

Вклад наноразмерных структурно-фазовых элементов, сформированных на различных этапах получения и обработки, на характеристики жаропрочности порошковых конструкционных сплавов системы NiAl-Y₂O₃

А. А. Дроздов^{1†}, К. Б. Поварова¹, О. А. Скачков², А. Е. Морозов¹, В. А. Валитов³

[†]drozdov@imet.ac.ru

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект 49, Москва, 119991, Россия

²Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина,
ул. Радио 23/9, стр. 2, Москва, 105005, Россия

³Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Степана Халтурина 39, Уфа, 450001, Россия

На примере сплавов системы NiAl-Y₂O₃ рассмотрена роль ультрадисперсных и наноразмерных структурно-фазовых состояний, возникающих в системе на стадии получения исходных смесей порошков, компактирования и термомеханической обработки компактного материала, обеспечивающей формирование направленных структур. Исходные порошки NiAl получали совместным гидридно-кальциевым восстановлением (ГКВ) смесей оксидов никеля и алюминия. Механоактивацию ГКВ порошков NiAl проводили в атриторе и шаровой мельнице. Изучали влияние времени механоактивации на строение порошков, их удельную поверхность, уровень микроискажений и размер областей когерентного рассеивания (ОКР). Показано, что удельная поверхность порошка, обработанного в атриторе в течение 10—15 часов в 1,7—1,8 раза больше, чем после обработки порошка в шаровой мельнице в течение 150 часов, уровень микроискажений и размер ОКР порошков, измельченных в течение 15 часов в атриторе, составляют $4,5 \times 10^{-3}$ и 15 нм соответственно, а при обработке в барабане за 150 часов $1,9 \times 10^{-3}$ и 29 нм соответственно, т. е. степень наклепа после кратковременной обработки в атриторе в ~ 2 раза выше, чем после длительной в шаровой мельнице. Проведенное исследование влияния способа введения оксида Y₂O₃ в ГКВ порошок NiAl на характер его распределения в компактном материале показало, что перемешивание в шаровом смесителе не обеспечивает равномерное распределение частиц оксида в порошке NiAl. Совмещение механоактивации в атриторе ГКВ порошка NiAl с введением в смесь дисперсных частиц порошка оксида позволило получить горячей экструзией образцы сплава, в котором отсутствуют скопления дисперсных частиц оксидов на стыках границ зерен. Последующая рекристаллизация образцов при температурах, составляющих ~0,89—0,95T_{пл} (K) NiAl, в изотермических условиях или в температурном поле с градиентом температуры по длине изделия позволила получить образцы сплава с малой долей поперечных границ, что обеспечивает высокое сопротивление ползучести при температурах до 1500-1550°C.

Ключевые слова: моноалюминид никеля; порошковые сплавы; направленная рекристаллизация; механические свойства

Contribution of nanosized structural and phase elements formed at different stages of preparation and treatment into the high-temperature strength characteristics of powder structural alloys of the NiAl-Y₂O₃ system

A.A. Drozdov¹, K.B. Povarova¹, O.A. Skachkov², A.E. Morozov¹, V.A. Valitov³

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science RAS, Leninskiy prospect 49, Moscow, 119991, Russia

²I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, Radio St. 23/9 build. 2, Moscow, 105005, Russia

³Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, 39 Khalturin St., Ufa, 450001, Russia

The NiAl-Y₂O₃ alloys were used to study the role of ultrafine and nanosized structure-phase states formed in the system at the stage of the preparation of initial powder mixtures, compaction and thermomechanical treatment ensuring the formation of directional structures of the compact material. The initial NiAl powders were obtained by hydride calcium recovery (HCR) of nickel oxide and aluminum oxide mixtures. The HCR NiAl powders were mechanoactivated in an attritor and in a ball mill. The

structure of powders, their specific surface area, level of microdistortions, and coherent domain size were studied as a function of mechanoactivation time. It is shown that the specific surface of the powder processed in the attritor for 10—15 hours is higher by a factor of 1.7—1.8 than that of the powder processed in a ball mill for 150 hours. The level of microdistortions and coherent domain size of the powders milled for 15 hours in the attritor are 4.5×10^{-3} and 15 nm, respectively, while those of the powders treated in the ball mill for 150 hours are 1.9×10^{-3} and 29 nm, respectively, *i.e.*, the degree of work hardening after short-term treatment in the attritor is about twofold higher than that is after long-term ball milling. The study of the distribution of Y_2O_3 oxide in the compact material as a function of the method of its introduction into the HCR NiAl powder showed that the ball milling does not provide a uniform distribution of the oxide particles in the NiAl powder. The combination of the mechanoactivation of the HCR NiAl powder mixture with the introduction of fine oxide powder particles into attritor allowed us to obtain hot extruded alloy samples free from aggregates of fine oxide particles at grain boundary junctions. Subsequent recrystallization of the samples at temperatures of $\sim 0.89\text{—}0.95T_m$ (K) of NiAl in isothermal conditions or in a temperature field with a temperature gradient along the length of the product allowed us to obtain the alloy samples with a small fraction of transverse boundaries. Such structure provides a high creep resistance at temperatures up to 1500—1550°C.

Keywords: nickel monoaluminide; powder alloys; directional recrystallization; mechanical properties

Введение

Порошковые сплавы (или композиты) на основе NiAl+ Y_2O_3 , имеющие температуру плавления 1630°C и плотность около 6 г/см³, предназначены для работы при относительно небольших нагрузках в теплонапряженных конструкциях при температурах по крайней мере до 1500°C (выше температуры плавления современных никелевых суперсплавов) [1—3]. Характеристики жаропрочности этого гетерофазного материала определяются твердорастворным упрочнением его интерметаллидной матрицы на основе NiAl, имеющей упорядоченную о.ц.к. кристаллическую структуру типа B_2 , дисперсионным упрочнением (объемной долей субмикронных и/или наноразмерных частиц тугоплавкого оксида Y_2O_3) и структурным упрочнением, определяемым размером и морфологией зерен матрицы. Одним из неперемняемых условий получения высококачественных заготовок по порошковой технологии является однородное распределение компонентов в интерметаллидной матрице и дисперсных частиц оксидов в макро- и микрообъемах заготовки. Распределение компонентов в матрице зависит от типа исходных порошков и их предварительной обработки. В работе [4] изучали влияние способа подготовки исходных порошков сплава интерметаллидной матрицы $Ni_{50}Al_{50}$ на процессы, происходящие при реакционном сплавообразовании моноалюминиды никеля в процессе нагрева. Установлено, что использование смесей порошков никеля и алюминия, полученных перемешиванием в шаровых мельницах, и плакированных композитных порошков с невысоким уровнем внутренних напряжений, позволяют получить в процессе реакционного спекания, происходящего с участием жидкой фазы (Al), материал практически равновесного фазового состава, но имеющих островковую пористую структуру (пористость может достигать 40 об.%). В процессе механического легирования в атриторе образуются слоистые гранулы Ni/Al с развитой межфазной границей с высоким уровнем внутренних напряжений и дефектов, что обуславливает снижение температуры начала реакционного взаимодействия на $\sim 300^\circ\text{C}$. Это приводит к формирова-

нию промежуточных алюминидов никеля, что затрудняет достижение равновесного фазового состава NiAl. Полученные распылением расплавов газами (Ar) гранулы (микрослитки), около 80 масс. % которых составляют частицы размером 100—400 мкм, характеризуются микронеоднородностью: границы зерен обеднены алюминием по сравнению с объемом зерен. Гранулы демонстрируют плохую прессуемость и способность к спеканию, неоднородная микрокристаллическая структура полученных распылением порошков наследуется в компактном материале, что понижает характеристики его пластичности. Полученные совместным гидридно-кальциевым восстановлением (ГКВ) смесей оксидов никеля и алюминия порошки NiAl, около 98 масс. % которых составляют частицы размером до 45 мкм, характеризуются высокой однородностью распределения Ni и Al и имеют состав, близкий к равновесному (β -NiAl), но также демонстрируют плохую способность к компактированию горячим прессованием. Улучшение способности к компактированию горячим прессованием может быть достигнуто измельчением жестких частиц интерметаллида NiAl и механоактивацией, что, по-видимому, интенсифицировало диффузионные процессы [5]. Необходимо также обеспечить равномерное распределение в NiAl матрице дисперсных частиц тугоплавкого оксида Y_2O_3 , стабилизирующих направленную рекристаллизованную структуру материала после термомеханической обработки, определяющую высокое сопротивление ползучести. В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача выявить наиболее эффективный способ формирования ультрадисперсных и наноразмерных структурно-фазовых состояний уже на стадии получения исходных смесей порошков сплавов NiAl- (0,5—7,5) об.% Y_2O_3 и исследовать влияние строения порошков на структуру и свойства образцов после термомеханической обработки.

Материалы и методики эксперимента

Исходные порошки NiAl получали совместным гидридно-кальциевым восстановлением смесей оксидов

никеля и алюминия. Каждая частица восстановленного порошка представляла собой монокристалл β -NiAl или сrostок (конгломерат) монокристаллов. Гранулометрический состав порошков, по данным ситового анализа: ≤ 45 мкм — 98,2 масс. %; от 45 мкм до 63 мкм — 1,8 масс. %. Порошок оксида иттрия Y_2O_3 , который в количестве 0,5—7,5 об.% добавляли к ГКВ порошку NiAl, представлял собой конгломераты частиц размером не более 5 мкм, в которых размер отдельных частиц не превышал 1 мкм.

Механоактивацию ГКВ порошков NiAl и смеси порошков NiAl- Y_2O_3 проводили в атриторе (отношение массы шаров к массе порошка — 5:1, скорость вращения импеллера — 250 об./мин.) и шаровой мельнице (отношение массы шаров к массе порошка — 1:1, скорость вращения барабана 60 об./мин.) Содержание кислорода после механоактивации определяли на приборе TC-600 фирмы LECO. Удельную поверхность порошков определяли на приборе TriStar 3000. Уровень внутренних напряжений и степень наклепа порошка в процессе измельчения определяли на дифрактометре ДРОН-4 в Cu-K α излучении методом гармонического анализа формы дифракционной линии, основанного на измерении ширины и интенсивности интерференционных линий. Запись интегральных кривых осуществлялась на рентгеновском дифрактометре «Rotaflex» (Япония) в Cu-K излучении. Для разделения эффектов уширения линий за счет наличия искажений II рода и областей когерентного рассеивания (ОКР) проводили определение ширины линий двух порядков отражений (110) и (220).

Структуру компактных образцов исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1420, оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа, и просвечивающего электронного микроскопа Tecnai G2 F20 S-TWIN с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Эксперимент и обсуждение результатов

Исследование порошков NiAl после механоактивации обоими способами показало, что удельная поверхность порошка, обработанного в атриторе в течение 10—15 часов в 1,7—1,8 раза больше, чем после обработки порошка в шаровой мельнице в течение 150 часов, а содержание кислорода в атритированном порошке на ~25% ниже. Уровень микроискажений и размер областей когерентного рассеивания (ОКР) порошков, измельченных в течение 15 часов в атриторе, составляют 4,5·10⁻³ и 15 нм соответственно, а при обработке в шаровой мельнице за 150 часов — 1,9·10⁻³ и 29 нм соответственно, т. е. степень наклепа после кратковременной обработки в атриторе примерно в 2 раза выше, чем после длительной обработки в шаровой мельнице (рис. 1а,б). Как видно из рис.1, при механоактивации в атриторе деформация наиболее интенсивно происходит уже в течение первых нескольких часов обработки, после чего размер ОКР и степень наклепа порошков достигают своих предельных значений и начинается разрушение частиц, то-

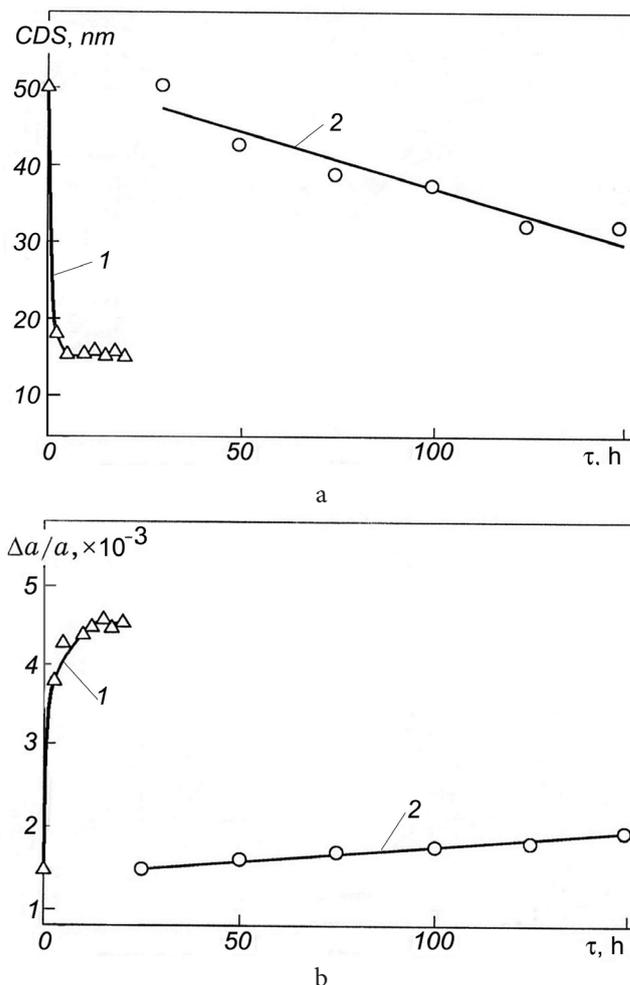


Рис. 1. Влияние способа и времени измельчения на: (а) размер ОКР ГКВ порошков NiAl; (б) степень наклепа ГКВ порошков NiAl в атриторе (кр.1) и шаровой мельнице (кр. 2).

Fig. 1. Influence of a way and time of crushing on: (a) coherent domain size of HCR of the powders NiAl; (b) degree of a peening of HCR of the powders NiAl in an attritor (the curve 1) and a spherical mill (the curve 2).

гда как при обработке в шаровой мельнице изменения указанных характеристик происходят равномерно в течение всего периода обработки. Таким образом, кратковременная (10—15 ч.) обработка в атриторе обеспечивает наиболее высокий уровень наклепа и измельчение порошков (размера частиц, размера ОКР), что должно интенсифицировать диффузионные процессы при компактировании горячим прессованием.

Исследовали влияние способа введения оксида Y_2O_3 в ГКВ порошок NiAl на характер его распределения в компактном материале. Исследование показало, что перемешивание в шаровом смесителе не обеспечивает равномерное распределение частиц оксида в порошке NiAl, а приводит к образованию достаточно крупных скоплений субмикронных частиц оксидов на границах зерен в компактном материале. В связи с этим в настоящей работе было решено совместить введение в смесь дисперсных частиц порошка оксида с механоактивацией порошка интерметаллидной матрицы на основе NiAl в атриторе. Это позволило получить горячей экстру-

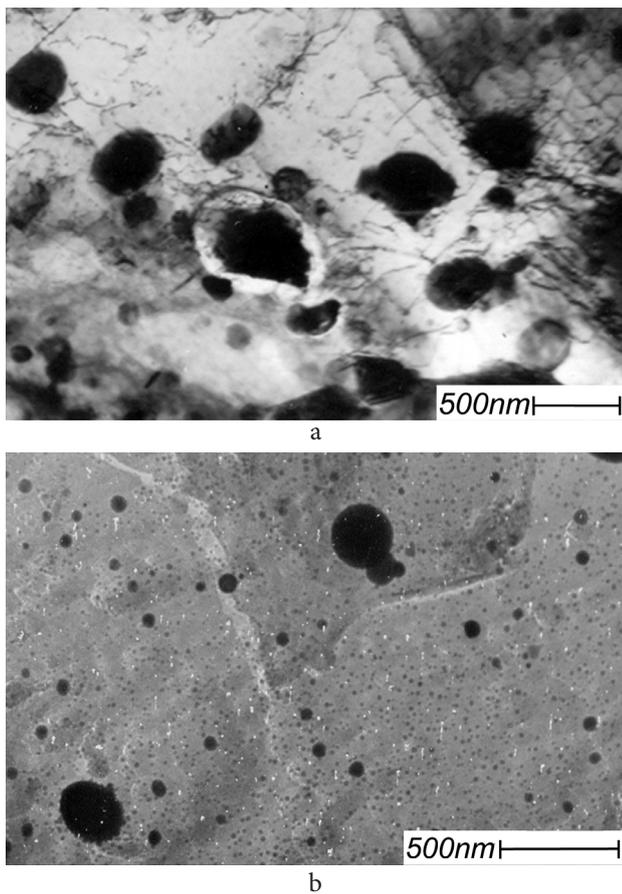


Рис. 2. Структура прутков NiAl + 2,5% об. Y_2O_3 , экструдированных при 1250°C (a) и после отжига при 1550°C (b).
Fig. 2. Structure of bars of NiAl + 2,5% vol. Y_2O_3 , extrusion at 1250°C (a) and after annealing at 1550°C (b).

зией образцы сплава, в котором отсутствуют скопления дисперсных частиц оксидов на стыках границ зерен. Субмикронные и наноразмерные частицы оксидов равномерно распределены в объеме интерметаллидной матрицы (рис.2). Микроструктура прутков полученных экструзией при 1250°C характеризуется наличием дислокационных сеток и скоплений дислокаций вблизи частиц оксидов (рис.2a). После отжига при 1550°C наноразмерные (размером 10—30 нм) частицы оксидов располагаются не только на границах зерен, но и в объеме зерен и субзерен (рис.2b).

Для повышения высокотемпературной длительной прочности и сопротивления ползучести деформируемых материалов, полученных по порошковой технологии, используется создание в них направленной рекристаллизованной структуры с малой долей поперечных границ. Для этого в настоящей работе прутки различного сечения (круглого, чечевицеобразной формы, тавра) и сутунки из дисперсноупрочненных порошковых сплавов на основе NiAl с 0,5—7,5 об.% Y_2O_3 подвергали интенсивной деформации (горячей экструзии с суммарным коэффициентом вытяжки $\lambda=26-54$) с последующим рекристаллизационным отжигом при температурах 0,89—0,95 $T_{пл}$ NiAl, в изотермических условиях или в температурном поле с градиентом температуры по длине изделия. Изотермический отжиг при 1550°C деформированного ма-

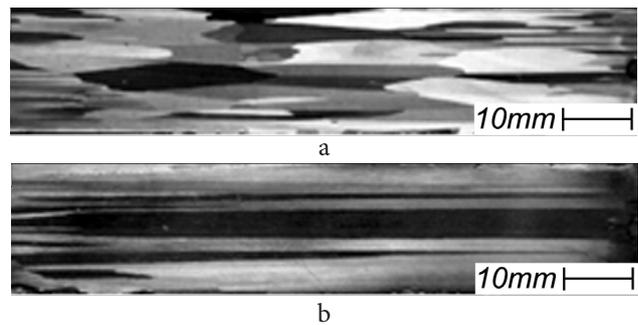


Рис. 3. Макроструктура прутка сплава NiAl- Y_2O_3 после рекристаллизации: (a) отжиг в изотермических условиях при 1550°C; (b) отжиг с градиентом температуры по длине образца 1430—1500°C.

Fig. 3. NiAl- Y_2O_3 alloy bar macrostructure after recrystallization: (a) annealing in isothermal conditions at 1550°C; (b) annealing with temperature gradient on length of a sample of 1430—1500°C.

териала на основе NiAl приводит к образованию зерен, сильно вытянутых вдоль оси образца. Отношение длины зерна к ширине (коэффициент формы зерен) составляет 5—10 (рис.3a). Отжиг в условиях градиента температур 1430—1500°C по длине образца обеспечивает рост зерна интерметаллидной матрицы, длина которого ограничена только длиной образца, и коэффициент формы зерен возрастает до 20—40 (рис.3b). Высокая термическая стабильность такой структуры обеспечивается стабилизацией границ вытянутых зерен дисперсными частицами тугоплавких оксидов.

Механические испытания проводили на экструдированных по технологии, описанной в [6], и отожженных образцах, выточенных из прутков сплава на основе NiAl диаметром 20 мм. Отжиг прутков проводили по различным режимам с целью получения как равноосной, так и направленной рекристаллизованной структуры. Испытания при температурах до 1200°C проводили на воздухе, при более высоких температурах (до 1500°C) в вакууме с остаточным давлением не выше 0,133 Па.

Исследование влияния объемной доли оксида на механические свойства сплавов NiAl — (0,5—7,5 об.%) Y_2O_3 показало, что максимальным временем до разрушения (>100 ч) при 1100°C и нагрузке 70 МПа обладает дисперсноупрочненный сплав с 2,5 об.% Y_2O_3 . Исследование влияния коэффициента формы зерен на характеристики жаропрочности сплава NiAl — 2,5 об.% Y_2O_3 показало, что переход от равноосной структуры к сформировавшимся в процессе изотермического отжига и отжига в поле температур с градиентом по длине образца квазимонокристаллической структуре, состоящей из вытянутых зерен — волокон с острой аксиальной текстурой с основной ориентировкой (100) с коэффициентом формы зерен 5—10 и 20—40 соответственно обеспечивает прирост кратковременной прочности в 1,4—1,6 раз при 1100—1200°C, 1,6—1,8 раз при 1300°C и примерно в 2 раза при 1400°C. Время до разрушения образцов с коэффициентом формы зерен 5—10 на 25—30% меньше, чем образцов с коэффициентом формы 20—40.

Сочетание оптимального количества дисперсной упрочняющей фазы и квазимонокристаллической

структуры обеспечивает сплаву NiAl + 2,5% Y₂O₃ максимальные характеристики жаропрочности при температурах вплоть до 1500°C. Материал имеет 100-часовую прочность ($\sigma_{100ч}$) 70, 50, 35, 20 и 10—12 МПа при 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500°C соответственно.

Заключение

Для получения качественного материала на основе NiAl по порошковой технологии требуется предварительная механоактивация исходных порошков. Использование механоактивации ГКВ порошков в атриторе снижает время обработки, а совмещение этой операции с введением оксидов позволяет добиться их равномерного распределения по объему материала. В свою очередь, равномерное распределение субмикронных и наноразмерных частиц оксидов в сплаве, которые стабилизируют границы зерен при высоких температурах, и формирование путем термомеханической обработки квазимонокристаллической структуры позволило создать материал, который является работоспособным

при температурах выше рабочих температур (1100°C) и температур плавления (~1300°C) современных никелевых суперсплавов.

Литература / References

1. R. Darolia. NiAl alloys for high temperature structural applications. *JOM*. **43** (3), 44—49 (1991).
2. R.D. Noebe, W.S. Walston. *The Minerals, metals and materials society*. 573—584 (1997).
3. К.В. Povarova, А.А. Drozdov, N.K. Kazanskaya, А.Е. Morozov, А.В. Antonova. *Russian metallurgy*. **3** 209—220 (2011).
4. К.В. Povarova, N.K. Kazanskaya, А.А. Drozdov, А.Е. Morozov, О.А. Skachkov, О.Н. Makarevich, *Russian metallurgy*. **9**, 844—852 (2011).
5. О.А. Skachkov, К.В. Povarova, А.А. Drozdov, А.Е. Morozov, *Russian metallurgy*. **5**, 431—434 (2012).
6. О.А. Skachkov, S.V. Pozharov, К.В. Povarova, А.А. Drozdov, А.Е. Morozov, *Russian metallurgy*. **3**, 217—219 (2013).