основе гафния (Hf) диаметром не более 100 нм в результате перекристаллизации через жидкую фазу. Состав структурно-

фазовых составляющих, измеренный методом ЭДС анализа, приведен в таблице 29. Концентрация хрома в NiAl превысила предел растворимости и составила ~8,2 ат. % по причине высокой скорости кристаллизации капель расплава. Формирование дендритной микроструктуры зерен с вырожденной $Cr(Co)_e$ эвтектикой в сферическом порошке обусловлено неравновесной кристаллизацией капель расплава при скорости теплоотвода ~10⁶ K/с и избыточным содержанием хрома выше предела растворимости в матричной фазе. Данный процесс заключается в первоначальном осаждение зародышей NiAl из легкоплавкой эвтектической композиции на поверхности первичных кристаллов и последующей кристаллизации в междендритном пространстве только $Cr(Co)_e$ фазы.

Таблица 29 – Состав фаз в сфероидизированном порошке CompoNiAl-M5-3, ат. %

Фаза	Ni	Al	Cr	Co	Hf
NiAl	44,8±0,32	40,3±0,67	8,2±0,51	$6,7\pm0,26$	-
Cr(Co) _e	6,12±0,32	8,15±0,41	82,46±0,18	3,27±0,20	-
Hf	7,27±0,68	-	5,21±0,19	-	85,92±0,70

Рисунок 97 показывает ПЭМ изображение тонкой структуры сфероидизированного порошка, снятое вдоль оси зоны [100] NiAl. Исследования дендритных ячеек (рисунок 97а) подтвердили кристаллизацию наночастиц Hf (размером <50 нм) внутри прослоек вырожденной эвтектики Cr(Co)_e толщиной 80-240 нм и на границе раздела NiAl/Cr(Co)_e.

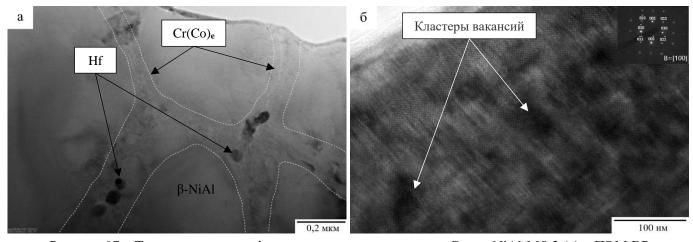


Рисунок 97 — Тонкая структура сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 (a) и ПЭМ ВР изображение структуры NiAl вдоль оси зоны [100] (б)

Внутренняя структура дендритных зерен NiAl характеризовалась высокой плотностью точечных дефектов, в первую очередь, кластеров вакансий, наблюдаемых на ПЭМ ВР изображении (рисунок 976) в виде зон с темным контрастом размером около 5 нм. Причиной появления данных дефектов являются термические напряжения, вызванные градиентом температур и различными

теплофизическими свойствами фаз NiAl и $Cr(Co)_e$ при кристаллизации капли расплава с высокой (~ 10^6 K/c) скоростью теплоотвода. При этом малые области материала, имели химический состав, отличающийся от равновесного в сторону больших концентраций хрома по причини флуктуаций концентрации хрома и подавления нуклеации выделений избыточной α -Cr фазы в объеме зерна.

Карта распределения элементов в сфероидизированном порошке CompoNiAl-M5-3, наглядно демонстрирующая формирование ячеистой структуры с вырожденной эвтектикой на основе хрома вдоль границ, представлена на рисунке 98. Особенностью легирующей добавки кобальта является равномерное распределение во всем объеме материала. Гафний сегрегировал в прослойках фазы Cr(Co)_e с образованием агломератов размером до 500 нм. Основные элементы (Ni и Al) образовывали дендритные кристаллы со среднем размером ячеек 1,5 мкм. Высокая структурная и химическая однородность сфероидизированного порошков достигается благодаря использованию оптимальной схемы MA CBC на стадии получения спеков, а также быстрой кристаллизации расплава в процессе плазменной обработки исходного порошка, основными эффектами которой являются уменьшение размера зерна, гомогенизация и повышение растворимости в твердом состоянии.

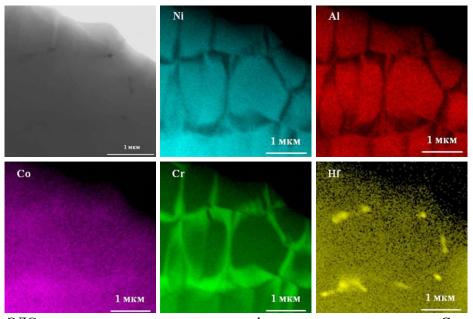


Рисунок 98 – ЭДС карта распределения элементов в сфероидизированном порошке CompoNiAl-M5-3

Представленные результаты комплексного исследования полученного порошка CompoNiAl-M5-3 показывают высокую эффективность сочетания методов высокотемпературного синтеза сплавов из элементов и плазменной сфероидизации при производстве высокочистых сферических порошков, полностью соответствующих требованиям аддитивных технологий.

5.3 In-situ исследования эволюции структуры сфероидизированного микропорошка при нагреве методами ПЭМ

Исследование эволюции структуры сферического порошка при нагреве проводилось в области, ориентированной параллельно оси зоны [100]. Структурные изменения в данных порошках начинают наблюдаться в температурном интервале 350-450 °C. Внутри зерен NiAl формируются наноразмерные дискообразные предвыделения вторичной фазы — α-Cr (рисунок 99а). Их образование связано с концентрационным расслоением пересыщенного твердого раствора хрома в нанообъемах матричной фазы, как результат близкодействующей диффузии. По уменьшению численной плотности наноразмерных кластеров точечных дефектов относительно исходного состояния в результате их диффузии к границам зерен NiAl при нагреве до 450 °C можно говорить о релаксации напряжений в материале (Рисунок 99б).

В температурном интервале $650\text{-}750\,^{\circ}\text{C}$ в матрице NiAl наблюдался характерный для исследуемого сплава процесс гетерогенного зарождения и роста нанокристаллитов $\alpha\text{-Cr}$ на призматических дислокациях (рисунок 100). Средний размер образовавшихся нанокристаллитов варьировался в диапазоне 25-35 нм в продольном направлении и 10-15 нм в поперечном сечении.

С повышением температуры нагрева от 450 до 850 °C происходило укрупнение предвыделений вторичной фазы α-Сг внутри зерен матрицы до 20-60 нм и уменьшение их количества (рисунок 101а). Это свидетельствует о протекании процессов собирательной рекристаллизации частиц вторичной фазы за счет диффузионного поглощения наименее крупных выделений. Данный процесс обусловлен стремлением системы к минимуму энергии Гиббса за счет уменьшения суммарной площади границ раздела между матрицей и выделениями избыточной фазы и, следовательно, поверхностной энергии. Следует отметить, что наноразмерные включения гафния не претерпевали структурных изменений при отжиге частиц порошка в интервале 20 – 850 °C (рисунок 1016).

Наблюдаемые структурно-фазовые превращения в сферическом порошке при нагреве до 850 °C являются характерными для сплава CompoNiAl-M5-3 в закаленном состоянии и подробно описаны в разделе 3.1.5 настоящей работы.

Из полученных данных об эволюции структуры сферического порошка во время нагрева следует, что отжиг сплава, полученного с применением методов быстрой кристаллизации расплава, следует проводить при 550 °C для релаксации внутренних напряжений при условии необходимости сохранения дендритной структуры зерен и при 850 °C для рекристаллизации зерен и выделения избыточной упрочняющей фазы.

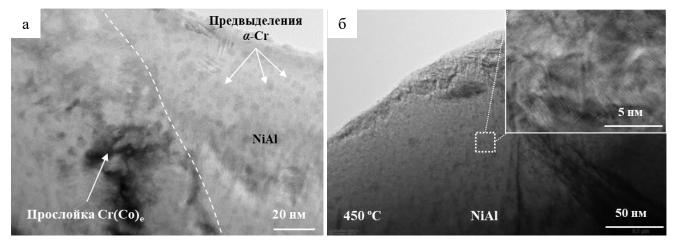


Рисунок 99 — Структура сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 при 450 °C

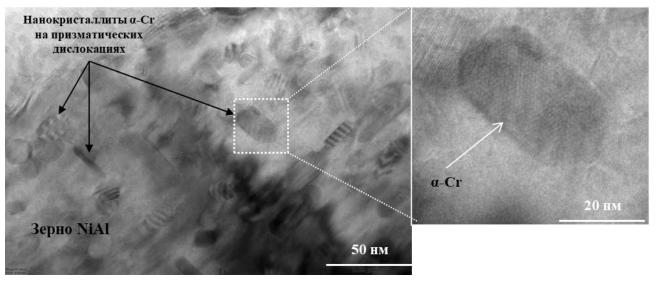


Рисунок 100 — Образование нанокристаллитов α -Cr в структуре сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 при 750 °C

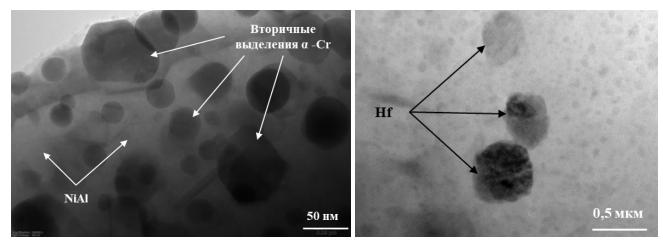


Рисунок 101 – Структура сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 при 850 °C

5.4 Выводы по главе

- 1. Найдены оптимальные параметры процесса плазменной сфероидизации синтезированного узкофракционного CBC-порошка CompoNiAl-M5-3 на промышленной установке TEKSPHERO 200 по которым получен сферический порошок (D10 = 11 мкм; D50 = 38 мкм и D90 = 50 мкм) со степенью сферичности порядка 98 %, характеризующийся высокой химической однородностью и чистотой по примесям (0,08 масс. % O2 и 0,0012 масс. % N2), отсутствием сателлитов и пор. Текучесть 19 с, насыпная плотность 4,1 г/см³. По совокупности свойств порошок полностью отвечает требованиям аддитивных технологий, в том числе послойному лазерному синтезу на подложке.
- 2. По результатам проведенных исследований разработана технологическая инструкция ТИ 08-367-2018 на процесс изготовления узкофракционного металлического сферического микропорошка жаропрочного сплава на основе алюминида никеля по схеме элементного синтеза при использовании промышленной установки плазменной сфероидизации металлических порошков (Приложение Г).
- 3. По результатам экспериментальных исследований, представленных в главах 4 и 5 настоящей диссертационной работы, разработан ресурсосберегающий способ получения узкофракционных сферических порошков регламентированного фракционного состава из жаропрочных иерархически-структурированных сплавов на основе алюминида никеля, Патент РФ № 2681022 от 26.06.2018, Бюллетень изобретения № 7 от 01.03.2019 (Приложение Д). Патент направлен на увеличение выхода целевого продукта (сфероидизированного порошка) путем применения технологических приемов переработки мелкодисперсного (<20 мкм) СВС-порошка.
- 4. Результаты интеллектуальной деятельности переданы по лицензионным договорам индустриальному партнеру АО «Полема» для промышленного освоения и коммерциализации.

ГЛАВА 6. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЛАВА CompoNiAl-M5-3, ПОЛУЧЕННОГО С ПОМОЩЬЮ ГИП СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО МИКРОПОРОШКА

Исследование структуры и механических свойств сплава CompoNiAl-M5-3 в главе 3 выявило эффект одновременного повышения пластичности, прочности и сопротивления ползучести при переходе от литейных технологий производства к ГИП крупнозернистого центробежно-распыленного сферического порошка в результате уменьшения на порядок размера зерен и выделения когерентных высокодисперсных частиц избыточной фазы. При использовании в технологии ГИП сфероидизированного порошка дисперсностью 20-45 мкм ожидается дополнительное повышение свойств компактного материла за счет оптимизации структуры, в частности, измельчения структурных составляющих сплава.

Настоящая глава посвящена исследованию взаимосвязи структуры и термомеханических свойств иерархически-структурированного жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3, полученного с помощью ГИП из сфероидизированного порошка. Показано влияние способа получения и дисперсности порошка на механические свойства сплава, в том числе на сопротивление ползучести и рабочую температуру. Результаты высокотемпературных испытаний компактов представлены в сравнении со свойствами промышленного никелевого суперсплава Inconel 718.

6.1 Исследование влияния температуры ГИП на микроструктуру, пористость и механические свойства консолидированных образцов

Состав и дисперсность порошков могут оказывать значительное влияние на оптимальные параметры их консолидации, в первую очередь температуру изотермической выдержки. Процесс ГИП порошков NiAl сплавов, как правило, проводят при рабочем давлении газа 140-150 МПа и температуре 1150 — 1300 °C. Поэтому были проведены экспериментальные исследования влияния температуры ГИП на структуру и свойства компактного материла при использовании сфероидизированного порошка СотроNiAl-M5-3 дисперсностью 20-45 мкм. Порошок консолидировали при давлении 145 МПа и температуре: 850, 1000, 1150 и 1300°C.

Характерная микроструктура полученных образцов из сплава CompoNiAl-M5-3 представлена на рисунке 102. Показано, что повышение температуры ГИП от 850 до 1300 °C снижает уровень остаточной пористости в компактном материале и стабилизирует структуру в результате распада пересыщенного твердого раствора, сопровождающегося образованием упрочняющих частиц избыточной α фазы.

При температуре ГИП – 850 °C в консолидированных образцах наблюдалась незначительная деформация и припекание сферических частиц в местах контакта по механизмам твердофазного спекания, сопровождающееся увеличением площади контакта, образованием и ростом «шеек» (рисунок 102а, б). При этом частицы порошка CompoNiAl-M5-3 сохраняли свою структурную индивидуальность, а именно морфологию, размер, дендритную структуру зерен, характер распределения вырожденной Cr(Co)_е эвтектики и наночастиц Hf. Размер дендритных ячеек составлял от 1 до 3 мкм. Данные структурные особенности компактного материала указывают на спекание частиц по механизму поверхностной диффузии при 850 °C, вследствие недостаточно плотности диффузионного потока для активации таких механизмов массопереноса как: объемная диффузия и диффузионно-вязкое течение, приводящих к усадке порошкового тела до беспористого состояния. Поэтому в материале наблюдалась сквозная пористость, выходящая на габаритную поверхность образцов.

Увеличение температуры ГИП до 1000 °С (рисунок 102 в, г) способствовало активации диффузии в объеме материла и закрытию сквозной пористости в результате роста «шеек» и сближения центров контактирующих частиц, что приводило к появлению изолированных пор. При этом доля пор в консолидированных образцах уменьшалась при росте площади контактного перешейка и происходила усадка. Рисунок 102(г) показывает, что при температуре 1000 °С происходит изменение микроструктуры сферических частиц, а именно уширение и фрагментация прослоек вырожденной Сг(Со)е эвтектики в междендритном пространстве. Сегрегация упрочняющих частиц Нf на периферии сферических частиц приводила к наследованию их границ в компактном материале не зависимо от температуры ГИП (рисунок 102 г-з) по причине замедления зернограничной диффузии. Дальнейшее повышение температуры до 1150 °С (рисунок 102 д, е) привело к уменьшению доли закрытой пористости и рекристаллизации дендритов с образование равноосных зерен NiAl размером 2-4 мкм. При этом степень фрагментации прослоек Сг(Со)е фазы увеличилась, а некоторые из них распались с образованием субмикронных частиц *а*-Сг фазы распределенных вдоль границ зерен матричной фазы.

Микрофотографии поперечных шлифов, приведенные на рисунке 102(ж, 3) показывают, что при $1300\,^{\circ}$ С достигается максимальная усадка порошкового тела до относительной плотности близкой к единице за счет активации пороговых механизмов диффузионной ползучести. Тем не менее, в образцах присутствовали отдельные микропоры размером <1 мкм. Консолидированные образцы обладали однородной мелкозернистой структурой NiAl матрицы с упрочняющими выделениями α -Cr и Hf, способствующих росту механических свойств исследуемого сплава, как было показано в главе 3 настоящей работы.

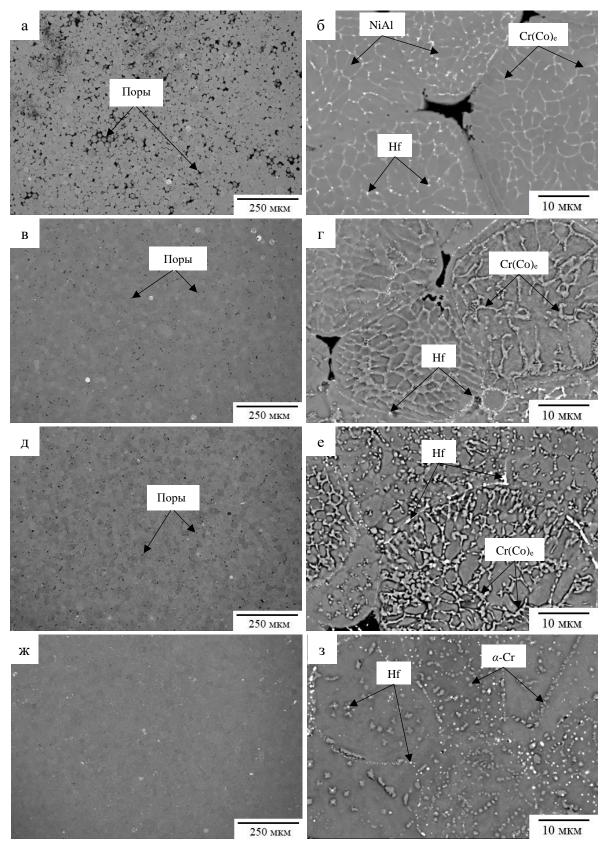


Рисунок 102 — Микроструктура образцов, полученных методом ГИП из узкофракционных сферических порошков CompoNiAl-M5-3 при 850 (а, б); 1000 (в, г); 1150 (д, е) и 1300°C (ж, з)

Влияние температуры ГИП на механические свойства сплава CompoNiAl-M5-3 определяли при комнатной температуре по методу одноосного сжатия цилиндрических образцов (\emptyset 6×9 мм) на универсальной испытательной машине LF-100 kN (Walter + Bai AG, Швейцария) при скорости деформации 0,001 с⁻¹. Пористость цилиндрических образцов для механических испытаний измеряли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82.

Предел прочности, условный предел текучести и степень пластической деформации консолидированных образцов оценивали по экспериментальным диаграммам сжатия «истинное напряжение (σ)-логарифмическая деформация ($\ln(\varepsilon)$)», представленным на рисунке 103.

Из диаграмм деформации (рисунок 103) видно, что при повышении температуры ГИП от 850 до 1300 °C предел прочности образцов из сплава CompoNiAl-M5-3 возрастает от 625 до 2678 МПа. Разрушение образцов, консолидированных при 850 °C, происходило без пластической деформации из-за высокой пористости и низкой прочности межчастичных контактов. Максимальные значения основных параметров диаграммы деформации, характеризующих механические свойства исследуемого материала в упруго-пластической области были достигнуты на образцах, полученных при 1300 °C (рисунок 103, кривая 1), и составляли: $\sigma_{\rm B} = 2678$ МПа; $\sigma_{\rm 0.2} = 1256$ МПа; $\sigma_{\rm пц} = 1180$ МПа и $\varepsilon = 16$ %. Влияние температуры консолидации узкофракционного сфероидизированного порошка на пористость и механические свойства образцов сплава CompoNiAl-M5-3 отражено в таблице 30.

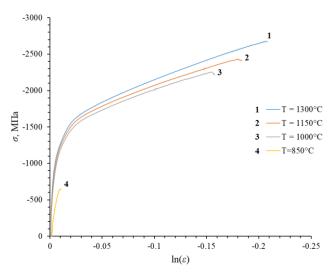


Рисунок 103 — Диаграммы сжатия «истинное напряжение (σ)-логарифмическая деформация ($\ln(\epsilon)$)» для образцов CompoNiAl-M5-3, полученных по различным режимам ГИП сфероидизированного порошка

Увеличение механических свойств образцов из сплава CompoNiAl-M5-3 с повышением температуры ГИП от 850 до 1300 °C обусловлено уменьшением пористости с 11,06 до 0,17 %,

соответственно, и образование мелкозернистой структуры зерен NiAl и выделением дисперсионноупрочняющих фаз, препятствующих скольжению матричных дислокаций.

Таблица 30 – Свойства образцов сплава CompoNiAl-M5-3 в зависимости от температуры консолидации

$T_{\text{гип}}$, ${}^{\circ}$ С	$\sigma_{\scriptscriptstyle{\Pi II}}$	$\sigma_{0,2}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle m B}$	έ, %	П, %
850	626±49	0	$\sigma_{\scriptscriptstyle{\Pi II}} = \sigma_{\scriptscriptstyle{ m B}}$	0	11,06
1000	780 ± 1	1150 ± 35	2255 ± 25	$12 \pm 1,5$	0,88
1150	834 ± 1	1180 ± 21	2432 ± 29	$13,8 \pm 0,8$	0,51
1300	929 ± 2	1265 ± 27	2678 ± 40	$16 \pm 0,5$	0,17

Таким образом, по результатам параметрических исследований процесса ГИП при использовании узкофракционного сферического порошка CompoNiAl-M5-3 были определены оптимальные условия консолидации (температура – 1300 °C, давление – 145 МПа), обеспечивающие получение компактного материала с остаточной пористостью близкой к нулю и рекордным уровнем механических свойств при комнатной температуре.

Дальнейшие исследования структуры и термомеханического поведения жаропрочного иерархически-структурированного сплава CompoNiAl-M5-3 проводили на образцах, полученных в оптимальных условиях ГИП сфероидизированного порошка дисперсностью 20-45 мкм.

6.2 Структурные особенности консолидированных образцов сплава Ni₄₁Al₄₁Cr₁₂Co₆

Характерная микроструктура поперечного сечения сплава CompoNiAl-M5-3, полученного при оптимальных параметрах ГИП сфероидизированного порошков показана на рисунке 104. Сплав обладал мелкозернистой структурой и состоял из NiAl матрицы, дисперсионно-упрочняющих выделений α-Cr, Hf и Ni₂AlHf (фаза Гейслера). Сегрегация частиц гафний-содержащей фазы (рисунок 104а) на периферии сфероидизированных микропорошков привела к наследованию их границ в консолидированном материале и к ингибированию роста зерен вследствие замедления диффузии и препятствия движению дислокаций. Размер зерен матричной фазы составлял 8 – 25 мкм. Тем не менее, подобранный режим ГИП обеспечил получение компактного порошкового материала, характеризовавшегося однородной микроструктурой и отсутствием пор. Наследования микроструктуры порошков в консолидированных образцах не происходило из-за активации диффузии и проявления механизмов пороговой ползучести под воздействием высокой температуры (1300 °C) и давления (145 МПа) во время ГИП, что приводило к интенсивной пластической деформации и собирательной рекристаллизации дендритных зерен NiAl. Исследуемые образцы

сплава СотроNiAl-M5-3 не содержали вырожденной $Cr(Co)_e$ эвтектики, наблюдаемой в сфероидизированном порошке. Изменение фазового состава сплава связано с растворением прослоек $Cr(Co)_e$ в матрице и гомогенизацией сплава в процессе консолидации порошка, что подробно было описано в разделе 3. Последующее медленное охлаждение образцов после изотермической выдержки способствовало выделению упрочняющих частиц избыточной α -Cr фазы в объеме зерен.

Состав структурно-фазовых составляющих сплава (NiAl, α -Cr, Hf, Ni₂AlHf), идентифицированных методом ЭДС в режиме СПЭМ, приведен в таблице 31. Концентрация хрома в NiAl фазе составляла \sim 5 ат. % и не превышала предела растворимости. Легирующая добавка кобальта полностью растворялась в NiAl и упрочняющих (α -Cr, Ni₂AlHf) выделениях кроме Hf. Рисунок 104 (a, б) показывает, что α -Cr выделения размером менее 2 мкм распределены как вдоль границ зерен, так и внутри NiAl фазы и были образованны в результате сегрегации тонких прослоек вырожденной эвтектики и концентрационном расслоении пересыщенного твердого раствора хрома в NiAl в процессе консолидации сфероидизированного порошка.

СПЭМ изображение с ЭДС-картой (рисунок 104 в, г) тонкой структуры образцов сплава СотроNiAl-M5-3 с иерархической структурой показывает распределение упрочняющих наночастиц гафния и фазы Гейслера. ЭДС анализ гафний-содержащих фаз (таблица 31) позволил установить, что фазы Гейслера преимущественно распределяется вдоль границ зерен NiAl в виде граненых или сферических наночастиц размером менее 250 нм, как показано на рисунке 104(в). Напротив, наночастицы Нf имеющие округлую или вытянутую форму и размер <500 нм были обнаружены исключительно внутри α-Cr выделений (рисунок 104г). Наблюдаемая закономерность распределения Hf в сплаве позволяет утверждать, что большинство наночастиц гафния, кристаллизующихся в тонких прослойках вырожденной Cr(Co)_е эвтектики во время плазменной обработки СВС-порошка, сохраняют свое изначальное расположение в процессе консолидации и остаются окруженными хромом.

Согласно литературным данным в гетерофазных эвтектических сплавах NiAl-Cr(Co,Mo)-хHf при $x \le 0,2$ ат.% выделяются частицы Hf, тогда как фаза Гейслера образуется при Hf $\ge 0,2$ ат. % [6], что противоречит представленным результатам исследований.

Формирование фазы Гейслера в исследуемом сплаве происходило в результате перестройки кристаллической структуры наночастиц гафния при его диффузии в решетку NiAl во время консолидации порошка. В статьях [65, 224], было подробно изучено образование фазы Гейслера в сплавах на основе системы NiAl-Cr(Mo)-Hf и установлено, что межфазная энергия NiAl/Cr(Mo) и Ni₂AlHf/Cr(Mo) в два раза выше, чем при Ni₂AlHf/NiAl и границах зерен NiAl матрицы. Таким

образом, зарождение и рост фазы Гейслера внутри α -Сг или на межфазной границе α -Сг и NiAl будет сопровождаться значительным увеличением поверхностной энергии и, следовательно, свободной энергии Гиббса. Кроме того, потребуется диффузия атомов Ni, Al и Hf на большие расстояния в решетке хрома. В связи с чем, упрочняющие наночастицы Ni₂AlHf в основном формировались вдоль границ зерен и внутри NiAl матрицы, тогда как наночастицы гафния расположенные в α -Сг фазе и изолированные от NiAl матрицы не способны образовывать фазу Гейслера. Упрочняющие наночастицы Ni₂AlHf, распределенные вдоль границ зерен матрицы, будут способствовать повышению сопротивления высокотемпературной ползучести исследуемого сплава [60, 65, 224] вследствие закрепления на них зернограничных дислокаций и замедления диффузии.

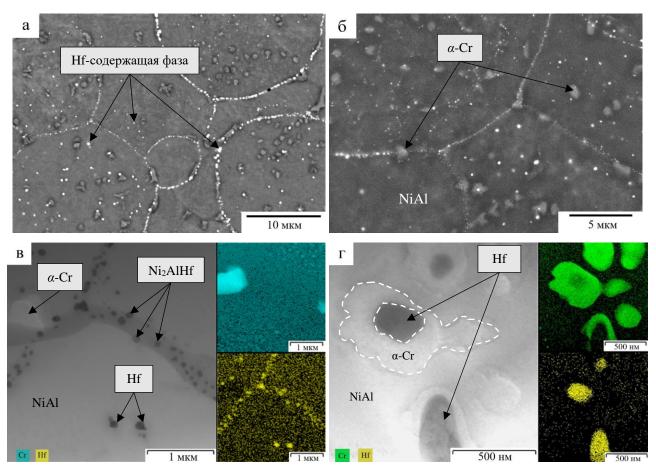


Рисунок 104 – Микроструктура сплава CompoNiAl-M5-3 после ГИП: (а, б) СЭМ изображение; (в, г) СПЭМ изображение с ЭДС картой той же области

Рисунок 105 (а, б) показывает ПЭМ изображение тонкой структуры сплава CompoNiAl-M5-3, снятое вдоль оси зоны [010] NiAl. Показано, что внутри зерен моноалюминида никеля образуются высокодисперсные выделения α-Cr, а также наночастицы (размером <200 нм) Нf и тройного интерметаллидного соединения Ni₂AlHf. Размер обнаруженных выделений α-Cr находился в

диапазоне от 30 до 100 нм. ПЭМ ВР изображение (рисунок 105 в) межфазной границы α -Cr/NiAl, полученное вдоль общей [010] оси зоны показывает, что высокодисперсные выделения α -Cr когерентны матрице, так как основные кристаллографические плоскости фаз сопряжены. Темный контраст вокруг сферических α -Cr выделений свидетельствует о деформированном состояние кристаллической решетки и остаточных напряжениях, вероятно возникающих по причине накопления пластической деформации скольжением и переползанием дислокаций в процессе консолидации. Небольшие несоответствия кристаллической решетки между NiAl- матрицей и α -Cr полностью компенсируется упругой деформацией по обе стороны границе раздела.

Таблица 31 – Состав фаз в ГИП- образцах сплава CompoNiAl-M5-3, измеренный методом ЭДС, ат. %

Фаза	Ni	Al	Cr	Co	Hf
NiAl	46,37±0,46	41,73±0,93	5,10±0,74	6,82±0,65	-
α-Cr	2,13±0,39	$0,95\pm0,06$	94,23±0,41	$2,70\pm0,08$	-
Hf	7,79±0,17	-	4,36±0,12	-	87,86±0,29
Ni ₂ AlHf	46,23±2,20	23,88±2,79	2,56±0,16	4,73±0,13	22,61±0,57

Анализ ПЭМ ВР изображений с помощью ОФТ в зонах соответствующих матрице и α-Сг выделениям устанавливает ориентационное соотношение [010]_{β-NiAl} ||[010]_{α-Cr} и {202}_{β-NiAl}||{202}_{α-Cr} между исследуемыми фазами и подтверждает их когерентность, на что указывает совпадение рефлексов от основных кристаллографических плоскостей (рисунок 105 г, д). По данным ПЭМ ВР и соответствующих ОФТ изображений, периоды решеток NiAl и α-Cr выделений равны 2,89 и 2,82 Å, соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [225]. Темный контраст наноразмерных зон в кристаллической структуре матрицы и вторичных выделений, видимый на ПЭМ ВР изображении (рисунок 105в), вызван кластерами вакансий и междоузельных дефектов, а также полями упругих напряжений вокруг дислокаций. Эти кластеры точечных дефектов были преимущественно сгруппированы вдоль основных кристаллографических направлений. Из выше представленных результатов исследований очевидно, что распределенная по границам зерен фаза Гейслера эффективно препятствует собирательной рекристаллизации интерметаллидных зерен и движению дислокаций в процессе ГИП, что приводит к увеличению степени пластической деформации зерен, накоплению упругих напряжений, связанных с образованием дефектов.

Рисунок 105 (e, ж) показывает ПЭМ ВР изображение, полученное вдоль [001] оси зоны наночастицы гафний-содержащей фазы и нанодифракции с той же области. Исследуемая фаза предварительно была идентифицирована методом ЭДС анализа, как Ni₂AlHf. Результаты анализа изображений (рисунок 6 e, ж) подтвердили образование фазы Гейслера, которая имеет кубическую

 $L2_1$ структуру схожую с B2-NiAl фазой. Рассчитанный период кристаллической решетки фазы Гейслера равен 6,79 Å, что хорошо согласуется с литературными (a = 6,810 Å) данными [62].

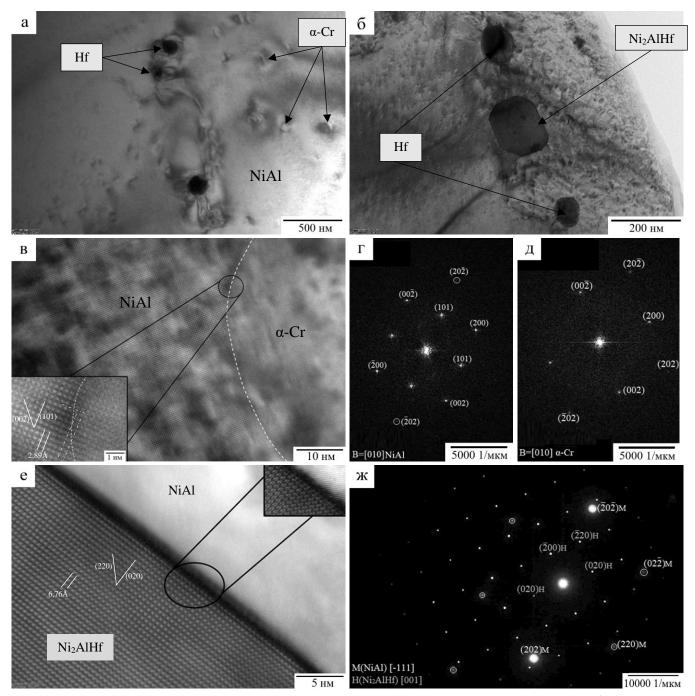


Рисунок 105 — Тонкая структура сплава CompoNiAl-M5-3 после ГИП. ПЭМ изображение выделений α -Cr, Hf и Ni₂AlHf, расположенных в [010] NiAl матрице (a, б); ПЭМ ВР изображение границы раздела α -Cr / NiAl вдоль оси зоны [010] (в) и соответствующие ОФТ (г, д); ПЭМ ВР изображение границы раздела Ni₂AlHf / NiAl (e) и нанодифракция с Ni₂AlHf [001] (ж)

В статьях [65, 224] были изучены эвтектические гетерофазные сплавы системы NiAl-Cr(Mo)-Нf полученные методом вакуумного индукционного переплава и установлена когерентность между NiAl и наночастицами Ni₂AlHf. Однако, ПЭМ ВР изображение (рисунок105е) показывает, что наночастицы фазы Гейслера, распределенные вдоль границ зерен образцов, полученных методом ГИП сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3, не когерентны матрице.

Нанодифракция (рисунок 105ж) подтверждает отсутствие когерентности между исследуемыми фазами, так как векторы возникающих рефлексов от большинства основных кристаллографических плоскостей NiAl и Ni₂AlHf не совпадают. Тем не менее, было установлено ориентационное соотношение NiAl $(\overline{2}0\overline{2})[\overline{1}11]$ || Ni₂AlHf $(\overline{2}\overline{2}0)[001]$. В статьях [65, 226] показано, что потеря когерентности между Ni₂AlHf и NiAl происходит во время термообработки при 1073-1300 °C.

Данное явление предположительно связано с диффузионным ростом наночастиц вдоль границ зерен (дефектов) NiAl матрицы и накопления упругой деформации на межфазной границе, усиливающейся из-за разницы в параметрах и типах кристаллических решеток между Ni₂AlHf и NiAl.

6.3 In-situ исследования методами ПЭМ структурно-фазовых превращений в жаропрочном сплаве CompoNiAl-M5-3 при нагреве

Методами ПЭМ были проведены in-situ исследование структурно-фазовых превращений, протекающих в сплаве CompoNiAl-M5-3, полученном с помощью ГИП сфероидизированного порошка, в диапазоне температур 25 – 850 °C. In-situ исследование тонкой структуры сплава проводилось в области, ориентированной вдоль оси зоны [-111] NiAl. Результаты исследований (рисунок 106, 107) подтвердили образование высокодисперсных выделений α-Cr в объеме зерна по двум различным механизмам: спинодальный распад и гетерогенная нуклеация.

Спинодальный распад пересыщенного твердого раствора основной фазы, вызванный диффузией, протекал в интервале 25-450 °C и приводил к гомогенному выделению зон Генье-Престона (ГП-зоны) на флуктуациях концентрации хрома в NiAl (рисунок 106а, б). Упрочняющие ГП-зоны, обогащенные хромом, были равномерно распределены внутри зерен и имели характерную сферическую форму диаметром менее 7 нм. Кроме того, в данном температурном диапазоне, происходило уменьшение плотности точечных дефектов в результате их диффузии к границам зерен и релаксация внутренних напряжений в сплаве, на что указывало исчезновение темного контраста локальных участков NiAl матрицы и на границе раздела NiAl/Ni₂AlHf. Повышение температуры до 850 °C приводило к интенсивной собирательной рекристаллизации ГП-зон и последующему их

преобразованию в наночастицы α -Cr размером 25-170 нм (рисунок 106г). Движущей силой данного процесса является уменьшением избыточной поверхностной энергии.

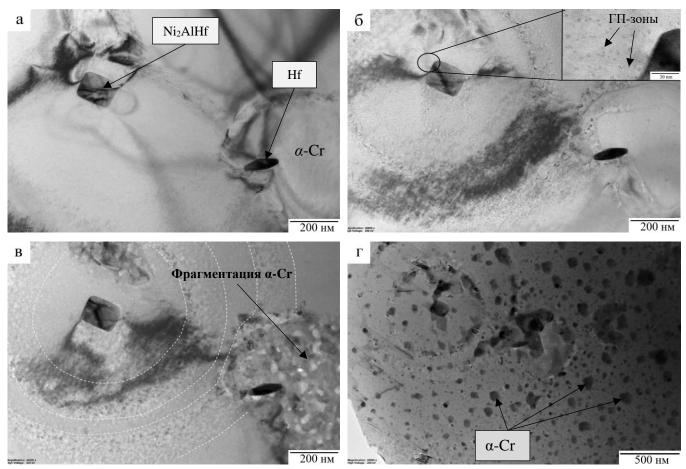


Рисунок 106 – Структурно-фазовые превращения в сплаве CompoNiAl-M5-3 после ГИП при нагреве: 25 (a), 450 (б), 650 (в), и 850 °C (г) в колонне ПЭМ

На рисунке 106 (в) пунктирными линиями выделены две кольцевые области шириной ~200 нм сформированные из α-Сг предвыделения. Эти области сформированы под воздействием электронного луча на высоких увеличениях, приводящего к перегреву материала выше заданной температуры и тем самым более раннему началу стадии нуклеации и диффузионного роста ГП-зон в зернах NiAl, относительно других зон сплава.

В интервале $650-850\,^{\circ}\mathrm{C}$ в исследуемом сплаве установлен процесс фрагментации субмикронных (\sim 700 нм) выделений α -Cr на нанокристаллиты размером 30-70 нм (рисунок 106в). Данный процесс обусловлен увеличением скорости растворения α -фазы в матрице, что быстрее приводит систему к минимуму свободной энергии Гиббса.

Рисунок 106 (а-г) показывает, что при нагреве материала до 850 °C изначальная морфология и размер упрочняющих наночастиц фазы Гейслера и Hf сохраняется, т. е. они являются термически стабильными соединениями, способными повысить сопротивление ползучести исследуемого сплава.

Гетерогенная нуклеация и рост выделений α -Сг происходил на дефектах кристаллической решетки NiAl в интервале 750 – 850 °C (рисунок 107). При нагреве фольги до 750 °C было отмечено образованием призматических дислокаций (рисунок 107а) длиной 10-25 нм, как результат коллапса кластеров вакансий. Затем при 850 °C на образовавшихся дислокациях с дефектом упаковки происходило зарождение и последующий диффузионный рост пластинчатых ГП-зон. Протекание процесса нуклеации ГП-зон на дефектах кристаллической решетки обусловлено минимальной энергией активации диффузии и, как правило, повышенной концентрацией атомов легирующих элементов вдоль границ дефектов [102]. В результате образовались призматические нанокристаллиты α -Сг длинной 7-40 нм, что показывает рисунок 107 (б).

Наблюдаемые изменения в сплаве при нагреве указывают на его метастабильное состояние после ГИП и необходимость проведения термической обработки для снятия напряжений и стабилизацию структуры сплава при рабочей температуре.

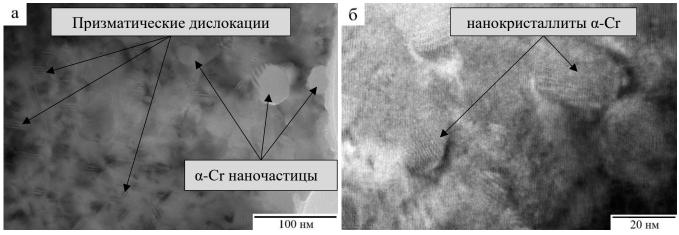


Рисунок 107 – Формирование нанокристаллитов α-Cr в сплаве CompoNiAl-M5-3 при (a) 750 и (b) 850 °C

Результаты проведенного комплекса микроструктурных исследований подтвердили формирование в ГИП-образцах сплава CompoNiAl-M5-3 из сфероидизированного порошка дисперсностью 20-45 мкм характерной иерархической структуры. Отличительной особенностью являлось выделение упрочняющих наночастиц фазы Гейслера состава Ni₂AlHf и измельчение структурных составляющий по сравнению с образцами из центробежно-распыленного порошка, что будет способствовать повышению термомеханических свойств.

6.4 Теплофизические и термомеханические свойства сплава CompoNiAl-M5-3 в сравнении с Inconel 718

Для оценки перспективы применения полученного жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 с иерархической структурой в качестве теплонагруженных элементов турбин были проведены измерения теплоемкости (C_p) и температуропроводность (α) по результатам которых, получена температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ), представленная на рисунке 108. Высокая теплопроводность материалов, используемых в горячем тракте турбин, обеспечивает необходимую скорость отвода тепла, предотвращает перегрев детали и позволяет повысить температуру энергоносителя.

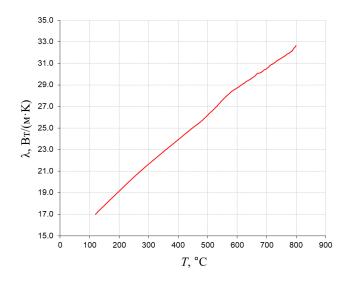


Рисунок 108 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности

Установлено, что сплав CompoNiAl-M5-3 в интервале 200-800 °C обладает повышенной теплопроводностью ($\lambda = 19 - 32,5$ Вт/(м·K)) по сравнению с широко применяемым в газотурбинных установках никелевым суперсплавом Inconel 718 ($\lambda = 13 - 24$ Вт/(м·K)) [227]. Поэтому CompoNiAl-M5-3 является перспективным материалом для ответственных деталей турбинных установок.

Компактные образцы сплава CompoNiAl-M5-3 имели улучшенные механические свойства на сжатие ($E=180\pm5$ ГПа, $\sigma_{\rm B}=2870\pm67$ МПа, $\sigma_{0.2}=1131\pm24$ МПа, $\sigma_{\rm пц}=1131\pm24$ МПа и $\varepsilon=16,8\pm0,5$ %) по сравнению с литым состоянием и ГИП-образцами из центробежно-распыленных порошков. Значительный рост прочности обусловлен уменьшением размера зерен NiAl и дисперсионно-упрочняющих выделений α -Cr, Hf, а также образованием вдоль межзеренных границ интерметаллических наночастиц фазы Гейслера состава Ni₂AlHf.

Оценка вязкопластического течения под внешним силовым воздействием является необходимой для определения температурно-силовых условий возможного использования жаропрочных сплавах в ответственных узлах машин. В связи с этим для сплава CompoNiAl-M5-3 в сравнении с Inconel 718 были проведены испытания высокотемпературную ползучесть ($\hat{\epsilon}$, ϵ^{-1}) в интервале 1073-1250 К при уровнях внешней сжимающей нагрузки, эквивалентной: 145, 196, 247 и 298 МПа. Для получения температурной зависимости скорости ползучести на установившейся стадии первичные экспериментальные кривые в координатах: "истинная деформация — время", выявленные для каждого испытания — дифференцировали по времени и определяли значение скорости ползучести на установившейся стадии (рисунок 109). Независимо от уровня приложенного напряжения полученные зависимости имеют схожий характер, что говорит о сохранении основного механизма деформации ползучести исследуемых сплавов в заданном интервале температур.

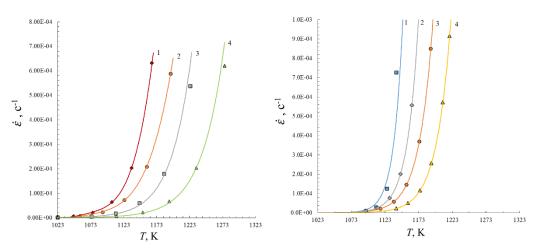


Рисунок 109 — Температурная зависимость скорости ползучести ($\dot{\epsilon}$) при приложенной нагрузке: (1) - 298, (2) - 247, (3) - 196 и (4) - 145 МПа

Сравнение скоростей установившейся ползучести (рисунок 109) исследуемых сплавов показывает, что Inconel 718 имеет небольшое преимущество до 1123 К, тогда как интерметаллический сплав СотроNiAl-M5-3 выигрывает в области более высоких температур. Резкое ухудшение сопротивление деформации ползучести для Inconel 718 в области температур выше 1123 К указывает на протекание необратимых структурно-фазовых превращений (растворение упрочняющей фазы), что ограничивает его рабочую температуру.

Наблюдаемый характер изменения установившейся скорости высокотемпературной ползучести сплавов описывали с помощью модифицированного уравнения Аррениуса (1). Энергию активации ползучести для оценки действующих механизмов деформации определяли по тангенсу угла наклона линейной аппроксимации $-R \cdot \ln(\dot{\varepsilon})$ vs. 1/T экспериментально установленных температурных

зависимостей скорости ползучести сплавов при нескольких уровнях приложенного напряжения. Рассчитанные значения Q_c при приложенных напряжениях 145-298 МПа составляли: 332 ± 23 , 334 ± 32 , 339 ± 26 и 374 ± 25 [кДж/моль] — для CompoNiAlM5-3 и 545 ± 27 , 537 ± 21 , 648 ± 25 и 776 ± 23 [кДж/моль] — для Inconel 718, соответственно. Близкие значения Q_c свидетельствуют о том, что в рассматриваемом температурном интервале 900-1250 К и для всех использованных уровней нагрузки (145-298 МПа), скорость ползучесть контролируется преимущественно одним и тем же механизмом накопления пластической деформации. Особенность сплава Inc718 состоит в существенном отклонении значений эффективной энергии активации высокотемпературной ползучести в зависимости от приложенной сжимающей нагрузки, что свидетельствует о смене механизма пластического течения. Таким образом, сплав Inconel 718 в исследуемой области температур и напряжений метастабилен.

Эффективное значение Q_c , степенного показателя напряжения матрицы (n) и численной постоянной (A) для сплава CompoNiAl-M5-3 были рассчитаны по уравнению (1) с учетом $\Delta Q_{\rm c} = 323 \pm 33 \; {\rm кДж/моль} \; {\rm и} \; {\rm корреляции} \; {\rm между} \; {\rm расчетными} \; {\rm и} \; {\rm экспериментальными} \; {\rm данными} \; {\rm о} \;$ скорости ползучести $(\dot{\varepsilon})$ при заданных условиях испытаний. Произведенный расчет показал, что максимальный уровень согласованности данных ($R^2 = 0.9882$) достигается при следующих значениях: n = 4,2; A = 6,33E-04 и $Q_c = 318$ кДж/моль. Полученные значения энергии активации ползучести и степенного показателя напряжения матрицы ($Q_c = 318 \pm 35 \text{ кДж/моль и } n = 4,2$) для образцов из сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 указывают на главенствующую роль механизмов скольжения и переползания дислокаций в процессе деформации. На основании полученных данных определена регрессионная модель $[\dot{\varepsilon}=6.33\text{E}-04\cdot\sigma^{4.2}\cdot\exp(-318\text{E}+3/(8.31\cdot T))]$ деформации ползучести, согласно которой рабочая температура сплава CompoNiAl-M5-3 ограничивается 940 °C. Таким образом, рабочую температуру сплава CompoNiAl-M5-3 удалось повысить на 50 °C при использовании в технологии ГИП сфероидизированного СВС-порошка дисперсностью 20-45 мкм вместо центробежно-распыленного порошка фракции 40-160 мкм в результате уменьшения размера зерна NiAl до 8 – 25 мкм и образования упрочняющих наночастиц Ni₂AlHf вдоль межзеренных границ.

Аналогичный расчет для Inc718 произвести не удалось, так как в силу метастабильности сплава образец имел большой разброс по эффективным значениям энергии активации в исследуемом диапазоне температур и нагрузок, т. е. механизмы накопления пластической деформации изменялись с изменением температурно-силовых условий воздействия.

Основные показатели физико-механических свойств сплавов в интервале $473-1573~{\rm K}$ определяли по диаграммам деформации, полученным при испытаниях на осадку со скоростью деформации ${\rm d}\varepsilon/{\rm d}t=2\cdot 10^{-3}~{\rm c}^{-1}$ и до степени наведенной пластической деформации около 1~%.

Проведенный анализ всех диаграмм деформации позволил выявить закономерности влияния температуры испытания на модуль упругости и условный предел текучести для сплава CompoNiAl-M5-3 (рисунок 110). Температурная зависимость предела текучести полученного NiAl сплава приведена в сравнении с аналогичной зависимостью для Inc718. В интервале температуре 873-1073 К установлено резкое снижение уровня сопротивления упругой деформации для сплава CompoNiAl-M5-3 (рисунок 110a). В микрокристаллических материалах величина *E* определяется силами межатомных связей и слабо зависит от структуры и степени деформации, поэтому такое поведение материала, вероятно, обусловлено изменением фазового состава, что подтверждается результатами in-situ структурных исследований в разделе 6.3.

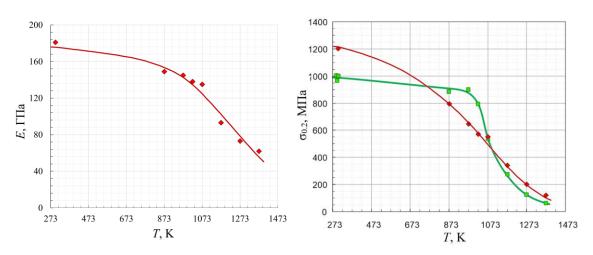


Рисунок 110 – Температурные зависимости модуля Юнга (а) и условного предела текучести (б) на сжатие для сплава CompoNiAl-M5-3 (красная кривая) и Inconel 718 (зеленая кривая)

По уровню сопротивления пластической деформации в интервале 873-1073 К (рисунок 110б) ГИП- образцы Inconel 718 заметно превосходили CompoNiAl-M5-3. Однако при температуре выше 973 К происходит деградация механических свойств никелевого суперсплава и в области температур выше 1073 К выигрывает интерметаллический сплав.

В интервале резкого снижения прочностных свойств с увеличением температуры важную роль при оценке уровня сопротивления деформациям начинает играть скорость нагружения (деформирования материала). Поэтому Inconel 718 испытали при различных скоростях деформации, эквивалентных: $d\varepsilon/dt = 0,002$ с⁻¹ и $d\varepsilon/dt = 0,02$ с⁻¹ на малую степень наведенной пластической

деформации \sim 1 %. После испытания при $d\varepsilon/dt=0.02$ с⁻¹ проводили повторное нагружение испытанного цилиндрического образца на ту же степень наведенной пластической деформации при $d\varepsilon/dt=0.002$ с⁻¹. Полученные температурные зависимости условного предела текучести при указанных скоростях деформирования представлены на рисунке 111.

Температурные зависимости предела текучести Inc718, при $d\varepsilon/dt=0.02$ с⁻¹ (кривая 2) и повторном деформировании при $d\varepsilon/dt=0.002$ с⁻¹ (кривая 3) демонстрируют значительную деградацию прочностных свойств относительно первоначального уровня сопротивления пластической деформации при $d\varepsilon/dt=0.002$ с⁻¹ (кривая 1). Деградация прочностных свойств вероятно обусловлена тем, что в области температур выше 1073 К сплав претерпевает необратимые / полуобратимые структурно-фазовые превращения. Деградации механических свойств сплава CompoNiAl-M5-3 установлено не было.

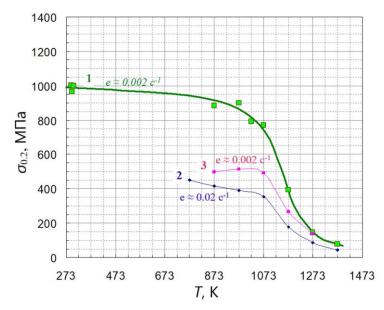


Рисунок 111 — Температурная зависимость условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$) для образца Inc718 при скорости деформирования: $d\varepsilon/dt = 0,002 \text{ c}^{-1}$ (кривая 1), $d\varepsilon/dt = 0,02 \text{ c}^{-1}$ (кривая 2) и $d\varepsilon/dt = 0,002 \text{ c}^{-1}$ (кривая 3, повторное нагружение после — $d\varepsilon/dt = 0,02 \text{ c}^{-1}$)

Из представленных результатов термомеханических испытаний и измерений теплофизических свойств следует, что жаропрочный иерархически-структурированный сплав CompoNiAl-M5-3, полученный с помощью ГИП из сфероидизированного порошка, может использоваться для теплонагруженных элементов с рабочей температурой до 940 °C, тогда как температурная область применения Inconel 718 ограничена 750 °C.

Также в рамках данной работы была получена истинная диаграмма деформации (рисунок 112) и определены основные её параметры при испытании на глубокую осадку при 750 °C. Основные

механические свойства сплава достигли следующих значений: $\sigma_{\rm B}=682$ МПа, $\sigma_{0.2}=455$ МПа и $\varepsilon=57$ %. Образец после испытания остался не разрушенным, хотя небольшие трещины на образующей (боковой) поверхности цилиндра были обнаружены, и приобрел характерную и естественную "бочкообразность", возникающую из-за сил трения. Небольшие скачки напряжения на диаграмме деформации и довольно резкие температурные пики с амплитудой в 2-5 K, проявившиеся по мере накопления деформации (в моменты, когда $\ln(\varepsilon) \approx 0.2$; 0.4 и 0.45), возможно, являются следствием возникновения небольших трещин.

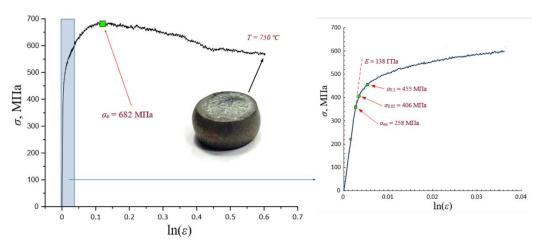


Рисунок 112 - (a) Диаграмма «истинное напряжение-логарифмическая деформация» и (б) фрагмент диаграммы сжатия (измеренный вблизи упругой области с использованием экстензометра), полученные при $1023~{
m K}$ и ${
m d}\varepsilon/{
m d}t = 0.001~{
m c}^{-1}$

Прецизионный анализ диаграммы деформации позволил дополнительно оценить механические характеристики материала в области малых деформаций при глубокой осадке в заданных условиях (рисунок 1126). Модуль Юнга достиг E=138 ГПа, условный предел упругости ($\sigma_{0.05}$) – 406 МПа, предел пропорциональности $\sigma_{піц}=358$ МПа. Из полученных данных следует, что результатом оптимизации микроструктуры исследуемого сплава стало дополнительное улучшение термомеханических свойств при испытаниях на глубокую осадку при 750 °C относительно образцов из ПЦР-порошков ($\sigma_{\rm B}=615$ МПа).

Представленные в настоящей работе результаты исследований термомеханического поведения сплава CompoNiAl-M5-3 показывают, что формирование мелкозернистой (<30 мкм) структуры с упрочненной высокодисперсными когерентными выделениями α -Cr матрицей при условии равномерного распределения вдоль межзеренных границ тугоплавких наночастиц гафния и Ni₂AlHf позволяет достичь одновременного повышения пластичности при нормальных условиях и сопротивления высокотемпературной ползучести.

6.5 Выводы по главе

- 1. Найдены оптимальные параметры процессе ГИП при использовании сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 дисперсностью 20-45 мкм для получения компактного мелкозернистого (8-25 мкм) материала с уровнем остаточной пористости менее 0,2 % и высокими механическими свойствами на сжатие при нормальных условиях ($\sigma_B = 2870 \pm 67$ МПа и $\varepsilon = 16,8 \pm 0,5$ %).
- 2. Установлено преимущественное образование вдоль границ зерен NiAl упрочняющих наночастиц фазы Гейслера состава Ni₂AlHf путем перестройки кристаллической структуры наночастиц Hf, предположительно имеющих изначальное расположение на поверхности сферических частиц исходного порошка.
- 3. In-situ исследования эволюции структуры сплава при нагреве позволили выявить нехарактерный процесс фрагментация первичных выделений α-Cr субмикронного размера на нанокристаллиты размером 30-70 нм в интервале 650 850 °C, позволяющий быстрее достичь минимума свободной энергии.
- 4. Использование сфероидизированного СВС-порошка в технологии ГИП позволило повысить рабочую температуру исследуемого сплава до 940 °С в результате измельчение структуры и образованием вдоль межзеренных границ термически-стабильных наночастиц Ni₂AlHf. По совокупности термомеханических и теплофизических свойств сплав CompoNiAl-M5-3 может использоваться для теплонагруженных деталей.
- 5. Установленная взаимосвязь структуры и термомеханического поведения для образцов сплава CompoNiAl-M5-3, полученных с применением метода ГИП, позволит провести сравнительную оценку с аналогичными свойствами для синтезированного по технологии СЛС материала.

ГЛАВА 7 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ СЛС МОДЕЛЕЙ РОТОРНОЙ ЛОПАТКИ ТУРБИНЫ ИЗ СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО СВС- ПОРОШКА ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА Ni41Al41Cr12C06

В настоящей главе представлены результаты разработки технологического режима для процесса лазерного синтеза моделей роторной лопатки турбины высокого давления на промышленной установке SLM280HL при использовании сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 дисперсностью 20-45 мкм. В ходе экспериментов были получены новые данные о влиянии объемной плотности энергии лазера на структуру и уровень остаточной пористости компактных образцов и впервые построены модели роторной лопатки турбины из NiAl сплава. Получены экспериментальные данные о влиянии дополнительных технологических операций ГИП и термической обработки на структуру и термомеханическое поведение синтезированного материала.

Режимы селективного лазерного сплавления сфероидизированного порошка жаропрочного иерархически-структурированного сплава СотроNiAl-M5-3 для синтеза сложнопрофильных деталей с требуемым уровнем термомеханических свойств имеют высокую практическую ценность, поэтому было принято решение защитить данную информацию в режиме коммерческой тайны. По результатам проведенных работ было получено Ноу-Хау «Технологический процесс изготовления методом селективного лазерного сплавления (СЛС) изделий сложной формы из узкофракционных сферических порошков жаропрочного никелевого сплава на основе моноалюминида никеля» Ноу-Хау № 05-340-2018 ОИС от 19 июля 2018 г, в депозитарии НИТУ «МИСиС» (Приложение E).

7.1 Влияние параметров лазерного сканирования и объемной плотности энергии лазера на пористость и микроструктуру компактного материала

Параметрические исследования процесса лазерного синтеза моделей роторной лопатки проводили с использованием аддитивной машины SLM 280 HL (SLM Solutions Group AG), а также TruPrint 1000 (TRUMP, Германия).

Оптимальный режим лазерного синтеза должен обеспечить производство теплонагруженных деталей турбины (моделей роторной лопатки) с заданными геометрическими параметрами и остаточной пористостью не более 1 % при условии отсутствия дефектов: микротрещин, непроплава и внутриструктурных неоднородностей в виде частиц близких по форме к сферическим. Поиск оптимального режима послойного лазерного синтеза лопаток турбины в первую очередь

основывалась на определении достигаемого уровня остаточной пористости в компактном материале при разных значениях технологических параметрах лазерного синтеза.

Предварительный визуальный контроль построенных СЛС- образцов показал наличие внешних дефектов (расслой контура и трещины) в консолидированном по режимам АЗ и ВЗ материале. Указанные дефекты образуются в результате накопления остаточных напряжений, превышающих предел прочности синтезированного материала из сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3.

На рисунке 113(а) представлены зависимости остаточной пористости СЛС- образцов от объемной плотности энергии лазера в диапазоне 994-2557 Дж/мм³. Установлено, что повышение объемной плотности энергии лазера приводит к уменьшению объемной доли пор за счет более равномерного переплава порошкового слоя. Зависимость рисунок 113(а) носит нелинейный характер с максимумами при VED=1326 и 1989 Дж/мм³, тогда как при значениях подводимой энергии эквивалентных 1278 и 1705 Дж/мм³ пористость образцов заметно ниже. Это связано с тем, что увеличение мощности лазера оказывает более высокое влияние на усадку и объемную долю пор в изделиях при сплавлении порошкового слоя, чем изменение скорости сканирования. Поэтому на режимах C3 и C2 пористость кубиков меньше, чем на режимах A1 и A2 при условии PC > PA. Объемная доля пор в образцах, построенных по режимам СЛС — A3, B3 и A2 при VED < 1326 Дж/мм³, превышала допустимый предел в 2 %, что связано с неполным переплавом порошкового слоя по причине относительно низкой энергии лазера. Компактный материал с наименьшим уровнем пористости (0,34 %) был получен по режиму послойного лазерного синтеза — C1 при максимальной подводимой энергии лазера (рисунок 113а).

Результаты исследований влияния скорости сканирования на объемную долю пор в синтезированном материале, при соблюдении условия $VED = \text{const.} = 1500 \, \text{Дж/мм}^3$, приведены на рисунке 113(б). Увеличение скорости сканирования v на 100 мм/с (режимы B2 - D3) способствовало снижению пористости с 1,66 до 0,54 % за счет более высокого теплового воздействием лазерного луча на поперечный слой порошка. Дальнейшее повышение параметра v с шагом 100 мм/с (режим E4) привело к резкому увеличению пористости в 2,8 раза по сравнению с режимом D3. Уменьшение объемной усадки обусловлено образованием газовой пористости, неоднородностей и каверн в результате нарушения стабильности ванны расплава и разрыва поверхностной пленки при высоких значениях скорости сканирования и мощности лазера.

Полученные результаты показывают, что за счет изменения скорости сканирования в некотором диапазоне при оптимальном значении показателя $VED = \mathrm{const}$ можно добиться

одновременного повышения производительности процесса СЛС и свойств ответственных деталей и узлов машин.

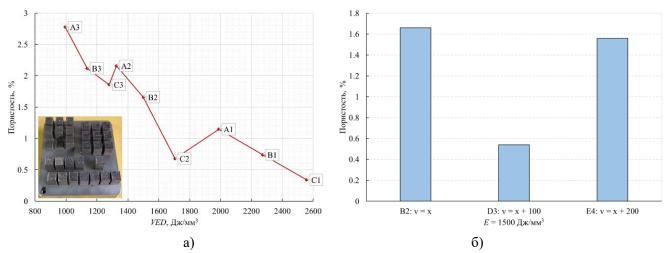


Рисунок 113 — Влияние параметров СЛС на остаточную пористость образцов из порошка сплава CompoNiAl-M5-3: зависимости пористости от объемной плотности энергии лазера (а) и скорости сканирования при VED = const (б)

Известно, что в СЛС- деталях из жаропрочных высоколегированных сплавов могут зарождаться микротрещины, как результат релаксации накопленных остаточных напряжений вдоль оси z. Поэтому, был проведен микроструктурный анализ исследовательских образцов из сплава CompoNiAl-M5-3, построенных по режимам С1 и D3, обеспечивающим самую низкую (рисунок 1136) остаточную пористость.

Характерная структура образцов в сечении ху представлена на рисунке 114. Использование режима С1 приводит к образованию двух систем продольных и поперечных микротрещин (рисунок 114а) относительно направления лазерного сканирования. Причиной образования трещин является накопление остаточных растягивающих напряжений в материале по мере увеличения количества построенных поперечных слоев изделия [228, 229]. Напряжения возникают вследствие ограничения нижележащими слоями теплового сжатия материла при кристаллизации ванны расплава со скоростью теплоотвода порядка 10^6 К/с. Кроме того, накоплению остаточных напряжений способствовал высокий градиент температур в сечении хz, а также перегрев расплава из-за высокой плотности энергии лазера (2557 Дж/мм³) и недостаточной теплопередачи.

Растягивающие напряжения действуют в продольном (σ_1) и поперечном (σ_2) направлениях при выполнении условия $\sigma_1 >> \sigma_2$ [229]. По этой причине в первую очередь образуются поперечные микротрещины. Наличие продольных трещин указывает на то, что поперечные напряжения σ_2 превысили предел прочности на разрыв. Характер распространения трещин шириной не более

10 мкм можно проследить из рисунка 114(б). Видно, что преобладает интеркристаллитное разрушение, развитие трещин происходит по границам дендритных ячеек β-NiAl, разделенных тонкими прослойками вырожденной Cr(Co)_e эвтектики. Установленный тип разрушения указывает на высокие остаточные напряжения на границе раздела фаз при SLM и низкую прочность прослоек промежуточной фазы в закаленном состоянии.

Снижение объемной плотности подводимой энергии до 1500 Дж/мм³ при одновременном увеличении мощности лазера и скорости сканирования (режим D3) предотвращает перегрев ванны расплава и образование микротрещин в структуре образцов не происходит, что демонстрирует рисунок 114в. Однако в структуре образцов наблюдались субмикронные поры сферической формы размером менее 5 мкм, образующиеся, вероятно, в результате захватывания аргона ванной расплава.

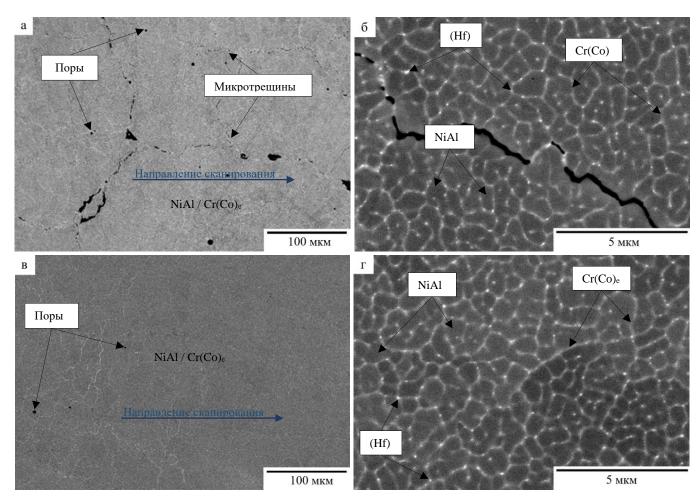


Рисунок 114 — Микроструктура (сечение ху) СЛС образцов сплава CompoNiAl-M5-3, полученных по режимам С1 (а, б) и D3 (в, г)

Результаты микроструктурных исследований поперечного сечения образцов (рисунок 1146, г) показали, что независимо от величины подводимой к порошковому слою энергии

лазера, сплав СотроNiAl-M5-3 приобретал характерную дендритную структуру зерен с непрерывными прослойками (толщиной 100-400 нм) вырожденной Cr(Co)_e эвтектики в междендритном пространстве. Размер ячеек NiAl находился в диапазоне 0,3-1 мкм. Дисперсно-упрочняющие наночастицы гафний-содержащей фазы размером менее 100 нм выделялись иррегулярно внутри Cr(Co)_e фазы или на межфазной границе NiAl/Cr(Co)_e. Элементный состав основных структурных составляющих сплава, измеренный методом ЭДС анализа, приведен в таблице 32. Концентрация хрома в NiAl превышала предел растворимости (~5,5 ат. %) и составляла около 9 ат. %. Причиной являются неравновестные условия кристаллизации ванны расплава.

Рентгенограмма сплава CompoNiAl-M5-3 после СЛС по режиму D3 показана на рисунке 115. По данным РФА, исследуемые образцы состояли из NiAl фазы (90,2 масс. %), имеющей ОЦК решетку с a = 2,878 Å и α -фазы (ОЦК, a = 2,869 Å) в количестве 9,8 масс. %. Количественная оценка фазового состава является приблизительной по причине суперпозиции пиков интенсивности фаз. Кроме того, точно идентифицировать наноразмерные выделения гафний-содержащих фаз при их содержании в сплаве менее 1 масс. % весьма затруднительно. Слабый пик на рентгенограмме при $2\theta = 50.5$ предположительно принадлежит группе основных плоскостей $\{311\}$ фазы Гейслера состава Ni₂AlHf, образование которой было установлено в главе 6. Полученные данные подтверждают результаты микроструктурных исследований и близки к результатам исследования сфероидизированного порошка, что обусловлено близкими условиями неравновесной кристаллизации микрообъемов расплава.

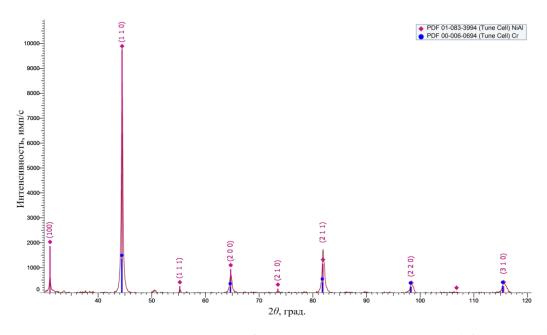


Рисунок 115 – Рентгенограмма СЛС- образца из сплава CompoNiAl-M5-3 (режим D3)

Таблица 32 – Элементный состав фаз в образцах сплава CompoNiAl-M5-3, полученных с помощью СЛС, ат. %

Фаза	Ni	Al	Cr	Со	Hf
NiAl	$43,3 \pm 0,27$	$41,3 \pm 0,76$	$8,9 \pm 0,47$	6.8 ± 0.32	-
Cr(Co) _e	$6,09 \pm 0,38$	$8,33 \pm 0,24$	$82,92 \pm 0,47$	$3,41 \pm 0,22$	-

По результатам исследований влияния основных параметров процесса лазерного синтеза на остаточную пористость и структуру полученного материала на основе NiAl за оптимальный был принят режим D3 (Таблица 12), позволивший построить лопатки ротора турбины без образования микротрещин при минимальной остаточной пористости (менее 0,6 %).

7.2 Лазерный синтез моделей роторной лопатки турбины высокого давления

В оптимальных параметрах процесса лазерного синтеза при использовании сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3 дисперсность 20-45 мкм построены модели роторной лопатки турбины высокого давления, представленные на рисунке 116 (а, в).

Относительно сложная геометрия деталей влияет на скорость теплопередачи при лазерном синтезе на подложке и приводит к градиенту остаточных напряжений между элементами с разной площадью поперечного сечения. Градиенты напряжений могут привести к локальным разрушениям деталей. Для предотвращения деформации рабочих лопаток турбины STL- модели были ориентированы вдоль оси z на платформе построения и увеличено время задержки лазерного сканирования после настила порошкового слоя с 3 до 15 сек. Данные технологические приемы способствуют уменьшению градиента температур и релаксации термических напряжений.

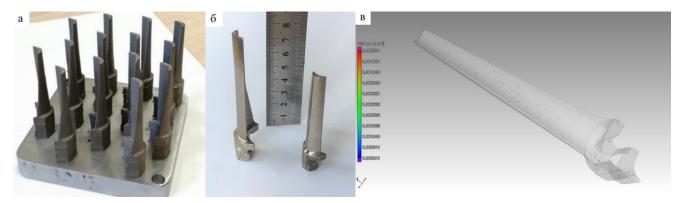


Рисунок 116 – Построенные СЛС- модели роторной лопатки (а, б) и МКТ- визуализация дефектов (в)

Найдены оптимальные параметры СЛС (режим D3), обеспечили воспроизводимое построение моделей роторной лопатки турбины с уровнем остаточной пористости 0.94 ± 0.30 %

(рисунок 116а, б). Дополнительная газостатическая постобработка СЛС- деталей по известному для данного сплава режиму (температура — 1300 °C, давление — 145 МПа) снизила уровень остаточной пористости до 0.25 ± 0.08 %, что будет способствовать улучшению механических свойств изделий.

На рисунке 116(в) представлена трехмерная МКТ- визуализация модели роторной лопатки, позволяющая оценить характер распределения пор в материале, их объем и соблюдение геометрии. Поры преимущественно наблюдались в приповерхностном слое, а их объем не превышал $0,006 \text{ мм}^3$. Особенность в распределении пор обусловлена относительно большой толщиной наносимого слоя порошка (t = 50 мкм), что сказывалось на качестве поверхности детали. Рисунок 117 (а) показывает характерные 3d и2d профили поверхности СЛС- моделей лопатки из сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3. Измерения проводили с помощью оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США), объединяющего в себе интерферометр и микроскоп. По результатам анализа, полученных данных, среднее значение Ra составило $7 \pm 3 \text{ мкм}$. После механической обработки поверхности (рисунок 1176) шероховатость по Ra составила 0,36 мкм.

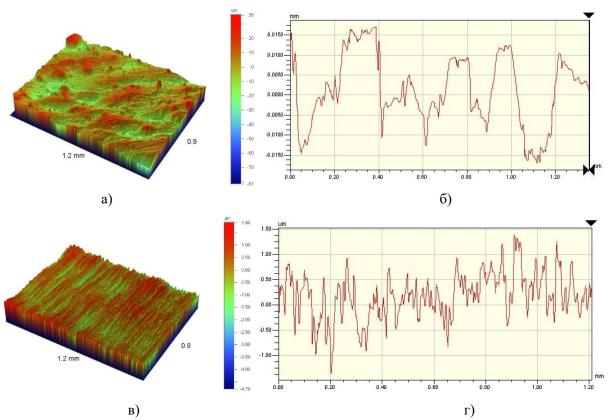


Рисунок 117 – 3D и 2D профили поверхности моделей лопатки после лазерного синтеза (а, б) и механической обработки поверхности (в, г)

Представленные результаты демонстрируют возможность лазерного синтеза теплонагруженных деталей из сфероидизированного порошка жаропрочного иерархически-

структурированного сплава CompoNiAl-M5-3, изготовленного в соответствии с ТИ 08-367-2018. Таким образом, технология СЛС, как и предполагалось, в перспективе позволит расширить область практического применения интерметаллических сплавов, в том числе на основе NiAl.

7.3 Влияние старения и ГИП на структуру и свойства СЛС- моделей роторной лопатки турбины

Известно, что высокий градиент температур вдоль оси z при лазерном сплавлении порошковых слоев на платформе построения приводит к эпитаксиальному росту зерен и формированию характерной кристаллографической текстуры и, следовательно, к выраженной анизотропии механических синтезированного материла. Поэтому для СЛС-деталей применяют операции ГИП и термической обработки.

7.3.1 Характеристики структуры

Рисунок 118 показывает эволюцию микроструктуры модели роторной лопатки, полученной с помощью СЛС из сфероидизированного порошка CompoNiAl-M5-3, после старения при 1423 K и ГИП обработки при 1573 К. Результаты исследований (рисунок 118 а, б) показали, что старение исследуемого сплава после СЛС способствовало рекристаллизации дендритов NiAl, гомогенизации структуры формированию характерной кристаллографической текстуры зерен. Преимущественное направление роста зерен совпадало с вектором остаточных упругих деформаций, вызванных градиентом термических напряжений вдоль оси z. Размер зерен в продольном направлении находился в диапазоне 10-45 мкм и 3-10 мкм в поперечном. Наличие текстуры указывает на анизотропию механических свойств полученных деталей. В структуре сплава были обнаружены равномерно распределенные вдоль границ и внутри зерен NiAl дисперсионноупрочняющие выделения α-Сг размером менее 1,5 мкм. Зарождения и роста выделений α-Сг фазы в NiAl происходило по механизмам спинодального распада пересыщенного твердого раствора и гетерогенной нуклеации. Наночастицы гафний-содержащей фазы, выделяющиеся в вырожденной эвтектики во время лазерного плавления порошков, в процессе старения сохраняли свое первоначальное расположение при сегрегации Сг(Со)е и были окружены хромом. Состав фаз в исследуемом сплаве после СЛС + старение приведен в таблице 33. Снижение концентрации хрома в зернах NiAl с 8,9 до 6,8 ат. % в результате старения сплава (таблица 32) свидетельствует о распаде пересыщенного твердого раствора. Однако концентрация хрома 6,8% все еще превышает предел растворимости в NiAl, что указывает на недостаточное время изотермической выдержки.

После постобработки моделей рабочей лопатки методом ГИП при 1573 К исследуемый сплав приобрел однородную крупнозернистую структуру и состоял из NiAl матрицы, выделения α-Сг и наночастиц гафний-содержащих фаз (рисунок 118в, г). Размер зерен NiAl варьировался в диапазоне 200-450 мкм. Неконтролируемый рост зерен в процессе ГИП обусловлен активацией механизмов пороговой ползучести в условиях одновременного воздействия высокой температуры и давления, что привело к интенсивной собирательной рекристаллизации дендритных кристаллов NiAl. Таким образом, текстура сплава и, следовательно, анизотропия механических свойств изделий были устранены.

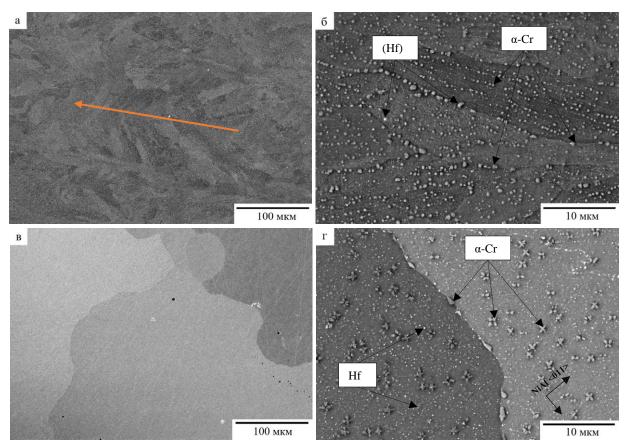


Рисунок 118 – Микроструктура (сечение ху) СЛС- модели лопатки из жаропрочного иерархическиструктурированного сплава CompoNiAl-M5-3 после старения при 1423 К (а, б) и ГИП. Стрелка на рисунке 118(а) указывает направления построения – ось z

Выделения α -Cr сплаве после СЛС + ГИП (рисунок 118в, г) преимущественно сосредоточены внутри зерен NiAl, а их размер не превышал 1,5 мкм. Выделения α -фазы размером 0,8 – 1,5 мкм имели морфологию «четырехконечной звезды» с упорядоченным расположением вдоль

направления NiAl <011>. Это обеспечило минимальный уровень упругих напряжений, возникших при когерентном искажении кристаллических решеток на межфазной границе и, следовательно, минимум свободной энергии. Специфическая морфология когерентных выделений избыточной фазы вызвана диффузионным ростом изначально сферических частиц до некоторого критического размера (более 0,5 мкм), достижение которого приводит к резкому возрастанию энергии когерентных деформаций решеток относительно межфазной энергии и последующему изменению их формы. Некоторые рассматриваемые выделения претерпевали фрагментацию на четыре отдельных частицы вытянутой морфологии, сохраняющих упорядоченное расположение в матрице. Процесс фрагментации, вероятно, обусловлен уменьшением свободной энергии системы при условии понижения энергии когерентных деформаций кристаллических решеток фаз в результате формирования частиц меньшего размера в направлении NiAl <011>. Частицы а фазы размером менее 0,8 мкм, присутствующие внутри зерен NiAl, имели характерную сферическую форму. Вдоль границ зерен наблюдались частицы а-Сг размером около 2 мкм в продольном направлении.

Микроструктурные особенности распределения и морфология выделений α -Cr в исследуемых образцах из сплава на основе NiAl обусловлены температурными режимами применяемых видов постобработки изделий. Исходя из данных псевдобинарной фазовой диаграммы состояния "NiAl-Cr" [205] при температуре старения 1423 К исследуемый сплав находился в двухфазной области существования фаз β -NiAl и α -Cr, вследствие чего на начальных стадиях старения выделения вторичной α фазы зарождались на поверхности первичных выделений, образованных при сегрегации прослоек вырожденной $Cr(Co)_e$ эвтектики. Данный процесс способствовал к интенсивному диффузионному росту округлых частиц первичной α фазы и, вероятно, к потере их полной когерентности с матрицей при достижении некоторого критического размера.

Напротив, при заданных условиях ГИП моделей лопатки данный сплав переходит в однофазное состояние пересыщенного твердого раствора β -NiAl, что привело к полному растворению дисперсных выделений α фазы в матрице и гомогенизации сплава. Последующее медленное охлаждение деталей до комнатной температуры способствовало гомогенной нуклеации выделений α фазы вдоль NiAl <011> по механизму спинодального распада и их диффузионному росту. Поэтому дисперсионно-упрочняющие выделения α -Cr приобретают более равномерное распределение в матрице. Причиной появления выделений меньшего размера является рост числа центров зарождения при концентрационном расслоении по хрому β -NiAl.

Установлено выделение упрочняющих наноразмерных частиц гафний-содержащей фазы размером менее 200 нм преимущественно внутри зерен NiAl, что подтверждают данные СПЭМ изображения с MPCA- картой тонкой структуры сплава (рисунок 119). Однако многие частицы

имеют характерное расположение внутри микронных выделений α фазы. МРСА анализ гафний-содержащих фаз в зависимости от их расположения позволил установить, что внутри зерен образуются упрочняющие наночастицы фазы Гейслера состава Ni₂AlHf, имеющие округлую или ограненую морфологию, тогда как ранее идентифицированные наночастицы (Hf) выделяются исключительно внутри фазы α -Cr. Размер наночастиц гафний-содержащих фаз составлял 50-250 нм. Состав фаз, обнаруженных в структуре СЛС- деталей после ГИП, приведен в таблице 33. Механизм образования и кристаллическая структура фазы Гейслера подробно изучены в разделе 6.2 настоящей работы.

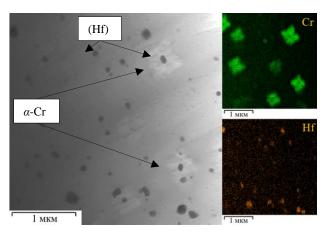


Рисунок 119 – СПЭМ структура сплава CompoNiAl-M5-3 после СЛС + ГИП с MPCA картой этой же области

Таблица 33 — Состав фаз в СЛС-моделях лопатки из сплава CompoNiAl-M5-3 после старения и ГИП, ат. %

Состояние сплава	Фаза	Ni	Al	Cr	Co	Hf
СЛС + старение 1423 K	β-NiAl	46,5±0,8	40,2±0,9	6,4±0,6	6,9±0,1	-
	α-Cr	4,8±0,6	7,0±0,3	84,8±0,7	3,5±0,2	-
	Hf	6,9±0,9	-	4,4±0,2	-	88,7±1,0
СЛС + ГИП	β-NiAl	45,2±0,9	42,5±1,2	5,4±0,8	6,9±0,1	-
	α-Cr	2,6±0,7	1,0±0,2	93,2±1,7	3,1±1,1	-
	Hf	6,5±0,3	-	4,1±0,5	-	89,4±1,1
	Ni ₂ AlHf	47,4±1,3	27,6±2,4	-	-	25,2±0,7

Рисунок 120(а, б) показывает характерное ПЭМ изображение тонкой структуры сплава CompoNiAl-M5-3 после СЛС + ГИП. Съемку проводили вдоль оси зоны [001] NiAl. Показано, что выбранный режим постобработки деталей приводит к распределению внутри зерен наноразмерных (<180 нм) частиц Hf и сферических высокодисперсных (25-50 нм) выделений α -Cr. Наночастицы Hf и матрица были разделены переходным слоем α -Cr фазы толщиной 10-20 нм (Рисунок 120б).

ПЭМ ВР (рисунок 120в) изображение структуры частицы α-Cr диаметром ~45 нм на границе раздела с NiAl матрицей, снятое вдоль общей [001] оси зоны, подтверждает их когерентность, на что

указывает идеальное совпадение основных кристаллографических $\{011\}$ плоскостей исследуемых фаз. При диффузионном росте выделений α фазы когерентность границы раздела с матрицей NiAl поддерживается за счет упругих деформаций их кристаллических решеток. По данным дифракции электронов от матрицы период кристаллической решетки NiAl составлял 2,834 Å. Уменьшение периода решетки относительно эквиатомного моноалюминида никеля (a=2,887 Å) может быть обусловлено отклонением состава от стехиометрии. Темный контраст вдоль межфазной границы и внутри выделений указывает на наличие упругих деформаций, связанных с наличием высокой плотности дислокаций и кластеров вакансий. Остаточные напряжения обусловлены пластическим течением материала по механизмам скольжения и переползания дислокаций в процессе ГИПобработки деталей, что приводит к накоплению напряжений. При этом кластеры точечных дефектов преимущественно формируются вдоль основных кристаллографических направлений.

По данным обратных Фурье преобразований (ОФТ) решеток выделений α -Сг и NiAl матрицы с соответствующих зон на ПЭМ ВР изображении (рисунок 120г, д) установлено ориентационное соотношение [11 $\overline{1}$] $_{\beta$ -NiAl || [11 $\overline{1}$] $_{\alpha$ -Сг и {110} $_{\beta$ -NiAl || {110} $_{\alpha$ -Сг между фазами, т.е. они полностью когерентны. Рассчитанные параметры ячеек кристаллических решеток для NiAl и α -Сг по данным ОФТ изображений были увеличены на 2,8 – 2,9 % относительно табличных значений и составили a=2,970 Å и a=3,008 Å, соответственно. Значительное изменение параметра кристаллических решеток вблизи границы раздела фаз вызвано их искажением под действием упругих деформаций и твердорастворным упрочнением атомами легирующих элементов.

ПЭМ ВР изображение (рисунок 120e) структуры упрочняющей наночастицы гафния и переходного слоя α фазы, полученное вдоль оси зоны [010] (Hf), а также ОФТ их кристаллических решеток (рисунок 120ж, з) показывают отсутствие когерентности, что характерно, так как исследуемые фазы имеют разные сингонии (Cr – ОЦК, Hf – гексагональная) и сильно отличающиеся параметры решеток. Расчёт параметров решетки для Hf по ОФТ через межплоскостные расстояния с учетом индексов Миллера показал, что размеры элементарной ячейки сильно изменены и составляют: a=3,236 Å, c=4,720 Å. Параметр c элементарной ячейки был уменьшен на 6,5 % по сравнению с табличным (5,051 Å) для гафния. Уменьшение параметров решетки вызвано растворением атомами никеля и хрома в решетке гафния, размер которых существенно меньше атомов растворителя. Решетка переходного слоя α фазы также была сильно искажена, на что указывает увеличенный параметр a=2,997 Å против 2,885 Å для хрома. Вокруг частицы наблюдалось высокая плотность дефектов кристаллического строения, наведенных в процессе ГИП, так как приложенное давление и температуру сбрасывают постепенно.

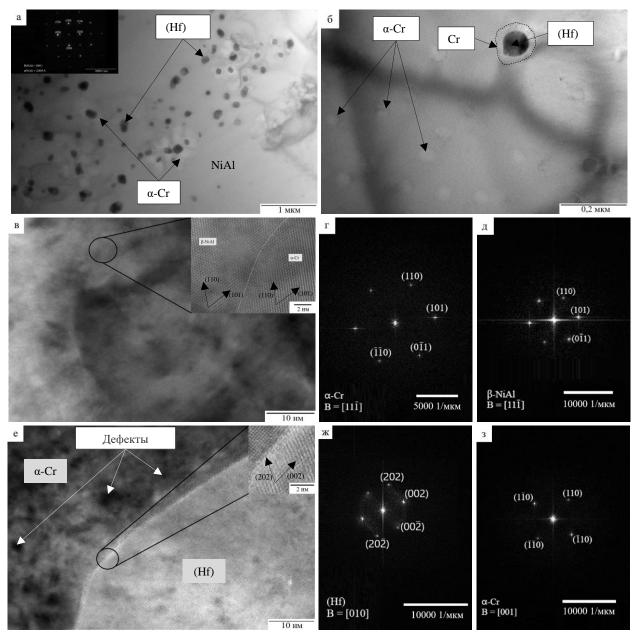


Рисунок 120 — Тонкая структура сплава CompoNiAl-M5-3 после СЛС + ГИП: ПЭМ изображение наночастиц (Hf) и α -Cr распределенных в NiAl [010] матрице (a, б); ПЭМ ВР изображения межфазной границы α -Cr / NiAl [11-1] (в) и соответствующие ОФТ решеток (г, д); ПЭМ ВР изображение межфазной границы NiAl / Hf (е) и ОФТ с Hf [010] и NiAl [001] (ж, з)

7.3.2 Термомеханическое поведение

Для определения температурно-силовых условий эксплуатации построенных СЛС- деталей из жаропрочного сплава была проведена оценка логарифмической скорости ползучести $\ln(\dot{\epsilon})$ на установившейся стадии в зависимости от температуры (T, K) испытаний при разных уровнях внешней нагрузки (рисунок 121). Представленные зависимости были получены путем линейной

аппроксимации экспериментальных данных о скорости ползучести степенным уравнением Аррениуса (формула 1).

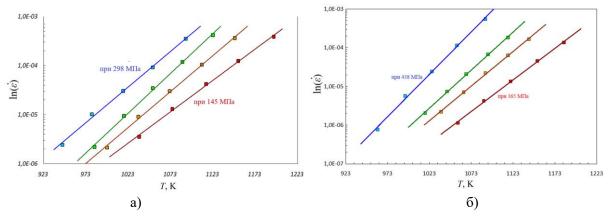


Рисунок 121 — Температурная зависимость $ln(\dot{\epsilon})$ для СЛС- образца сплава CompoNiAl-M5-3: (а) после старения при напряжении 298, 247, 196 и 145 МПа и (б) после ГИП при - 438, 315, 247 и 165 МПа

Характерное изменение угла наклона зависимостей " $\ln(\dot{\varepsilon}) - T$ " для СЛС- образцов после старения (рисунок 121а) и после ГИП (рисунок 121б) указывает на смену механизма пластической деформации в исследуемом интервале температур. С целью определения действующих механизмов пластического течения проводился расчет эффективного значения энергии активации ползучести (Q_c) и степенного показателя напряжений (n). Показатель Q_c оценивали через тангенс угла наклона линейной аппроксимации " $\ln(\dot{\varepsilon}) - T$ " (рисунок 121) для каждого исследуемого уровня сжимающих напряжений. Рассчитанные значения Q_c приведены в таблице 34.

Таблица 34 — Значения энергии активации высокотемпературной ползучести при разном уровне напряжений для исследуемых СЛС- образцов сплава CompoNiAl-M5-3

Постобработка					
Стар	оение	ГИП			
σ , ΜΠ a	$Q_{ m c}$, кДж/моль	σ, MΠa	$Q_{ m c}$, кДж/моль		
298	283	438	440		
247	317	315	428		
196	316	247	405		
145	310	165	391		
$\Delta oldsymbol{Q}_{\mathbf{c}}$:	307 ± 16	$\Delta oldsymbol{Q}_{ ext{c}}$:	416 ± 22		

Близкие значения Q_c для СЛС- образцов исследуемого сплава при всех уровнях сжимающих напряжений в пределах 150 -300 МПа - после старения и 165 - 438 МПа после НІР обработки, указывают на единый механизм накопления пластической деформации. Однако средние значения Q_c для образцов после различных условий постобработки (старение или ГИП) существенно

отличаются и составляют 307 ± 16 и 416 ± 22 МПа, соответственно. Это говорит о том, что постобработка СЛС- моделей роторной лопатки методом ГИП приводит к смене механизма вязкопластического течения и повышает сопротивление деформации ползучести

Расчет показателей n и Q_c для определения основных механизмов накопления пластической деформации и рабочей регрессионной модели ползучести исследуемых образцов, позволяющей предсказать рабочую температуру материала, приведен на рисунке 122.

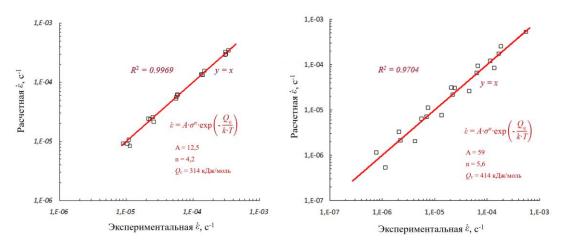


Рисунок 122 — Корреляция между расчетной и экспериментальной скоростями ползучести для определения A, n и Q_c из обобщенного уравнения деформации ползучести для СЛС образов после старения (a) и газостатической обработки (б)

Установлено, что максимальный уровень согласованности данных для образцов после старения достигается при A= 12,5 с $^{-1}$, n = 4,14, $Q_{\rm c}$ = 314 кДж/моль, т. е. ползучесть обусловлена двумя механизмами пластического течения: скольжением и переползанием дислокаций, действующими в равной степени. Напротив, ползучесть экспериментальных образцов из моделей лопатки, полученных по технологии СЛС + ГИП, вызвана переползанием дислокаций при... A = 59,0 с $^{-1}$, n = 5,60, $Q_{\rm c}$ = 414 кДж/моль. Смена механизма деформации, вероятно, вызвана структурными изменениями в сплаве, описанными выше. После старения при 1423 К сплав обладает характерной текстурой, а частицы гафния распределены внутри α -С α фазы, что минимизирует их вклад в упрочнение NiAl матрицы. Газостатическая постобработка СЛС- деталей способствовала реализации механизма дисперсионного упрочнения сплава когерентными выделениями α -С α размером 10-1500 нм. Упругая деформация кристаллической решетки высокодисперсных выделений α -С α , возрастающая по мере их диффузионного роста, препятствует скольжению дислокаций, и при напряжениях ниже критического напряжения сдвига или Орована дислокации должны преодолевать препятствия по механизму переползания. Реализация подъем дислокаций над

упрочняющими выделениями приводит к увеличению длины дислокационной линии и, следовательно, энергии упругой деформации, замедляющей ползучесть [12]. Кроме того, в результате растворения первичной $Cr(Co)_e$ фазы некоторые наночастицы Hf перестают быть изолированы от NiAl матрицы и образуют фазу Гейслера. Это дополнительно способствует увеличению их вклада в общее упрочнение сплава.

Используя уравнение ползучести (1) и определенные значения показателей n, A и Q_c были определены предельно допустимые температурно-силовые условия воздействия, применение которых вызывает пластическое течение при $\dot{\varepsilon}=10^{-3}-10^{-7}~{\rm c}^{-1}$, и построены карты распределения достигаемых скоростей ползучести на установившейся стадии, представленные на Рисунке 123. Показано, что газостатическая постобработка СЛС-моделей лопатки способствует значительному росту жаропрочности. Например, при температуре предполагаемой эксплуатации, равной 1123 К, для достижения $\dot{\varepsilon} \leq 10^{-5}~{\rm c}^{-1}$ уровень критического напряжения, действующего на образцы после ГИП, должен быть эквивалентен ~160 МПа. Напротив, для образцов после старения при 1423 К этот же показатель составляет ~108 МПа. Таким образом, жаропрочность моделей теплонагруженной детали (лопатки) удалось повысить на 55-66 К.

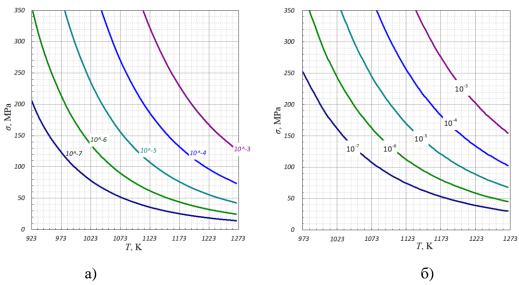


Рисунок 123 — Влияние приложенного напряжения (σ) и температуры испытания на скорость установившейся ползучести для моделей лопатки из сплава CompoNiAl-M5-3 после старения (а) и ГИП (б)

Температурные зависимости модуля Юнга и условного предела текучести для СЛС-образцов из сплава CompoNiAl-M5-3 после старение и ГИП, полученные при испытаниях на осадку в интервале 873-1373 К, показаны на рисунке 124. На рисунке 124(б) соответствующие зависимости приведены в сравнении с образцами, полученными с помощью ГИП сфероидизированного порошка в формообразующей оснастке. Показано, что наибольшим сопротивлением упругой деформации в

интервале 873-1373 К обладают образцы, полученные по технологии СЛС + ГИП (рисунок 124а). Причиной является более низкий уровень остаточной пористости. По уровню сопротивления пластической деформации (рисунок 1246) в исследуемом диапазоне температур образцы СЛС + старение сопоставимы с беспористым материалом, полученным методом ГИП при использовании аналогичных сферических порошков. Однако наибольшее сопротивление сжимающим напряжениям в интервале 873-1250 К показали СЛС- образцы после ГИП обработки. Например, при температуре 973 К условный предел текучести сплава после СЛС + ГИП составил 758 МПа, что заметно выше, чем 520-527 МПа для образцов, полученных методом ГИП. С ростом температуры разница в соответствующих значениях уменьшается и при 1373 К составляет 11-52 МПа.

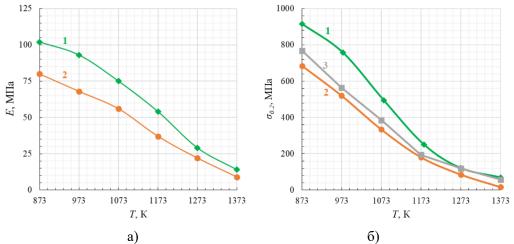


Рисунок 124 — Температурные зависимости модуля Юнга (а) и предела текучести (б) при осадке со скоростью деформации порядка 0,002 с⁻¹ для образцов сплава CompoNiAl-M5-3, полученных по технологиям: СЛС + ГИП (кривая 1), СЛС + старение (кривая 2) и ГИП (кривая 3)

Существенная разница значений $\sigma_{0.2}$ при температуре около 1200 К обусловлена различием среднего размера зерна. По приведенным выше результатам средний размер зерна NiAl в СЛС- образцах после ГИП составлял ~350 мкм, тогда как для образцов, полученных методом ГИП и СЛС + старение, менее 15 мкм. Увеличение на порядок размера зерна NiAl способствовало замедлению диффузионной ползучести Кобла, которая вносит тем больший вклад в пластическое течение, чем ниже температура и меньше размер зерен [12]. При температуре выше 1073 К интенсивность разупрочнения сплава замедляется, и при 1373 К предел текучести образцов становится сопоставимым, и приближается к минимальному значению. Это связано с тем, что при температуре более 1073 К происходит растворение дисперсионных когерентных выделений α -Сг в NiAl матрице, оказывающих наибольший вклад в упрочнение сплава. С учетом расчетных значений показателей Q_c , n и A, используя уравнение ползучести (1), были построены зависимости предельно допустимых температур [°С], обеспечивающих условную

работоспособность деталей в течение 100~000 часов до момента накопления пластической деформации не более 1~% при $\dot{\varepsilon}=10^{-4}~{\rm c}^{-1}$ в интервале напряжений $100-350~{\rm M}\Pi{\rm a}$ (рисунок 125). Данные зависимости отражают сопротивление деформации материала и позволяют оценить возможные температурно-силовые условия эксплуатации теплонагруженных деталей. Установлено, что при одинаковом уровне сжимающих напряжений (например, $200~{\rm M}\Pi{\rm a}$) предельно допустимое значение температуры эксплуатации сплава после СЛС + ГИП при заданных граничных условиях на $80-85~{\rm cm}$ превышает тот же показатель для образцов, полученных по технологиям СЛС + старение и ГИП в формообразующей оснастке.

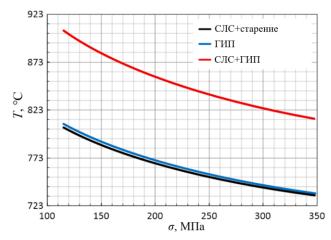


Рисунок 125 — Зависимости предельно допустимых температурно-силовых условий эксплуатации деталей из сплава CompoNiAl-M5-3 в течение 100 000 часов при накоплении пластической деформации не более 1 %

Таким образом, результаты термомеханических испытаний и проведенных расчетов показали, что ГИП- обработка моделей роторной лопатки турбины, полученных с помощью лазерного синтеза на подложке из сфероидизированного порошка жаропрочного иерархически-структурированного сплава CompoNiAl-M5-3, позволяет повысить их высокотемпературную прочность и является обязательной технологической операцией.

В АО «Композит» (г. Королев) проведены испытания моделей роторной лопатки турбины высокого давления из сплава СотроNiAl-M5-3, изготовленных методом СЛС, на соответствие геометрических размеров, механических и теплофизических свойств, остаточной пористости. В результате испытаний установлено, что макетные образцы роторной лопатки по геометрическим размерам полностью соответствуют исходной 3D- модели и не содержат критических внутренних дефектов в виде трещин и несплавлений. По совокупности механических и физических свойств разработанный материал рекомендован для изготовления теплонагруженных изделий, в том числе сопловых лопаток двигательных установок, камер сгорания и других изделий ракетно-космической техники. По результатам испытаний составлен Акт в Приложение Ж.

7.4 Выводы по главе

- 1. Установлены оптимальные технологические режимы лазерного синтеза применительно к сферическому порошку дисперсностью 20-45 мкм из жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 с иерархической структурой, обеспечивающие воспроизводимое построение моделей роторной лопатки турбины высокого давления с уровнем остаточной пористости 0.94 ± 0.30 %, отсутствием микротрещин и шероховатостью поверхности по Rа порядка 7 мкм.
- 2. Получена трехмерная МКТ-визуализация модели лопатки с распределением внутренних дефектов. Показано, что поры преимущественно распределены в приповерхностном слое, что обусловлено технологическими особенностями построения контура детали.
- 3. ПЭМ ВР исследования кристаллической структуры сплава CompoNiAl-M5-3 после СЛС с последующей газостатической обработкой подтвердили формирование внутри зерен NiAl матрицы когерентных выделений избыточной α-Cr фазы размером 0,02-1,5 мкм, наночастиц (Hf) и Ni₂AlHf, повышающих сопротивление высокотемпературной ползучести.
- 4. Методами СЭМ и ПЭМ установлено, что морфология когерентных выделений α-Cr ориентированных вдоль NiAl <011> в исследуемом сплаве является размерным фактором, зависящим от энергии когерентной деформации их кристаллических решеток.
- 5. Получены экспериментально-расчетные зависимости предельно допустимых температурносиловых условий эксплуатации деталей из сплава CompoNiAl-M5-3 в течение 100 000 часов при накоплении пластической деформации не более 1 %. Постобработка СЛС- деталей с помощью ГИП способствует уменьшению пористости до 0.25 ± 0.08 % и приводит к увеличению рабочей температуры на 80-85 °C в результате устранения кристаллографической текстуры роста зерен, гомогенизации сплава и выделения частиц избыточной фазы, что сопровождается увеличением эффективной энергии активации ползучести и сменой доминирующего механизма накопления пластической деформации в состаренном материале на переползание дислокаций над выделениями.
- 6. На примере сплава CompoNiAl-M5-3 показана перспектива применения технологии СЛС для промышленного освоения жаропрочных интерметаллических сплавов, представляющих повышенный интерес для различных теплонагруженных элементов турбинных установок.
- 7. Макетные образцы роторной лопатки турбины успешно прошли испытания в АО «Композит» (г. Королев) на соответствие механическим и физическим свойствам. По результатам испытаний был составлен Акт (Приложении Ж), а материал рекомендован для изготовления теплонагруженных изделий, в том числе сопловых лопаток двигательных установок, камер сгорания и других изделий ракетно-космической техники.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

- 1. С помощью технологии ПЦР электродов в стальной оболочке получены однородные по структуре порошки дисперсностью до 180 мкм из сплава на основе моноалюминида никеля состава CompoNiAl-M5-3 и композиционные состава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅. Порошки характеризуются отсутствием сателлитов и газовых пор, содержанием кислорода и азота 0,0074 и 0,00061 масс. %, соответственно.
- 2. Из композиционного сферического порошка состава $Ni_{27}Fe_{26}Al_{32}Cr_{10}Co_5$ по технологии ГИП с последующей термообработкой получен новый сплав дисперсионно-твердеющего типа. За счет уменьшения размера когерентных выделений α -фазы, увеличения их объемной доли и образования вдоль границ зерен частиц σ -FeCr термообработка позволила увеличить сопротивление пластическому течению при 973 К более, чем на 100 МПа.
- 3. Обоснована доминантная роль механизма локального подъема дислокаций над когерентными выделениями α-Fe(Cr) при деформации ползучести сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ в интервале 773 1200 К. Согласно оценкам, рабочая температура сплава ограничена 700 °C, что на 100-200 °C выше, чем для жаропрочных мартенситных сталей с 9-12 % Cr. По результатам термомеханических испытаний полученный сплав может рассматриваться в качестве перспективного для ответственных деталей паровых турбинных установок.
- 4. Оптимизированы параметры процесса СЛС трехмерных объектов при использовании крупнозернистого композиционного порошка сплава Ni₂₇Fe₂₆Al₃₂Cr₁₀Co₅ с уровнем остаточной пористости 0,02 0,08 % при отсутствии микротрещин и дефектов плавления.
- 5. Установлено, что сплав CompoNiAl-M5-3 обладает иерархической структурой: 1й уровень образуют зерна NiAl размером менее 40 мкм с некогерентными микронными частицами α-Cr вдоль межзеренных границ; 2й упрочняющие субмикронные частицы α-Cr, Hf и Ni₂AlHf внутри зерен NiAl; 3й субзерна с когерентными нановыделениями α-Cr диаметром менее 45 нм.
- 6. Обнаружены два механизма образования наночастиц α-Cr внутри зерен NiAl: (1) спинодальный распад пересыщенного твердого раствора при 250-450 °C, приводящий к сегрегации зон Гинье-Престона и их последующему преобразованию в α-Cr наночастицы размером 25-170 нм; (2) гетерогенное зародышеобразование и рост нанокристаллитов α-Cr длинной 7 40 нм на призматических дислокационных петлях в интервале 750 850 °C.
- 7. Увеличение пластичности и прочности до значений $\varepsilon = 14,7 \pm 1~\%$ и $\sigma_{\rm B} = 2420 \pm 96~{\rm M}\Pi a$ в случае ГИП- образцов CompoNiAl-M5-3 из центробежно-распыленных порошков по сравнению с литым состоянием ($\sigma_{\rm B} = 1720 \pm 96~{\rm M}\Pi a$, $\varepsilon \approx 8~\%$) по причине уменьшения на порядок размера зерен

и образования наноразмерных выделений α -Cr в матрице и фазы Гейслера Ni₂AlHf вдоль межзеренных границ.

- 8. Изучены термомеханические свойства сплава CompoNiAl-M5-3 в интервале температур $600-925\,^{\circ}\mathrm{C}$, при напряжениях 150, 200, 250 и 300 МПа, в результате чего установлена область применения сплава, ограничиваемая температурой 890 °C.
- 9. Разработана комбинированная технология получения узкофракционных сферических микропорошков сплава CompoNiAl-M5-3, включающая МА СВС из элементов с получением пористых спеков, их переработку в порошок и последующую плазменную сфероидизацию. Использование данных порошков в технологии ГИП позволило повысить рабочую температуру до 940 °C в результате измельчения структуры и образования вдоль межзеренных границ термическистабильных наночастиц фазы Гейслера состава Ni₂AlHf.
- 10. Установлены оптимальные технологические режимы СЛС применительно к сферическому микропорошку фракции 20-45 мкм из жаропрочного сплава СотроNiAl-M5-3, обеспечивающие воспроизводимое построение моделей роторной лопатки турбины высокого давления с уровнем остаточной пористости 0.94 ± 0.30 % и отсутствием микротрещин. Постобработка СЛС- деталей с помощью ГИП способствует увеличению рабочей температуры на 80-85 °C в результате устранения кристаллографической текстуры роста зерен, гомогенизации сплава и выделения частиц избыточной фазы, что сопровождается увеличением эффективной энергии активации ползучести и сменой доминирующего механизма накопления пластической деформации в состаренном материале на переползание дислокаций над выделениями.
- 11. В АО «Композит» (г. Королев) проведены испытания моделей роторной лопатки турбины высокого давления из сплава СотроNiAl-M5-3, изготовленных методом СЛС, на соответствие геометрических размеров, механических и теплофизических свойств, остаточной пористости. В результате испытаний установлено, что макетные образцы роторной лопатки по геометрическим размерам полностью соответствуют исходной 3D- модели и не содержат критических внутренних дефектов в виде трещин и несплавлений. Учитывая общий уровень механических характеристик в сочетании с улучшенными физическими свойствами и пониженной плотностью, разработанный материал может быть рекомендован для изготовления теплонагруженных изделий, в том числе сопловых лопаток двигательных установок, камер сгорания и других изделий ракетно-космической техники. По результатам испытаний составлен Акт (Приложение Ж).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Pelleg J. Basic Compounds for Superalloys: Mechanical Properties / J. Pelleg. Elsevier Inc., 2018 624 p.
- 2. Bochenek K. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications / K. Bochenek, M. Basista // Progress in Aerospace Sciences. 2015. № 79. P. 136–146.
- 3. Shang Z. Investigations on the microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy / Z. Shang [e.a.] // Intermetallics. 2015. № 57. P. 25–33.
- 4. Wu S. Effects of Ni vacancy, Ni antisite, Cr and Pt on the third-order elastic constants and mechanical properties of NiAl / S. Wu [e.a.] // Intermetallics. 2014. № 55. P. 108–117.
- 5. Noebe R.D. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl / R.D. Noebe [e.a.] // International Materials Reviews. 2012. № 38 (4). P. 193-232.
- 6. Wang L. Microstructure evolution and enhancement of fracture toughness of NiAl-Cr(Mo)-(Hf,Dy) alloy with a small addition of Fe during heat treatment / L. Wang [e.a.] // Scripta Materialia. 2014. $N_{\odot} 89. P. 1-4.$
- 7. Sheng L. Y. Improvement of compressive strength and ductility in NiAl-Cr(Nb)/Dy alloy by rapid solidification and HIP treatment / L. Y. Sheng [e.a.] // Intermetallics. 2012. № 27. P. 14–20
- 8. Geist D. Sessile dislocations by reactions in NiAl severely deformed at room temperature / D. Geist [и др.]. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. № 621. P. 371–377.
- 9. Miracle D.B. NiAl and its Alloys / D.B. Miracle, R. Darolia. // Acta Metallurgica et Materialia. 1993. № 41. P. 649–684.
- 10. Adrian P. M. Introduction to Aerospace Materials: Creep of aerospace materials / P. M. Adrian. Elsevier Inc., 2012. P. 521-533.
- 11. Zhang J. Sh. High Temperature Deformation and Fracture of Materials: Creep Behavior of Materials / J.-Sh. Zhang. Elsevier Inc., 2010. P. 3-13.
- 12. Kassner M.E. Fundamentals of Creep in Metals and Alloys (Third Edition) / M.E. Kassner. Butterworth-Heinemann, 2015. 356 p.
- 13. Froes F., Ordered intermetallics Physical metallurgy and mechanical behavior / F. Froes. Springer Netherlands, 1993. 213 p.
- 14. Li H. T. Composition dependence of the precipitation behavior in NiAl-Cr(Mo)-(Ti,Hf) near eutectic alloys / H. T. Li [e.a.] // Materials Science and Engineering A. 2007. Vol. 452–453. P. 763–772.

- 15. Tian Li H. Simultaneous improvement of strength and ductility in NiAl-Cr(Mo)-Hf near eutectic alloy by small amount of Ti alloying addition / H. tian Li [e.a.] // Materials Letters. -2008. N = 62. P. 61–64.
- 16. Dey G.K. Physical metallurgy of nickel aluminides / G.K. Dey. // Sadhana Academy Proceedings in Engineering Sciences. 2003. № 28 P. 247–262.
- 17. Sheng L.Y. Optimization of the Microstructure and Mechanical Properties of a Laves Phase-Strengthened Hypoeutectic NiAl/Cr(Mo,W) Alloy by Suction Casting / L.Y. Sheng [e.a.] // Strength Materials. $-2018. N_{\odot} 50. P. 504-514.$
- 18. Sheng L. Microstructure and mechanical properties of Laves phase strengthening NiAl base composite fabricated by rapid solidification / L. Sheng [e.a.] // Acta Metallurgica Sinica. − 2013. − № 49. P. 1318–1324.
- 19. Arzt E. High temperature creep behavior of oxide dispersion strengthened NiAl intermetallics / E. Arzt, P. Grahle // Acta Materialia. − 1998. − № 46. − P. 2717–2727.
- 20. Raj S. V. Tensile creep fracture of polycrystalline near-stoichiometric NiAl / S. V. Raj // Materials Science and Engineering A. − 2004. − № 381 − P. 154–164.
- 21. Satyanarayana D. V. Steady state creep behavior of NiAl hardened austenitic steel / D.V. Satyanarayana [e.a.] // Materials Science and Engineering A. 2002. № 1–2 (323). P. 119–128.
- 22. Wang Y. L. The effects of iron on the creep properties of NiAl / Y.L. Wang [e.a.] // Intermetallics. $-2006. N_{\odot} 7 (14). P. 800-810.$
- 23. 1. Sun Z. New design aspects of creep-resistant NiAl-strengthened ferritic alloys / Z. Sun [e.a.] // Scripta Materialia. $-2013. N_{\odot} 6$ (68). -P. 384-388.
- 24. Peng J. Experimental Investigation and CALPHAD Assessment of the Eutectic Trough in the System NiAl-Cr-Mo / J. Peng [e.a.] // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. $-2016. N_{\odot} 5$ (37). P. 592–600.
- 25. Yu D. Phase-specific deformation behavior of a relatively tough NiAl-Cr(Mo) lamellar composite / D. Yu [e.a.] // Scripta Materialia. 2014. Vole. 84–85. P. 59–62.
- 26. Sheng L.Y. Microstructure evolution and mechanical properties improvement of NiAl-Cr(Mo)-Hf eutectic alloy during suction casting and subsequent HIP treatment / L.Y. Sheng [e.a.] // Intermetallics. -2009. N 17. P. 1115-1119.
- 27. Wang L. Effect of withdrawal rate on the microstructure and room temperature mechanical properties of directionally solidified NiAl–Cr(Mo)–(Hf, Dy)–4Fe alloy / L. Wang, J. Shen // Journal of Alloys and Compounds. $-2016. N_{\odot} 663. P.187–195.$
 - 28. Suryanarayana C. Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying / C. Suryanarayana //

- Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. P. S229–S234.
- 29. Song J. Long term stability and mechanical properties of Al_2O_3 -NiAl composites reinforced with partially fragmented long fibers / J. Song [e.a.] // Materials Science and Engineering A. 2011. N_2 25–26 (528). P. 7790–7800.
- 30. Sheng L.Y. Microstructure and mechanical properties of NiAl–Cr(Mo)/Nb eutectic alloy prepared by injection-casting / L.Y. Sheng [e.a.] // Materials and Design. 2009. № 30. P. 964–969.
- 31. Suryanarayana C. Mechanically alloyed nanocomposites / C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli // Progress in Materials Science. − 2013. − № 58. − P. 383–502.
- 32. Glezer A.M. Melt-quenched nanocrystals / A.M. Glezer, I.E. Permyakova. CRC Press, 2013 369 p.
- 33. Liu E. Study on preparation and mechanical property of nanocrystalline NiAl intermetallic / E. Liu [e.a.] // Materials and Design. − 2014. − № 53. − P. 596–601.
- 34. Mohammad B. R. Processing behavior of nanocrystalline NiAl during milling, sintering and mechanical loading and interpretation of its intergranular fracture / B. R. Mohammad, Jia. Dechang // Engineering Fracture Mechanics. -2014. -No 132 P. 136-146.
- 35. Krasnowski M. Nanocrystalline NiAl intermetallic alloy with high hardness produced by mechanical alloying and hot-pressing consolidation / M. Krasnowski [e.a.] // Advanced Powder Technologies. -2019. N = 30. P.1312-1318.
- 36. Xu G.H. The synthesis and characterization of ultrafine grain NiAl intermetallic / G.H. Xu [e.a.] // Advanced Powder Technology. $-2012. N_{\odot} 23. P. 366-371$
- 37. Chen T. Synthesis and characterization of mechanically alloyed and shock-consolidated nanocrystalline NiAl intermetallic / T. Chen [e.a.] // Acta Materialia. -1999. No. 47 P. 2567-2579.
- 38. Volpp T. Grain size determination and limits to Hall-Petch behavior in nanocrystalline NiAl powders / T. Volpp [e.a.] // Nanostructured Materials. 1997. № 8. P. 855–865.
- 39. Guo J.T. High temperature structural intermetallics and their strengthening-softening mechanisms / J.T. Guo [e.a.] // Journal Nonferrous Metals. − 2011. − № 21. − P. 1-34
- 40. Zhao H.L. High work-hardening effect of the pure NiAl intermetallic compound fabricated by the combustion synthesis and hot-pressing technique / H.L. Zhao [e.a.] // Materials Letters. $-2011. N_{\odot} 65 P. 2604-2606$.
- 41. Zhao H.L. Effect of different strain rates on compression property and work-hardening behavior for the NiAl-matrix composite with 1.7wt.% NbB 2 and Nb xC / H.L. Zhao [e.a.] // Materials Science and Engineering A. -2012. N 9 534 P. 22 25.
 - 42. Hu X.L. Effect of O impurity on structure and mechanical properties of NiAl intermetallics: A

- first-principles study / X.L. Hu [e.a.] // Intermetallics. 2009. № 17. P. 358–364.
- 43. Lasalmonie A. Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine engines? / A. Lasalmonie // Intermetallics. − 2006. − № 14. − P. 1123−1129.
- 44. Sheng L.Y. Mechanical behaviors of NiAl-Cr(Mo)-based near eutectic alloy with Ti, Hf, Nb and W additions / L.Y. Sheng // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. − 2010. − № 20. − P. 212-216.
- 45. Поварова К.Б. Физико-химические закономерности взаимодействия алюминидов никеля с легирующими элементами. II. Взаимодействие алюминидов никеля с легирующими элементами и/или фазами внедрения / К.Б. Поварова [и др.] // Металлы. 2007. № 5 С. 43-50.
- 46. Поварова К.Б. Физико-химические подходы к разработке сплавов на основе NiAl для высокотемпературной службы / К.Б. Поварова [и др.] // Металлы. 2011. № 2. С. 48-62.
- 47. Frommeyer G. Elastic properties of B2-ordered NiAl and NiAl-X (Cr, Mo, W) alloys / G. Frommeyer [e.a.] // Intermetallics. -2010. N = 18. P. 299-305.
- 48. Hu H. Site preference and brittle–ductile transition mechanism of B2-NiAl with ternary elements additions form first-principles calculations / H. Hu [e.a.] // Physica B: Condensed Matter. − 2020. − № 576 − P. 411703.
- 49. Cao Y. First-principles study of NiAl alloyed with Co / Y. Cao [e.a.] // Computational Materials Science. − 2016. − № 111. − P. 34–40.
- 50. Lazar P. Ductility and magnetism: An ab-initio study of NiAl-Fe and NiAl-Mn alloys / P. Lazar, R. Podloucky // Intermetallics. 2009. № 17. P. 675–679.
- 51. Lazar P. Ab initio study of the mechanical properties of NiAl microalloyed by X=Cr, Mo, Ti, Ga / P. Lazar, R. Podloucky // Physical Review B: Condensed Matter. − 2006. − № 73. − P. 104114.
- 52. Colín J. Effect of Cu additions over the lattice parameter and hardness of the NiAl intermetallic compound / J. Colín [e.a.] // J. Alloys Compd. 2010. № 489. P. 26–29.
- 53. Noebe R.D. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl / R.D. Noebe [e.a.] // International Materials Reviews. − 2012. − № 38. − P. 193-232.
- 54. Chen T.H. Mechanical behavior and fracture properties of NiAl intermetallic alloy with different copper contents / T.H. Chen, J.H. Wu // Applied Sciences. 2016. № 6. P. 1-9.
- 55. Sheng L.Y. Microstructure and compressive properties of NiAl-Cr(Mo)-Dy near eutectic alloy prepared by suction casting / L.Y. Sheng [e.a.] // Materials Science and Technology. $-2010. \text{N}_{\text{\tiny 2}} 2. \text{P}$. 164-168.
- 56. Guo H. Effect of Sm, Gd, Yb, Sc and Nd as reactive elements on oxidation behaviour of β-NiAl at 1200°C / H. Guo [e.a.] // Corrosion Science. 2014. № 78. P. 369–377.

- 57. Cho K. Improvement of room and high temperature tensile properties of NiAl-strengthened ferritic heat-resistant steels through Mo addition / K. Cho [e.a.] // Materials Science and Engineering A. $2018. \frac{N_0}{2}$ 728. P. 239–250.
- 58. Shang Z. Investigations on the solidification microstructures and room temperature compression properties of Nb-doped NiAl-32Cr-6Mo hypereutectic alloy / Z. Shang [e.a.] // Materials Science and Engineering A. -2018. N 9 9 9 8 9 -
- 59. Wang L. Microstructures and compressive properties of NiAl-Cr(Mo) and NiAl-Cr eutectic alloys with different Fe contents / L. Wang [e.a.] // Materials Science and Engineering A. 2019. № 744. P. 593–603.
- 60. Sheng L., W. Zhang, J. Guo, H. Ye, Microstructure and mechanical properties of Hf and Ho doped NiAl-Cr(Mo) near eutectic alloy prepared by suction casting / L. Sheng [e.a.] // Materials Characterization. − 2009. − № 11 (60). − P. 1311–1316.
- 61. Guo J. Wear properties of NiAl based materials / J. Guo [e.a.]. // Progress in Natural Science: Materials International. 2012. № 5 (22). P. 414–425.
- 62. Sheng L. Y. Microstructure and room temperature mechanical properties of NiAl-Cr(Mo)-(Hf, Dy) hypoeutectic alloy prepared by injection casting / L. Y. Sheng [e.a.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). -2013. N = 4(23). P. 983-990.
- 63. Tang L. Mechanical behaviors of NiAl-Cr(Mo)-based near eutectic alloy with Ti, Hf, Nb and W additions / L. Tang [e.a.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). − 2010. − № 2 (20). − P. 212–216.
- 64. Wang L. Stability of lamellar structure of directionally solidified NiAl-28Cr-6Mo eutectic alloy at different withdrawal rates and temperatures / L. Wang [e.a.] // Intermetallics. $-2018. N_{\odot} 94. 83-91.$
- 65. Cui C.Y. Precipitation behavior of Heusler phase (Ni₂AlHf) in multiphase NiAl alloy / C.Y. Cui [e.a.] // Journal of Materials Science. − 2006. − № 41ю − P. 2981–2987.
- 66. Hu L. Investigation into microstructure and mechanical properties of NiAl-Mo composites produced by directional solidification / L. Hu [e.a.] // Materials Science and Engineering A. -2012. $-N_{\odot}$ 539 P. 211–222.
- 67. Li F. A novel dual-amorphous-phased bulk metallic glass with soft magnetic properties / F. Li [e.a.] // Material Letter. − 2005. − № 59. − P. 1453–1457.
- 68. Sheng L. Microstructure, precipitates and compressive properties of various holmium doped NiAl/Cr(Mo,Hf) eutectic alloys / L. Sheng [e.a.] // Materials and Design. − 2011. − № 32. − P. 4810–4817.
- 69. Sheng L. Effects of HIP and heat treatment on microstructure and compressive properties of rapidly solidified NiAl-Cr(Mo)-Hf eutectic alloy / L. Sheng [e.a.] // Acta Metallurgica Sinica. 2009. –

- № 45(9). P. 1025-1029.
- 70. Sheng L.Y. Microstructure evolution and elevated temperature compressive properties of a rapidly solidified NiAl-Cr(Nb)/Dy alloy / L.Y. Sheng [e.a.] // Materials and Design. − 2009. − № 30. − P. 2752–2755.
- 71. Shenga L.Y. The effect of strong magnetic field treatment on microstructure and room temperature compressive properties of NiAl–Cr(Mo)–Hf eutectic alloy / L.Y. Shenga [e.a.] // Materials Science and Engineering A. 2009. № 500. P. 238–243
- 72. Cao Y. First-principles study of NiAl alloyed with Co / Y. Cao [e.a.] // Computational Materials Science. − 2016. − № 111. − P. 34–40.
- 73. Li H. Site preferences and effects of X (X = Mn, Fe, Co, Cu) on the properties of NiAl: A first-principles study / H. Li [e.a.] // Modern Physics Letters B. -2016. No 30 P. 1650133.
- 74. Поварова К.Б. Структура и свойства (β + γ)-сплавов системы Ni-Al-Co / К.Б. Поварова [и др.] // Металлы. −1994. № 3 С. 77-88.
- 75. Chen L. The microstructure and compressive properties in NiAl(Co) alloys by HPXD technique / L. Chen, Y. Han // Materials Science and Engineering A. 2002. Vol. 329–331. P. 725–728.
- 76. Duman N. Microalloying effects on the microstructure and kinetics of nanoscale precipitation in Ni-Al-Fe alloy / N. Duman [e.a.] // Intermetallics. − 2012. − № 23. − P. 217–227.
- 77. Wang L. Microstructure evolution and room temperature fracture toughness of as-cast and directionally solidified novel NiAl-Cr(Fe) alloy / L. Wang [e.a.] // Intermetallics. − 2017. − № 84. − P. 11–19.
- 78. Xie C. Y. Mechanical behavior and shape memory effect of an aged NiAl–Fe alloy / C. Y. Xie, J. S. Wu // Materials and Design. 2000. № 21. P. 529–532.
- 79. Duman N. Microstructural and magnetic characterization of iron precipitation in Ni-Fe-Al alloys / N. Duman [e.a.] // Materials Characterization. − 2011. − № 62. − P. 606–614.
- 80. Tsau C. H. Microstructures and mechanical behaviors of Ni-A1-Fe intermetallic compounds / C. H. Tsau [e.a.] // Materials Science and Engineering A. − 1992. − № 152. − P. 264-268
- 81. Povarova K.B. Antonova Physicochemical Approaches to Designing NiAl-Based Alloys for High-Temperature Operation Russian Metallurgy / K.B. Povarova [e.a] // Metally. − 2011. − № 3. − P. 209–220.
- 82. Liu C.T. Ordered intermetallic alloys: An assessment / C.T. Liu [e.a.] // Intermetallics. − 1997. − № 5. − P. 579–596.
- 83. Guo J. T. Effects of rare earth elements on the microstructure and mechanical properties of NiAlbased eutectic alloy / J. T. Guo [e.a.] // Intermetallics. -2007. N = 15. P.727-733.

- 84. Kovalev A.I. Effect of alloying on electronic structure, strength and ductility characteristics of nickel aluminide / A.I. Kovalev [e.a.] // Surface Science. 2003. Vol. 532–535. P. 35–40.
- 85. Bei H. A Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl-Mo eutectic alloy / H. Bei, E.P. George // Acta Materialia. − 2005. − № 53. − P. 69–77.
- 86. Zhang J.F. Microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-Mo eutectic in situ composites / J.F. Zhang [e.a.] // Intermetallics. − 2012. − № 21. − P. 18–25.
- 87. Sheng Y. Microstructure evolution and mechanical properties' improvement of NiAl–Cr(Mo)–Hf eutectic alloy during suction casting and subsequent HIP treatment / Y. Sheng [e.a.] // Intermetallics. − 2009. − № 17. − P. 1115–1119
- 88. Liang Y. High temperature compressive properties and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl-based eutectic alloy / Y. Liang [e.a.] // Materials and Design. -2009. No 30. P. 2181-2185.
- 89. Demirtas H. Effect of alloying elements on the microstructural and mechanical properties of NiAl-Cr(Mo) eutectic alloy / H.Demirtas, A. Gungor // Scientific Proceedings XII International Congress «Machines, Technologies, Materials». $-2015. N_{\odot} 2. P. 4-8$.
- 90. Zaitsev A.A. Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1: Room temperature investigations / A.A. Zaitsev [e.a.] // Materials Science and Engineering A. − 2017. − № 690. − P. 463–472.
- 91. Zaitsev A.A. Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting followed by vacuum induction remelting. Part 2–Evolution of the structure and mechanical behavior at high temperature A.A. Zaitsev [e.a.] // Materials Science and Engineering A. − 2017. − № 690. − P. 473–481.
- 92. Lucacci G. Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants: Steels and alloys for turbine blades in ultra-supercritical power plants / G. Lucacci. Elsevier Inc., 2017 P. 175–196.
- 93. Rodríguez J.A. Fatigue of steam turbine blades at resonance conditions / J.A. Rodríguez [e.a.] // Engineering Failure Analysis. 2019. № 104. P. 39-46.
- 94. Zhang J.-Sh. High Temperature Deformation and Fracture of Materials: Creep of Second Phase Particles Strengthened Materials / J.-Sh. Zhang. Elsevier Inc., 2010 P. 3-13.
- 95. Baik S. I. Increasing the creep resistance of Fe-Ni-Al-Cr superalloys via Ti additions by optimizing the B2/L21 ratio in composite nano-precipitates / S. I. Baik // Acta Materialia. $-2018. N_{\odot} 157 P. 142-154$.
 - 96. Sakthivel T. An assessment of creep deformation and rupture behavior of 9Cr-1.8W-0.5Mo-VNb

- (ASME grade 92) steel / T. Sakthivel [e.a.] // Materials Science and Engineering A. 2015. № 640. P. 61–71.
- 97. Shrestha T. Creep deformation mechanisms in modified 9Cr-1Mo steel / T. Shrestha [e.a.] // Journal of Nuclear Materials. − 2012. − № 423. − P. 110–119.
- 98. Vo N.Q. Creep properties and microstructure of a precipitation-strengthened ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloy / N.Q. Vo [e.a.] // Acta Materialia. 2014. № 71. P. 89–99.
- 99. Nie J.F. Physical Metallurgy: Physical Metallurgy of Light Alloys / J.F. Nie. Elsevier Inc., 2014. P. 2009–2156.
- 100. Sun L. A novel ultra-high strength maraging steel with balanced ductility and creep resistance achieved by nanoscale β -NiAl and Laves phase precipitates / L. Sun [e.a.] // Acta Materialia. 2018. N_{\odot} 149 P. 285–301.
- 101. Abe F. Development of creep-resistant steels and alloys for use in power plants / F. Abe. Elsevier Inc., 2014. P. 250–293.
- 102. Smallman R.E. Modern Physical Metallurgy: Eighth Edition / R.E. Smallman, A.H.W. Ngan. Elsevier Inc., 2013. 720 p.
- 103. Xu S. Sequential obstacle interactions with dislocations in a planar array / S. Xu [e.a.] Acta Materialia. -2019. -No 174. -P. 160-172.
- 104. Wusatowska-Sarnek A.M. Coherency strains influence on martensitic transformation of γ-Fe particles in compressed Cu-Fe alloy single crystals / A.M. Wusatowska-Sarnek [e.a.] // Journal Materials Science. 1999. № 34 (22). P. 5477–548
- 105. Xiang Y. Level set simulations of dislocation particle bypass mechanisms / Y. Xiang [e.a.] // Acta Materialia. − 2004. − № 52 (7). − P. 1745-1760
- 106. Hatano T. Dynamics of a dislocation bypassing an impenetrable precipitate: the Hirsch mechanism revisited / T. Hatano [e.a.] // Physical Review B. − 2006. − № 74 (2). − P. 020-102
- 107. Song G. Optimization of B2/L21 hierarchical precipitate structure to improve creep resistance of a ferritic Fe-Ni-Al-Cr-Ti superalloy via thermal treatments / G. Song [e.a.] // Scripta Materialia. -2019. N 161 P. -18-22.
- 108. Jiao Z.B. High-strength steels hardened mainly by nanoscale NiAl precipitates / Z.B. Jiao [e.a.] // Scripta Materialia. − 2014. − № 87. − P. 45-48
- 109. Jiao Z.B. Synergistic effects of Cu and Ni on nanoscale precipitation and mechanical properties of high-strength steels / Z.B. Jiao [e.a.] // Acta Materialia. -2016. N₂ 61(16). P. 5996-6005
- 110. Russell K.C. A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system / K.C. Russell, L.M. Brown // Acta Metallurgy. 1972. №20(7). P. 969-974.

- 111. Melander A. The strength of a precipitation hardened AlZnMg alloy / A. Melander, P.A. Persson // Acta Metallurgy. $-1978. N_{\odot} 26(2). P. 267-278.$
- 112. Seidman D.N. Precipitation strengthening at ambient and elevated temperatures of heat-treatable Al(Sc) alloys / D.N. Seidman [e.a.] // Acta Materialia. − 2002. − № 50(16). − P. 4021-4035.
- 113. Ma K. Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy / K. Ma [e.a.] // Acta Materialia. − 2014. − № 62. − P. 141-155.
- 114. Максимкин О.П. Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов О.П. Максимкин. Алматы. 2010. 70 с.
- 115. Eggeler Y.M. Planar defect formation in the γ' phase during high temperature creep in single crystal CoNi-base superalloys / Y.M. Eggeler [e.a.] // Acta Materialia. − 2016. − № 113. − P. 335–349.
- 116. Reed R.C. Physical Metallurgy (Fifth Edition): Physical Metallurgy of the Nickel-Based Superalloys / R.C. Reed, C.M.F. Rae. Elsevier Inc., 2014. P. 2215–2290.
- 117. Contreras-Piedras E. Analysis of precipitation in Fe-rich Fe-Ni-Al alloys by diffusion couples / E. Contreras-Piedras [e.a.] // Materials Science and Engineering A. −2012. − № 558 − P. 366–370.
- 118. Walston W. Impact resistance of NiAl alloys / W. Walston [e.a.] // Materials Science and Engineering A. 1997. Vol. 239–240. P. 353–361.
- 119. Sames W.J. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing / W.J. Sames [e.a.] // International Materials Reviews. − 2016. − № 61. − P. 315–360.
- 120. Yap C.Y. Sing, Review of selective laser melting: Materials and applications / C.Y. Yap [e.a.] // Applied Physics Reviews. − 2015. − № 2. − P. 041101.
- 121. Marini D. Near net shape manufacturing of metal: A review of approaches and their evolutions, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers / D. Marini [e.a.] // Part B: Journal of Engineering Manufacture. − 2018. − № 232. − P. 650–669.
- 122. Khomutov M. Effect of hot isostatic pressing on structure and properties of intermetallic NiAl—Cr–Mo alloy produced by selective laser melting / M. Khomutov [e.a.] // Intermetallics. − 2020. − № 120 − P. 106766.
- 123. Nazarov A. Fabrication of Gradient Structures in the Ni − Al System via SLM Process / A. Nazarov // Procedia IUTAM. − 2017. − № 23. − P. 161–166.
- 124. Wei M. Effect of atomization pressure on the breakup of TA15 titanium alloy powder prepared by EIGA method for laser 3D printing / M. Wei [e.a.] // Vacuum. -2017. N = 143. P. 185-194.
- 125. Li R. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting / R. Li [e.a.] // Applied Surface Science. 2010. № 256. P. 4350–4356.
 - 126. Zhong C. A comparative study of Inconel 718 formed by High Deposition Rate Laser Metal

- Deposition with GA powder and PREP powder / C. Zhong [e.a.] // Materials and Design. 2016. № 107 P. 386–392.
- 127. Sutton A.T. Powder characterisation techniques and effects of powder characteristics on part properties in powder-bed fusion processes / A.T. Sutton [e.a.] // Virtual and Physical Prototyping. -2017. $N_{\odot} 12. P. 3-29$.
- 128. Povarova K.B. NiAl powder alloys: I. Production of NiAl powders / K.B. Povarova [e.a.] // Russian Metallurgy. $-2011. N_{\odot} 9. P. 844-852.$
- 129. Stoloff N. S. Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds / N.S. Stoloff, V.K. Sikka. Chapjman & Hall, London. 1996. 684 p.
- 130. Tsvetkov Y.V. Plasma Spheroidization of Micropowders of a Heat-Resistant Alloy Based on Nickel Monoaluminide / Y.V. Tsvetkov [e.a.] // Doklady Chemistry. 2018. № 483. P. 312–317.
- 131. Логачева А.И. Изготовление прутковых заготовок на основе NiAl для плазменного центробежного распыления с применением метода механохимического синтеза / А.И. Логачева [e.a.] // Металлы. -2017. -№ 3. C. 84-93.
- 132. Kaplanskii Yu.Yu. The structure and properties of pre-alloyed NiAl-Cr(Co,Hf) spherical powders produced by plasma rotating electrode processing for additive manufacturing / Y.Y. Kaplanskii [e.a.] Journal of Materials Research and Technology. − 2018. − № 7. − P. 461–468.
- 133. Neikov O.D. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders / O.D. Neikov [e.a.]. Elsevier Ltd, 2009. 634 p.
- 134. Sheng L.Y. ZrO₂ strengthened NiAl/Cr(Mo,Hf) composite fabricated by powder metallurgy / L.Y. Sheng [e.a.] // Progress in Natural Science: Materials International. 2012. № 22. P. 231–236.
- 135. Huai K.W. Microstructure and mechanical behavior of NiAl-based alloy prepared by powder metallurgical route / K.W. Huai [e.a.] // Intermetallics. 2007. № 15. P. 749–752.
- 136. Li Q. Porous Nb-Ti based alloy produced from plasma spheroidized powder / Q. Li [e.a.] // Results in Physics. 2017. № 7. P.1289–1298.
- 137. Sheng Y.W. Effect of spheroidization of Ti-6Al-4V powder on characteristics and rheological behaviors of gelcasting slurry / Y.W. Sheng [e.a.] // Procedia Engineering. 2012. № 36. P. 299–306.
- 138. Behúlová M. Analysis of the influence of the gas velocity, particle size and nucleation temperature on the thermal history and microstructure development in the tool steel during atomization / M. Behúlová [e.a.] // Journal of Alloys Compounds. − 2015. − № 615. − P. S217–S223.
- 139. Dutta B. Science, technology and applications of metals in additive manufacturing / B. Dutta, S. Babu, B. Jared. Elsevier Inc., 2019. 354 p.
 - 140. Либенсон Г.А. Процессы порошковой металлургии. В 2-х т. Том 1. Производство

- металлических порошков: Учебник для вузов / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий. М.: МИСИС, 2001. 368 с.
- 141. Angelo P.C. Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications / P.C. Angelo, R. Subramanian. PHI Learning Pvt. Ltd., 2008. 312 p.
- 142. Neikov O.D. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Atomization and granulation / O.D. Neikov. Elsevier Ltd., 2009. P. 102-142.
- 143. Boulos M. Plasma power can make better powders / M. Boulos // Metal Powder Report. -2004. $N_{\odot} 59$. P. 16–21.
- 144. Kotlyarov V.I. Production of spherical powders on the basis of group IV metals for additive manufacturing / V.I. Kotlyarov [e.a.] // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. № 8. P. 452–458.
- 145. Tekna. Spherical powders. 2017. URL: http://www.tekna.com/spherical-powders#poudresphero-produits (дата обращения 26.03.2020).
- 145. Tekna. Spherical powders. 2017. URL: http://www.tekna.com/spherical-powders#poudresphero-produits (дата обращения 26.03.2020).
- 146. Carpenter Additive Metal Powders for Additive Manufacturing, 2016. URL: https://www.carpenteradditive.com/what-we-do/powderrange (дата обращения 26.03.2020).
- 147. Wei W.H. Study on the flow properties of Ti-6Al-4V powders prepared by radio-frequency plasma spheroidization / W.H. Wei [e.a.] // Advanced Powder Technology. − 2017. − № 28. P. 2431–2437.
- 148. He J. Optimization of tungsten particles spheroidization with different size in thermal plasma reactor based on numerical simulation / . J. He [e.a.] // Powder Technologies. -2016. N $_{2}$ 302. P. 288–297.
- 149. Kumar S. In-flight formation and characterization of nickel aluminide powders in a dc thermal plasma jet / S. Kumar, V. Selvarajan // Chemical Engineering and Processing. − 2006. − № 45. − P. 1029–1035.
- 150. Polozov I. Synthesis of titanium orthorhombic alloy spherical powders by mechanical alloying and plasma spheroidization processes / I. Polozov [e.a.] // Materials Letters. − 2019. − № 256. − P. 126615.
- 151. Suresh K. Synthesis and characterization of iron aluminide nanoparticles by DC thermal plasma jet / K. Suresh [e.a.] // Vacuum. − 2008. − № 82. − P. 482–490.
- 152. Жуков М.Ф. Электродуговые генераторы термической плазмы / М.Ф. Жуков [и др.] Наука, 1999. 711 с.
- 153. Дресвин С. В. ВЧ- и СВЧ-плазмотроны / С. В. Дресвин [и др.]. Новосибирск: Наука., 1992. 319 с.
 - 154. Fauchais P.L. Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part / P.L. Fauchais Springer

- US, 2014. 1566 p.
- 155. Riyadi T.W.B. NiAl–TiC–Al₂O₃ composite formed by self-propagation high-temperature synthesis process: Combustion behaviour, microstructure, and properties / T.W.B. Riyadi [e.a.] // Journal of Alloys and Compounds. -2019. -N 805. -P. 104–112.
- 156. Shekari M. Induction-activated self-propagating, high-temperature synthesis of nickel alumiide / M. Shekari [e.a.] // Advanced Powder Technology. 2017. № 28. P. 2974–2979.
- 157. Yan S.R. Synthesis of NiAl-WC composite by the thermal explosion of elemental powders / S.R. Yan [e.a.] // Ceramics International. 2020. № 10 (46). P. 15146–15151.
- 158. Yuan J. Microstructure and tribological behavior of NiAl/WC composites fabricated by thermal explosion reaction at 800 °C / J. Yuan [e.a.] // Journal of Alloys and Compounds. 2017. № 693. P. 70–75.
- 159 Zarezadeh Mehrizi M. Reaction pathway of NiAl/WC nanocomposite synthesized from mechanical activated Ni–Al–W–C powder system / M. Zarezadeh Mehrizi [e.a.] // Ceramics International. –2019. № 45. P. 11833–11837.
- 160. Guo J.T. Microstructure and mechanical properties of Ni₃Al and Ni₃Al−1B alloys fabricated by SHS/HE / J.T. Guo [e.a.] // Intermetallics. -2011. № 19. P. 137–142.
- 161. Tingaud D. Influence of non-reactive particles on the microstructure of NiAl and NiAl–ZrO₂ processed by thermal explosion / // Intermetallics. 2018. № 16. P. 732–737
- 162. Heidarpour A. A novel approach to in situ synthesis of WC-Al2O3 composite by high energy reactive milling / A. Heidarpour [e.a.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. -2017. N = 64. P. 1-6.
- 163. Zarezadeh Mehrizi M. Reaction pathways of nanocomposite synthesized in-situ from mechanical activated Al–C–TiO₂ powder mixture / M. Zarezadeh Mehrizi [e.a.] // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. $-2018. N_{\odot} 59. P. 117-122$
- 164. Kurbatkina V.V. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Nickel Aluminides. Elsevier, 2017. 212–213 p.
- 165. Fan X. Preparation and characterization of NiAl–TiC–TiB2 intermetallic matrix composite coatings by atmospheric plasma spraying of SHS powders / X. Fan [e.a.]. // Ceramics International. -2020. No. 8 (46). P. 10512–10520.
- 166. Курбаткина В.В. Получение субмикронных порошков и наноструктурных гранул на основе NiAl методом СВС из механически активированной смеси / В.В. Курбаткина [е.а.] // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 4. Р. 69-74.
 - 167. Zenou M. Additive manufacturing of metallic materials / M. Zenou, L. Grainger. Elsevier

- Inc., 2018. P. 53–103.
- 168. Zhang Y. Additive manufacturing processes and equipment / Y. Zhang [e.a.]. Elsevier Inc., 2018. P. 39–51.
- 169. Sun S. Powder bed fusion processes: An overview / S. Sun [e.a.]. Elsevier Inc., 2017. P. 55–77.
- 170. Leary M. Surface roughness optimisation for selective laser melting (SLM): Accommodating relevant and irrelevant surfaces / M. Leary. Elsevier Inc., 2017. P. 99–118.
- 171. Bajaj P. Predictive process parameter selection for Selective Laser Melting Manufacturing: Applications to high thermal conductivity alloys / P. Bajaj [e.a.] // Additive Manufacturing. − 2019. − № 27 − P. 246–258.
- 172. Metelkova J. On the influence of laser defocusing in Selective Laser Melting of 316L / J. Metelkova [e.a.] // Additive Manufacturing. 2018. № 23. P. 161–169.
- 173. Hosseini E. A review of mechanical properties of additively manufactured Inconel 718 / E. Hosseini, V.A. Popovich // Additive Manufacturing. 2019. № 30. P. 100877.
- 174. Ali H. Effect of scanning strategies on residual stress and mechanical properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V / H. Ali, H. Ghadbeigi, K. Mumtaz // Materials Science and Engineering A. -2018. $N_{\odot} 712$. P. 175–187.
- 175. Cheng B. Stress and deformation evaluations of scanning strategy effect in selective laser melting / B. Cheng [e.a.] // Additive Manufacturing. 2016. № 12. P. 240–251.
- 176. Kuzminova Y. The effect of the parameters of the powder bed fusion process on the microstructure and mechanical properties of CrFeCoNi medium-entropy alloys / Y. Kuzminova [e.a.] // Intermetallics. $-2020. N_2 116. P. 106651.$
- 177. Marrey M. A framework for optimizing process parameters in powder bed fusion (PBF) process using artificial neural network (ANN) / M. Marrey [e.a.] // Procedia Manufacturing. − 2019. − № 34. − P. 505–515
- 178. Sanaei N. Defect characteristics and analysis of their variability in metal L-PBF additive manufacturing / N. Sanaei // Materials and Design. − 2019. − № 182. − P. 108091.
- 179. Zavala-Arredondo M. Use of power factor and specific point energy as design parameters in laser powder-bed-fusion (L-PBF) of AlSi10Mg alloy / M. Zavala-Arredondo [e.a.] // Materials and Design. -2019. $-\frac{N}{2}$ 182. -P. 108018.
- 180. Kok Y. Anisotropy and heterogeneity of microstructure and mechanical properties in metal additive manufacturing: A critical review / Y. Kok [e.a.] // Materials and Design. − 2019. − № 139. − P. 565–586.

- 181. Gali A. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys / A. Gali, E.P. George // Intermetallics. $-2013. N_{\odot} 39. P. 74-78.$
- 182. Salishchev G.A. Effect of Mn and v on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system / G.A. Salishchev [e.a.] // Journal of Alloys and Compounds. -2014. N_{\odot} 591. P. 11–21.
- 183. Hilaire A. High-temperature mechanical properties of alloy 718 produced by laser powder bed fusion with different processing parameters / A. Hilaire, E. Andrieu, X. Wu // Additive Manufacturing. $2019. N_2 26. P. 147-160.$
- 184. Kruth J.P. Assessing and comparing influencing factors of residual stresses in selective laser melting using a novel analysis method / J.P. Kruth [e.a.] // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B. -2012. $-N_{\odot}$ 226 (6). -P. 980–991.
- 185. Carter Luke N., Christopher Martin, Philip J. Withers, Moataz M. Attallah. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy / Luke N. Carter // Journal of Alloys and Compounds. − 2014. − № 615. − P. 338–347.
- 186. Criales Luis E. Brandon Lane. Laser powder bed fusion of nickel alloy 625: Experimental investigations of effects of process parameters on melt pool size and shape with spatter analysis / Luis E. Criales, Yiğit M. Arısoy // International Journal of Machine Tools & Manufacture. − 2017. − № 121. − P. 22–36.
- 187. Ni M. Anisotropic tensile behavior of in situ precipitation strengthened Inconel 718 fabricated by additive manufacturing / M. Ni [e.a.] // Materials Science and Engineering A. − 2017. − № 701. − P. 344–351.
- 188. Amato K.N. Microstructures and mechanical behavior of Inconel 718 fabricated by selective laser melting / K.N. Amato [e.a.] // Acta Materialia. − 2012. − № 60. − P. 2229–2239.
- 189. Yadollahi A. Effects of building orientation and heat treatment on fatigue behavior of selective laser melted 17-4 PH stainless steel / A. Yadollahi [e.a.] // International Journal of Fatigue. − 2017. − № 94. − P. 218–235.
- 190. Способ получения электродов из сплавов на основе алюминида никеля / Патент РФ № 2644702 от 25.04.2017, опубликован 13.02.2018, бюл. изобр. № 5.
- 191. Sheng L.Y. Improvement of compressive strength and ductility in NiAl-Cr(Nb)/Dy alloy by rapid solidification and HIP treatment / L.Y. Sheng [e.a.] // Intermetallics. -2012. N = 27. P. 14-20.
- 192. Egerton R.F. Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM, second edition / R.F. Egerton. Springer International Publishing, 2016. 196 p.

- 193. Hubschen G. Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods / G. Hubschen. Elsevier Inc., 2016. 320 p.
- 194. Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / G.M. Pharr // Journal of Materials Research and Technology. -1992. N = 7. P. 1564-1583.
- 195. Forsthoffer M.S. Forsthoffer's More Best Practices for Rotating Equipment / M.S. Forsthoffer. Elsevier Inc., 2017. 486 p.
- 196. Álvarez Tejedor T. Gas turbine materials selection, life management and performance improvement / T. Álvarez Tejedor. Elsevier Ltd, 2011. P. 330–419.
- 197. Breeze P. Power Generation Technologies: Natural Gas–Fired Gas Turbine and Combined Cycle Power Plants / P. Breeze. Elsevier, 2019. P. 71–97.
- 198. Gianfrancesco A. D. Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants / A. D. Gianfrancesco. Elsevier Inc., 2017. 900 p.
- 199. Mayer K.H. Creep-Resistant Steels: The development of creep-resistant steels / K.H. Mayer, F. Masuyama. Woodhead Publishing, 2008. P. 15–77.
- 200. Fischer T. Impact of frequency, hold time and atmosphere on creep-fatigue of a 9–12% Cr steel from 300 °C−600 °C / T. Fischer, B. Kuhn // International Journal of Fatigue. 2019. № 124). P. 288–302.
- 201. Zhu X. On the creep fatigue and creep rupture behaviors of 9–12% Cr steam turbine rotor / X. Zhu [e.a.] // European Journal of Mechanics, A/Solids. 2019. № 76. P. 263–278.
- 202. Zhang C. Enhancement of <001>recrystallization texture in non-equiatomic Fe-Ni-Co-Albased high entropy alloys by combination of annealing and Cr addition / C. Zhang [e.a.] // Journal of Alloys and Compound. -2018. N = 768. P. 277-286.
- 203. Ahsan M.N. A comparative study of laser direct metal deposition characteristics using gas and plasma-atomized Ti–6Al–4V powders / M.N. Ahsan [e.a.] // Materials Science & Engineering A. 2011. N_{\odot} 528. P. 7648–7657.
- 204 Van Dalen M.E. Effects of Ti additions on the nanostructure and creep properties of precipitation-strengthened Al-Sc alloys / M.E. Van Dalen [e.a.] // Acta Materialia. 2005. № 53. P. 4225–4235.
- 205. Tian W.H. Precipitation of α -Cr in B2-ordered NiAl / W.H. Tian [e.a.] // Intermetallics. 1999. N_2 7. P. 59–67.
- 206. Thomas A. High temperature deformation of Inconel 718 / A. Thomas [e.a.] // Journal of Materials Processing Technology. -2006. N0 1-3 (177). P. 469-472.

- 207. Shen K. On spinodal decomposition in ageing 7055 aluminum alloys / K. Shen [e.a.] // Materials Science & Engineering A. − 2008. − № 477. − P. 395–398.
- 208. Radnóczi G. Size dependent spinodal decomposition in Cu-Ag nanoparticles / G. Radnóczi [e.a.] // Acta Materialia. 2017. № 123. P. 82–89.
- 209. Tang Y. Concurrent strengthening of ultrafine-grained age-hardenable Al-Mg alloy by means of high-pressure torsion and spinodal decomposition / Y. Tang [e.a.] // Acta Materialia. − 2017. − № 131. − P. 57–64.
- 210. Wada T. Evolution of a bicontinuous nanostructure via a solid-state interfacial dealloying reaction / T. Wada [e.a.] // Scripta Materialia. − 2016. − № 118. − P. 33–36.
- 211. Ferreira-Palma C. Effect of Temperature and Composition on NiAl Precipitation and Morphology in Fe-Ni-Al Alloys / C. Ferreira-Palma [e.a.] // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. − 2017. − № 48. − P. 5285–5293.
- 212. Vernier S. γ' precipitates with a twin orientation relationship to their hosting grain in a γ - γ' nickel-based superalloy / S. Vernier [e.a.] // Scripta Materialia. 2018. N_2 153. P. 10–13.
- 213. Sklenička V. Creep in boiler materials: Mechanisms, measurement and modelling / V. Sklenička, L. Kloc. Elsevier Ltd, 2011. P. 180–221.
- 214. Eleno L. Assessment of the Fe-Ni-Al system / L. Eleno [e.a.] // Intermetallics. 2006. № 14. P. 1276–1290.
- 215. Wen D. Influences of Mo/Zr minor-alloying on the phase precipitation behavior in modified 310S austenitic stainless steels at high temperatures / D. Wen [e.a.] // Materials and Design. $-2017. N_{\odot}$ 128. -P.34-46.
- 216. Nikulin I. Effect of high-temperature exposure on the mechanical properties of 18Cr-8Ni-W-Nb-V-N stainless steel / I. Nikulin [e.a.] // Materials Science & Engineering A. − 2012. − № 554. − P. 61–66.
- 217. Zherebtsov S. Nanocrystalline Titanium: Advanced mechanical properties / S. Zherebtsov [e.a.]. Elsevier, 2019. P. 103–121.
- 218. Voyiadjis G.Z. Future evolution: Multiscale modeling framework to develop a physically based nonlocal plasticity model for crystalline materials / G.Z. Voyiadjis, M. Yaghoobi. Elsevier Inc., 2019. P. 357–384.
- 219. Lin Y.C. A critical review of experimental results and constitutive descriptions for metals and alloys in hot working / Y.C. Lin, X.M. Chen // Materials and Design. − 2011. − № 32. − P.1733–1759.
- 220. Cai Z. Hot workability, constitutive model and processing map of 3Cr23Ni8Mn3N heat resistant steel / Z. Cai [e.a.] // Vacuum. − 2019. − № 165. − P. 324–336.

- 221. Yu S. Self-diffusion in the intermetallic compounds NiAl and Ni3Al: An embedded atom method study / S. Yu [e.a.] // Physica B: Condensed Matter. − 2007. − № 396. − P. 138–144.
- 222. Li H.Y. A comparative study on modified Johnson Cook, modified Zerilli-Armstrong and Arrhenius-type constitutive models to predict the hot deformation behavior in 28CrMnMoV steel / H.Y. Li [e.a.] // Materials and Design. $-2013. N_2 49. P. 493-501.$
- 223. Whang S.H. Nanostructured metals and alloys: Processing, microstructure, mechanical properties and applications / S.H. Whang. Elsevier Inc., 2011. 840 p.
- 224. Chen Y.X. Microstructure and phase stability studies on Heusler phase Ni₂AlHf and G-phase Ni₁₆Hf₆Si₇ in directionally solidified NiAl-Cr(Mo) eutectic alloyed with Hf / Y.X. Chen [e.a.] // Journal of Materials Research and Technology. -2000. N = 15. P. 1261-1270.
- 225. Jimenez J.A. Microstructure and high-temperature mechanical behavior of the NiAl-27 at.% Cr intermetallic composite / J.A. Jimenez [e.a.] // Acta Materialia. − 1999. − № 47. − P. 3655–3662.
- 226. Oh-ishi K. Microstructure and strength of B2-ordered NiAl containing L2₁-Ni₂AlHf precipitates / K. Oh-ishi [e.a.] // Materials Science & Engineering A. 1997. № 239–240 P. 472–478.
- 227. Baek T. A study on the machining characteristics of induction and laser-induction assisted machining of AISI 1045 steel and Inconel 718 / J.T. Baek [e.a.] // Journal of Manufacturing Processes. $2018. N_{\odot} 34. P. 513-522.$
- 228. Li C. Residual Stress in Metal Additive Manufacturing / C. Li [e.a.] // Procedia CIRP. 71 (2018) 348–353.
- 229. Gusarov A.V. Residual Stresses at Laser Surface Remelting and Additive Manufacturing / A.V. Gusarov [e.a.] // Physics Procedia. -2011. N = 12. P. 248-254.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Общество с ограниченной ответственностью «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор НИТУ «МИСиС» по науке и инновациям

> М.Р.Филонов 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора

ООО «НПО «МЕТАЛЛ»

А.Е. Кудряшов

2019 г.

"МЕТАЛЛ"

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс изготовления узкофракционных СВС-порошков из сплавов на основе моноалюминида никеля

ТИ 48-11301236-2019

Подп. и дата ИНВ. № ДУОЛ. S инв. Взам. ИНВ. № ПОДЛ. | 110ДП. И ДАТА

приложение Б

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Общество с ограниченной ответственностью «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ» ОКПД 2 24.45.30.390 OKC 77.160 СОГЛАСОВАНО **УТВЕРЖДАЮ** Зам. генерального директора Проректор НИТУ «МИСиС» ООО «НПО «МЕТАЛЛ» по науке и инновациям М.Р. Филонов А.Е. Кудряшов 2020 г 2020 г УЗКОФРАКЦИОННЫЕ СВС-ПОРОШКИ ИЗ ЖАРПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ Подп. и дата Технические условия Инв. № дубл. TY 24.45.30-041-11301236-2020 Вводятся впервые Взам. инв. № Срок действия установлен с 02.03.2020 г. до 02.03.2030 г. Подп. и дата Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ: Инв. № подл.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ПРИЛОЖЕНИЕ Т

СОГЛАСОВАНО

Проректор по науке и инновациям

ниту «МИСпС»

М.Р. Филонов

УТВЕРЖДАЮ

Управляющий директор

АО «ПОЛЕМА»

Д.А. Мартынов

2018 г.

AKT Nº 2

изготовления

сферических микропорошков жаропрочных сплавов на основе алюминида никеля -заготовок для получения экспериментальных образцов деталей сложной формы с использованием аддитивных производственных технологий

Соглашение с Минобрнауки России от «26» сентября 2017 г. № 14.578,21.0260 с дополнительными соглашениями от «21» декабря 2017 г. № 1,

от «28» апреля 2018 г. № 2

«06» августа 2018 г.

Комиссия в составе:

Председатель

управляющий директор

Лмитрий Александрович

Мартынов

Члены комиссии

н.с. НУЦ СВС МИСиС-

Бычкова Марина Яковлевна

ИСМАН, к.т.н.

АО «ПОЛЕМА»

заведующий кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС»,

директор НУЦ СВС МИСиС-

ИСМАН, д.т.н., проф.

Левашов Евгений Александрович

начальник отдела исследований

и развития АО «ПОЛЕМА»

Чупеева Анастасия Николаевна

Секретарь комиссии

секретарь-референт

Жильцова Юлия Викторовна

АО «ПОЛЕМА»

назначенная распоряжением по Акционерному обществу «ПОЛЕМА» (АО «ПОЛЕМА») от «13» июня 2018 г. № 32/1, в период с «23» июля по «06» августа 2018 г. проверила факт изготовления сферических микропорошков жаропрочных сплавов на основе алюминида нихеля – заготовок для получения экспериментальных образцов деталей сложной формы с использованием аддитивных производственных технологий.

1. Комиссии предъявлены:

1.1 Сферические микропорошки жаропрочных сплавов на основе алюминида никеля - заготовки для получения экспериментальных образцов деталей сложной формы с использованием аддитивных производственных технологий:

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ПРИЛОЖЕНИЕ С АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ПОЛЕМА» (АО «ПОЛЕМА»)

СОГЛАСОВАНО

Проректор НИТУ «МИСиС»

по науке и инноващим

М.Р. Филонов 2018 г. **УТВЕРЖДАЮ**

Управляющий директор АО "ПОЛЕМА"

Д.А. Мартынов 2018 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

НА ПРОЦЕСС ИЗГОТОВЛЕНИЯ УЗКОФРАКЦИОННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО
СФЕРИЧЕСКОГО МИКРОПОРОШКА ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ
АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ ПО СХЕМЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СИНТЕЗА ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПЛАЗМЕННОЙ
СФЕРОИДИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

№ TH 08-367-2018

От НИТУ «МИСиС»

Заведующий кафедрой ПМиФП,

директор НУЦ СВС

Е.А Левашов

От АО «ПОЛЕМА»

Начальник отдела исследований и

развития

А.Н. Чупесва

Инженер-исследователь

Ф.С. Раджабова

Тула 2018

приложение д

RULLA TEILE TO THE TENENT OF T



приложение е



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

Технологический процесс изготовления методом селективного лазерного плавления (СЛП) изделий сложной формы из узкофракционных сферических порошков жаропрочного никелевого сплава на основе моноалюминида никеля

Правообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Авторы: Левашов Евгений Александрович, Капланский Юрий Юрьевич, Пацера Евгений Иванович, Бычкова Марина Яковлевна

> Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 05-340-2018 ОИС от "19" июля 2018 г



Проректор по науке и инновациям

приложение ж

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального

директора АО «Композит»

Н. Тимофеев

2020 г.

Акт о проведении испытаний

от 15.05.2020 № 0111-258

Настоящий акт составлен о том, что в период с 27.04.2020 по 15.05.2020 в АО «Композит» проведены испытания макетных образцов роторных лопаток паровой турбины высокого давления, изготовленных методом селективного лазерного сплавления из сфероидизированного СВС-порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 состава NiAl-12Cr-6Co-0,25Hf.

В ходе испытаний определены следующие характеристики:

- соответствие геометрических размеров макетных образцов исходной 3D-модели по Инструкции И 932.0111.128-2018 с использованием переносного координатно-измерительного манипулятора Kreon ACE Arm-7;
- наличие внутренних дефектов методом ультразвукового контроля в соответствии с ПМ 932.0111.517-2018 с использованием лазерно-ультразвукового дефектоскопа УДЛ-2М и ультразвукового дефектоскопа СПКП;
 - плотность методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 20018;
- пористость металлографическим методом по ГОСТ 9391 с применением комплекса программно-аппаратного анализа Thixomet;
- удельная теплоёмкость по методике МВИ № 932-0226-95-2015 на дифференциальном сканирующем калориметре Nerzsch DSC404 F3 в среде аргона;
- коэффициенты теплопроводности и температуропроводности по методике МВИ №932-0226-93-2015 с использованием термоанализатора Anter FlashLine XP;

- механические характеристики на сжатие при комнатной и повышенных температурах по ГОСТ 25.503 с использованием универсальной испытательной установки Schenk-Trebel RMC-100;
- механические характеристики на растяжение при комнатной и повышенных температурах по ГОСТ 1497 и ГОСТ 9651, соответственно, с использованием универсальной испытательной установки Schenk-Trebel RMC-100.

Соответствие геометрических размеров макетных образцов исходной 3D-модели и определение наличия внутренних дефектов определялось непосредственно на макетных образцах, остальные характеристики контролировались на образцах-свидетелях.

В ходе испытаний установлено нижеследующее:

- геометрические размеры макетных образцов роторных лопаток соответствуют исходной 3D- модели, отклонения не превышают 100 мкм;
- критические внутренние дефекты в виде трещин и несплавлений не обнаружены;
 - плотность сплава составляет 6,37 г/см3;
 - относительная пористость не превышает 0.25 ± 0.08 %;
- значения теплоемкости в зависимости от температуры представлены в таблице 1;

Таблица 1 – Результаты определения теплоемкости макетных образцов

	Среднее значение удельной теплоёмкости С _р , Дж/(кг·К)	
Температура испытания t, °С		
20	529 ± 32	
400	510 ± 56	
600	653 ± 52	
800	756 ± 37	

- значения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности в зависимости от температуры представлены в таблице 2;

Таблица 2 — Результаты определения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности макетных образцов

	Среднее значение	Среднее значение
Температура t, °С	температуропроводности	теплопроводности
	$\alpha 10^6$, mm ² /c	λ , Bt/(M·K)
20	4,33 ± 0,2	$14,7 \pm 0,6$
400	6,13 ± 0,3	$23,9 \pm 0,3$
600	$7,2 \pm 0,1$	$30,1 \pm 0,7$
800	$7,54 \pm 0,4$	$36,3 \pm 0,5$

- результаты механических испытаний на сжатие при комнатной и повышенных температурах приведены в таблице 3;

Таблица 3 — Результаты определения механических характеристик при испытаниях на сжатие

Температура испытаний T , °C	Определяемая характеристика	Значение
20	Предел прочности $\sigma_{_{B}}$, МПа	2870 ± 67
	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	1131 ± 24
	Относительное удлинение δ , %	$16,8 \pm 0,5$
700	Предел прочности $\sigma_{_{B}}$, МПа	682 ± 31
	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	455 ± 10
	Относительное удлинение δ , %	48 ± 3
800	Предел прочности $\sigma_{_{\! B}}$, МПа	634 ± 25
	Предел текучести $\sigma_{0,2},$ МПа	424 ± 16
	Относительное удлинение δ, %	62 ± 2

- результаты механических испытаний на растяжение при комнатной и повышенных температурах приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты определения механических характеристик при испытаниях на сжатие

Температура испытаний T , °C	Определяемая характеристика	Значение
20	Предел прочности $\sigma_{_{B}}$, МПа	487 ± 47
	Предел текучести $\sigma_{0,2},$ МПа	420 ± 26
	Относительное удлинение δ, %	3 ± 1
700	Предел прочности $\sigma_{_{B}},$ МПа	465 ± 32
	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	284 ± 17
	Относительное удлинение δ, %	7 ± 1
800	Предел прочности $\sigma_{_{\! B}}$, МПа	345 ± 25
	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	262 ± 13
	Относительное удлинение δ , %	12 ± 1

Выводы по результатам испытаний:

В результате испытаний установлено, что макетные образцы роторных лопаток, изготовленные методом селективного лазерного сплавления из сфероидизированного СВС-порошка жаропрочного сплава CompoNiAl-M5-3 по геометрическим размерам, полностью соответствуют исходной 3D- модели и не содержат критических внутренних дефектов в виде трещин и несплавлений. Общий уровень пористости макетных образцов не превышает 0.25 ± 0.08 %.

По физическим характеристикам сплав CompoNiAl-M5-3, полученный методом СЛС, существенно превосходит используемые на данный момент промышленные жаропрочные никелевые сплавы. Плотность сплава на 15-25 % ниже, чем у жаропрочных никелевых сплавов.

Учитывая общий уровень механических характеристик в сочетании с улучшенными физическими свойствами И пониженной плотностью, разработанный материал может быть рекомендован для изготовления теплонагруженных изделий, в том числе сопловых лопаток двигательных установок, камер сгорания и других изделий ракетно-космической техники.

Начальник отделения ММиМТ

А.И. Логачева

Начальник сектора ПМ Ж.А. Сентюрина Младший научный сотрудник, контролер ОТК Конф Д.М. Кондратьев Инженер Дл.И. Кандыба

приложение и

XXI Московский международный Салон изобретений и инновационных технологий



«АРХИМЕД-2018»

DUTTAOM

Решением Международного Жюри награждается

золотой медалью

НИТУ «МИСИС»

за разработку «Способ получения электродов из сплавов на основе алюминида никеля» (Левашов Евгений Александрович, Зайцев Александр Анатольевич, Санин Виталий Владимирович, Погожев Юрий Сергеевич, Капланский Юрий Юрьевич, Санин Владимир Николаевич, Юхвид Владимир Исаакович, Сентюрина Жанна Александровна)

Председатель
Международного Жюри,
лётчик-космонавт РФ,
член-корреспондент РАН

Президент Салона

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Telle -